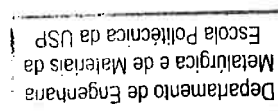


SAMAR DE CARVALHO LOPES DA SILVA

**INVESTIGAÇÃO DA PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO EM AÇO ALTA
RESISTÊNCIA BAIXA LIGA GRAU X80 CONTENDO NIÓBIO**

São Paulo

2015



SAMAR DE CARVALHO LOPES DA SILVA

**INVESTIGAÇÃO DA PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO EM AÇO ALTA
RESISTÊNCIA BAIXA LIGA GRAU X80 CONTENDO NIÓBIO**

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

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo

2015

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à *Prof^a. Dr^a. Neusa Alonso-Falleiros*, pelo privilégio de ter sido sua aluna durante a graduação e também pela excelente orientação e dedicação, me guiando e incentivando em todas as etapas da realização deste estudo. Sem seu apoio não seria possível a realização deste trabalho e meu aprendizado sobre o tema desenvolvido.

À minha família, em especial meu pai *Wildon Lopes da Silva* e minha mãe *Neiva Mares de Carvalho Fernandes*, por todo incentivo e apoio aos meus estudos em todos os momentos da minha vida, e ao meu irmão *Sthefan de Carvalho Lopes da Silva*, que sempre acreditou em meu sucesso.

Ao meu namorado, *Arthur de Piratininga Fumis*, pelo companheirismo e compressão durante todos os momentos difíceis da minha graduação.

Ao mestre em engenharia *Duberney Hincapie Ladino*, por todo o auxílio prestado deste o início deste trabalho e em todas as suas etapas, pela disponibilidade sempre que necessário e pelo grande tempo despendido, que foram essenciais para a realização deste trabalho e sem as quais sua concretização não seria possível.

Aos técnicos do Departamento de Metalurgia da USP, em especial *Antônio Lívio da Silva* e *José Verríssimo Silva Santos* pelo grande auxílio e gentileza durante a realização das práticas laboratoriais deste trabalho.

À CBMM, pela doação da amostra para realização deste trabalho, e pelo suporte à pesquisa através do “Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento de Aços Alta Resistência Baixa Liga - ARBL desenvolvido pela FUSP com o apoio da CBMM”, projeto número 2125.

RESUMO

Com o aumento da demanda mundial de petróleo e gás natural e a crescente importância destes compostos na sociedade moderna, tornam-se necessárias pesquisas para o desenvolvimento tecnológico na produção de tubos para seu transporte. A presença de H_2S no interior destes tubos faz com que a atmosfera seja rica em hidrogênio. Este hidrogênio, após ser adsorvido e difundido para o material, pode causar fragilização e trincas subsequentes. O presente trabalho estuda um tubo API 5L X80, comercial, e uma chapa de aço grau X80 experimental, onde a principal diferença está na composição química, o primeiro contém 0,07%C e 0,04%Nb e o segundo 0,04%C e 0,102%Nb, visando estudar as relações entre os parâmetros de permeabilidade e os mecanismos de fragilização e fratura por hidrogênio (HIC).

Foram estudadas 3 amostras de cada tipo de aço. As amostras foram cortadas com espessura de aproximadamente 1 mm, lixadas e recobertas com um filme de níquel, através do processo de niquelação, em uma das faces. Em seguida, foram feitos os ensaios de permeabilidade implementados por Doyama, 2013, no LabH2S. A primeira etapa do ensaio consistiu no decaimento da corrente até valores da ordem de nanoampéres por cm^2 seguido pela segunda etapa, que consistiu nos ensaios de permeabilidade propriamente ditos. As curvas de corrente em função do tempo obtidas passaram por tratamentos matemáticos, permitindo a obtenção dos parâmetros de difusividade aparente, concentração máxima de hidrogênio e número de *traps* das amostras. Tais parâmetros mostraram-se iguais para os dois materiais.

As curvas foram normalizadas e modificadas de maneira a eliminar o efeito da espessura das amostras. Estas novas curvas foram comparadas com o modelo teórico da segunda lei de Fick para cada amostra. A comparação evidenciou que o procedimento inicial para a obtenção dos parâmetros de permeabilidade mostra-se eficiente e vantajoso por apresentar maior praticidade. Além disso, os valores de difusividade aparente de hidrogênio obtido pelo modelo teórico apresentaram-se muito próximos aos encontrados inicialmente, mostrando mais uma vez a eficácia deste método.

Foram feitos também exames microestruturais e de espectroscopia de energia dispersiva nos materiais. Os exames microestruturais das amostras atacadas

mostraram a presença de uma matriz ferrítica e partículas de microconstituente MA nos dois tipos de material, com o aço do tubo X80 comercial apresentando microestrutura levemente mais refinada do que a chapa de aço X80 contendo maior teor de Nb.

Pôde-se concluir que a semelhança no comportamento dos parâmetros de permeabilidade dos materiais foi devida às similaridades nas suas microestruturas. Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciam que o tipo e quantidade de *traps* em um material são determinados pela microestrutura.

Palavras-Chave: Permeabilidade de Hidrogênio, Fragilização por Hidrogênio, Tubos API 5L X80, Resistência à Corrosão, Difusividade de Hidrogênio, Ancoramento de Hidrogênio, Nióbio.

ABSTRACT

The world consumption of oil and gas products and its importance in the modern society has grown significantly in the last decades, increasing the need for research in technological development and production of linepipe for offshore applications. The H_2S present in the interior of these pipelines create a hydrogen saturated atmosphere. These hydrogen atoms are adsorbed and then diffused into the material, causing embrittlement and subsequent failure. This study was conducted with samples of API 5L X80 pipe, containing 0.07%C and 0.04%Nb, and an experimental plate of X80 steel, containing 0.04%C and 0.102%Nb, aiming toward a better understanding of the relations between permeability parameters, hydrogen embrittlement and hydrogen induced cracking mechanisms.

Three specimens were prepared for each type of steel. The specimen's thickness was 1 mm approximately. They were sanded and covered with a thin nickel film on one of its faces. Permeability tests were conducted according to the procedure developed by Doyama, 2012, in the LabH₂S. On the first phase, the specimen was maintained at a potential of 200 mV_{SCE} until the background current reached 1 $\mu A.cm^{-2}$, and on the second phase, the hydrogen permeation tests were conducted. Characteristic parameters for hydrogen permeation test were calculated by time-current curves, obtaining the apparent diffusivity, subsurface concentration of hydrogen and number of trapping sites per unit volume for each specimen. The parameters values for both materials were similar.

Afterwards, the curves were normalized in order to disregard the effect of sample's thickness. The comparison with Fick's second law theoretical model showed that analysis of permeation transient method is indeed efficient and fairly simple. In addition, the apparent diffusivity values obtained by the theoretical model were very similar to the initial values of apparent diffusivity, highlighting once again the effectiveness of the method.

Moreover, microstructural and energy dispersive spectroscopy analyses were conducted in both API 5L X80 and X80 plate with 0.102% Niobium steels. The same microstructure was found on both materials: ferrite matrix with MA microconstituent, although the commercial X80 steel showed a slightly more refined microstructure.

The comparison of the results obtained by different methods suggests that parameter behavior similarities of both materials are due to the microstructures. The results of this study showed that trapping efficiency in microalloyed steels are related to its microstructure.

Keywords: Hydrogen Permeation, Hydrogen Embrittlement, X80 Pipeline, Corrosion Resistance, Hydrogen Diffusivity, Hydrogen Trapping, Niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução dos elementos de liga e dos processos de fabricação de aços para tubulações. (Hillenbrand, Graf e Kalwa, 2001).....	7
Figura 2 – Trinca induzida por hidrogênio. (Sastri, Ghali e Elboudjaini, 2007).....	12
Figura 3 – Fratura causada por bolha induzida por hidrogênio. (Sastri, Ghali e Elboudjaini, 2007)	12
Figura 4 – Trinca em degraus. (Sastri, Ghali e Elboudjaini, 2007)	13
Figura 5 – Esquema do mecanismo de fratura induzida por hidrogênio. (Shionohara e Hara, 2012).....	14
Figura 6 – Comparação da permeabilidade em relação com as microestruturas. Modificado. (Zhou et al, 2012)	18
Figura 7 - Lixadeira Polipan-U da Pantec.....	24
Figura 8 - Aparelho de ultrassom da Quimis, modelo Q335D.	26
Figura 9 - Célula eletrolítica tipo balão volumétrico.....	26
Figura 10 - Potenciostato modelo 362 da EG&G Instruments.....	27
Figura 11 - Célula de permeabilidade de hidrogênio Devanathan-Stachursky.....	29
Figura 12 - Painel de controle de injeção de gases.....	30
Figura 13 - Recipiente para desaeração dos eletrólitos.	30
Figura 14 - Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research.	31
Figura 15 - Arranjo experimental da célula de permeabilidade de hidrogênio. (Doyama, 2013).....	32
Figura 16 - Arranjo experimental final. a) ligação do potenciostato à amostra. b) ligação do potenciostato ao eletrodo de referencia. c) ligação do potenciostato ao contra eletrodo.	33
Figura 17 - Amostra após ensaio de permeabilidade. À esquerda, tem-se a superfície que permaneceu em contato com a solução contendo H ₂ S; à direita, tem-se a superfície niquelada de saída de hidrogênio.	35

Figura 18 - Amostras embutidas. a) Amostras de aço X80 e X80 0,1Nb lixadas e polidas. b) Amostra de aço X80 com ataque. c) Amostra de aço X80 0,1Nb com ataque	36
Figura 19 - Micrografia em MO da amostra de tubo de aço X80, seção longitudinal. Polimento 1µm sem ataque. Classificação das inclusões: nível D1. Aumento 100X.....	38
Figura 20 - Micrografia em MO da amostra de aço X80 0,1Nb, seção longitudinal. Polimento 1µm sem ataque. Classificação das inclusões: nível D1. Aumento 100X.....	38
Figura 21 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80. Aumento de 10.000X.....	39
Figura 22 - Análise por EDS da inclusão apresentada na Figura 21: Al, O, Ca, Mg.	40
Figura 23 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80. Aumento de 10.000X.....	41
Figura 24 - Análise de EDS da inclusão apresentada na Figura 23: Al, O, Ca, Mn, Ti.	41
Figura 25 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80 0,1Nb. Aumento de 40.000X.	42
Figura 26 - Análise de EDS da inclusão apresentada na Figura 25: Mg, O, Nb, Ti, Mn.....	43
Figura 27 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80 0,1Nb. Aumento de 15.000X.....	44
Figura 28 - Análise de EDS da inclusão apresentada na Figura 27: Al, Ca, O, C, Mg, Si, S.	44
Figura 29 – Caracterização microestrutural em MEV da amostra de aço X80, seção transversal. Aumento de 5.000X. Nota-se presença das fases ferrita e MA.	46
Figura 30 - Caracterização microestrutural em MEV da amostra de aço X80 0,1Nb, seção transversal. Aumento de 5.000X. Nota-se a presença das fases ferrita e MA.	46

Figura 31 - Curvas de decaimento da corrente em função do tempo para as amostras 1a, 1b e 1c de aço X80 0,1Nb.	48
Figura 32 - Curvas de decaimento da corrente em função do tempo para as amostras 2a, 2b e 2c de tubo X80.....	48
Figura 33 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 1a, 1b e 1c de aço X80 0,1Nb.....	49
Figura 34 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 2a, 2b e 2c de aço X80.	50
Figura 35 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras de aço X80 0,1Nb (linha contínua) e tubo X80 (linha tracejada).....	51
Figura 36 - Comparação entre a difusividade das amostras.	53
Figura 37 - Concentração máxima de hidrogênio para cada amostra.....	55
Figura 38 - Valores de N_t para cada amostra.....	56
Figura 39 - Curvas normalizadas de $J(t)/J_{\infty}$ em função de $t.L^{-2}$ para cada amostra.	58
Figura 40 - Ajuste do programa Origin8® das curvas experimentais com o modelo teórico para a amostra 1a do aço X80 0,1Nb.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições típicas de aços utilizados em tubulações. Modificado. (International Iron and Steel, 1987)	3
Tabela 2 – Relação dos aços para uso em tubulações com sua microestrutura e composição. Modificada. (Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)	10
Tabela 3 – Composição química das amostras em porcentagem de massa. Amostra 1 – X80 0,1Nb. Amostra 2 – X80 tubo.	23
Tabela 4 - Espessura média das amostras em cm.	24
Tabela 5 - Composição da solução para niquelação	26
Tabela 6 - Legenda referente ao arranjo experimental apresentado na Figura 15. (Doyama, 2013).....	32
Tabela 7 - Relação do τ_{lag} de cada amostra.	52
Tabela 8 - Relação da difusividade do hidrogênio de cada amostra.	52
Tabela 9 - Relação da concentração máxima de hidrogênio para cada amostra.	54
Tabela 10 - Relação do N_t de cada amostra.	56
Tabela 11 - Valores de J_c para cada amostra.	57
Tabela 12 - Relação dos dados obtidos através do método do τ_{lag} e do método do ajuste.	60

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

A	Área da amostra
API	American Petroleum Institute
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
CE	Carbono Equivalente
C₀	Concentração máxima de hidrogênio atômico por unidade de volume
D_{eff}	Difusividade aparente do hidrogênio atômico
D_t	Difusividade do hidrogênio no α -Fe
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EIA	<i>U.S. Energy Information Administration</i>
F	Constante de Faraday
H₂S	Sulfeto de Hidrogênio
HIBC	<i>Hydrogen Induced Blister Cracking</i>
HIC	<i>Hydrogen Induced Cracking</i>
I_∞	Corrente no estado estacionário
J_∞	Permeabilidade do hidrogênio atômico no estado estacionário
L	Espessura da amostra
LabH2S	Laboratório de H ₂ S – Ensaios com Gases Especiais
LPE	Laboratório de Processos Eletroquímicos
MA	Microconstituente martensita-austenita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
N_t	Número de <i>traps</i>
PSL	<i>Product Specification Level</i>

SWC

Stepwise Cracking

τ_{lag}

Tempo (em s) para se atingir 63% da I_{∞}

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL)	3
2.1.1 INTRODUÇÃO	3
2.1.2 PROPRIEDADES	4
2.1.3 HISTÓRICO	5
2.1.4 ELEMENTOS DE LIGA	7
2.1.5 MICROESTRUTURA	9
2.2. TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (HIC)	11
2.2.1 INTRODUÇÃO	11
2.2.2 MECANISMO DE OCORRÊNCIA	13
2.2.3 ANCORAMENTO DE HIDROGÊNIO	15
2.2.4 MÉTODOS DE CONTROLE DE HIC	16
2.3 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	17
2.4 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE	18
2.5 ESTUDOS ANTERIORES	20
3 OBJETIVO	22
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
4.1.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	23
4.1.2 MÉTODOS	25
4.2 PROCESSO DE NIQUELAÇÃO	25
4.2.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	25
4.2.2 MÉTODOS	27

4.3 ENSAIO DE PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	28
4.3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	28
4.3.2 MÉTODOS	31
4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 EXAMES MICROESTRUTURAIS	37
5.1.1 INCLUSÕES.....	37
5.1.2 MICROESTRUTURA.....	45
5.2 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO	47
5.3 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS	51
5.3.1 DIFUSIVIDADE APARENTE DO HIDROGÊNIO	51
5.3.2 CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE HIDROGÊNIO ATÔMICO PRESENTE	53
5.3.3 NÚMERO DE TRAPS POR UNIDADE DE VOLUME	55
5.3.4 CURVAS DE PERMEABILIDADE NORMALIZADAS.....	57
6 CONCLUSÕES.....	61
7 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO.....	62
8 REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O petróleo e gás natural são compostos de alto valor econômico, político e tecnológico na sociedade atual. De acordo com a *U.S. Energy Information Administration* (EIA), o consumo mundial de barris de petróleo por ano cresceu 12% na última década, totalizando 91,2 milhões de barris ao ano. Com o aumento da demanda destes recursos finitos, a busca por novas jazidas acelerou-se, tornando necessária a exploração e extração a partir de sítios cada vez mais distantes e de difícil acesso. Portanto, o desenvolvimento tecnológico do transporte de petróleo e gás natural, visando um fluxo seguro e de baixo custo, tem uma alta importância na sociedade moderna.

Um importante meio de transporte de petróleo e gás natural é através de tubulações de aço de alta resistência. De acordo com a *American Petroleum Institute* (API), atualmente, existem mais de 300 mil quilômetros de tubulações para transporte de petróleo e 480 mil quilômetros de tubulações para transporte de gás natural. Vazamentos e trincas nestas tubulações podem acarretar em sérias consequências para o meio ambiente e riscos à vida. Portanto, para garantir um transporte com máxima eficiência e segurança, são usados aços de grau até X80. Além disso, são utilizados aços denominados de Alta Resistência Baixa Liga (ARBL), onde elementos microligantes são adicionados, visando melhoria de suas propriedades.

Estes aços devem ter suas propriedades controladas de forma a garantir máxima performance durante o transporte. Propriedades como alta resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão são de grande importância. Estas propriedades são atingidas através do controle do processo de fabricação e conformação do aço, da composição química e do tipo e quantidade de elementos de liga adicionados.

O ambiente agressivo presente durante a extração e transporte do petróleo pode causar perda de ductilidade e falhas produzidas por hidrogênio. A presença de H_2S no interior destas tubulações gera atmosferas muito ricas em hidrogênio. Estes átomos de hidrogênio são adsorvidos na superfície do aço, e, posteriormente, difundem-se para seu interior. Isso pode levar à difusão do hidrogênio à outra superfície do material e ao aprisionamento destes átomos em sítios favoráveis no interior do material. Ao atingir a concentração máxima de hidrogênio nestes sítios, é gerada uma trinca. Este tipo de trinca é o mais comum nas tubulações de transporte

de petróleo e gás natural, e apresenta consequências gravíssimas, causando danos ambientais e econômicos.

Portanto, pesquisas que visam um melhor entendimento dos mecanismos de fragilização por hidrogênio, e sua relação com a variação da composição química do aço e da sua microestrutura, são de suma importância para o desenvolvimento tecnológico da indústria de petróleo e gás natural.

O trabalho presente estuda um tubo API 5L X80, comercial, e uma chapa de aço grau X80 experimental, onde a principal diferença está na composição química, o primeiro contém 0,07%C e 0,04%Nb e o segundo 0,04%C e 0,102%Nb. Pretende-se verificar os efeitos dessa composição química diferenciada sobre os parâmetros de permeabilidade de hidrogênio, visando um melhor entendimento dos mecanismos de fragilização por hidrogênio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL)

2.1.1 INTRODUÇÃO

Aços ARBL são aços com baixo carbono em sua composição química, menos do que 0,12%. São aços que possuem baixo teor de manganês, menos do que 2,0%, a soma da proporção de Mo, Cu, Ni e Cr deve ser menor do que 0,4% e podem ser microligados com elementos como Nb, V, Ti. Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas mais comuns dos aços utilizados na fabricação de tubulações. (International Iron and Steel, 1987)

Tabela 1 – Composições típicas de aços utilizados em tubulações. Modificado. (International Iron and Steel, 1987)

		Classificação API 5L			
		X80	X70 / R60	X70	X65
Análise química	Carbono	0.08	0.09	0.05	0.04
	Silício	0.3	0.4	0.25	0.25
	Manganês	1.9	1.55	1.55	1.1
	Fósforo	<0.025	<0.025	<0.025	<0.010
	Enxofre	<0.003	0.004	0.003	0.001
	Nióbio	0.005	0.004	0.004	0.005
	Vanádio	-	0.07	-	-
	Molibdênio	-	-	-	0.25
	Titânio	0.02	-	0.02	0.02
	Boro	-	-	0.001	-
	Cobre	<0.10 total	-	0.15	0.25
	Níquel	-	-	0.15	0.15
	Cálcio	-	-	-	0.003
	Resfriamento acelerado	sim	*	*	

* dependência com a temperatura final de laminação

2.1.2 PROPRIEDADES

Os aços ARBL apresentam boas propriedades mecânicas, alta resistência, tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Tais propriedades foram aprimoradas ao longo dos anos e novas tecnologias favoreceram a melhoria das características dos aços ARBL, fazendo dele o aço mais usado na produção e transporte de petróleo e gás natural. (Gorni, Silveira e Reis, 2006)

Pesquisas que buscam a diminuição dos custos de instalação, sem perda de resistência mecânica, visam a diminuição do peso do tubo, ou seja, da espessura, porém sem afetar significativamente a resistência mecânica. Esta elevada resistência mecânica deve ser alcançada com valores mínimos de carbono equivalente. Este parâmetro está relacionado com a dureza do material, e estabelece a soldabilidade, propriedade que afeta também os custos da obra. De acordo com a norma API 5L, para aços com teores de carbono inferiores ou iguais a 0,12%, o carbono equivalente deve ser calculado de acordo com a equação 1: (Gorni, Silveira e Reis, 2006; API 5L, 2004)

$$CE(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5 \quad (1)$$

E, para aços com teores de carbono superiores a 0,12%, deve ser usada a equação 2:

$$CE(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr+Mo+V)}{5} + \frac{(Ni+Cu)}{15} \quad (2)$$

Outro parâmetro que não deve ser afetado é a tenacidade. A propagação de trincas em tubulações deste tipo podem gerar fraturas extensas, causando danos sérios ao meio ambiente e à população adjacente em caso de vazamento.

