

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

GUILHERME AKIO SHIMIZU

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
UM AÇO MICROLIGADO**

São Paulo, 2013

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

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

GUILHERME AKIO SHIMIZU

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE
UM AÇO MICROLIGADO**

São Paulo, 2013

Agradecimentos

À minha família, especialmente a meus pais e irmãos por sempre estarem ao meu lado.

À minha professora orientadora *Prof(a). Dr(a). Neusa Alonso Falleiros*, que com muita paciência e carisma me transmitiu os conhecimentos fundamentais para a elaboração deste trabalho.

À todos os técnicos, mestrandos, doutorandos que me auxiliaram, especialmente, *Antonio Livio da Silva Nunes* e *Duberney Hincapié-Ladino*.

À minha namorada, *Livia Rizzuto Gallo*, pelo afeto e compreensão durante este período.

Aos meus amigos de infância e amigos da faculdade por me acompanharem nesta longa jornada.

Ao meu chefe, *Marcelo Antônio Elias*, que foi muito compreensivo e generoso.

À CBMM pelo auxílio à pesquisa, que tornou possível o presente trabalho, através do Projeto FUSP-CBMM número 2125, "*Pesquisa e Desenvolvimento de aços ARBL*".

Resumo

Com o aumento do consumo mundial de combustíveis fósseis nos últimos anos, surgiu também a demanda por materiais de melhor qualidade para extraí-los e transportá-los. Contudo, o ambiente em que ocorre a extração e o transporte geralmente é altamente corrosivo, por isso devem ser empregados aços com melhores propriedades. Apesar destes aços, denominados alta resistência baixa liga, serem ideais para tais aplicações, eles sofrem corrosão quando estão em meio aquoso contendo H_2S podendo causar falhas no equipamento por danos (fraturas) devido ao hidrogênio.

As falhas por hidrogênio iniciam com a corrosão do aço, responsável pela formação de hidrogênio atômico, o qual se difunde pela estrutura cristalina do aço, transformando-se posteriormente em moléculas de hidrogênio, que tencionam o material levando à fratura. Por tal motivo, pesquisas anteriores estudaram as melhores técnicas para determinação da resistência à corrosão desses aços e tentaram relacionar essa propriedade com as possíveis falhas. Uma das técnicas visa à determinação do parâmetro Resistência de Polarização (R_p), a qual é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do aço. Por sua vez, este parâmetro varia de acordo com o processo de conformação mecânica, a composição química e a microestrutura final do material. Porém, não existem muitos estudos na literatura que relacionam a microestrutura final do aço com os valores de Resistência de Polarização.

O objetivo do presente trabalho é analisar a influência de diferentes microestruturas, obtidas através de tratamentos térmicos, sobre a resistência à corrosão do metal base (aço) de um tubo API 5L X65, em meio aquoso contendo cloreto e sulfeto.

Uma placa de aço para tubos API 5L X65 foi utilizada para se confeccionar amostras. Algumas destas foram submetidas a tratamentos térmicos (Austenitização, Austenitização e Revenimento, Esferoidização) e o restante foi utilizado Tal Como Recebido. Foram feitos exames com microscópio óptico para se observar as microestruturas das amostras e examinar a morfologia da corrosão após ensaios de polarização. Tais ensaios foram feitos empregando-se a solução A da norma NACE TM0284-03.

Pôde-se concluir que o material Tal Como Recebido apresentava bandeamento visível, o que mostra a presença de segregação, enquanto que as outras microestruturas obtidas através de tratamentos térmicos não apresentavam bandeamento (no entanto, devido aos baixos coeficientes de difusão dos elementos substitucionais, provavelmente, a segregação continue presente). As amostras Tal Como Recebida, Austenitizada e Austenitizada e Revenida apresentaram mesma morfologia de corrosão sofrendo corrosão generalizada e na interface matriz/inclusão, enquanto que na amostra Esferoidizada houve ataque acentuado às interfaces matriz/inclusão e desaparecimento de riscos de lixa, semelhante a um polimento eletrolítico.

A determinação da R_p mostrou que a ordem decrescente de resistência à corrosão de acordo com a microestrutura foi: (Esferoidizada) > (Tal Como Recebido) > (Austenitizada e Austenitizada e Revenida). Tal fato pode ser explicado pela quantidade de interfaces presentes em cada estrutura, sendo que quanto menor a área de interfaces, maior o valor para resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aços ARBL, Ácido Sulfídrico (H_2S), Resistência à corrosão, Tratamento Térmico.

Abstract

Nowadays, with the increasing in consumption of fossil fuels in recent years, a demand for better quality materials to extract and transport them is required. However, the environment in which extraction and transport generally occurs is highly corrosive and therefore must be employed steels with improved properties. Despite these steels, high strength low alloy called, are ideal for such applications, they suffer corrosion in aqueous medium containing H₂S, causing equipment failure due to damage (fractures) by the presence of hydrogen.

Failures due to hydrogen begin with steel corrosion, responsible for the formation of atomic hydrogen, which diffuses through the crystalline structure of steel, becoming subsequently in hydrogen molecules, causing tensions in the material, taking it to fracture. For this reason, previous researches have studied the best techniques for determining the corrosion resistance of these steels and attempted to relate this property with possible failures. One technique aims at determining the polarization resistance parameter (R_p) which is inversely proportional to the corrosion rate of steel. In turn, this parameter varies with mechanical forming process, the chemical composition and the material final microstructure. However, there aren't many studies in the literature that relate the final microstructure of the steels with the values of the polarization resistance.

The objective of this study is to analyze the influence of different microstructures, obtained by heat treatments, on the corrosion resistance of the base metal (steel) a pipe API 5L X65, in an aqueous solutions containing chloride and sulfate.

A Steel Plate Pipe API 5L X65 was used to fabricate specimens. Some of these were heat treated (Austenitization, Austenitization and Tempering, Spheroidization) and the remainder was used As Received. Exams were made using an optical microscope to observe the microstructure of the specimens and examine the morphology of corrosion after polarization tests. Such assays were conducted using the A solution according to NACE TM0284-03 standard.

It was concluded that the material As Received showed visible banding, which shows the presence of segregation, while the other microstructures obtained by heat treatment showed no banding (however, due to low diffusion coefficients of the substitutional elements, segregation is still present). The specimens as received, Austenitized and Austenitized & Tempered showed the same morphology suffering general corrosion and corrosion in the interface matrix / inclusion, while in the Spheroidized specimen, the attack was pronounced in the interfaces matrix / inclusion and the grinding scratches disappeared, like an electrolytic polishing.

The determination of R_p showed that the decreasing order of corrosion resistance according microstructure was (Spheroidized) > (As Received) > (Austenitized & Tempered and Austenitized). This fact can be explained by the number of interfaces present in each structure, and the smaller the area of interfaces, the higher the resistance to corrosion.

Keywords: HSLA steels, hydrogen sulfide (H₂S), Corrosion Resistance, Heat Treatment.

Sumário

1. Introdução e Justificativa	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Aços ARBL.....	2
2.2. Aços microligados.....	2
2.2.1. Produção de aços microligados	5
2.2.2. Microestruturas típicas nos aços microligados.....	6
2.3. Principais modos de falhas em tubulações	6
2.3.1. Danos devido ao hidrogênio.....	7
2.3.1.1. Fragilização pelo hidrogênio – HE.....	7
2.3.1.2. Resistência à corrosão dos aços carbono.....	8
2.3.1.3. Influência da composição química-sobre a resistência à corrosão	8
2.3.1.4. Influência da microestrutura sobre a resistência à corrosão	13
2.3.1.5. Resistência de polarização	14
3. Objetivos	16
4. Materiais e Métodos.....	17
4.1. Materiais.....	17
4.2. Métodos.....	17
4.2.1. Exames Micrográficos.....	18
4.2.2. Ensaios de Polarização Linear.....	18
4.2.2. Morfologia da Corrosão	25
5. Resultados e Discussão	25
5.1. Exame microestutural.....	25
5.2. Medida da Resistência de Polarização	31
5.3. Morfologia da Corrosão	35
6. Conclusões	40
7. Sugestões para trabalho futuro	41
8. Referências Bibliográficas	42

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquematisação da evolução dos aços API-5L. FONTE: HILLENBRAND 2002 (11)	3
Figura 2 - Influência do teor de carbono e manganês na resistência ao trincamento por hidrogênio. FONTE: HULKA, 1985.	10
Figura 3 - Influência no teor de fósforo na segregação de aços ARBL produzidos por lingotamento contínuo. FONTE: HULKA, 1985.	10
Figura 4 - Influência do conteúdo de Cu, Cr e Ni na taxa de absorção de hidrogênio para aço ARBL. FONTE: HULKA, 1985.	12
Figura 5 - Representação do mecanismo de corrosão de acordo com o tempo.	14
Figura 6 - Ilustração mostrando as faces a serem submetidas aos ensaios de polarização linear, com área de 1cm^2 .	19
Figura 7 - Amostra com furo lateral para encaixe da haste metálica.	19
Figura 8 - Amostras lixadas e embutidas.	20
Figura 9 - Recipiente onde ocorre a primeira desaeração do eletrólito – Solução A.	22
Figura 10 - Painel de fluxômetros. Controle do fluxo de gás nitrogênio e outros durante a injeção nos eletrólitos.	22
Figura 11 - Aspecto do arranjo experimental utilizado durante a transferência do eletrólito para a célula, sua segunda desaeração e injeção de gás H_2S . (i) e (ii) Recipientes contendo NaOH (30%) por onde é expelido o excesso de H_2S injetado na célula eletroquímica (iii). O objetivo do hidróxido de sódio é promover a neutralização do ácido sulfídrico (H_2S), para que um mínimo volume de H_2S seja carregado pela exaustão da capela até o Lavador de Gases que fica no exterior do laboratório (LabH ₂ S).	23
Figura 12 - Célula eletroquímica conectada ao potenciostato.	24
Figura 13 - Esquema do arranjo experimental do Potenciostato utilizado para medida de Resistência de Polarização. FONTE: (ASTM G59- 97).	24
Figura 14 - Micrografia do aço no estado Tal Como Recebido obtidas por M.O. Nota-se estrutura bandada de ferrita e perlita. Aumento de 50 vezes.	26
Figura 15 - Micrografia do aço no estado Tal Como Recebido obtidas por M.O. Nota-se estrutura bandada de ferrita e perlita. Aumento de 100 vezes.	26
Figura 16 - Micrografias do aço no estado Austenitizado obtidas por M.O. Nota-se estrutura acicular, típica de martensita não revenida. Aumento de 100 vezes.	27
Figura 17 - Micrografias do aço no estado Austenitizado obtidas por M.O. Nota-se estrutura acicular, típica de martensita não revenida. Aumento de 200 vezes.	27
Figura 18 - Micrografias do aço no estado Austenitizado e Revenido obtidas por M.O. Nota-se estrutura de martensita revenida. Aumento de 100 vezes.	28
Figura 19 - Micrografias do aço no estado Austenitizado e Revenido obtidas por M.O. Nota-se estrutura de martensita revenida. Aumento de 200 vezes.	28
Figura 20 - Micrografias do aço, obtidas por M.O., na primeira tentativa de esferoidização. Nota-se algum esboroamento da perlita, comparativamente ao material sem tratamento (Figura 11). Aumento de 500 vezes.	29
Figura 21 - Micrografias do aço, obtidas por M.O., na primeira tentativa de esferoidização. Nota-se algum esboroamento da perlita, comparativamente ao material sem tratamento (Figura 11). Aumento de 1000 vezes.	29

Figura 22 - Micrografias do aço na segunda tentativa de esferoidização obtidas por M.O. Nota-se maior desintegração da cementita, gerando partícula esféricas, comparativamente ao tratamento anterior (Figura 17 e 18). Aumento de 500 vezes.	30
Figura 23 - Micrografias do aço na segunda tentativa de esferoidização obtidas por M.O. Nota-se maior desintegração da cementita, gerando partícula esféricas, comparativamente ao tratamento anterior (Figura 17 e 18). Aumento de 1000 vezes.	30
Figura 24 - Exemplo típico de curva de polarização linear. Neste caso, trata-se da amostra TR2-40 (Tal Como Recebido, 40 minutos de imersão).	31
Figura 25 - Valores de resistência de polarização (Rp) em função do tempo de imersão para os tratamentos térmicos realizados.	32
Figura 26 - Valores médios de resistência de polarização (Rp) em função do tempo de imersão para diferentes tratamentos térmicos. (Rp_média_E: Resistência de polarização média das amostras Esferoidizadas; Rp_média_TR: Resistência de polarização média das amostras Tal Como Recebidas; Rp_média_A: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas; Rp_média_A: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas e Revenidas).	33
Figura 27 - Comparação de valores médios de resistência de polarização (Rp) com seus respectivos desvios-padrão para diferentes tratamentos térmicos. (Rp_média_E: Resistência de polarização média das amostras Esferoidizadas; Rp_média_TR: Resistência de polarização média das amostras Tal Como Recebidas; Rp_média_A: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas; Rp_média_A: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas e Revenidas).	33
Figura 28 - Morfologia da corrosão de amostra Tal Como Recebida. Alta corrosão uniforme. Aumento 50X. M.O.	36
Figura 29 - Morfologia da corrosão de amostra Tal Como Recebida. Alta corrosão uniforme. Aumento 100X. M.O.	36
Figura 30 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada. Alta corrosão uniforme.	37
Figura 31 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada. Alta corrosão uniforme.	37
Figura 32 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada e Revenida. Alta corrosão uniforme. Aumento 50X. M.O.	38
Figura 33 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada e Revenida. Alta corrosão uniforme Aumento 100X. M.O.	38
Figura 34 - Morfologia da corrosão de amostra Esferoidizada. Alta corrosão uniforme. Aumento 50X. M.O.	39
Figura 35 - Morfologia da corrosão de amostra Esferoidizada. Alta corrosão uniforme. Aumento 100X. M.O.	39

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química para tubos de especificação PSL2. Modificado. (API, 2008)....	4
Tabela 2 - Composição química da placa de aço utilizada. Valores em porcentagem em massa.	17
Tabela 3 - Tratamentos térmicos realizados antes dos ensaios de corrosão.	18
Tabela 4 - Composição da Solução A da norma NACE TM0284-03.	21

Lista de Abreviaturas e Siglas

API: American Petroleum Institute

ARBL: Alta Resistência Baixa Liga

CE: Carbono Equivalente

E: Potencial

E_{corr} : Potencial de corrosão

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

H_2S : Sulfeto de Hidrogênio

HE: Hydrogen Embrittlement (fragilização por hidrogênio)

HIC: Hydrogen Induced Cracking (trincamento induzido por hidrogênio)

HSLA: High Strength Low Alloy

i : densidade de corrente

I_{corr} : corrente de corrosão

ksi: 1000 psi (libras por polegada quadrada; equivale a 9,895 Mpa aproximadamente)

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

M.O.: Microscópio Óptico

MPa: Megapascal

NACE: National Association of Corrosion Engineers

PSL: Product Specification Level

R_p : Resistência de Polarização

SOHIC: Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking

SSC: Sulfide Stress Cracking

SSCC: Sulfide Stress Corrosion Cracking (trincamento por corrosão sob tensão associada a sulfet

1. Introdução e Justificativa

A cada ano que passa a demanda mundial e a exigência na qualidade de tubos empregados na construção de dutos aumenta. Um dos grandes mercados destes tubos é o ramo petrolífero, onde estes são utilizados para o transporte de longas distâncias do petróleo e seus derivados em condições ambientais severas. Em 2011, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,65 trilhão de barris, após um aumento de 1,88% em relação a 2010, e o volume produzido no mundo também aumentou, 1,33%, passando de 82,5 milhões de barris/dia para 83,6 milhões de barris/dia no mesmo período (1). Além do aumento da produção e da demanda de consumo de petróleo e derivados, o crescimento da malha dutoviária no país é motivado também pelo envelhecimento e a necessidade de substituições das linhas instaladas. Atualmente, estima-se que 40% das linhas em operação no Brasil já tenham ultrapassado sua vida de projeto, de 20 anos (2). Desse modo, o objetivo de aumentar o grau de confiabilidade de operação dos dutos, aumentar a vida útil da malha instalada e minimizar os riscos de vazamento pode ser atingido repondo os dutos antigos por novos.

