

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

COMPORTAMENTO MECÂNICO E ELETROQUÍMICO DO AÇO API 5CT P110
EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA COM E SEM A ADIÇÃO DE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Leonardo Simoni

Trabalho de Diplomação

Orientador: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre
2014

Dedico este trabalho aos meus pais, Gilberto e Joanete.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Célia de Fraga Malfatti, pela orientação, aconselhamento e pelo conhecimento transmitido.

Ao Dr. Roberto Moreira Schroeder, pelo aconselhamento e pelo conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) e a todos colegas, em especial à Karine Parise e ao Leandro Brunholi Ramos pelo auxílio e aconselhamento na realização dos ensaios.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) pela disponibilidade de equipamentos e pela realização de ensaios.

À MSc. Nataly Cé e à Nicole Brum pelo auxílio na realização de MEV.

À minha família, em especial aos meus pais e ao meu irmão, pelo incentivo, pelo amor, pelos valores e pela educação que sempre puderam me proporcionar.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aço API 5CT P110.....	3
2.2 Proteção catódica.....	5
2.2.1 Proteção catódica por ânodo de sacrifício.....	6
2.2.2 Proteção catódica por corrente impressa.....	6
2.3 Corrosão sob tensão.....	10
2.4 Fragilização pelo Hidrogênio.....	11
2.4.1 O Ingresso do Hidrogênio.....	12
2.4.2 Processo de Fragilização pelo Hidrogênio.....	12
2.4.3 O Aprisionamento de Hidrogênio.....	13
2.4.4 Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio.....	15
2.4.5 Fragilização pelo Hidrogênio associada à Proteção Catódica.....	16
2.4.6 A Influência do Meio na CST e FH.....	17
2.4.7 Diferentes Espécies de Enxofre e sua Influência na FH.....	19
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Materiais.....	22
3.1.1 Material utilizado.....	22
3.1.2 Soluções utilizadas.....	23

3.1.3	Corpos de prova.....	24
3.2	Procedimento Experimental.....	26
3.2.1	Ensaio catódico de polarização potencioestática.....	26
3.2.2	Ensaio de tração.....	27
3.2.3	Análise fractográfica.....	30
3.2.4	Análise dos depósitos calcários.....	30
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1	Ensaio catódico de polarização potencioestática.....	31
4.1.1	Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética (pH 8,2).....	31
4.1.2	Influência do pH da solução.....	32
4.1.3	Influência dos diferentes meios em pH 8,2.....	33
4.2	Ensaio de tração.....	34
4.2.1	Influência dos diferentes meios em pH 8,2 e potencial -1500 mV_{ECS}	34
4.2.2	Influência do potencial em diferentes meios em pH 8,2.....	35
4.2.3	Influência do pH em diferentes meios.....	37
4.3	Análise fractográfica.....	40
4.3.1	Análise de trincas secundárias por Microscopia Óptica.....	40
4.3.2	Análise da superfície de fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.4	Análise dos depósitos calcários formados em água do mar sintética sob proteção catódica.....	43
4.4.1	Depósitos calcários formados em -1500 mV_{ECS}	43
4.4.2	Depósitos calcários formados em -1000 mV_{ECS}	46
5.0	CONCLUSÕES.....	48
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema das colunas de revestimento e produção de um poço de petróleo.....	4
Figura 2.2	Diagrama de Pourbaix do ferro em água a 25°C.....	7
Figura 2.3	Esquema da formação do depósito calcário de Ca e Mg em água do mar sintética.....	9
Figura 2.4	Mecanismo de formação da dupla camada elétrica.....	13
Figura 2.5	Diagrama de Pourbaix para as espécies estáveis de enxofre a 25°C e pressão atmosférica na presença de água.....	19
Figura 2.6	Diagrama de Pourbaix com as espécies metaestáveis a 25°C e pressão atmosférica em presença água.....	20
Figura 2.7	Diagrama de Pourbaix de ferro em água contendo H ₂ S a 25°C.....	20
Figura 3.1	Microestrutura do aço API 5CT P110 com ataque Nital 2% em aumento 1000x.....	23
Figura 3.2	Desenho esquemático do CP segundo a norma NACE TM 177-90.....	25
Figura 3.3	Aparato experimental utilizado para a realização das curvas de polarização potencioestáticas.....	27
Figura 3.4	Curva tensão vs deformação de engenharia.....	28
Figura 3.5	Esquema do aparato utilizado para a realização dos ensaios de tração em meio corrosivo com proteção catódica.....	29
Figura 3.6	Esquema da correção das curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de BTM.....	29
Figura 4.1	Curvas de polarização para diferentes concentrações de Na ₂ S ₂ O ₃ em água do mar sintética pH 8,2.....	31
Figura 4.2	Curvas de polarização com e sem a presença de 10 ⁻³ mol/l de Na ₂ S ₂ O ₃ em água do mar sintética para diferentes pHs.....	32
Figura 4.3	Curvas de polarização em pH 8,2 em água do mar sintética e em solução contendo 5,59x10 ⁻¹ M de NaCl com e sem a presença de 10 ⁻³ mol/l de Na ₂ S ₂ O ₃	33

Figura 4.4	Curva tensão-deformação em diferentes soluções em pH 8,2 e potencial -1500 mV _{ECS}	34
Figura 4.5	IF em função da concentração de Na ₂ S ₂ O ₃ em diferentes soluções.....	35
Figura 4.6	Curvas tensão-deformação em água do mar sintética pH 8,2 contendo diferentes concentrações de Na ₂ S ₂ O ₃ e em diferentes potenciais.....	36
Figura 4.7	IF em função da concentração de Na ₂ S ₂ O ₃ em diferentes potenciais.....	36
Figura 4.8	Curvas tensão-deformação em água do mar sintética com e sem adição de Na ₂ S ₂ O ₃ em diferentes pHs para potencial -1000 mV _{ECS} .	37
Figura 4.9	IF em função da concentração de Na ₂ S ₂ O ₃ em água do mar sintética em diferentes pHs.....	38
Figura 4.10	Curvas tensão-deformação em água do mar sintética com e sem adição de Na ₂ S ₂ O ₃ em diferentes pHs para potencial -1500 mV _{ECS} .	39
Figura 4.11	IF em função da concentração de Na ₂ S ₂ O ₃ em água do mar sintética em diferentes pHs.....	39
Figura 4.12	Trincas secundárias presentes na superfície dos corpos de provas após o ensaio de tração em água do mar sintética (a) pH 8,2 com potencial aplicado -1000 mV _{ECS} (b) pH 5,0 com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} (c) pH 8,2 com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} (d) pH 5,0 com potencial aplicado -1000 mV _{ECS}	40
Figura 4.13	Presença do micromecanismos de fratura por coalescimento de microcavidades (<i>dimples</i>) nos CPs após o ensaio de tração ao ar....	41
Figura 4.14	Micromecanismos de fratura nos CPs após o ensaio de tração em água do mar sintética (a) com potencial aplicado -1000 mV _{ECS} e pH 8,2: presença de dimples e clivagem (b) com potencial aplicado -1000 mV _{ECS} e pH 8,2: clivagem em maior aumento. (c) com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} e pH 5,0: presença de trinca secundária; (d) com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} e pH 5,0: presença de dimples; (e) com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} e pH 5,0: fratura intergranular; (f) com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} e pH 5,0 com 10 ⁻³ mol/l Na ₂ S ₂ O ₃ : fratura intergranular; (g) com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} e pH 8,2: fratura intergranular (h) com potencial aplicado -1500 mV _{ECS} e pH 8,2: fratura intergranular com trincas secundárias em maior aumento.....	42/43
Figura 4.15	(a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 5,0.....	44
Figura 4.16	(a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética	

	pH 5,0 com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} mol/l.....	44
Figura 4.17	(a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2.....	45
Figura 4.18	(a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2 com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} mol/l.....	45
Figura 4.19	Imagem do depósito formado em água sintética na superfície do CP com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ com a adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a) em pH 5,0 (b) em pH 8,2.....	45
Figura 4.20	(a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2.....	47
Figura 4.21	(a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2 com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} mol/l.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Requisitos de propriedades mecânicas e composição química para o aço API 5CT P110.....	5
Tabela 2.2	pH de saturação de compostos de Ca e Mg que podem ser formados em água do mar.....	9
Tabela 2.3	Relação entre os tipos de descontinuidades e a natureza das armadilhas.....	14
Tabela 3.1	Composição química do aço API 5CT P110 por espectroscopia de emissão ótica.....	22
Tabela 3.2	Composição da água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90.....	23
Tabela 3.3	Soluções utilizadas neste trabalho.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP: Agência Nacional de Petróleo	MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
API: American Petroleum Institute	Mg(OH) ₂ : Hidróxido de Magnésio
ARBL: Alta resistência e Baixa Liga	mm/min: milímetros por minuto
ASTM: American Society for Testing and Materials	MO: Microscopia Óptica
BTD: Baixa Taxa de Deformação	mol/l: mol por litro
CaCO ₃ : Carbonato de cálcio	MPa: Megapascal
CF: Corrosão-Fadiga	mV: milivolts
CO ₂ : Dióxido de carbono	mV _{ECS} : milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado
CP: Corpo de Prova	Na ₂ S ₂ O ₃ : Tiosulfato de sódio
CST: Corrosão sob tensão	NACE: National Association of Corrosion Engineers
DIN: Deutsches Institut für Normung	NaCl: Cloreto de sódio
E: Módulo de elasticidade	NaOH: Hidróxido de sódio
E: Potencial	OCP: Open Circuit Potential – Potencial de circuito aberto
ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado	S ₂ O ₃ ²⁻ : Tiosulfato
EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva	S ₂ O ₆ ²⁻ : Ditionato
Fe ₂ O ₃ : Hematita	S ₄ O ₆ ²⁻ : Tetrationato
Fe ₃ O ₄ : Magnetita	SO ₃ ²⁻ : Sulfito
FH: Fragilização pelo Hidrogênio	SO ₄ ²⁻ : Sulfato
H ₂ S: Sulfeto de Hidrogênio	SSC: <i>Sulfide stress cracking</i>
H _{abs} : Hidrogênio absorvido	TIH: Trinca induzida pelo Hidrogênio
H _{ads} : Hidrogênio adsorvido	V _{ECS} : Volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado
HCl: Ácido clorídico	ε: Deformação de Engenharia
i: Densidade de corrente	σ: Tensão de Engenharia
IF: Índice de Fragilização	
M: Molar	

RESUMO

O presente trabalho avaliou o comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT P110 em água do mar sintética e em solução contendo 0,5 M NaCl, em presença ou ausência de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) na solução. Para isso, foram realizados ensaios de tração pelo método de baixa taxa de deformação e ensaios de polarização potencioestáticos, obtendo-se curvas tensão vs deformação e curvas de polarização, respectivamente. A aplicação de certos potenciais em água do mar proporcionou condições para a formação de depósitos calcários na superfície dos corpos de prova que influenciaram a fragilização do material. Análises fractográficas foram realizadas como forma de caracterizar os processos de fragilização e análises químicas foram utilizadas para caracterizar o depósito calcário formado em água do mar sintética. Com isso, pode-se determinar qual o efeito das variáveis na formação do depósito calcário e na fragilização do material, além de verificar quais condições são mais danosas e de maior risco para a utilização do material.

Palavras-chave: Aço API 5CT P110. Fragilização pelo Hidrogênio. Depósito calcário. Proteção catódica.

ABSTRACT

This study evaluated the mechanical and electrochemical behaviour of API 5CT P110 steel in artificial seawater and in 0,5 M NaCl containing solution in the presence or absence of sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) in solution. So, tensile tests using the slow strain-rate method and potentiostatic polarisation tests were performed, obtaining the stress vs strain and polarisation curves, respectively. The application of some potentials in artificial seawater provided conditions for the formation of calcareous deposits on the samples surface which influenced the material embrittlement. Fractographic analysis were performed in order to characterize the embrittlement process and chemical analysis were used to characterize the calcareous deposits formed in artificial seawater. Finally, it was possible to determinate the effect of variables in the calcareous deposit formation and in the material embrittlement and also determinate which were the most damaging and highest risks conditions for the use of this material.

Keywords: API 5CT P110 steel. Hydrogen embrittlement. Calcareous deposit. Cathodic protection.

1.0 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis, incluindo petróleo e gás natural, são as formas de energia predominantemente utilizadas no mundo. Mesmo que o uso de energias renováveis triplique nos próximos 25 anos, o mundo continuará dependente de combustíveis fósseis para pelo menos 50% da energia necessária (CHEVRON, 2014). Para suprir tal demanda, as perfurações *offshore* em grandes profundidades têm sido a tendência das companhias petrolíferas, visto que as reservas de mais fácil exploração estão se esgotando gradativamente.

Em 2012, existiam 893.249 poços de petróleo no mundo (SORKHABI, 2014). No Brasil, segundo o relatório da ANP de 2014, a produção de petróleo e gás natural é oriunda de 9.071 poços, sendo 802 marítimos e 8.269 terrestres (SDP/ANP, 2014). Para a construção das colunas de revestimentos dos poços marítimos, devido às altas pressões operacionais em grandes profundidades e a segurança de operação, necessita-se utilizar materiais de alta resistência mecânica.

No entanto, muitas falhas inesperadas em tubulações de petróleo e gás já foram relatadas. Muitos fatores contribuem para estas falhas, sendo a corrosão apontada como a causa mais comum (DOT, 2005). Dentre os tipos de corrosão existentes, a corrosão-sob-tensão foi identificada como principal responsável por uma série de rupturas e vazamentos que levaram a consequências catastróficas (BOARD, 1996). A fratura induzida pelo hidrogênio pode ser um tipo de Corrosão-sob-tensão (CST) em várias combinações de metais e meios, porém em alguns casos em que não é observada corrosão, tem-se mecanismos diferentes do de CST. Na fragilização pelo hidrogênio observa-se a diminuição da ductilidade do material em carregamentos estáticos, que pode ser agravada em ambientes que contenham H_2S (BERKOWITZ, 1982). O H_2S pode ser facilmente encontrado no interior de poços junto com o petróleo e gás do tipo ácido, ou ainda gerado por bactérias redutoras de sulfato.

Frequentemente, utiliza-se a proteção catódica para minimizar ou até mesmo eliminar a corrosão de componentes estruturais em ambientes marinhos (PARKER, 1999). Por outro lado, a utilização deste método de proteção pode promover a evolução de

hidrogênio na superfície do componente protegido, desenvolvendo condições favoráveis para o ingresso de hidrogênio para o interior da estrutura do material, alterando o comportamento mecânico e metalúrgico dos componentes podendo ocasionar fraturas frágeis e catastróficas, dependendo das características do material, do meio e dos teores de hidrogênio absorvidos (PFINGSTAG et al., 2010).

Por ser um aço de alta resistência mecânica, o aço API 5CT P110 é utilizado nos tubos que revestem os poços de petróleo os quais são submetidos a grandes esforços mecânicos e condições corrosivas severas. Portanto, estudos sobre esta classe de aço são de grande interesse das companhias petrolíferas.

No presente trabalho o comportamento mecânico e eletroquímico deste material foi avaliado frente à água do mar sintética com e sem a adição de compostos que simulam a presença de H_2S – particularmente o tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) – devido à dificuldade em se trabalhar com o gás sulfídrico por ser tóxico, inflamável, corrosivo para certos materiais e letal se inalado acima de certa quantidade (KAPPES, 2011). Além disso, aplicou-se potenciais catódicos nos valores de -1000 mV_{ECS} e -1500 mV_{ECS} e verificou-se a influência do pH do meio, com o intuito de estudar condições próximas às encontradas na prática. Com isso buscou-se as condições mais severas e danosas ao material e os fatores que podem influenciá-las para prever riscos à integridade do aço estudado em sua aplicação.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presença de fissuras é possivelmente um dos modos mais comuns de falha dos materiais e pode ser muito perigoso, visto que a falha pode ocorrer instantaneamente e sem aviso prévio (CHENG, 2013). Meios corrosivos podem favorecer a nucleação de trincas e acelerar a taxa de falha. Trincas assistidas pelo meio é um termo genérico utilizado para descrever vários mecanismos para este fenômeno. Pode-se geralmente classificar em três diferentes formas: Corrosão-sob-tensão (CST), corrosão fadiga (CF) e trinca induzida pelo hidrogênio (TIH) (CHENG, 2013).

A revisão bibliográfica será baseada nos seguintes itens: 1- Principais características e especificações do API 5CT P110, utilizado em aplicações da indústria petrolífera; 2- princípios da proteção catódica; 3- Princípios fundamentais da corrosão-sob-tensão e da fragilização por hidrogênio, bem como as condições que as afetam.

2.1 Aço API 5CT P110

O aço API 5CT P110 é um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL). Por se tratar de um aço que alia uma excelente resistência mecânica e boa tenacidade, além de apresentar boa relação resistência/peso e boa soldabilidade, este aço é comumente utilizado na perfuração de poços de petróleo, particularmente nas colunas de revestimento (KRAUSPENHAR, 2012) (BRANDOLT, 2014).

As colunas de revestimento são responsáveis por grande parte dos custos de perfuração de um poço de petróleo, sendo em torno de 15% a 20% no mar, podendo chegar a 50% do valor da perfuração na terra (THOMAS, 2001). Necessita-se, então, de um material com propriedades adequadas para tal aplicação e que apresente, também, o menor custo e o melhor desempenho possíveis. A Figura 2.1 mostra esquematicamente o sistema de revestimento e de produção de poços de petróleo e as funções de cada parte do revestimento.