Outro aspecto relevante para os aços usados nestas tubulações é a resistência à corrosão. A superfície externa pode ficar sujeita a ambientes agressivos, exigindo uma elevada resistência à corrosão do material. Além disso, no transporte de

petróleo e gás natural, as tubulações ficam expostas a altos teores de H_2S , criando um ambiente mais corrosivo. Isso leva à difusão de hidrogênio atômico para dentro do material, que se acumula em regiões preferenciais da microestrutura. O hidrogênio atômico se combina, formando H_2 no interior do aço. Este gás aumenta a pressão no interior do material, que, por deformação ou clivagem, leva à falha. Este mecanismo é chamado de fragilização induzida por hidrogênio e pode gerar fraturas repentinas e em uma longa extensão da tubulação. (Gorni, Silveira e Reis, 2006; Huang et al., 2010)

2.1.3 HISTÓRICO

Em 1910, uma linha de tubulação para transporte de gás natural na Alemanha operava com tubos de diâmetro de 400 mm, uma pressão de operação de apenas 2 bar e usava cerca de metade do gás produzido como combustível para compressores que produziam esta pressão (International Iron and Steel, 1987). Ou seja, o custo de transporte do gás era mais caro do que o valor comercial do produto. Além disso, estes aços apresentavam resistência muito baixa, devido a sua baixa capacidade de absorção de impacto e baixa temperatura de transição. Assim, desenvolvimentos na produção de linhas para transporte de gás natural e petróleo se tornaram de suma importância.

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) surgiram no final da década de 30. Na década de 50, foram feitos avanços em aços microligados com a introdução do X52, com adição de vanádio, e o X56. Na década seguinte, foi possível o desenvolvimento do X60 (Gray e Siciliano, 2009). Com ele, foi possível a construção de sistemas de transporte com diâmetros maiores (cerca de 900 mm) e também com pressões um pouco maiores (66 bar), porém ainda não era economicamente viável para o transporte de gás natural e petróleo. (International Iron and Steel, 1987)

Nas décadas de 60 e 70, grandes avanços foram feitos no entendimento dos mecanismos de endurecimento em aços microligados. Elementos como Mo, Al e V começaram a ser amplamente usados na fabricação dos aços ARBL. Isso levou a um grande desenvolvimento na fabricação de aços para tubulações e, já em 1980, começaram a ser utilizados os aços X65 e X70, e o diâmetro das tubulações passou a ser 1.420 mm, com 80 bar. Isso gerou um aumento de 75% na quantidade anual

transportada em relação à década de 60, e com apenas 10,6% do gás produzido sendo usado como combustível. (International Iron and Steel, 1987; Gray e Siciliano, 2009; Palmer e King, 2004)

Estes grandes avanços ocorreram devido ao desenvolvimento das propriedades mecânicas dos aços ARBL, como aumento da resistência mecânica e tenacidade. A partir da década de 80, os aços mais utilizados passaram a ser X70 e X80. Nesta década e nas seguintes, a fabricação dos aços ARBL foi aprimorada, a partir da adição de diferentes elementos de liga, como Ni e Ti, em diferentes composições, e do desenvolvimento das técnicas de fabricação, mostrado na Figura 1. Inicialmente, aços eram microligados com vanádio e normalizados. Porém, surgiu a necessidade de melhoria de técnicas de refinamento de grão e as consequentes melhorias nas propriedades, então a fabricação passou a ser através de laminação controlada (laminação termo-mecânica), além da adição de nióbio na composição química do aço, mantendo certa quantidade de vanádio para garantir dureza. Técnicas mais modernas permitiram o advento de aços X70 e X80 através de adição de uma combinação de elementos de liga e com tratamentos térmicos, como resfriamento acelerado após a laminação controlada. Isso permitiu a melhoria de parâmetros como tamanho de grão, precipitados, inclusões, gerando microestruturas que promovem propriedades como maior resistência mecânica, menor susceptibilidade à fratura, melhor soldabilidade. Esses desenvolvimentos possibilitaram um grande avanço na construção de sistemas de transporte de gás natural e petróleo com a utilização de aços ARBL. Porém, apesar dos grandes investimentos em pesquisas em aços como X100 e X120, tais aços de alta dureza ainda não são utilizados comercialmente. (International Iron and Steel, 1987; Palmer e King, 2004; Morrison, 2000)

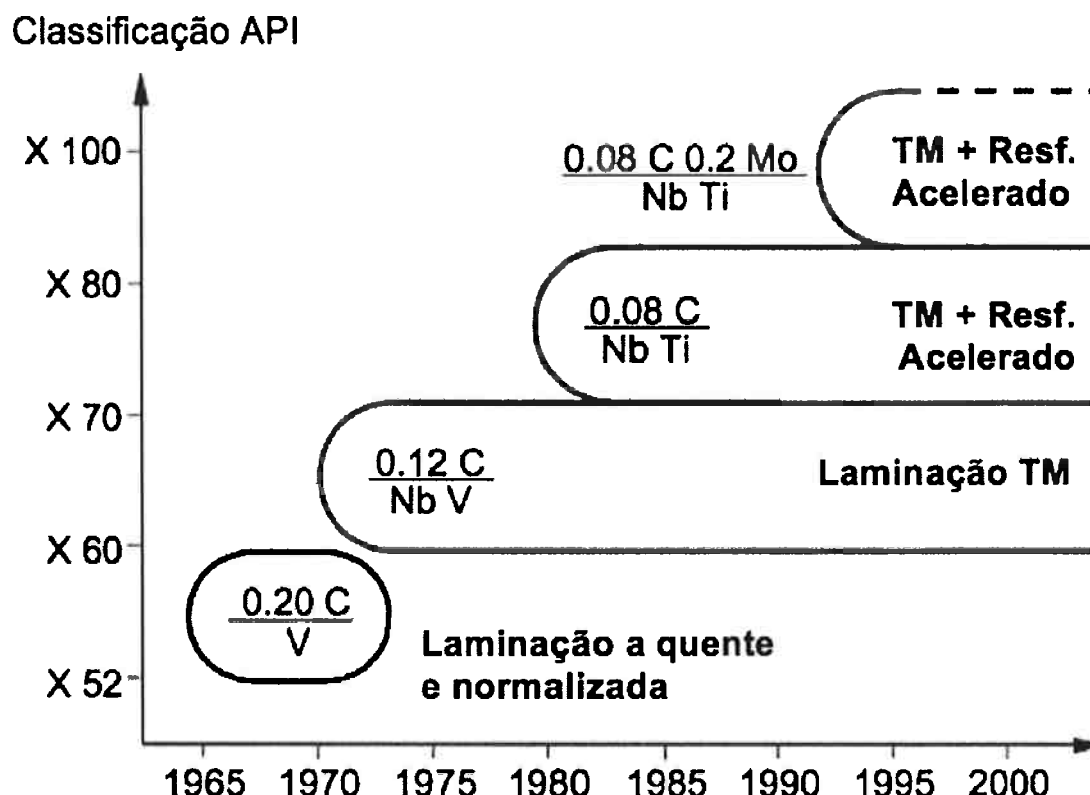


Figura 1 – Evolução dos elementos de liga e dos processos de fabricação de aços para tubulações. (Hillenbrand, Graf e Kalwa, 2001)

2.1.4 ELEMENTOS DE LIGA

Elementos de liga são adicionados a aços para formar os chamados “aços microligados”. Este termo, introduzido na década de 60, se refere à adição de elementos em ordem uma ou duas vezes menor do que a adição tipicamente usada em aços. Tais elementos podem ser Al, B, Ti, V, Nb, Mo, entre outros, e uma pequena adição gera um efeito significativo na liga, agindo no refinamento do grão, nas transformações de fase, no endurecimento por solução sólida, e estes processos terão consequências importantes na qualidade do aço produzido. (Gray, 1973)

Aços ARBL podem ser microligados com V, Nb, e Ti, que são os elementos mais economicamente viáveis. Composições de adição típicas são 0,1 – 0,2% V e 0,05 – 0,1% Nb. Estes elementos são formadores de carbonetos (MC), nitretos(MN) e carbo-nitretos(MCN) que precipitam nos contornos de grão de austenita-ferrita, acontecendo, então, o endurecimento por diminuição do tamanho de grão e por

precipitação. Destes elementos, o que promove maior endurecimento da estrutura é o vanádio, chegando a 1.500MPa. A adição de elementos microligantes como nióbio, vanádio e titânio é utilizada para dar melhores propriedades mecânicas por refino dos grãos de ferrita, por meio do controle da transformação de austenita em ferrita, pois estes elementos retardam a recristalização da austenita, e por meio do endurecimento por precipitação, sendo o principal elemento no refino de grão o Nb (Gray, 1973).

Outro método de endurecimento é o causado pela transformação de fase. Elementos como o boro precipitam nos contornos de grão da austenita, impedindo a transformação em fases como ferrita, bainita granular e bainita superior. Fases de dureza mais elevada são formadas, como bainita inferior e martensita, promovendo o endurecimento do aço.

A adição de elementos como C, Si, Mn, N, entre outros, aumentam a dureza do material pela formação de uma solução sólida. Estes elementos causam uma distorção no reticulado cristalino, reduzindo a mobilidade das discordâncias, gerando, portanto, um aumento da dureza. Porém este aumento da dureza também gera uma diminuição da ductilidade. Assim, se a adição destes elementos for excessiva, propriedades como tenacidade e soldabilidade são severamente comprometidas. Destes elementos, os que mais contribuem para o endurecimento por solução sólida é o carbono e o nitrogênio. O carbono também reduz a soldabilidade do aço, favorecendo o aparecimento de martensita, e promove a corrosão. O manganês promove boas qualidades ao material pois, além de promover o endurecimento por solução sólida, gera também o refinamento do grão e melhora a distribuição de partículas que promovem o endurecimento por precipitação, aumentando a dureza e a resistência a abrasão. Porém, pode formar sulfetos que aumentam a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio.

Para promover o refinamento do grão, além do manganês, pode ser adicionado alumínio como elemento de liga. O alumínio, com adição de cerca de 0,03%, combina com o nitrogênio, formando nitreto de alumínio. Este nitreto de alumínio disperso na estrutura restringe os grãos de austenita, prevenindo seu crescimento. (Palmer e King, 2004; Koo et al., 2003)

2.1.5 MICROESTRUTURA

Os elementos de liga, o tipo de fabricação e os tratamentos térmicos envolvidos no processo de fabricação irão determinar o tipo de microestrutura predominante no aço ARBL. Aços ARBL de dureza até X80 podem possuir microestrutura de Ferrita + Perlita ou Ferrita + Ferrita acicular.

Aços formados de Perlita + Ferrita são mais facilmente obtidos, com a adição de elementos de liga e independentemente do processo de fabricação. Geralmente, este tipo de microestrutura é a mais viável economicamente. Porém, microestruturas formadas preferencialmente de ferrita acicular podem se mostrar vantajosas. As colônias de ferrita acicular, definidas como bainita de baixo carbono, dispersas no material são formadas através de nucleação intergranular. Elas podem aumentar a tenacidade da microestrutura devido à presença de uma grande área de contornos de grão, que restringe o movimento de discordâncias. Assim, a nucleação e propagação de trincas é inibida pela presença de ferrita acicular. Este tipo de estrutura pode ser obtida com o uso de elementos de liga como Cu, Ni, Cr, individualmente ou com uma composição máxima de 0,6%, e com adição de 0,3% Mo, ou adição de 0,11% Nb, combinados com o processo de fabricação adequados. (Zhao, Yang e Shan, 2002; Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)

Novas pesquisas em aços X100 e X120 mostraram outros tipos de microestruturas favoráveis. Adições maiores de elementos de liga, como Mn, Cu, Ni, Cr e Mo, combinadas com o B, são utilizadas na produção de aços X100 e X120, que apresentam microestruturas com novas formas de bainita, e possivelmente martensita. Microestruturas predominantemente com bainita inferior, devido a sua simetria cúbica causada pela precipitação dispersa de carbeto, apresentam uma maior ductilidade e tenacidade do que estruturas como a martensítica. Na estrutura martensítica, há a precipitação intersticial de carbono, promovendo uma distorção tetragonal, assim a dureza é mais elevada, acompanhada de uma baixa tenacidade. Porém, se o material for temperado, os valores de tenacidade podem ser recuperados, sem uma perda muito grande da dureza, com o uso de elementos de liga adequados. Outra microestrutura encontrada é a microestrutura de dupla fase, que apresenta ferrita, fase de baixa dureza, altamente dispersa em uma matriz de uma fase de alta dureza como a martensita. Esta microestrutura combina a resistência a altas tensões nos esforços iniciais promovida pela fase férrica, com a

dureza relacionada a fase martensítica. Alguns aços apresentam austenita retida em sua microestrutura de dupla fase, e são caracterizados por sua alta resistência e conformabilidade. A Tabela 2 aponta as composições típicas de aços para construção de tubulações e suas microestruturas mais comuns. (Koo et al., 2003; Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)

Tabela 2 – Relação dos aços para uso em tubulações com sua microestrutura e composição. Modificada. (Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)

Classif. API	Microestrutura	Elementos de liga										
		C	Mn	Si	Nb	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	Pcm
X120	FA / B / M	<0.10	<2.0	<0.40	<0.06	NE	NE	NE	NE	NE	NE	<0.25
X100	FA / B	<0.06	<2.0	<0.40	<0.06	NE	NE	NE	NE	NE	---	<0.23
X80	F / FA	<0.06	<1.70	<0.40	<0.06	NE	NE	NE	---	---	---	<0.18
	F / FA	<0.06	<1.70	<0.40	<0.06	NE	NE	---	NE	---	---	<0.21
X70	D/t<50: F / FA	<0.06	<1.65	<0.40	<0.10	---	---	---	+Nb <0.10	---	---	<0.18/ <0.21
	D/t<50: F / P	<0.10	<1.65	<0.40	<0.065	---	---	---	---	+Nb <0.15	---	<0.20
X65	F / P	<0.10	<1.65	<0.40	<0.065	---	---	---	---	+Nb <0.15	---	<0.23
X65 ambiente agressivo	F / P	<0.05	<1.35	<0.30	<0.065	<0.70			---	+Nb <0.15	---	<0.15
X60	F / P	<0.10	<1.50	<0.40	+V = <0.12	---	---	---	---	+Nb <0.12	---	<0.23
X60 ambiente agressivo	F / P	<0.05	<1.20	<0.30	<0.065	<0.70			---	+Nb <0.12	---	<0.15
X52	F / P	<0.10	<1.20	<0.40	<0.050	---	---	---	---	---	---	<0.17
X52 ambiente agressivo	F / P	<0.05	<1.10	<0.30	<0.050	<0.60			---	+Nb <0.10	---	<0.13
X42	F / P	<0.10	<1.00	<0.40	<0.050	---	---	---	---	---	---	<0.16
5LB	F / P	<0.20	<1.00	<0.40	NP	---	---	---	---	---	---	<0.16

NE: Não especificado

2.2 TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (HIC)

2.2.1 INTRODUÇÃO

A trinca induzida por hidrogênio (HIC) é o tipo de fratura mais comum encontrado em tubulações de petróleo e gás natural na presença de ácido sulfídrico (H_2S). Pesquisas extensivas neste tipo de fratura começaram a ser feitas após um acidente em um sistema de tubulação submarina no Golfo Pérsico em 1972. A fratura aconteceu em menos de um mês em serviço. (Shionahara e Hara, 2012; Gray, 2012).

Este tipo de fratura ocorre predominantemente em tubulações soldadas, principalmente quando usada a soldagem por arco submerso e por resistência elétrica. O hidrogênio pode ser introduzido na microestrutura também na fabricação do aço. (Sastri, Ghali e Elboujdaini, 2007; Wainer, Brandi e Mello, 2004). Durante o processo de soldagem, o hidrogênio pode ser difundido para o aço devido à contaminação do metal de solda pela atmosfera de soldagem, contaminação do eletrodo e contaminação do metal a ser soldado, por umidade, óxidos hidratados e outros contaminantes que podem estar presentes na superfície.

Há diferentes nomenclaturas para determinar as trincas causadas pelo hidrogênio presente no material: (Sastri, Ghali e Elboujdaini, 2007)

- Trinca induzida por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking - HIC*): resultante do hidrogênio atômico ancorado em regiões de alta tensão no material. Os átomos de hidrogênio se combinam, formando moléculas, que coalescem e levam a falha do material. Tais trincas tendem a aparecer na direção de laminação e na superfície do material. Podem ser trincas extensas, que aparecem sem aviso prévio, e não necessitam de tensão externa aplicada para o surgimento e propagação. A Figura 2 mostra um exemplo deste tipo de trinca.

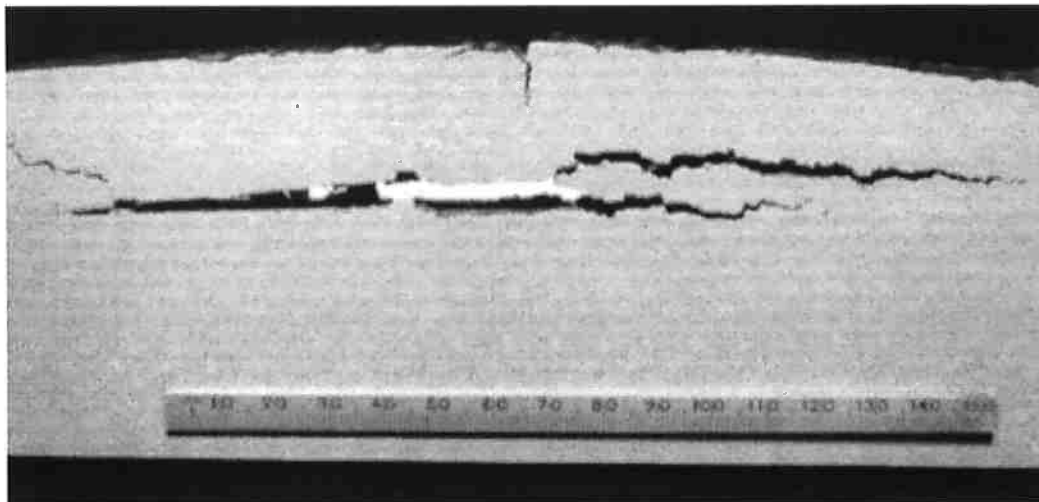


Figura 2 – Trinca induzida por hidrogênio. (Sastri, Ghali e Elboudjaini, 2007)

- Trinca induzida pela formação de bolhas de hidrogênio (*Hydrogen Induced Blister Cracking – HIBC*): há formação de bolhas de hidrogênio de elevada pressão no material, resultando numa deformação localizada. Geralmente ocorre quando não é possível a propagação da trinca pela direção paralela à superfície. A Figura 3 mostra um exemplo deste tipo de trinca.

