

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

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

Efeito da presença de depósito calcário formado durante a proteção catódica na absorção de hidrogênio e na fragilização pelo hidrogênio do aço API 5CT P110

**Leonardo Simoni**

Dissertação para obtenção do Título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre

2016

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

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Efeito do depósito calcário formado durante a proteção catódica na absorção de hidrogênio  
e na fragilização pelo hidrogênio do aço API 5CT P110**

Leonardo Simoni  
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2016

II

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder

Banca examinadora:

Profa. Dra. Eliena Jonko Birriel – Universidade de Caxias do Sul

Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Júlio Cesar Klein das Neves – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

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

Ao Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder pela orientação, aconselhamento e conhecimento transmitido.

À Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Muller pelo aconselhamento e conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) e a todos os colegas, em especial ao Eng. Leandro Brunholi Ramos e ao graduando em engenharia metalúrgica Júlio Queiroz Caselani, pelo companheirismo e eventual auxílio e aconselhamento na realização dos ensaios.

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

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	IV
SUMÁRIO .....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1.0 INTRODUÇÃO .....	1
2.0 OBJETIVO .....	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 O aço API 5CT P110 e sua aplicação .....	4
3.1.1 O poço de petróleo e as colunas de revestimento.....	4
3.1.2 Especificações do aço API 5CT P110.....	5
3.2 Proteção catódica.....	6
3.2.1 Proteção por ânodos de sacrifício.....	8
3.2.2 Proteção por corrente impressa .....	8
3.3 Formação de Incrustações na Indústria do Petróleo.....	9
3.3.1 Formação de incrustações como consequência da incompatibilidade química entre as águas de formação e de injeção .....	10
3.3.2 Formação de incrustações como consequência da proteção catódica .....	11

3.4	Fragilização pelo Hidrogênio .....	16
3.4.1	O Ingresso do Hidrogênio nos aços .....	16
3.4.2	O Aprisionamento do Hidrogênio .....	18
3.4.3	Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio .....	20
3.4.4	Técnicas de identificação e quantificação de hidrogênio nos aços .....	23
4.0	METODOLOGIA .....	29
4.1	Material e soluções .....	30
4.1.1	Corpos de prova para o ensaio de tração de baixa taxa de deformação .....	31
4.1.2	Corpos de prova para os ensaios eletroquímicos .....	32
4.1.3	Soluções utilizadas .....	33
4.2	Procedimento experimental .....	34
4.2.1	Ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio .....	34
4.2.2	Ensaio de cronoamperometria .....	36
4.2.3	Ensaio de tração de baixa taxa de deformação .....	36
4.2.4	Análise fractográfica .....	39
4.2.5	Análise dos depósitos calcários .....	39
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1	Ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio .....	40
5.1.1	Análise do coeficiente de difusão do hidrogênio na rede e da quantidade de armadilhas do aço API 5CT P110 .....	40
5.1.2	Análise do primeiro transiente de permeação nas diferentes soluções .....	44
5.2	Ensaio de tração de baixa taxa de deformação .....	49
5.2.1	Ensaio de tração de baixa taxa de deformação realizados em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	49
5.2.2	Ensaio de tração de baixa taxa de deformação realizados em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	50

5.2.3	Comparação entre os resultados obtidos em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ..	51
5.3	Análise fractográfica .....	53
5.3.1	CP ensaiado ao ar .....	53
5.3.2	CPs ensaiados nas diferentes soluções em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	55
5.3.3	CPs ensaiados nas diferentes soluções em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	59
5.4	Ensaio cronamperométrico.....	63
5.4.1	Ensaio cronamperométrico realizado em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	63
5.4.2	Ensaio cronamperométrico realizado em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	64
5.5	Análise dos depósitos calcários por MEV/EDS .....	65
5.5.1	Análise do depósito calcário formado em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	66
5.5.2	Análise do depósito calcário formado em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .....	70
6.0	CONCLUSÃO .....	76
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	78
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Esquema simplificado de um poço de petróleo [2] .....	5
Figura 3.2 Diagrama de Evans (potencial x log i) mostrando o princípio da proteção catódica. Adaptado de [24].....	7
Figura 3.3 Diagrama de Pourbaix do Ferro em água mostrando o efeito da proteção catódica. Adaptado de [25].....	7
Figura 3.4 Etapas possíveis para a reação de redução de hidrogênio .....	17
Figura 3.5 Esquema da célula utilizada nos ensaios de permeação eletroquímica. Adaptado de [100]. .....	25
Figura 4.1 Fluxograma esquemático da metodologia utilizada neste trabalho.....	29
Figura 4.2 Microestrutura do aço API 5CT P110 com reativo Nital 2%.....	31
Figura 4.3 Desenho esquemático do CP segundo a norma NACE TM 198-2004. Adaptado de [108]. .....	31
Figura 4.4 Esquema das células utilizadas nos ensaios de permeação eletroquímica. ....	34
Figura 4.5 Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de tração em meio corrosivo com proteção catódica.....	38
Figura 4.6 Esquema da correção das curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de BTB [18]. .....	39
Figura 5.1 Curva de decaimento do teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103] .....	41
Figura 5.2 Curva de ascensão do teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103] .....	42
Figura 5.3 Hidrogênio dessorvido do lado catódico no teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103].....	43
Figura 5.4 Hidrogênio dessorvido do lado anódico no teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103].....	43
Figura 5.5 Transientes de permeação para as diferentes soluções utilizadas em -1000 mV <sub>ECS</sub> ...	45

Figura 5.6 Transientes de permeação para as diferentes soluções utilizadas em -1500 mV <sub>ECS</sub> ...	46
Figura 5.7 Curvas de tração de BTM para os ensaios realizados em -1000 mV <sub>ECS</sub> .....	50
Figura 5.8 Curvas de tração de BTM para os ensaios realizados em -1500 mV <sub>ECS</sub> .....	51
Figura 5.9 Alogamento normalizado em função das diferentes condições dos testes de tração de baixa taxa de deformação.....	52
Figura 5.10 Alongamento normalizado em função do fluxo de hidrogênio no estado estacionário para as diferentes condições de ensaios .....	53
Figura 5.11 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM ao ar (Setas indicam os <i>dimples</i> ).....	54
Figura 5.12 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM em AMS -1000 mV <sub>ECS</sub>	56
Figura 5.13 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM em AMS sem Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> -1000 mV <sub>ECS</sub> .....	57
Figura 5.14 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM em NaCl 3,5% -1000 mV <sub>ECS</sub> .....	58
Figura 5.15 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM em AMS -1500 mV <sub>ECS</sub>	60
Figura 5.16 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM em AMS sem Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> -1500 mV <sub>ECS</sub> .....	61
Figura 5.17 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTM em NaCl 3,5% -1500 mV <sub>ECS</sub> .....	62
Figura 5.18 Curvas de cronoamperometria para as diferentes soluções com potencial aplicado de -1000 mV <sub>ECS</sub> : (a) tempo inicial até 2 horas (b) por 48 horas.....	64
Figura 5.19 Curvas de cronoamperometria para as diferentes soluções com potencial aplicado de -1500 mV <sub>ECS</sub> por 48h: (a) tempo inicial até 2 horas (b) por 48 horas.....	65
Figura 5.20 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de -1000 mV <sub>ECS</sub> na superfície do CP de tração .....	67
Figura 5.21 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de -1000 mV <sub>ECS</sub> na superfície do CP de cronoamperometria.....	67

Figura 5.22 Morfologia dos depósitos formados na superfície dos CPs com potencial catódico aplicado de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) após o ensaio de tração de BTB (b) após o ensaio de cronoamperometria. ....	68
Figura 5.23 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de tração em corte transversal .....	68
Figura 5.24 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de cronoamperometria em corte transversal .....	69
Figura 5.25 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de tração em corte transversal .....	70
Figura 5.26 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de cronoamperometria em corte transversal .....	70
Figura 5.27 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ na superfície do CP de tração .....	71
Figura 5.28 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ na superfície do CP de cronoamperometria.....	71
Figura 5.29 Morfologia dos depósitos formados na superfície dos CPs em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) após o ensaio de tração de BTB (b) após o ensaio de cronoamperometria. ....	72
Figura 5.30 Morfologia do depósito que se desprende da superfície dos CPs e se depositou no fundo da célula em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) após o ensaio de tração de BTB (b) após o ensaio de cronoamperometria.....	72
Figura 5.31 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de tração em corte transversal .....	73

Figura 5.32 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de cronoamperometria em corte transversal .....	74
Figura 5.33 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de tração em corte transversal .....	75
Figura 5.34 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ do CP de cronoamperometria em corte transversal .....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 pH de saturação de compostos de Ca e Mg que podem ser formados em água do mar. Adaptado de [51].....	13
Tabela 3.2 Energia de ligação armadilha-hidrogênio para diferentes armadilhas. Adaptado de [64,72,73].....	19
Tabela 4.1 Composição química do aço API 5CT P110 (%massa).....	30
Tabela 4.2 Soluções utilizadas neste trabalho.....	33
Tabela 5.1 Quantidades de hidrogênio desorvidas nos lados catódico e anódico.....	44
Tabela 5.2 Corrente do estado estacionário, fluxo de hidrogênio e coeficiente de difusão aparente calculado.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AMS: Água do Mar Sintética

API: American Petroleum Institute

ARBL: Alta resistência e Baixa Liga

ASTM: American Society for Testing and Materials

BTD: Baixa Taxa de Deformação

$C_0$ : concentração de hidrogênio atômico nos sítios intersticiais da rede no lado de carregamento da amostra.

CP: Corpo de Prova

D: coeficiente de difusão de hidrogênio no material

$D_{app}$ : coeficiente de difusão de hidrogênio no material aparente

E: Módulo de elasticidade

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X

F: constante de Faraday

$H_{abs}$ : Hidrogênio absorvido

$H_{ads}$ : Hidrogênio adsorvido

i: Densidade de corrente

$i_{ss}$ : Densidade de corrente de hidrogênio no estado estacionário

J: Fluxo de hidrogênio

$J_{ss}$ : Fluxo de hidrogênio no estado estacionário

L: espessura da amostra

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

mV<sub>ECS</sub>: milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado

NACE: National Association of Corrosion Engineers

OCP: Open Circuit Potential – Potencial de circuito aberto

t: tempo.

V<sub>ECS</sub>: Volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado

$\epsilon$ : Deformação de Engenharia

$\sigma$ : Tensão de Engenharia

## RESUMO

O processo de proteção catódica é amplamente utilizada na indústria do petróleo e gás para a prevenção contra a corrosão. Entretanto, devido às reações catódicas induzidas pelo potencial catódico aplicado pode ocorrer a formação de depósito calcário na superfície de componentes protegidos catodicamente em água do mar. Existe certa incerteza na literatura sobre o papel do depósito calcário na absorção de hidrogênio e conseqüentemente na fragilização pelo hidrogênio. Assim, o presente trabalho visa investigar sua influência a fim de contribuir para o melhor entendimento da participação dessa camada nesse fenômeno. Para isso, foram realizados testes de permeação eletroquímica de hidrogênio, de tração de baixa taxa de deformação (BTD) e de cronoamperometria no aço API 5CT P110 em três soluções diferentes: água do mar sintética (AMS), água do mar sintética sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5%. Além disso, foram aplicados dois potenciais catódicos:  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Após o ensaio de tração de BTD e de cronoamperometria as amostras foram analisadas em MEV/EDS. A partir dos resultados obtidos verificou-se que o depósito calcário formado em AMS em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  é formado por uma fina camada inicial rica em Mg seguida de cristais de aragonita. A formação dessa camada aparentemente diminuiu o fluxo de hidrogênio no estado estacionário em comparação com as demais soluções avaliadas nesse mesmo potencial. Todavia, essa diminuição não resultou em uma mudança significativa na fragilização do material. O depósito calcário formado em AMS em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  mostrou-se poroso e pulverulento, apresentando principalmente Mg em sua composição. O fluxo de hidrogênio no estado estacionário e a fragilização do material em AMS em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  foi maior do que nas demais soluções nesse potencial. Um possível mecanismo para explicar o efeito do depósito calcário na absorção e na fragilização pelo hidrogênio foi proposto e indica a competição entre o fator superficial ocasionado pela formação do depósito calcário e a sobretensão em hidrogênio.

Palavras-chave: Aço API 5CT P110. Fragilização pelo Hidrogênio. Permeação de hidrogênio. Depósito calcário.

## ABSTRACT

The process of cathodic protection is widely used in oil & gas industry to corrosion prevention. However, the cathodic reactions induced by the applied cathodic potential can lead to the calcareous deposit formation on the cathodically protected structure surface in sea water. There is uncertainty about the role of calcareous deposit on hydrogen uptake and consequently on hydrogen embrittlement. Hydrogen electrochemical permeations, slow strain rate and chronoamperometric tests were carried out in three different solutions: artificial sea water, artificial sea water without  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  and 3.5% NaCl solution. Besides that, two cathodic potentials were applied:  $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  e  $-1500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ . After slow strain rate and chronoamperometric tests the samples were analyzed in SEM/EDS. According to the obtained results it was observed that calcareous deposits formed in artificial sea water at  $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  consists on a thin Mg-rich inner layer and an outer layer of aragonite crystals. The deposit formation apparently decreased hydrogen flux at steady state in comparison with other solutions evaluated at the same potential. The calcareous deposit formed in artificial sea water at  $-1500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  was porous, powdery and mainly composed by Mg. The hydrogen flux at steady state and the embrittlement of the material were higher in artificial sea water at  $-1500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  than in other solutions at the same potential. A possible mechanism to explain the calcareous deposit effect on hydrogen uptake and on hydrogen embrittlement was proposed and it indicates the competition between the surface effect induced by calcareous deposit formation and the hydrogen overpotential.

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

## 1.0 INTRODUÇÃO

A energia fornecida através de combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural, é a principal fonte energética utilizada no mundo. Para a produção de petróleo e gás, há uma tendência mundial de perfuração *offshore* de poços e, particularmente no Brasil, essa tem sido amplamente explorada, com a Petrobras S.A. atingindo em 2016 a produção de mais de 1 milhão de barris de petróleo por dia extraídos do pré-sal [1].

Na exploração *offshore* o custo relacionado com as colunas de revestimento corresponde a cerca de 15 a 20% do custo do poço [2]. Além disso, a maioria dos problemas relacionados à corrosão em um poço de petróleo está relacionada às colunas de revestimento ou aos tubos de condução [3]. Assim, melhorias e estudos relacionados com esses componentes são de grande utilidade para a indústria de petróleo e gás. Um exemplo de material utilizado nessa aplicação é o aço de alta resistência e baixa liga API 5CT P110 o qual normalmente está submetido a grandes esforços mecânicos e condições corrosivas severas.

A proteção catódica é geralmente reconhecida como a alternativa técnica mais efetiva e economicamente viável para a prevenção de corrosão de estruturas submersas em ambiente marinho [4,5]. Como consequência desse método de proteção, ocorrem reações catódicas na superfície do componente protegido: a redução do oxigênio dissolvido e a redução de hidrogênio.

Ambas as reações catódicas resultam na produção de hidroxilas, as quais levam ao aumento do pH local. Assim, devido ao aumento do pH local, compostos de cálcio e de magnésio podem precipitar na superfície do metal protegido. Esses depósitos formados na superfície do eletrodo são chamados de depósito calcário e são constituídos basicamente de  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{Mg(OH)}_2$ . É sabido que devido à formação desses depósitos ocorre uma diminuição da taxa de corrosão e da corrente catódica necessária para proteção da estrutura [6–8].