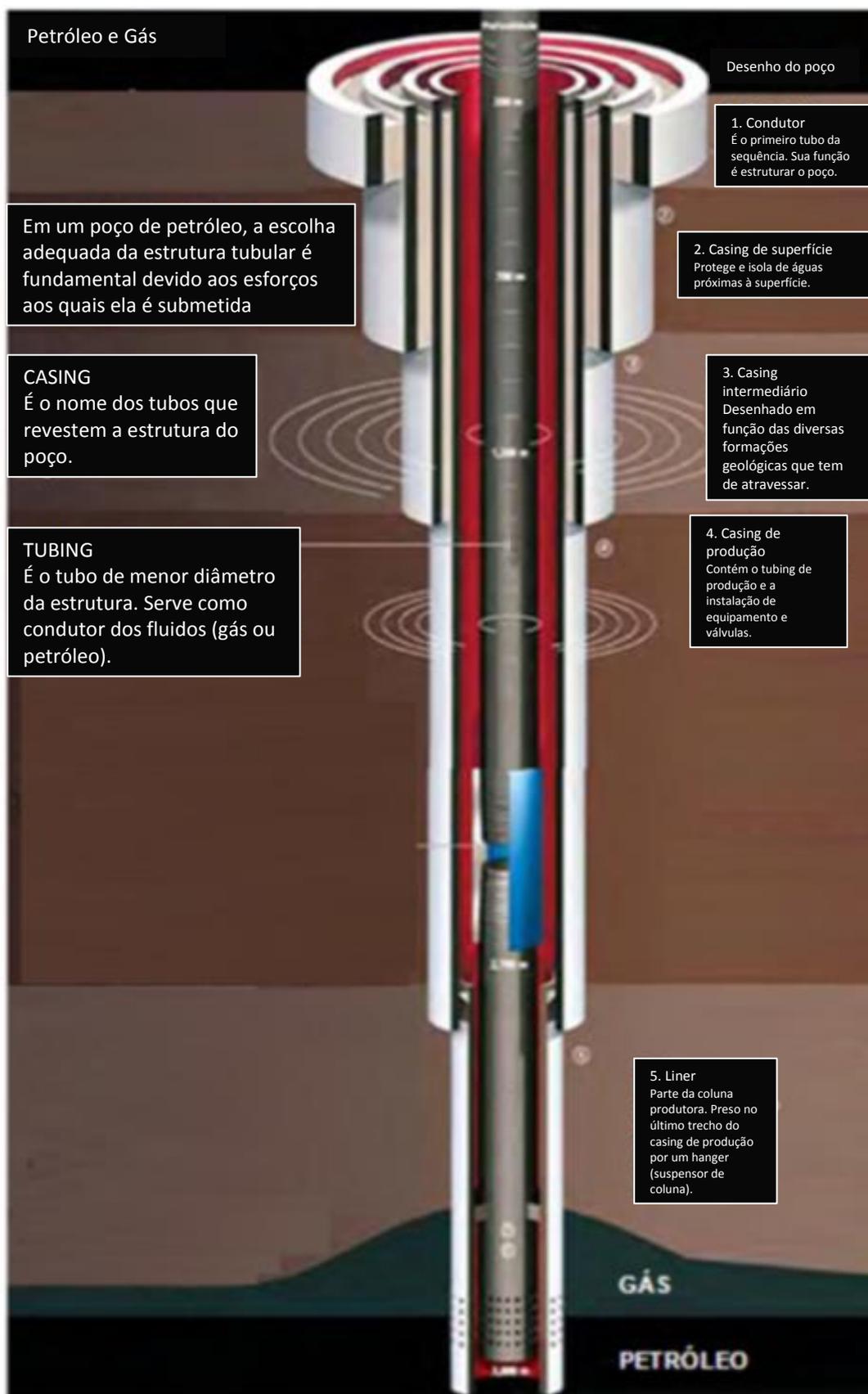


Figura 2.1 Esquema das colunas de revestimento e produção de um poço de petróleo.
Fonte Adaptado de (CONFAB, 2005), (KRAUSPENHAR, 2012).

A norma API *Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing* – descreve as especificações dos tubos de aço utilizados em revestimentos e produção de poços de petróleo. Os graus API 5CT são usados em tubulações de alta pressão, como petróleo e seus derivados, gás natural e minérios (API, 2011). Segundo esta norma, com relação à composição química, somente os teores de enxofre e de fósforo são limitados para o aço API 5CT P110, sendo permitidos teores máximos de 0,03%. Com relação aos processos de fabricação, utiliza-se o processo sem costura ou de soldagem por resistência elétrica e o tratamento térmico de têmpera seguido de revenido. Já com relação às propriedades mecânicas, a norma especifica o alongamento, o intervalo de valores entre a tensão de escoamento máxima e mínima e o limite de tensão mínimo, conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.2 Requisitos de propriedades mecânicas e composição química para o aço API 5CT P110.

Fonte (API, 2011).

Propriedades Mecânicas							Composição química					
Alongamento	Tensão de Escoamento MPa		Limite de tensão mínimo MPa	Dureza máxima		Espessura de parede especificada mm	Variação de dureza permitida HRC	%C	%Si	%Mn	%P	%S
	mínimo	máximo		HRC	HBW							
0,6	758	965	862	-	-	-	-	-	-	-	<0,03	<0,03

2.2 Proteção catódica

Um dos meios mais efetivos de proteção contra corrosão é a proteção catódica. Pode-se utilizá-la em praticamente todos os tipos de corrosão e, em alguns casos, consegue-se parar completamente a corrosão. As técnicas de proteção catódica são amplamente utilizadas na indústria, podendo-se citar como exemplos de aplicação: tubulações enterradas, píeres, tanques de estocagem de combustíveis e gases, navios, edifícios de concreto armado, entre outros (PARKER, 1999).

A proteção catódica envolve o fornecimento, através de uma fonte externa, de elétrons para que o metal fique protegido, tornando-o um cátodo. Normalmente, os elétrons são produzidos no ânodo e conduzidos até o cátodo, onde eles são consumidos na reação catódica. Caso eles sejam fornecidos externamente, então a reação anódica não produzirá mais elétrons, fazendo com que as reações anódicas não aconteçam mais na superfície do metal e sim na superfície de outro ânodo no sistema de proteção catódica.

Existem dois métodos que são utilizados para produzir tal efeito:

- Proteção por ânodos de sacrifício;

- Proteção por corrente impressa.

2.2.1 Proteção por ânodos de sacrifício

A técnica de proteção por ânodo de sacrifício envolve a utilização de um par galvânico o qual é composto pelo metal a ser protegido eletricamente conectado a um metal com menor potencial de redução. O metal que apresenta menor potencial de redução se oxidará fornecendo elétrons e protegendo o outro metal. A quantidade, o tamanho e a distribuição dos ânodos são de suma importância para conseguir uma proteção efetiva, devido a uma série de fatores (PARKER, 1999).

Zinco e magnésio são comumente utilizados por apresentarem baixo potencial de redução. Esse método é utilizado em navios, o qual utiliza placas desses metais fixadas nos cascos e, como são anódicas ao ferro, elas serão corroídas. Por serem sacrificadas neste processo, protegendo o ferro, são chamadas de ânodos de sacrifício.

2.2.2 Proteção por corrente impressa

Na proteção catódica por corrente impressa a fonte de elétrons é uma fonte de corrente contínua externa. A corrente impressa é aplicada na direção oposta (corrente catódica) com objetivo de anular a corrente de corrosão. Isso é obtido através de uma diferença de potencial imposta entre ânodo e cátodo compensada pela fonte de força eletromotriz. Se o ânodo utilizado é inerte, ele não irá se dissolver, servindo apenas de superfície de uma reação anódica qualquer, geralmente a liberação de oxigênio (oxidação da água) apresentada na reação 1.



Na figura 2.2, pode-se visualizar o diagrama E vs pH de Pourbaix do ferro em água a 25°C. Neste diagrama, observam-se diferentes regiões: de imunidade, quando se tem Fe, de corrosão, quando se tem Fe²⁺, Fe³⁺ ou FeO₂H⁻, e de passivação, quando se tem produtos insolúveis, como Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Para que ocorra a proteção catódica, o material deverá ser polarizado até seu potencial de eletrodo atingir a região de imunidade.

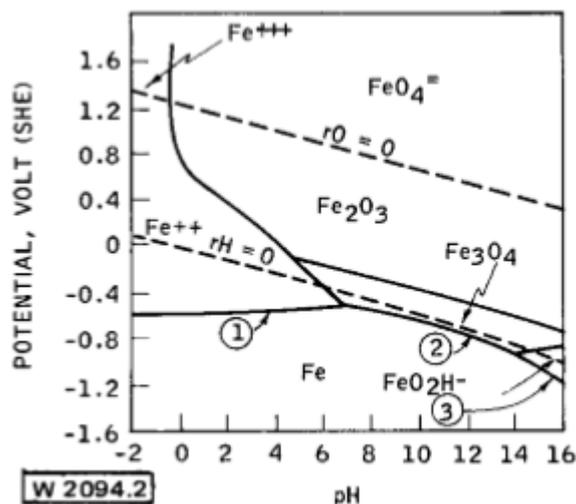


Figura 2.2 Diagrama de Pourbaix do ferro em água a 25°C.
Fonte (KAPPES, 2011).

Todavia, caso o potencial atingido seja consideravelmente negativo, existe a possibilidade de se produzir uma superproteção já que a densidade de corrente catódica passa a ser excessiva. Além disso, o meio ao redor do cátodo sempre sofre uma alcalinização, podendo trazer alguns inconvenientes, como a precipitação de hidróxidos ou carbonatos, dependendo do meio. Isso resulta em uma resistência elétrica adicional que vai aumentar a queda ôhmica. Sabe-se, por exemplo, que o calcário precipitado em água do mar sobre a superfície protegida, dificulta a difusão do oxigênio até o metal, diminuindo a densidade de corrente catódica, mas que, por outro lado, o hidrogênio não deixa de ser absorvido sob a forma atômica pelo cátodo revestido por esses depósitos (TURNBULL, 2001). No entanto, Chyn Ou relatou, após a realização de experimentos de permeação, que a absorção de hidrogênio é menor na presença do depósito calcário (CHYN, 1997).

De acordo com a norma NACE RP0169, utiliza-se um potencial catódico (negativo) de pelo menos 850 mV em relação ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre na temperatura ambiente como critério para a proteção catódica (NACE, 2002). Entretanto, em algumas situações, como na presença de sulfetos, bactérias, temperaturas elevadas, meios ácidos, este critério pode não ser suficiente (KIM, 2001).

Formação de depósitos calcários por proteção catódica em água do mar

Correntes catódicas induzem a redução do oxigênio dissolvido (Reação 2) a qual gera íons hidroxila em regiões muito próximas a superfície do metal polarizado,

aumentando o pH na interface entre o metal e a solução. A redução da água (Reação 3) também pode aumentar o pH localmente. Com isso, a concentração de íons carbonato (Reação 4) aumenta, precipitando camadas inorgânicas na superfície do metal compostas principalmente de carbonato de cálcio (Reações 4 e 6). Dependendo do potencial, hidróxido de magnésio também pode precipitar (Reação 5). Esses depósitos mistos são normalmente chamados de depósitos calcários. Como esse depósito é isolante e progressivamente cobre a superfície do metal, a redução do oxigênio decresce com o tempo (ROUSSEAU et al., 2010).



Entretanto, a formação e conseqüentemente as propriedades e a morfologia de depósitos calcários em estruturas marítimas dependem de um grande número de parâmetros, tais como: o potencial aplicado, o tipo de substrato, a velocidade das correntes marítimas, a temperatura, o pH, a pressão e a composição da água do mar (ROUSSEAU et al., 2010).

Sabe-se que o depósito calcário que é formado compreende uma camada relativamente fina e uniforme rica em Mg, principalmente composta de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, recoberto por uma camada mais espessa de agulhas de aragonita (CaCO_3) (NEVILLE, 2002). A partir de cálculos termodinâmicos, sabe-se que o pH mínimo para precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é de 9,5 (NEVILLE, 2002). Kobayashi mediu o pH próximo a superfície de um aço sob proteção catódica de -800 mV_{ECS} em uma solução contendo 3,5% NaCl com um microeletrodo e o pH encontrado foi de 10,5 (KOBAYASHI, 1974). Além disso, sabe-se que a presença desse depósito calcário previne a corrosão marinha do aço, diminui a difusão de oxigênio até a superfície do aço, e então diminui a corrosão uniforme, mesmo na ausência de proteção catódica (ELBEIK, 1986).

Diversos autores relataram que os íons Mg^{2+} dificultam a deposição de CaCO_3 , podendo afetar tanto a nucleação quanto o crescimento do mesmo (NEVILLE, 2002).

Neville apresentou um mecanismo de formação do depósito calcário e calculou o pH de saturação de compostos contendo Ca e Mg, ilustrados na figura 2.3 e na tabela 2.2, respectivamente.

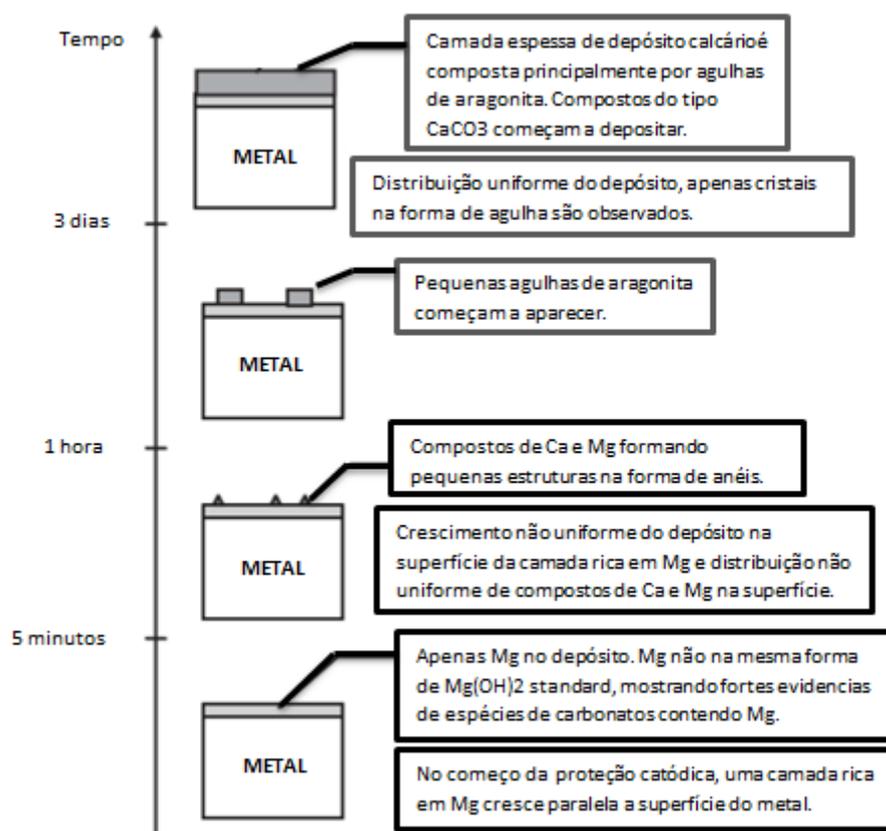


Figura 2.3 Esquema da formação do depósito calcário de Ca e Mg em água do mar sintética.

Fonte Adaptado de (NEVILLE, 2002).

Tabela 2.2 pH de saturação de compostos de Ca e Mg que podem ser formados em água do mar.

Fonte: Adaptado de (NEVILLE, 2002).

Composto	pHs
MgCO_3	7,7
Mg(OH)_2	9,5
$\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8,2
CaCO_3 (Calcita)	7,4
CaCO_3 (Aragonita)	7,5
Ca(OH)_2	12,7
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	7,2

A partir do pH de saturação dos carbonatos e hidróxidos ilustrados na tabela 2.2, pode-se verificar que podemos ter a formação de outros compostos paralelamente a formação de $Mg(OH)_2$, mesmo que não haja muitos comentários na literatura a respeito da deposição destes compostos.

2.3 Corrosão-sob-tensão

A corrosão-sob-tensão é definida como um termo utilizado para descrever falhas em serviço de materiais de engenharia que ocorrem pela propagação lenta de uma trinca induzida pelo meio. A propagação da trinca é observada como o resultado da combinação e da interação da tensão mecânica e das reações de corrosão (JONES, 1992). Muitas outras definições podem ser encontradas na literatura apresentando pequenas variações, porém, o essencial para que ocorra a CST é a presença simultânea de três fatores: material suscetível, ambiente corrosivo e tensão suficiente (CHENG, 2013).

As tensões que causam CST são tanto geradas como resultado da utilização de componentes metálicos em serviço ou como tensões residuais introduzidas no material durante algum processo, tais como soldagem e dobramento. A tensão requerida para causar CST é pequena, usualmente menor que a tensão de escoamento macroscópica do metal. Entretanto, a concentração de tensão pode criar localmente trincas frequentemente iniciadas em imperfeições superficiais preexistentes ou que foram geradas em serviço por corrosão, desgaste ou outros processos. Além disso, a tensão deve ser de natureza trativa, enquanto tensões compressivas podem ser utilizadas para prevenir a CST. O ambiente corrosivo pode ser um ambiente permanente, como a água do mar para uma estrutura *offshore*, ou ambientes temporários causados por uma operação particular, como o resíduo de um eletrólito após a limpeza dos produtos de corrosão de uma estrutura metálica (CHENG, 2013). Porém, deve-se ter uma combinação específica de metal e meio para que a CST ocorra, sendo geralmente observada em combinações que resultam na formação de um filme passivo na superfície do metal (JONES, 1992). As trincas normalmente não irão ocorrer quando existe taxa de corrosão significativa, podendo nuclear e propagar com pouca evidência externa de corrosão (CHENG, 2013). Logo, CST preocupa principalmente metais resistentes à corrosão expostos a ambientes agressivos.

Existem dois modos de fratura causadas por corrosão-sob-tensão em metais: intergranulares ou transgranulares. No primeiro modo, a trinca propaga ao longo dos

contornos de grão, enquanto no segundo a trinca propaga através dos grãos (CHENG, 2013).

A corrosão-sob-tensão não é um processo inevitável, sendo que para a maioria dos metais na maioria dos ambientes ela não vai ocorrer. Contudo, com a combinação de alguns ambientes e metais ela pode ser um problema (CHENG, 2013). Além disso, a composição química, a microestrutura e o tratamento térmico pode ter um grande efeito no comportamento do metal em CST (CHENG, 2013).

Um mecanismo de CST é resultado da combinação de efeitos mecânicos, físicos e fatores químicos e/ou eletroquímicos causando a separação das ligações metálicas na ponta da trinca e, assim, provocando a sua propagação (NEWMAN, 1990). Não existe nenhum mecanismo universal que possa descrever todos os casos de CST. Normalmente esse processo é dividido em três etapas distintas: iniciação da trinca, propagação estável da trinca e falha final, apresentando mecanismos idênticos ou diferentes controlando cada estágio (JONES, 1992). Geralmente, os mecanismos de iniciação de trincas estão associados com a formação de microtrincas, podendo-se citar a sua iniciação em descontinuidades superficiais, defeitos metalúrgicos e em pites de corrosão.

2.4 Fragilização pelo Hidrogênio

O hidrogênio tem um papel importante nos mecanismos de fissuração. A fratura induzida pelo hidrogênio pode ser uma forma de CST em várias combinações de metais e meios. Entretanto, existem fenômenos de fragilização pelo hidrogênio em que não é observada corrosão. Estes são considerados mecanismos diferentes de CST. Além disso, a grande diferença entre esses dois mecanismos é que o hidrogênio pode gerar trincas mesmo na ausência de tensões externas (JIM, 2010). Na verdade, o hidrogênio pode afetar os metais de diversas formas, resultando em danos causados pela combinação de tensões, forma do hidrogênio e propriedades do material. Podem-se citar como principais danos causados pelo hidrogênio: a fragilização pelo hidrogênio, a fratura induzida pelo hidrogênio, o ataque pelo hidrogênio, o empoamento e a fratura por formação de hidretos (CHENG, 2013). Neste trabalho, porém, o dano causado pelo hidrogênio abordado será a fragilização pelo hidrogênio.