Para transportar óleo e gás natural são utilizados os aços chamados de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), este tipo é escolhido porque são aços que possuem uma boa resistência e uma boa tenacidade a baixas temperaturas. Os microligantes conferem um alto limite de escoamento ao material, sendo assim, o tubo feito de aço ARBL pode transportar fluidos com pressões elevadas; outro aspecto importante é que o tubo pode ter sua espessura diminuída em relação a um outro tipo de aço, o que faz com que a indústria economize material, transporte, processos de soldagem e instalação. Um exemplo disso foi a construção do Gasoduto Brasil-Bolívia. No Trecho Norte do gasoduto o material escolhido foi o API 5L X70 com diâmetro DN 32'' e extensão no lado boliviano de 557 km e do lado brasileiro 1264 km; no Trecho Sul foram utilizados tubos API 5L X65 e API 5L X70, com diâmetros 24, 20, 18 e 16'', com extensão total de 1190 km; no trecho de interligação foi utilizado tubo API 5L X65 com diâmetro DN 24'' com uma extensão de 153 km.

Qualquer falha que ocorra num duto que transporta petróleo e/ou derivados pode causar sérios problemas ambientais, além da perda financeira. Um grande problema dos aços microligados é que eles são corroídos em meio aquoso e, na presença de H_2S , podem sofrer danos (fratura) devido ao hidrogênio.

O presente trabalho aborda a influência da microestrutura sobre a resistência à corrosão de amostras retiradas de um tubo API 5L X65 na presença de meio aquoso contendo cloreto e sulfeto.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Aços ARBL

Aços ARBL (Alta Resistência Baixa Liga), conhecidos também como aços microligados têm como característica baixos teores de carbono e baixos teores de elementos de liga, como o vanádio (V), titânio (Ti), nióbio (Nb).

O surgimento destes aços foi a soma de fatores econômicos e tecnológicos. Em 1936 começou a se introduzir pequenas quantidades de nióbio com a finalidade de endurecer aços ferríticos-perlíticos, porém naquela época tal elemento de liga era muito caro e não existia forte demanda por tal tipo de aço. Contudo, a redução do preço do nióbio no final da década de 50 juntamente com a crescente demanda de um material que tivesse maior resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade em aços para tubulações levaram a um ressurgimento do interesse pelo desenvolvimento de aços microligados.(4)

2.2. Aços microligados

Na indústria do petróleo os tubos geralmente são classificados segundo a API (*American Petroleum Institute*) em função da sua aplicação e sua resistência mecânica. Os aços utilizados na fabricação de tubos para linhas de transmissão seguem a classificação API-5L *Specification for linepipe steel* (8), abrangendo “tubos adequados para transporte de gás, água e óleo para as indústrias de petróleo e gás natural”. (9)

Os aços API começaram a ser desenvolvidos na década de 1950 e, no ano de 1959, foi desenvolvido o primeiro aço de alta resistência e baixa liga para tubo API X-56, que tinha como principais elementos de liga o carbono e o manganês. Tal produto tinha como propriedades: baixa resistência à fratura e soldabilidade restrita. Com o incremento de elementos como Nióbio, Titânio e Vanádio, associados a quantidades menores de Carbono propiciou-se uma melhor soldabilidade e tenacidade. (10)

Antes da década de 70, os aços microligados eram produzidos por laminação a quente, seguido de normalização, processo este utilizado na fabricação de aços API até o grau X60. Com o passar dos anos, na década de 70, o aço API de grau X70 foi empregado pela primeira vez na Alemanha na construção de tubulações para transporte de gás. O desenvolvimento do processo de laminação controlada e conformação termomecânica foram fundamentais para que isso ocorresse (5,6).

O material utilizado no presente trabalho consiste numa placa para produção de tubos API 5L X65, o qual começou a ser produzido no fim da década de 1970. Tal aço pode ser produzido por técnicas diferentes como: laminação controlada seguida de normalização, laminação termomecânica controlada, resfriamento acelerado após a laminação e tratamento de têmpera e revenimento após laminação. (10)

Por motivos econômicos a demanda por estes tipos de aços vem crescendo, desse modo houve uma evolução na tecnologia empregada, como se pode verificar na Figura 1.

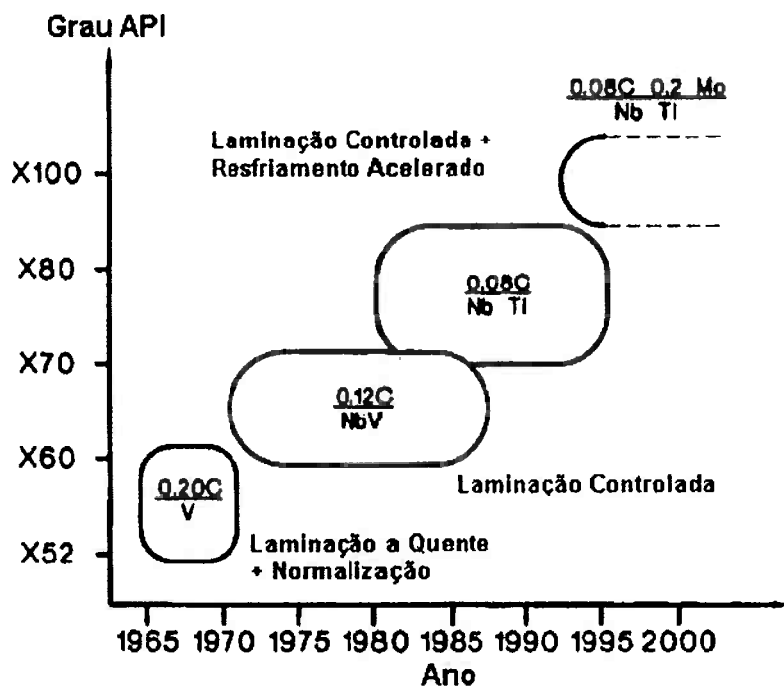


Figura 1 - Esquematização da evolução dos aços API-5L. FONTE: HILLENBRAND 2002 (11)

As normas API classificam os tubos (gasodutos e oleodutos) a partir do valor de limite mínimo de escoamento medido em ksi, medida imperial inglesa ($1000 \text{ lb/in}^2 = \text{ksi}$), apresentado com dois dígitos. Por exemplo: API X80 (limite mínimo de escoamento deste aço é 80 ksi). Segundo a norma API 5L as tubulações têm três tipos de designação: A e B (menores limites de escoamento) ou X (maiores limites de escoamento).

A quantidade de carbono equivalente, CE, é um parâmetro empírico que pode ser traduzido como a capacidade do aço endurecer-se dependendo da sua composição química.

Para teores de carbono maiores do que 0,12%, o CE é calculado pela equação 1, conhecida também como (IIW, International Institute of Welding). (API 5L, 2008).

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15} \quad \text{Equação 1}$$

Quando o teor de carbono é menor ou igual a 0,12%, o cálculo do carbono equivalente é realizado pela equação 2, conhecida também como Parameter of crack measurement (Pcm). (API 5L, 2008).

$$CE_{Pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Equação 2}$$

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas para tubos de especificação PSL2.

Tabela 1 - Composição química para tubos de especificação PSL2. Modificado. (API, 2008)

	Porcentagem mássica, % máxima									Carbono equivalente ^a	
Grau & Classe	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	Outros	CE _{IIW}	CE _{Pcm}
Sem costura e com costura											
BR	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	c	c	0,04	e	0,43	0,25
X42R	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	0,06	0,05	0,04	e	0,43	0,25
BN	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	c	c	0,04	e	0,43	0,25
X42N	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	0,06	0,05	0,04	e	0,43	0,25
X46N	0,24	0,40	1,40	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	d, e	0,43	0,25
X52N	0,24	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10	0,05	0,04	d, e	0,43	0,25
X56N	0,24	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10 ^f	0,05	0,04	d, e	0,43	0,25
X60N	0,24 ^f	0,45 ^f	1,40 ^f	0,025	0,015	0,10 ^f	0,05 ^f	0,04 ^f	g, h	como acordado	
BQ, X42Q, X46Q	0,18	0,45	1,40	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e	0,43	0,25
X52Q	0,18	0,45	1,50	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e	0,43	0,25
X56Q	0,18	0,45	1,50	0,025	0,015	0,07	0,05	0,04	d, e	0,43	0,25
X60Q, X65Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	g	g	g	H	0,43	0,25
X70Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,80 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25
X80Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,90 ^f	0,025	0,015	g	g	g	i, j	como acordado	
Com costura											
BM, X42M, X46M	0,22	0,45	1,20	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e	0,43	0,25
X52M, X56M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	d	d	d	e	0,43	0,25
X60M, X65	0,12 ^f	0,45 ^f	1,60 ^f	0,025	0,015	d	d	d	h	0,43	0,25
X70M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25
X80M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,85 ^f	0,025	0,015	g	g	g	i	0,43 ^f	0,25
X90M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	g	g	g	i		0,25
X100M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	g	g	g	i, j		0,25
X120M	0,10	0,55 ^f	2,10 ^f	0,020	0,010	g	g	g	i, j		0,25

Tabela 1 - Composição química para tubos de especificação PSL2. Modificado. (API, 2008)
(continuação)

- a. Baseado em análise de produto. Para tubo sem costura com $t > 20,0$ mm, o limite de carbono equivalente deve ser o acordado. O limite de CE_{IIW} é válido para frações mássicas de carbono maiores que 0,12% e o limite de CE_{pcm} é válido para frações mássicas menores ou iguais a 0,12%.
- b. Para cada redução de 0,01% abaixo do teor máximo de carbono, é permitido um incremento de 0,05% acima do teor máximo de manganês, até um máximo de 1,65% para graus B até X52; até um máximo de 1,75% para graus superiores a X52 até X70; até um máximo de 2,00% para grau X70 até X80; e até um máximo de 2,20% para X80 ou maiores.
- c. A menos que seja acordado, a soma da porcentagem de Nióbio e Vanádio deve ser menor ou igual a 0,06%.
- d. A soma da concentração de Nióbio, Vanádio e Titânio deve ser menor ou igual a 0,15%.
- e. A menos que seja acordado, um teor máximo de Cobre de 0,50%, 0,30% de Níquel, 0,30% de Cromo e 0,15% de Molibdênio é permitido.
- f. A menos que seja acordado.
- g. A menos que seja acordado, a soma da concentração de Nióbio, Vanádio e Titânio deve ser menor ou igual a 0,15%.
- h. A menos que seja acordado, um teor máximo de Cobre de 0,50%, 0,50% de Níquel, 0,50% de Cromo e 0,50% de Molibdênio é permitido.
- i. A menos que seja acordado, um teor máximo de Cobre de 0,50%, 1% de Níquel, 0,50% de Cromo e 0,50% de Molibdênio é permitido.
- j. Teor 0,004%

2.2.1. Produção de aços microligados

Antes da década de 1970, os aços ARBL (graus API X52 e API X60) eram produzidos pelo processo de laminação a quente, seguido de normalização. Para isso era preciso um bom plano metalúrgico para que não houvesse a formação de bandas altamente segregadas (o fósforo e o manganês são elementos cruciais) que promovem redução na resistência à fragilização por hidrogênio (33).

Nos anos 1970 foi introduzido o tratamento termomecânico no processo de fabricação de aços ARBL, que juntamente com os processos de laminação a quente e normalização possibilitaram o desenvolvimento de aços de grau até API X70, com a adição de microligantes como nióbio e vanádio e menor teor de carbono (34). Alguns anos depois o tratamento termomecânico com subsequente resfriamento acelerado permitiu a produção de aços mais resistentes, como o de grau API X80.

Recentemente, adições de molibdênio, cobre e níquel associadas a tratamentos termomecânicos com resfriamento acelerado modificados viabilizaram o aumento da resistência e o desenvolvimento de aços para tubos API X100 e API X120, como mostra a Figura 1.

2.2.2. Microestruturas típicas nos aços microligados

Novas microestruturas foram surgindo a medida que a produção de chapas para tubos foi evoluindo. O avanço no processo de laminação, a utilização de resfriamento acelerado e a mudança na composição química permitiram tal desenvolvimento (10).

A microestrutura ferrítica-perlítica é característica em aços ARBL cujas taxas de resfriamento são de aproximadamente 1°C/s (10).

Outros microconstituintes como bainita granular, perlita, bainita, martensita e microconstituente Austenita-Martensita são encontrados em aços API (37).

2.3. Principais modos de falhas em tubulações

Por transportar um tipo de produto valioso e potencialmente danoso ao meio ambiente, falhas não podem ocorrer com dutos que transportam petróleo e derivados. Defeitos como trincas são alarmantes, pois podem ter várias causas de origem e ocasionar problemas de grandes proporções. Para que não ocorram tais inconvenientes, normalmente os dutos passam por um teste hidrostático antes de serem postos em operação. Esse teste consiste em, no caso de gasodutos, utilizar no mínimo uma pressão 1,25 vezes maior que a pressão máxima de operação. Tal tipo de avaliação é eficaz na localização de trincas longitudinais porque estes defeitos tendem a surgir com a pressurização.

Foi constatado que as trincas não passantes orientadas longitudinalmente são o principal motivo de falha em tubulações (12,13). Elas se formam preferencialmente nas descontinuidades presentes no metal base ou no metal de solda antes da operação da linha, ou durante sua construção e funcionamento.

No processo de fabricação do aço podem ocorrer descontinuidades como marcas de laminação, dupla-laminação, defeitos superficiais, etc. Na soldagem, os defeitos presentes são ligados ao processo de produção, são eles: porosidade, falta de penetração, reforço excessivo do cordão de solda, etc. Na construção ou na operação da linha, as descontinuidades mais comuns são ocasionadas por fenômenos físicos: amassamentos (mossas), cavas, desalinhamento e ovalização; fenômenos químicos: corrosão, trincas induzidas por hidrogênio, etc. e fenômenos químicos e físicos como corrosão sob tensão (12, 14, 15, 16).