A reação de evolução de hidrogênio envolve diversas etapas e que, dependendo de diversas condições, pode resultar em condições favoráveis para o ingresso do hidrogênio para o interior da estrutura cristalina do material. Assim, o comportamento mecânico e metalúrgico do

material é afetado, podendo resultar na diminuição das propriedades mecânicas e na fratura frágil do material. Esse fenômeno é chamado de fragilização pelo hidrogênio.

O efeito do depósito calcário na entrada de hidrogênio e na fragilização pelo hidrogênio de aços ainda não está claro na literatura. Alguns autores mostram que o depósito formado resulta em uma diminuição considerável na absorção de hidrogênio [9–11]. Outros autores relatam que ocorre uma diminuição na entrada de hidrogênio, mas que essa não é muito significativa [12]. Entretanto, também existem referências que relatam que a formação desse depósito aumenta a absorção de hidrogênio [13,14].

Assim, devido a grande divergência entre os resultados apresentados na literatura, o presente trabalho tem como objetivo principal proporcionar uma contribuição para o esclarecimento do papel do depósito calcário na entrada e na fragilização pelo hidrogênio. Além disso, este trabalho também visa contribuir para o melhor entendimento dos fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio e na fragilização do aço API 5CT P110. Para isso, foram realizados ensaios em água do mar sintética e em soluções em que não ocorre a formação de depósito calcário (água do mar sintética sem íons cálcio e magnésio e solução de NaCl 3,5%). Além disso, foram aplicados dois potenciais catódicos:  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , sendo o primeiro comumente utilizado nos sistemas de proteção catódica e o segundo representando uma situação extrema de superproteção catódica na qual ocorre alta evolução e entrada de hidrogênio.

## **2.0 OBJETIVO**

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o esclarecimento do papel do depósito calcário na entrada e na fragilização pelo hidrogênio e estudar os fenômenos de difusão, aprisionamento e fragilização pelo hidrogênio do aço API 5CT P110.

### 3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O aço API 5CT P110 e sua aplicação

O aço API 5CT grau P110 é um aço de alta resistência e baixa liga, temperado e revenido o qual é utilizado na indústria do petróleo na perfuração dos poços de petróleo, particularmente nas colunas de revestimentos. Assim, neste capítulo serão abordados brevemente os principais componentes de um poço de petróleo com foco nas colunas de revestimento (item 3.1.1) e as especificações do aço API 5CT P110 (item 3.1.2).

##### 3.1.1 O poço de petróleo e as colunas de revestimento

A Figura 3.1 é um esquema simplificado de um poço de petróleo. O fluido produzido, normalmente uma mistura de petróleo, gás natural e água, é produzido no centro do *tubing* (coluna de produção). Esse poço é separado do ambiente pelos *casings* ou *liners*. As colunas de revestimento (*casings*) são os tubos que revestem a estrutura do poço e normalmente são cimentadas na formação adjacente, sendo consideradas instalações permanentes do poço [3]. Existem diferentes partes que constituem as colunas de revestimento [2]:

- Tubo condutor: o primeiro tubo da sequência o qual é responsável pela estruturação do poço;
- Revestimento de superfície: protege e isola o poço de águas próximas à superfície;
- Revestimento intermediário: isola e protege de zonas de perda de circulação, de formações desmoronáveis e de formações contendo fluidos corrosivos;
- Revestimento de produção: contém o *tubing* de produção e os equipamentos/válvulas, tendo como finalidade permitir a produção do poço;
- Liner: é preso no casing de produção e visa cobrir a parte inferior do poço.

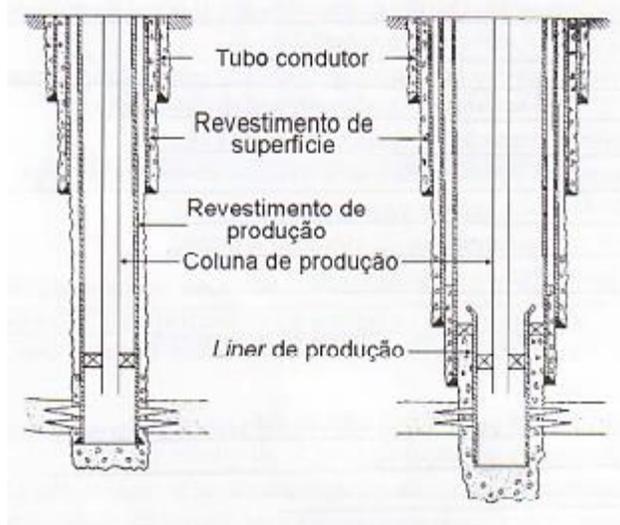


Figura 3.1 Esquema simplificado de um poço de petróleo [2]

Devido ao grande volume de colunas de revestimento utilizadas por poço de petróleo, esses componentes são responsáveis por grande parte dos custos de perfuração de um poço de petróleo: de 15 a 20% no mar e podendo chegar a 50% do valor da perfuração na terra [2]. Além disso, a maior parte dos problemas relacionados à corrosão ocorre nas colunas de revestimento e no tubing [3].

### 3.1.2 Especificações do aço API 5CT P110

A norma API *Specification 5CT Specification for Casing and Tubing* [15] descreve as especificações dos tubos de aço utilizados nas colunas de revestimentos e na 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 [15].

O grau P110, particularmente, apresenta excelente resistência mecânica e boa tenacidade, além de apresentar boa relação resistência/peso e boa soldabilidade. Segundo a norma API *Specification 5CT*, a tensão de escoamento desse material deve estar entre 758 e 965 MPa, a resistência a tração deve ser de no mínimo 862 Mpa e o alongamento mínimo de 0,6% [15]. Além disso, com relação à composição química, somente os teores de enxofre e de fósforo são limitados para esse aço, sendo permitidos teores máximos de 0,03% [15]. 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.

Diversos trabalhos já foram realizados com o aço API 5CT P110. As principais investigações são sobre seu comportamento quanto à corrosão sob tensão [16], à corrosão-fatiga [17] e à fragilização pelo hidrogênio [16,18]. Nesses trabalhos avaliou-se também o efeito da presença do  $H_2S$  nas soluções no comportamento mecânico e eletroquímico deste aço. Mesmo que na presença de  $H_2S$  as condições sejam muito mais agressivas, pode ocorrer a fragilização desse material em potenciais catódicos na ausência de gás sulfídrico [18]. Recentemente, estudos também têm sido realizados sobre a utilização de revestimentos obtidos por aspersão térmica para a proteção contra a corrosão [19] e contra a fragilização pelo hidrogênio [20] desse aço.

### 3.2 Proteção catódica

A proteção catódica, sozinha ou em conjunto com algum revestimento, é geralmente reconhecida como a alternativa técnica mais efetiva e economicamente viável para a prevenção de corrosão de estruturas submersas em ambiente marinho [4,5].

A proteção catódica consiste na diminuição ou a eliminação da corrosão fazendo com que a estrutura a ser protegida seja o catodo pela aplicação de uma corrente ou pela adição de um ânodo de sacrifício [21]. Assim, aços carbono que normalmente apresentam baixa resistência à corrosão em ambientes de produção de petróleo e gás podem ser utilizados, desde que o sistema de proteção catódica seja projetado, instalado e mantido corretamente. Atualmente, a proteção catódica é o método de prevenção de corrosão mais utilizado para estruturas enterradas ou submersas e componentes marinhos [22] e, em menor quantidade, nas armaduras de aço em concreto armado em atmosferas contendo íons cloreto [23].

O princípio da proteção catódica pode ser explicado de duas maneiras. A primeira faz uso do diagrama de Evans (Potencial x  $\log i$ ), ilustrado na Figura 3.2 para pH de 8,2 e temperatura de 25 °C. A interseção da linha que representa a reação de oxidação (oxidação do ferro) com a linha da reação de redução (redução do oxigênio dissolvido e redução do hidrogênio) determina a taxa de corrosão. Para o pH de 8,2 a reação de redução predominante no potencial de corrosão é a de redução do oxigênio dissolvido, como mostrado na Figura 3.2. Aplicando-se uma corrente catódica, consegue-se diminuir a taxa de corrosão em duas ordens de grandeza. É importante notar que a taxa de corrosão, mesmo que reduzida por mais de duas ordens de grandeza, não é zero. Além disso, se a corrente catódica aplicada resultar em um

potencial catódico mais negativo do que aproximadamente  $-820$  mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub>, tem-se um aumento na participação da reação de redução de hidrogênio.

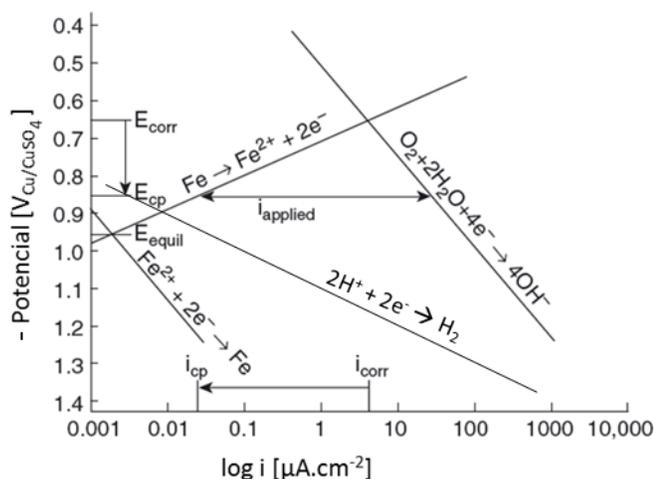


Figura 3.2 Diagrama de Evans (potencial x log i) mostrando o princípio da proteção catódica. Adaptado de [24].

A segunda maneira de explicar a proteção catódica é baseada no diagrama de Pourbaix, ilustrado na Figura 3.3. Para que ocorra a proteção do material, o potencial do metal deve ser levado até a zona de imunidade. A aplicação de uma corrente catódica faz com que o potencial seja reduzido até atingir a zona de imunidade no diagrama, deslocando o ponto 1 da Figura 3.3 até o ponto 2. Todavia, ocorre uma alcalinização local do pH que resulta no deslocamento do ponto 2 para o ponto 3 devido às reações catódicas resultarem na formação de íons OH<sup>-</sup> e no consumo de H<sup>+</sup>.

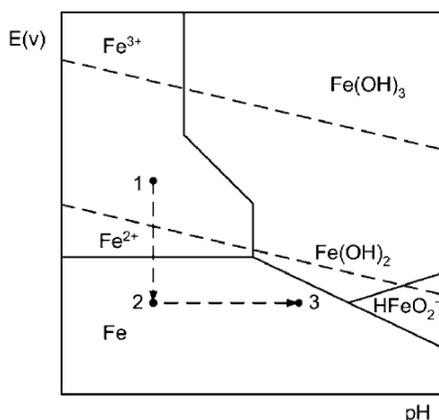


Figura 3.3 Diagrama de Pourbaix do Ferro em água mostrando o efeito da proteção catódica. Adaptado de [25].

Existem dois métodos que são utilizados para produzir tal efeito: a proteção por ânodos de sacrifício e a proteção catódica por corrente impressa.

### 3.2.1 Proteção por ânodos de sacrifício

Essa técnica envolve a ligação elétrica do metal a ser protegido com um metal menos nobre (com menor potencial de redução). Assim, devido à força eletromotriz causada pela diferença entre os potenciais de redução desses metais, o metal que apresenta menor potencial de redução se oxidará gerando uma corrente elétrica que resulta na proteção do 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 [21].

Normalmente zinco, magnésio e alumínio são utilizados como ânodos de sacrifício por apresentarem baixo potencial de redução (menor do que o do ferro). A proteção por ânodos de sacrifício não necessita de uma fonte de potência externa, necessitando mínima manutenção [24].

### 3.2.2 Proteção por corrente impressa

O sistema de proteção catódica por corrente impressa é composto pelo material a ser protegido, uma fonte de potência externa (normalmente um retificador) e um leito de ânodos (normalmente de materiais resistentes à corrosão). Assim, nesse sistema, a corrente elétrica necessária para diminuir a taxa de corrosão do material é fornecida pela fonte externa. Esse método requer inspeção e manutenção com maior frequência que os ânodos de sacrifício por apresentarem mais conexões elétricas e utilizarem uma fonte de potência [24].

De acordo com a norma NACE SP0169:2007, 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 [26]. Esse valor vai ao encontro aos valores mínimo e o máximo sugeridos pela norma ISO 15589-2 (-800mV e -1100mV vs Ag/AgCl, respectivamente) [27]. Entretanto, em algumas situações, como na presença de sulfetos, bactérias, temperaturas elevadas, meios ácidos, esse critério pode não ser suficiente [28]. Mesmo que os critérios de proteção catódica sejam baseados em termos de potenciais, normalmente o projeto de um sistema de proteção catódica é baseado na densidade de corrente [29]. Isso ocorre

porque a fonte de potência comumente utilizada é um retificador, o qual converte corrente alternada para corrente contínua de baixa tensão [30].

A proteção catódica por ânodos de sacrifício é utilizada nas colunas de revestimento dos poços de petróleo, todavia os sistemas de corrente impressa são mais empregados, podendo ou não estar associados a revestimentos protetores [3]. Esses revestimentos, os quais podem ser danificados durante a perfuração do poço ou durante a produção, podem diminuir a corrente catódica de proteção para aproximadamente 10% da corrente necessária para colunas de revestimento sem revestimento externo [31]. É comum na prática determinar a corrente necessária para cada poço no campo, para pequenos campos, ou para poços representativos selecionados em campos maiores. As correntes necessárias para cada poço são fornecidas por retificador central e ânodos [3].

### 3.3 Formação de Incrustações na Indústria do Petróleo

A água do mar é um fluido complexo, agressivo e normalmente tamponado que está em contato com praticamente todos componentes utilizados na indústria *offshore*. A água do mar possui elementos que agem como tampões, sendo que seu pH geralmente varia entre 7,5 e 8,3 [31–33]. Essa variação no pH não afeta a corrosão da maioria dos metais e ligas, mas, por outro lado, essas variações podem influenciar a formação de incrustações inorgânicas [31,32].

As águas superficiais da maior parte dos oceanos são de 200 a 500% supersaturadas em carbonatos de cálcio [31,33]. Assim, a formação destes depósitos calcários é importante para a maioria das reações de corrosão em águas marinhas superficiais. Já a água do mar em grandes profundidades normalmente é subsaturada em carbonatos [32], assim, o carbonato de cálcio não deve ser formado espontaneamente em temperatura ambiente e normalmente não precipita durante condições de proteção catódica [31].

Na indústria do petróleo, as incrustações inorgânicas causam grande impacto na produtividade dos poços [34]. Esses depósitos ocorrem principalmente pela precipitação de compostos de elementos presentes na água do mar em diversos componentes da instalação, por exemplo, nos dutos. Dentre as possíveis causas para esta precipitação, destacam-se a incompatibilidade química entre água do mar e a água de formação [34–37] e o aumento do pH da água do mar na região próxima à superfície de componentes protegidos catodicamente [7,38–

42]. As incrustações mais comuns são: sulfato de cálcio (gipso), carbonato de cálcio (calcita/aragonita), sulfato de bário (barita), sulfato de estrôncio (celestita), carbonato de ferro (siderita), sílica amorfa e cristalina (calcedônia) [34].