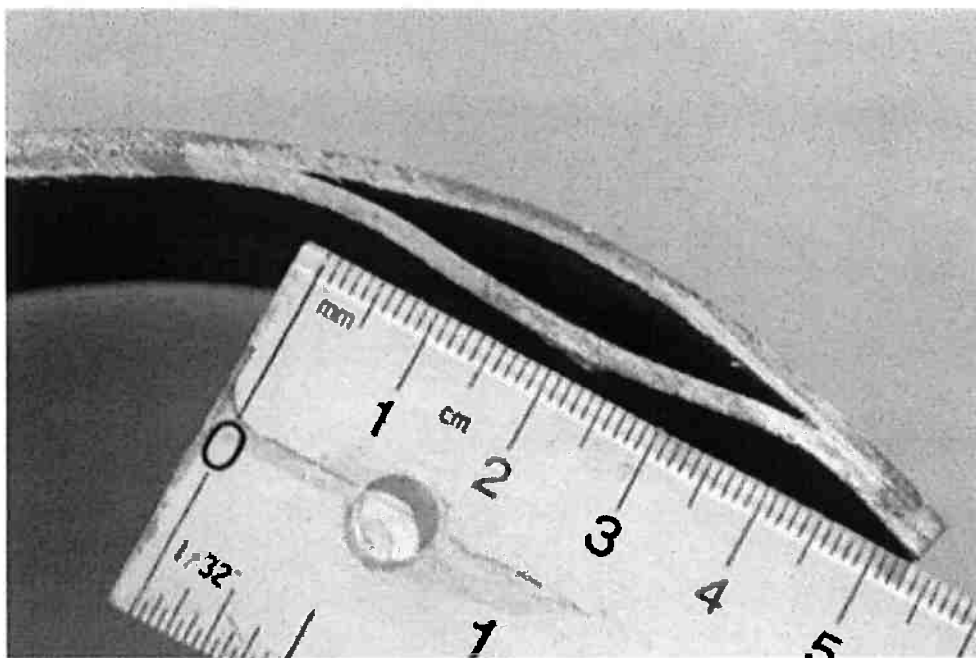


Figura 3 – Fratura causada por bolha induzida por hidrogênio. (Sastri, Ghali e Elboudjaini, 2007)

- Trinca em degraus (*Stepwise Cracking – SWC*): ocorre em aços susceptíveis a fratura por fragilização de hidrogênio. Apresenta fratura que se propagam em degraus, em planos adjacentes. A Figura 4 mostra um exemplo deste tipo de trinca.

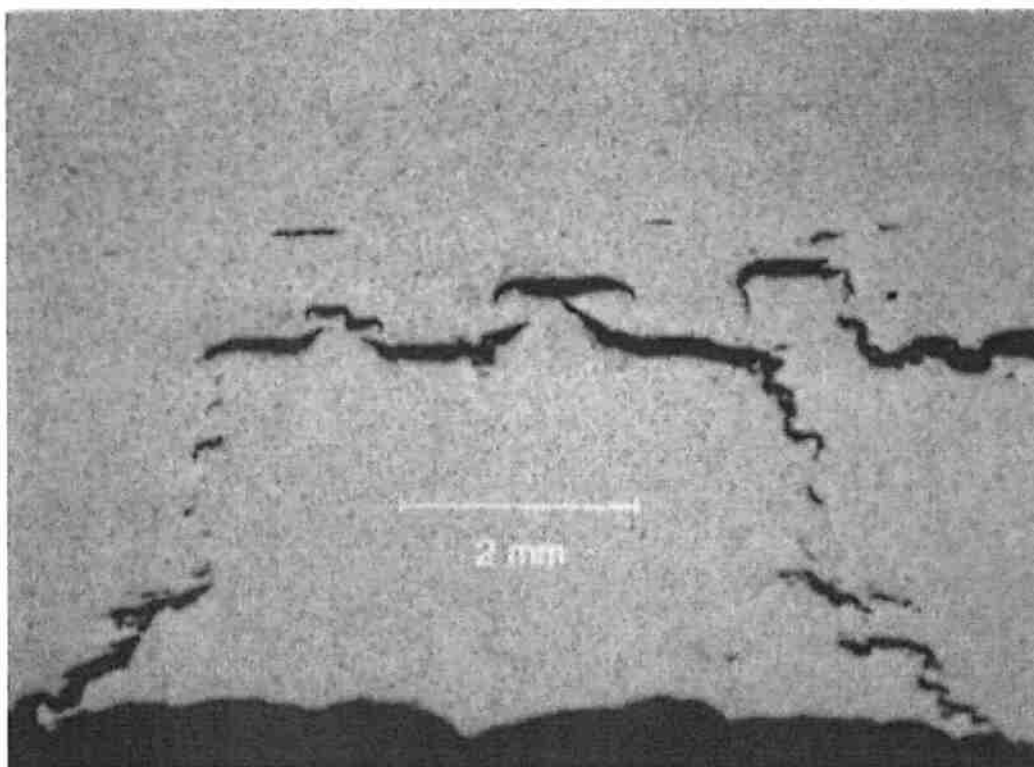
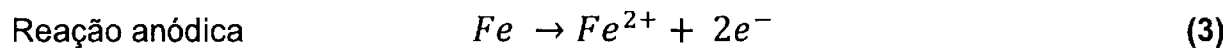
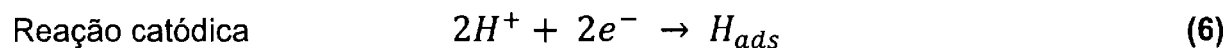
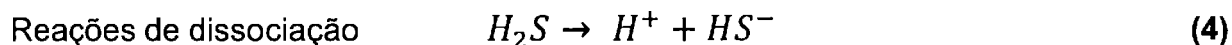


Figura 4 – Trinca em degraus. (Sastri, Ghali e Elboujdaini, 2007)

2.2.2 MECANISMO DE OCORRÊNCIA

Em sistemas de tubulações para produção e transporte de gás natural e petróleo, o tubo de aço de baixo carbono utilizado muitas vezes fica exposto a atmosferas muito ricas em hidrogênio, devido ao H_2S presente. A reação catódica decorrente na superfície leva à formação de hidrogênio atômico:





Parte do hidrogênio atômico adsorvido na superfície do aço se combina, formando H_2 molecular que é transportado por difusão e/ou convecção à atmosfera do interior do tubo. Porém, outra parte é absorvido pelo material. Este hidrogênio atômico se localiza nas interfaces entre as inclusões alongadas e a matriz ou, interfaces de fases duras, como a cementita, pois são regiões de alta tensão do material. Há então a combinação destes elementos, formando hidrogênio molecular. Quando a concentração do hidrogênio nestas regiões atinge um valor crítico, o H_2 eleva significativamente a pressão no interior do aço, causando o aparecimento de trincas. Por fim, há propagação da trinca através da zona de segregação. A Figura 5 mostra o mecanismo descrito. (Sastri, Ghali e Elboujdaini, 2007; Shinohara e Hara, 2012)

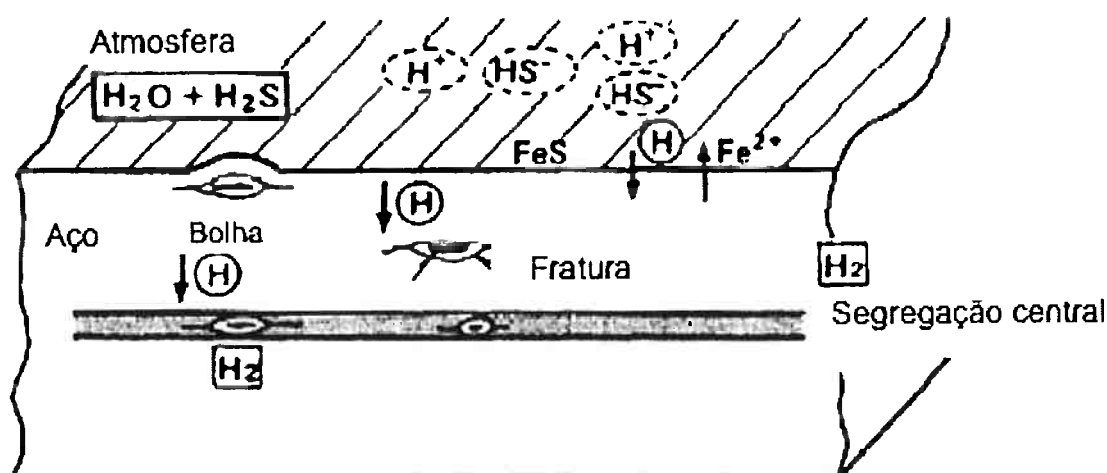


Figura 5 – Esquema do mecanismo de fratura induzida por hidrogênio. (Shionohara e Hara, 2012)

2.2.3 ANCORAMENTO DE HIDROGÊNIO

A teoria que explica a fragilização e posterior fratura induzida por hidrogênio mais aceita é a teoria de ancoramento (*trapping*) de hidrogênio atômico em certas regiões do material. As regiões mais favoráveis para a ocorrência deste fenômeno, chamadas de *traps*, são regiões de elevada tensão, como áreas de segregação central e interfaces inclusão/matriz. As inclusões formadas geralmente tem dureza mais elevada do que a matriz, e o hidrogênio atômico gerado tende a difundir e se aprisionar na interface entre elas. Quando estas inclusões apresentam-se na forma alongada, suas pontas possuem tensão especialmente elevada, e a concentração de hidrogênio nestas regiões se mostra ainda maior. Por isso o controle de sua formação se torna importante. Regiões de segregação central são causadas por elementos como carbono, manganês, enxofre e oxigênio. Estas áreas criam um caminho preferencial para a propagação de trincas. A capacidade de aprisionamento destes *traps* influi no valor de concentração crítica de hidrogênio, a partir do qual ocorre fratura, e da quantidade de hidrogênio que é difundida para esta região durante sua fabricação e uso. (Nieto et al., 2012; Pressouyre, 1980)

Os sítios de aprisionamento de hidrogênio, ou *traps*, podem apresentar diferentes valores de energia de ligação com o hidrogênio em relação à energia necessária para difusão destes átomos no reticulado. Estes valores de energia relacionados às *traps* são determinados por diversos fatores, como sua natureza, formato, localização no material, estado de tensão presente, entre outros. Assim, podem existir *traps* irreversíveis, definidos pela norma ASTM G148-97 como sítios microestruturais, como inclusões alongadas ou carbonetos, de alta energia de ligação, onde o hidrogênio atômico apresenta um tempo de permanência infinito ou muito longo em relação ao teste de permeação. Podem existir também sítios microestruturais, como inclusões globulares, que apresentam menor energia de ligação. Estes sítios são chamados de *traps* reversíveis e são definidos pela norma ASTM G148-97 como sítios em que o tempo de permanência do hidrogênio é maior do que o dos átomos presentes nos interstícios do reticulado, que não representam *traps*, porém pequeno em relação ao tempo de obtenção do estado estacionário de permeação. Estes sítios de aprisionamento que apresentam menor energia tornam-se fontes de hidrogênio atômico para os sítios de maior energia (*sources*). (ASTM G148-97; Pressouyre, 1980)

O tipo e distribuição dos sítios de ancoramento em um material irá afetar a sua susceptibilidade à fragilização e fratura por hidrogênio. Isso ocorre pois a natureza dos sítios de ancoramento e sua distribuição pelo reticulado do material têm influência nos parâmetros de permeabilidade de hidrogênio no material, como sua difusividade aparente, a quantidade de hidrogênio absorvido e a distribuição de hidrogênio na microestrutura. Isso afeta, portanto, a capacidade dos sítios de ancoramento de atingir sua concentração crítica de hidrogênio para nucleação da trinca. (Hincapie, 2014; Pressouyre, 1980)

2.2.4 MÉTODOS DE CONTROLE DE HIC

As trincas induzidas por hidrogênio podem ser reduzidas com a diminuição da corrosão na superfície do aço. O hidrogênio atômico é formado devido às reações que ocorrem na superfície resultantes da corrosão. Adição de elementos de liga como cobre, cromo e níquel em atmosferas de pH de valores intermediários pode prevenir a difusão de hidrogênio para o aço. Porém, em atmosferas com pH menor do que 4, a adição de elementos de liga não se torna mais eficaz, e outros métodos devem ser considerados. (Shionohara e Hara, 2012)

Um método bastante utilizado é a redução e controle do tamanho e forma das inclusões. Ao aumentar a quantidade de Ca e S, o tamanho de inclusões como MnS são totalmente controlados, porém há formação de novas inclusões de Ca-O-S. Portanto, o tamanho das inclusões deve ser feito pelo controle simultâneo dos teores de cálcio, oxigênio e enxofre. Valores de manganês menores do que 1,2% e valores de fósforo menores do que 0,015% também são utilizados para evitar a segregação central. Além disso, aços com baixos teores de manganês apresentam inclusões de MnS com plasticidade reduzida e redução da formação destas inclusões na presença de Ti.

É necessário também o controle da microestrutura. A formação de uma microestrutura não favorável pode elevar significativamente a probabilidade de ocorrência de HIC. Microestruturas duras e com pouca tenacidade, como martensita e bainita superior, favorecem o surgimento e propagação de trincas induzidas por hidrogênio, portanto métodos de fabricação adequados, com maiores temperaturas finais de laminação, e eventuais tratamentos térmicos, como resfriamento lento da

chapa, devem ser empregados com o objetivo de obter uma estrutura favorável. (Shionohara e Hara, 2012; Gray, 2012)

Na fabricação do aço, diversas medidas podem ser usadas para prevenir a contaminação de hidrogênio e a criação de sítios de ancoramento de hidrogênio. O processo de lingotamento contínuo é ideal para prevenir a formação de segregação central no lingote e formação de cavidades devido a redução do volume. Após a fabricação do lingote, este pode ser levado a unidades de resfriamento controlado, promovendo o escape de uma maior quantidade do hidrogênio dissolvido no aço. Além disso, controle de temperatura nos processos de laminação e tratamentos térmicos posteriores também são recomendados para a diminuição de regiões de alta tensão. (Nieto et al., 2012)

2.3 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

A permeabilidade do hidrogênio nos aços tem um papel central no estudo da fragilização e trinca induzida pelo hidrogênio. Como mencionado acima, o hidrogênio adsorvido pela superfície do material é parcialmente retornado à atmosfera na forma de H_2 e parcialmente difundido e absorvido, se localizando em lugares de elevada tensão. A permeabilidade do hidrogênio está relacionada com esta quantidade de hidrogênio difundido pelo material e permite a derivação da quantidade de hidrogênio aprisionada no material nos sítios de *trap*. Tais medidas são de suma importância pois promovem uma ideia da susceptibilidade de trinca induzida por hidrogênio daquele material. Diversos parâmetros podem afetar a permeabilidade de hidrogênio. Entre eles está a pressão parcial do H_2S (P_{H_2S}) na atmosfera e do pH na superfície. Estudos, como o de Zhou et al., 2012, mostram que a permeabilidade do H aumenta com o aumento de P_{H_2S} , devido à maior formação de hidrogênio na superfície do metal, e diminui com o aumento do pH. Pode ser definida uma permeabilidade crítica do hidrogênio para a ocorrência de falha. (Shionohara e Hara, 2012; Zhou et al., 2012)

A microestrutura também apresenta uma elevada influência na permeabilidade de hidrogênio do aço. A Figura 6, obtida pelo trabalho de Park et al. (2008), apresenta uma comparação entre a permeabilidade de H e as diferentes microestruturas encontradas no aço. O estudo mostra que a ferrita acicular possui menor

permeabilidade de hidrogênio, que se deve à maior quantidade de sítios de *trap* reversíveis na estrutura, devido à maior quantidade de interfaces causada pelos grãos não orientados de ferrita acicular. Porém, outras análises mostraram que a alta tenacidade da ferrita acicular dificulta a propagação das trincas, enquanto na fase bainítica, a distribuição de aglomerados martensíticos promove uma maior susceptibilidade à trinca HIC. (Shionohara e Hara, 2012; Zhou et al., 2012).

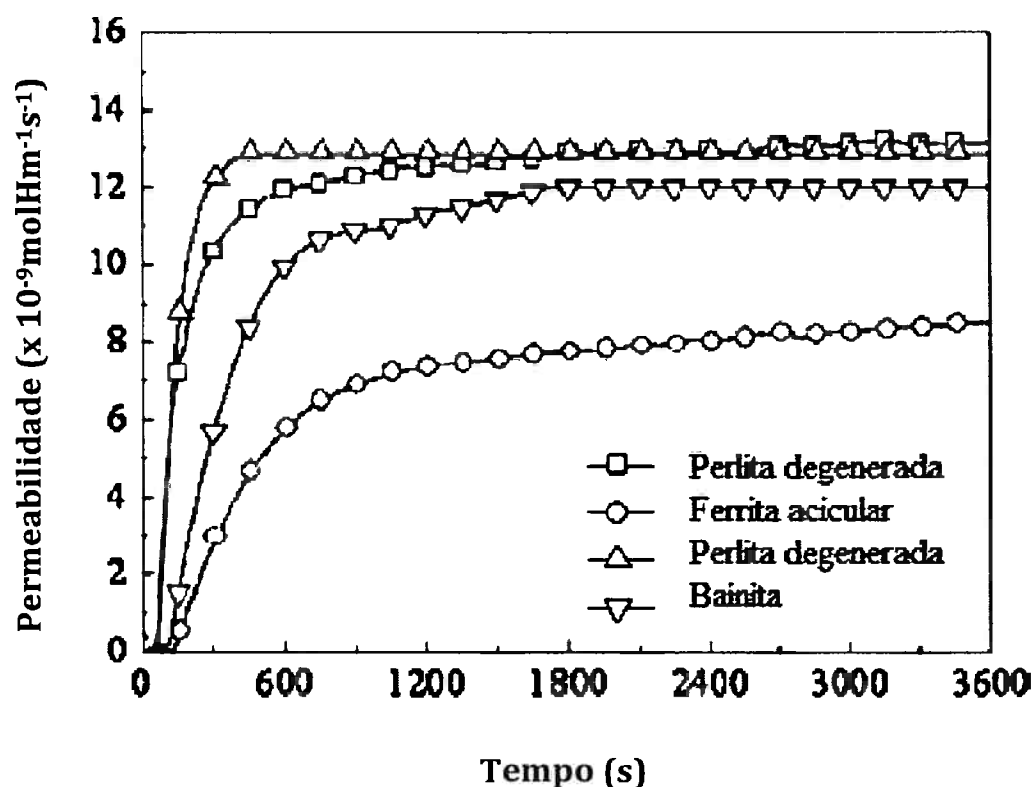


Figura 6 – Comparação da permeabilidade em relação com as microestruturas. Modificado. (Zhou et al, 2012)

2.4 ENSAIOS DE PERMEABILIDADE

Para a realização de testes de permeabilidade de hidrogênio, Devanathan e Stachurski, em 1962, desenvolveram um método eletroquímico, que relaciona eficientemente permeabilidade com a difusão do hidrogênio no material, levando em consideração o mecanismo de ancoramento de hidrogênio atômico. O método envolve o uso de uma célula eletrolítica dupla similar à usada no presente trabalho,

e um potenciostato para realização das medições. Entre as células catódica e anódica, se encontra a amostra metálica. Com a passagem de uma corrente catódica, são gerados hidrogênio atômicos na superfície da amostra em contato com a célula catódica. Parte destes átomos de hidrogênio adsorvidos se combinam e voltam para a atmosfera, e parte é difundido para o interior do material. O potenciostato então registra uma corrente, gerada pelo hidrogênio atômico que sai pela outra superfície da amostra, ionizado ao entrar em contato com o eletrólito, que deve apresentar um rápido aumento, até alcançar um estado estável. A modelagem matemática desenvolvida permite relacionar esta corrente gerada com o fluxo de hidrogênio através do material.