As principais causas de falhas de dutos são fatores externos (ações de terceiros) e corrosão (17). Uma pesquisa feita pela Comissão Européia que avaliou as causas de falhas de oleodutos apontou que a corrosão é a causa principal de falhas naquele continente, seguido das ações de terceiros e por falhas em consequência dos defeitos do material ou instalação da linha.

2.3.1. Danos devido ao hidrogênio

A corrosão em meio aquoso dos aços de alta resistência e baixa liga, na presença de H_2S , faz com que danos devido ao hidrogênio sejam susceptíveis, e este tipo de falha na indústria de óleo e gás ocorre em mais que 25% dos casos (19).

Os danos causados pelo hidrogênio são súbitos e por isso são altamente perigosos e destrutivos. E como altos teores de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) são encontrados nas jazidas de gás e petróleo deve-se tomar o máximo de precaução já que, quando estão em solução aquosa, tais gases formam soluções altamente corrosivas (20, 21).

As interações do metal base com o hidrogênio podem resultar na formação de soluções sólidas, hidrogênio molecular, produtos gasosos e hidretos. O tipo de dano causado está ligado diretamente com o tipo de interação que ocorre.

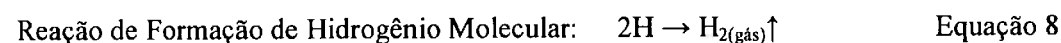
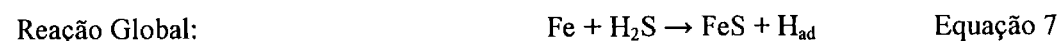
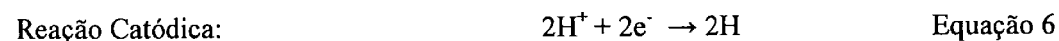
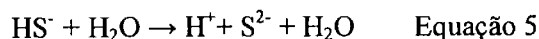
Os danos causados pelo hidrogênio podem ser divididos em 4 tipos:

- Fragilização por Hidrogênio (Hydrogen Embrittlement – **HE**)
- Fratura induzida pelo Hidrogênio (Hydrogen Blistering ou Hydrogen Induced Cracking – **HIC**)
- Corrosão sob Tensão na Presença de Sulfeto (Sulfide Stress Corrosion Cracking ou Sulfide Stress Cracking – **SSC**)
- Trinca Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Crack – **SOHIC**)

2.3.1.1. Fragilização pelo hidrogênio – HE

O fenômeno da fragilização pode ser definido como a redução da habilidade do metal absorver energia durante a fratura ou a diminuição da ductilidade devido às interações entre o hidrogênio atômico e a estrutura atômica do material. Sendo assim, o metal acaba por sofrer fratura antes de conseguir deformar-se.

Ambientes ácidos contendo H_2S promovem a corrosão do aço, fazendo com que o hidrogênio seja absorvido para dentro do metal como mostram as equações 3, 4, 5, 6, 7 e 8:



Os íons H^+ presentes no eletrólito sofrem processos de redução (Reação Catódica) ao se combinarem com os elétrons que o metal libera, gerando assim hidrogênio atômico na superfície do material. Muitos desses átomos formados podem se combinar (Equação 8) e formar

moléculas inofensivas para o metal, porém, quando existem certas substâncias químicas, tais como o enxofre ou fósforo, chamados também de venenos catódicos, a formação de hidrogênio molecular é prejudicada, fazendo com que o metal absorva mais hidrogênio atômico (27).

2.3.1.2. Resistência à corrosão dos aços carbono

Apesar da resistência à corrosão relativamente baixa, os aços carbono são utilizados em larga escala, com aplicações na indústria marítima, usinas nucleares, transporte, processos químicos, produção e refino de petróleo, mineração, etc (38).

Os aços carbono contêm menos que 2% em peso de adições de elementos de liga. Por ser baixo, tal valor geralmente não gera grandes diferenças no comportamento da corrosão. Uma exceção é o aço patinável, que com pequenas adições de cobre, cromo, níquel e fósforo apresenta significativa redução na taxa de corrosão em certos ambientes (38).

Por não possuírem grandes quantidades de elementos ligantes, não existem grandes diferenças de taxa de corrosão para aços de graus distintos. Entretanto, adições de elementos de liga podem mudar a taxa de corrosão para aços carbono. Os elementos mais benéficos são o cobre, níquel, silício, cromo e fósforo. O melhor exemplo é o cobre, que com adições de 0,01-0,05%, diminuem a taxa de corrosão de duas a três vezes. Adições de tais elementos quando combinados geralmente são mais efetivos do que a adição de um só elemento, embora os efeitos não sejam aditivos (38).

2.3.1.3. Influência da composição química-sobre a resistência à corrosão

A resistência à corrosão é um parâmetro importante quando se trata de um material para confecção de gasodutos e oleodutos, já que estes são requeridos em ambientes altamente corrosivos.

Sabe-se que a composição química do material influencia a resistência à corrosão, sendo que os elementos de liga têm funções determinantes na microestrutura e nas propriedades dos aços. Nota-se a sua influência através de efeitos em solução sólida, mas principalmente dos seus efeitos como precipitados. Neste tópico serão abordados os elementos presentes em aços da classe API que influenciam a resistência à corrosão.

Carbono

O Carbono (C) pode ser considerado o elemento utilizado com melhor custo/benefício com a finalidade de se aumentar a resistência mecânica.

Porém, no caso de aços para tubos API, este deve ser utilizado em quantidades pequenas para se obter boa soldabilidade (restringindo a susceptibilidade à trinca a frio na zona termicamente afetada), melhor tenacidade e ductilidade.

Aços ARBL com baixos teores de carbono são um pré-requisito para evitar falhas que têm origem na recombinação do hidrogênio atômico para H_2 em inclusões alongadas, e sua seguinte propagação em fases duras, como a perlita e cementita, da microestrutura. Baixos teores de carbono também evitam a formação de estruturas bandeadas, já que qualquer enriquecimento interdendrítico de elementos ligantes durante a solidificação é reduzido. Contudo, foram encontradas fraturas na zona termicamente afetada de aços com teores extremamente baixos de carbono ($<0,01\%$) quando estes eram expostos a meios contendo H_2S (28,29).

Portanto, a quantidade ideal sugerida é de aproximadamente $0,03\%$ C para garantir que o material não sofra fragilização por hidrogênio e sua resistência à corrosão seja satisfatória.

Manganês

O manganês (Mn), assim como o carbono, confere maior resistência mecânica ao aço. Tal elemento é usualmente empregado nos aços ARBL para fabricação de dutos. Com o passar dos anos o carbono vem sendo substituído pelo manganês, pois uma relação alta de Mn/C garante uma melhor tenacidade para uma mesma resistência. Todavia, é aconselhável limitar o teor de Mn a $1,2\%$, pois assim a resistência ao trincamento por hidrogênio é aumentada. Valores acima de $1,2\%$ de Mn possibilitam a formação de fases duras na microestrutura, especialmente nas bandas de segregação, que acentuam a união (formação de degrau) de trincas por hidrogênio (30).

A Figura 2 mostra que aços com $0,03\%$ C suportam valores de manganês até $1,70\%$ mantendo a resistência à fragilização por hidrogênio.

Atualmente as microestruturas ferríticas-perlíticas estão sendo substituídas por estruturas ferrítico-bainíticas com a finalidade de melhorar a resistência à fragilização pelo hidrogênio. O manganês é um elemento que ocasiona tal mudança. Caso o teor de manganês seja de $1,40\%$, a microestrutura é ferrítica-perlítica, caso seja $1,60\%$ a microestrutura se torna ferrita-perlita-bainita, e caso o teor seja $1,80\%$ a microestrutura se torna ferrítica-bainítica (31,32).

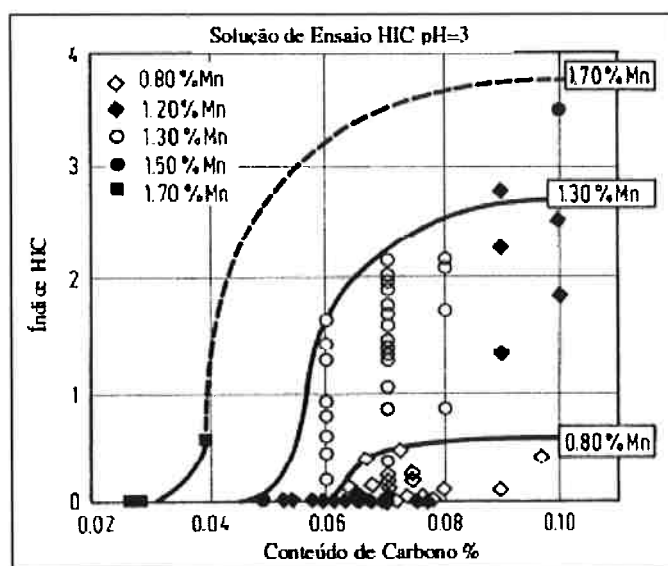


Figura 2 - Influência do teor de carbono e manganês na resistência ao trincamento por hidrogênio. FONTE: HULKA, 1985.

Fósforo

O fósforo (P) faz com que o limite de resistência à tração seja aumentado, aumenta a dureza do material, diminui a ductilidade e soldabilidade além de favorecer a corrosão. Como a solubilidade do fósforo na ferrita é alta, tal fato gera o endurecimento e o aumento no tamanho de grão do material, o que origina a “fragilidade a frio” e quando o teor de fósforo ultrapassa certos patamares, o material se torna quebradiço.

O surgimento de fases duras é promovido pela segregação e a quantidade de fósforo influencia o grau de segregação em aços produzidos por lingotamento contínuo como mostra a Figura 3. Portanto, o teor de P não deve ultrapassar 0,015%, pois desta forma garante-se melhor resistência à fragilização por hidrogênio (28).

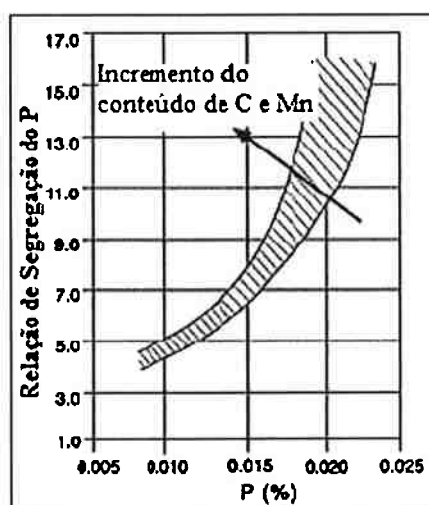


Figura 3 - Influência no teor de fósforo na segregação de aços ARBL produzidos por lingotamento contínuo. FONTE: HULKA, 1985.

Enxofre

O enxofre (S) é um elemento que não se deseja ter na composição química do aço para tubulação. Este reduz a soldabilidade e a ductibilidade do material. Valores entre 0,005% e 0,010% são comumente encontrados já que tais valores, no processo de fabricação padrão do aço, asseguram o alongamento requerido e alta energia Charpy, que é necessária para resistência à propagação de trinca em fratura dúctil, por exemplo, nos gasodutos (28).

Quando o material é utilizado em condições de serviço ácido (sour service) é necessário manter o teor de enxofre abaixo de 0,005%, além de tomar medidas como reduzir o teor de fósforo, controlar as inclusões para melhorar a resistência a trinca induzida por hidrogênio. Tais trincas são iniciadas pela recombinação do hidrogênio atômico em locais onde existem inclusões, provocando um aumento de pressão local.

Silício

O silício (Si) é comumente utilizado como desoxidante do aço, aumentando sensivelmente a resistência mecânica (limite de escoamento) e a resistência à corrosão sob tensão, já que modifica o formato das inclusões de formato alongado para pequenos glóbulos.

Alumínio

O alumínio (Al), assim como o silício, tem a função de remover oxigênio do aço líquido. Tal elemento eleva a dureza do material. E o alumínio que permanece no aço após a solidificação, se não estiver em formato de alumina, formou nitreto de alumínio, que é um refinador de grão.

Cobre, Níquel, Cromo e Molibdênio

Adições de cobre (Cu) de até 0,35% evitam a entrada de hidrogênio no aço, devido à sua forte afinidade com o elemento enxofre (S), aumentando a resistência à corrosão atmosférica. Além disso, tal elemento melhora a resistência à trincamento (sour cracking) para ambientes com $\text{pH} > 4,5$, pois a presença de Cu, através da formação de produtos com S, impedem a absorção do hidrogênio atômico (40).

Adições de níquel (Ni) provocam mudanças estruturais no material, melhorando a ductilidade, resistência mecânica a quente, soldabilidade. Além disso, aumenta a resistência à corrosão (28).

O cromo (Cr) aumenta a resistência mecânica à abrasão e a resistência à corrosão. Além disso, apresenta um efeito semelhante ao mencionado para o Cu, evitando a absorção de hidrogênio atômico (40).

O molibdênio (Mo) aumenta a temperabilidade do material, fazendo com que se forme menos perlita, facilitando a formação de ilhas de martensita a partir da austenita retida na matriz de ferrita (31).

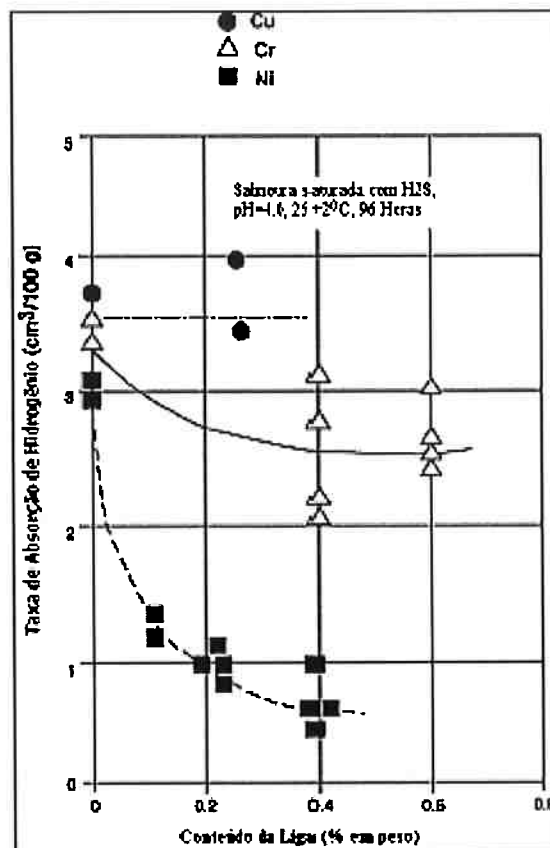


Figura 4 - Influência do conteúdo de Cu, Cr e Ni na taxa de absorção de hidrogênio para aço ARBL. FONTE: HULKA, 1985.