O mecanismo de formação das incrustações é complexo, sendo influenciado por diversos fatores que podem atuar isoladamente ou conjuntamente. Dentre estes, citam-se na literatura os seguintes mecanismos principais [36,37,43]:

- Nucleação heterogênea e precipitação de compostos na superfície do material devido às variações termodinâmicas, reações químicas ou evaporação da água;
- Acumulação de pequenas partículas sólidas presentes em suspensão na água do mar na superfície do material;
- Corrosão e reações químicas que envolvem a formação de outras fases sólidas na superfície do material, sendo resultado de reação eletroquímica e química, respectivamente;
- Adesão de micro ou macro-organismos à superfície do material e reações químicas microbiológicas.

### 3.3.1 Formação de incrustações como consequência da incompatibilidade química entre as águas de formação e de injeção

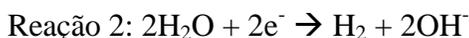
Normalmente se injeta água do mar no poço para a extração do petróleo. Como consequência, reações químicas podem ocorrer devido à incompatibilidade química da água do mar e da água da formação – água naturalmente presente no meio poroso junto ao petróleo do poço. A água da formação é rica em cátions divalentes da família dos metais alcalinos terrosos, tais como  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Já a água de injeção (água do mar) é rica em íons sulfatos [37,44,45]. Assim, quando essas são submetidas a condições termodinâmicas favoráveis, ocorre a precipitação de compostos insolúveis tais como  $BaSO_4$  (sulfato de bário ou barita),  $SrSO_4$  (sulfato de estrôncio ou celestita) e  $CaSO_4$  (sulfato de cálcio ou anidrita) [46–48]. A solubilidade dessas substâncias pode ser influenciada por fatores como pressão e temperatura. A quantidade de precipitados depende do grau de saturação do meio e de fatores como variações na turbulência, pressão, velocidade do fluxo, presença de agentes nucleantes, entre outros. Com o

aumento do grau de saturação, a solução se torna supersaturada e, dependendo das condições de pressão e temperatura, pode levar à precipitação. Essa é uma das principais causas para a ocorrência de depósitos inorgânicos [45,48]. Por apresentar menor solubilidade e ser o de mais difícil remoção, o sulfato de bário é considerado o mais problemático dentre os compostos anteriormente citados [37].

Observa-se, também, durante a produção de petróleo, a formação de uma incrustação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), particularmente causada pela redução da pressão ou aumento da temperatura. Na produção de petróleo os locais mais susceptíveis à formação de  $\text{CaCO}_3$  são as colunas de produção e os equipamentos de superfície, devido às quedas de pressão no transporte do fluido até a superfície [37]. Além disso, este fenômeno pode também ocorrer nas colunas de injeção como resultado do aumento de temperatura nos poços injetores [37].

### 3.3.2 Formação de incrustações como consequência da proteção catódica

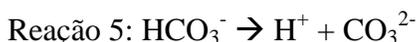
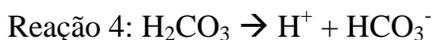
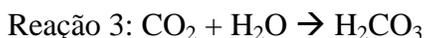
Para a maioria dos componentes protegidos catodicamente, em águas aeradas e pH neutro, a principal reação de redução é a redução do oxigênio (Reação 1). Caso o potencial em que o metal se encontra for menor que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, como é o caso da maioria dos sistemas de proteção catódica, esta reação de redução também pode ocorrer (Reação 2). Em ambos os casos, geram-se íons hidroxila em regiões muito próximas à superfície do metal, aumentando o pH da solução na interface metal/solução. Assim, o aumento do pH local é uma consequência da corrente catódica [7,8,38,49].



Wolfson and Hartt [38] calcularam através de um modelo matemático o pH na interface metal/água do mar em função de alguns potenciais aplicados e condições de fluxo do eletrólito. Por exemplo, para o potencial de  $-1030 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , o pH projetado pelos autores ficou entre 10,5 e 11,25, dependendo das condições de fluxo e da presença prévia ou não de depósito calcário. Assim, os autores concluíram que o pH adjacente à superfície do metal polarizado é influenciado pela densidade de corrente, pelas condições do fluxo do eletrólito e pela presença de depósito calcário [38]. Outros autores [7,48] ainda citam o trabalho realizado por Kobayashi [50] que

verificou o pH de 11,5 a 0,1 mm da superfície de um aço em solução não agitada de NaCl 3% pH 8 com densidade de corrente catódica aplicada de  $0,938 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Na água do mar o pH é basicamente controlado pelo sistema do dióxido de carbono, expresso pelas seguintes reações:



Para valores de pH menores que 8, a Reação 4 é a dominante, porém, para valores de pH superior, a reação dominante é a Reação 5 [49]. Ainda, se tivermos a adição de  $\text{OH}^-$  a esse sistema como consequência de uma das reações catódicas (Reação 1 e Reação 2), pode ocorrer, então, a Reação 6.



Além disso, dependendo do pH local alcançado, também pode ocorrer a precipitação de hidróxido de magnésio. Sendo assim, os depósitos formam-se quando a solubilidade do cálcio ou do magnésio é excedida, formando compostos desses elementos, como o carbonato de cálcio e o hidróxido de magnésio, conforme a Reação 7 e a Reação 8, respectivamente.



Esses depósitos mistos de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio são normalmente chamados de depósitos calcários. Embora o termo utilizado para tais depósitos seja “depósito calcário”, esta camada não é apenas formada por carbonato de cálcio. Para densidades de correntes catódicas mais elevadas, que resultam em um pH local mais alto, tem-se também a formação de compostos de magnésio, sendo o  $\text{Mg(OH)}_2$  (brucita) o mais comum, mas também certa quantidade de  $\text{MgCO}_3$  pode estar presente. Assim, esses depósitos consistem basicamente de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{MgCO}_3$  e formam-se normalmente entre pH 8 e 10 [32,38].

A partir do pH de saturação dos carbonatos e hidróxidos ilustrados na Tabela 3.1, pode-se verificar a possível formação de outros compostos paralelamente à formação de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mg(OH)}_2$ , mesmo que não haja muitos comentários na literatura a respeito da deposição destes compostos.

Tabela 3.1 pH de saturação de compostos de Ca e Mg que podem ser formados em água do mar. Adaptado de [51].

<b>Composto</b>	<b>pH de saturação</b>
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	7,7
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	9,5
<b>Mg<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O</b>	8,2
<b>CaCO<sub>3</sub> (Calcita)</b>	7,4
<b>CaCO<sub>3</sub> (Aragonita)</b>	7,5
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	12,7
<b>CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	7,2

Tanto o sistema de proteção catódica quanto a formação do depósito calcário são influenciados pela profundidade, oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade, pH, metal protegido, corrente oceânica, pressão, entre outros [31,32]. Além disso, as propriedades dos depósitos calcários formados também são influenciadas por estes fatores.

Normalmente, o depósito calcário consiste em duas camadas: a mais externa consiste em partículas globulares ou colunares principalmente composta por cálcio e a primeira camada (subcamada) é rica em magnésio e consiste de partículas finas fibrosas [51,52]. A formação da subcamada rica em Mg é resultado do alto pH inicial adjacente à superfície do metal e da inibição da formação de  $\text{CaCO}_3$  pelos íons  $\text{Mg}^{2+}$  presentes na água do mar devido à sua incorporação nos cristais iniciais de calcita [53]. Fora desta subcamada o pH é menor que o necessário para a saturação de  $\text{Mg(OH)}_2$  e conseqüentemente o Ca é o elemento dominante na camada externa [51,52].

Barchiche et al. [40] avaliaram o efeito da formação de depósitos calcários formados por  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ . Com a temperatura fixa o parâmetro que governou a natureza das fases cristalinas formadas foi o potencial aplicado pela conseqüente influência no pH interfacial. Assim, observou-se que entre  $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  ocorreu principalmente a formação de

$\text{CaCO}_3$ , enquanto que um depósito constituído de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  só foi formado em  $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Em  $-1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  obteve-se um depósito com ambas as fases [40].

Como esse depósito é isolante e progressivamente cobre a superfície do metal, a redução do oxigênio decresce com o tempo [54], podendo levar a diminuição da taxa de corrosão e da corrente catódica necessária para proteção da estrutura [6–8].

### 3.3.2.1 A precipitação de $\text{CaCO}_3$

O carbonato de cálcio pode ser encontrado em diversas formas alotrópicas: calcita (estrutura cristalina romboédrica), aragonita (estrutura cristalina ortorrômbica) e a vaterita (estrutura cristalina hexagonal) [55].

A calcita e o carbonato de magnésio apresentam estrutura cristalina parecida e então esses compostos formam soluções sólidas em uma razão Ca:Mg a qual depende da razão destes íons na água do mar. Cálculos teóricos [56] mostram que a calcita em equilíbrio com a água do mar deve conter entre 2 e 7 mol%  $\text{MgCO}_3$ . Essa calcita com pequena quantidade de  $\text{MgCO}_3$  é a fase mais estável de carbonato de cálcio em água do mar e a sua solubilidade é aproximadamente 22% menor que a da calcita pura em água do mar [55].

A presença de íons como o  $\text{Mg}^{2+}$  e o  $\text{SO}_4^{2-}$  influencia a precipitação do carbonato de cálcio [57]. Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  tem influência conhecida na formação do depósito calcário: em quantidades significativas ocorre apenas a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  na forma de aragonita [31,40–42,58]. Outro trabalho [53] mostra que a taxa de precipitação de calcita pode ser reduzida pela presença de  $\text{Mg}^{2+}$  e que quanto maior a razão Mg/Ca na solução menor a taxa de crescimento de  $\text{CaCO}_3$ . A inibição do crescimento da calcita pelo  $\text{Mg}^{2+}$  é atribuída a sua incorporação à superfície dos cristais iniciais de calcita [53].

Quanto aos íons sulfato, Barchiche et al. [57] notaram que a presença de sulfato mitiga a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  no aço: foi observado que em uma solução livre de sulfato o depósito calcário cobriu toda a superfície da amostra, enquanto que na presença destes íons menos da metade da superfície foi coberta. Os autores atribuem essa diferença a uma provável participação dos íons sulfato diretamente na cristalização da aragonita ou indiretamente devido ao

favorecimento da formação de  $Mg(OH)_2$ . Entretanto, o mecanismo ainda não está totalmente elucidado.

Como o  $CaCO_3$  é considerado como o composto mais protetor do depósito calcário, Deslouis et al. [41] caracterizaram uma camada composta exclusivamente por este composto. Os autores observaram que em tempos curtos a redução de oxigênio é basicamente controlada por difusão e convecção e que a deposição dos cristais de carbonato de cálcio ocorre pela nucleação e crescimento de cristais isolados, com tamanho entre 30 e 50  $\mu m$ . Já para tempos longos, os cristais começam a coalescer e forma-se uma camada em três dimensões.

### 3.3.2.2 A precipitação de $Mg(OH)_2$

Vários autores relatam que a precipitação de brucita ( $Mg(OH)_2$ ) se dá em valores de pH superiores a 9,3-9,5 [7,31,42,51]. Quanto maior o pH na interface água do mar/metal maior o favorecimento da precipitação da brucita e menor a razão Ca:Mg do depósito.

A precipitação de hidróxido de magnésio exerce um papel de tampão. Turnbull e Ferriss [59] verificaram que a precipitação de  $Mg(OH)_2$  é a reação de tamponamento mais efetiva, quando o limite de solubilidade deste composto é excedido. A reação de tamponamento do sistema bicarbonato/carbonato é apenas parcialmente efetiva em solução sem íons magnésio. Todavia, a combinação desses dois processos exerce um efeito tampão mais efetivo do que individualmente.

O filme constituído por hidróxido de magnésio é poroso e não tem papel protetor significativo para o aço, além de apresentar um efeito inibidor na precipitação de carbonato de cálcio [31,42]. Assim, uma alta proteção catódica aplicada nos primeiros estágios de imersão, às vezes realizada na prática para acelerar a formação do depósito calcário, pode ser prejudicial para a qualidade do depósito calcário formado [31]. Em águas profundas, onde o pH e a temperatura são menores que em águas superficiais, o depósito calcário não é formado espontaneamente e mesmo sob proteção catódica pode apresentar dificuldades na sua formação. Todavia, quando há sua formação, tem-se normalmente apenas a formação de brucita, resultando em um depósito muito menos protetor [31].

### 3.4 Fragilização pelo Hidrogênio

Existem diferentes maneiras pelas quais o hidrogênio pode afetar os metais, dependendo da combinação de tensões, forma do hidrogênio e propriedades do material. Podem ser citados 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 [60]

A fragilização pelo hidrogênio de aços envolve uma diminuição na ductilidade em carregamentos estáticos. A severidade da fragilização pelo hidrogênio depende da quantidade de hidrogênio disponível, da sua absorção e difusão na estrutura cristalina do material [61]. Pode-se medi-la através de diversos parâmetros tais como o alongamento até a falha, a redução de área, a resistência à tração e a tenacidade à fratura. Assim, a fragilização é caracterizada pela diminuição de um desses parâmetros, não sendo necessária fratura por clivagem [62].

A fragilização pelo hidrogênio pode ser influenciada por muitos fatores. A composição química, a condição superficial e a microestrutura dos aços, as condições de carregamento e deformação, a temperatura e o meio são exemplos desses fatores.

A entrada do hidrogênio nos aços é a primeira etapa no mecanismo que pode resultar na fragilização do material. Este tópico é abordado no item 3.4.1. Após sua entrada, o hidrogênio pode difundir-se pelos interstícios do material. Entretanto, defeitos microestruturais dos aços podem apresentar papel de armadilhas e aprisionar o hidrogênio. O fenômeno de aprisionamento do hidrogênio é abordado no item 3.4.2. Assim, dependendo de diversos fatores, o hidrogênio presente no aço pode ocasionar a fragilização desse material. Diversos mecanismos já foram apresentados para explicar esse fenômeno, sendo os principais agrupados e descritos no item 3.4.3. Por fim, as principais técnicas de identificação e quantificação de hidrogênio nos aços são apresentadas no item 3.4.4.

#### 3.4.1 O Ingresso do Hidrogênio nos aços

A entrada do hidrogênio pode ocorrer de diversas maneiras. Pode-se ter a absorção de hidrogênio durante os processos de fabricação do aço e nos processos de tratamento superficial

(decapagem química, eletroquímica e eletrodeposição, por exemplo) e devido a fontes ambientais, como a exposição a ambientes ácidos e a utilização de proteção catódica.

O hidrogênio pode ser gerado na superfície por carregamento catódico, por corrosão da amostra em circuito aberto em meio ácido ou por carregamento gasoso. Quando o metal é submetido à polarização catódica, a reação de redução do hidrogênio e, conseqüentemente, a formação de hidrogênio atômico adsorvido sobre a superfície do metal são favorecidas à medida que o potencial torna-se mais catódico, o que aumenta a tendência à ocorrência de fenômenos de fragilização pelo hidrogênio. Todavia, 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 [18].