2.4.1 O Ingresso do Hidrogênio

O ingresso e a difusão do hidrogênio podem ocorrer durante o processo de fabricação do aço, em tratamentos superficiais, como, por exemplo, decapagem química ou eletroquímica e eletrodeposição, e, também, podendo ser proveniente de várias fontes ambientais, como a exposição em ambientes ácidos e o emprego da proteção catódica na qual tem-se a formação de hidrogênio sobre a superfície do metal devido ao potencial catódico deste (DINI, 1993). A interação entre o hidrogênio e o metal depende principalmente de três propriedades: da difusividade do hidrogênio, da permeabilidade de hidrogênio e da solubilidade de hidrogênio no metal (CHENG, 2013).

A susceptibilidade de aços para a fragilização pelo hidrogênio é altamente influenciada pela composição química e microestrutura, além das condições de deformação e dos fatores que determinam a difusão do hidrogênio no aço. Sabe-se que o transporte do hidrogênio nos aços pode acontecer através da difusão e do movimento das discordâncias, sendo o primeiro o mecanismo mais comum devido à alta difusividade do hidrogênio na rede cristalina (NORONHA, 2014). Um aumento na taxa de deformação e um decréscimo na temperatura dificultam o processo de difusão e então se reduz a fragilização pelo hidrogênio. A distorção na rede cristalina por deformação elástica e plástica estimula a fragilização pelo hidrogênio, afetando várias propriedades mecânicas do aço (KARPENKO, 1979).

2.4.2 Processo de Fragilização pelo Hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio de aços envolve uma diminuição na ductilidade em carregamentos estáticos. A severidade da fragilização pode ser medida através de diversos parâmetros, como o alongamento até a falha, redução de área, resistência à tração e tenacidade à fratura. Não é necessário que haja a fratura por clivagem para que ocorra esse fenômeno, mas que ocorra a diminuição de algum dos parâmetros citados (SOFRONIS, 1987).

Pode-se explicá-la por um mecanismo de transporte em que inicialmente tem-se a geração de hidrogênio na superfície do metal onde fica adsorvido (H_{ads}) e em um segundo momento ele se difunde para o interior do material, ficando na forma de hidrogênio absorvido (H_{abs}).

No processo de adsorção, quando um metal é imergido em uma solução aquosa, ocorre a reação 7 (WOLYNEC, 2003).



Os elétrons produzidos pela reação 7 carregam eletricamente o metal, criando um campo elétrico dentro da solução, fazendo com que os cátions tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo curto, frações de segundo, cria-se um equilíbrio caracterizado pela formação da dupla camada elétrica, chamada de dupla camada de Helmholtz (WOLYNEC, 2003). Este mecanismo é ilustrado na figura 2.4.

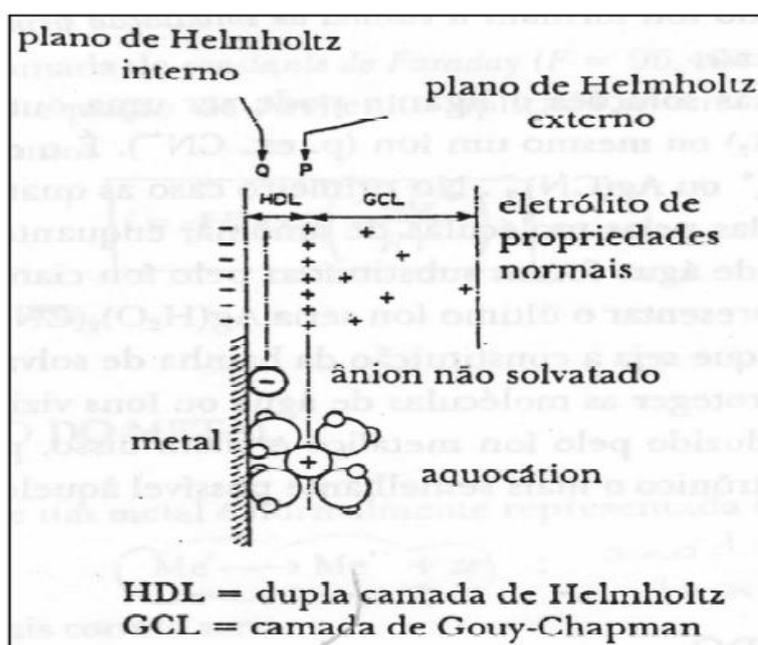


Figura 2.4 Mecanismo de formação da dupla camada elétrica.
Fonte (WOLYNEC, 2003).

2.4.3 O Aprisionamento do Hidrogênio

A fragilização e sua reversibilidade são determinadas pela concentração e o tipo de aprisionamento do hidrogênio no aço. Assim, ele pode ser aprisionado em sítios do material chamados de armadilhas onde a pressão interna causada pelo acúmulo de hidrogênio pode superar a tensão máxima de ruptura do material, nucleando e/ou promovendo o crescimento de trincas (HIRTH, 1980). Armadilhas são sítios especiais na rede cristalina dos metais os quais a entalpia de dissolução para o hidrogênio é energeticamente favorável em relação aos sítios ordinários (ORIANI, 1970). Esses sítios para os aços são as discordâncias, carbonetos, inclusões, interfaces com partículas de

segunda fase e microtrincas, as quais podem ser criadas durante trabalho a frio (PRESSOUYRE, 1978). A fração de ocupação é controlada pela concentração de hidrogênio na rede, pelo número de armadilhas por unidade de volume e pela constante de equilíbrio das armadilhas. Dependendo da profundidade da armadilha para uma dada temperatura e escala de tempo, as armadilhas podem ser caracterizadas por reversíveis ou irreversíveis (MCNABB, 1963) e, nestas últimas, mesmo que o material não esteja mais em contato com as fontes de hidrogênio, esse permanece aprisionado no seu interior (NOZARI, 2002). A tabela 2.3 relaciona alguns tipos de descontinuidade com o respectivo caráter da armadilha.

Tabela 2.3 Relação entre os tipos de descontinuidades e a natureza das armadilhas.
Fonte (NOZARI, 2002).

Classificação do defeito	Tipo de descontinuidade	Natureza da armadilha
Pontual	Vacâncias	Reversível
	Átomos de solutos	Depende do soluto, em geral reversível
Linear (ou de linha)	Discordâncias (em cunha e em hélice)	Reversível
Superficial (interfaces)	Contornos de grão de pequeno ângulo, maclas, superfície de precipitados coerentes	Reversível
	Contornos de grão de alto ângulo, trincas, superfície externa, superfície de precipitados incoerentes	Irreversível
De volume (ou espacial)	Precipitados coerentes	Reversível
	Precipitados incoerentes	Irreversível

Fragilização pelo hidrogênio irreversível é causada principalmente pelo hidrogênio dissolvido na rede cristalina e é determinada pela quantidade de hidrogênio molecular nas armadilhas onde ele está normalmente submetido a uma alta pressão a qual induz um grande estado triaxial de tensões dificultando a deformação plástica do aço. Se a pressão de hidrogênio é muito alta, o aço pode trincar mesmo sem a aplicação de tensão externa. Nenhum envelhecimento, em temperaturas normais, vai restaurar as propriedades físicas e mecânicas perdidas através de fragilização irreversível (KARPENKO, 1979).

É interessante observar que inclusões não metálicas (precipitados incoerentes) são armadilhas irreversíveis que agem como ponto de nucleação de trincas, aumentando a suscetibilidade do material à fragilização (BROWN, 1984). Além disso, a quantidade, o tamanho, a forma, a composição química e o posicionamento das inclusões influem no

efeito de fragilização do material (MOORE, 1976). As inclusões de sulfeto e de fosfetos tendem a aumentar a suscetibilidade a CST e FH (NOZARI, 2002).

2.4.4 Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio

Muitas teorias e modelos foram desenvolvidos para explicar as diversas formas de degradação causadas pelo hidrogênio. Vários mecanismos poderiam atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e esforços aplicados (CHENG, 2013). Alguns mecanismos principais são discutidos abaixo:

Modelo da decoesão: este modelo é baseado no aumento na solubilidade de hidrogênio em um campo triaxial de tensões na ponta de uma trinca. O acúmulo de hidrogênio nessa região resulta em uma diminuição na força de ligação química entre os átomos da rede cristalina do metal, diminuindo a coesão entre os átomos da rede cristalina, resultando na separação dos planos cristalinos com esforços menores que os usuais (ORIANI, 1990).

Modelo da plasticidade localizada: Este modelo sugere que com o acúmulo de hidrogênio em campos de tensões diminui a tensão necessária para a movimentação de discordâncias. Portanto, o movimento local de discordâncias causa deformação plástica localizada (BEACHEM, 1972)

Mecanismo de formação de hidretos: Alguns metais como o vanádio, nióbio, titânio e zircônio apresentam tendência a formar hidretos. A nucleação e o crescimento de hidretos são observados em locais tensionados, como na ponta de trincas. Estes favorecem a fratura por clivagem, por serem muito frágeis, facilitando o crescimento da trinca. Esse processo autocatalítico de nucleação e crescimento de hidretos associado a sua natureza frágil é a principal causa de fragilização em metais com tendência a formar hidretos (PARKINS, 1992).

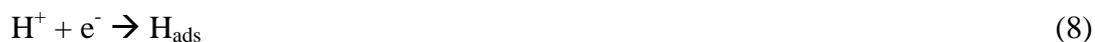
Teoria da pressão interna: O acúmulo de hidrogênio em defeitos internos, como microporosidades, desenvolve pressões internas suficientes para nuclear e promover o crescimento de trincas. O transporte do hidrogênio por discordâncias pode levar a supersaturação local de hidrogênio, resultando em altas pressões internas, mesmo em ambientes com baixa pressão de hidrogênio. Este mecanismo, porém, não pode ser generalizado para todos os casos (CHENG, 2013).

2.4.5 Fragilização pelo Hidrogênio Associada à Proteção Catódica:

No caso da polarização catódica ocorre o favorecimento das reações de formação de hidrogênio atômico sobre a superfície do metal à medida que o potencial torna-se mais catódico, o que aumenta a tendência à ocorrência de fenômenos de fragilização pelo hidrogênio. A partir de certo ponto, a diminuição do potencial não gera mais aumento na susceptibilidade, com o material atingindo, com polarização catódica, a sua situação mais suscetível ao meio. Nesse ponto as armadilhas se encontram saturadas de hidrogênio e não se pode aumentar sua concentração justamente nos pontos de maior energia por onde são nucleadas trincas (NOZARI, 2002).

O mecanismo pode ser explicado através do transporte por difusão/migração dos cátions de hidrogênio hidratados (H_3O^+) em direção ao cátodo e, na superfície do metal protegido, os cátions de hidrogênio são submetidos à redução, transformando-se em hidrogênio atômico adsorvido (H_{ads}), constituindo a reação de proteção catódica. Em um segundo momento, o hidrogênio atômico adsorvido pode se recombinar e formar hidrogênio molecular (H_2), deixando a superfície metálica, enquanto que a quantidade de remanescente de hidrogênio fica adsorvida na superfície do material. O hidrogênio adsorvido na superfície do material proporciona condições para que o hidrogênio difunda para dentro do material favorecendo os fenômenos de fragilização pelo hidrogênio (STROE, 2006). A redução dos íons Hidrogênio pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, dependendo da natureza do metal: Reações de Volmer-Tafel ou reações de Volmer-Heyrovsky. Estes mecanismos são apresentados abaixo:

Mecanismo de Volmer-Tafel:



Mecanismo de Volmer-Heyrovsky:



A severidade da fragilização pelo hidrogênio depende da quantidade de hidrogênio disponível, da sua absorção e da taxa de difusão deste elemento na estrutura cristalina do material (GENTIL, 2011).

A reação anódica do processo de proteção catódica em água do mar é apresentada na reação 12:



Como se pode observar na reação 12, esta contribui para uma redução gradual redução do pH da solução, devido à acidificação promovida pela decomposição da água.

Raymond descreveu que normalmente a FH ocorre em regiões do componente onde não há corrosão ou em regiões protegidas da corrosão, por exemplo, em aços sob proteção catódica. Observa-se este comportamento porque o hidrogênio atômico é gerado na superfície do aço nas regiões catódicas, podendo-se então relacionar o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio com a difusão desse elemento para o interior do metal (RAYMOND, 1992).

2.4.6 A Influência do Meio na CST e FH

A concentração de CO_2 , H_2S , O_2 , sais, pH e a temperatura definem o ambiente de serviço e são controlados durante testes de corrosão-sob-tensão, corrosão-fadiga e fragilização pelo hidrogênio. Normalmente, em experimentos, a solução é desaerada através do borbulhamento de nitrogênio na solução antes da adição de H_2S , evitando a oxidação do H_2S para enxofre ou polisulfetos além de reproduzir o ambiente real de operação (SHOESMITH et al., 1978). O controle do pH é crítico, pois já foi descrito na literatura que a mudança de uma unidade de pH é equivalente a um aumento de dez vezes na pressão parcial de H_2S em CST ou FH (BONIS, 1987). Uma possível causa para esta dependência está relacionado ao fato de que em um pH mais alto, o OH^- compete com o H^+ para os sítios de adsorção na superfície do metal que é um pré-requisito para a fragilização pelo hidrogênio (KAPPES, 2011).

Cloretos, bicarbonatos, carbonatos e sulfatos são comumente encontrados nas condições de serviço e utilizados nos testes de CST e FH realizados em laboratório (NOZARI, 2002). Além disso, para aplicações *offshore*, a profundidade é um fator importante, visto que em águas superficiais há uma grande quantidade de oxigênio disponível. A quantidade de oxigênio e a temperatura tendem a decrescer com o aumento da profundidade e, conseqüentemente, a corrosão será menos acentuada em águas profundas do que em águas superficiais. Em águas profundas, a quantidade de oxigênio

depende de cada oceano, os valores de pH decrescem em relação aos da superfície, a pressão aumenta e a temperatura fica próxima de 0°C (JASKE, 1981).

O H₂S promove a fragilização pelo Hidrogênio e a corrosão dos aços ao carbono (BERKOWITZ, 1982). As fontes para a formação de H₂S não estão só limitadas a ambientes ácidos, mas também pode ocorrer a formação deste composto devido a reações com as inclusões de sulfeto de manganês presentes no aço ou a ação de bactérias redutoras de sulfato (HEMMINGSEN, 1992). A CST em ambientes contendo H₂S é conhecida como *sulfide stress cracking* (SSC). Para a SSC o grau de fragilização ou perda na ductilidade é máximo em baixas taxas de deformação, sob a aplicação de potenciais catódicos, baixos pH e temperaturas próximas a temperatura ambiente, promovendo a fragilização pelo Hidrogênio (TURN, 1983). Tal mecanismo está de acordo com o fato conhecido de que compostos de enxofre, como arsênio, fósforo, antimônio e estanho inibem a formação do hidrogênio molecular na reação de evolução do hidrogênio e, então, favorecendo a adsorção deste elemento na rede cristalina do metal (CRAIG, 2003).

Berkowitz relatou que o H₂S tem um efeito duplo na absorção de hidrogênio: ele aumenta a taxa da reação de redução de hidrogênio e envenena a reação de recombinação do hidrogênio, então aumentando a fração de hidrogênio absorvido no metal (BERKOWITZ, 1982).

Nozari avaliou a influência do H₂S em água do mar sintética no comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT P110. Nos ensaios de tração de baixa taxa de deformação realizados, foi observado que com a presença de H₂S as condições foram muito mais agressivas. Todavia, mesmo na ausência de H₂S, foi observada a fragilização do material em potenciais catódicos, causado pelo efeito do hidrogênio absorvido (NOZARI, 2002).

Zucchi et al. avaliaram a fragilização pelo hidrogênio de um aço inox duplex em água do mar sintética em pH 6,5 e diferentes concentrações de íons sulfeto sob proteção catódica (em potenciais de -0,9, -1,0 e -1,2V_{ECS}). A partir disto, foi relatado que a concentração de 1ppm de íons sulfeto foi suficiente para estimular a FH deste aço e que com o aumento da concentração maior era a fragilização. Além disso, observou-se que o potencial de -1,0V_{ECS} foi mais fragilizante que o potencial de -0,9V_{ECS}, porém no potencial de -1,2V_{ECS} observou-se um comportamento menos frágil devido à formação de um

depósito calcário (principalmente formado por $\text{Mg}(\text{OH})_2$) na superfície do CP o qual interferiu na evolução de hidrogênio (ZUCCHI et al., 2006).

2.4.7 Diferentes espécies de enxofre e sua influência na FH

O enxofre tem um comportamento químico muito complexo, porém a 25°C , pressão atmosférica e na presença de água, ele apresenta apenas três estados de oxidação estáveis: 0, -2 e +6 (KELSALL, 1993). O diagrama de Pourbaix para as espécies estáveis com estas valências é apresentado na figura 2.5.

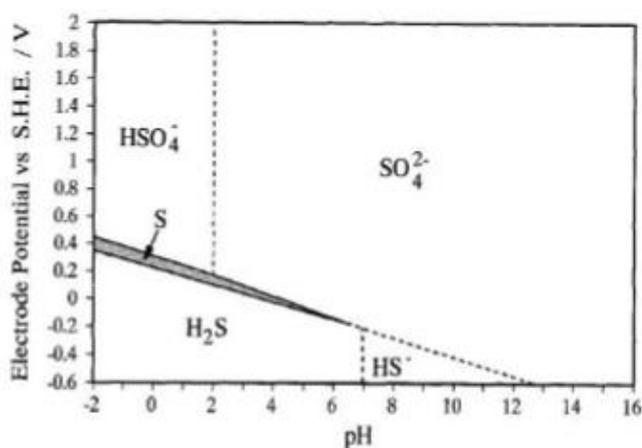


Figura 2.5 Diagrama de Pourbaix para as espécies estáveis de enxofre a 25°C e pressão atmosférica na presença de água.

Fonte (KAPPES, 2011).

Pode-se verificar na figura 2.5, que o H_2S é um ácido fraco que se encontra na região de baixo potencial e em uma faixa de pH entre -2 e 7. Como a energia de ativação para oxidação do HS^- para SO_4^{2-} é muito grande, existem produtos metaestáveis como o sulfito (SO_3^{2-}), o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), o ditionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) e o tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). O tiosulfato pode ser utilizado para substituir o H_2S , pois este pode ser reduzido para H_2S (HEMMINGSSEN, 1992). A figura 2.6 mostra o diagrama de Pourbaix eliminando o SO_4^{2-} e adicionando as espécies metaestáveis.

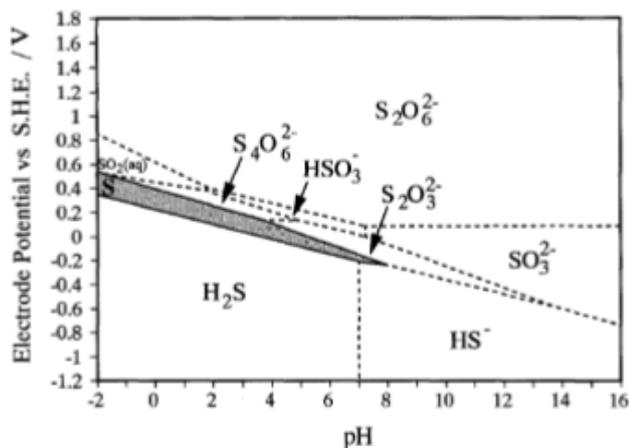


Figura 2.6 Diagrama de Pourbaix com as espécies metaestáveis a 25°C e pressão atmosférica em presença água.
 Fonte (KAPPES, 2011).