A adição de elementos de liga como Ni, Cr e Cu em condições em que o pH é baixo (pH=4), têm como efeito a diminuição da taxa de absorção de hidrogênio e a diminuição da taxa de corrosão como se pode verificar na Figura 4, e por isso são adicionados a aços utilizados para resistir a ambientes com H₂S (28).

Nióbio, Titânio e Vanádio

A adição de nióbio (Nb) refina o grão, melhorando a resistência mecânica e a tenacidade do material.

A adição de titânio (Ti) aumenta o limite de resistência à tração, a temperabilidade e a resistência ao desgaste.

A adição de vanádio (V) gera, em certos teores, aumento no limite de resistência à tração, temperabilidade e resistência ao desgaste, tais efeitos são promovidos pelo endurecimento por precipitação, e para aços ARBL o mecanismo de endurecimento envolve a precipitação de nitreto de vanádio na matriz ferrítica (41). Para aços contendo vanádio a resistência à corrosão em ambientes ácidos é maior (42).

2.3.1.4. Influência da microestrutura sobre a resistência à corrosão

No trabalho de HER-HSIUNG et al. foi utilizado aço baixo carbono ASTM-A516 (grau 70) como metal base, sendo que a estrutura apresentada era de ferrita/perlita. Como o objetivo do trabalho era de avaliar o comportamento eletroquímico de uma simulação da zona termicamente afetada em solução contendo H_2S , foi feito um tratamento térmico para representar tal zona. Após a simulação foi verificado que a microestrutura obtida era de ferrita de Widmanstätten e perlita. Para a produção do eletrólito foi utilizada a norma NACE TM-01-77, cuja composição é igual à solução A da NACE TM0284-03, o eletrólito também foi desaerado com nitrogênio e depois foi injetado H_2S .

De acordo com Uhlig e Revie, a cementita atua como catodo em relação à ferrita em solução ácida. Assim, a reação anódica que ocorre na fase ferrítica da perlita é: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$. A reação catódica que ocorre na cementita é: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Foi notada a formação de um filme contendo enxofre (S) que era depositado preferencialmente na região perlítica, e foi identificado como sulfeto de ferro (FeS) por meio de uma análise de difração de Raio-X (Huang 1994 apud. Her-Hsiung et al. 1995).

Com a dissolução progressiva do Fe proveniente da ferrita da região da perlita, as cementitas que se encontram entre ferritas lamelares são arrancadas, tornando mais fácil a corrosão, como mostra a Figura 5.

Ou seja, se existisse maior volume de ferrita de Widmanstätten em relação à ferrita presente na região da perlita, a dissolução do Fe ocorreria mais naquela região (ferrita de Widmanstätten). Assim, as cementitas que estão entre ferritas lamelares não seriam arrancadas tão facilmente, já que os entalhes causados pela dissolução do Fe na ferrita da região perlítica seriam menores. E quando as cementitas não são arrancadas, há uma diminuição na corrosão.

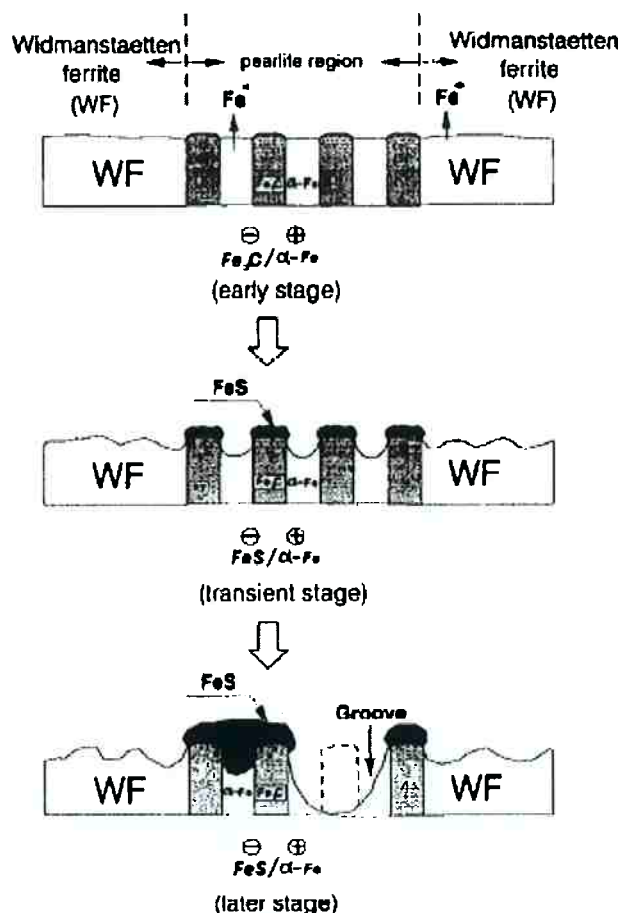


Figura 5 - Representação do mecanismo de corrosão de acordo com o tempo.

Pôde-se concluir, do trabalho de HER-HSIUNG et al., que quanto maior a fração volumétrica de ferrita de Widmanstättén, maior a resistência à corrosão.

2.3.1.5. Resistência de polarização

A R_p corresponde a tangente à curva de polarização quando o valor da sobretensão é nulo. A resistência de polarização linear de um dado material se refere à resistência à corrosão deste exposto a um eletrólito conhecido, ou seja, quanto menor for o valor de R_p , menor resistência este apresentará e consequentemente a velocidade de corrosão será maior. É necessário lembrar que tal técnica tem a corrosão uniforme como pressuposto, não fornecendo informações relevantes em relação à corrosão localizada.

A resistência de polarização de um eletrodo que sofre corrosão é definida pela Equação 9, esta equivale à derivada da equação de Wagner e Traud (Equação 10) em relação à sobretensão, quando esta é nula.

$$R_p \cong \left(\frac{d\Delta E}{di} \right) \Big|_{E=E_{corr}} \quad \text{Equação 9}$$

$$i = i_{corr} \left[10^{\left(\frac{E-E_{corr}}{b_a.Fe} \right)} - 10^{\left(\frac{E-E_{corr}}{b_c.H} \right)} \right] \quad \text{Equação 10}$$

Para pequenas diferenças de potencial de E_{corr} , dE , a densidade de corrente medida será pequena também, e pode ser considerada como di . Substituindo na Equação 10 (23):

$$di = 2.303 i_{corr} dE \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right) \quad \text{Equação 11}$$

Rearranjando a Equação 11, a Equação de Stern-Geary é gerada:

$$i_{corr} = \frac{b_a |b_c|}{(b_a + |b_c|) 2.3 R_p} \quad \text{Equação 12}$$

Tal expressão mostra que a taxa de corrosão pode ser determinada por uma pequena polarização a partir do potencial de corrosão, diferentemente da extrapolação de Tafel que necessita de grandes variações de potencial a partir do potencial de corrosão (23).

A unidade de resistência de polarização pode ser dada em Ohm.cm^2 , a corrente de corrosão em A.cm^{-2} e os declives b_a e b_c (declives de Tafel da reação anódica e catódica, respectivamente) em V/década .

Diante do exposto anteriormente, percebe-se que a relação entre microestrutura dos aços alta resistência baixa liga e sua resistência à corrosão em meio contendo sulfeto, não está esclarecida na literatura especializada. Isso justifica a presente pesquisa (na forma de Trabalho de Formatura).

3. Objetivos

Analisar a influência de diferentes microestruturas, obtidas através de tratamentos térmicos, sobre a resistência à corrosão do metal base (aço) de um tubo API 5L X65, em meio aquoso contendo cloreto e sulfeto.

4. Materiais e Métodos

Este capítulo contém informações sobre os materiais e os procedimentos experimentais utilizados com a finalidade de se comparar a resistência à corrosão do aço para tubos API 5L X65, com diferentes microestruturas, em meio contendo sulfeto (injeção de gás H_2S). Ensaios eletroquímicos (método da polarização linear) foram empregados para a determinação do parâmetro R_p (resistência de polarização), o qual é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do material metálico.

4.1. Materiais

No presente trabalho foram utilizadas amostras de chapa grossa de um aço destinado à conformação de tubo API 5L-X65, que tem como finalidade a condução de gás natural.

A composição química da placa utilizada é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da placa de aço utilizada. Valores em porcentagem em massa.¹

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Al	Cu	V+Nb+Ti
0,100	1,510	0,019	0,001	0,230	0,015	0,020	0,044	0,010	0,116

O eletrólito utilizado foi a solução A (ácido acético contendo cloreto de sódio) da norma NACE TM0284. As amostras foram submetidas a ensaios de polarização (Polarização Linear para determinação da Resistência de Polarização – R_p).

4.2. Métodos

O primeiro passo foi cortar pedaços da chapa de aço para confecção de tubos API 5L X65 para realizar tratamentos térmicos com tais materiais e posteriormente produzir corpos de prova com estes.

Os tratamentos térmicos realizados estão apresentados na Tabela 3. Estes foram realizados em um forno tubular a vácuo disponível no PMT para evitar possível descarbonetação do aço. O forno é um forno do tipo mufla, da marca Brasimet do Laboratório de Transformação de Fases do PMT-EPUSP.

¹ A análise química foi realizada nas dependências da empresa Tenaris Confab, através do contato com o Eng. Rodrigo Inglez.

Tabela 3 - Tratamentos térmicos realizados antes dos ensaios de corrosão.

Tipos de Amostras	Temperatura de Austenitização (°C)	Tempo de Homogeneização (min)	Temperatura de Revenimento (°C)	Tempo de Revenimento (min)	Temperatura de Esferoidização (°C)	Tempo de Esferoidização (min)
TR	-	-	-	-	-	-
A	1200	20	-	-	-	-
AR	1200	20	600	60	-	-
E	1200	20	-	-	600	360 + 360

TR: Tal como Recebido; A: Austenitizado; AR: Austenitizado e Revenido; E: Esferoidizado.

Após cada tratamento térmico foi cortado um pedaço do metal para ser examinado em Microscópio Óptico com a finalidade de confirmar que o procedimento foi realizado com sucesso, ou seja, a microestrutura do aço foi alterada.

4.2.1. Exames Micrográficos

Foram confeccionados corpos de prova provenientes do pedaço da chapa, com o objetivo de que a área exposta do metal base fosse de aproximadamente 1 cm² como mostra a Figura 6. Para tanto, foi feito um lixamento da granulometria 100, 220, 320, 400 e 600 em todas as faces de modo a retirar as imperfeições superficiais. Depois de lixadas, as amostras foram embutidas na seção transversal (Figura 8), identificadas com códigos (TR (tal como recebido), A (austenitizado), AR (austenitizado e revenido) e E (esferoidizado)). Em seguida foram polidas utilizando-se suspensão de diamante para polimento (MetaDi da marca Buehler) de 6µm, 3µm e 1µm. Após serem polidas, utilizou-se o reagente metalográfico Nital 2% nas superfícies das amostras por volta de 10 segundos, estas foram lavadas e secas, logo após tal procedimento foram feitos os exames micrográficos.

4.2.2. Ensaios de Polarização Linear

Após os procedimentos citados acima (item 4.2.1) foram feitos furos de rosca na baquelite para se obter contato elétrico entre o potenciostato e os corpos de prova por meio de uma haste metálica com a ponta com formato de rosca (Figura 7). Feito isso, o corpo de prova juntamente com a haste metálica era instalado num suporte de vidro que se encaixava na célula eletroquímica para iniciar os ensaios de polarização linear.

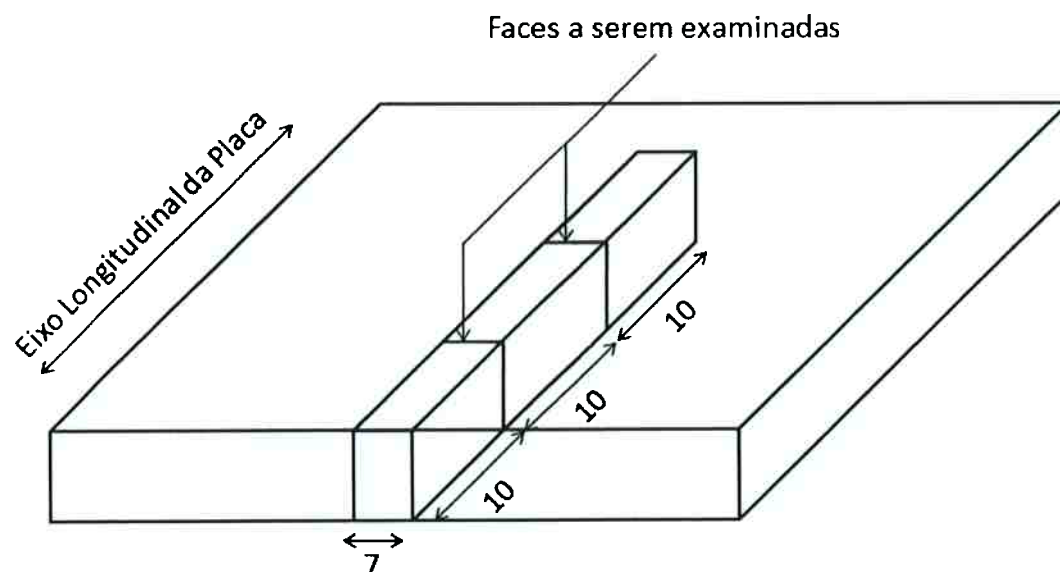


Figura 6 - Ilustração mostrando as faces a serem submetidas aos ensaios de polarização linear, com área de 1cm^2 .

Amostra com Furo Lateral

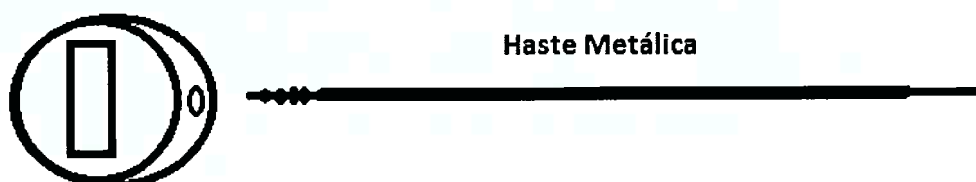


Figura 7 - Amostra com furo lateral para encaixe da haste metálica.



Figura 8 - Amostras lixadas e embutidas.

Foi utilizado um eletrólito composto por 5% NaCl (cloreto de sódio) e 0,5% CH₃COOH (ácido acético) em água destilada que é correspondente à solução A da norma NACE TM0284-2003. As caracterizações microestruturais foram feitas utilizando-se microscópio óptico.

Dentre os métodos para avaliar a resistência à corrosão foi utilizada a Polarização Linear para se medir a Resistência de Polarização (Rp). Nesse método são obtidos dados de densidade de corrente em potenciais próximos do potencial de corrosão ($\pm 10\text{mV}$). Conforme descrito no item Revisão Bibliográfica, a Rp corresponde à tangente à curva de polarização quando a sobretensão tem valor nulo.

O eletrólito escolhido para ser utilizado nos ensaios foi a solução A da norma TM0284-03 da NACE, e sua composição é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição da Solução A da norma NACE TM0284-03.