A entrada do hidrogênio pode ser explicada através do transporte por difusão e migração dos cátions de hidrogênio hidratados ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) até a superfície do cátodo (metal protegido) seguido da sua redução, resultando em hidrogênio atômico adsorvido ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ). Em um segundo momento, pode ocorrer a reação de recombinação do hidrogênio atômico adsorvido, formando hidrogênio molecular gasoso ( $\text{H}_2$ ). A recombinação pode ocorrer através de dois mecanismos distintos: reações de Volmer-Tafel ou reações de Volmer-Heyrovsky. Este hidrogênio gasoso deixa a superfície metálica, enquanto certa quantidade de hidrogênio atômico permanece adsorvida na superfície. O hidrogênio adsorvido na superfície do material pode difundir para dentro do material favorecendo os fenômenos de fragilização pelo hidrogênio [63]. Essas possíveis etapas para a reação de evolução de hidrogênio estão ilustradas na Figura 3.4. A cinética de cada uma das etapas dessa reação depende de três parâmetros principais: a taxa de recobrimento em hidrogênio adsorvido, a energia de adsorção e a sobretensão de hidrogênio [64]. Além disso, a presença de impurezas na superfície pode controlar a entrada de hidrogênio no metal devido à ocupação de certos sítios de adsorção e à modificação da energia de adsorção [65].

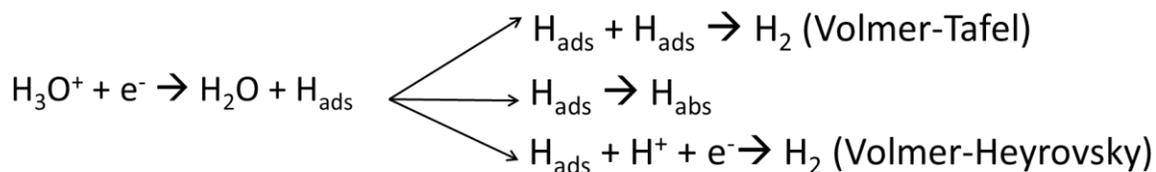


Figura 3.4 Etapas possíveis para a reação de redução de hidrogênio

A concentração de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ , sais e o pH do meio apresentam também influências na absorção e conseqüentemente na fragilização pelo hidrogênio. Sabe-se, por exemplo, que compostos de enxofre, de arsênio, de fósforo, de antimônio e de estanho inibem a formação do hidrogênio molecular gasoso a partir da reação de recombinação do hidrogênio, favorecendo, então, a absorção deste elemento na rede cristalina do metal [31]. Dentre esses compostos, o  $\text{H}_2\text{S}$  tem um papel de destaque por ser comumente encontrado em poços de petróleo do tipo ácido e por aumentar a taxa da reação de redução de hidrogênio e envenenar a reação de recombinação do hidrogênio resultando, assim, em um aumento da quantidade de hidrogênio absorvido no metal [66].

Após a absorção do hidrogênio, pode-se ter seu transporte pela difusão ou pelo movimento das discordâncias, sendo o primeiro mecanismo mais comum devido à alta difusividade do hidrogênio na rede cristalina [20].

#### 3.4.2 O Aprisionamento do Hidrogênio

O hidrogênio pode estar presente em metais em diferentes estados, dependendo da sua atividade, da temperatura e da microestrutura do material. No equilíbrio, sob uma pressão moderada, o hidrogênio está em solução sólida no metal com uma concentração que segue a lei de Sieverts [64]. Entretanto, o hidrogênio pode também estar aprisionado em sítios chamados de armadilhas. Normalmente, as armadilhas são defeitos na rede cristalina dos metais os quais apresentam condições energeticamente mais favoráveis que os sítios intersticiais em relação à interação com o hidrogênio [67]. Pode-se citar como exemplo de armadilhas as discordâncias, os carbonetos, as inclusões, as interfaces com partículas de segunda fase e microtrincas [68].

Do ponto de vista cinético, o equilíbrio entre o hidrogênio que ocupa uma armadilha e o hidrogênio em um sítio intersticial é definido pelas constantes de velocidades de aprisionamento ( $k$ ) e de desaprisionamento ( $p$ ) [69,70]. Se a barreira energética for mais alta no sentido armadilha-rede, a probabilidade do hidrogênio sair da armadilha e ir para a rede será reduzida e a difusão em presença de armadilhas será retardada ( $p < k$ ) [64,69,70]

As armadilhas podem ser classificadas em função da sua localização, do tipo de interação (eletrônicas, químicas ou elásticas), do tamanho da armadilha, da existência ou não de uma interação a longa distância entre a armadilha e o hidrogênio intersticial e da profundidade ou do

valor da energia de interação hidrogênio-armadilha [64,71]. Uma forte energia de interação caracteriza as armadilhas irreversíveis a uma dada temperatura, ou seja, sítios em que o nível da probabilidade de desaprisionamento é quase nula [64]. Para uma armadilha reversível, de energia mais baixa, existe um equilíbrio entre os átomos de hidrogênio que ocupam a armadilha e os sítios da rede [71]. Além disso, deve-se notar que a notação de armadilha reversível ou irreversível somente é válida para uma dada temperatura. Alguns valores de energia de aprisionamento e a relação entre os principais defeitos e sua classificação quanto à natureza da armadilha são ilustrados na Tabela 3.2.

Assim, pode-se definir uma armadilha pela sua respectiva energia de ligação hidrogênio-armadilha, sua densidade (número de armadilhas por unidade de volume), suas constantes de velocidade de aprisionamento e desaprisionamento ( $k$  e  $p$ , respectivamente) e as suas taxas de ocupação [64].

O aprisionamento de hidrogênio pelas discordâncias tem papel importante nos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio devido ao fato de que elas podem ser armadilhas móveis quando o material é submetido a uma deformação. Além disso, as discordâncias podem, sob certas condições, movimentar-se na rede cristalina acompanhadas de sua “atmosfera” de hidrogênio [64].

Tabela 3.2 Energia de ligação armadilha-hidrogênio para diferentes armadilhas. Adaptado de [64,72,73].

PRINCIPAIS ARMADILHAS MICROESTRUTURAIS	ENERGIA DE LIGAÇÃO PARA FERRO OU AÇOS FERRÍTICOS $E_b$ (kJ/mol)	NATUREZA DAS ARMADILHAS	SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO
<b>Átomos de soluto</b>			
Microvazios		Fraca/moderada Reversíveis $E_b < 60$ kJ/mol	Fissura não é favorecida ao longo de interfaces bem definidas
Contornos de pequeno ângulo			
Discordâncias	20-58		
<b>Precipitados coerentes</b>			
Microtrincas pré-existentes em propagação		Forte Irreversível $E_b > 60$ kJ/mol	Fissuras são favorecidas ao longo das interfaces que são armadilhas irreversíveis
Contornos de alto ângulo			
Precipitados e interfaces incoerentes	TiC: 95		

Em suma, pode-se verificar que os fenômenos de aprisionamento aumentam a solubilidade aparente de hidrogênio, diminuem a difusividade aparente e facilitam fenômenos de superconcentração local em hidrogênio. Dependendo da energia e da distribuição das armadilhas na microestrutura, esses efeitos podem ser tanto benéficos como prejudiciais com relação à fragilização pelo hidrogênio do material [74]. O aprisionamento pode ter papel favorável limitando a entrada de hidrogênio no material e reduzindo a atividade do hidrogênio difusível; ao contrário, ele pode favorecer a propagação de fissuras em zonas com alta concentração em hidrogênio.

### 3.4.3 Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio

Vários mecanismos já foram propostos na literatura para poder explicar as diferentes formas de danos causados pelo hidrogênio nos aços. Dependendo de diversos fatores, estes mecanismos podem atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e esforços aplicados.

- Fragilização induzida pela precipitação de hidretos: Alguns metais como o vanádio, nióbio, titânio e zircônio apresentam tendência a formar hidretos [60]. Para os metais ferrosos, alguns autores observaram este fenômeno em aços inoxidáveis austeníticos em carregamentos muito severos de hidrogênio, o qual resultou na formação de um hidreto instável em que a decomposição pode levar a fissuração [74,75]. A nucleação e o crescimento de hidretos são observados certas condições de temperatura e pressão e/ou em locais tensionados, como na ponta de trincas [76]. Por serem muito frágeis, os hidretos favorecem a fratura por clivagem, facilitando o crescimento da trinca. Sendo assim, o processo de nucleação e crescimento de hidretos associado a sua natureza frágil é a principal causa de fragilização em metais com tendência a formar hidretos [60].
- Teoria da pressão: A teoria da pressão de hidrogênio [77] atribui a fragilização pelo hidrogênio à acumulação de hidrogênio em microporosidades ou outras superfícies internas, onde o hidrogênio atômico recombina e forma hidrogênio molecular. A recombinação de hidrogênio atômico ocorre principalmente nesses vazios, os quais desempenham a função de armadilhas, e podem levar a nucleação e crescimento de uma fissura, dependendo da supersaturação da rede em

hidrogênio [77,78]. Esse mecanismo ocorre normalmente associado a uma pressão elevada de hidrogênio ou sob o efeito de uma supersaturação associada a uma mudança brusca de temperatura de um material contendo uma quantidade elevada de hidrogênio [64]. Diferentes formas de fissuração relacionadas a este mecanismo podem ser observadas em aços na ausência de tensões externas: empolamento, fissuração interna, *disbonding* [79]. Além disso, esse mecanismo tem papel importante na fragilização de aços expostos a altas quantidades de hidrogênio catódico, particularmente em meio contendo  $H_2S$  ou de outros venenos da reação de recombinação do hidrogênio [79].

- Mecanismo da diminuição da energia de superfície na ponta de uma fissura: a diminuição da energia de superfície devido ao efeito da adsorção de átomos de hidrogênio é baseada na relação de Gibbs [80]. Este fenômeno resulta na diminuição da tensão necessária para a propagação de uma fissura exposta ao ambiente fonte de hidrogênio [81,82]. Esse mecanismo supõe significativa quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície, ou seja, uma taxa de recobrimento pelo hidrogênio elevada, uma temperatura moderada, um ambiente e um estado superficial favorável. Pode-se também utilizá-lo para explicar os fenômenos de ruptura intergranulares induzidos pelo hidrogênio em presença de impurezas segregadas nos contornos de grão.
- Mecanismo de decoesão induzida pelo hidrogênio: de todos os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio propostos, o mecanismo de decoesão é o mais antigo e o mais citado [62]. Esse mecanismo atribui um papel determinante ao hidrogênio intersticial no processo de fragilização de um material submetido a solicitações mecânicas [83,84]. Ele é baseado no aumento da solubilidade de hidrogênio em um campo triaxial de tensões na ponta de uma trinca e sobre um enfraquecimento de ligações metal-metal pelas modificações do ambiente eletrônico dos átomos [64,85], sendo este efeito maior com o aumento da concentração local de hidrogênio. Assim, ocorre a diminuição da coesão entre os átomos da rede cristalina, resultando na separação dos planos cristalinos com esforços menores que os usuais [83]. Esse mecanismo é frequentemente

mencionado para explicar a fragilização e a ruptura de diferentes aços de alta resistência mecânica [64].

- Fragilização associada à interação hidrogênio-discordâncias: O mecanismo de fragilização associado ao transporte pelas discordâncias é baseado no aprisionamento de hidrogênio no campo de tensões das discordâncias e na possibilidade da aceleração do transporte de hidrogênio pelas discordâncias em movimento [86]. Admite-se que, em certas condições, as discordâncias móveis podem acumular hidrogênio em defeitos que constituem obstáculos ao seu movimento. Essa acumulação de hidrogênio, combinada a existência de altas tensões associadas aos empilhamentos de discordâncias, pode favorecer a iniciação e/ou propagação de uma fissura [86]. Esse mecanismo supõe uma alta intensidade de aprisionamento de hidrogênio em discordâncias, uma forte atividade do hidrogênio na rede e uma temperatura moderada [64]. Necessita-se igualmente uma boa compatibilidade entre a mobilidade do hidrogênio e a das discordâncias, conseqüentemente baixas velocidades. A acumulação local de hidrogênio é favorecida por um movimento coplanar de discordâncias e depende da natureza e da distribuição dos defeitos na microestrutura. Esses últimos podem na verdade limitar o movimento das discordância ou ainda reduzir, por efeito de aprisionamento, a quantidade de hidrogênio transportado. Ao contrário, certas armadilhas reversíveis podem se comportar como fontes para as discordâncias móveis [74].
- Plasticidade local induzida pelo hidrogênio: Esse mecanismo [87] é igualmente baseado na existência de uma interação de hidrogênio com o campo de tensões das discordâncias. A localização preferencial de hidrogênio no campo de tensões de tração das discordâncias tem por efeito a diminuição das interações elásticas discordância-discordância ou discordância-átomo de impureza para uma minimização da energia do sistema [86,87]. Assim, em uma faixa de temperatura e de taxas de deformação, a presença de hidrogênio em solução sólida diminui as barreiras para o movimento das discordâncias, aumentando, então, o total de deformação em uma região localizada adjacente à superfície de fratura [88].

Portanto, o movimento local de discordâncias causa deformação plástica localizada.

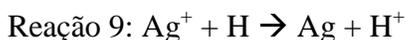
- Fragilização pelo Hélio 3: A fragilização pelo Hélio 3 é uma forma particular de fragilização por um isótopo do hidrogênio, o trítio, o qual gera um hélio 3 devido ao seu decaimento radioativo [89]. Assim, em condições cinéticas favoráveis, o envelhecimento de um aço contendo trítio conduz a formação de bolhas de hélio em defeitos microestruturais. A concentração em trítio, a temperatura, o tempo de envelhecimento, a microestrutura, o estado de tensões constituem os principais parâmetros associados a esse tipo de fragilização que ocorre particularmente em aços inoxidáveis austeníticos e conduz geralmente a uma fratura intergranular [64].

#### 3.4.4 Técnicas de identificação e quantificação de hidrogênio nos aços

Diversas técnicas podem ser empregadas para a identificação e quantificação do hidrogênio presente nos materiais, destacando-se a espectroscopia de dessorção térmica, a técnica *microprint* de identificação de hidrogênio e a permeação eletroquímica de hidrogênio. Uma breve explicação sobre estas técnicas é apresentada abaixo, com destaque para a técnica de permeação eletroquímica de hidrogênio, utilizada no presente trabalho.

##### 3.4.4.1 Técnica de *microprint* de identificação de hidrogênio:

Esta técnica foi desenvolvida por Ovejero [90] e permite identificar o hidrogênio difusível e em armadilhas reversíveis através de observação em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O princípio se baseia no recobrimento da superfície da amostra com um filme gelatinoso de solução nuclear contendo cristais de brometo de prata. Quando o hidrogênio é dessorvido da superfície, ele reduz os íons de prata dos cristais de brometo de prata para prata metálica como mostra a Reação 9.



O brometo de prata restante é lavado através da imersão da amostra em uma solução e, então, as partículas de prata remanescente na superfície indica os sítios nos quais o hidrogênio foi dessorvido, sendo que, em condições ideais, a quantidade de partículas de prata deveria corresponder a quantidade de hidrogênio dessorvido da superfície da amostra [91]. Dessa forma,

podem-se localizar os pontos de maior concentração de hidrogênio ao observar a amostra em MEV.