Os fenômenos podem ser relacionados pelas equações estabelecidas pela norma G148 – 97. A equação 7, que é válida quando há ocorrência de *trapping* reversível e a permeabilidade, pode ser representada pela primeira Lei de Fick: (ASTM G148, 2003)

$$J_{ss} = \frac{D_{eff} \cdot C_0}{L} \quad (7)$$

Onde J_{ss} representa o fluxo de permeabilidade do hidrogênio atômico num estado estacionário, D_{eff} representa a difusividade efetiva (ou aparente) do hidrogênio atômico, levando em conta a presença de *traps* reversíveis e irreversíveis, C_0 , a concentração sob a superfície de hidrogênio atômico no lado carregado da célula e L , a espessura.

Para o cálculo de D_{eff} , foram desenvolvidos dois métodos. O primeiro baseia-se no valor da espessura L e do tempo em que se atinge 63% do fluxo normalizado, através da equação 8: (ASTM G148, 2003)

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6 \tau_{lag}} \quad (8)$$

O outro método consiste no ajuste da curva ao plotar o fluxo normalizado em escala logarítmica pelo inverso do tempo ($1/t$).

O fluxo de permeabilidade do hidrogênio atômico, $J(t)$, pode ser obtido no experimento através da utilização da equação 9, que relaciona a corrente de permeabilidade, $I(t)$, com a área da amostra na célula de oxidação, A , e a constante de Faraday: (ASTM G148, 2003)

$$J(t) = \frac{I(t)}{A \cdot F} \quad (9)$$

Finalmente, para comparar o fluxo normalizado com aquele derivado da segunda Lei de Fick, deve-se usar a equação 10: (ASTM G148, 2003)

$$\frac{J(t)}{J_{\infty}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (10)$$

2.5 ESTUDOS ANTERIORES

Diversas investigações já foram realizadas com o uso desta técnica. Em 2010, Huang et al. estudou a influência de tratamentos térmicos e suas respectivas microestruturas em um aço X80 com 0,095% Nb, comparando as microestruturas das amostras original, aquecida a 1300°C e resfriada ao ar e em água e suas eficiências de ancoramento do hidrogênio. A amostra original apresentou uma estrutura de ferrita acicular com martensita dispersa, a resfriada ao ar apresentou ferrita poligonal com grãos de bainita e a resfriada em água apresentou martensita e austenita retida. Os resultados mostraram que as amostras com tratamento térmico apresentaram mais susceptibilidade a HIC do que a amostra original. Além disso, a análise das inclusões mostrou que trincas se iniciaram em inclusões de Mn e Al, porém em inclusões de Si não foram observadas. Os dados mostraram ainda que quanto maior a difusividade aparente e a permeabilidade do hidrogênio, menor a solubilidade aparente do hidrogênio no aço, menos hidrogênio é ancorado e portanto menor a susceptibilidade a HIC.

As inclusões podem ou não ser sítios de elevada eficiência de ancoramento de hidrogênio, portanto influenciando também na susceptibilidade a HIC. Em 2009,

Dong et al. fez um trabalho sobre as inclusões em aços X70. A microestrutura do aço era ferrita poligonal com uma fração menor de ferrita acicular. Os resultados mostraram que nitretos de titânio e nióbio foram os principais sítios de início de trinca. Além disso, trincas também foram observadas nos contornos de grão da ferrita poligonal, porém não nos contornos de grão da ferrita acicular, o que é consistente com os resultados encontrados por Park et al., em 2008, que mostra que a ferrita acicular não é um sítio favorável de ancoramento de hidrogênio. Em 2010, Xue et al. fez um estudo similar sobre inclusões em um aço X80 com 0,078%Nb, em comparação com a susceptibilidade a HIC pela análise da permeabilidade. Foram encontradas trincas iniciadas em inclusões de óxidos de Si e Al. Porém inclusões ricas em carboneto de ferro e uma mistura de Al-Mg-Ca-O não foram consideradas locais de início de trincas.

Na fabricação de tubulações, a soldagem também é um importante processo. A zona de soldagem possui uma diferente composição e microestrutura, apresentando, portanto, uma diferente susceptibilidade a HIC do que do resto da estrutura. Em 2010, Wang et al. analisaram a permeabilidade de hidrogênio em aços soldados por arco submerso. O metal base, com microestrutura de ferrita com fase dispersa de perlita, apresentou alta permeabilidade enquanto a zona termicamente afetada (ZAC), com microestrutura bainítica, e o metal de solda, que apresenta zonas de martensita e austenita retida, apresentaram permeabilidade cada vez mais baixas. Ou seja, a soldagem afeta a susceptibilidade a trinca induzida por hidrogênio de forma que o metal de solda apresenta sítios mais favoráveis para a nucleação e propagação de trinca, seguido da ZAC e do metal base.

3 OBJETIVO

Investigar a propriedade de permeabilidade de aços grau X80, um na forma de tubo API 5L X80 e outro como placa X80 (com diferentes teores de C e Nb), para a obtenção dos valores de difusividade aparente de hidrogênio, concentração máxima de hidrogênio no material e número de *traps* por unidade de volume, visando ampliar o conhecimento sobre os fatores envolvidos com a susceptibilidade a trincas induzidas por hidrogênio, na presença de H₂S.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados nesta pesquisa a fim de realizar um estudo comparativo entre a permeabilidade de hidrogênio de aços grau X80 com diferenças na composição química. Para tal, foram feitas a preparação das amostras, niquelação e ensaios para determinação da permeabilidade de hidrogênio. Tais ensaios de permeabilidade foram feitos de acordo o procedimento instituído no LabH₂S do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo (PMT/USP).

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta etapa foram feitos o corte e lixamento das amostras, adequando a superfície e espessura das amostras para a posterior niquelação e ensaio de permeabilidade.

4.1.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para realização dos ensaios foram utilizadas 3 amostras de aço X80 0,1Nb, denominadas 1a, 1b e 1c, e 3 amostras de aço de tubo X80, denominadas 2a, 2b e 2c, disponíveis no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE). As composições químicas das amostras podem ser observadas na Tabela 3 e as espessuras médias das amostras podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 3 – Composição química das amostras em porcentagem de massa. Amostra 1 – X80 0,1Nb.
Amostra 2 – X80 tubo.

AMOSTRA	C	Mn	P	S	Si	Cu
1	0,04	1,78	0,009	0,001	0,21	0,20
2	0,07	1,79	0,012	0,001	0,33	0,013
AMOSTRA	Ti	V	Nb	Mo	Cr	
1	0,012	0,001	0,102	0,02	0,36	
2	0,013	0,004	0,04	0,13	0,164	

Tabela 4 - Espessura média das amostras em mm.

AMOSTRA	ESPESSURA MÉDIA (mm)
1a	1,107
1b	1,081
1c	0,832
2a	0,726
2b	0,832
2c	0,531

Os equipamentos utilizados para o corte e lixamento das amostras são:

1. Isomet 1000 da Buehler, modelo Precision Saw.
2. Lixadeira Polipan-U da Pantec, mostrada na Figura 7.



Figura 7 - Lixadeira Polipan-U da Pantec.

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

4.1.2 MÉTODOS

As amostras encontravam-se inicialmente em tarugos com as dimensões 20mm x 20mm x 100 mm. Em seguida, foram cortadas, com o auxílio da Isomet 1000 da Buehler, adquirindo uma espessura de aproximadamente 1 mm.

Após estes procedimentos, a face da amostra preparada para niquelação foi lixada até a granulometria #1200, e a face oposta foi lixada até a granulometria #600. Após lixamento, as espessuras das amostras foram medidas com o micrômetro, e seus valores estão apresentados na Tabela 4.

4.2 PROCESSO DE NIQUELAÇÃO

O processo de niquelação foi realizado para a proteção da face da amostra de saída do hidrogênio, servindo de precaução contra quaisquer alterações nas propriedades do material. Esse procedimento foi feito devido à recomendação da norma ASTM G148-2003, que menciona que essa face deve receber uma proteção, como revestimento de níquel ou platina. (ASTM G148, 2003).

O procedimento adotado foi desenvolvido por Doyama (2013) implementado no LabH2S, e, neste estudo, se mostrou como o mais eficiente dos métodos testados. (Doyama, 2013)

4.2.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e equipamentos usados no processo de niquelação são:

1. Amostras lixadas até #1200 na face a ser niquelada e #600 na face oposta.
2. Álcool etílico, algodão e detergente.
3. Filme plástico adesivo tipo *Contact*®.
4. Micrômetro.
5. Solução de niquelação apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - 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%

6. Aparelho Ultrassom da Quimis, modelo Q335D, mostrado na Figura 8.

**Figura 8** - Aparelho de ultrassom da Quimis, modelo Q335D.

7. Célula eletrolítica tipo balão volumétrico, mostrado na Figura 9.

**Figura 9** - Célula eletrolítica tipo balão volumétrico.

8. Eletrodo de referência de calomelano saturado.

9. Contra eletrodo de níquel.

10. Potenciostato da EG&G Instruments, modelo 362 mostrado na Figura 10.



Figura 10 - Potenciostato modelo 362 da EG&G Instruments.

4.2.2 MÉTODOS

Primeiramente, as amostras lixadas até a granulometria #1200 na face a ser niquelada e #600 na face oposta à niquelação foram limpas com detergente e um pedaço de algodão e água corrente. Após colocadas, uma a uma, em um becker com aproximadamente 50 mL de álcool etílico, as amostras foram submetidas a limpeza por ultrassom no aparelho de ultrassom da Quimis modelo Q335D, durante 2 minutos. Assim, foi garantida a retirada de quaisquer resquícios de gordura da superfície das amostras, garantindo uma boa aplicação da camada de níquel durante a niquelação.

Em seguida, foi aplicado um filme adesivo tipo *Contact*® na face da amostra que não será submetida à niquelação. Com este procedimento, evita-se que ambos os lados da amostra sejam recobertos por níquel, o que acarretaria em um posterior lixamento da face de entrada do hidrogênio para retirada da camada de níquel. Este lixamento subsequente poderia gerar erros nos ensaios, devido aos riscos e imperfeições na superfície. Após a preparação da solução para niquelação, esta solução foi colocada na célula eletrolítica tipo balão volumétrico, as ligações foram adequadamente arranjadas para início do processo e a célula foi montada com o eletrodo de calomelano saturado e o contra-eletrodo de níquel.

Para dar início ao procedimento, foi medida a área aproximada da superfície da amostra que era submersa na solução, a fim de determinar a corrente que deverá ser aplicada pelo potenciostato, visto que a proporção ideal para a correta deposição da camada de níquel é 1 mA/cm^2 . A amostra foi presa no suporte de forma a manter submersa a área de interesse. O procedimento teve duração de 10 minutos, com o potencial aplicado pelo Potenciostato modelo 362 da EG&G Instruments constantemente controlado para que não houvesse grandes variações durante a niquelacão.

Com o término do procedimento, a amostra foi rapidamente retirada da solução e colocada sob água corrente para finalizar a reação. Em seguida, foi retirado o papel adesivo *Contact*® da face que estava protegida e a amostra foi novamente limpa com detergente e algodão e, finalmente, álcool etílico.

4.3 ENSAIO DE PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

O método de ensaio de permeabilidade de hidrogênio utilizado nesta pesquisa foi implementado por Doyama (2013) e, dentre os métodos investigados neste trabalho, se mostrou o mais adequado. O método foi novamente comprovado pela pesquisa desenvolvida por Russo (2014). Este procedimento foi implementado no LabH2S e o arranjo experimental e os eletrólitos utilizados foram os mesmos de Zhang et. al (2012). (Doyama, 2013; Russo, 2014; Zhang et. al, 2012).

4.3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e equipamentos utilizados neste procedimento são:

1. Célula de permeabilidade de hidrogênio, mostrada na Figura 11.



Figura 11 - Célula de permeabilidade de hidrogênio Devanathan-Stachursky.

2. Contra-eletrodo de platina.
3. Eletrodo de referência Ag/AgCl.
4. Ácido acético (CH_3COOH).
5. Cloreto de Sódio (NaCl).
6. Hidróxido de Sódio (NaOH)
7. Tubos de entrada e saída de N_2 e H_2S .
8. Painel de injeção de gases (N_2 e H_2S), mostrado na Figura 12.



Figura 12 - Painel de controle de injeção de gases.

9. Recipientes para desaeração dos eletrólitos, mostrado na Figura 13.



Figura 13 - Recipiente para desaeração dos eletrólitos.

10. Cilindros de N_2 e H_2S .

11. Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research, mostrado na Figura 14.



Figura 14 - Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research.

12. Software Electrochemistry PowerSuite – 2.58 e PowerCORR – 2.48, Princeton Applied Research, copyright 2003.

4.3.2 MÉTODOS

Inicialmente, foram preparados os eletrólitos com 0,2 M NaOH e 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH . As soluções foram colocadas em garrafões e desaeradas por no mínimo 1 hora antes de iniciar o ensaio.

A célula de permeabilidade de hidrogênio foi montada com as amostras niqueladas. Um esquema da célula está representado na Figura 15.

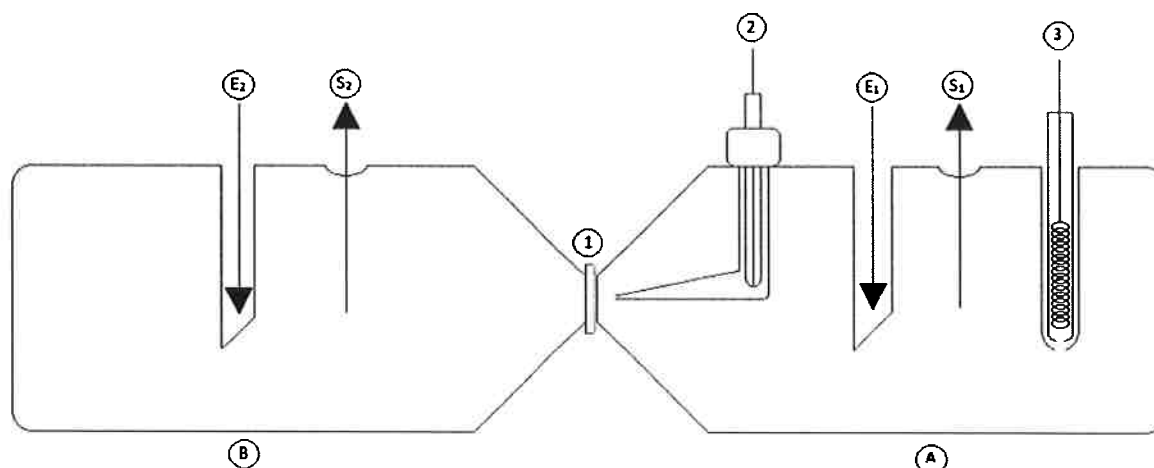


Figura 15 - Arranjo experimental da célula de permeabilidade de hidrogênio. (Doyama, 2013)

Tabela 6 - Legenda referente ao arranjo experimental apresentado na Figura 15. (Doyama, 2013)

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 amostra foi posicionada de modo que a face niquelada esteja voltada para a célula eletroquímica de oxidação de hidrogênio, pois é onde ocorre a saída do hidrogênio.

Com a montagem semelhante à esquematizada na Figura 15, foi feita a injeção de N_2 durante cerca de 10 minutos, retirando-se todo o ar de ambas as células. Durante esta etapa, foi feita a checagem das conexões, com auxílio de uma esponja com água e sabão, assegurando que as conexões estavam seguras com a não formação de bolhas.

Após este procedimento, trocou-se, em E1, o tubo de entrada de N_2 pelo tubo de abastecimento da solução de 0,2 M NaOH, preenchendo a célula de oxidação de hidrogênio até o recobrimento da face niquelada da amostra. O tubo de entrada de N_2 foi, então, recolocado na chave de entrada E1 para realização de uma nova desaeração durante 5 minutos.

A seguir, foi feita a conexão do potenciostato na célula eletroquímica pelo eletrodo de referência, contra eletrodo e amostra, como indicado na Figura 16.

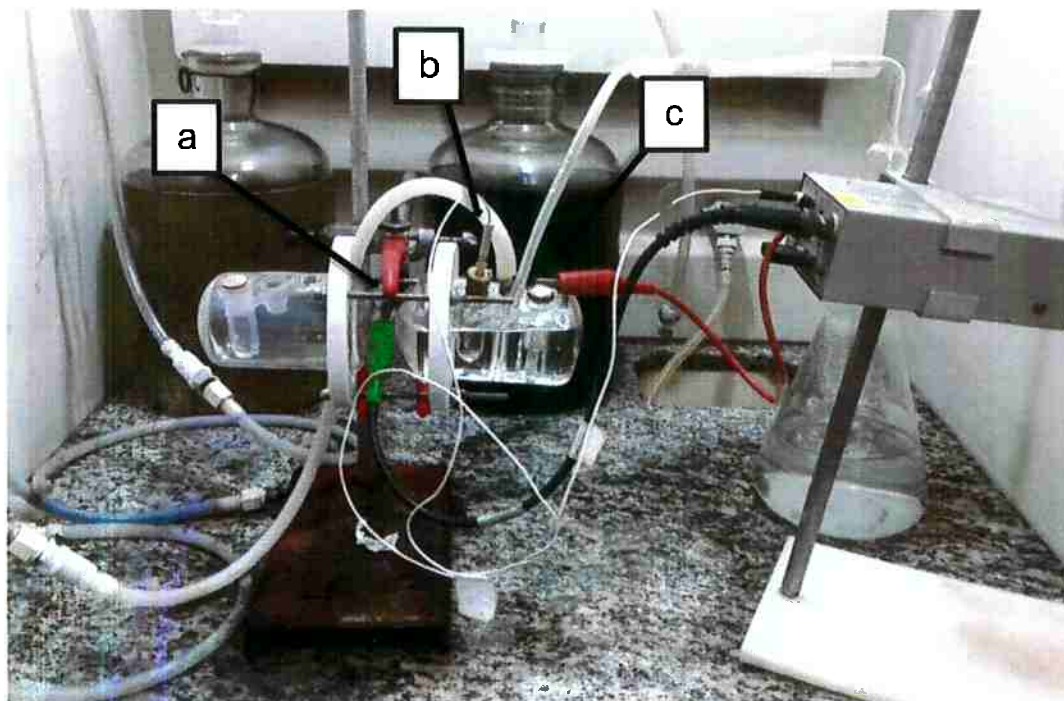


Figura 16 - Arranjo experimental final. a) ligação do potenciostato à amostra. b) ligação do potenciostato ao eletrodo de referencia. c) ligação do potenciostato ao contra eletrodo.

Com o arranjo experimental pronto, foi iniciada a primeira polarização. Esta polarização é feita com a finalidade de retirar hidrogênio em solução sólida no aço, minimizando o teor de hidrogênio na amostra tanto quanto possível. Dessa forma, é possível garantir a obtenção de resultados consistentes na segunda fase do ensaio, ou seja, garantir que a corrente gerada no ensaio de permeabilidade seja causada apenas pela passagem do hidrogênio através da amostra, não pelo hidrogênio já existente na mesma. Para isso, é realizada uma polarização anódica (do lado da solução de 0,2M NaOH). O ensaio foi realizado com um potencial de eletrodo de 200 mV,Ag/AgCl¹. Com o auxílio do Software Electrochemistry PowerSuite – 2.58, os

¹ Doyama (2012), em seu trabalho, utilizou sobretensões anódicas de 200mV. No entanto, a continuidade dos trabalhos de permeabilidade no LabH2S, mostraram que é mais eficiente (melhor tempo de resposta) a aplicação de um potencial anódico, ao invés de uma sobretensão. Por isso, no presente trabalho, os ensaios foram realizados com essa modificação: para a oxidação de hidrogênio no aço, tanto na fase de desidrogenação, quanto de hidrogenação, foi aplicado o potencial de 200mV,Ag/AgCl.

valores de densidade de corrente foram medidos em função do tempo, observando-se um decaimento dos valores de corrente, até um patamar de estabilização. O ensaio foi interrompido com valores de corrente da ordem de nanoampéres por cm^2 . Esta etapa teve duração aproximada de 5 minutos.