Em soluções contendo compostos de enxofre pode ocorrer a formação de filmes de sulfeto de ferro que agem como barreira para a permeação do hidrogênio. Tsai propôs que a formação de um filme na superfície do metal age como barreira para o acesso do H_2S a superfície do metal, diminuindo a concentração de hidrogênio atômico adsorvido produzido pela reação 13 (TSAI, 1998).



O diagrama de Pourbaix para ferro em água contendo H_2S (com atividade igual a unidade a 25°C) é apresentado na figura 2.7, podendo-se observar as regiões onde pode ocorrer a formação de filmes de sulfeto de ferro em função do potencial e do pH.

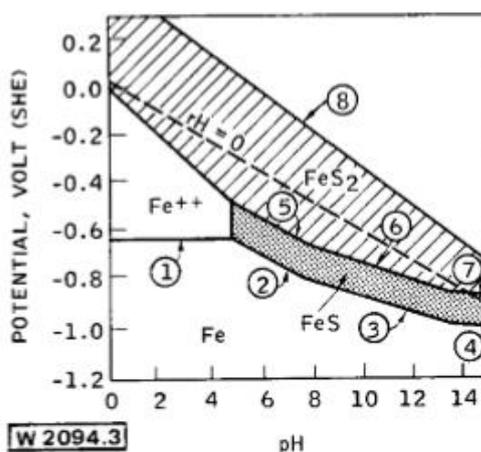


Figura 2.7 Diagrama de Pourbaix de ferro em água contendo H_2S a 25°C.
 Fonte (KAPPES, 2011)

Todavia, devido à alta toxicidade, inflamabilidade e por ser corrosivo para alguns materiais, o H_2S vem sendo substituído por compostos contendo sulfeto ou tiosulfato para a realização de testes em laboratório. Elhamid et al. caracterizaram a dependência da absorção de hidrogênio com a concentração de tiosulfato em pH neutros e ácidos utilizando experimentos de permeação, observando que a corrente para oxidação do hidrogênio no lado anódico da membrana é altamente influenciada pela concentração de tiosulfato para uma corrente catódica fixa (ELHAMID et al., 2001). Hörnlund et al. sugeriram que há um aumento na concentração de hidrogênio na superfície com o aumento da concentração de tiosulfato, sugerindo que o tiosulfato, ou um de seus produtos, agem como veneno para a reação de recombinação de hidrogênio, como observado em soluções contendo H_2S (HÖRNLUND et al., 2007).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Material utilizado

O material ensaiado foi o aço de alta resistência e baixa liga (ARBL) que segue a classificação API 5CT P110. Os corpos de prova foram obtidos a partir de tubos cilíndricos utilizados na perfuração de poços de petróleo *offshore*, aplicação típica deste material, com diâmetro externo de 170 mm e espessura de 12,7 mm. Todos os ensaios foram realizados com o material na forma como recebido, ou seja, nenhum tipo de tratamento térmico foi feito.

Noronha realizou a análise química do material deste tubo em um espectrômetro de emissão ótica modelo Spectrolab tipo LAVFA 18B, da Spectro, calibrado com padrões spectro de acordo com a norma DIN ISO 100012.1 (NORONHA, 2014). Os teores de fósforo e de enxofre, que são os únicos teores limitados pela norma *API Specification 5CT*, estão dentro dos limites permitidos (0,03% máximo). A tabela 3.1 apresenta o resultado desta análise química.

Tabela 3.1 Composição química do aço API 5CT P110 por espectroscopia de emissão ótica.

Fonte (NORONHA, 2014)

API 5CT P110	C (% peso)	Mn (% peso)	P (% peso)	S (% peso)	Cr (% peso)	Mo (% peso)	Ni (% peso)
	0,30	0,65	0,02	0,01	1,01	0,20	0,17

A microestrutura deste material é composta principalmente por martensita revenida com a presença de pequenos carbonetos distribuídos homogeneamente ao longo da matriz e de bainita superior, como ilustrado na figura 3.1. Além disso, nota-se uma estrutura refinada típica dos aços ARBL e coerente com o tratamento térmico previsto pela norma API 5CT que determina que o material seja temperado e revenido (API, 2011).

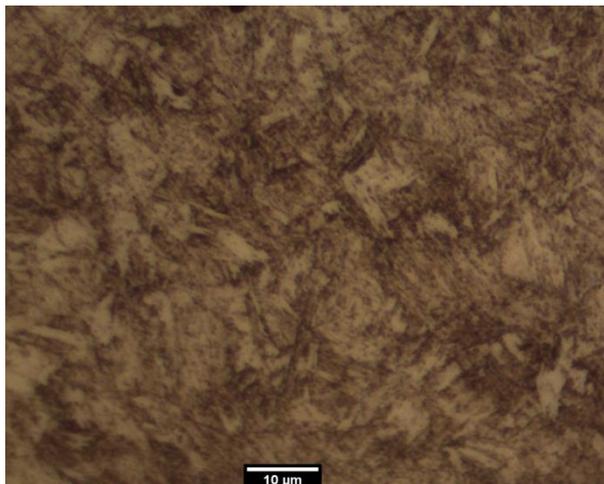


Figura 3.1 Microestrutura do aço API 5CT P110 com ataque Nital 2% em aumento 1000x.

3.1.2 Soluções utilizadas

Nos ensaios realizados neste trabalho foi utilizada como solução base a solução padrão de água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-90. A composição desta solução é apresentada na tabela 3.2 e o pH desta solução é ajustado para 8,2 utilizando HCl 10% ou NaOH 0,1N (ASTM, 1996).

Tabela 3.2 Composição da água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90. Fonte (ASTM, 1996)

Componente	Concentração	
	(g/l)	Molar (M)
NaCl	24,53	$4,20 \times 10^{-1}$
MgCl ₂	5,2	$5,46 \times 10^{-2}$
Na ₂ SO ₄	4,09	$2,88 \times 10^{-2}$
CaCl ₂	1,16	$1,05 \times 10^{-2}$
KCl	0,695	$9,32 \times 10^{-3}$
NaHCO ₃	0,201	$2,39 \times 10^{-3}$
KBr	0,101	$8,49 \times 10^{-4}$
H ₂ BO ₃	0,027	$4,37 \times 10^{-4}$
SrCl ₂	0,025	$1,58 \times 10^{-4}$
NaF	0,003	$7,14 \times 10^{-5}$

Ânion	Concentração Molar (M)
Cloreto	$5,59 \times 10^{-1}$
Sulfato	$2,88 \times 10^{-2}$
Carbonato	$2,39 \times 10^{-3}$
Brometo	$8,49 \times 10^{-4}$
Borato	$4,37 \times 10^{-4}$
Fluoreto	$7,14 \times 10^{-5}$

Nesta solução padrão foi adicionado tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) com o objetivo de simular o efeito do H₂S. As concentrações utilizadas foram baseadas na literatura, como nos trabalhos feitos por Ballesteros e Zucchi et al. (BALLESTEROS, 2012) (ZUCCHI, 2006). Além disso, também foram utilizadas soluções com pH igual a 5,0 para se aproximar das condições reais encontradas na prática. Para isso, o pH foi corrigido da

maneira sugerida pela norma ASTM D1141-90. Ainda, foram utilizadas soluções em que se utilizou apenas a concentração de cloreto sugerida pela norma, adicionando-se $5,59 \times 10^{-1}$ M de cloreto na forma de cloreto de sódio (NaCl), para evitar a formação do depósito calcário e comparar a fragilização neste meio com a solução da norma ASTM D1141-90. A tabela 3.3 apresenta resumidamente as soluções utilizadas no presente trabalho.

Tabela 3.3 Soluções utilizadas neste trabalho.

Solução	Composição	pH	Concentração $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
			Molar (M)	Ppm
Solução I	ASTM D1141-90	8,2	0	0
Solução II	ASTM D1141-90	8,2	10^{-3}	158
Solução III	ASTM D1141-90	8,2	10^{-4}	15,8
Solução IV	NaCl $5,59 \times 10^{-1}$ M	8,2	0	0
Solução V	NaCl $5,59 \times 10^{-1}$ M	8,2	10^{-3}	158
Solução VI	ASTM D1141-90	5,0	0	0
Solução VII	ASTM D1141-90	5,0	10^{-3}	158

3.1.3 Corpos de prova

Neste trabalho foram realizados ensaios de polarização potencioestáticos e de tração. Para a realização dos mesmos foram utilizados corpos de prova distintos.

Corpos de prova para o ensaio de tração

Para os ensaios de tração, os corpos de prova foram usinados segundo a norma NACE TM 177-90. O desenho do CP está ilustrado na figura 3.2.

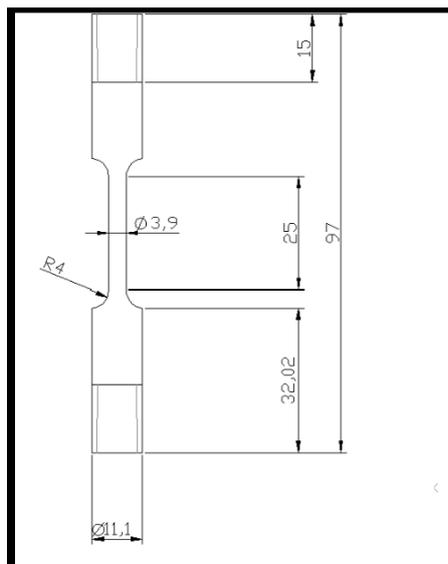


Figura 3.2 Desenho esquemático do CP segundo a norma NACE TM 177-90.
Fonte (NORONHA, 2014)

Os corpos de prova foram lixados com lixas d'água de granulometria 200, 400 e 600, tendo como objetivo a remoção de todas as marcas de usinagem que poderiam facilitar a nucleação de alguma trinca. Após o lixamento, os corpos de prova foram desengraxados com álcool e acetona e secos antes dos ensaios de tração.

Antes de serem colocados na célula, os CPs foram medidos, tanto no comprimento quanto no diâmetro da seção útil, com um paquímetro digital, para evitar que eventuais erros nas medidas, provenientes de imprecisões do método de usinagem e preparação, interferissem no resultado final. Nos cálculos para a representação das curvas tensão vs deformação utilizou-se, então, os valores reais medidos pelo paquímetro.

Corpos de prova para o ensaio de polarização

Para a realização dos ensaios de polarização, utilizou-se corpos de prova retangulares de 12 por 25 mm. Estes CPs foram lixados com lixas d'água de granulometria 200, 400 e 600 a fim de homogeneizar a superfície. Após os lixamentos, os corpos de prova foram desengraxados com álcool e acetona e secos antes dos ensaios de polarização.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Ensaio catódico de polarização potencioestática

A influência da polarização sobre a densidade de corrente é normalmente visualizada através da representação gráfica de diagramas de potencial (E) versus densidade de corrente (i). Esses diagramas são chamados de curvas de polarização. Comumente se representa as densidades de corrente com o logaritmo do seu valor absoluto, visto que, por convenção, as correntes anódicas apresentam valores positivos e as correntes catódicas valores negativos.

Para medidas experimentais de curvas de polarização, utiliza-se um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência e também medir a corrente de polarização, registrando-a em função do potencial. O potenciostato também pode ser utilizado para a medida do potencial de corrosão e, neste caso, o contra-eletrodo não participará do circuito. Geralmente uma medida de polarização é iniciada com uma medida de potencial de circuito aberto (OCP) durante certo tempo necessário para que o mesmo seja estabilizado (WOLYNEC, 2003).

Na região das curvas de polarização próximas ao potencial de corrosão, onde a corrente é controlada por transferência de elétrons, a curva catódica e anódica segue o comportamento previsto pela Lei de Tafel. Com a extração das retas de Tafel ao potencial de corrosão se obtém a densidade de corrente de corrosão que é diretamente proporcional a velocidade de corrosão do material no meio.

As curvas de polarização do aço API 5CT P110 foram realizadas em todas as soluções descritas na tabela 3.3. Os ensaios foram realizados em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB do laboratório LAPEC-UFRGS em uma célula convencional de três eletrodos, utilizando um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo. As medidas foram realizadas em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente. O OCP foi monitorado durante 5 minutos antes da realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica para que o mesmo estabilizasse. A figura 3.3 ilustra o aparato experimental utilizado para a realização das curvas de polarização potencioestáticas.



Figura 3.3 Aparato experimental utilizado para a realização das curvas de polarização potencioestáticas.

O intervalo de varredura foi de -2000 mV abaixo do OCP até o OCP, com velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2.2 Ensaio de tração

Neste ensaio um corpo de prova (CP) é submetido a uma força trativa uniaxial continuamente crescente e, ao mesmo tempo, mede-se a elongação do mesmo. A partir dos dados de força e de elongação constrói-se a curva tensão-deformação de engenharia. A tensão (σ) utilizada para a curva de engenharia é obtida pela razão entre a carga e a área inicial da seção transversal do CP. Já a deformação (ϵ) é obtida pela razão entre a elongação e o comprimento útil do CP inicial. Obtém-se, assim, a curva tensão-deformação de engenharia e seus parâmetros característicos, como mostra a figura 3.4 (DIETER, 1976).



Figura 3.4 Curva tensão vs deformação de engenharia.
Fonte (DIETER, 1976)

A taxa de deformação influencia nos mecanismos de FH e de CST. Deve-se dar o tempo necessário para que ocorra a interação entre o metal e o meio e utilizar a taxa de deformação correta. Uma taxa de deformação elevada resultará uma ruptura basicamente por processos mecânicos, enquanto que ao diminuir-se a taxa de deformação a tendência à fragilização aumenta até atingir um valor máximo, a partir do qual a esta diminui e, no limite, serão observados apenas mecanismos eletroquímicos, como dissolução anódica ou passivação.

Já a FH pode ocorrer tanto para velocidades altas e baixas, desde que seja dado o tempo necessário para o hidrogênio penetrar em concentração suficiente na estrutura cristalina do material (NOZARI, 2002). No entanto, um maior efeito fragilizante do hidrogênio absorvido é observado em baixas taxas de deformação (SMALLMAN, 1999).

Com o objetivo de dar o tempo necessário para a entrada do hidrogênio na estrutura cristalina do material, foram realizadas curvas de tração de baixa taxa de deformação (BTD) com taxa de deformação de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min. Os ensaios foram realizados no LAPEC-UFRGS utilizando uma máquina de tração EMIC com sistema de aquisição de dados Tesc. Nos testes realizados em meio corrosivo foi utilizada uma célula eletroquímica e o CP foi simultaneamente polarizado em potenciais aplicados a partir de um potenciostato/galvanostato PINE modelo AFRDE5 Bi-Potenciostato. A figura 3.5 apresenta o esquema dos equipamentos utilizados para a realização destes ensaios.

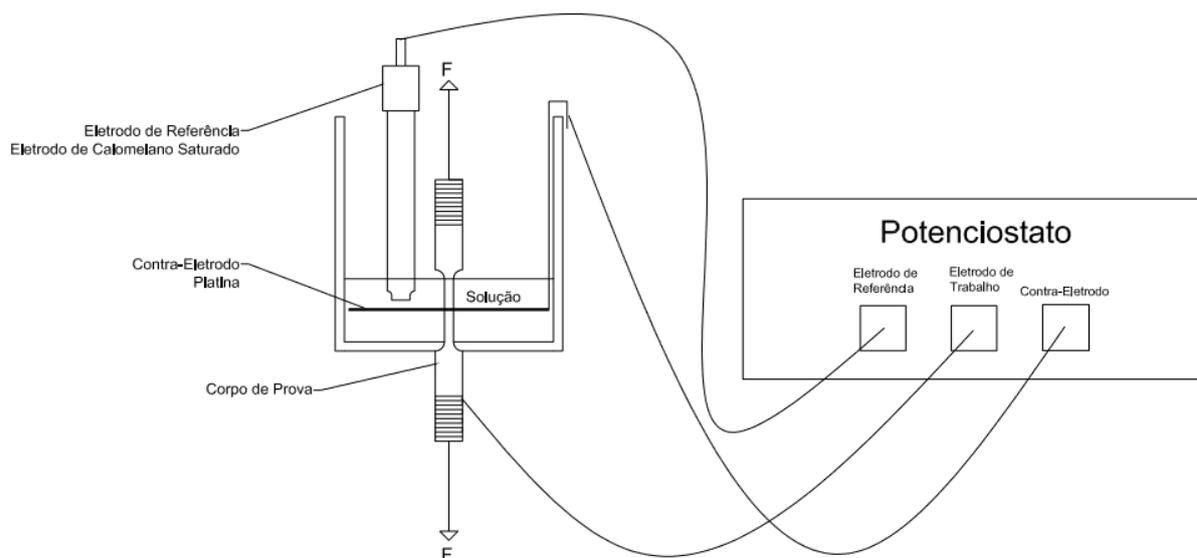


Figura 3.5 Esquema do aparato utilizado para a realização dos ensaios de tração em meio corrosivo com proteção catódica.

Após a aquisição dos dados, algumas correções nos mesmos foram feitas a fim de eliminar a influência das folgas e da deformação elástica de todo o sistema de tração, pois esta deformação elástica altera o resultado do ensaio na região elástica. Sabe-se que para todos os aços o módulo de elasticidade médio é aproximadamente igual a 210000 MPa (CALLISTER JR, 1985). Então, a partir do conhecimento da tensão de escoamento, calculou-se a deformação neste ponto utilizando a Lei de Hooke ($\sigma = E \cdot \epsilon$) e, assim, conseguiu-se corrigir o comportamento linear da região elástica traçando uma reta entre a origem e este ponto. Nota-se que a região plástica não sofre nenhuma alteração, apenas é deslocada. A figura 3.6 ilustra a correção realizada.

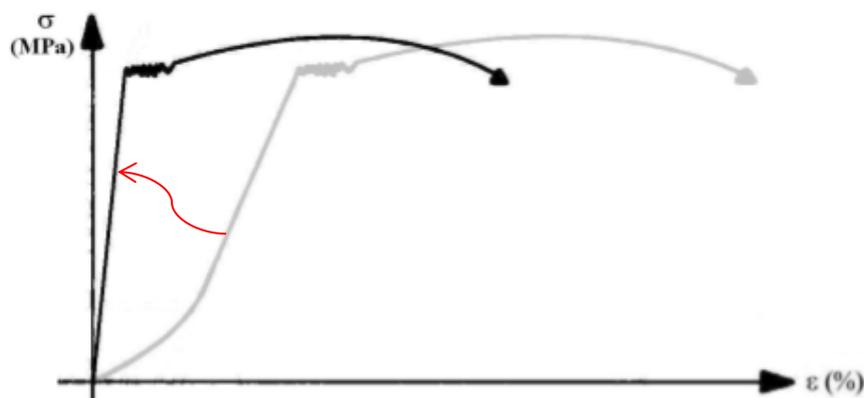


Figura 3.6 Esquema da correção das curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de BTB.