#### 3.4.4.2 Espectroscopia de dessorção térmica:

A espectroscopia de dessorção térmica tem sido aplicada para o estudo dos fenômenos de fragilização pelo hidrogênio em diferentes materiais durante as últimas décadas [92]. Essa técnica permite o estudo do processo de difusão, de interação gás-superfície e efeitos de aprisionamento [93]. O principal diferencial dessa técnica está relacionado com o grande potencial de caracterização das armadilhas do material [94].

Para a análise da quantidade de hidrogênio a amostra é aquecida para a dessorção de hidrogênio e outros gases em uma câmara previamente evacuada. O gás dessorvido da amostra pode ser analisado utilizando diversas técnicas, sendo a espectrometria de massa a mais utilizada [93]. Pode-se aquecer a amostra com uma taxa de aquecimento constante no tempo ou utilizar diferentes rampas e passos de aquecimento, dependendo dos fenômenos que serão estudados. Normalmente uma alta taxa de aquecimento (de até centenas de graus por segundo) é utilizada para estudar fenômenos de dessorção da superfície, enquanto que taxas moderadas (da ordem de alguns graus por minuto) é preferida para análises relacionadas com os fenômenos de difusão ou o aprisionamento [93].

Particularmente no caso da análise dos fenômenos de aprisionamento, pode-se, a partir dos picos das taxas de dessorção, identificar as armadilhas. Assim, pode-se classificá-las quantitativamente e qualitativamente em armadilhas fortes e fracas, determinando a densidade, o tipo e a energia de ligação de uma série de armadilhas. Pode-se utilizar a técnica tanto para análise superficial quanto para análise total de hidrogênio [92].

#### 3.4.4.3 Permeação eletroquímica de hidrogênio:

Os testes de permeação eletroquímica foram inicialmente propostos por Devanathan e Stachurski [95] em 1962 e têm sido amplamente utilizados para a caracterização de materiais quanto à absorção e a fragilização pelo hidrogênio [96–99]. Atualmente, esse ensaio é normatizado pelas normas ISO 17081:2013 [100] e ASTM G148-97 [101].

Os experimentos são realizados em células de dois corpos separados pela amostra como mostrado esquematicamente na Figura 3.5. O hidrogênio é carregado em um lado da amostra, chamado lado catódico ou célula de carregamento, através da aplicação de uma diferença de potencial catódico ou de uma corrente catódica entre a amostra e o contra-eletródo, por corrosão da amostra em circuito aberto em meio apropriado ou por carregamento gasoso. O hidrogênio absorvido pelo material é difundido até o lado oposto, chamado de lado anódico ou célula de oxidação, onde o hidrogênio será oxidado, gerando uma corrente através da Reação 10 que pode ser medida [100]. A oxidação instantânea do hidrogênio é obtida ao manter um potencial suficientemente anódico através de um circuito potenciostático neste lado da célula.

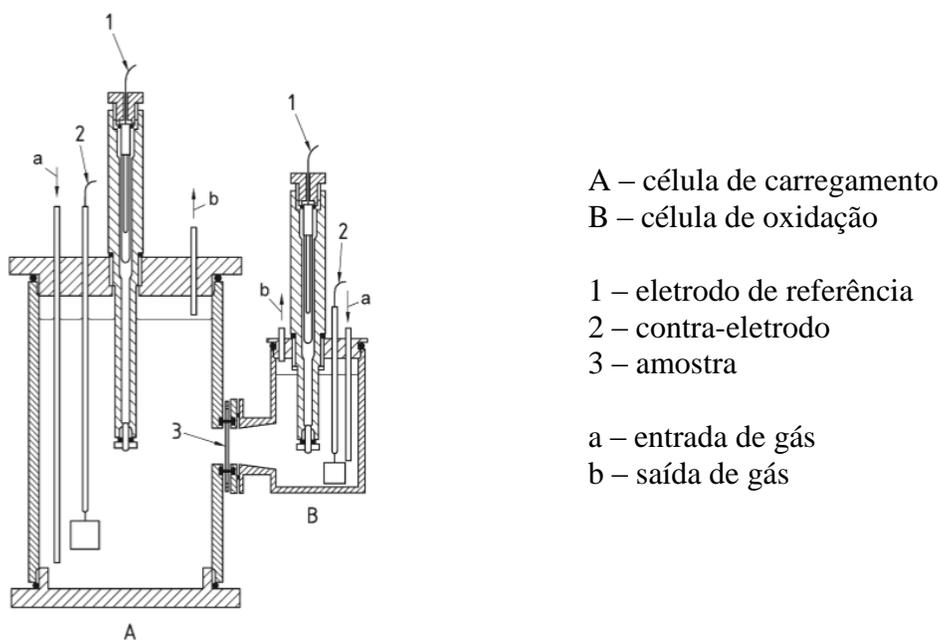


Figura 3.5 Esquema da célula utilizada nos ensaios de permeação eletroquímica. Adaptado de [100].

Durante um ensaio de permeação eletroquímica o hidrogênio, depois de adsorvido na superfície de entrada do metal, difunde nos interstícios da rede na forma de hidrogênio atômico sob a influência de diferentes gradientes (concentração, temperatura, tensões internas). A variação do fluxo e da concentração de hidrogênio em um metal “ideal” pode ser descrito pelas Leis de Fick. O coeficiente de difusão de hidrogênio  $D$  é admitido como independente da concentração e a resolução das equações de Fick admitem o conhecimento das condições nos

dois lados da amostra [74]. Normalmente, admite-se que em  $t=0$  a concentração em hidrogênio é nula na espessura da placa. Em  $t>0$ , a concentração de hidrogênio abaixo da superfície de entrada é suposta constante durante todo o tempo e nula na superfície de saída. O gradiente de concentração esperado na amostra durante o estado estacionário é linear.

Na maior parte das ligas industriais, a presença de defeitos microestruturais influencia a difusão do hidrogênio no metal, como descrito no item 3.4.2. Além disso, os fenômenos superficiais podem igualmente perturbar a difusão do hidrogênio [102–104]. A difusão do hidrogênio no metal é então retardada, e os métodos clássicos de cálculo de  $D$ , baseados na resolução das equações de difusões conduzem a um coeficiente de difusão de hidrogênio aparente. Alguns modelos [69–71,105,106] foram propostos para levar em conta os fenômenos de aprisionamento de maneira simples. Todavia, devido às diversas simplificações feitas nesses modelos, pode ocorrer mesmo assim certo desvio da realidade.

A curva correspondente à difusão intersticial de hidrogênio pode ser calculada através da resolução das equações de Fick. Mcbreen et al. [107] resolveram a equação de Fick pelo método de Laplace e chegaram às seguintes expressões:

$$\text{- Ascensão: } \frac{i}{i_{ss}} = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right)$$

$$\text{- Decaimento: } \frac{i}{i_{ss}} = 1 - \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right)$$

Onde  $i$  é a densidade de corrente,  $i_{ss}$  é a densidade de corrente do estado estacionário,  $L$  é a espessura da amostra,  $D$  é o coeficiente de difusão de hidrogênio no material e  $t$  é o tempo e considerando a amostra plana, o coeficiente de difusão  $D$  independente da concentração, a concentração de hidrogênio igual a zero na superfície da amostra em contato com o lado anódico e a concentração de hidrogênio constante e maior que zero no lado catódico.

Os métodos de cálculo do coeficiente de difusão são resultados da solução das equações de Fick que utilizam o valor do fluxo de permeação no estado estacionário ou em diferentes pontos do transiente de permeação. Normalmente utilizam-se os métodos do *Time-lag* ou o do *Breakthrough*.

Método do *Time-lag*: Para calcular o coeficiente de difusão de hidrogênio aparente baseado no tempo passado para  $J(t)/J_{ss} = 0,63$ , utiliza-se a seguinte equação:

$$D_{app} = \frac{L^2}{6t_{lag}}$$

Onde L é a espessura da amostra e  $t_{lag}$  é o tempo para alcançar o valor de  $J(t)/J_{ss} = 0,63$ .

Método do *Breakthrough*: O valor para a difusividade efetiva pode também ser calculado utilizando-se a equação abaixo:

$$D_{app} = \frac{L^2}{15,3t_b}$$

Onde L é a espessura da amostra e  $t_b$  é o tempo obtido pela extrapolação da porção linear crescente do transiente de permeação

A solubilidade aparente pode também ser identificada a partir desta técnica. Para calcular a concentração de hidrogênio difusível abaixo da superfície de entrada utiliza-se a seguinte relação:

$$J_{ss} = \frac{i_{ss}}{F} = \frac{DC_0}{L}$$

Onde  $J_{ss}$  é o fluxo de permeação no estado estacionário,  $i_{ss}$  é a densidade de corrente do estado estacionário, F é a constante de Faraday, L é a espessura da amostra, D é o coeficiente de difusão de hidrogênio no material e  $C_0$  é a concentração de hidrogênio atômico nos sítios intersticiais da rede no lado de carregamento da amostra.

Se há um atraso no transiente de permeação em comparação com o transiente previsto pela segunda lei de Fick, isso indica que a ocupação das armadilhas é significativa. Mesmo assim, pode-se calcular o coeficiente de difusão aparente para este caso utilizando o método do *time-lag* ou do *breakthrough*. Todavia, isso não tem nenhum embasamento teórico devido ao fato que o atraso no transiente de permeação indica uma mudança efetiva do coeficiente de difusão com o tempo [100].

Para estudar o efeito das armadilhas na permeação de hidrogênio, pode-se realizar dois transientes de permeação e compará-los. Se o primeiro transiente levar mais tempo para atingir o estado estacionário do que o segundo conclui-se que as armadilhas irreversíveis têm efeito na permeação de hidrogênio [100]. Além disso, através da aplicação de metodologias de ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio tais como a proposta por Zakroczymski [103] na qual se tem um efeito muito pequeno dos fenômenos de superfície e das armadilhas é possível obter um coeficiente de difusão aproximadamente igual ao coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina.

## 4.0 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado utilizando amostras retiradas de um tubo de aço API 5CT P110 e soluções baseadas na água do mar, os quais são descritos no item 4.1. Neste trabalho foram empregadas as técnicas de permeação eletroquímica de hidrogênio, de tração de baixa taxa de deformação (BTD) e de cronoamperometria, as quais são descritas no item 4.2. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma esquemático da metodologia utilizada neste trabalho. Cada experimento realizado foi repetido pelo menos duas vezes, sendo a grande parte destes realizados em triplicatas.

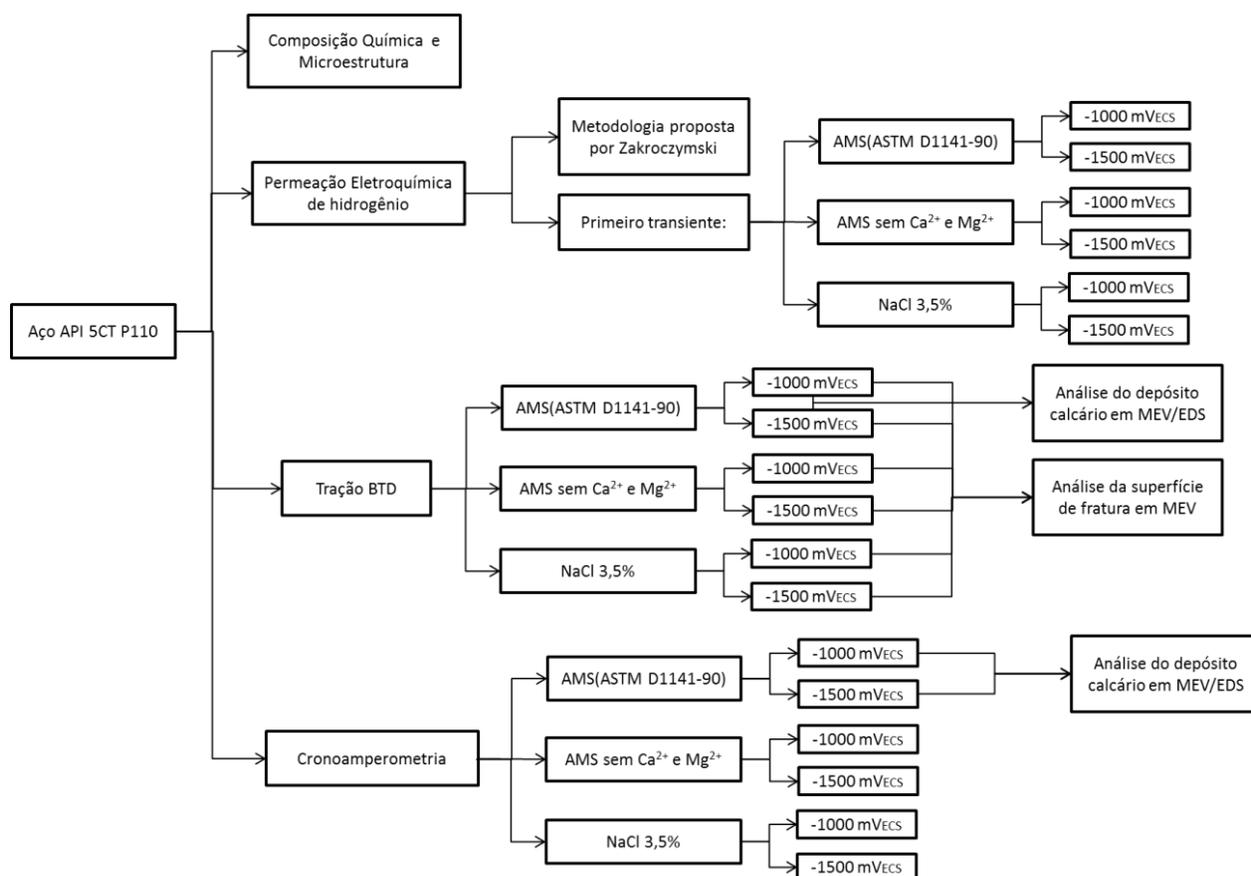


Figura 4.1 Fluxograma esquemático da metodologia utilizada neste trabalho.

#### 4.1 Material e soluções

Utilizou-se o aço de alta resistência e baixa liga que segue a classificação API 5CT P110 nos ensaios realizados. Todos os corpos de prova foram retirados de um tubo cilíndrico com diâmetro externo de 170 mm e espessura de 12,7 mm, os quais foram utilizados na condição recebida, ou seja, nenhum tipo de tratamento térmico foi realizado.

Para a caracterização deste material, realizou-se a análise química e metalográfica. Utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão óptica por centelha para a análise química do material, empregando-se um espectrômetro da marca Spectrolab modelo 4L0036 no LAMEF-UFRGS. A composição desta liga está ilustrada na Tabela 4.1. Os teores de fósforo e de enxofre, os quais são os únicos teores limitados pela norma API Specification 5CT, estão dentro dos limites permitidos (0,03% máximo) [15]. A preocupação com o teor desses dois elementos deve-se ao fato que sua presença é deletéria as propriedades do material.

Tabela 4.1 Composição química do aço API 5CT P110 (%massa)

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>
0,236	0,259	0,957	0,013	0,0025	0,969	0,271	0,018	0,049
<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>N</b>	<b>Fe</b>	
0,0026	0,0063	0,0059	0,0063	0,0056	<0.010	<0.0010	97,19	

Já para a análise metalográfica, foi realizada a preparação de uma amostra mediante embutimento em resina acrílica, lixamento e polimento, seguido de ataque químico com o reativo Nital 2% e observação em microscópio óptico da marca Olympus modelo CX31. A microestrutura deste material é composta principalmente por martensita revenida com a presença de pequenos carbonetos distribuídos homogeneamente ao longo da matriz e possíveis regiões de bainita superior, como ilustrado na Figura 4.2. 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. A dureza desse aço foi avaliada no trabalho de Noronha [20], o qual foi realizado com amostras retiradas do mesmo tubo do aço API 5CT P110, apresentando um valor de aproximadamente 280 HV.