Com a finalização da primeira polarização, foi iniciada a etapa de realização do ensaio de permeabilidade de hidrogênio. Esta etapa foi feita com a finalidade de redução de hidrogênio na superfície da amostra em contato com a célula de redução, possibilitando a leitura de valores de corrente gerada pela difusão do hidrogênio pela amostra, pelo software ligado ao potenciostato.

No arranjo experimental, foi conectado o tubo de entrada de N_2 em E2 durante 1 minuto, e foi feito o processo de desaeração da célula de geração de hidrogênio. Foi realizada uma nova checagem de vazamentos com auxílio de uma esponja com sabão, da mesma forma feita anteriormente na célula de oxidação.

Foi adicionada a solução de 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH na célula até a imersão da amostra. Por precaução, foi feita novamente a desaeração com N_2 nesta célula durante 1 minuto. Em seguida, com um potencial de eletrodo de 200 mV, Ag/AgCl , foi iniciado o programa e realizada a passagem de H_2S pela célula. O gás que saiu desta célula pela chave de saída S2 foi borbulhado num recipiente contendo uma solução de 10% de NaOH para sua neutralização.

No início do ensaio, os valores de densidade de corrente eram muito pequenos, porém com a evolução do ensaio, foi observado um crescimento brusco destes valores. Após cerca de 20 minutos, estes valores começaram a estabilizar, formando um patamar. Após uma suficiente estabilização, a injeção de H_2S na célula é interrompida e é novamente iniciada a injeção de N_2 , retirando todo o H_2S presente. Por fim, foi realizado um forte fluxo de N_2 de forma a expulsar a solução da célula, finalizando o ensaio. A curva de densidade de corrente em função do tempo gerada através deste ensaio é a curva de permeabilidade de hidrogênio na amostra.

Foram realizadas 06 determinações (sempre com novas amostras, que estão identificadas na Tabela 4). A Figura 17 apresenta uma amostra após o ensaio, evidenciando a superfície não niquelada oxidada pela solução 5% NaCl + 0,5% CH_3COOH .

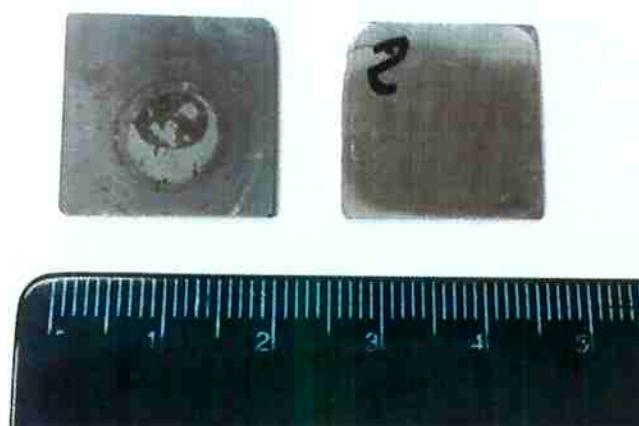


Figura 17 - Amostra após ensaio de permeabilidade. À esquerda, tem-se a superfície que permaneceu em contato com a solução contendo H_2S ; à direita, tem-se a superfície niquelada de saída de hidrogênio.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Nesta etapa foi feita a caracterização da microestrutura e inclusões do material analisado. Foi realizada uma análise morfológica da microestrutura e inclusões além da análise química, com o auxílio do microscópio óptico e do microscópio eletrônico de varredura modelo Inspect F50 da marca FEI.

Novas amostras dos dois tipos de materiais, aço do tubo API 5L X80 e placa de grau X80 0,1Nb foram selecionadas. Foi realizado o corte e embutimento das amostras em baquelite. Em, seguida, foi feito o lixamento das amostras até a granulometria #1200 e até a pasta de diamante 1 μm . Em duas das quatro amostras selecionadas, foi realizado um ataque com 2% de ácido nítrico (Nital 2%) para possibilitar a sua caracterização microestrutural. As amostras embutidas, polidas e atacadas podem ser observadas na Figura 18.

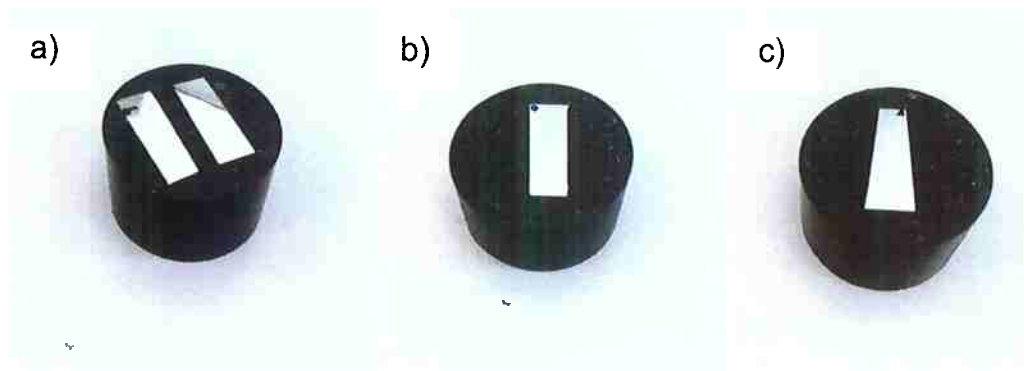


Figura 18 - Amostras embutidas. a) Amostras de aço X80 e X80 0,1Nb, seção longitudinal, lixadas e polidas. b) Amostra de aço X80 com ataque, seção transversal. c) Amostra de aço X80 0,1Nb com ataque, seção transversal.

As amostras atacadas foram examinadas no MO e no MEV. As amostras sem ataque foram submetidas a exames no MO e no MEV e foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nas inclusões encontradas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os dados experimentais obtidos através dos procedimentos descritos anteriormente e sua discussão. Primeiramente, são apresentadas as micrografias obtidas através de MO e MEV das amostras sem ataque, onde podem ser observadas as inclusões. Além disso, é apresentada a análise química das inclusões obtidas por análise de EDS. Em seguida, são apresentadas as micrografias obtidas através de MO e MEV das amostras atacadas, possibilitando o exame de sua microestrutura. Depois, são apresentadas as curvas de densidade de corrente em função do tempo obtidas através dos ensaios de permeabilidade de hidrogênio. Por fim, através de tratamentos matemáticos, são apresentados os cálculos da difusividade aparente e concentração máxima do hidrogênio atômico, e do número de *traps* por unidade de volume.

5.1 EXAMES MICROESTRUTURAIS

5.1.1 INCLUSÕES

A Figura 19 representa a micrografia em MO da amostra de tubo de aço X80 sem ataque, evidenciando as inclusões da superfície, podendo-se classificar o nível de inclusões como D1 de acordo com a norma ASTM E45. A Figura 20 representa a micrografia da amostra de aço X80 0,1Nb sem ataque em MO, evidenciando, também, as inclusões da superfície, podendo-se classificar o nível de inclusões também como D1 de acordo com a norma ASTM E45.

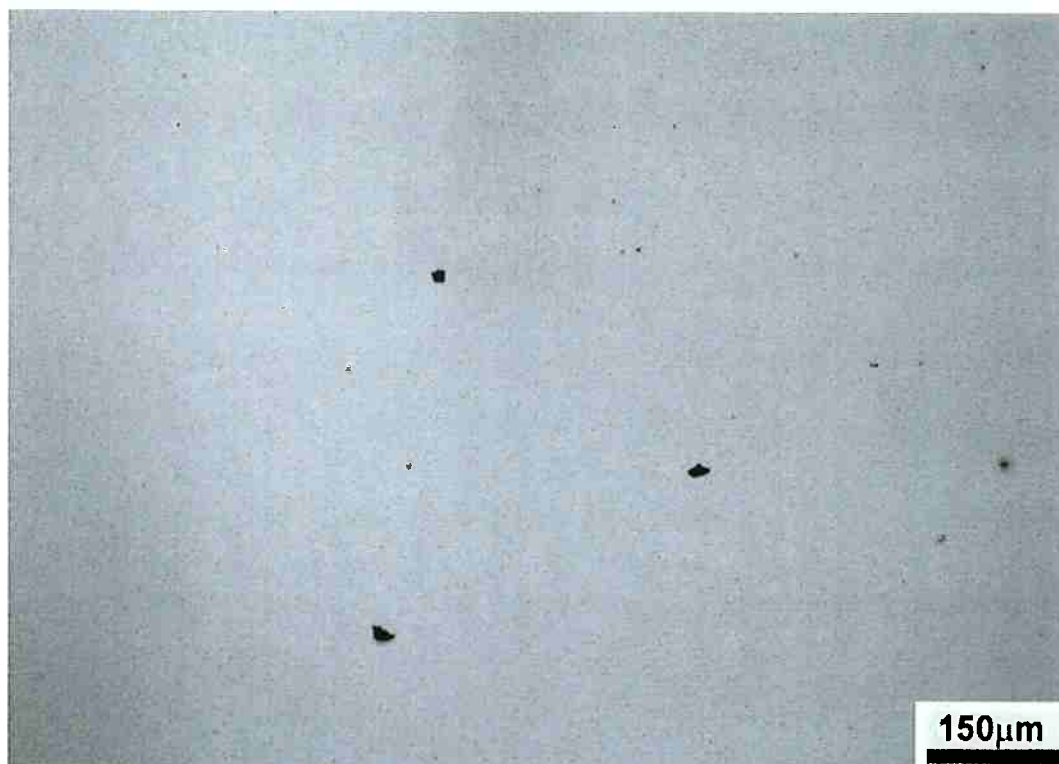


Figura 19 - Micrografia em MO da amostra de tubo de aço X80, seção longitudinal. Polimento 1μm sem ataque. Classificação das inclusões: nível D1. Aumento 100X.

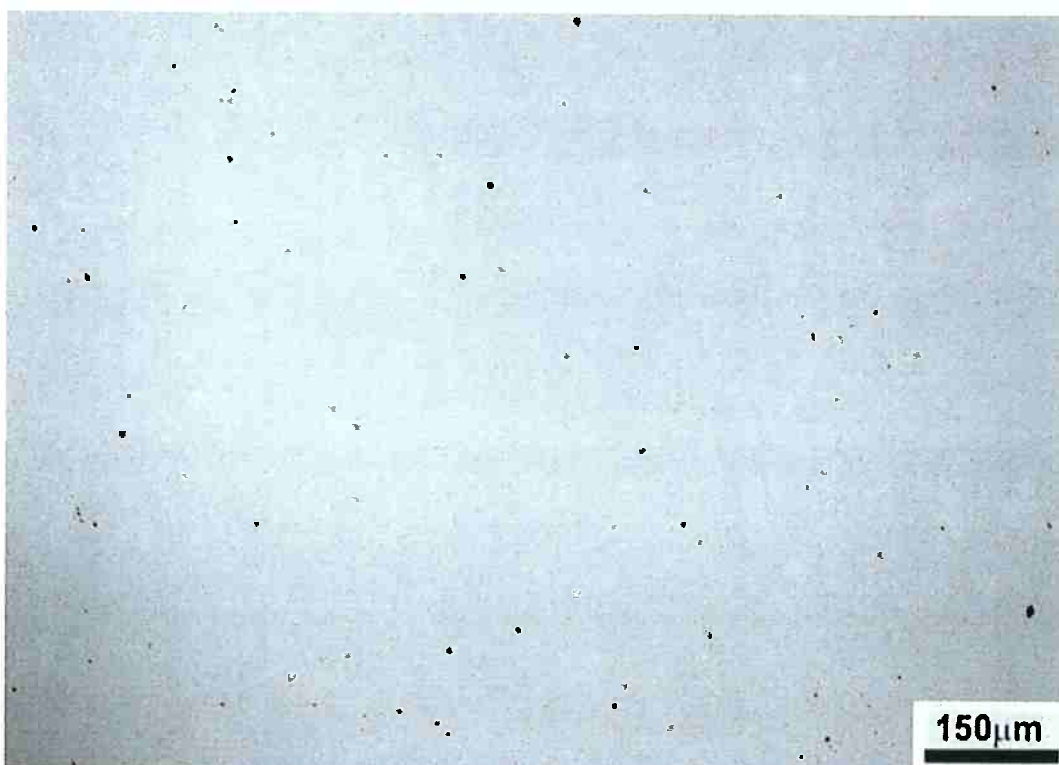


Figura 20 - Micrografia em MO da amostra de aço X80 0,1Nb, seção longitudinal. Polimento 1μm sem ataque. Classificação das inclusões: nível D1. Aumento 100X.

A Figura 21 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados da amostra de aço de tubo X80. Como pode ser observado, foram encontradas inclusões de formato arredondado, não maiores que 10 μm . A espectroscopia de energia dispersiva mostrou presença de Al, O, Ca e Mg, além de Fe, apresentada na Figura 22.

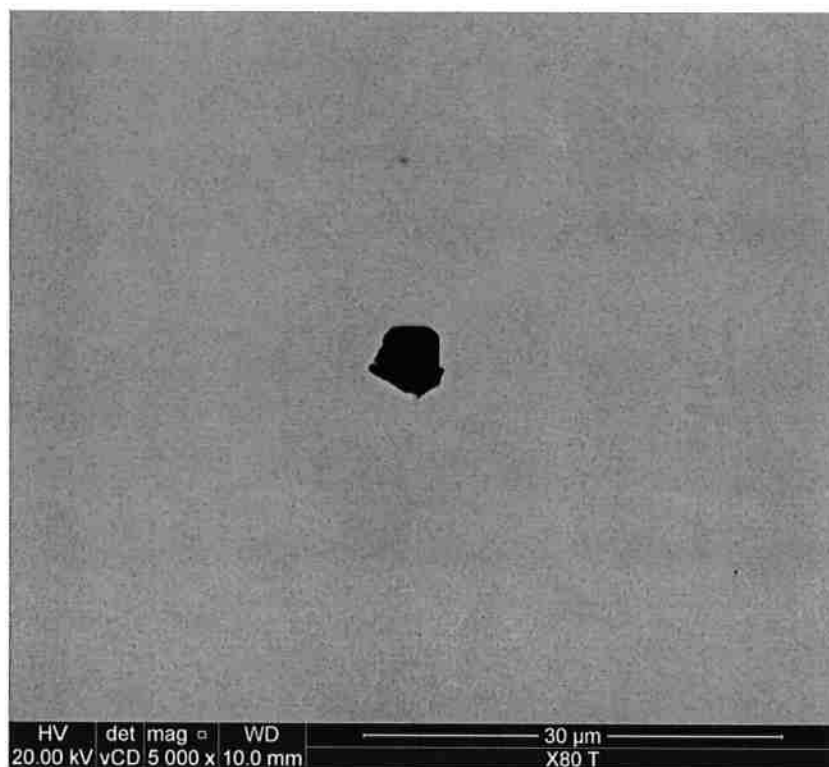


Figura 21 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80.
Aumento de 5.000X.

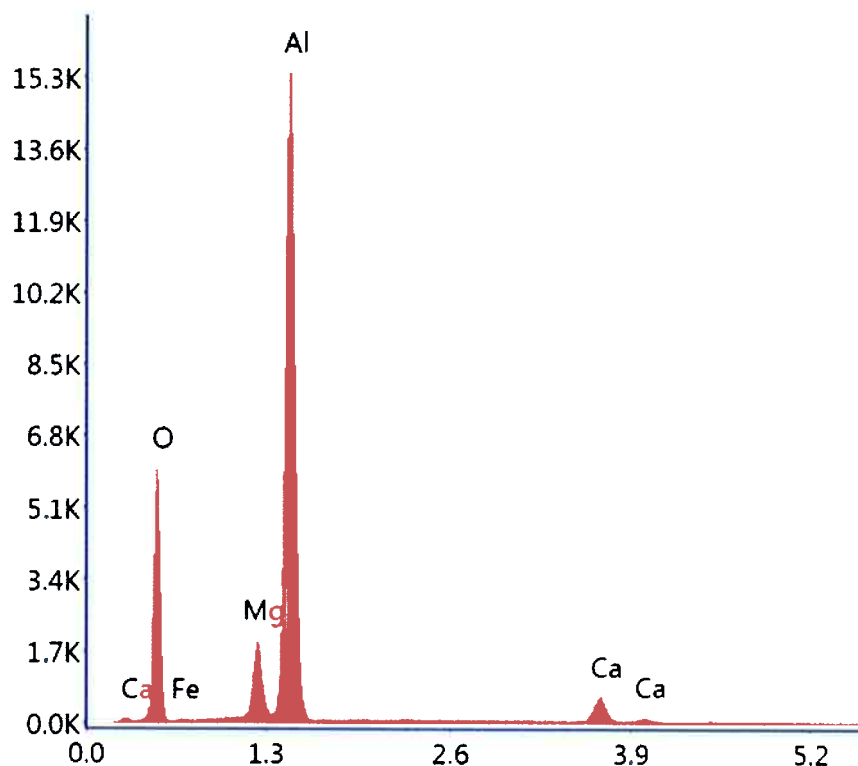


Figura 22 - Análise por EDS da inclusão apresentada na Figura 21: Al, O, Ca, Mg.

A Figura 23, a seguir, representa a imagem de elétrons retroespalhados de uma inclusão encontrada na amostra de aço de tubo X80 de formato alongado. Esta inclusão apresenta cerca de 30 μm de comprimento e a análise da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostrou a presença de Al, O, Ca, Ti e Mn, além de Fe, como pode-se notar na Figura 24.



Figura 23 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80. Aumento de 10.000X.

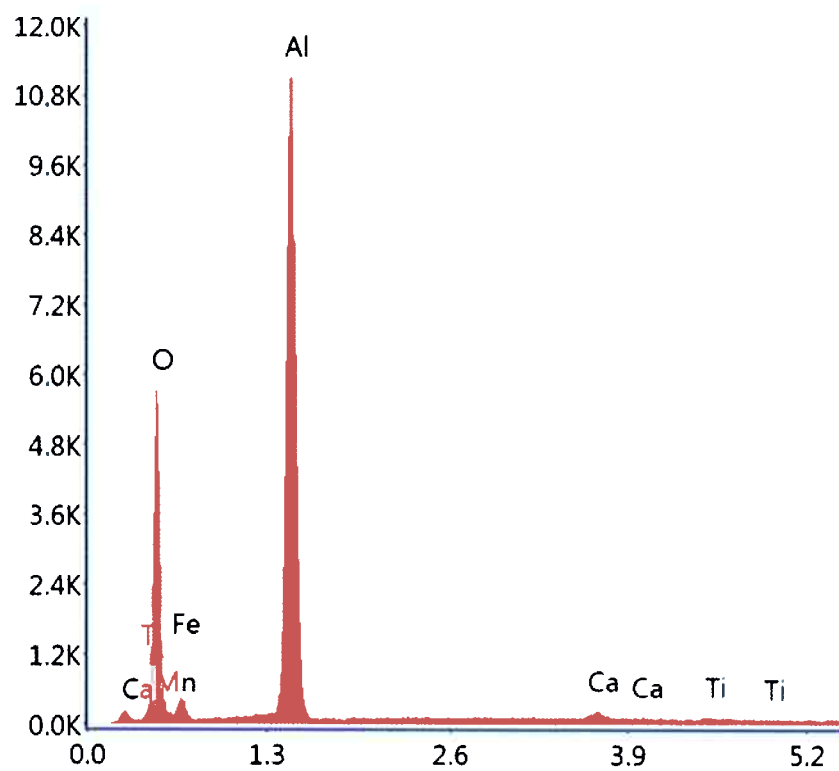


Figura 24 - Análise de EDS da inclusão apresentada na Figura 23: Al, O, Ca, Mn, Ti.