Fonte (NOZARI, 2002)

3.2.3 Análise fractográfica

Após o rompimento dos corpos de prova no ensaio de tração uma das partes do CP fraturado foi reservada para a análise da superfície de fratura por MEV enquanto a outra parte foi reservada para a análise de trincas secundárias superficiais por MO. As duas metades do CP rompidos foram desengraxadas com álcool, secas, embaladas e armazenadas em um dessecador com sílica até a sua observação.

A avaliação da superfície de fratura dos CPs submetidos aos ensaios de tração nos diversos meios foi feita através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Shimadzu SSX-550 no LAMEF-UFRGS. Já as imagens que foram realizadas pelo Noronha e que foram citadas nos resultados foram obtidas em um MEV modelo JEOL 6060 no CME-UFRGS (NORONHA, 2014). A partir desta análise, visou-se obter informações sobre o modo de fratura e sobre os micromecanismos envolvidos na fratura do material nas diferentes condições.

Para a análise de trincas secundárias superficiais por Microscopia Óptica (MO), primeiramente cortou-se e embutiu-se uma das partes do CP fraturado. Posteriormente, iniciou-se o lixamento dos mesmos com lixa d'água de granulometria 220 e, alternadamente, observou-se em microscópio óptico a possível presença de trincas secundárias. Quando uma ou mais trincas foram encontradas, continuou-se o lixamento com lixas d'água de granulometria 400 até 2500 e posterior polimento em pasta de diamante. Enfim, quando as amostras estavam devidamente polidas, as mesmas foram atacadas com Picral 4% com o objetivo de revelar a microestrutura e contornos de grão e após foram realizadas as imagens a partir de um microscópio óptico Olympus modelo BX51M.

3.2.4 Análise dos depósitos calcários

A avaliação da composição química e da morfologia dos depósitos calcários formados na superfície dos CPs ao aplicar potenciais catódicos durante os ensaios de tração foi realizada através de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e MEV, utilizando um MEV modelo Shimadzu SSX-550 no LAMEF-UFRGS. O objetivo desta análise foi verificar quais são os principais elementos presentes no depósito e obter informações sobre a morfologia dos mesmos, relacionando tais parâmetros com o efeito barreira para a absorção do hidrogênio e a fragilização observada nos ensaios de tração.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio catódicos de polarização potencioestáticos

4.1.1 Influência da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética (pH 8,2)

A figura 4.1 apresenta as curvas de polarização do aço API 5CT P110 em água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90 sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (solução I), com adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Solução II) e com adição de 10^{-4} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Solução III).

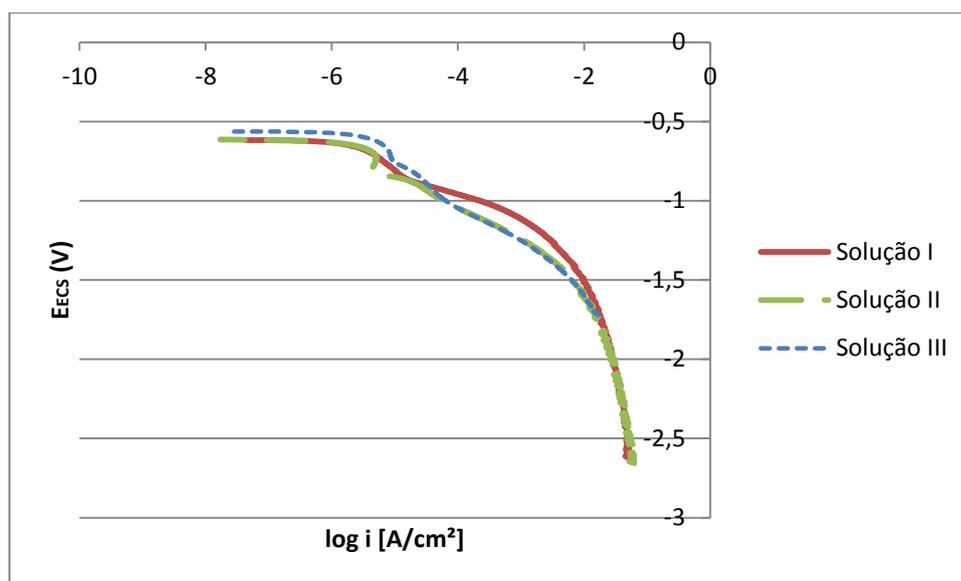


Figura 4.1 Curvas de polarização para diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética pH 8,2.

Observa-se que a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diminui a corrente catódica para as duas concentrações utilizadas, não sendo observadas grandes mudanças nesta em função do aumento da concentração deste composto de 10^{-4} para 10^{-3} mol/l. Observou-se uma diminuição em média de 12% entre os potenciais de -1000 e -1500 mV_{ECS} em água do mar sintética. Já nos potenciais catódicos de -1000 mV_{ECS} e -1500 mV_{ECS}, os quais foram utilizados durante os ensaios de tração, observou-se uma diminuição de aproximadamente 16% e 10% na corrente catódica, respectivamente. Este comportamento é esperado, visto

que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ age da mesma forma que o H_2S , envenenando a reação de recombinação do hidrogênio, causando uma conseqüente diminuição da corrente catódica e da evolução de hidrogênio. Diversos autores já haviam observado e relatado tal comportamento (BERKOWITZ, 1982) (HUANG, 1999) (HÖRNLUND et al., 2007). Na região entre $-2500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-2000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, observa-se uma região praticamente controlada por difusão do hidrogênio.

4.1.2 Influência do pH da solução

A figura 4.2 apresenta as curvas de polarização do aço API 5CT P110 em água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90 sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e em pH 8,2 (solução I), com adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e em pH 8,2 (Solução II), sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e em pH 5,0 (solução VI), com adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e em pH 5,0 (Solução VII).

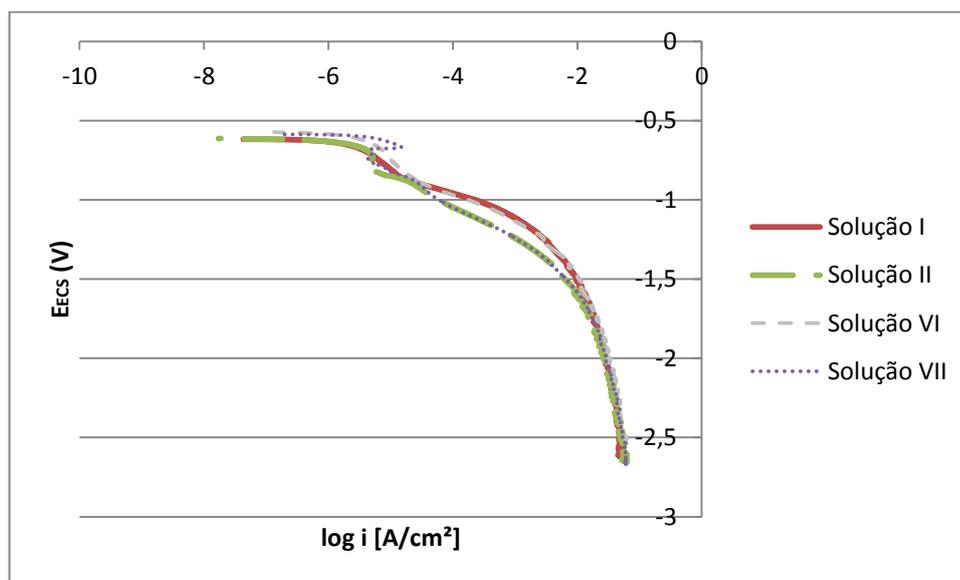


Figura 4.2 Curvas de polarização com e sem a presença de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética para diferentes pHs.

Observa-se que a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diminui a corrente catódica para ambos os pHs, evidenciando o efeito de veneno para a reação de recombinação do hidrogênio causado pelo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A mudança no pH de 8,2 para 5,0 não afetou o comportamento das curvas catódicas, praticamente coincidindo as curvas com e sem a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Todavia, esperava-se que essa mudança afetasse o comportamento das curvas, visto que em pH 5,0 tem-se mais H^+ em solução. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato que

iniciou-se a varredura em -2000 mV abaixo do OCP, ocasionando uma intensa evolução de hidrogênio quando este era controlado por difusão. Durante a varredura por essa faixa de potenciais, pode ter ocorrido a alteração do pH local nas proximidades da superfície da amostra, aproximando os pHs na superfície nos dois ensaios, mesmo que haja diferença entre eles no seio da solução. Na região entre -2500 e -2000 mV_{ECS}, conforme já comentado para a figura 4.1, observa-se uma região praticamente controlada por difusão do hidrogênio.

4.1.3 Influência dos diferentes meios em pH 8,2

A figura 4.3 apresenta as curvas de polarização do aço API 5CT P110 em água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90 sem adição de Na₂S₂O₃ (solução I), com adição de 10⁻³ mol/l de Na₂S₂O₃ (Solução II) e as curvas em solução 5,59x10⁻¹ M de NaCl sem adição de Na₂S₂O₃ (solução IV) e com adição de 10⁻³ mol/l de Na₂S₂O₃ (Solução V). Todas as soluções apresentam pH 8,2.

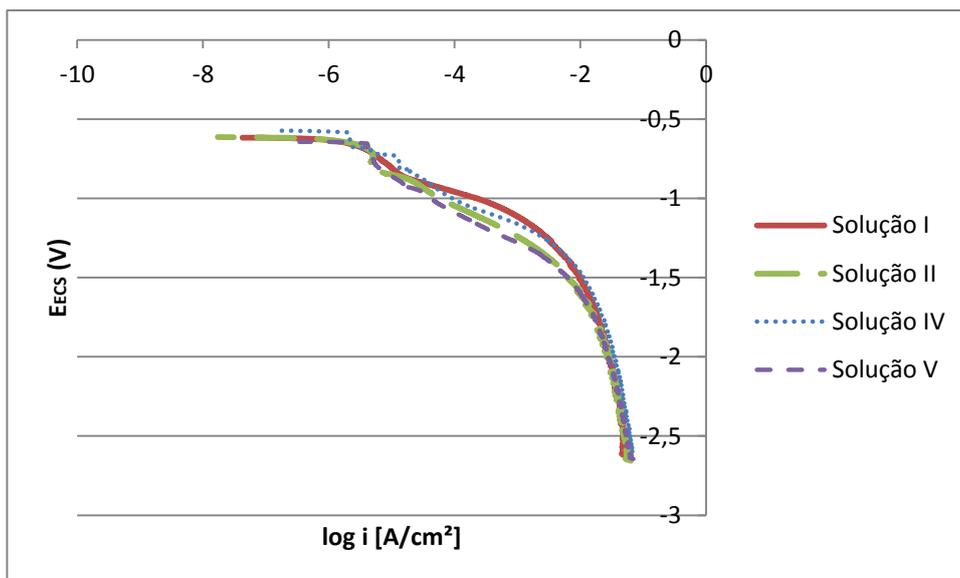


Figura 4.3 Curvas de polarização em pH 8,2 em água do mar sintética e em solução contendo 5,59x10⁻¹ M de NaCl com e sem a presença de 10⁻³ mol/l de Na₂S₂O₃.

Observa-se que a adição de Na₂S₂O₃ diminui a corrente catódica para ambas as soluções, efeito do envenenamento causado pelo Na₂S₂O₃ na reação de recombinação do hidrogênio. Além disso, percebe-se um comportamento muito similar para as curvas nas diferentes soluções, exceto na região entre -1250 e -1000 mV_{ECS}, onde é observada uma pequena diminuição na corrente catódica da solução contendo 5,59x10⁻¹ M NaCl, tanto na solução na presença de Na₂S₂O₃ quanto na ausência deste. Na região entre -2500 e -2000

mV_{ECS} , observa-se, assim como nas curvas da figura 4.1 e 4.2, uma região praticamente controlada por difusão do hidrogênio.

4.2 Ensaio de tração

Com o objetivo de facilitar a avaliação do grau de fragilização de cada ensaio, além das curvas de tensão-deformação de engenharia, construíram-se gráficos relacionando o índice de fragilização IF, definido como a razão entre o alongamento obtido em cada condição de ensaio e o alongamento obtido no ensaio realizado ao ar, em função das outras variáveis, como potencial, pH e concentração de $Na_2S_2O_3$, conforme utilizado por (MORO et al., 2010). Quanto menor for o IF, maior é a fragilização do material.

4.2.1 Influência dos diferentes meios em pH 8,2 e potencial $-1500 mV_{ECS}$

A figura 4.4 apresenta as curvas tensão-deformação para as diferentes soluções em pH 8,2 e potencial $-1500 mV_{ECS}$ e a figura 4.5 apresenta o IF em função da concentração de $Na_2S_2O_3$ na água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90 e para a solução contendo $5,59 \times 10^{-1} mol/l$ de NaCl.

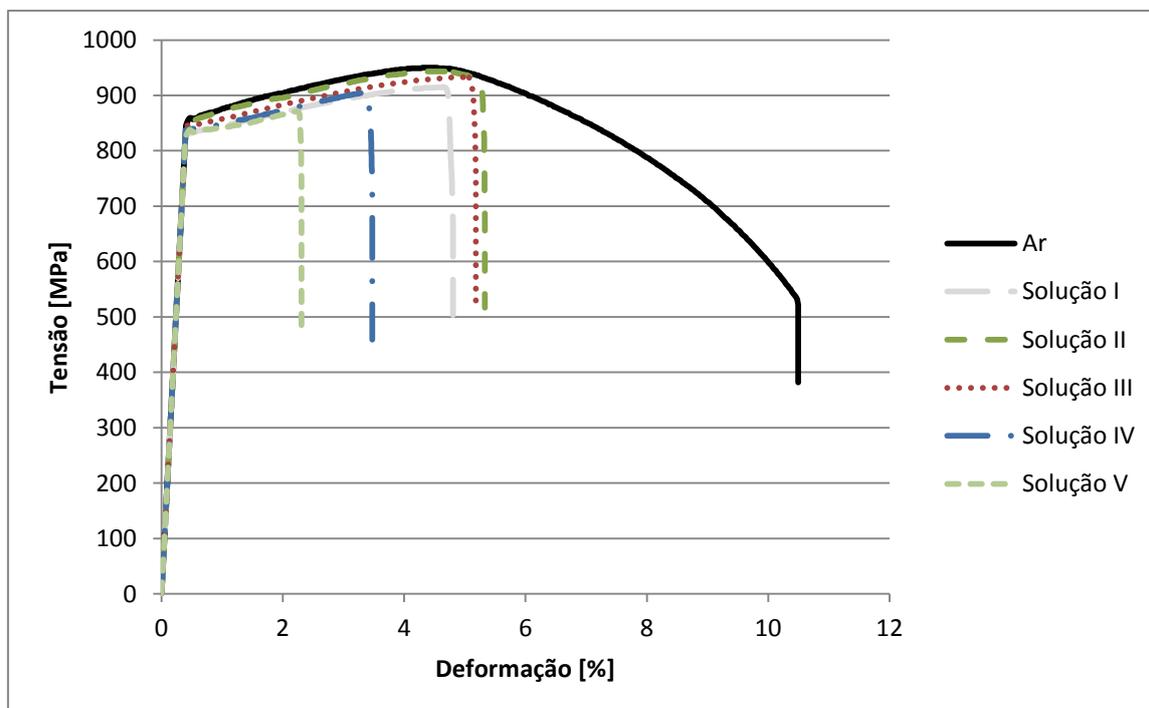


Figura 4.4 Curva tensão-deformação em diferentes soluções em pH 8,2 e potencial $-1500 mV_{ECS}$.

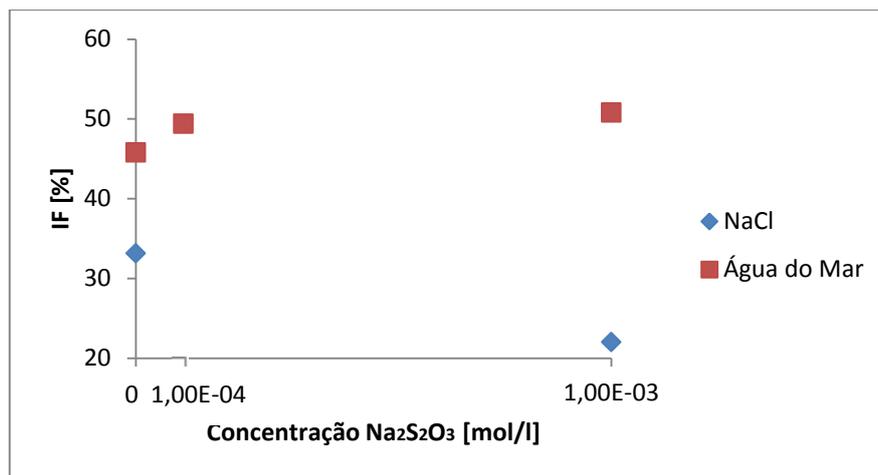


Figura 4.5 IF em função da concentração de Na₂S₂O₃ em diferentes soluções.

Analisando as figuras 4.4 e 4.5 verifica-se que em todos os ensaios realizados em pH 8,2 e potencial -1500 mV_{ECS} ocorreu grande fragilização, resultando em um IF inferior a 50%. Todavia, nos ensaios realizados em água do mar observou-se um comportamento não esperado: a adição de Na₂S₂O₃, que promove o envenenamento da reação de recombinação do hidrogênio, agiu de forma inversa à esperada, diminuindo a fragilização, resultando em um IF maior. Tal comportamento está relacionado com a formação de um depósito calcário na superfície do CP devido aos potenciais catódicos, o qual será abordada mais profundamente na seção 4.4.1. Além disso, o aumento da concentração de Na₂S₂O₃ de 10⁻⁴ para 10⁻³ mol/l não causou uma diferença significativa nas curvas e no IF. Para verificar o efeito barreira para a entrada de hidrogênio no material, realizou-se ensaios em uma solução contendo apenas cloreto, na forma de cloreto de sódio (NaCl), na mesma concentração molar de cloreto utilizada na norma ASTM D1141-90. Neste ensaio observou-se uma fragilização muito maior, apresentando IF inferior a 35%, e com a adição de Na₂S₂O₃ observou-se uma fragilização maior ainda, com IF inferior a 25%. Este comportamento comprova o efeito barreira exercido pela camada de CaCO₃ e Mg(OH)₂ depositada, visto que nesta solução nenhum depósito na superfície é formado e o Na₂S₂O₃ age como veneno para a reação de recombinação do hidrogênio, aumentando o H_{ads} na superfície do corpo de prova.