Solução A		
	NaCl	5% em massa
	CH ₃ COOH	0,50% em massa
	Água destilada	
Exemplo (2 L de solução A)	Solvente: 1890 g de água destilada	
	Soluto: 100 g de cloreto de sódio e 10 g de ácido acético glacial	
pH	2,7 ± 1	

Nos ensaios de polarização linear foi utilizado o potenciostato PAR 273A da marca Princeton Applied Research, conectado a um microcomputador controlado pelo programa Corrosion Measurement Software M-352. Foi utilizado um contra-eletrodo de platina e também foi utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

O primeiro passo, antes do eletrólito ser transferido para célula eletroquímica é a desaeração de certo volume da Solução A, em outro recipiente com capacidade de 4 litros (Figura 9). O processo consiste em borbular gás nitrogênio durante 4 horas (para um volume de 2 litros seria necessário a metade do tempo) com vazão superior a 200 mililitros por minuto para cada litro de eletrólito. Esse controle de vazão é feito pelo ajuste da vazão no fluxômetro, como mostra a Figura 10.



Figura 9 - Recipiente onde ocorre a primeira desaeração do eletrólito – Solução A.

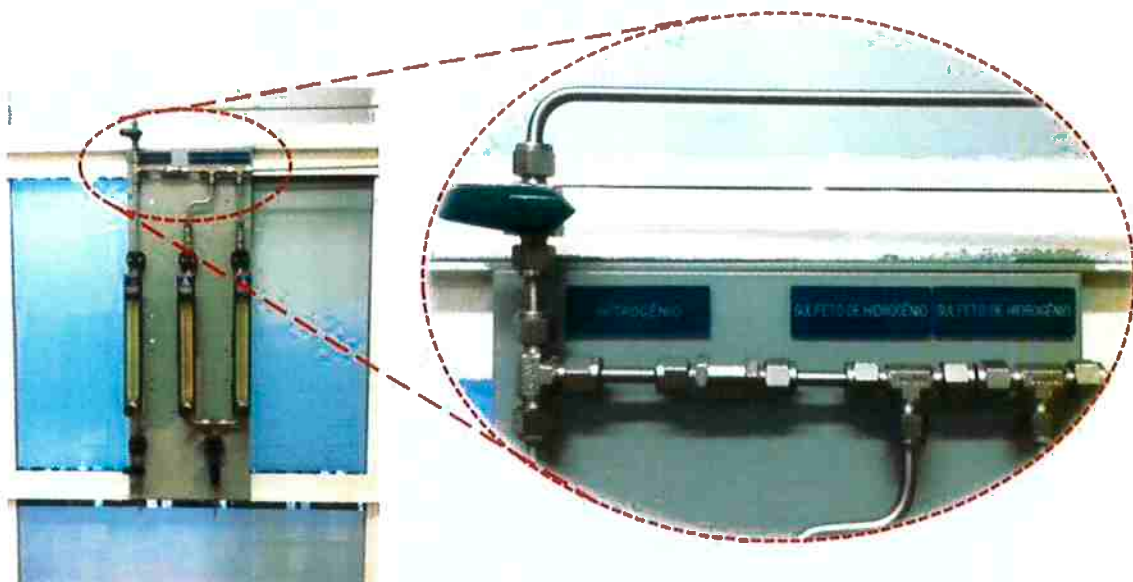


Figura 10 - Painel de fluxômetros. Controle do fluxo de gás nitrogênio e outros durante a injeção nos eletrólitos.

Então a transferência de eletrólito do recipiente (Figura 9) para a célula eletroquímica (Figura 11) é iniciada, o corpo de prova fica submerso num volume aproximado de 700 mL de eletrólito (solução A) na célula eletroquímica do tipo balão volumétrico. Após o corpo de prova ficar submerso realiza-se uma nova desaeração por mais 30 minutos no balão volumétrico para assegurar que não há presença de oxigênio na solução. Completado 30 minutos, o fornecimento de nitrogênio é cortado e inicia-se a injeção de H_2S com vazão superior a 100 mililitros por minuto por litro de eletrólito por 1 hora. Ao término da injeção de H_2S , desconectam-se os tubos e a célula eletroquímica é então levada para outra capela onde a haste metálica e o fio do eletrodo de calomelano são conectados ao potenciostato como mostra a Figura 12. O esquema de montagem pode ser entendido pela Figura 13. Os ensaios foram feitos iniciando numa sobretensão de -10mV, utilizando velocidade de varrimento (sweep) de $1mV.s^{-1}$, até uma sobretensão de 10mV. Foram tomadas 6 medidas de 10 em 10 minutos para se obter 6 valores de R_p para cada amostra por ensaio e foram feitos 3 ensaios para cada tipo de microestrutura. Os ensaios foram feitos a temperatura de $(25 \pm 2)^\circ C$, de acordo com a norma NACE TM0284-03.

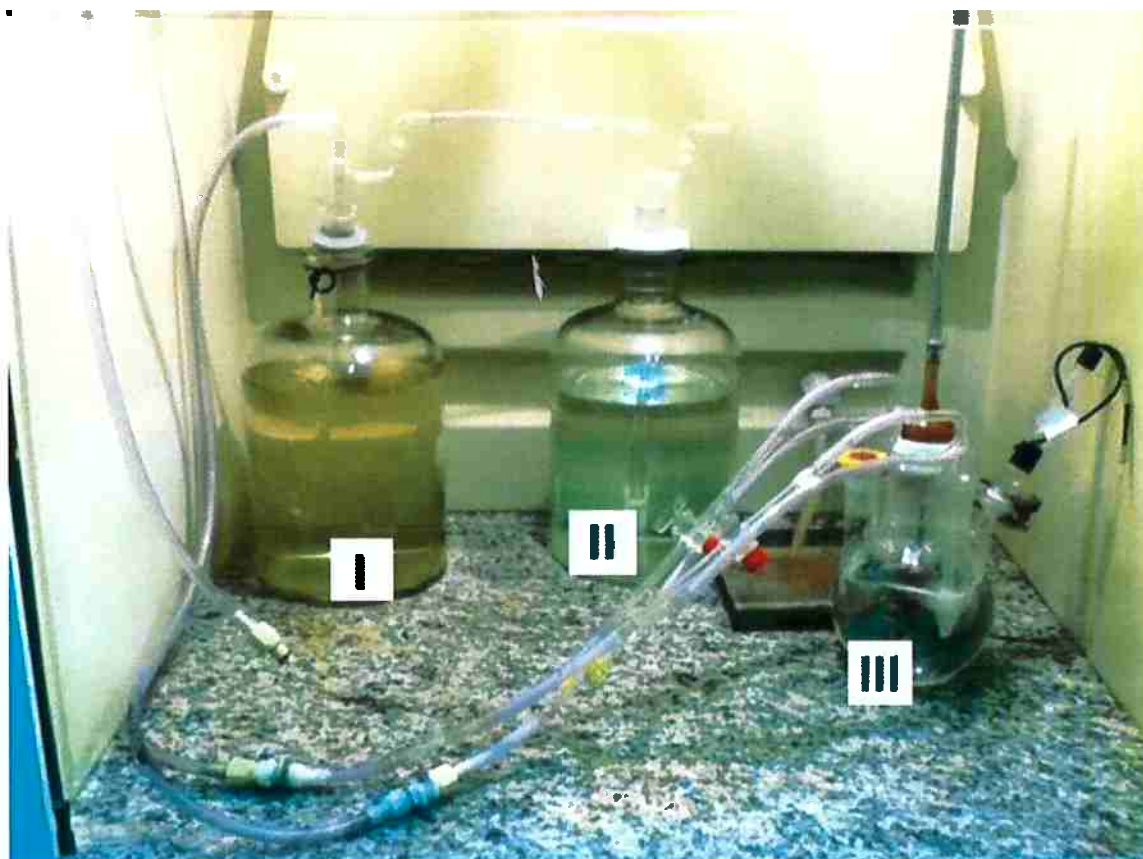


Figura 11 - Aspecto do arranjo experimental utilizado durante a transferência do eletrólito para a célula, sua segunda desaeração e injeção de gás H_2S . (i) e (ii) Recipientes contendo NaOH (30%) por onde é expelido o excesso de H_2S injetado na célula eletroquímica (iii). O objetivo do hidróxido de sódio é promover a neutralização do ácido sulfídrico (H_2S), para que um mínimo volume de H_2S seja carregado pela exaustão da capela até o Lavador de Gases que fica no exterior do laboratório (LabH2S).



Figura 12 - Célula eletroquímica conectada ao potenciostato.

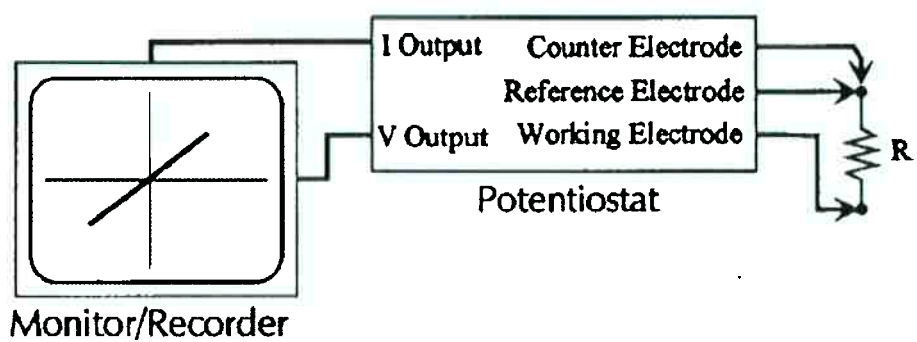


Figura 13 - Esquema do arranjo experimental do Potenciostato utilizado para medida de Resistência de Polarização. FONTE: (ASTM G59- 97).

4.2.2. Morfologia da Corrosão

Após os ensaios de polarização linear, as amostras foram lavadas e secas com jato de ar e examinadas em microscópio óptico, para verificação da morfologia de corrosão.

5. Resultados e Discussão

5.1. Exame microestrutural

Pode-se notar que o material Tal Como Recebido apresenta uma microestrutura bandada constituída de ferrita (fase clara) contendo perlita (fase escura) como mostra as Figuras 14 e 15.

Após tratamento de Austenitização verifica-se que é formada uma microestrutura martensítica acicular, que pode ser visualizada na Figuras 16 e 17.

As Figuras 18 e 19 apresenta a microestrutura após o Revenimento, o qual pouco alterou a estrutura martensítica obtida com a Austenitização.

As Figuras 20 e 21 apresentam o resultado dos tratamentos realizados com objetivo de esferoidizar a cementita. Pode-se verificar um esboroamento parcial da perlita, dividindo-a em pequenas esferas, resultado do primeiro tratamento a 600°C por 6h. Já nas Figuras 22 e 23 a desintegração da perlita se torna maior, resultado de mais um tratamento a 600°C por mais 6h.



Figura 14 - Micrografia do aço no estado Tal Como Recebido obtidas por M.O. Nota-se estrutura bandeada de ferrita e perlita. Aumento de 50 vezes.



Figura 15 - Micrografia do aço no estado Tal Como Recebido obtidas por M.O. Nota-se estrutura bandeada de ferrita e perlita. Aumento de 100 vezes.



Figura 16 - Micrografias do aço no estado Austenitizado obtidas por M.O. Nota-se estrutura acicular, típica de martensita não revenida. Aumento de 100 vezes.



Figura 17 - Micrografias do aço no estado Austenitizado obtidas por M.O. Nota-se estrutura acicular, típica de martensita não revenida. Aumento de 200 vezes.



Figura 18 - Micrografias do aço no estado Austenitizado e Revenido obtidas por M.O. Nota-se estrutura de martensita revenida. Aumento de 100 vezes.



Figura 19 - Micrografias do aço no estado Austenitizado e Revenido obtidas por M.O. Nota-se estrutura de martensita revenida. Aumento de 200 vezes.



Figura 20 - Micrografias do aço, obtidas por M.O., na primeira tentativa de esferoidização. Nota-se algum esboroamento da perlita, comparativamente ao material sem tratamento (Figura 11). Aumento de 500 vezes.



Figura 21 - Micrografias do aço, obtidas por M.O., na primeira tentativa de esferoidização. Nota-se algum esboroamento da perlita, comparativamente ao material sem tratamento (Figura 11). Aumento de 1000 vezes.



Figura 22 - Micrografias do aço na segunda tentativa de esferoidização obtidas por M.O. Nota-se maior desintegração da cementita, gerando partícula esféricas, comparativamente ao tratamento anterior (Figura 17 e 18). Aumento de 500 vezes.



Figura 23 - Micrografias do aço na segunda tentativa de esferoidização obtidas por M.O. Nota-se maior desintegração da cementita, gerando partícula esféricas, comparativamente ao tratamento anterior (Figura 17 e 18). Aumento de 1000 vezes.

5.2. Medida da Resistência de Polarização

Para se medir a resistência de polarização (R_p) foi utilizado o método da polarização linear. Tal parâmetro é obtido através do monitoramento da densidade de corrente (i) em função do potencial de eletrodo aplicado (E). A resistência de polarização é inversamente proporcional à velocidade de corrosão, ou seja, quanto mais rápido o metal corroer, menor será o valor da R_p . O valor de R_p é o valor da tangente à curva E versus i , no ponto de sobretensão nula, que no ensaio de polarização linear é obtido através da tangente ao trecho linear, passando pelo potencial de corrosão (sobretensão nula). No caso da Figura 24, tem-se um exemplo do resultado obtido com a aplicação do método para aço utilizado para fabricação de tubos API 5L X65 do material Tal Como Recebido com 40 minutos de imersão, sua R_p vale $124 \Omega \cdot \text{cm}^2$ enquanto que E_{corr} é igual a -693 mV , ECS

Tais medidas foram realizadas para comparar a resistência à corrosão do mesmo material (placa de aço destinada à confecção de tubo API 5L X65) com tratamentos térmicos distintos, num mesmo eletrólito, o qual foi a Solução A da NACE TM0284-2003.

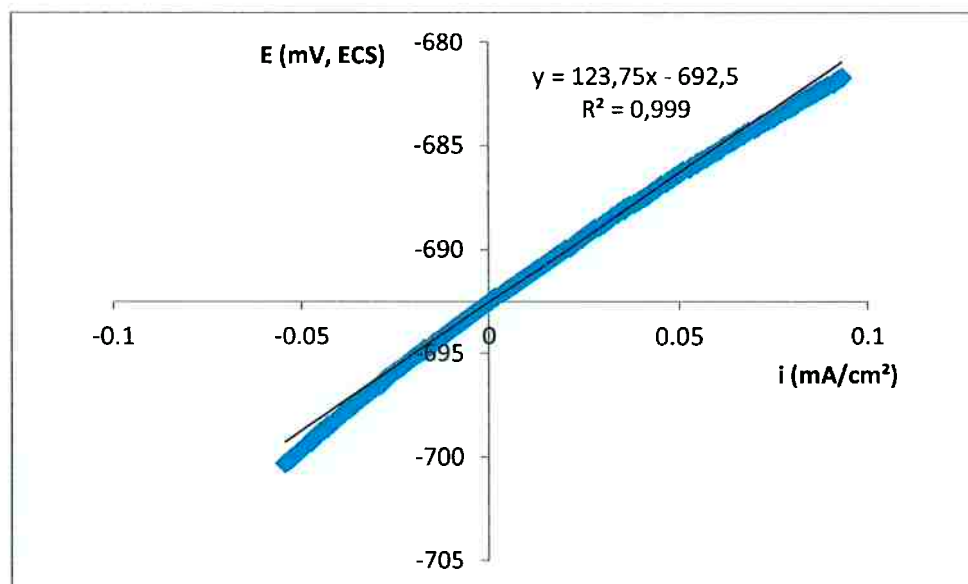


Figura 24 - Exemplo típico de curva de polarização linear. Neste caso, trata-se da amostra TR2-40 (Tal Como Recebido, 40 minutos de imersão).