A Figura 25 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados da amostra de aço X80 0,1 Nb. Pode-se observar uma inclusão arredondada com tamanho não maior que 2 μm . A análise por espectroscopia de energia dispersiva, mostrada na Figura 26, indica a presença de Mg, O, Ti, Mn, além de Fe e Ni.

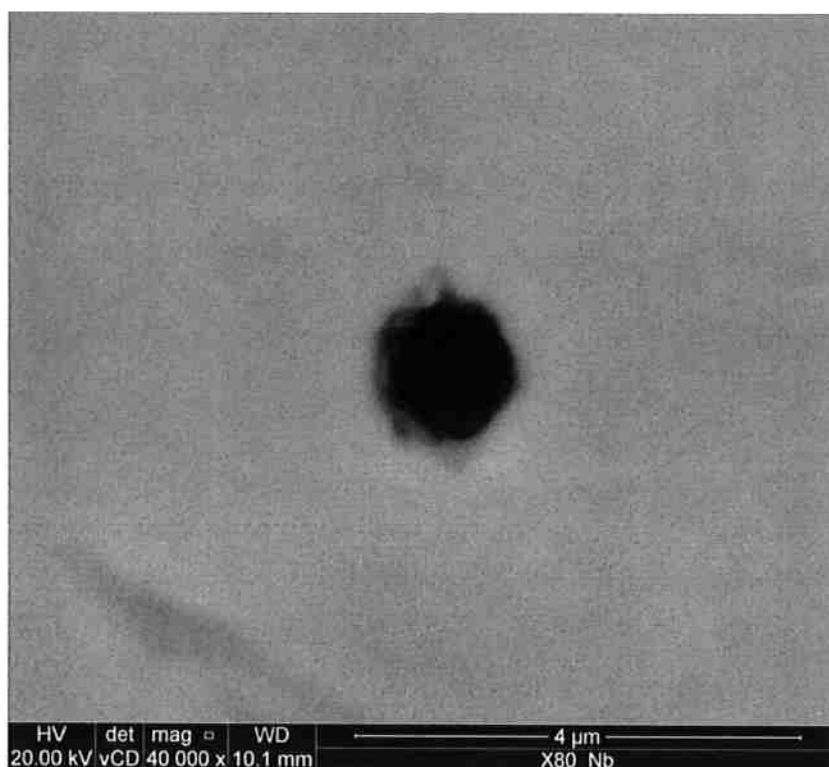


Figura 25 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80 0,1Nb. Aumento de 40.000X.

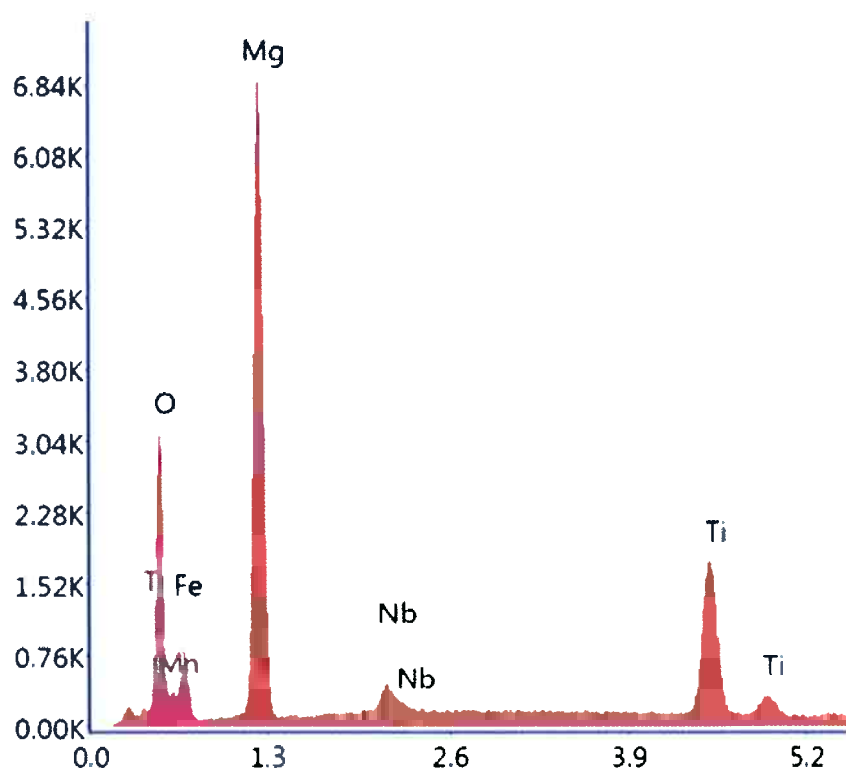


Figura 26 - Análise de EDS da inclusão apresentada na Figura 25: Mg, O, Nb, Ti, Mn.

A Figura 27 apresenta da imagem de elétrons retroespalhados de outro tipo de inclusão encontrada na amostra de aço X80 0,1 Nb. A inclusão tem formato alongado com aproximadamente 40 μm de comprimento. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da inclusão mostrou presença de Al, Ca, O, Mg, S e Si, além de Fe, como mostrado na Figura 28.



Figura 27 – Imagem de elétrons retroespalhados em MEV de uma inclusão na amostra de aço X80 0,1Nb. Aumento de 5.000X.

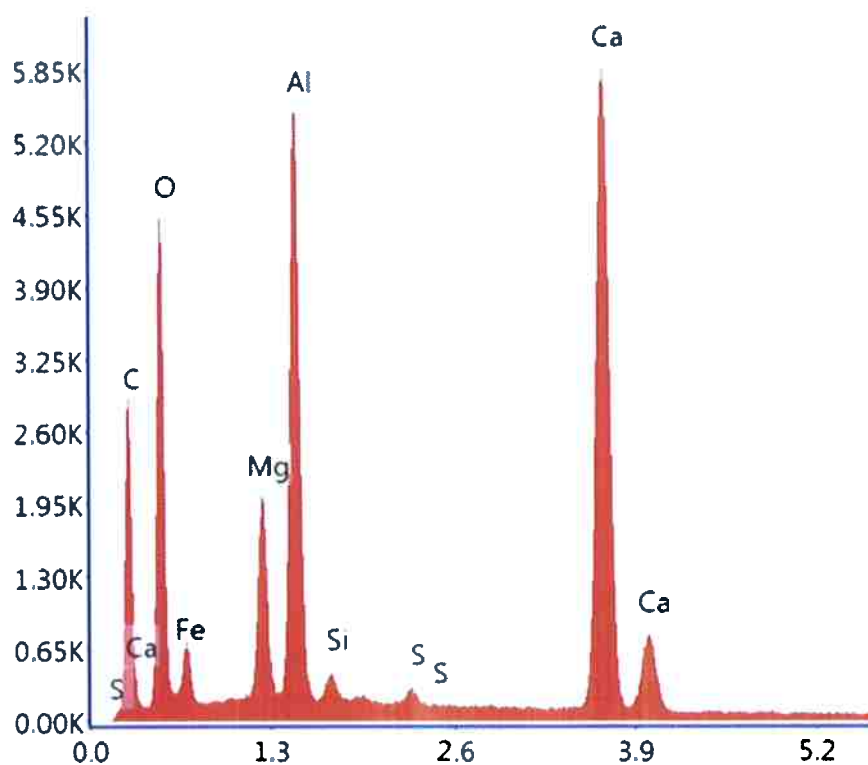


Figura 28 - Análise de EDS da inclusão apresentada na Figura 27: Al, Ca, O, C, Mg, Si, S.

5.1.2 MICROESTRUTURA

Na Figura 29 e na Figura 30 são apresentadas as microestruturas dos aços X80 e X80 0,1Nb, respectivamente. O mesmo tubo de aço X80 foi estudado anteriormente por Okamoto (2010) e Armendro (2013) e as microestruturas encontradas foram semelhantes.

Em ambos os materiais podem ser observadas uma fase acinzentada, caracterizando a matriz ferrítica, e uma fase esbranquiçada em menor quantidade, caracterizando o microconstituente MA (martensita-austenita). Comparando-se as micrografias dos dois materiais, observa-se que a microestrutura do aço de tubo X80 é mais refinada do que a do aço X80 0,1Nb. Conforme mencionado na Revisão Bibliográfica deste trabalho, alguns elementos químicos são utilizados para o refino de grão de aços ARBL, sendo o Nb o principal deles (Gray, 1973). No entanto, o refino de grão é obtido mediante a adição de microligas e de ciclos de deformação, no campo de estabilidade da austenita. No presente caso, não são conhecidos os processos de conformação mecânica utilizados nos dois materiais aqui estudados. Por isso, não é possível explicar com detalhe a granulação menos refinada observada no aço X80 0,1Nb; provavelmente, isso se deve ao processo de conformação utilizado.

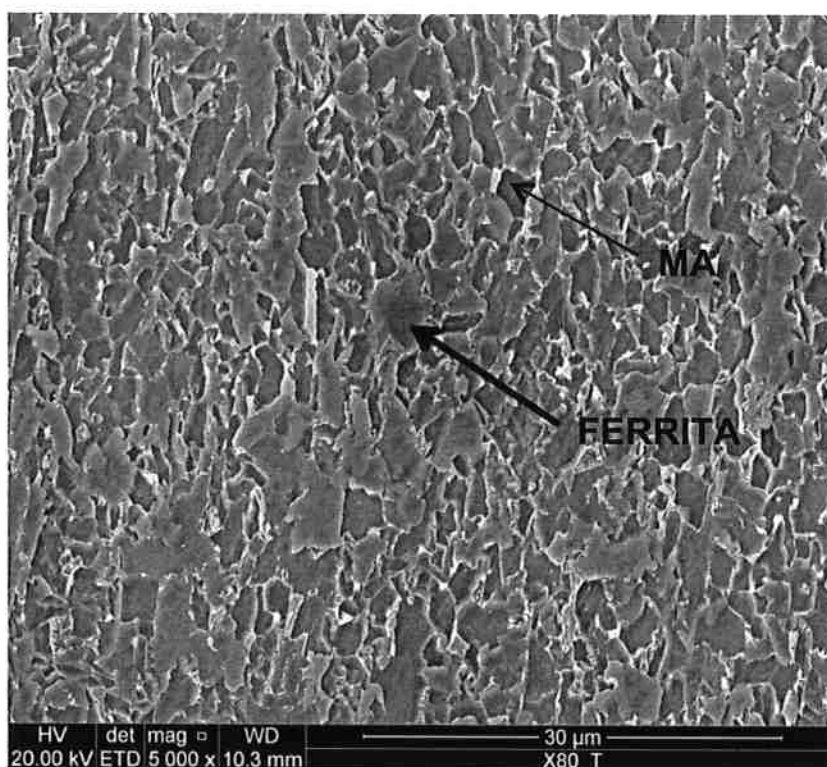


Figura 29 – Caracterização microestrutural em MEV da amostra de aço X80, seção transversal. Aumento de 5.000X. Nota-se presença das fases ferrita e MA.

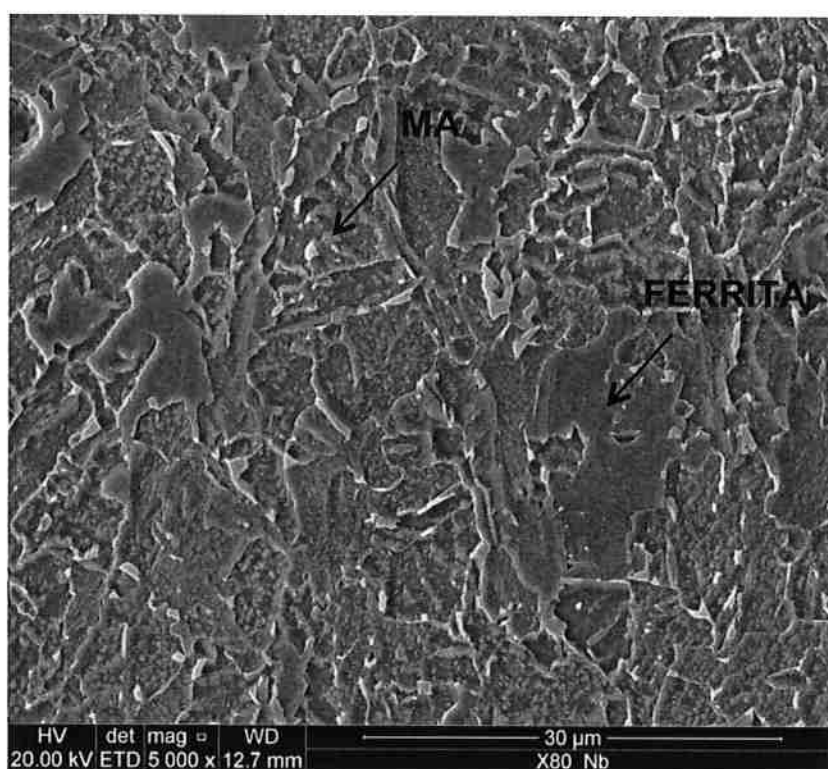


Figura 30 - Caracterização microestrutural em MEV da amostra de aço X80 0,1Nb, seção transversal. Aumento de 5.000X. Nota-se a presença das fases ferrita e MA.

5.2 PERMEABILIDADE DE HIDROGÊNIO

Os ensaios de permeabilidade de hidrogênio geraram curvas de corrente, em ampéres, em função do tempo, em segundos. As curvas obtidas estão de acordo com as encontradas em estudos anteriores onde o mesmo procedimento foi utilizado (Azevedo et. al, 1999; Doyama, 2013; Russo, 2014). Os ensaios foram realizados em duas etapas: a remoção inicial de hidrogênio da amostra e o ensaio de permeabilidade propriamente dito.

A fase inicial do ensaio consiste na remoção satisfatória de hidrogênio das amostras. Com esse objetivo, foi aplicado um potencial de eletrodo de 200mV,Ag/AgCl. Os valores finais de corrente foram atingidos depois de cerca de 5 minutos de ensaio, e foram abaixo de $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$. A Figura 31 apresenta as curvas de decaimento para as amostras do aço X80 0,1Nb, enquanto a Figura 32 apresenta as curvas de decaimento para as amostras do tubo X80. Nota-se que as curvas da Figura 31 mostram-se muito similares, enquanto, na Figura 32, a amostra 2c do aço de tubo X80 apresentou um intervalo de tempo maior para atingir valores mínimos de corrente. Isso pode ser devido ao arranjo experimental deste ensaio, porém sem efeito nos ensaios de permeabilidade. Outra causa para o comportamento encontrado para a amostra 2c está no processo de niquelação: na tentativa de serem obtidos recobrimentos de níquel mais protetores, pode-se aumentar o tempo de niquelação, o que leva ao aumento da espessura de níquel. No entanto, durante a eletrodeposição de níquel, ocorre também a reação de redução de hidrogênio. Parte do hidrogênio reduzido difunde para o interior da amostra de aço. Assim, após tempos mais longos de niquelação, são obtidas superfícies mais protegidas contra a corrosão, mas com maiores teores de hidrogênio atômico em solução sólida e que deverão ser removidos na fase inicial do ensaio de permeabilidade. Isso implica maior tempo para o decaimento de hidrogênio atingir valores como $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Esse foi o caso ocorrido com a amostra 2c. Os tempos de niquelação não devem ultrapassar 10 minutos.

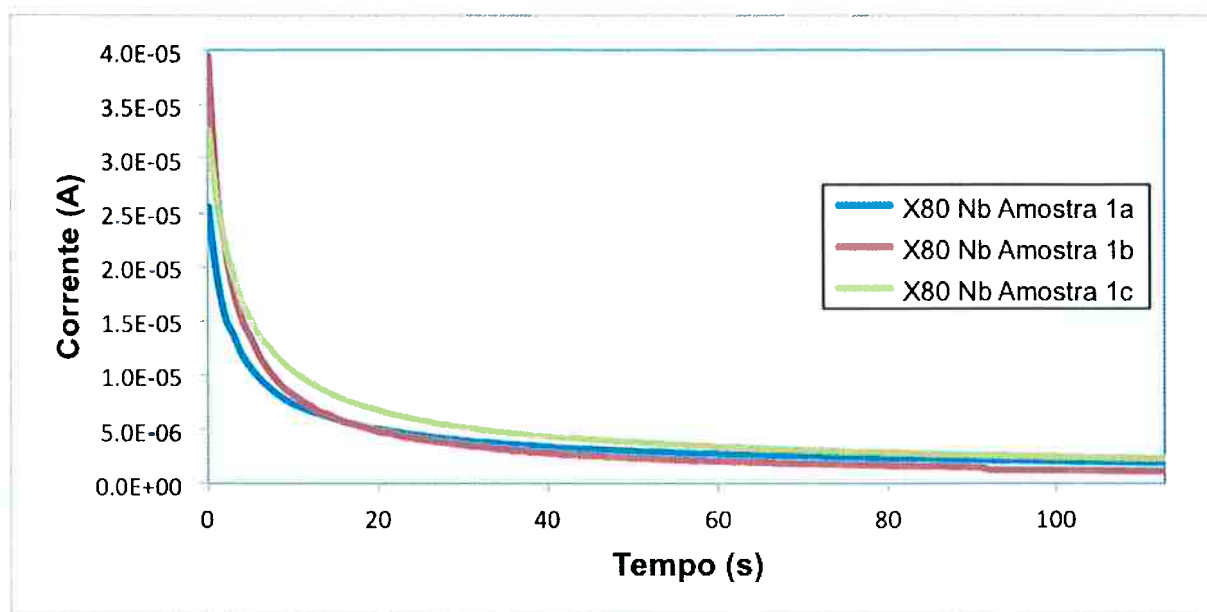


Figura 31 - Curvas de decaimento da corrente em função do tempo para as amostras 1a, 1b e 1c de aço X80 0,1Nb.

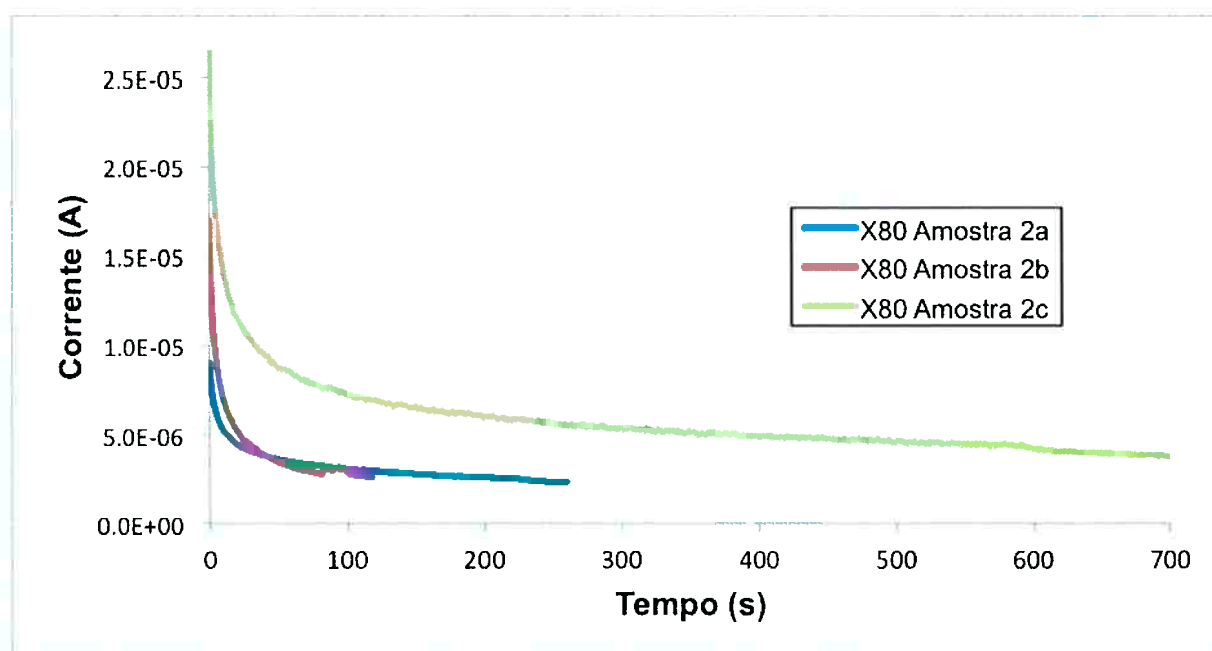


Figura 32 - Curvas de decaimento da corrente em função do tempo para as amostras 2a, 2b e 2c de tubo X80.