4.2.2 Influência do potencial em diferentes meios em pH 8,2

A figura 4.6 apresenta as curvas tensão-deformação para os diferentes potenciais e concentrações de Na₂S₂O₃ em água do mar sintética pH 8,2 segundo a norma ASTM

D1141-90. A figura 4.7 apresenta o IF em função da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o potencial $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e para o potencial $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

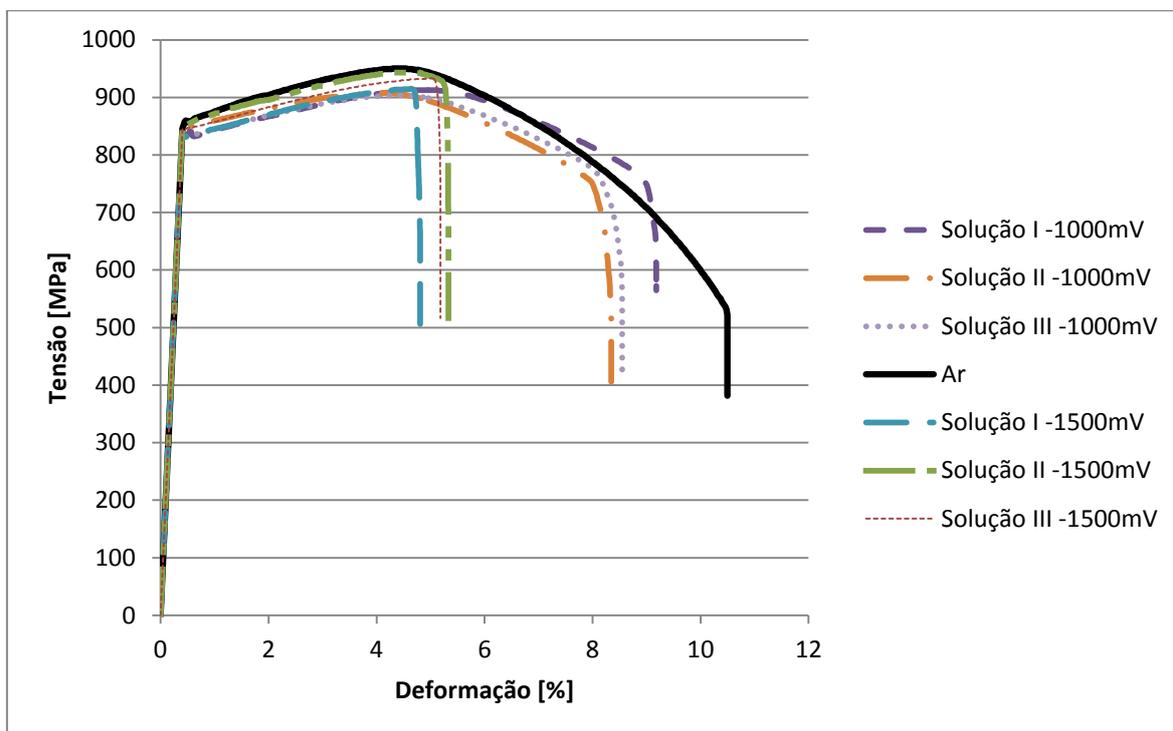


Figura 4.6 Curvas tensão-deformação em água do mar sintética pH 8,2 contendo diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e em diferentes potenciais.

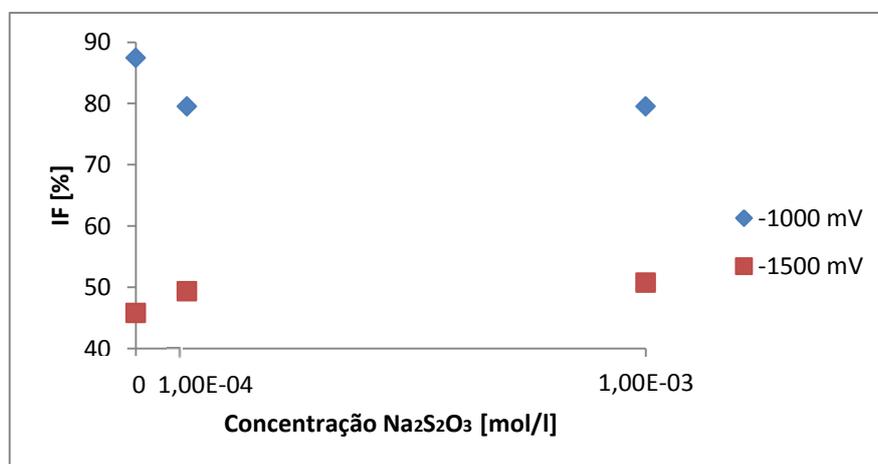


Figura 4.7 IF em função da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em diferentes potenciais.

A partir das figuras 4.6 e 4.7 pode-se concluir que o potencial tem grande influência na fragilização do material, sendo que quanto mais negativo for o potencial maior será a fragilização, devido a maior quantidade de hidrogênio adsorvido formada. Além disso, é observado um comportamento inverso nos dois potenciais: em $1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ o IF diminui e em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ o IF aumenta com o aumento da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Este

comportamento está associado à formação do depósito calcário na superfície do material, que será abordado na seção 4.4.1. Ainda, percebe-se que há uma mudança significativa no IF ao adicionar-se $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, porém ao aumentar a concentração de 10^{-4} para 10^{-3} mol/l esta não sofre grande mudança.

4.2.3 Influência do pH em diferentes meios

Potencial $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

A figura 4.8 apresenta as curvas tensão-deformação para potencial aplicado $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90 com e sem a adição de 10^{-3} mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e em pH 8,2 e pH 5,0. A figura 4.9 apresenta o IF em função da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para esta solução em pH 8,2 e em pH 5,0 com potencial aplicado de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

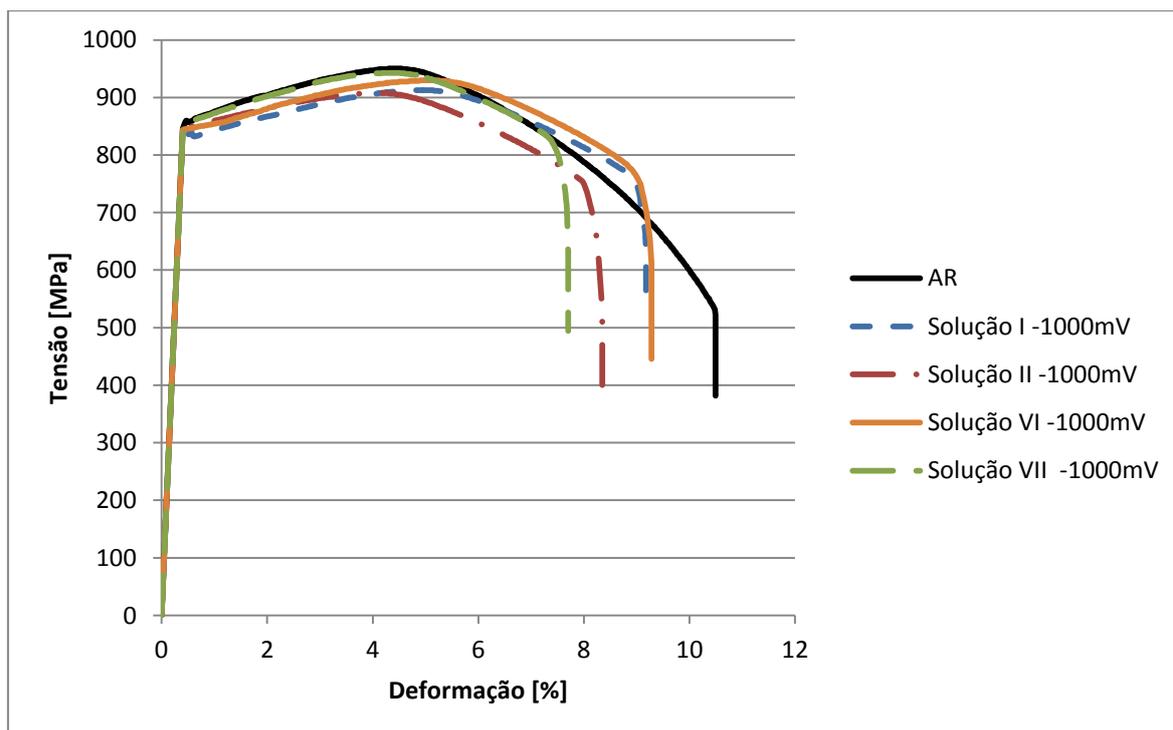


Figura 4.8 Curvas tensão-deformação em água do mar sintética com e sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em diferentes pHs para potencial $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

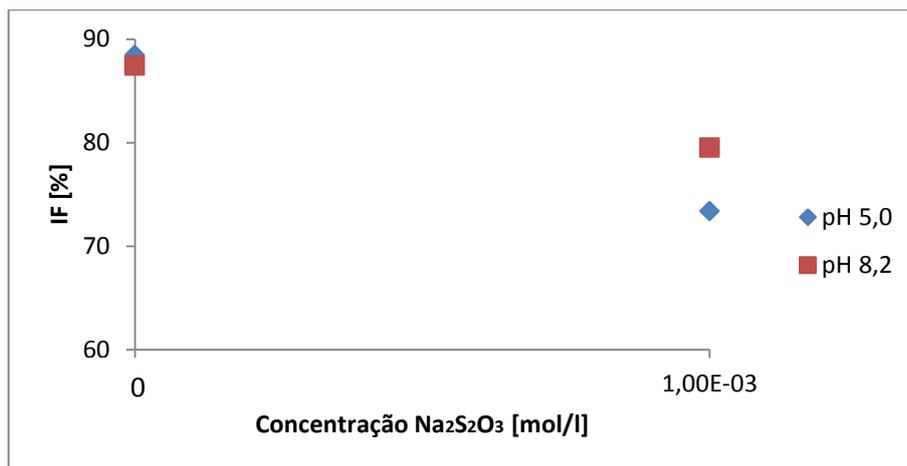


Figura 4.9 IF em função da concentração de Na₂S₂O₃ em água do mar sintética em diferentes pHs.

Nota-se que em -1000 mV_{ECS} sem a adição de Na₂S₂O₃ não há uma diferença significativa entre as curvas de pH 5,0 e 8,2, ambas apresentando IF próximas a 90%. Ao adicionar-se 10⁻³ mol/l de Na₂S₂O₃ obteve-se um IF menor para ambos os casos, evidenciando uma maior fragilização devido envenenamento da reação de recombinação do hidrogênio causado pelo Na₂S₂O₃. Todavia, nesta condição, a solução em pH 5,0 fragilizou mais o material. Tal comportamento pode estar relacionado com a concentração de H⁺ na solução, que, neste caso, é maior.

Potencial -1500 mV_{ECS}

A figura 4.10 apresenta as curvas tensão-deformação para potencial aplicado -1500 mV_{ECS} em água do mar sintética segundo a norma ASTM D1141-90 com e sem a adição de 10⁻³ mol/l Na₂S₂O₃ e em pH 8,2 e pH 5,0. A figura 4.11 apresenta o IF em função da concentração de Na₂S₂O₃ para esta solução em pH 8,2 e em pH 5,0 com potencial aplicado de -1500 mV_{ECS}.

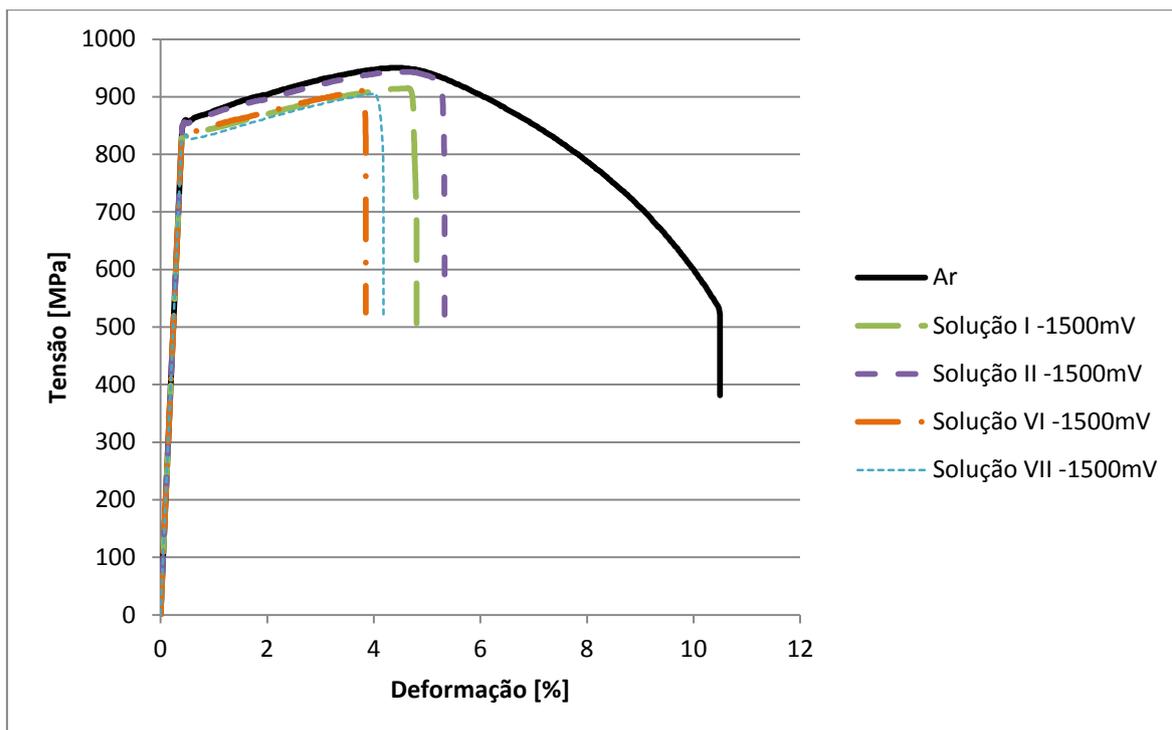


Figura 4.10 Curvas tensão-deformação em água do mar sintética com e sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em diferentes pHs para potencial $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

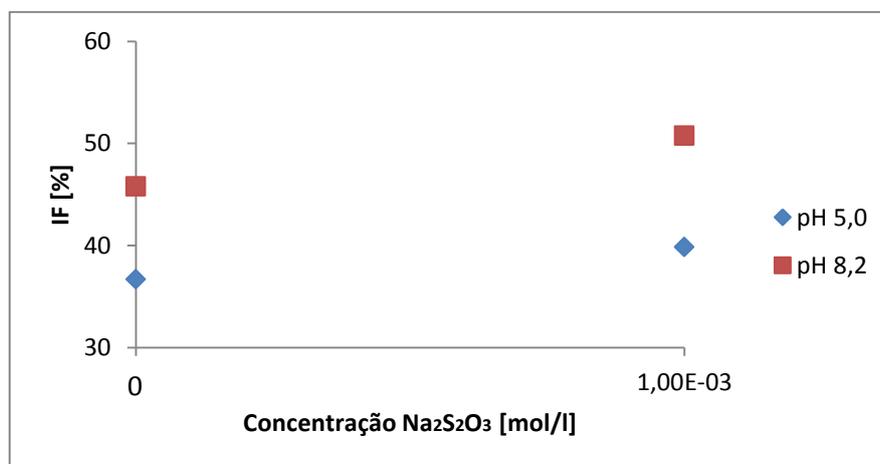


Figura 4.11 IF em função da concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética em diferentes pHs.

Observa-se que em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ temos uma diferença de 10% no IF entre o pH 5,0 e o pH 8,2, sendo o primeiro o que apresenta menor IF, tanto na presença de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ quanto na ausência. Ao adicionar-se 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obteve-se um IF maior para ambos os casos, indicando uma possível influência do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na formação do depósito calcário neste potencial. Além disso, a maior fragilidade do material na solução em pH 5,0 pode estar relacionado com a maior concentração de H^+ na solução.

4.3 Análise fractográfica

4.3.1 Análise de trincas secundárias por Microscopia Óptica

A análise em MO revelou a presença de trincas secundárias nos corpos de provas ensaiados em água do mar sem a presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Entretanto, nos CPs ensaiados em água do mar contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nenhuma trinca secundária foi encontrada. De fato, geralmente a fragilização pelo hidrogênio em meios contendo sulfeto apresenta apenas uma trinca a qual leva a fratura do CP (KARPENKO; VASILENKO, 1979).

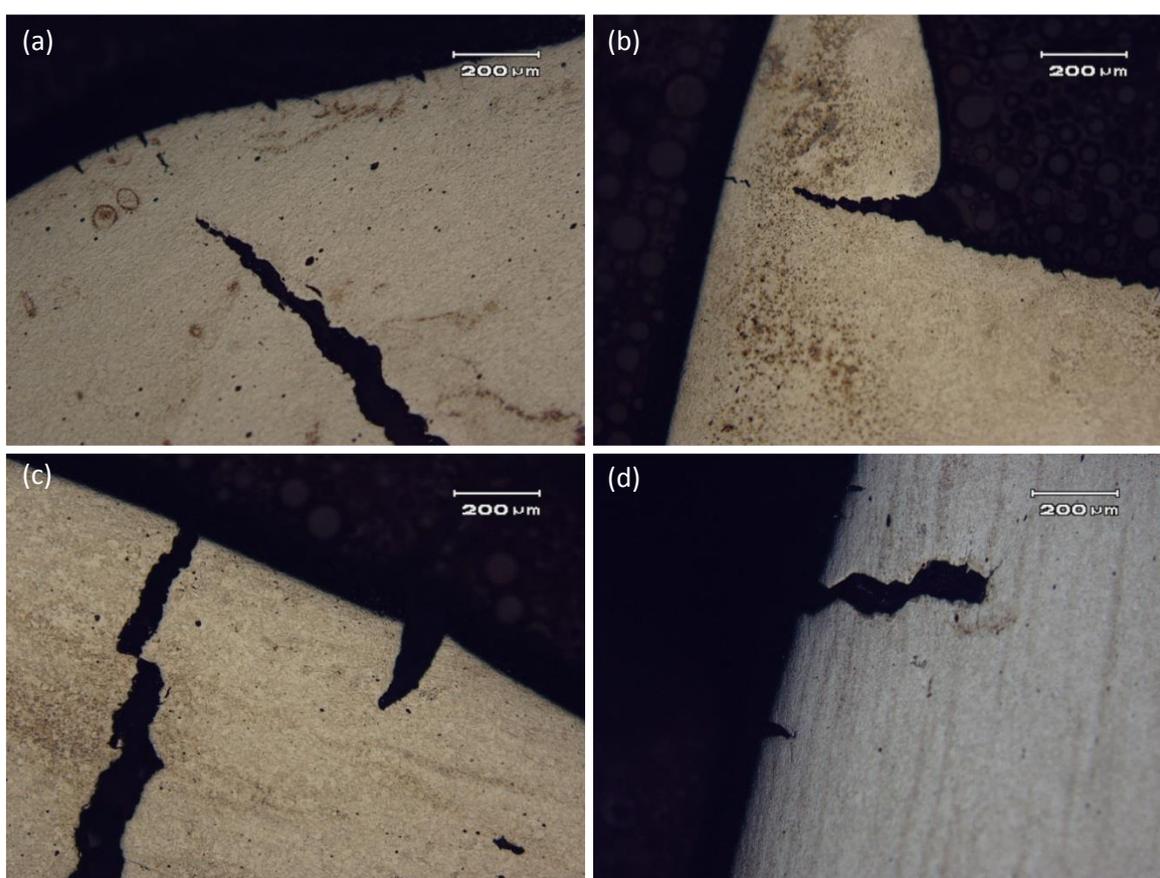


Figura 4.12 Trincas secundárias presentes na superfície dos corpos de provas após o ensaio de tração em água do mar sintética (a) pH 8,2 com potencial aplicado $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (b) pH 5,0 com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (c) pH 8,2 com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ (d) pH 5,0 com potencial aplicado $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

4.3.2 Análise da superfície de fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por MEV das superfícies de fratura revelou os micromecanismos de fraturas atuantes nas diferentes condições dos ensaios. No CP ensaiado ao ar, de acordo com a imagem obtida por Noronha ilustrada na figura 4.13, observou-se a predominância do micromecanismo dúctil de fratura por coalescimento de microcavidades (NORONHA, 2014). De um modo geral, observou-se a presença do micromecanismo de fratura intergranular, correspondente a uma fratura frágil com pouca ou nenhuma redução em área, nos CPs que foram ensaiados com potencial catódico aplicado no valor de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Já nos CPs ensaiados com potencial catódico aplicado no valor de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, observou-se a presença de clivagem. Isso indica que a realização do ensaio em meio de água do mar sintética com potencial catódico aplicado modifica o micromecanismo de fratura em relação ao ensaiado ao ar, observando-se fraturas intergranulares e por clivagem nessas condições, e, além disso, ao modificar-se o potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ também há uma possível mudança do micromecanismo de fratura intergranular para clivagem. De fato, o micromecanismo de fratura pode mudar de dúctil por coalescimento de microcavidades (*dimples*) para frágil por clivagem ou intergranular na presença de hidrogênio (SOMERDAY; SOFRONIS; JONES, 2008).