Os valores de R_p de todas as amostras em função do tempo de imersão estão representados na Figura 25. Nota-se que os valores de R_p são praticamente constantes ao longo do tempo.

No entanto, observa-se, principalmente, para as condições Esferoidizada (E) e Tal Como Recebida (TCR) que as três réplicas realizadas mostram valores de R_p num intervalo relativamente grande, quando comparadas com aquelas realizadas para as condições Austenitizada (A) e Austenitizada e Revenida (AR).

Além disso, observa-se que os menores valores de R_p foram obtidos para as condições A e AR.

Estas observações ficam mais evidentes quando se examinam os gráficos das Figuras 26 e 27.

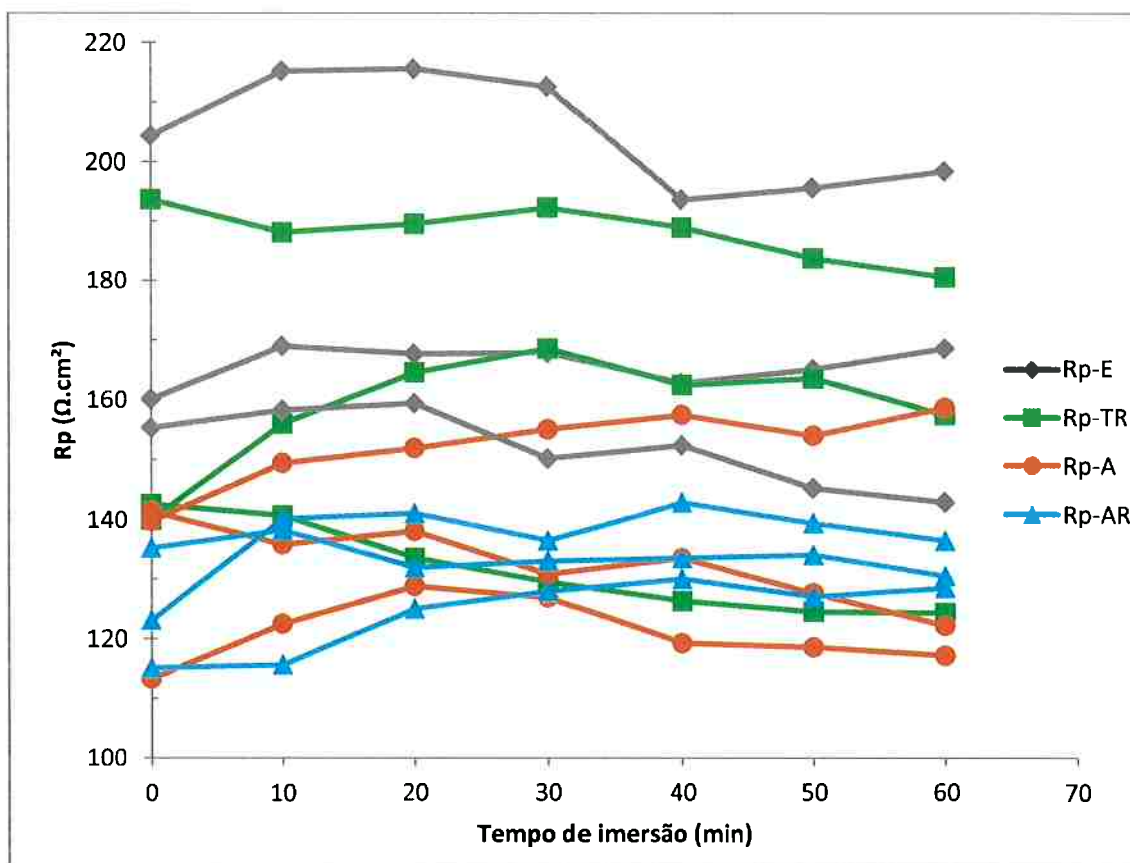


Figura 25 - Valores de resistência de polarização (R_p) em função do tempo de imersão para os tratamentos térmicos realizados.

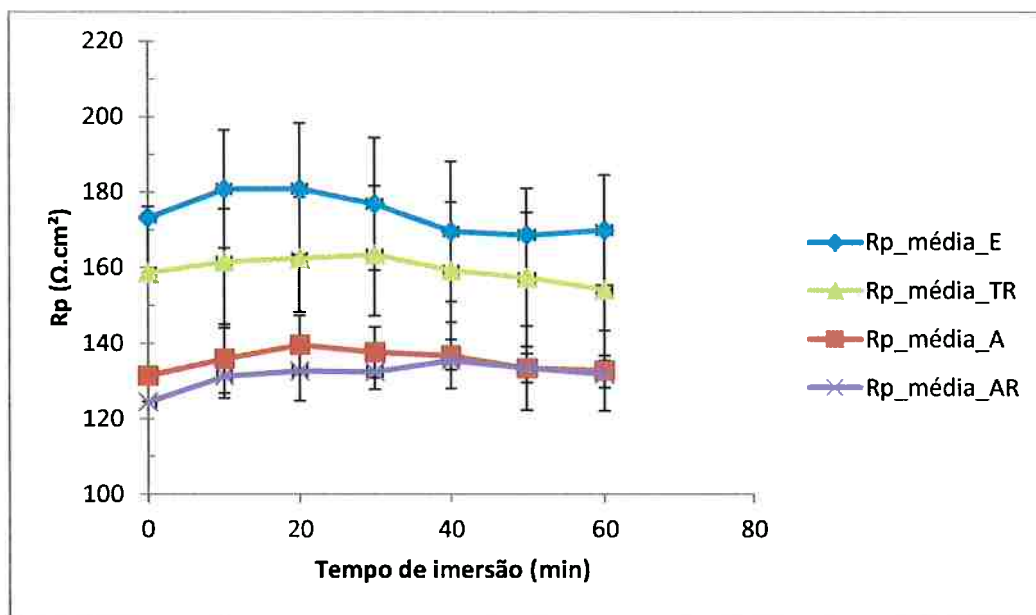


Figura 26 - Valores médios de resistência de polarização (R_p) em função do tempo de imersão para diferentes tratamentos térmicos. ($R_{p_média_E}$: Resistência de polarização média das amostras Esferoidizadas; $R_{p_média_TR}$: Resistência de polarização média das amostras Tal Como Recebidas; $R_{p_média_A}$: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas; $R_{p_média_A}$: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas e Revenidas).

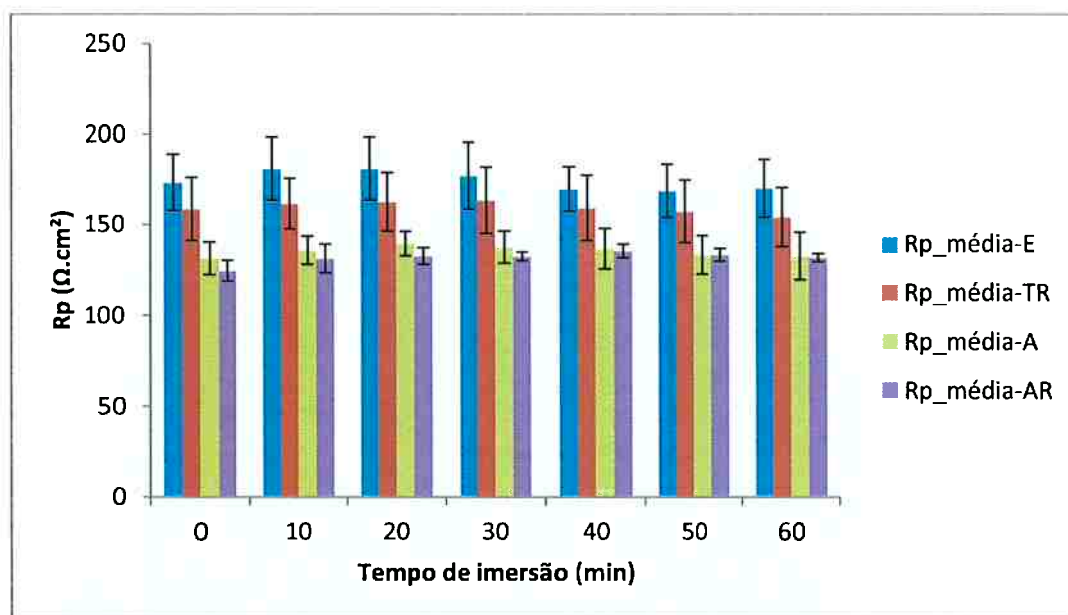


Figura 27 - Comparação de valores médios de resistência de polarização (R_p) com seus respectivos desvios-padrão para diferentes tratamentos térmicos. ($R_{p_média_E}$: Resistência de polarização média das amostras Esferoidizadas; $R_{p_média_TR}$: Resistência de polarização média das amostras Tal Como Recebidas; $R_{p_média_A}$: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas; $R_{p_média_A}$: Resistência de polarização média das amostras Austenitizadas e Revenidas).

Na Figura 26 são mostradas as curvas das médias de R_p para cada tratamento térmico. Tais curvas foram obtidas fazendo-se a média de R_p para cada tempo de imersão (média de 3 pontos em cada tempo). Verifica-se que a diferença do maior para o menor valor de R_p médio encontrada é de aproximadamente $60 \Omega \cdot \text{cm}^2$. É possível observar também que as amostras que sofreram austenitização e as que sofreram austenitização e revenimento apresentam R_p praticamente iguais.

Ainda considerando-se a Figura 26, nota-se que em média, o valor de R_p no momento inicial é um pouco mais baixo e a partir de 20 minutos de imersão os valores são praticamente constantes com o tempo. Isso pode ser explicado pelo fato da área exposta no início ser maior, devido ao acabamento de lixa #600 utilizado e com o tempo ir diminuindo à medida que a corrosão progride. O processo corrosivo em meio ácido realiza um ataque semelhante a um polimento, eliminando os riscos de lixa; esse fenômeno pode ser constatado nos exames da morfologia de corrosão – item 5.3, Figuras 34 e 35.

A Figura 27 apresenta os mesmos resultados da Figura 26, mas com outra disposição (gráfico tipo barra) a fim de auxiliar a comparação dos desempenhos dos tratamentos térmicos estudados. Primeiramente, pode-se observar que as condições de tratamento térmico que tiveram valores de R_p mais elevados também apresentaram os maiores desvios-padrão. Em princípio, é esperado que sistemas com maior resistência à corrosão, apresentem maiores desvios-padrão em seus valores médios, pois a própria dificuldade do processo corrosivo já é motivo para originar dispersões, uma vez que o material pode ou não corroer naquele instante considerado.

Sobre a Figura 27 ainda nota-se que existe uma sequência de resistência de polarização por tratamento térmico independentemente do tempo de imersão, sendo que a condição Esferoidizada apresenta valores maiores, seguida da condição Tal Como Recebida, Austenitizada e Austenitizada e Revenida muito próximas ($E > TCR > (A \& AR)$). Dois mecanismos podem explicar as diferentes resistências à corrosão: a homogeneização da composição química durante o tratamento térmico e a quantidade de interfaces das microestruturas obtidas em cada caso.

O processo de homogeneização pode ser entendido como a melhora da distribuição de elementos dispersos no material. A estrutura do material Tal Como Recebido é uma estrutura bandada a qual ocorre quando há segregação. Em princípio era esperado que para um tratamento térmico de 6h a 600°C ocorresse difusão dos elementos segregados. Porém, já que o fenômeno da homogeneização se dá por difusão de elementos substitucionais (como silício e manganês), espera-se que o processo seja muito lento.

O efeito dos tratamentos térmicos sobre a homogeneização pode ser estudado a partir de exames metalográficos com ataque de solução KLEMM1(10). No entanto, não foi possível a aplicação deste ataque no presente trabalho. Fica como sugestão do prosseguimento da pesquisa.

Dada que a temperatura do tratamento térmico é relativamente baixa é esperada alguma difusão, mas provavelmente esta será insignificante. Descartada a possibilidade de que tenha ocorrido homogeneização, outra hipótese para explicar os resultados de resistência à corrosão é a quantidade de interfaces geradas pelos diferentes tratamentos térmicos.

Como dito anteriormente, a quantidade de interfaces em uma microestrutura é a explicação para diferentes valores para resistência à corrosão. No presente trabalho foram obtidos basicamente três tipos diferentes de microestrutura: ferrítica-perlítica bandada (material Tal Como

Recebido), martensita (tratamento de Austenitização, Austenitização e Revenimento) e parcialmente esferoidizada(tratamento de Esferoidização).

Pode-se notar pelas imagens (Figuras 14 a 23) que a ordem crescente de quantidade de interfaces por microestrutura é: esferoidizada (Figuras 20 a 23), perlítica-ferrítica (Figuras 14 e 15) e martensítica (Figura 16 a 19). O aço que sofreu Esferoidização ficou com menor número de interfaces comparado ao material Tal Como Recebido, pois a perlita desmanchou-se em pequenos glóbulos. Porém os aços que sofreram Austenitização e Austenitização e Revenimento ficaram com maior quantidade de interfaces comparados ao material Tal Como Recebido, já que foram formadas muitas agulhas.

Como a corrosão ataca preferencialmente as interfaces da microestrutura, os aços cujas microestruturas têm mais interfaces sofrem mais corrosão. Tal fato pôde ser confirmado medindo-se a resistência de polarização, indicando que em média, os valores das resistências à corrosão para aços com maior número de interfaces foram mais elevados (Figuras 26 e 27).

5.3. Morfologia da Corrosão

Após os ensaios de polarização linear foram realizados exames utilizando Microscópio Óptico com a finalidade de verificar os aspectos superficiais resultantes da corrosão (Figuras 28 a 35).

Todos os aços apresentaram morfologia de corrosão semelhantes, do tipo corrosão generalizada, além de corrosão ocorrida nas interfaces matriz/inclusão, sendo que no caso da amostra Esferoidizada houve ataque mais acentuado dessas interfaces (semelhantemente ao encontrado por Hincapié-Ladino e Strobl Costa (39), em exames com Microscópio Eletrônico de Varredura; os autores ainda encontraram a partir de análises por EDS (energy dispersive spectroscopy) que as interfaces de inclusões atacadas eram formadas por inclusões de cálcio, alumínio e às vezes magnésio); além disso, as amostras da condição Esferoidizada apresentaram desaparecimento dos riscos ocasionados pelo processo de lixamento, mostrando que a corrosão generalizada foi semelhante a um polimento eletrolítico.