A segunda fase dos ensaios consistiu no ensaio de permeabilidade de hidrogênio propriamente dito. Com a aplicação de um potencial de eletrodo de 200 mV,Ag/AgCl, foram geradas curvas de corrente, em ampéres, em função do tempo, em segundos. As curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras de aço X80 0,1Nb são

apresentadas na Figura 33, e as curvas para as amostras do tubo X80, na Figura 34. Nota-se que a corrente no ensaio inicia-se em valores muito pequenos, devido à remoção do hidrogênio da amostra feita no estágio anterior. Com a evolução do ensaio, percebe-se um aumento destes valores, que representa o aumento da passagem do hidrogênio através da amostra, até atingir um patamar estável, onde houve a finalização do ensaio.

O patamar ocorre pois o número de sítios de ancoramento de hidrogênio é finito. Inicialmente, estes átomos ocupam sítios que se encontravam livres devido à etapa inicial de remoção de hidrogênio. Porém, em certo momento do ensaio, todos os sítios encontram-se ocupados, portanto o número de hidrogênio atômico que entra pela superfície de redução se iguala ao que sai pela superfície de oxidação. (Doyama, 2013)

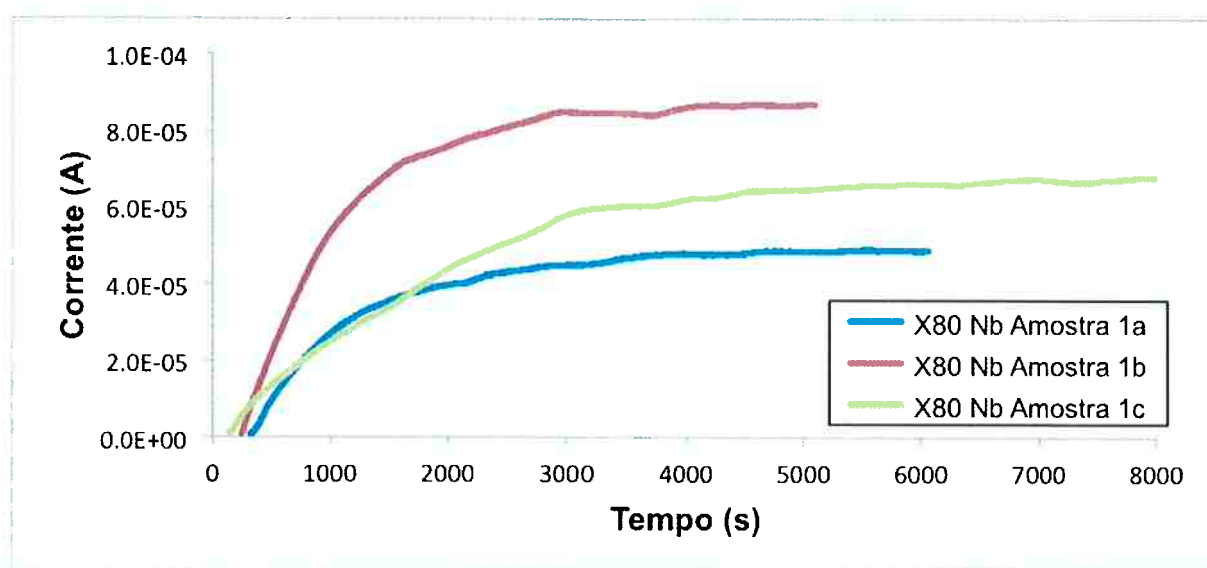


Figura 33 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 1a, 1b e 1c de aço X80 0,1Nb.

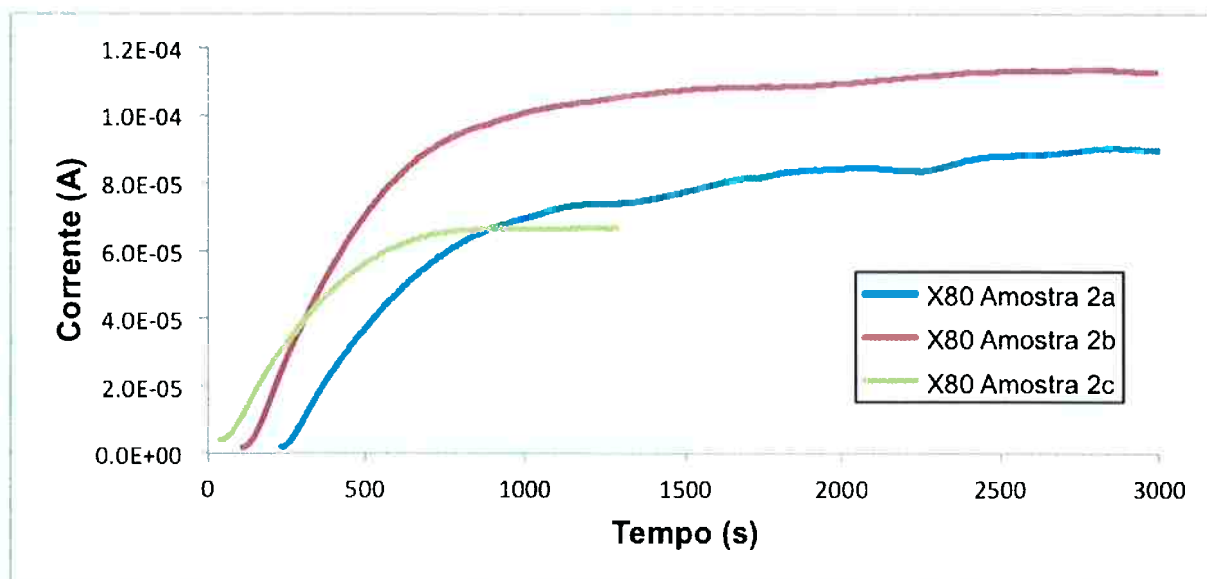


Figura 34 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras 2a, 2b e 2c de aço X80.

A Figura 35 apresenta todas as curvas para obter uma relação entre os dados. Nota-se que as curvas das amostras de aço X80 apresentam um desvio para a esquerda em relação às curvas obtidas para as amostras de aço X80 0,1Nb. Mais adiante, essas curvas passaram por tratamento de normalização, onde essas diferenças foram eliminadas. Lá se discute que a causa da posição diferenciada das amostras de X80 0,1Nb se deve à maior espessura dos corpos de prova utilizados (Tabela 4).

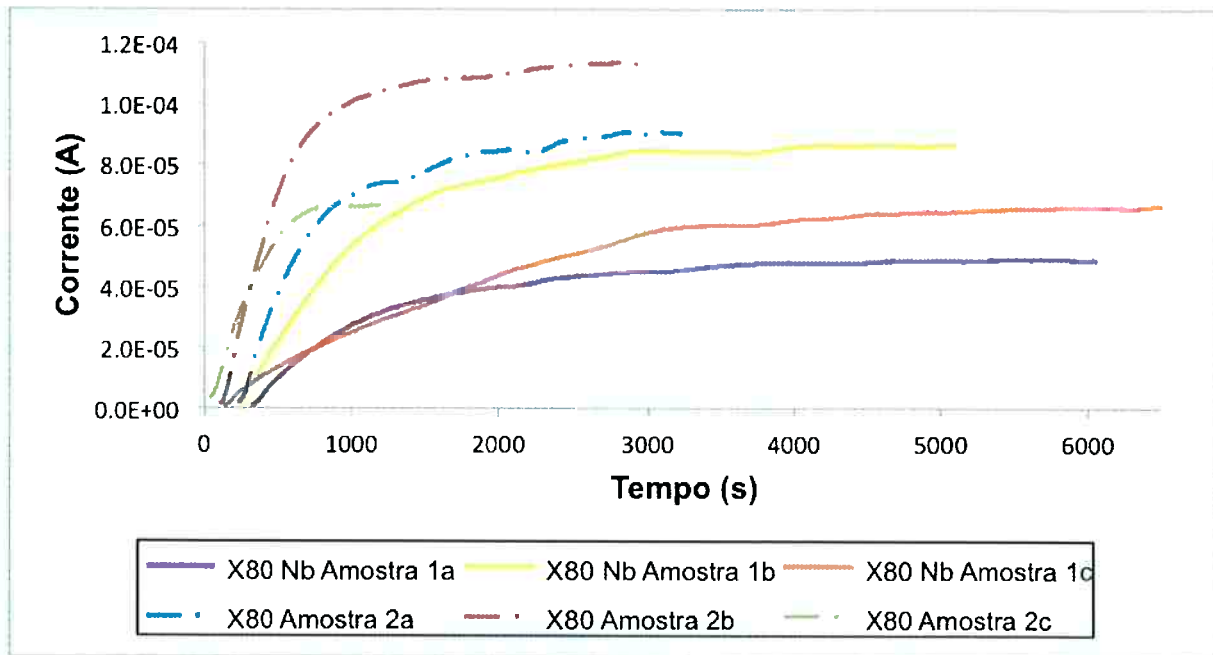


Figura 35 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para as amostras de aço X80 0,1Nb (linha contínua) e tubo X80 (linha tracejada).

5.3 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS

A partir das curvas obtidas nos ensaios de permeabilidade, podem ser feitos tratamentos matemáticos nos dados, de forma a obter informações importantes sobre fenômenos que ocorrem devido a passagem do hidrogênio pelos materiais. Assim, será possível relacionar as informações obtidas pelo equacionamento com os mecanismos de fragilização de hidrogênio no material.

5.3.1 DIFUSIVIDADE APARENTE DO HIDROGÊNIO

De acordo com a equação 8, apresentada no capítulo de revisão da literatura e novamente abaixo, a difusividade aparente (D_{eff}) do hidrogênio se relaciona com a espessura L do material e com o tempo (τ_{lag}) em que se atinge 63% da corrente de estado estacionário (I_{∞}) da seguinte forma: (ASTM G148, 2003)

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6 \tau_{lag}} \quad (8)$$

Para a obtenção do valor do τ_{lag} , primeiramente foi feita a leitura direta do gráfico do valor da I_{∞} . Tomou-se, em seguida, 63% de seu valor e o tempo correspondente. Este tempo é o τ_{lag} . A Tabela 7 relaciona os valores encontrados.

Tabela 7 - Relação do τ_{lag} de cada amostra.

Amostra		τ_{lag} (s)
X80 0,1Nb	1a	1161
	1b	1020,6
	1c	1944
X80 Tubo	2a	712,8
	2b	507,6
	2c	324

Os valores de difusividade obtidos através da equação 8 estão relacionados na Tabela 8 e na Figura 36. Pode-se observar que os valores das amostras do tubo X80 se mostram próximos aos da amostra X80 0,1Nb, à exceção da amostra 1c do aço X80 0,1Nb.

Tabela 8 - Relação da difusividade do hidrogênio de cada amostra.

Amostra		D_{eff} (cm ² .s ⁻¹)
X80 0,1Nb	1a	$1,75 \times 10^{-6}$
	1b	$1,90 \times 10^{-6}$
	1c	$5,93 \times 10^{-7}$
X80 Tubo	2a	$1,23 \times 10^{-6}$
	2b	$2,27 \times 10^{-6}$
	2c	$1,45 \times 10^{-6}$



Figura 36 - Comparação entre a difusividade das amostras.

Os valores de D_{eff} obtidos para o aço de tubo X80 são coerentes com os encontrados por Russo (2014). Já para o aço X80 0,1Nb foram obtidos dois valores que se aproximam muito dos valores do aço de tubo X80, sendo que uma das amostras (1c) apresentou um valor discrepante, menor do que os valores esperados, uma vez que, mesmo para aços X65, a literatura (Park et. al, 2008) apresenta valores de D_{eff} da ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Aparentemente, houve algum problema experimental, pois a amostra 1c é a de menor espessura entre as examinadas para o aço X80 0,1Nb e, contrariamente ao esperado, apresentou o maior τ_{lag} . Os próximos cálculos mostram que particularmente essa amostra não deve ser considerada nas conclusões deste trabalho, pois os resultados foram discrepantes.

5.3.2 CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DE HIDROGÊNIO ATÔMICO PRESENTE

Como observado na equação 9, apresentada no capítulo de revisão da literatura, o fluxo de permeabilidade do hidrogênio atômico pode ser relacionado com a corrente da seguinte forma:

$$J(t) = \frac{I(t)}{A \cdot F} \quad (9)$$

O fluxo de permeabilidade de hidrogênio atômico do material em termos da corrente atingida no estado estacionário (I_{∞}) é dada pela equação 11 (Wang et. al, 2012), onde F representa a constante de Faraday e A é a área da amostra exposta à solução de H_2S . No caso do arranjo experimental usado neste estudo, a área exposta é uma circunferência de raio 0,5 cm, gerando uma área de 0,8 cm².

$$J_{\infty} = \frac{I_{\infty}}{A.F} \quad (11)$$

Quando é atingido o patamar de corrente, o hidrogênio presente em solução sólida no aço atingiu seu limite de solubilidade. Nesta situação, é definida uma concentração máxima de hidrogênio atômico, ou solubilidade aparente de hidrogênio, apresentada na equação 12. (Wang et. al, 2012)

$$C_0 = \frac{J_{\infty}.L}{D_{eff}} \quad (12)$$

Os valores de concentração máxima de hidrogênio para os materiais estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 37. Observa-se que a concentração máxima das amostras mostrou o comportamento inverso ao da difusividade, porém com o mesmo padrão. As amostras apresentaram valores similares, à exceção da amostra 1c do aço X80 0,1 Nb, com um valor maior do que o das demais amostras, valendo aqui os mesmos comentários anteriores para a amostra 1c.

Também neste caso, os valores de concentração máxima de hidrogênio para o tubo X80 apresentaram-se coerentes com os encontrados por Russo (2014). Por sua vez, os valores para a chapa de X80 0,1Nb foram praticamente iguais aos do tubo X80.

Tabela 9 - Relação da concentração máxima de hidrogênio para cada amostra.

Amostra		C_0 (mol.cm ⁻²)
X80 0,1Nb	1a	$3,99 \times 10^{-5}$
	1b	$6,36 \times 10^{-5}$
	1c	$1,23 \times 10^{-4}$
X80 Tubo	2a	$6,87 \times 10^{-5}$
	2b	$5,37 \times 10^{-5}$
	2c	$3,14 \times 10^{-5}$

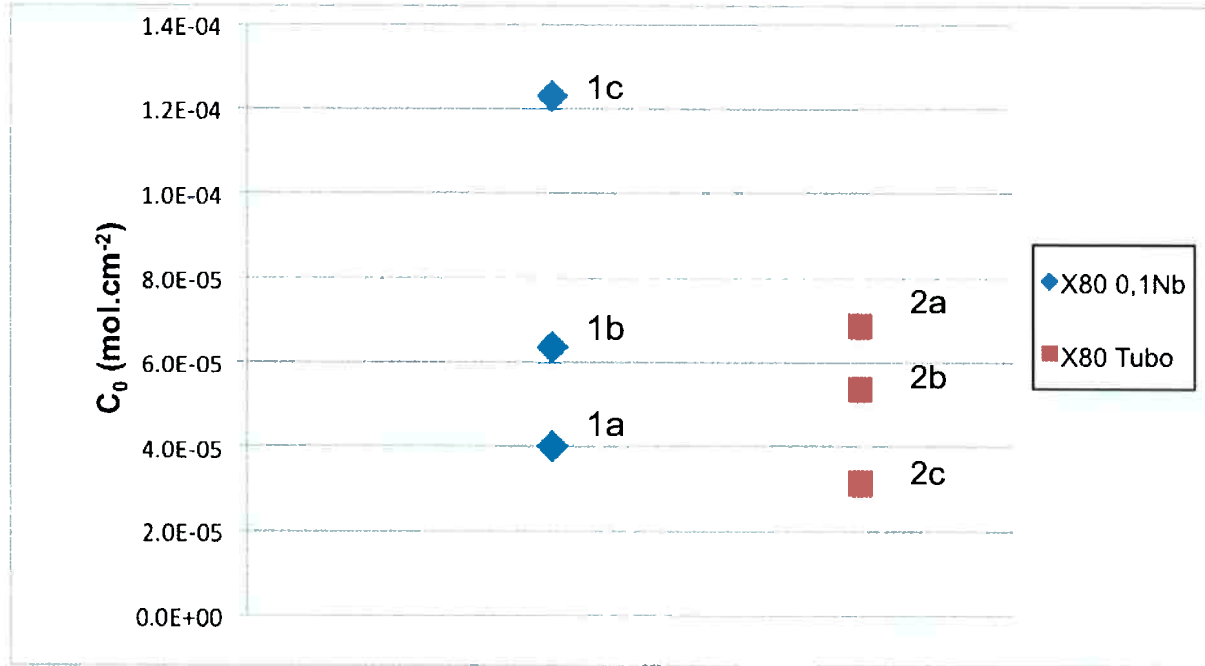


Figura 37 - Concentração máxima de hidrogênio para cada amostra.

5.3.3 NÚMERO DE TRAPS POR UNIDADE DE VOLUME

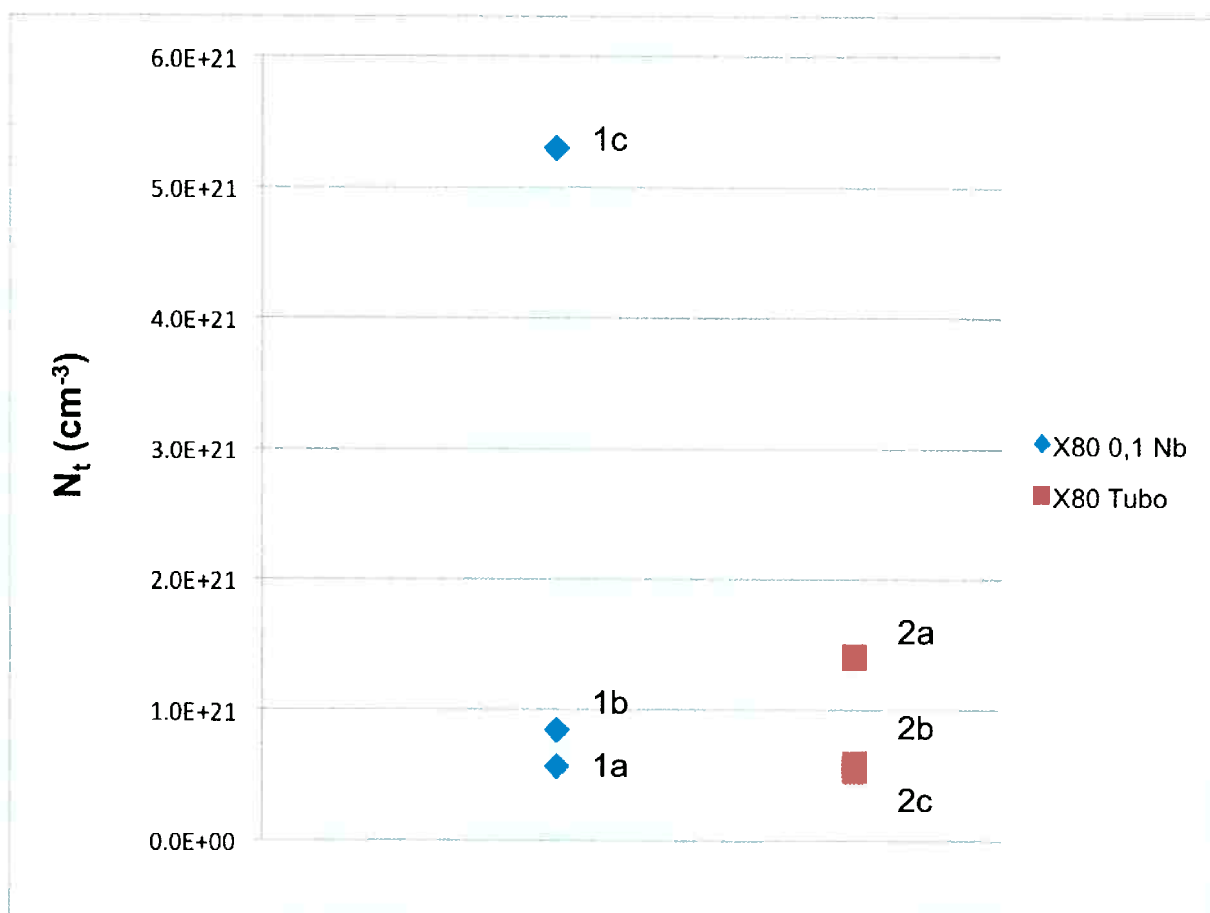
A densidade de *traps* de hidrogênio no material pode ser definida pela equação 13, onde D_t representa o coeficiente de difusão característico do material. Neste estudo, escolheu-se $D_t = 1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que é a difusividade do hidrogênio no α -Fe, pois todos os materiais estudados apresentam matriz ferrítica. (Dong et. al, 2009)

$$N_t = \frac{C_0}{3} \cdot \left(\frac{D_t}{D_{eff}} - 1 \right) \quad (13)$$

Aplicando a equação 13 para cada uma das amostras, pode-se obter os valores listados na Tabela 10 e na Figura 38. Os valores encontrados para a amostra 1c do aço X80 0,1Nb, como nos dados mostrados anteriormente, apresentaram um desvio em relação ao restante das amostras, que apresentam valores relativamente próximos.