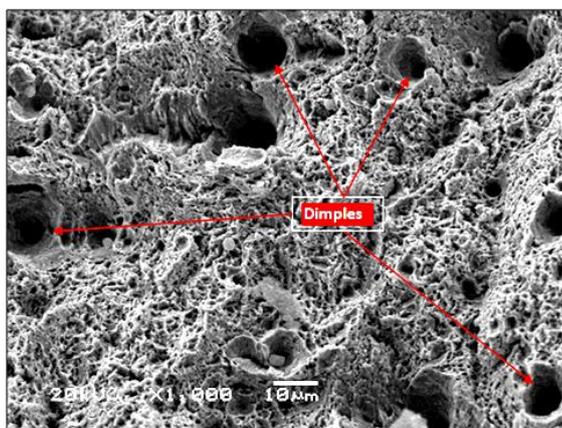
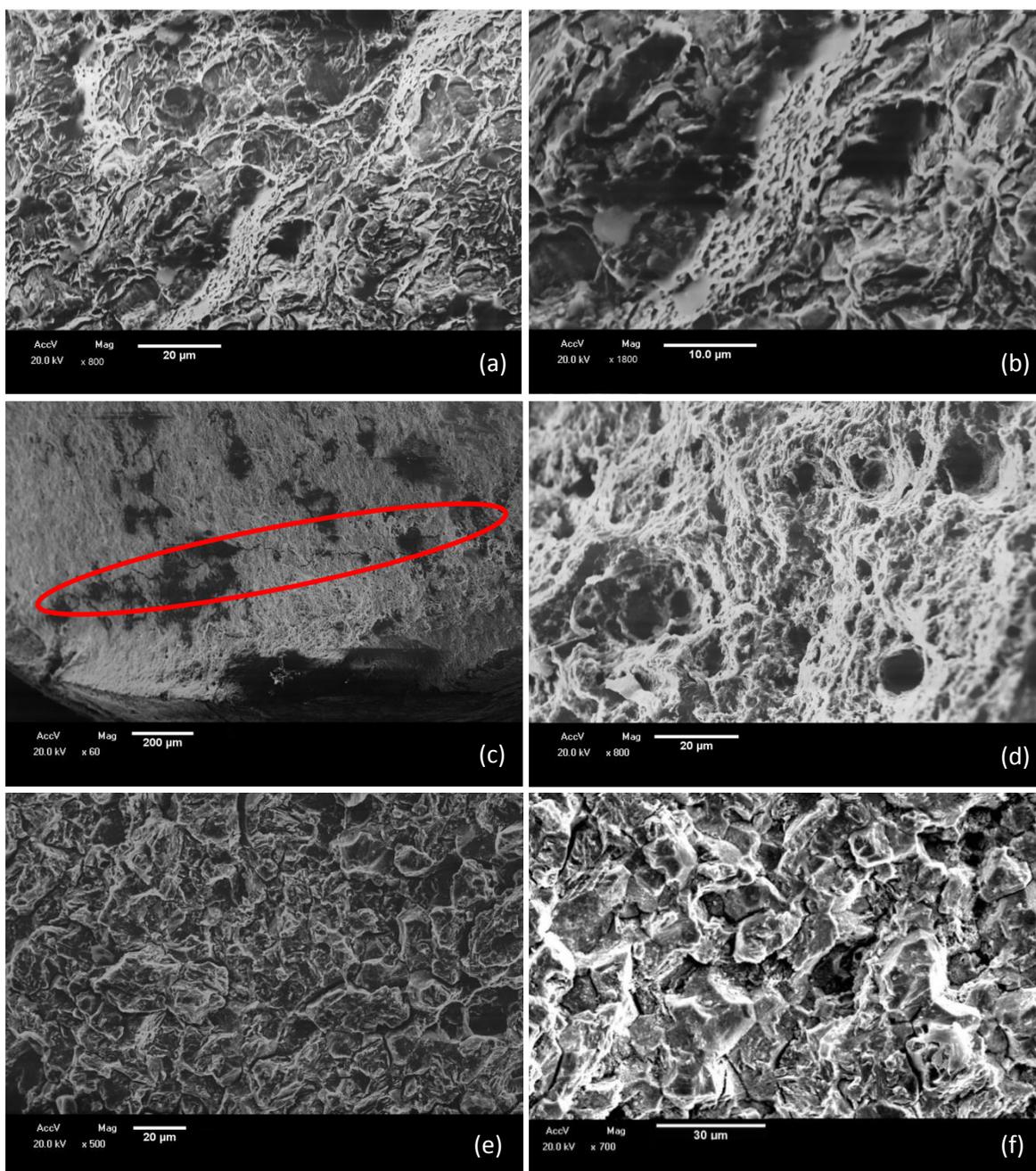


Figura 4.13 Presença do micromecanismos de fratura por coalescimento de microcavidades (*dimples*) nos CPs após o ensaio de tração ao ar
 Fonte (NORONHA, 2014)

No entanto, no CP com potencial catódico aplicado no valor de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em água do mar sintética pH 5,0 observou-se um micromecanismo de fratura misto, apresentando regiões com *dimples* e regiões próximas à trinca apresentada na figura 4.14 (a) com fratura intergranular, como ilustram as figuras 4.14 (b) e (c), respectivamente. A

figura 4.14 (d) apresenta o micromecanismo de fratura predominante na superfície de fratura do ensaio realizado em água do mar pH 5,0 com a adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sendo este intergranular. Em água do mar pH 8,2 e potencial aplicado de -1500 mV_{ECS} observou-se a predominância do micromecanismo de fratura intergranular, como mostra a região ilustrada na figura 4.14 (e) e em maior aumento na figura 4.14 (f). Já com potencial catódica aplicado no valor de -1000 mV_{ECS} em água do mar pH 8,2, observou-se uma fratura com a presença de clivagem e *dimples*, como mostra a figura 4.14 (g) e a figura 4.14 (h), em maior aumento.



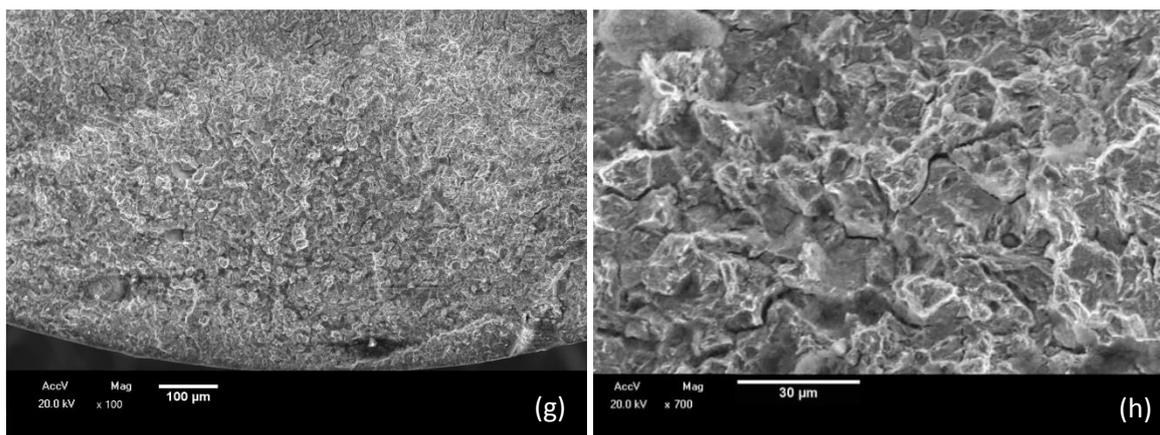


Figura 4.14 Micromecanismos de fratura nos CPs após o ensaio de tração em água do mar sintética (a) com potencial aplicado $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 8,2: presença de dimples e clivagem (b) com potencial aplicado $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 8,2: clivagem em maior aumento. (c) com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 5,0: presença de trinca secundária; (d) com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 5,0: presença de dimples; (e) com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 5,0: fratura intergranular; (f) com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 5,0 com $10^{-3} \text{ mol/l Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: fratura intergranular; (g) com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 8,2: fratura intergranular (h) com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e pH 8,2: fratura intergranular com trincas secundárias em maior aumento

4.4 Análise dos depósitos calcários formados em água do mar sintética sob proteção catódica

O depósito na superfície dos materiais ensaiados em água do mar com potencial aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ agiu como barreira à entrada do hidrogênio e, na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na solução, esta barreira foi ainda mais efetiva, como mostram os resultados ilustrados no capítulo 4.2. Desta maneira, a caracterização deste depósito é essencial para o entendimento do seu efeito na entrada de hidrogênio. Além dos depósitos calcários formados em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em água do mar sintética, caracterizaram-se os depósitos formados em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em água do mar sintética pH 8,2. Nas soluções contendo apenas íons cloreto, nenhum depósito foi formado.

4.4.1 Depósitos calcários formados em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

As figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 (a) apresentam a morfologia do depósito formado em água do mar sintética por MEV e as figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 (b) apresentam a

análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do depósito calcário formado em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e pHs. A figura 4.19 mostra o depósito formado em água do mar sintética com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em maior aumento, para o pH 5,0 (a) e 8,2 (b).

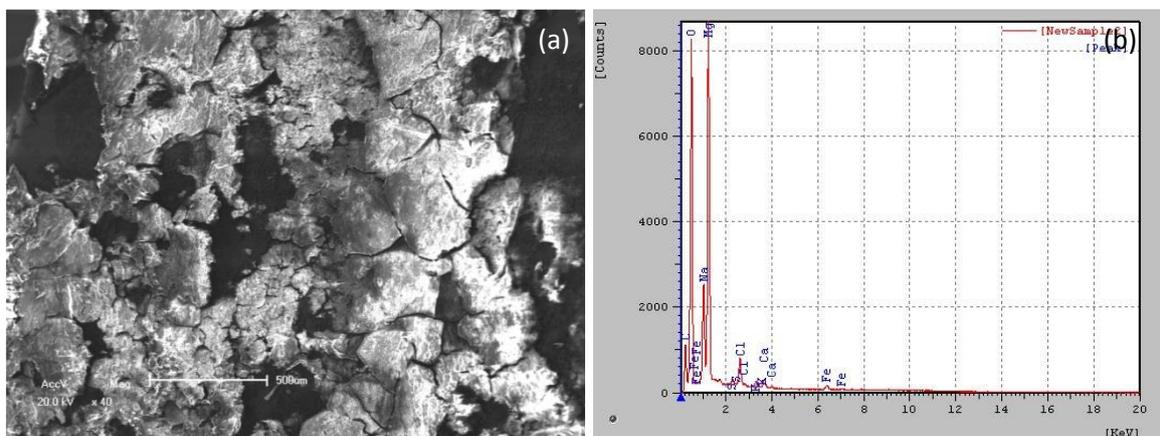


Figura 4.15 (a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 5,0.

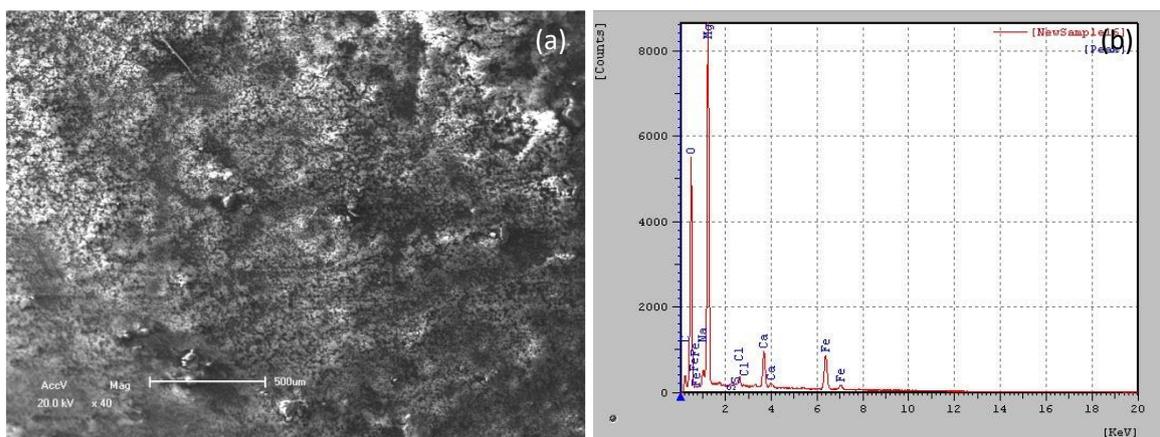


Figura 4.16 (a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 5,0 com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 10^{-3} \text{ mol/l}$.

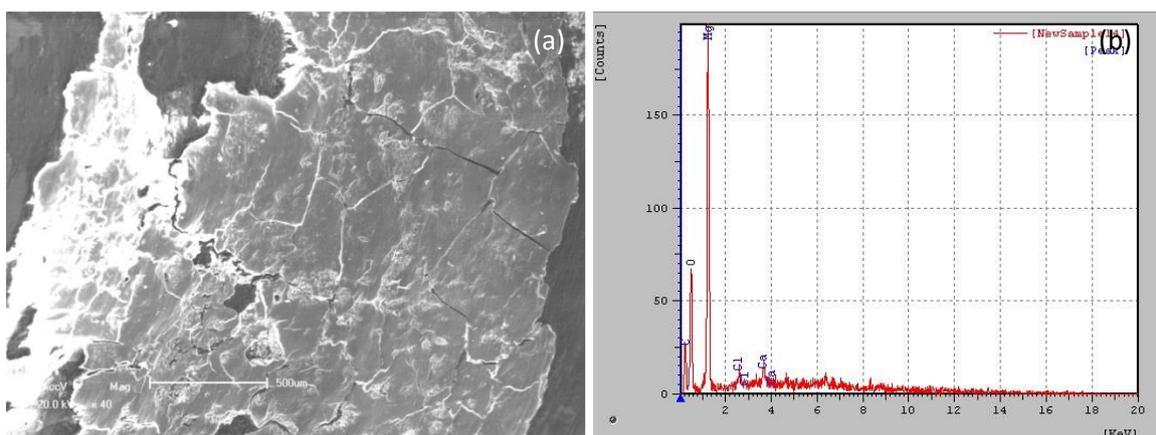


Figura 4.17 (a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2.

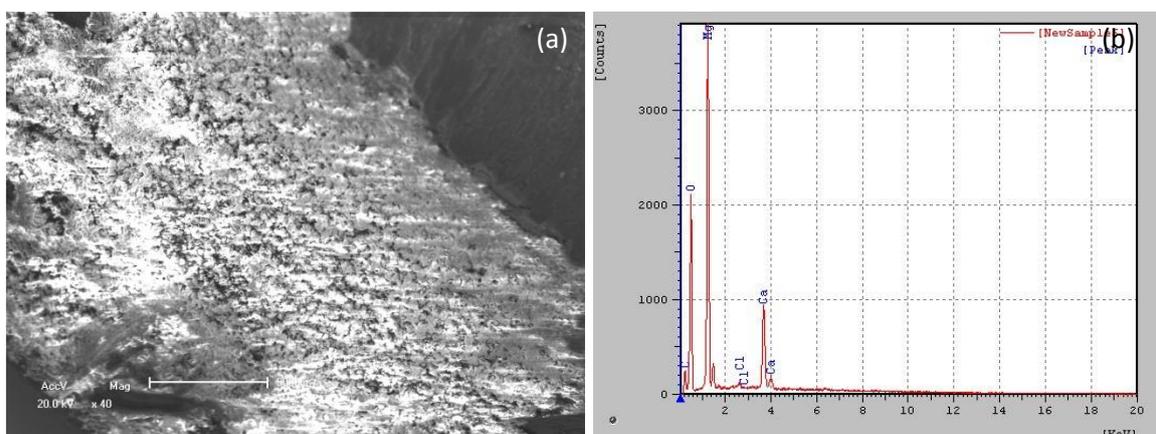


Figura 4.18 (a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2 com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} mol/l.

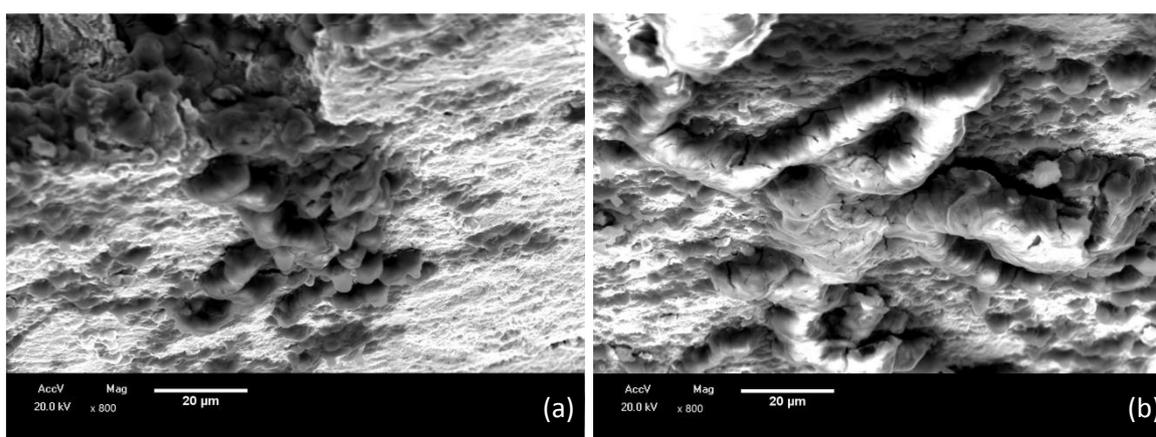


Figura 4.19 Imagem do depósito formado em água sintética na superfície do CP com potencial aplicado $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ com a adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a) em pH 5,0 (b) em pH 8,2.