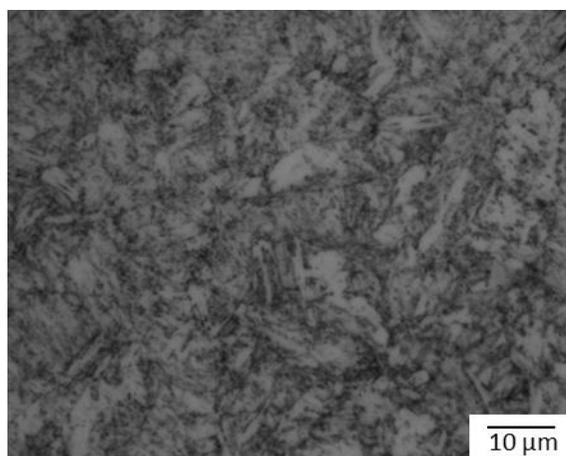


Figura 4.2 Microestrutura do aço API 5CT P110 com reativo Nital 2%.

Para os diversos ensaios realizados neste trabalho foram utilizadas diferentes geometrias de corpos de prova, as quais são descritas nos itens 4.1.1 e 4.1.2. Além disso, foram utilizadas diferentes soluções baseadas na água do mar, as quais são descritas no item 4.1.3.

#### 4.1.1 Corpos de prova para o ensaio de tração de baixa taxa de deformação

Para os ensaios de tração de baixa taxa de deformação, os corpos de prova foram usinados segundo a norma NACE TM 198-2004 [108]. O desenho do corpo de prova (CP) está ilustrado na Figura 4.3.

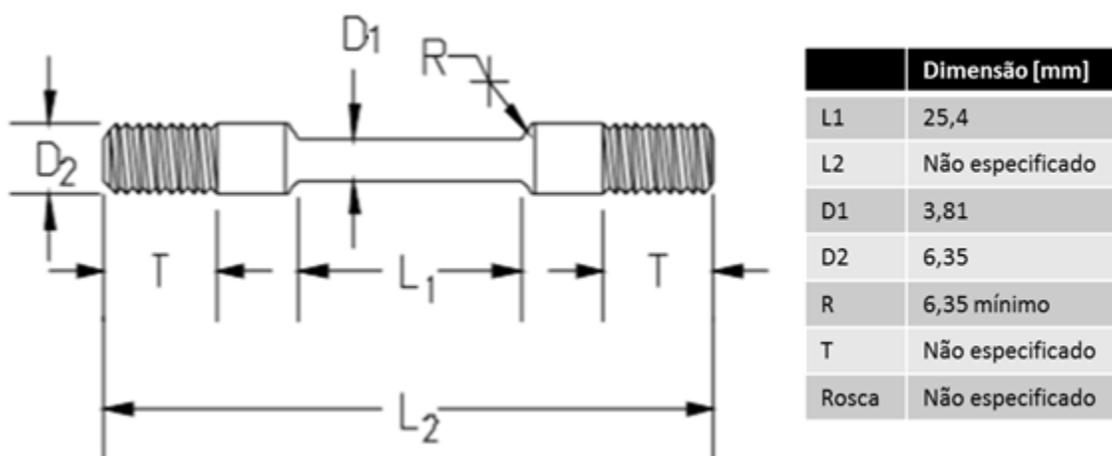


Figura 4.3 Desenho esquemático do CP segundo a norma NACE TM 198-2004. Adaptado de [108].

Os corpos de prova foram lixados previamente aos ensaios com lixas d'água de granulometria #220, #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 com jato de ar frio antes dos ensaios de tração.

Os CPs foram medidos com um paquímetro digital, tanto no comprimento quanto no diâmetro da seção útil, previamente aos testes de tração para evitar que eventuais erros nas medidas, provenientes de imprecisões do método de usinagem e da preparação, interferissem no resultado final. Nos cálculos, para a representação das curvas tensão vs deformação utilizaram-se, então, os valores reais medidos.

#### 4.1.2 Corpos de prova para os ensaios eletroquímicos

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, isto é, os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio e de cronoamperometria, foram utilizados corpos de prova com dimensões de 22x25x1mm obtidos através de eletroerosão a fio.

Para os ensaios de cronoamperometria as amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometria #120, #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 com jato de ar frio antes da realização dos ensaios.

Já para a realização dos ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio os corpos de prova passaram por uma preparação diferenciada. Um dos lados da amostra, em contato com a célula catódica, foi lixado com lixas d'água de granulometria #120, #200, #400 e #600. Já o lado em contato com a célula anódica foi lixado com lixas d'água de granulometria #120, #200, #400, #600 e #1200 seguido da eletrodeposição de uma fina camada de paládio de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ . Segundo Devanathan e Stachurski, a deposição de paládio no lado em que é aplicado um potencial anódico reduz a possibilidade de passivação quando esta técnica é utilizada para estudar difusão de hidrogênio em aços [109]. Além disso, alguns autores [110–113] compararam resultados entre testes com e sem a deposição de paládio e observou-se que a utilização do paládio modifica o fluxo de hidrogênio medido, sendo que em sua ausência é provável que ocorra a oxidação parcial do hidrogênio. A eletrodeposição foi realizada em uma solução contendo  $\text{NH}_4\text{OH}$  28% e 5  $\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{PdCl}_2$  utilizando uma densidade de corrente de 2  $\text{mA.cm}^{-2}$  por 90 segundos, conforme descrito por Manolatos e Jerome [114]. Os corpos de prova foram

então desengraxados com álcool e acetona e secos com jato de ar frio antes da realização dos testes.

#### 4.1.3 Soluções utilizadas

Nos ensaios realizados neste trabalho foram utilizadas três soluções naturalmente aeradas com base na solução padrão de água do mar sintética (AMS) segundo a norma ASTM D1141-90 [115], sendo essa uma das soluções utilizadas. Utilizou-se também uma solução com os mesmos sais utilizados para a preparação AMS exceto o  $MgCl_2$  e o  $CaCl_2$ . Esses sais não foram adicionados para evitar a formação do depósito calcário, o qual pode ser formado em certas condições e que é composto basicamente por compostos de Mg e Ca. A terceira solução utilizada foi NaCl 3,5% por ser comumente utilizadas em testes de laboratório para simular a água do mar, mesmo que existam muitos outros íons na água do mar além do sódio e do cloreto. A composição das soluções é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Soluções utilizadas neste trabalho

	Água do Mar (ASTM D1141-90)		Água do Mar sem $Ca^{2+}$ e $Mg^{2+}$		NaCl 3,5%	
	pH 8,2		pH 8,2		pH 6,5	
Designação	AMS		AMS sem $Ca^{2+}$ e $Mg^{2+}$		NaCl 3,5%	
Componente	Concentração		Concentração		Concentração	
	g.L <sup>-1</sup>	mol.L <sup>-1</sup>	g.L <sup>-1</sup>	mol.L <sup>-1</sup>	g.L <sup>-1</sup>	mol.L <sup>-1</sup>
NaCl	24,53	$4,20 \times 10^{-1}$	32,19	$5,51 \times 10^{-1}$	35,00	$5,99 \times 10^{-1}$
MgCl <sub>2</sub>	5,2	$5,46 \times 10^{-2}$	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,09	$2,88 \times 10^{-2}$	4,09	$2,88 \times 10^{-2}$	0	0
CaCl <sub>2</sub>	1,16	$1,05 \times 10^{-2}$	0	0	0	0
KCl	0,695	$9,32 \times 10^{-3}$	0,695	$9,32 \times 10^{-3}$	0	0
NaHCO <sub>3</sub>	0,201	$2,39 \times 10^{-3}$	0,201	$2,39 \times 10^{-3}$	0	0
KBr	0,101	$8,49 \times 10^{-4}$	0,101	$8,49 \times 10^{-4}$	0	0
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	0,027	$4,37 \times 10^{-4}$	0,027	$4,37 \times 10^{-4}$	0	0
SrCl <sub>2</sub>	0,025	$1,58 \times 10^{-4}$	0,025	$1,58 \times 10^{-4}$	0	0
NaF	0,003	$7,14 \times 10^{-5}$	0,003	$7,14 \times 10^{-5}$	0	0

## 4.2 Procedimento experimental

### 4.2.1 Ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio

Os testes de permeação eletroquímica foram realizados de acordo com as especificações da norma ISO 17081:2014 [100]. Estes ensaios foram realizados no LAPEC-UFRGS utilizando um potenciostato PG39A e duas células eletroquímicas de acrílico, uma catódica e outra anódica, de mesmo volume (aproximadamente 300 mL) conforme ilustrado na Figura 4.4. A amostra do aço API 5CT P110 fica entre as duas células sendo a superfície em contato com a célula anódica polarizada anodicamente enquanto que a superfície em contato com a célula catódica é polarizada catodicamente. Nessas células foram utilizados eletrodos de calomelano saturado (ECS) como eletrodos de referência, com diferença de potencial menor que 1 mV entre eles. Os contra-eletrodos utilizados foram fios de platina. A temperatura de todos os testes foi controlada em  $22 \pm 1,0$  °C. Áreas circulares de  $1,88 \text{ cm}^2$  e de  $0,63 \text{ cm}^2$  foram utilizadas nas células catódica e anódica, respectivamente. Essa relação de áreas foi utilizada para a diminuição do erro relativo à difusão através da membrana que é ocasionado quando se tem uma baixa razão entre a área exposta e a espessura da amostra, conforme descrito na literatura [116,117].

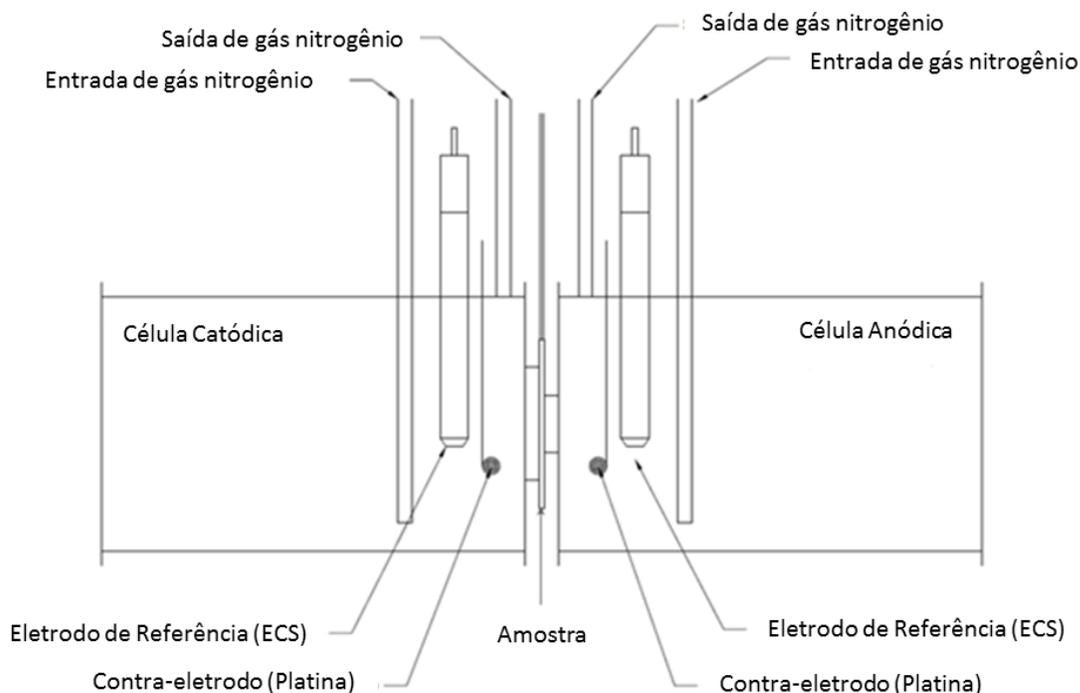


Figura 4.4 Esquema das células utilizadas nos ensaios de permeação eletroquímica.

Os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio foram realizados de acordo com duas metodologias que apresentam objetivos distintos:

- Experimentos baseados na metodologia proposta por Zakroczymski [103]: esta metodologia tem por objetivo a obtenção de informações relacionadas com o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina e com o efeito das armadilhas no material. Para isso, utilizou-se uma solução de NaOH 0,1 M tanto na célula catódica quanto na célula anódica. Após desaeramento por 5 horas, aplicou-se um potencial anódico fixo de +100 mV<sub>ECS</sub> no lado anódico e monitorou-se a corrente com o tempo. Se, após pelo menos 12 horas, a corrente de fundo estivesse menor que 100 nA.cm<sup>-2</sup>, a célula catódica era preenchida com a solução de NaOH 0,1 M. O não atingimento de um valor de corrente de fundo menor que 100 nA.cm<sup>-2</sup> evidencia possíveis imperfeições no revestimento de paládio [118]. Assim, caso esse valor não fosse atingido, o experimento era desmontado, a amostra era lixada novamente e uma nova camada de paládio era eletrodepositada. No lado catódico, aplicou-se uma densidade de corrente catódica de 10 mA.cm<sup>-2</sup> durante 30 horas e então a diminuiu-se para 5 mA.cm<sup>-2</sup> durante 24 horas. Finalmente, aplicou-se novamente a densidade de corrente catódica de 10 mA.cm<sup>-2</sup> por mais 24 horas. Com a variação da corrente catódica tem-se também uma variação na corrente de hidrogênio detectada no lado anódico. Essa variação gera, então, um decaimento ou uma ascensão da corrente medida. Nesse caso, como não haverá interferência de fatores superficiais e de armadilhas, consegue-se obter um transiente influenciado apenas pela difusão intersticial, ou seja, um transiente que segue a Lei de Fick, podendo-se, assim, calcular o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina do material. Após esta etapa, um potencial anódico de +100 mV<sub>ECS</sub> foi aplicado em ambas células para retirar o hidrogênio presente na amostra e ao comparar esse decaimento com o decaimento previsto pela Lei de Fick consegue-se obter informações relacionadas com o aprisionamento de hidrogênio no material.

- Experimentos realizados nas diferentes soluções da Tabela 4.2 no lado catódico: para verificar o efeito superficial do depósito calcário e dos diferentes meios na permeação de hidrogênio, foram realizados ensaios utilizando diferentes soluções, conforme ilustrado na Tabela 4.2. Nesses ensaios, utilizou-se sempre NaOH 0,1 M na célula anódica. Após desaeramento por 5 horas, aplicou-se um potencial anódico fixo de +200 mV<sub>ECS</sub> e monitorou-se a corrente com o tempo. Se, após pelo menos 12 horas, a corrente de fundo estivesse menor que 100 nA.cm<sup>-2</sup>, a célula catódica era preenchida com a solução de interesse. Caso a corrente de

fundo não estivesse menor que  $100 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , o experimento era desmontado, a amostra era lixada novamente e uma nova camada de paládio era eletrodepositada. Em seguida aplicava-se o potencial catódico desejado no lado catódico. Os potenciais aplicados durante a realização destes ensaios foram de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . O primeiro potencial é comumente aplicado na prática da proteção catódica, estando dentro da faixa de potenciais recomendada pela norma ISO 15589-2 [27]. Nesse potencial, acredita-se que a formação do depósito calcário apresente uma fina camada inicial de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  seguida de  $\text{CaCO}_3$  [51]. Já no segundo, ocorre uma situação extrema de superproteção catódica e uma alta sobretensão em hidrogênio, a qual resultaria em um depósito formado principalmente por  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [40] e em intensa evolução e absorção de hidrogênio e, conseqüentemente, uma maior fragilização ao comparar com o potencial de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  [18].