Figura 28 - Morfologia da corrosão de amostra Tal Como Recebida. Alta corrosão uniforme.
Aumento 50X. M.O.

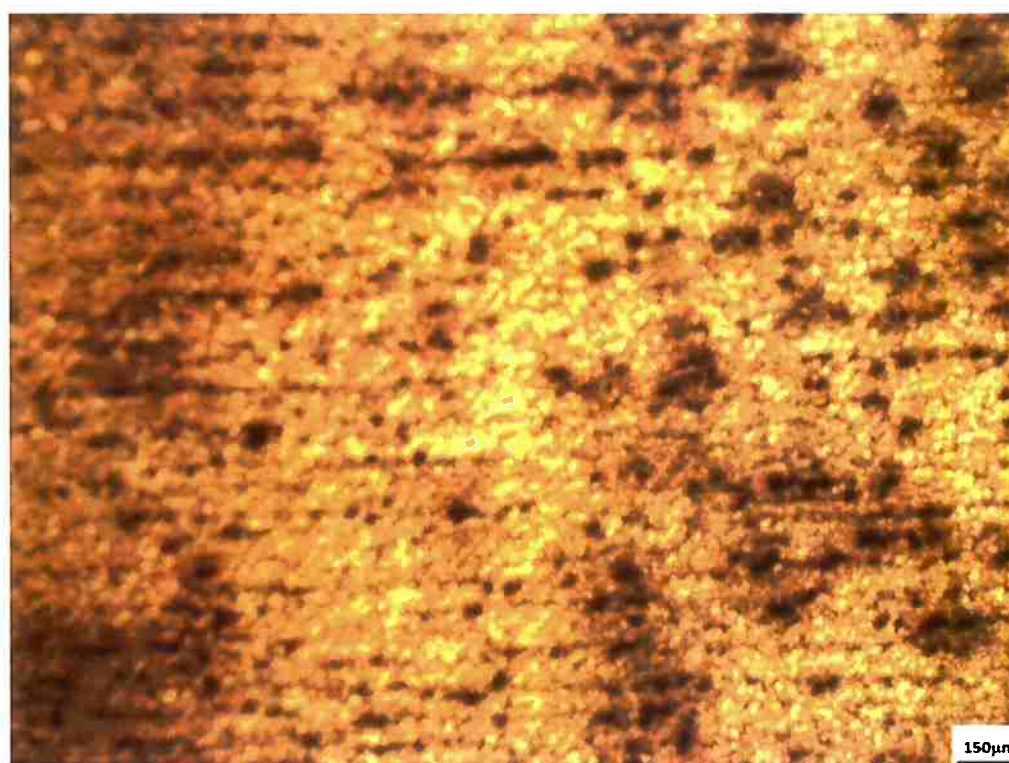


Figura 29 - Morfologia da corrosão de amostra Tal Como Recebida. Alta corrosão uniforme.
Aumento 100X. M.O.

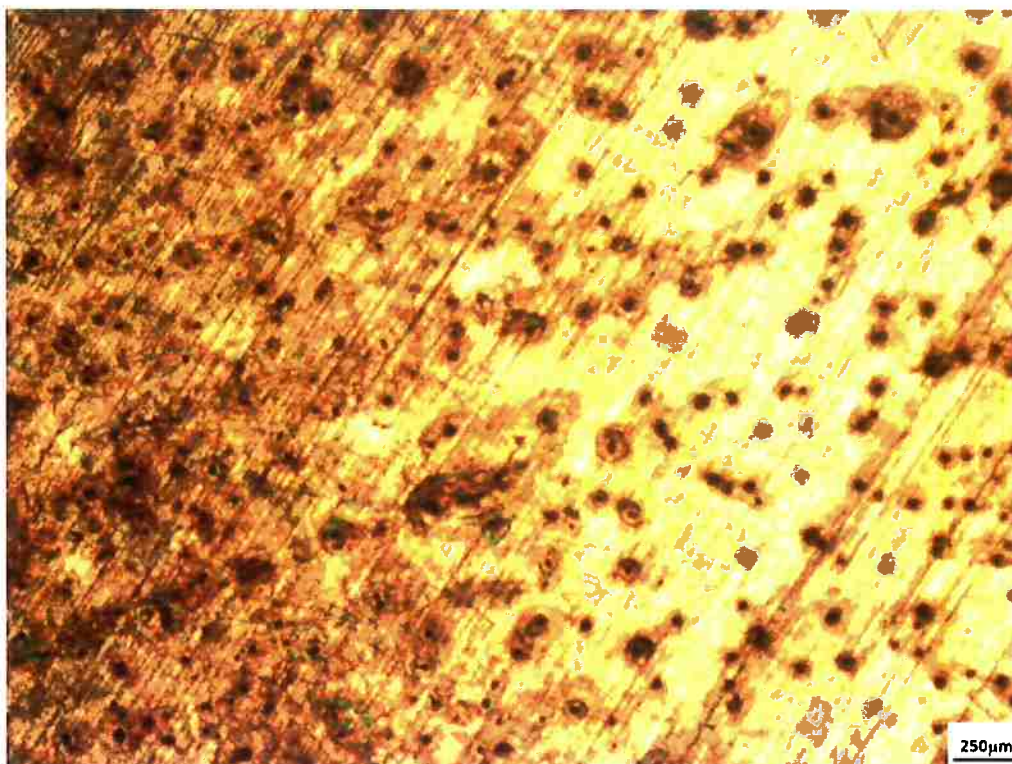


Figura 30 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada. Alta corrosão uniforme.

Aumento 50X. M.O.

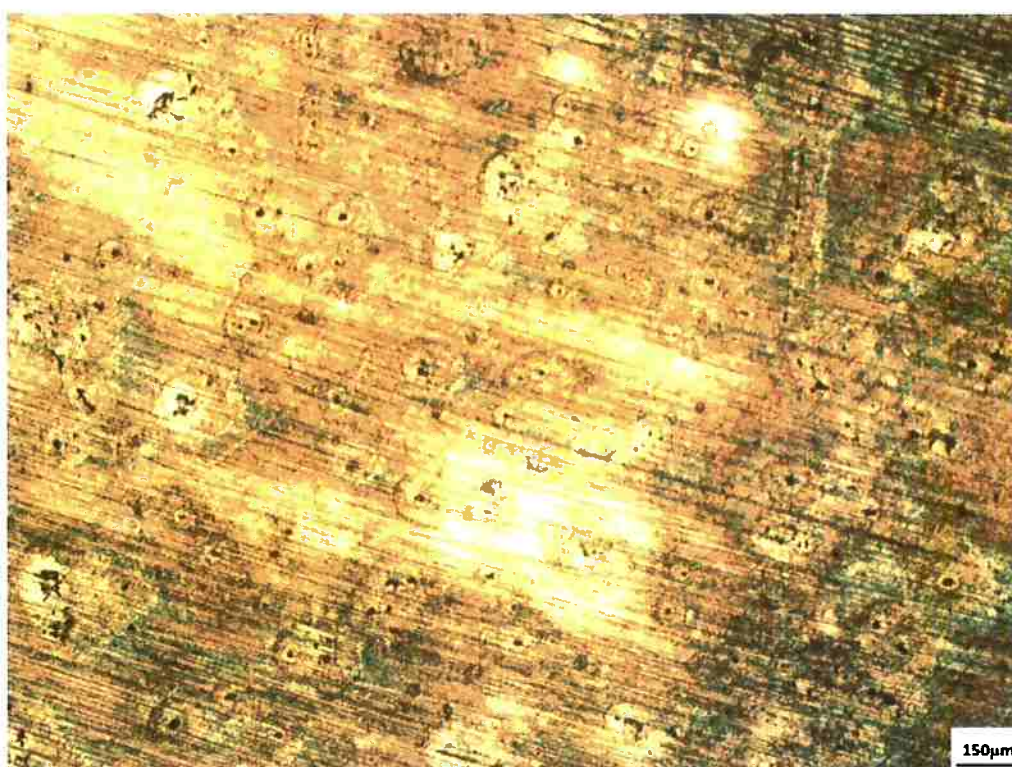


Figura 31 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada. Alta corrosão uniforme.

Aumento 100X. M.O.

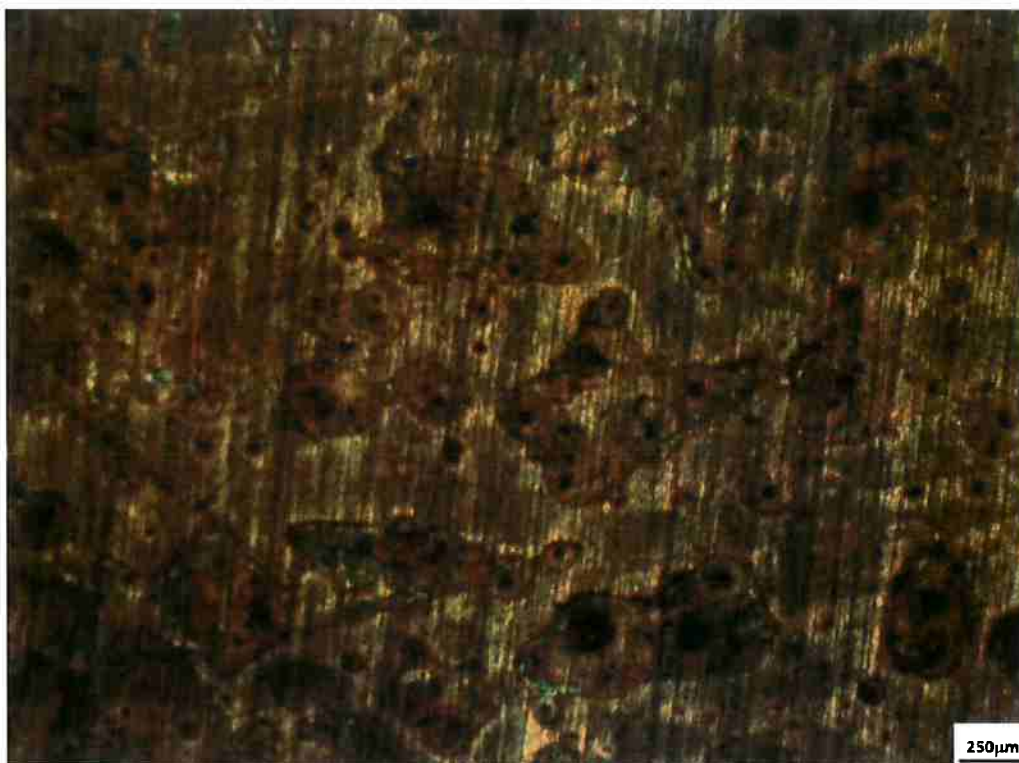


Figura 32 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada e Revenida. Alta corrosão uniforme. Aumento 50X. M.O.

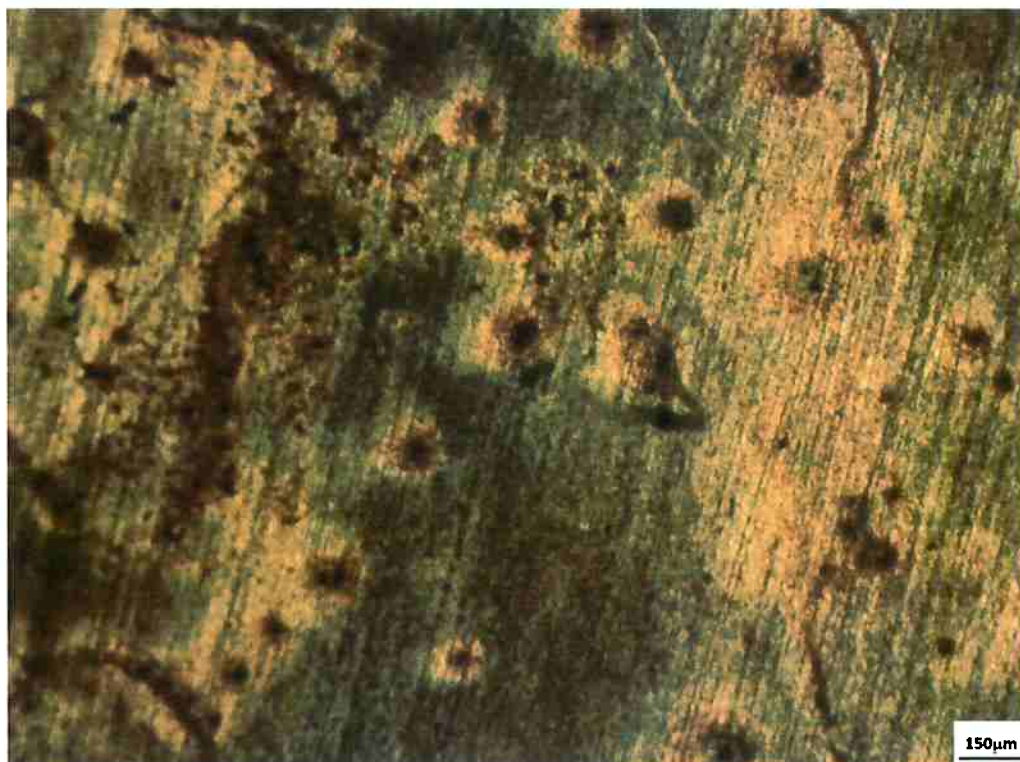


Figura 33 - Morfologia da corrosão de amostra Austenitizada e Revenida. Alta corrosão uniforme Aumento 100X. M.O.