Tabela 10 - Relação do N_t de cada amostra.

Amostra		N_t (cm ⁻³)
X80 0,1Nb	1a	$5,75 \times 10^{20}$
	1b	$8,43 \times 10^{20}$
	1c	$5,30 \times 10^{21}$
X80 Tubo	2a	$1,42 \times 10^{21}$
	2b	$5,95 \times 10^{20}$
	2c	$5,49 \times 10^{20}$

Figura 38 - Valores de N_t para cada amostra.

Desconsiderando-se a amostra 1c, os parâmetros D_{eff} , C_0 e N_t , dos dois materiais examinados no presente trabalho, apresentaram-se praticamente iguais. Isso mostra que as diferenças de composição química, principalmente os teores de C e Nb, entre os materiais, não afetam a permeabilidade. Os materiais apresentaram o mesmo comportamento devido à semelhança na microestrutura: ambos apresentam matriz

ferrítica com partículas de MA. A microestrutura é um dos principais responsáveis pelos tipos e quantidade de *traps* no material.

5.3.4 CURVAS DE PERMEABILIDADE NORMALIZADAS

Conforme comentado anteriormente, a dispersão das curvas de permeabilidade de hidrogênio mostradas é grandemente influenciada pela diferença de espessura das amostras. Portanto, para uma melhor comparação entre os dados obtidos, são apresentadas novas curvas sem a influência da espessura das amostras e normalizando os valores de permeabilidade. Assim, as curvas foram construídas com os valores de fluxo de hidrogênio normalizados pelo fluxo de hidrogênio no estado estacionário (J_{∞}) de cada amostra, apresentadas na Tabela 11, em função do tempo dividido pelo quadrado da espessura das amostras. (Azevedo et. al, 1999)

Tabela 11 - Valores de J_{∞} para cada amostra.

Amostra		J_{∞} (A/cm ²)
X80 0,1Nb	1a	$4,90 \times 10^{-5}$
	1b	$8,66 \times 10^{-5}$
	1c	$6,78 \times 10^{-5}$
X80 Tubo	2a	$9,00 \times 10^{-5}$
	2b	$1,13 \times 10^{-4}$
	2c	$6,61 \times 10^{-5}$

As curvas normalizadas podem ser observadas na Figura 39. Nota-se que as curvas das amostras apresentam-se muito próximas, à exceção da amostra 1c do aço X80 0,1Nb. A curva desta amostra distingue-se das outras por apresentar um intervalo de tempo maior para o fluxo de hidrogênio atingir o patamar de estabilidade.

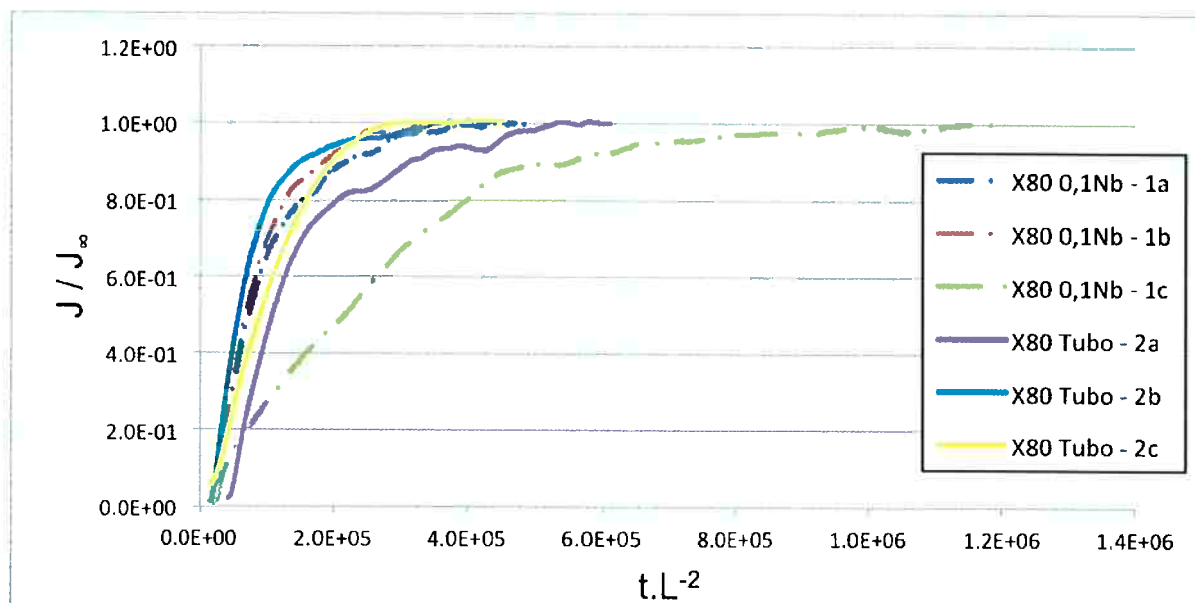


Figura 39 - Curvas normalizadas de $J(t)/J_{\infty}$ em função de $t.L^{-2}$ para cada amostra.

Com o auxílio do programa Origin8®, é possível a obtenção do ajuste das curvas de permeabilidade normalizadas segundo a segunda lei de Fick (equação 10), apresentada no capítulo de revisão da literatura, com procedimento semelhante ao usado por Hincapie (2014). O ajuste foi feito adicionando-se a equação mencionada ao banco de dados de ajustes não lineares do programa, com um valor de n igual a 6, conforme o recomendado pela norma ASTM G148-97. Em seguida, o programa inicia iterações de forma a alcançar os valores de D_{eff} que melhor se aproximam dos dados experimentais. Para dar início ao método iterativo, deve-se fornecer um valor inicial. Para tal, o valor de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, utilizado no estudo de Hincapie (2014), mostrou-se eficiente. A Figura 40 apresenta o ajuste da curva de permeabilidade normalizada da amostra 1a do aço X80 0,1Nb.

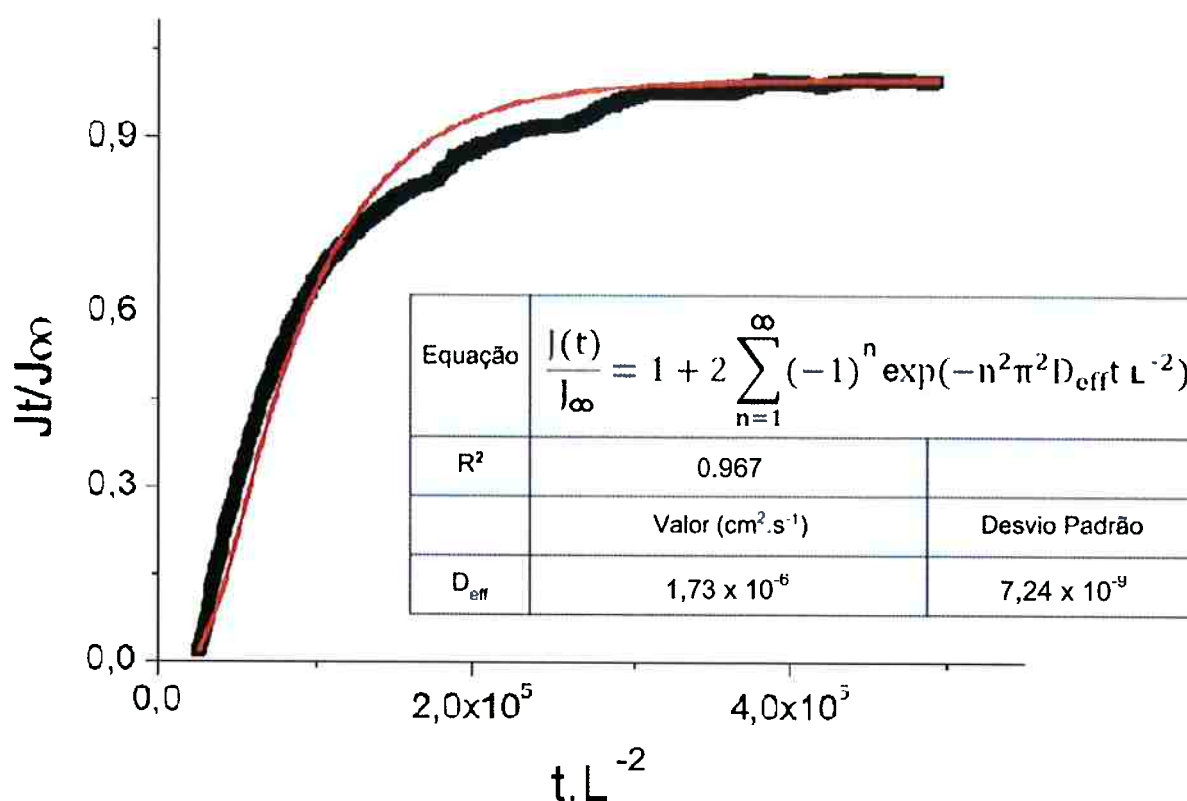


Figura 40 - Ajuste do programa Origin8® das curvas experimentais (em preto) com o modelo teórico (em vermelho) para a amostra 1a do aço X80 0,1Nb.

As curvas obtidas através da implementação do modelamento teórico no programa apresentam um desvio em relação às curvas obtidas experimentalmente. Este desvio mostra a influência dos sítios de ancoramento na difusão do hidrogênio atômico pelo material. Os valores de τ_{lag} obtidos graficamente através das curvas experimentais de permeabilidade não são afetados por este afastamento, pois são obtidos a partir de 63% do tempo para atingir-se o estado estacionário, e nesta situação o ajuste com o modelo teórico é praticamente perfeito. (Hincapie, 2014)

Os valores de difusividade aparente obtidos através do método iterativo do programa Origin8® e através do método τ_{lag} podem ser observados na Tabela 12. Nota-se que os valores obtidos são bem próximos, portanto o método de obtenção da difusividade através da obtenção gráfica do τ_{lag} mostra-se eficiente. A mesma conclusão foi obtida por Hincapie (2014) para aços ARBL grau X65.

(Vale mencionar, que a amostra 1c, como nas análises anteriores, apresentou resultado discrepante e, portanto, não é considerada nas conclusões deste trabalho.)

Tabela 12 - Relação dos dados obtidos através do método do τ_{lag} e do método do ajuste.

Amostra		AJUSTE $D_{eff} \times 10^{-6} (cm^2.s^{-1})$	Desvio Padrão	R^2	τ_{lag} $D_{eff} \times 10^{-6} (cm^2.s^{-1})$
X80 0,1Nb	1a	1,73	$7,24 \times 10^{-9}$	0,967	1,75
	1b	1,92	$5,82 \times 10^{-9}$	0,987	1,90
	1c*	64,9*	$3,07 \times 10^{-9}$	0,952	0,59*
X80 0,1Nb	2a	1,18	$6,03 \times 10^{-9}$	0,971	1,23
	2b	2,30	$9,82 \times 10^{-9}$	0,986	2,27
	2c	1,57	$1,05 \times 10^{-8}$	0,986	1,45

(*) Amostra desconsiderada no presente trabalho.

A aplicação do ajuste conforme a segunda lei de Fick, através do programa Origin8, comprovou os resultados obtidos pelo método τ_{lag} , sendo que este último é de mais fácil aplicação. Os parâmetros de permeabilidade foram praticamente iguais entre os dois métodos e mostraram que os dois materiais tem mesmo comportamento nessa propriedade. Essa igualdade de permeabilidade é atribuída ao fato de que os materiais apresentam as mesmas características microestruturais.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu obter as seguintes conclusões:

1. O procedimento desenvolvido no LabH2S por Doyama, 2013, para a obtenção das curvas de permeabilidade do material mostrou-se eficiente e com boa reprodutibilidade, pois as curvas encontradas são coerentes com a literatura. (Azevedo et. al, 1999)
2. Os parâmetros de permeabilidade encontrados para o aço de chapa X80 0,1Nb e tubo API 5L grau X80 são praticamente iguais. Portanto, as diferenças na composição química dos materiais, principalmente os teores de C e Nb, não apresentaram um papel importante nesta propriedade.
3. A semelhança no comportamento dos parâmetros de permeabilidade dos materiais foi devida às similaridades nas suas microestruturas, ambas com matriz ferrítica e microconstituente MA. Este trabalho evidencia que o tipo e quantidade de *traps* em um material são determinados pela microestrutura.
4. O afastamento observado nas curvas normalizadas em relação às curvas experimentais não afeta a validade do método τ_{lag} , pois os dados obtidos graficamente para os tratamentos matemáticos deste método são obtidos da região onde o ajuste com o modelo teórico é quase perfeito.
5. Os valores de difusividade aparente encontrados pelo método τ_{lag} são bem próximos aos encontrados através do ajuste pelo modelo teórico pelo programa Origin8®. Portanto, o método τ_{lag} mostrou-se eficiente e vantajoso por apresentar maior praticidade para obtenção de parâmetros de permeabilidade válidos.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

Para a devida caracterização das amostras, sugere-se a realização do ensaio NACE TM 0284 para a verificação de trincamento induzido por hidrogênio (HIC) e sua correlação com a microestrutura e os parâmetros de permeabilidade dos dois materiais aqui estudados.

Em caso de trincamento, realizar análise minuciosa da falha para desenvolvimento de aços grau X80 resistentes ao HIC.

8 REFERÊNCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API specification 5L** . Specification for Line Pipe, Washington, DC, 2004.

ARMENDRO, B. N. **Tubo API 5L X80: Desempenho quanto à corrosão na presença de sulfeto**. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. São Paulo, SP. 2013.

AZEVEDO, C. et. al. **Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques**. *Electrochimica Acta* 44, pp. 4431-4442 ed. Pergamon. Jan, 1999.

DEVANATHAN, M. A.; STARCHURSKI, Z. **The absorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium** , 1962.

DONG, C. F. et al. **Hydrogen-induced cracking and healing behavior in X70 steel**. *Journal of Alloys and Compounds* , Maio, 2009.

DOYAMA, L. H. **Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP**. São Paulo, SP, 2013.

ASTM Standard E45. **Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel**. *ASTM INTERNATIONAL* 2011.

ASTM Standard G148 97. **Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique** . *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake* , 2003.

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H.; REIS, J. S. **Um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações**. *Corte e Conformação de Metais* , pp. 78-93, Nov., 2006.

GRAY, J. M. **Low manganese sour service linepipe steel.** *International Seminar.* São Paulo, Brazil, Agosto, 2012

GRAY, J. M. **Technology of microalloyed steel for large diameter pipe,** *international journal of pressure vessels and piping*, v. 2, pp. 95-122, 1973.

GRAY, J. M.; SICILIANO, F. **High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution** . *Microalloyed Steel Institute*, Houston, TX. Agosto, 2009.

HILLENBRAND, H. G.; GRAF, M.; KALWA, C. **Development and production of high strength pipeline steels** . Europipe GmbH Formers. 49 40878 Ratingen, Alemanha, Dez., 2001.

HINCAPIE, D. **Corrosão, absorção e danos provocados por hidrogênio em aços microligados.** *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.* São Paulo, 2014.

HUANG, F. et al. **Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel.** *Journal of Materials Science*, pp.715-722, Julho, 2010.

INTERNATIONAL IRON AND STEEL. **High strength low alloy steels.** *Brussels, Iron and Steel Institute*, Cap 3, 3.1-3.33. 1987

KOO, J. Y. et al. **Metallurgical Design of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines.** *International Offshore and Polar Engineering Conference*, Maio, 2003.

MORRISON, W. B. **Overview of Microalloying in Steel.** *The Proceedings of the Vanitec Symposium.* Guilin, China. 2000.

NIETO, J. et al. **Process and quality controls for production of linepipe slabs for sour service applications at Arcelomittal Lazaro, Cardenas, Mexico.** *Materials Science and Technology.* 2012.

OKAMOTO, M. A. **Danos causados pelo hidrogênio em aços API 5L X65 e X80.** *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. São Paulo, SP. 2010.

PALMER, A. C.; KING, R. A. **Subsea Pipeline Engineering** (pp. 23-68). Tulsa, EUA: PennWell Corporation, 2004.

PARK, T. G. et al. **Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel.** *Corrosion Science*, v. 50, pp.1865-1871, Março, 2008

PRESSOUYRE, G. M. **Trap theory of embrittlement.** *Acta Metallurgica*, v. 28, pp. 895-911, 1980.

RUSSO, G. **Influência da Permeabilidade de Hidrogênio Sobre a Resistência à Fragilização de Aços para Tubos API 5L X65 e X80.** *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. São Paulo, SP, 2014.

SASTRI, V. S.; E. GHALI; ELBOUJDAINI, M. **Corrosion: Prevention and Protection**, pp. 516-524. John Wiley & Sons Ltd., Ottawa, 2007.

SHIONAHARA, Y.; HARA, T. **Metallurgical design of UOE linepipe for sour service. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service**, International Seminar, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. São Paulo, Brasil. Araxá. 2012.

STALHEIM, D. G.; BARNES; K. R.; MCCUTCHEON, D. B. **Alloy designs for high strenght oil and gas transmission linepipe steels.** *International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry*, pp. 73-108, 2007

WAINER, E.; BRANDI, S. D. ; MELLO, F. D. **Soldagem: Processos e Metalurgia** (4ª ed., pp. 419-425). São Paulo, SP: Edgard Blucher Ltda, 2004.

WANG, S. H. et al. **Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel .** *Materials Chemistry and Physics*, pp. 447-454, Dez., 2001.

XUE, H. B.; CHENG, Y. F. **Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking** . *Corrosion Science*, v.53, pp. 1201-1208, Dez., 2010.

ZHANG, Z. et. al. **Hydrogen Permeation Behaviors of X52 Pipeline Steel in NACE A Solution with Saturated H₂S/CO₂**. 2012. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Ago., 2012.

ZHAO, M. C.; YANG, K.; SHAN, Y. **The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel** . *Materials Science and Engineering* , v. 57, pp. 14-20, 2002.

ZHOU, C. et al. **The effect of the partial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel**. *Corrosion Science*, Out., 2012.