#### 4.2.2 Ensaios de cronoamperometria

O objetivo dos ensaios de cronoamperometria é monitorar a evolução da corrente com o tempo quando se aplica um potencial fixo. Esses ensaios foram realizados no LAPEC-UFRGS utilizando um potenciostato/galvanostato Omnimetra modelo PG39A em uma célula convencional de três eletrodos. Utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como contra-eletrodo e uma amostra do aço API 5CT P110 como eletrodo de trabalho. A área da amostra exposta à solução foi de  $1,88 \text{ cm}^2$  e o volume de solução utilizado era de aproximadamente 300 mL. As medidas foram realizadas em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente ( $22 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em todas as soluções ilustradas na Tabela 4.2. Antes da realização dos ensaios, o OCP foi monitorado durante 5 minutos. Em seguida, aplicou-se um potencial catódico fixo durante 48 horas e monitorou-se a corrente. Os potenciais aplicados durante a realização destes ensaios foram de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , pelos motivos descritos no item 4.2.1.

#### 4.2.3 Ensaios de tração de baixa taxa de deformação

Neste ensaio um corpo de prova (CP) é continuamente tracionado por uma força tratativa uniaxial a uma taxa de deformação lenta e constante. Assim, obtém-se dados de força e alongamento que são utilizados para a construção da curva tensão vs deformação. A utilização de uma taxa de deformação adequada é essencial em testes que visam a avaliação dos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio e corrosão sob tensão. A fragilização pelo hidrogênio pode

ocorrer tanto em altas e baixas taxas de deformação, desde que seja dado o tempo necessário para o hidrogênio penetrar em concentração suficiente na estrutura cristalina do material [18]. No entanto, usualmente utiliza-se uma baixa taxa de deformação (da ordem de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) a qual resulta em um maior efeito fragilizante do hidrogênio absorvido [119].

Assim, com o objetivo de dar o tempo necessário para a entrada e atuação do hidrogênio no material, foram realizados ensaios de tração de baixa taxa de deformação (BTD) usando taxa de deformação de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm.min}^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados no LAPEC-UFRGS utilizando uma máquina de tração EMIC modelo DL 2000 com sistema de aquisição de dados Tesc. Foram realizados testes ao ar, a fim de conhecer o comportamento do material sem a presença de meio corrosivo e potencial catódico e testes realizados em meio corrosivo com potencial catódico aplicado. Nos últimos, foi utilizada uma célula eletroquímica de acrílico e o CP foi simultaneamente polarizado com a utilização de um Bi-potenciostato/galvanostato PINE modelo AFRDE5. Os potenciais aplicados durante a realização destes ensaios foram de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , pelos motivos já descritos no item 4.2.1. Os ensaios foram realizados em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente ( $22 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em todas as soluções ilustradas na Tabela 4.2. A Figura 4.5 apresenta os equipamentos e a célula eletroquímica utilizados para a realização desses ensaios.

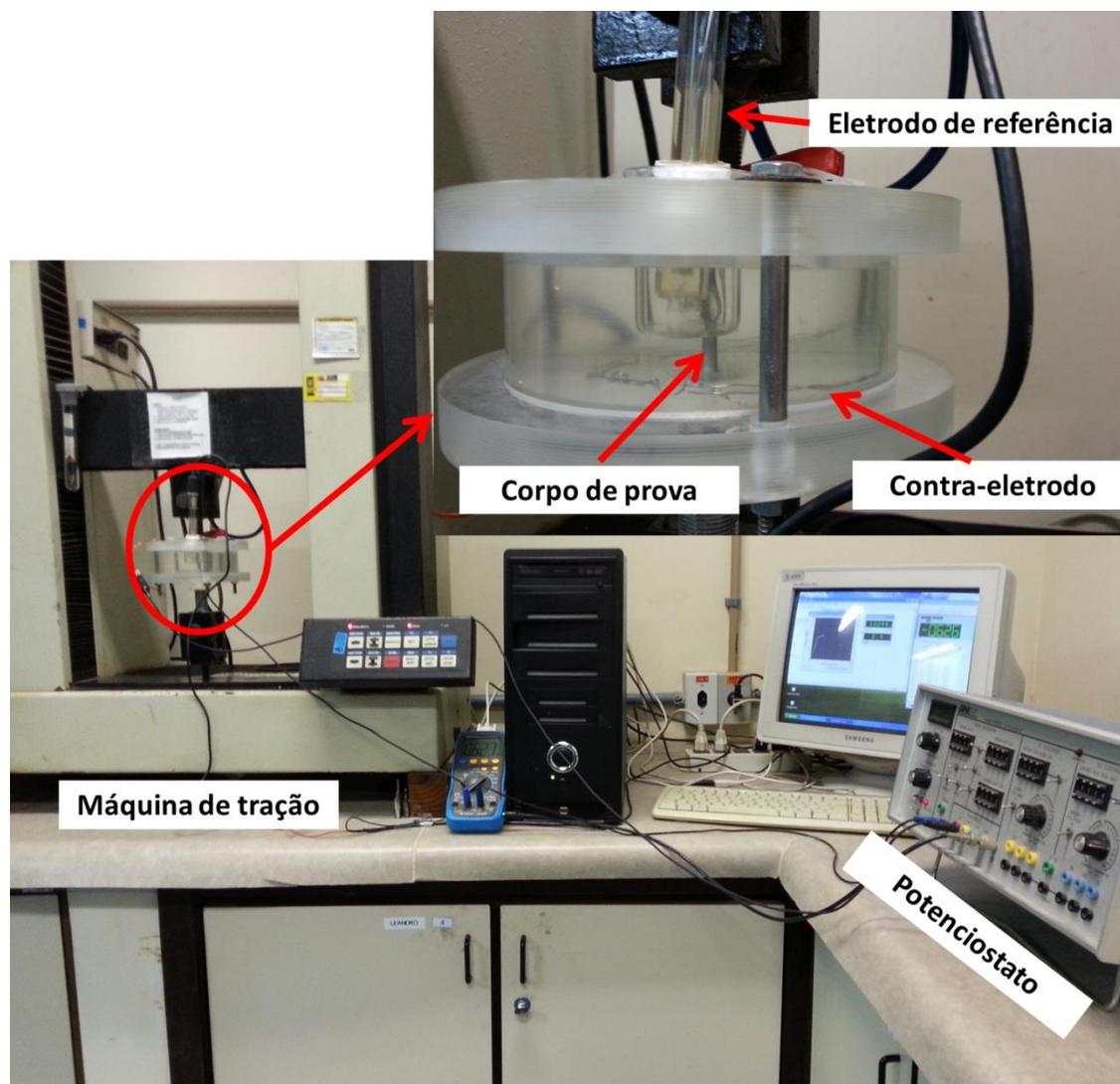


Figura 4.5 Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de tração em meio corrosivo com proteção catódica.

Após a aquisição dos dados, algumas correções na região elástica foram feitas a fim de eliminar a influência das folgas e da deformação elástica de todo o sistema de tração, conforme descrito por Nozari [18]. Sabe-se que para todos os aços o módulo de elasticidade médio é aproximadamente igual a 210000 MPa [120]. 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 4.6 ilustra a correção realizada.

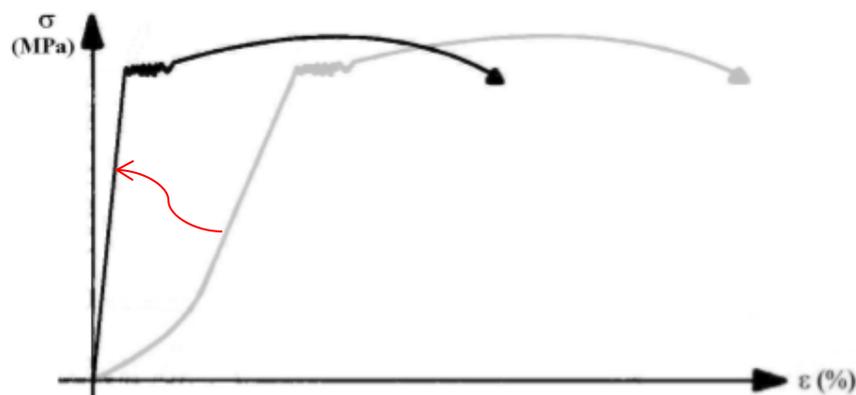


Figura 4.6 Esquema da correção das curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de BTB [18].

#### 4.2.4 Análise fractográfica

Após os ensaios de tração, os CPs rompidos foram lavados com álcool, secos com jato de ar frio, embalados e armazenados em um dessecador com sílica-gel 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 Zeiss EVO MA10 no CME-UFRGS. 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.

#### 4.2.5 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 e de cronoamperometria foi realizada através de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) e MEV, utilizando um MEV modelo Zeiss EVO MA10 no CME-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.

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio

Os ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio realizados a partir da metodologia proposta por Zakroczymski [103] são apresentados no item 5.1.1 enquanto que os ensaios realizados nas diferentes soluções da Tabela 4.2 são apresentados no item 5.1.2.

#### 5.1.1 Análise do coeficiente de difusão do hidrogênio na rede e da quantidade de armadilhas do aço API 5CT P110

A curva de decaimento correspondente à transição da corrente catódica aplicada de 10 mA.cm<sup>-2</sup> para 5 mA.cm<sup>-2</sup> e a de ascensão correspondente à transição da corrente catódica aplicada de 5 mA.cm<sup>-2</sup> para 10 mA.cm<sup>-2</sup> são apresentadas na Figura 5.1 e na Figura 5.2, respectivamente. A partir dessas curvas foi calculado o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede do aço API 5CT P110. O coeficiente calculado foi igual a  $1,1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Por ser um aço com microestrutura martensítica (Figura 4.2), o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede é menor do que o do hidrogênio no ferro puro (Fe- $\alpha$ ) que é da ordem de  $7 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> [67,103,118,121]. Outros autores também acharam valores similares de coeficientes de difusão do hidrogênio na rede para aços martensíticos: Fallahmohammadi et al. encontraram um coeficiente de difusão da ordem de  $3,5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> para o aço martensítico ASTM SA182 F22 [122]. Como o percentual de carbono do aço utilizado neste trabalho (0,236%) é maior do que o do aço utilizado por Fallahmohammadi et al. (0,14%), a diferença entre os valores de coeficiente de difusão do hidrogênio na rede encontrados nesse trabalho e no artigo de Fallahmohammadi et al. pode possivelmente estar relacionada com o percentual de carbono, com a temperatura de revenido utilizada e com as possíveis regiões bainíticas observadas na microestrutura do aço API 5CT P110.

A curva prevista pela Lei de Fick correspondente ao coeficiente de difusão calculado tanto para a ascensão quanto para o decaimento também está plotada nas respectivas figuras. Observa-se que a curva prevista pela Lei de Fick é muito próxima à curva experimental, ou seja, obteve-se apenas a influência da difusão do hidrogênio na rede nesses transientes. Assim, o coeficiente calculado é muito próximo ao coeficiente de difusão do hidrogênio na rede.

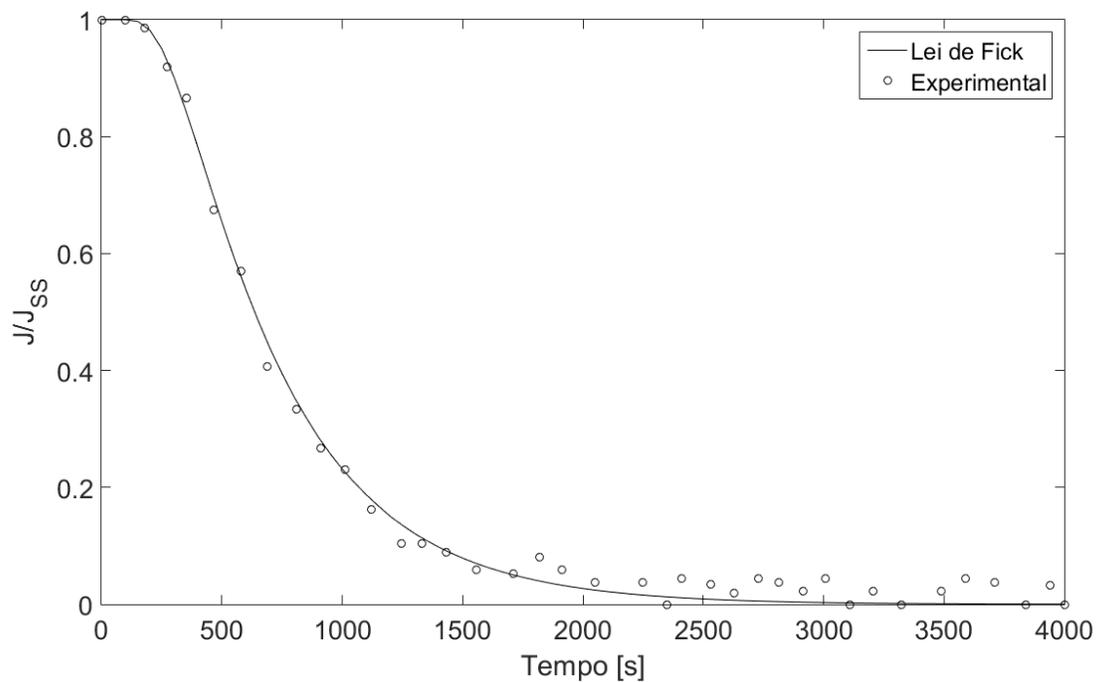


Figura 5.1 Curva de decaimento do teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103]