Nas figuras 4.15(a) e 4.17(a), correspondentes aos depósitos formados em -1500 mV_{ECS} em água do mar sintética em pH 5,0 e 8,2, respectivamente, observam-se depósitos com algumas fissuras e partes sem depósito. Na figura 4.15(a) observa-se uma maior área sem depósito ao comparar-se com a figura 4.17(a) que está possivelmente associado com o menor pH inicial da solução utilizada (pH 5,0), dificultando ou atrasando a formação deste depósito calcário. A análise química dos mesmos, figuras 4.15(a) e 4.17(b), revela uma grande quantidade de Mg e O presentes, provavelmente na forma de Mg(OH)₂.

Em contrapartida, nas imagens 4.16(a) e 4.18(a), que correspondem aos depósitos formados em -1500 mV_{ECS} em água do mar sintética com a adição de 10⁻³ mol/l de Na₂S₂O₃ em pH 5,0 e 8,2, respectivamente, não se observam trincas no depósito e uma maior área superficial é preenchida com o depósito. A figura 4.19 mostra, em maior aumento, estes depósitos, evidenciando a formação de anéis e agulhas de compostos de Ca e Mg na superfície do depósito, como sugerido por Neville (NEVILLE, 2002). Neste caso, a análise química destes depósitos revelou além da grande quantidade de Mg e O, certa quantidade de Ca, provavelmente associada com a formação dos anéis e agulhas na superfície. Desta forma, o tiosulfato de sódio pode estar facilitando ou acelerando a formação do depósito. Estas observações podem explicar porque os ensaios em água do mar sintética com a adição de Na₂S₂O₃ em -1500 mV_{ECS} resultaram em uma menor fragilidade do material em comparação a água do mar sintética sem a adição de Na₂S₂O₃. Todavia, mais estudos precisam ser realizados para verificar o papel do tiosulfato na formação deste depósito.

4.4.2 Depósitos calcários formados em -1000 mV_{ECS}

As figuras 4.20 e 4.21 (a) apresentam a morfologia do depósito formado em água do mar sintética por MEV e as figuras 4.20 e 4.21 (b) apresentam a análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do depósito calcário formado em -1000 mV_{ECS} e pH 8,2 para diferentes concentrações de Na₂S₂O₃.

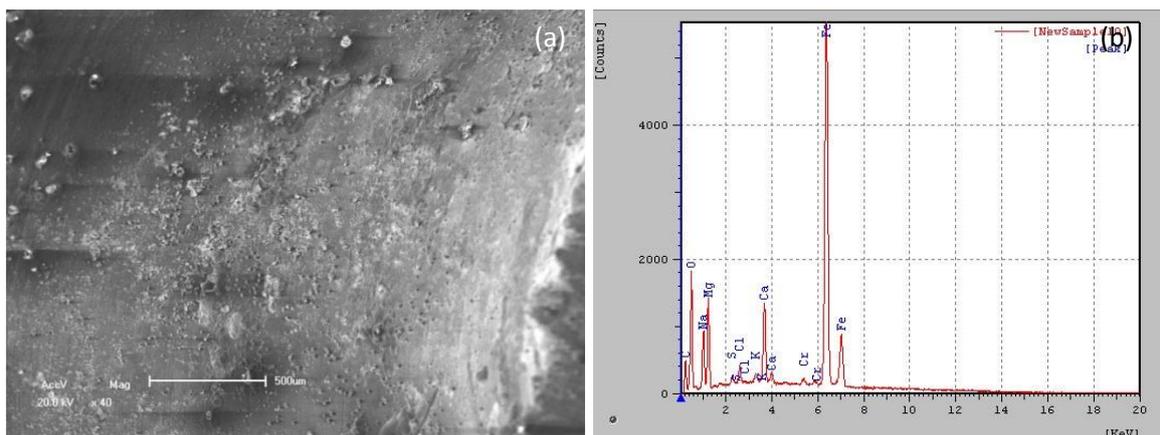


Figura 4.20 (a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2.

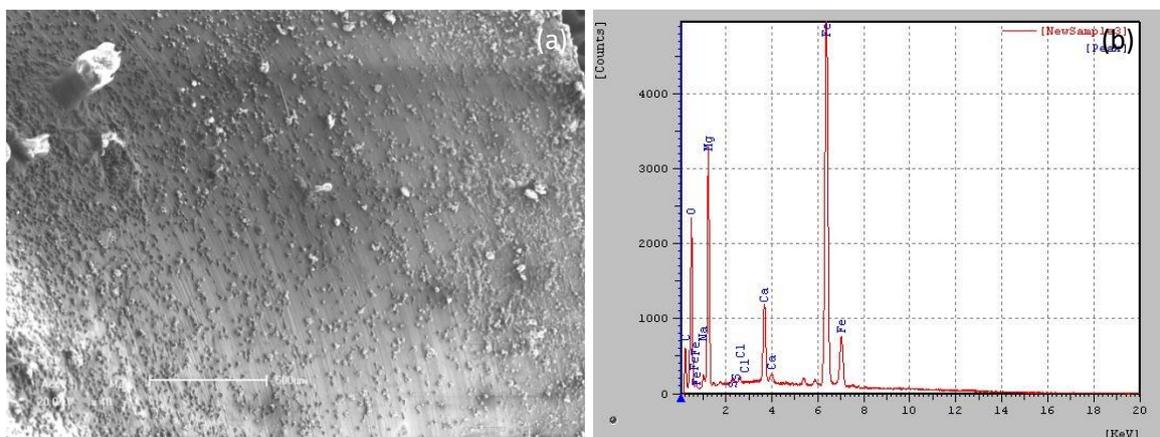


Figura 4.21 (a) Imagem obtida por MEV e (b) análise química obtida por EDS do depósito calcário na superfície do CP em água do mar sintética pH 8,2 com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} mol/l.

As figuras 4.20 e 4.21 correspondem aos depósitos formados em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em água do mar sintética sem a adição e com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, respectivamente. Para ambos os casos observa-se um depósito com pequena espessura e alguns anéis e agulhas na superfície. A análise química revelou certa quantidade de Mg e Ca, sendo uma maior quantidade de Mg no depósito formado na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, o que sugere que os anéis e agulhas formados na superfície sejam compostos de Mg e Ca. Além disso, uma grande quantidade de Fe, referente ao substrato, foi identificada, evidenciando a pequena espessura do depósito, diferentemente dos depósitos formados em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

5.0 CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados e nos resultados apresentados neste trabalho, podem-se chegar às seguintes conclusões:

- Os ensaios de polarização potencioestáticos revelaram que a presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diminuiu a corrente catódica devido ao envenenamento da reação de recombinação do hidrogênio. Em água do mar sintética, ocorreu em média uma diminuição de 12% entre os potenciais de -1000 e -1500 mV_{ECS} . Para os potenciais de -1000 mV_{ECS} e -1500 mV_{ECS} houve uma diminuição de aproximadamente 16% e 10%, respectivamente.
- Nos ensaios de tração realizados com proteção catódica com potencial aplicado de -1500 mV_{ECS} , a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na água do mar resultou em menor fragilidade, aumentando o IF de aproximadamente 45% para 50% devido à formação de um depósito.
- Observou-se uma grande diferença na fragilização entre os ensaios realizados na solução contendo apenas íons cloreto e os ensaios realizados em água do mar sintética com potencial aplicado de -1500 mV_{ECS} . Sem a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, o IF foi de aproximadamente 33% para a solução contendo apenas cloreto e 45% para a água do mar sintética. Já com a adição de 10^{-3} mol/l de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ essa diferença foi ainda maior, aproximadamente 22% para a solução com íons cloreto e 50% na água do mar sintética.
- Os ensaios realizados com proteção catódica em -1000 mV_{ECS} resultaram em menor fragilização ao compara-se com o potencial -1500 mV_{ECS} , com razões R superiores a 80% e inferiores a 50%, respectivamente. Este comportamento está associado com a menor evolução de hidrogênio neste potencial.
- Nos ensaios realizados em água do mar sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em todas as condições, observaram-se trincas secundárias na superfície, enquanto que na presença deste composto essas trincas não foram observadas.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão, este estudo pode ser aprofundado e complementado com a realização dos seguintes trabalhos futuros:

1. Estudo mais aprofundado do efeito do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na formação do depósito calcário em diferentes tempos e potenciais, determinando a morfologia e a composição dos depósitos formados.
2. Realização de ensaios de tração na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética com a aplicação de potenciais catódicos intermediários aos utilizados neste trabalho para verificar a existência de um potencial a partir do qual o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diminui a fragilização do material ao alterar a formação do depósito calcário.
3. Verificação da possível mudança do micromecanismo de fratura ao alterar o potencial aplicado, conforme sugeriram os resultados das análises fractográficas.
4. Realização de ensaios de tração na presença de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em água do mar sintética com a aplicação de potenciais anódicos para verificar a diferença dos mecanismos atuantes na ruptura do material.
5. Análise dos depósitos calcários por espectroscopia Raman para confirmação das fases e compostos formados.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API, A. P. I. **Specification for Pipe Line 5CT (9ª ed.)**. Washington. 2011.

ASTM. Standard for substitute ocean water. **ASTM D1141-90**, p. 27-28, 1996.

BALLESTEROS, A.F.; BOTT, I.S.; PONCIANO, J.A.C. **Evaluación de la resistencia a corrosión sobre tensión y fragilización por hidrógeno de soldaduras circunferenciales de aceros API 5L X80 fabricados en Brasil**. Rev. Ion, Bucaramanga (Colômbia), n. Edición Especial 7-15, 2012.

BEACHEM, C. D. **A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement)**. Metallurgical and Materials Transactions, v. 3, p. 441-455, 1972.

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

BOARD, N. E. **Stress Corrosion Cracking on Canadian Oil and Gas Pipelines**. Calgary, Alberta, Canada. 1996.

BONIS, M.; CROLET, J.L. **Practical aspects of the influence of in situ pH on H₂S-induced cracking**. Corrosion Science, v. 27, p. 1059-1070, 1987.

BRANDOLT, C. S. **Revestimentos de Níquel e Cobalto Aplicados por Aspersão Térmica por Chama Hiperfônica (HVOF) em Aço API 5CT P110**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2014.

BROWN, A.; JONES, C.L. **Hydrogen Induced Cracking in Pipeline Steels**. Corrosion-NACE, v. 40, p. 330-336, 1984.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**. 2nd ed.: John Wiley & Sons Inc., 1985.

CHENG, F. Y. **Pipeline Engineering**. Oxford, UK: EOLSS Publishers, 2010.

CHENG, F. Y. **Stress Corrosion Cracking of Pipelines**. Hoboken, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

CHEVRON. **Energy Supply and Demand**. Chevron, Maio 2014. Disponível em: <http://www.chevron.com/globalissues/energy_supplydemand/>. Acesso em: 24 Agosto 2014.

CHYN OU, K.; KUO WU, J. **Effect of calcareous deposits formation on the hydrogen absorption of steel**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 48, p. 52-55, 1997.

CONFAB, T. **Confatos**. v. N° 4, Ano II, 2005.

CRAIG, B. **Hydrogen Damage, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**. In: *ASM ASM Handbook v. 13A*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2003.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2 ed. McGraw-Hill, 1976.

DINI, J. W. **Electrodeposition – The materials science of coatings and substrates**. *Advanced Materials*, n. 6, p. 88-89, 1993.

DOT, U. S. **Pipeline Accident Brief**. Washington, DC, EUA. 2005.

ELBEIK, S.; TSEUNG, C. C.; MACKAY, A. L. **The formation of calcareous deposits during the corrosion of mild steel in sea water**. *Corrosion Science*, v. 26, n. 9, p. 669-680, 1986.

ELHAMID, M.H.; ET AL. **Effect of thiosulfate and sulfite on the permeation rate of hydrogen through iron**. *Corrosion*, v. 57, p. 428-432, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. ed. [S.l.]: Editora LTC, 2011.

HEMMINGSEN, T. **The electrochemical reaction of sulfur oxygen compounds - Part I. A review of literature on the electrochemical properties of sulfur/sulfur oxygen compounds**. *Electrochimica Acta*, v. 37, p. 2775-2784, 1992.

HIRTH, J. P. **Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel**. *Metallurgical and Materials Transactions*, n. 11, p. 861-890, 1980.

HÖRNLUND, E.; ET AL. **Hydrogen diffusivities and concentrations in 540M carbon steel under cathodic protection in 0.5M NaCl and the effect of added sulphite, dithionite, thiosulphate and sulphide**. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 2, p. 82-92, 2007.

HUANG, H. H.; LEE, J. T.; TSAI, W. T. **Effect of H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions**. *Materials Chemistry and Physics*, n. 58, p. 177-181, 1999.

JASKE, C. E.; PAYER, J. H.; BALINT, V. S. **Corrosion Fatigue of Metals in marine environments**. Battelle's Columbus Laboratories. Columbus. 1981.

JIM, T. Y.; LIU, Z.Y.; CHENG, Y.F. **Effects of non metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API 5L X100 steel**. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 35, p. 8014-8021, 2010.

JONES, R. **Stress Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation**. Materials Park, OH: ASM, 1992.

- KAPPES, M. A. **Evaluation of Thiosulfate as a Substitute For Hydrogen**. Dissertação - The Ohio State University, 2011.
- KARPENKO, G. V.; VASILENKO, I. I. **Stress Corrosion Cracking of Steels**. 2º edição. ed. Aedermannsdorf: Freund Publishing House, 1979.
- KELSALL, G. H.; THOMPSON, I. **Redox Chemistry of H₂S Oxidation in the British-Gas Stretford Process. 1. Thermodynamics of Sulfur-Water Systems at 298K**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 23, p. 279-286, 1993.
- KIM, J. G.; KIM, Y. W. **Cathodic protection criteria of thermally insulated pipeline buried in soil**. Corrosion Science, v. 43, p. 2011-2021, 2001.
- KOBAYASHI, T. **Effect of environmental factors on the protective potential of steel**. Proceedings of the Fifth International Conference on Metallic Corrosion, NACE, p. 627-630, 1974.
- KRAUSPENHAR, T. L. **Avaliação da resistência à corrosão-fadiga do aço API 5CT P110 em meio aquoso salino contendo H₂S**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- MCNABB, A.; FOSTER, P. K. **A new Analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels**. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, p. 227, 1963.
- MOORE, E. M.; WARGA, J. J. **Factors influencing the hydrogen cracking sensivity of pipeline steels**. Materials Performance, v. 15, p. 17-23, 1976.
- MORO, I.; ET AL. **Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80**. Materials Science and Engineering A, v. 527 (nº 27-28), p. 7252-7260, 2010.
- NACE. **Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems**. NACE International Standard RP0169-2002 No21001, 2002.
- NEVILLE, A.; MORIZOT, A. P. **Calcareous scales formed by cathodic protection - an assessment of characteristics and kinetics**. Journal of Crystal Growth, v. 243, p. 490-502, 2002.
- NEWMAN, R. C.; PROCTER, R. P. **Stress Corrosion Cracking**. British Corrosion Journal, p. 259-269, 1990.
- NORONHA, L. C. **Revestimentos de Nióbio Obtidos por Aspersão Térmica Hipersônica (HVOF) Sobre Aço API 5CT P110**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2014.
- NOZARI, L. H. S. **Influência da temperatura e da presença de H₂S no comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT grau P110 em água do mar sintética**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2002.

- ORIANI, R. A. **The diffusion and trapping of hydrogen in steel**. Acta Metallurgica, v. 18, p. 147-157, 1970.
- ORIANI, R. A. **Hydrogen effects in high-strength steels**. In: GIBALA, R. E. Environment-Induced Cracking of Metals. Houston: NACE, 1990. p. 439-447.
- PARKER, E. M.; PEATTIE, E. G. **Pipeline Corrosion and Cathodic Protection**. Terceira ed. Gulf Publishing Company, 1999.
- PARKINS, R. N. **Mechanistic aspects of stress corrosion cracking**. Parkins Symposium on Stress Corrosion Cracking. Warrendale: Metallurgical Society. 1992.
- PFINGSTAG, M. E.; ET AL. **Avaliação em relação à corrosão fadiga de juntas soldadas da liga Inconel 625**. Ciência e Tecnologia dos Materiais, v. 22, 2010.
- PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, I. M. **A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 9, p. 1571-1580, 1978.
- RAYMOND, L. **Evaluation of Hydrogen Embrittlement**. In: Metals Handbook, Corrosion. v. 13, 1992. p. 637-653.
- ROUSSEAU, C.; ET AL. **Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment**. Corrosion Science, v. 52, p. 2206-2218, 2010.
- SDP/ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014.
- SHOESMITH, D. W.; ET AL. **Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Sulfide Solutions**. Electrochimica Acta, v. 23, p. 903-916, 1978.
- SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering: Science, Process, Applications**. Butterworth-Heinemann, 1999.
- SOFRONIS, P. **Mechanics of Hydrogen Embrittlement**. Tese (Doutorado) - University of Illinois, Urbana, 1987.
- SOMERDAY, B.; SOFRONIS, P.; JONES, R. H. **Effects of Hydrogen on Materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference**. Wyoming, USA: ASM International, 2008.
- SORKHABI, R. GEOExPro. **How Much Oil in the Middle East?**, 2014. Disponível em: <<http://www.geoexpro.com/articles/2014/02/how-much-oil-in-the-middle-east>>. Acesso em: 23 ago. 2014.
- STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. Tese (Doutorado) - Faculty of Applied Science - Université Libre de Bruxelles, Bruxelas, 2006.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TSAI, S. Y.; SHIH, H. C. **Correlation between acoustic emission signals and hydrogen permeation in high strength, low alloy steel cracking in wet H₂S**. Journal of the Electrochemical Society, v. 145, p. 1968-1976, 1998.

TURN, J. C.; WILDE, B. E.; TROIANOS, C. A. **On the sulfide stress cracking of line pipe steel**. Corrosion, v. 39, p. 364-370, 1983.

TURNBULL, A. **Testing and modelling for prediction of hydrogen embrittlement**. In: LG, M. Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials. Oxford: Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2001. Cap. 4, p. 397-414.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

ZUCCHI, F.; ET AL. **Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in presence of sulphide ions**. Corrosion Science, v. 48, p. 522-530, 2006.