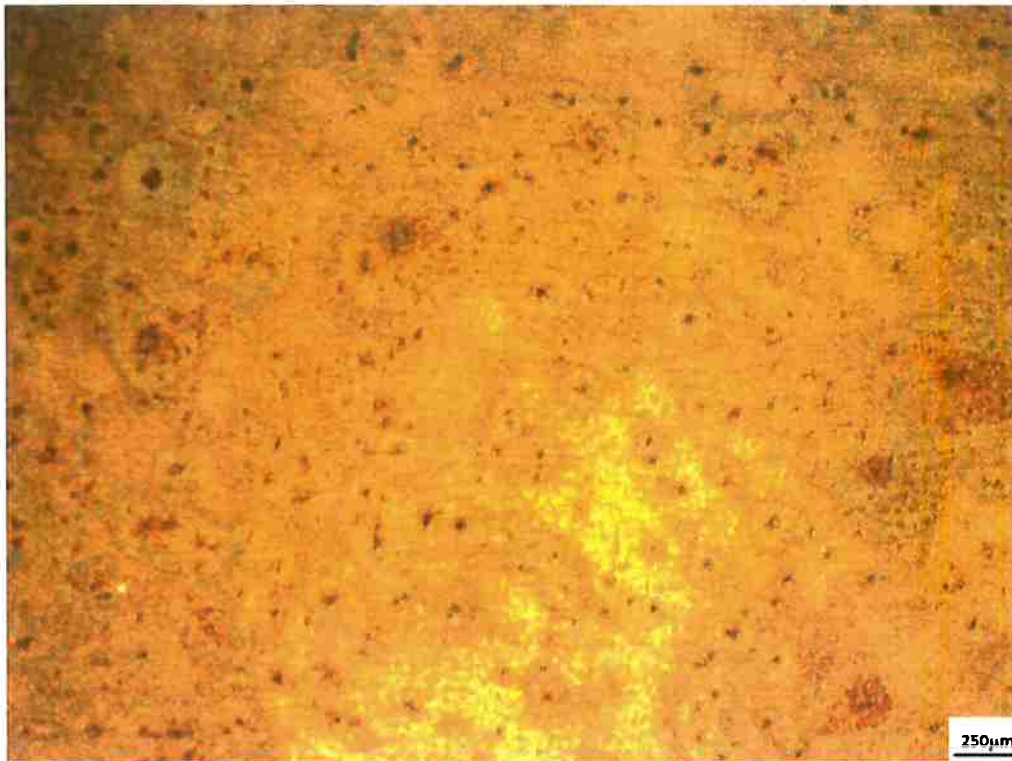


Figura 34 - Morfologia da corrosão de amostra Esferoidizada. Alta corrosão uniforme. Aumento 50X. M.O.

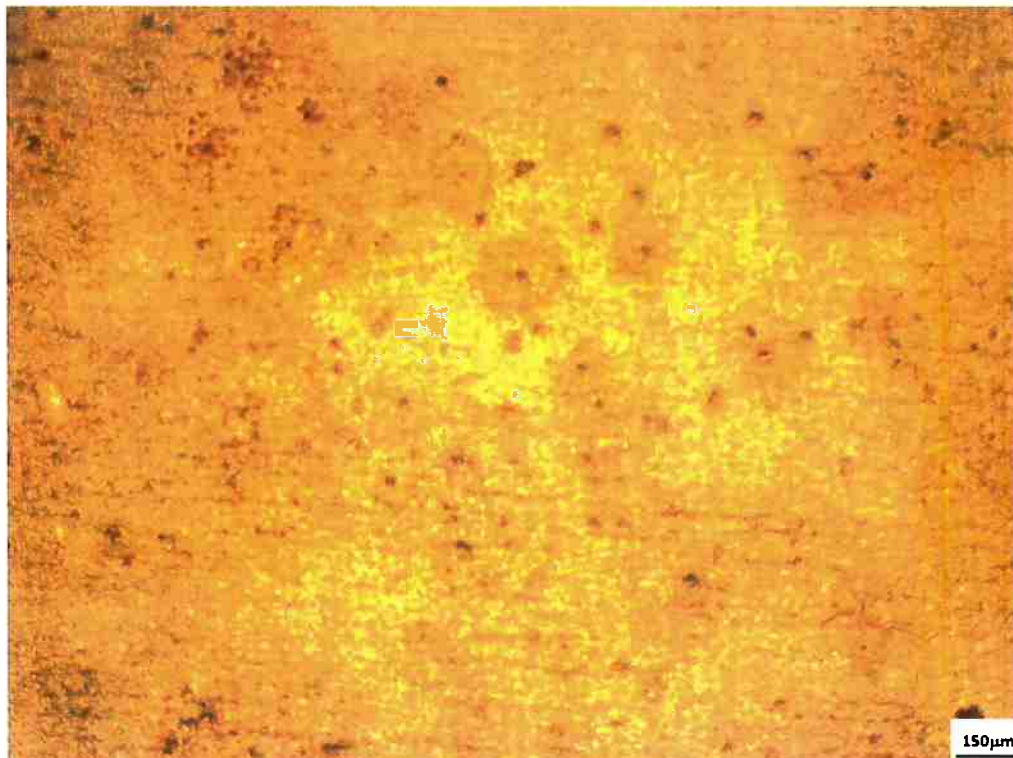


Figura 35 - Morfologia da corrosão de amostra Esferoidizada. Alta corrosão uniforme. Aumento 100X. M.O.

6. Conclusões

O presente trabalho permite listar as seguintes conclusões:

Os tratamentos térmicos foram eficazes, sendo capazes de alterar a microestrutura do material. O material Tal Como Recebido apresentava bandeamento visível, com estrutura de ferrita e perlita, enquanto que as outras microestruturas obtidas através de tratamentos térmicos não apresentavam bandeamento, no entanto, é provável que a segregação ainda esteja presente (há reagentes metalográficos específicos para essa verificação, no entanto, não foi possível sua aplicação no presente trabalho, ficando como sugestão para trabalho futuro). As microestruturas das amostras Austenitizada e Austenitizada e Revenida foi de martensita nos dois casos. Já o tratamento de esferoidização gerou esboroamento da perlita, mostrando sinais de esferoidização: são necessários maiores tempos de tratamento térmico (acima de 12h) para a esferoidização completa.

As morfologias de corrosão das amostras Tal Como Recebida, Austenitizada e Austenitizada e Revenida foram muito semelhantes, sendo do tipo generalizada, ocorrida na interface matriz/inclusão. Já na amostra Esferoidizada houve ataque mais acentuado às interfaces das inclusões e desaparecimento dos riscos provenientes do processo de lixamento.

Os valores de resistência de polarização foram, em ordem decrescente, de acordo com a microestrutura: Esferoidizada > Tal Como Recebida > (Austenitizada & Austenitizada e Revenida). A principal hipótese para explicar esse comportamento é a quantidade de superfície de interfaces, sendo que a ordem de área de interfaces realmente é inversa a ordem de resistência de polarização.

7. Sugestões para trabalho futuro

O presente trabalho pode ser complementado a partir da execução das seguintes sugestões:

1. Ensaio de perda de massa para corroborar os resultados obtidos pela técnica da resistência de polarização.
2. Ataque metalográfico com reagente Klemm1, para as quatro condições de tratamento térmico, a fim de verificar o nível de segregação entre elas.
3. Exames em microscópio eletrônico de varredura das superfícies após corrosão para verificação das fases corroídas preferencialmente e/ou ataque preferencial às interfaces.

8. Referências Bibliográficas

- 1 - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2012.
- 2 – GOMES, M. Encontro Interação Petrobras-Universidades. Rio de Janeiro, PUC-Rio, 09-10 dezembro 1999, palestra proferida, Rio de Janeiro, 1999.
- 3 – SANTOS, S. P. Sistema de gestão de logística de transporte de gás natural por gasodutos. Tese (Mestrado em Engenharia Industrial) – Pontifícia Universidade católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
- 4 – WILLIAM C. L., The Physical Metallurgy of Steels, McGraw – Hill Book Company, Nw York, 1981, p. 189 - 201.
- 5 – HILLENBRAND, H.G.; HECKMANN, C.J.; NIEDERHOFF, K.A. X80 line pipe for large-diameter high strength pipelines. APIA 2002 Annual Conference, out. 2002, 15 p.EP_TP47_02
- 6 – TOFFOLO, R.V.B. Estudo comparativo dos aços microligados API-5L-X60 e API-5L-X70, usados para a confecção de tubos, quanto à tenacidade à fratura. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Ouro Preto: REDEMAT, 2008.
- 7 – MEV- BILLMEYER, F.W.J. Textbook of Polymer Science. USA: Wiley Interscience, 1984.
- 8 – ESTADOS UNIDOS, American Petroleum Institute. Specification for line pipe steel API5L. 42ª edição. New York, 2001.
- 9 – HIPPERT, E. Jr. Investigação Experimental do Comportamento Dúctil de Aço API-X70 e aplicação de Curva de Resistência $J-\sigma$ para previsão de Colapso em Dutos. Tese (Doutorado em Engenharia Naval e Oceânica) – São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004.
- 10 – OGATA, P.H. Caracterização microestrutural do aço para tubo API-X65 em diferentes regiões da chapa como laminada e após austenitização e resfriamento sob diversas taxas de resfriamento. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- 11 – HILLENBRAND, H.G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. In: Niobium 2001, dec, 02-05, Proceedings Orlando: Florida, 2001;
- 12 – MAXEY, W.A.; EIBER, R.J. Fractures in Pipelines: main influencing factors. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON FRACTURE IN GAS PIPELINES. Moscou, 20-22 de março de 1984. Proceedings, Moscou, 1984, p.49-81.
- 13 – BOLOTOV, A.S. *One-dimensional gas expansion studies of gas pipeline failure*. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON FRACTURE IN GAS PIPELINES. Moscou, 20-22 de março de 1984. Proceedings, Moscou, 1984, p.83-94.

- 14 – KNOTT, J.F.; HARRISON, J.D. *Fundamentals of Fracture in Pipelines*. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON FRACTURE IN GAS PIPELINES. Moscou, 20-22 de março de 1984. Proceedings, Moscou, 1984, p.01-26.
- 15 – CIVALLERO, M.; MIRABILE, M.; SIH, G.C. *Fracture Mechanics in Pipeline Technology*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL AND EXPERIMENTAL FRACTURE MECHANICS. Rome, Junho de 1980. Increased safety of gas-transmission pipelines through fracture mechanics concepts. Rome: Editora ITALSIDER / SIDERIUM, Junho, 1980.
- 16 – CIVALLERO, M. *Future demands of pipeline steels and associated research problems*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ANALYTICAL AND EXPERIMENTAL FRACTURE MECHANICS. Rome, Junho de 1980. Increased safety of gas-transmission pipelines through fracture mechanics concepts. Rome: Editora ITALSIDER / SIDERIUM, Junho, 1980.
- 17 – COSHAM, A.; HOPKINS, P. *The pipeline defect assessment manual*. In: 4th INTERNATIONAL PIPELINE CONFERENCE IPC2002. Calgary, 29 de setembro de 2002. Proceedings. 1 CD-ROM.
- 18 – Muhlbauer, W.K. *Pipeline Risk Management Manual*, 2ª Edição, Gulf Prof. Publishing, EUA, 2009.
- 19 – Estudo Da Influência Do Nb/Nb2O5 Para O Desenvolvimento De Um Sensor. Silva, Aleksandra G.S.G., Ponte, Harold A. e Pashchuk, Artem. Campinas: 4º PDPETRO, 2007.
- 20 – GORNI A. A.; SILVEIRA J. H. D.; REIS J. S. S. Um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações. *Corte & Conformação de Metais*, p. 78-93, Novembro, 2006.
- 21 – PALMIEIRI I. Pré-sal e seus desafios quanto à seleção de materiais metálicos, trabalho apresentado no 66º congresso da ABM, julho 2011, São Paulo.
- 22 – Failure Mechanism and Related Environmental Factors. *Metals Handbook*.
- 23 - FRANKEL, G.S.; ISAACS, H.S.; SCULLY, J.R.; SINCLAIR, J.D.. *Corrosion Science: A Retrospective and Current Status in Honor of Robert Frankenthal*. Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 2002.
- 24 – ASTM Standard G59-97 Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurement, ASTM International 2009.
- 25 – OKAMOTO, M.A. Danos causados pelo hidrogênio em aços API 5L X65 e X80, 2010, 80p. Trabalho de Formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- 26 – HINCAPIE-LADINO D.; Resistência à corrosão e ao trincamento induzido pelo hidrogênio de aços para tubos API 5L X65. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- 27 – ZAKROCZYMSKI, T. Entry of hydrogen into iron alloys from liquid phase. In: ORLANI, R.A. *Hydrogen degradation of ferrous alloys*. Park Ridge, Noyes, 1985. cap.11, p.215-250.

- 28 – HULKA, K. Metallurgical Concept and Full-Scale Testing of High Toughness, H₂S Resistant 0.03%C-0.10%Nb Steel. Niobium Technical Report. CBMM. 2001.
- 29 – HULKA, K. BRIAN, J. “High Strength Pipeline Steels for Arctic and Sour Environment Processed under Non-Severe Rolling Conditions”. HSLA Steels’85 Conference. Beijing, China, 1985. p.475-484.
- 30 - FORERO BALLESTEROS, Adriana; BOTT, Ivani de Souza; PONCIANO, José Antônio. Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X-80 à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. 2009. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- 31 – CHAMBERLAIN, Z. M. DREHMER, G. A. Estruturas de aço. Universidade de Passo fundo, Agosto de 2004.
- 32 – BILLINGHAM, J. SHARP, J.V. SPURRIER, J. KILGALLON, P.J. Review of the Performance of High Strength Steels Used Offshore. Research Report 105. Prepared by Cranfield University for the Health and Safety Executive 2003.
- 33 – HILLENBRAND, H. G., KALWA, C. Production and Service Behavior of High Strength Large Diameter Pipe, In: International Conference on Application and Evaluation of High Grade Linepipes in Hostile Environments. November 8-9, 2002, Yokohama, Japan.
- 34 - GRÄF, M. K., HILLENBRAND, H. G., Production of large-diameter line pipe – state of the art and future development trends. 1995.
- 35 – BUZZICHELLI, G., ANELLI, E. Present Status and Perspectives of European Research in the Field of Advanced Structural Steels, ISIJ International, v.42, n.12, p.1354-1363. 2002.
- 36 – HILLENBRAND, H. G., LIESSEM, A., BIERMANN, K., HECKMANN, C.J., SCHWINN. V. Development of grade X120 pipe material for high pressure gas transportation lines. In: 4th International Conference on Pipeline Technology. May 9-12, 2004, Proceedings Ostend, Belgium. 2004.
- 37- ZAJAC, S.; SCHWINN, V.; TACKE, K. H. Characterization and qualification of complex bainitic microstructures in high and ultra-high strength linepipe steels. Material Science, v,500-501, p.387-394, 2005.
- 38 - <http://www.keytometals.com/Articles/Art60.htm>
- 39 - HINCAPIÉ-LADINO, D.; STROBL COSTA, H. Inclusion Behaviour at the Corrosion Process of API 5L X65 Pipes. Rio Pipeline Conference & Exposition. September 20-22, 2011.
- 40 – PALMER A. C.; KING R. A. Subsea Pipeline Engineering 1sted. Pennwell corporation, USA, 2004, p.570.
- 41 – ASTM G129-00 Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, 2006.

- 42 – UEDA, M. OMURA, T. NAKAMURA, S. ABE, T. NAKAMURA, K., NICE, P. I. MARTIN, J. W. Development of 125 Ksi grade HSLA Steel OCTG for mildly sour environments. Corrosion 2005. Paper 05089.
- 43 – H.H. Uhlig and R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd edn, p.120, John Wiley and Sons, New York (1991).
- 44 – H.H. Huang, “*The Influences of Microstructure on the Eletrochemical Behavior and Corrosion Cracking Characteristics of Carbon Steel Weldment*” (Ph. D. diss. National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, R.O.C., 1994)
- 45 – HER-HSIUNG HUANG, WEN-TA TSAI and JU-TUNG LEE. “*Electrochemical Behavior of the Simulated Heat-Affected Zone of A516 Carbon Steel in H₂S Solution*”. Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, R.O.C., 1995)