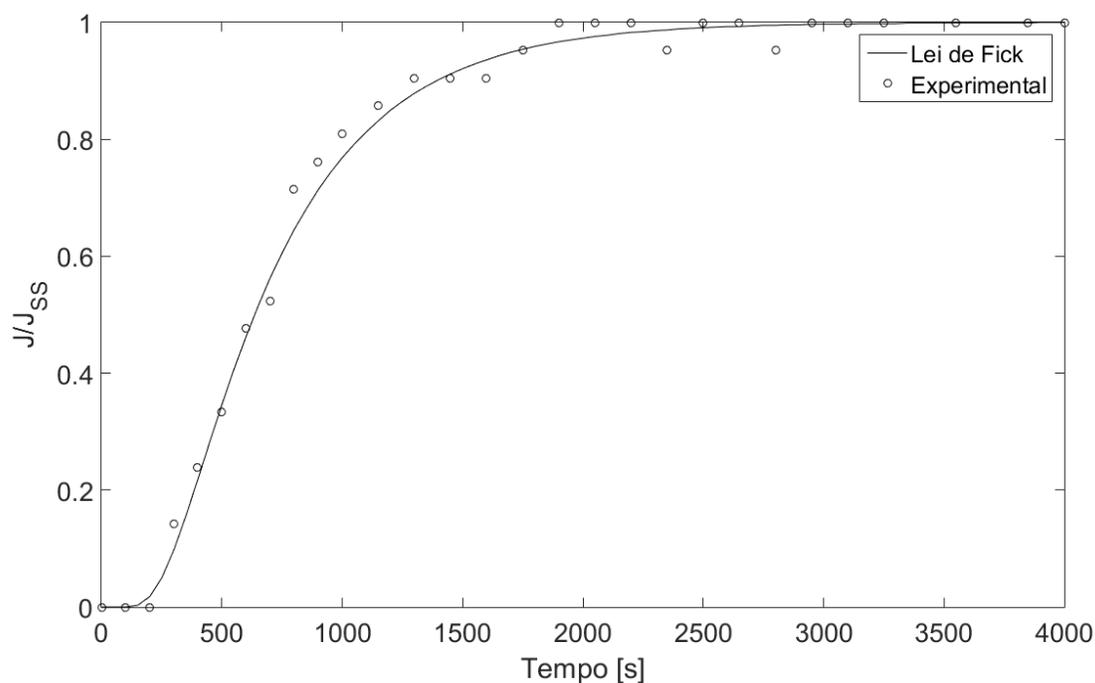


Figura 5.2 Curva de ascensão do teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103]

Após atingir o estado estacionário na segunda ascensão, aplicou-se um potencial anódico em ambos os lados da célula para retirar o hidrogênio pelas duas superfícies. Assim, obteve-se a curva de decaimento experimental para o lado catódico, ilustrada na Figura 5.3, e para o lado anódico, ilustrada na Figura 5.4, e as curvas previstas pela Lei de Fick para o coeficiente de difusão obtido anteriormente. A área sob a curva da Lei de Fick corresponde à quantidade de hidrogênio difusional, enquanto que a área sob a curva experimental corresponde à quantidade total de hidrogênio dessorvida da amostra. Assim, a diferença entre esses valores corresponde à quantidade de hidrogênio que estava aprisionada nas armadilhas reversíveis do material. Esses valores estão ilustrados na Tabela 5.1. A quantidade de hidrogênio que sai pelo lado catódico é maior do que a que sai do lado anódico, fato que vai ao encontro dos resultados obtidos por Zakroczymski [103]. Observa-se, também, que a maior parte do hidrogênio presente na amostra corresponde ao hidrogênio aprisionado:  $80,4 \pm 3,0\%$  para o hidrogênio aprisionado nas armadilhas reversíveis e  $19,6 \pm 3,0\%$  para o hidrogênio difusional. Zakroczymski [103] obteve  $97,6\%$  para o hidrogênio aprisionado nas armadilhas reversíveis e  $2,4\%$  para o hidrogênio difusional quando realizou os testes para o ferro puro. Já Fallahmohammadi et al. [122]

obtiveram valores mais próximos aos encontrados nesse trabalho: 90% para o hidrogênio aprisionado nas armadilhas reversíveis e 10% para o hidrogênio difusional no aço ASTM SA182 F22 e 85% para o hidrogênio aprisionado nas armadilhas reversíveis e 15% para o hidrogênio difusional no aço API X65.

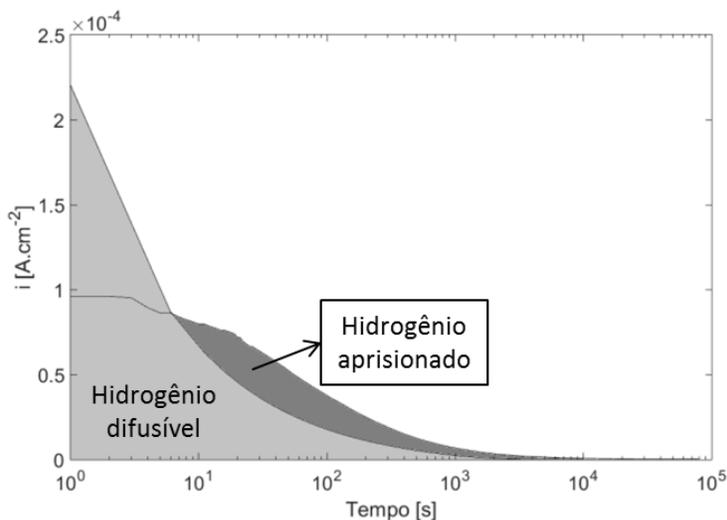


Figura 5.3 Hidrogênio desorvido do lado catódico no teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103]

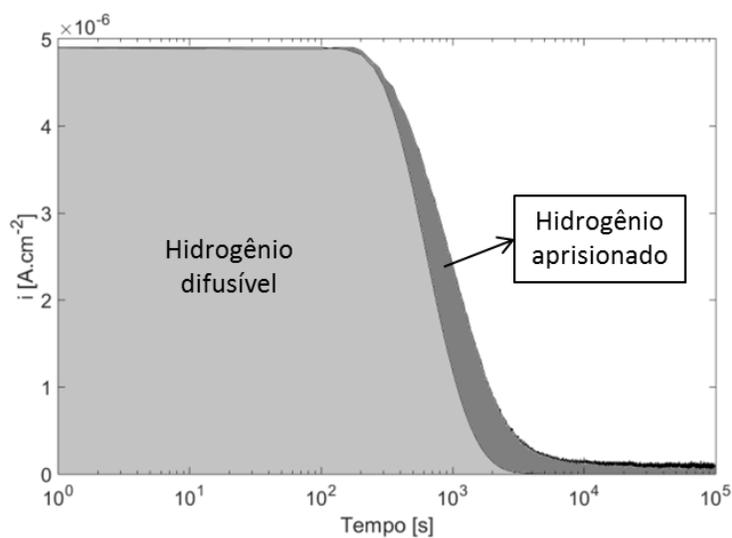


Figura 5.4 Hidrogênio desorvido do lado anódico no teste de permeação eletroquímica de hidrogênio segundo a metodologia proposta por Zakroczymski [103]

Tabela 5.1 Quantidades de hidrogênio desorvidas nos lados catódico e anódico

<b>Hidrogênio desorvido</b>	<b>Quantidade [<math>10^{-8}</math> mol.cm<sup>-2</sup>]</b>
Hidrogênio difusional no lado catódico	8,14 ± 2,65
Hidrogênio difusional no lado anódico	4,14 ± 1,35
Hidrogênio total no lado catódico	46,20 ± 9,02
Hidrogênio total no lado anódico	14,71 ± 2,02
Hidrogênio aprisionado no lado catódico	38,10 ± 6,35
Hidrogênio aprisionado no lado anódico	10,51 ± 0,68

### 5.1.2 Análise do primeiro transiente de permeação nas diferentes soluções

Para verificar o efeito superficial causado pela formação do depósito na absorção de hidrogênio do aço API 5CT P110 foram realizados ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio utilizando diferentes soluções na célula catódica: água do mar sintética (AMS), AMS sem Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e NaCl 3,5%, conforme ilustrado na Tabela 4.2. Além disso, foram utilizados dois potenciais catódicos: -1000 mV<sub>ECS</sub> e -1500 mV<sub>ECS</sub>.

A Figura 5.5 ilustra a média dos transientes correspondentes a cada uma das soluções utilizadas para o potencial de -1000 mV<sub>ECS</sub>. Pode-se observar na curva referente ao ensaio realizado em água do mar sintética certo atraso na difusão em comparação com as outras curvas, sendo esse provavelmente associado com algum fator superficial tal como a formação do depósito calcário. Assim, essa condição resultou no menor coeficiente de difusão dentre as condições testadas em -1000 mV<sub>ECS</sub> (ilustrado na Tabela 5.2). A corrente do estado estacionário média e conseqüentemente o fluxo médio de hidrogênio nessa solução também são menores em AMS, mas essa diferença não é tão significativa em comparação com as outras soluções (ilustrado na Tabela 5.2). Assim, pode-se concluir que a formação do depósito calcário nessas condições diminui a absorção de hidrogênio, mas essa diminuição é mínima. A solução de NaCl 3,5% apresentou maior corrente de estado estacionário, ou seja, o maior fluxo de hidrogênio, e maior coeficiente de difusão aparente. Sabe-se que a presença de impurezas na superfície pode controlar a entrada de hidrogênio no metal devido à ocupação de certos sítios de adsorção e à modificação da energia de adsorção [65,123,124]. Assim, a explicação para essas diferenças está possivelmente relacionada com a adsorção de outras espécies iônicas além do hidrogênio e com a

precipitação do depósito calcário na superfície da amostra, as quais ocorrem simultaneamente à redução de hidrogênio na superfície da amostra, diminuindo o número de sítios disponíveis na superfície e consequentemente dificultando a entrada de hidrogênio no material. Esse resultado vai ao encontro dos resultados apresentados por Turnbull e Hinds [12] e Smith e Paul [9].

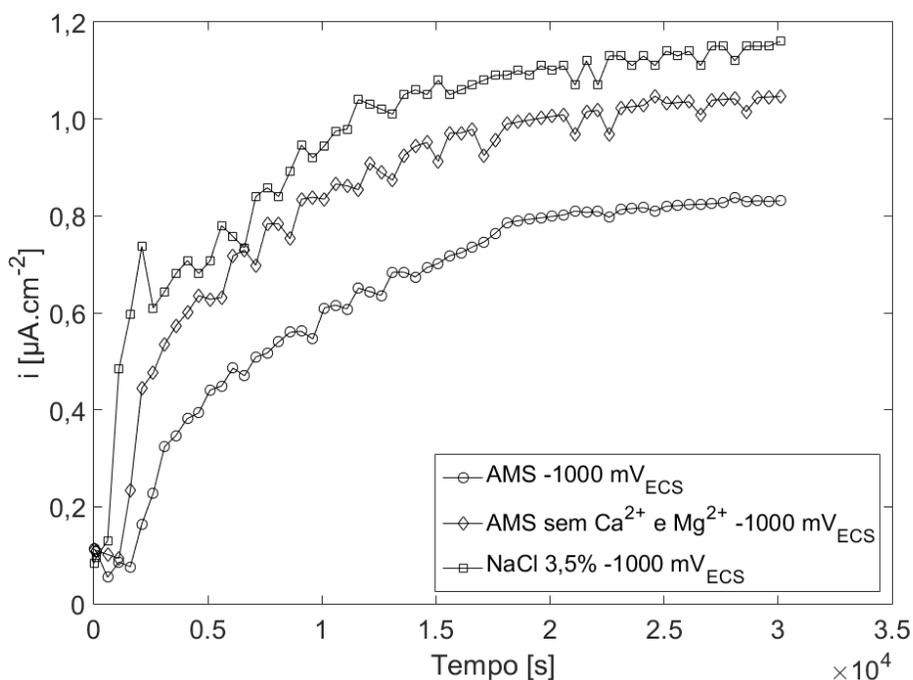


Figura 5.5 Transientes de permeação para as diferentes soluções utilizadas em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

Tabela 5.2 Corrente do estado estacionário, fluxo de hidrogênio e coeficiente de difusão aparente calculado

	AMS $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	NaCl 3,5% $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	AMS sem $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	AMS $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	NaCl 3,5% $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	AMS sem $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$
$i_{\text{ss}}$ [ $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$0,83 \pm 0,10$	$1,15 \pm 0,21$	$1,04 \pm 0,09$	$4,67 \pm 0,22$	$2,68 \pm 0,60$	$2,87 \pm 0,55$
$D_{\text{app}}$ [ $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$2,27 \pm 0,04$	$4,68 \pm 0,50$	$3,83 \pm 0,25$	$6,65 \pm 1,10$	$6,56 \pm 0,29$	$5,30 \pm 0,77$
$J_{\text{ss}}$ [ $10^{-11} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$0,86 \pm 0,10$	$1,20 \pm 0,22$	$1,08 \pm 0,09$	$4,85 \pm 0,23$	$2,78 \pm 0,63$	$2,97 \pm 0,57$

A Figura 5.6 ilustra a média dos transientes correspondentes a cada uma das soluções utilizadas para o potencial de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . As correntes do estado estacionário para as três

soluções foram maiores do que em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Esse aumento era esperado, visto que com a diminuição do potencial ocorre um aumento na sobretensão de hidrogênio.

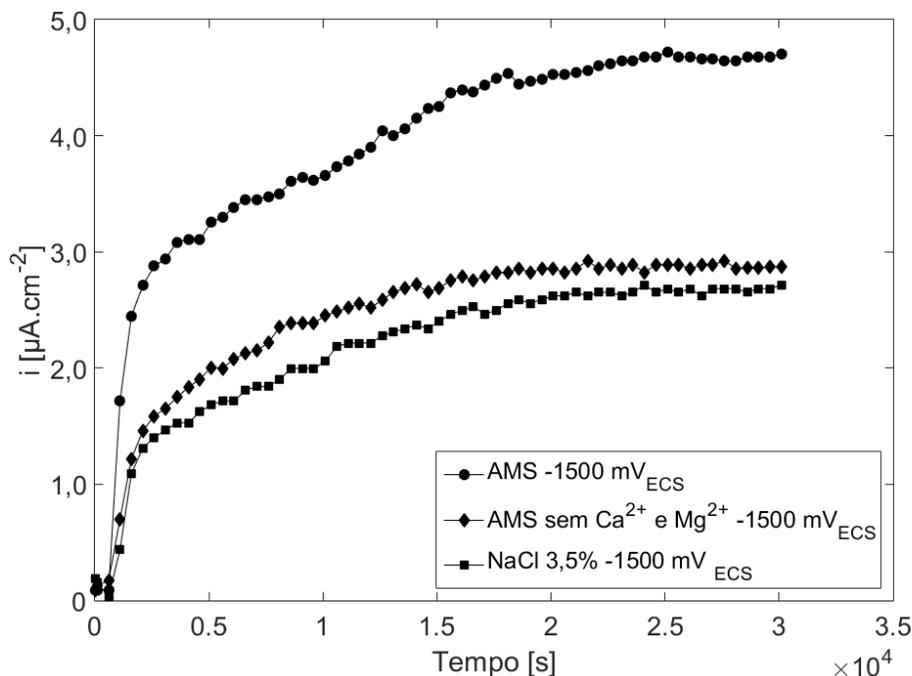


Figura 5.6 Transientes de permeação para as diferentes soluções utilizadas em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

Não houve diferença significativa nos coeficientes de difusão calculados nos ensaios realizados em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  (conforme ilustrado na Tabela 5.2). Mesmo assim, os efeitos superficiais e de aprisionamento de hidrogênio resultam em um coeficiente de difusão aparente de hidrogênio para todas as condições testadas menor do que o coeficiente de difusão da rede determinado no item 5.1.1 ( $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). A corrente e consequentemente o fluxo de hidrogênio no estado estacionário foi maior para AMS do que para AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5%, tendo essas duas últimas apresentado valores muito próximos.

É interessante também observar que nesse potencial a corrente do estado estacionário foi muito maior na água do mar sintética em comparação com as outras soluções. Esse comportamento é o contrário do observado no potencial de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  no qual ocorreu uma menor corrente do estado estacionário em AMS em comparação às outras soluções. Essa inversão de papel possivelmente ocorre devido a uma competição entre o efeito superficial

causado pelo depósito calcário e pela adsorção de íons e a sobretensão em hidrogênio resultante das condições de pH local na entrada de hidrogênio.

Por um lado, os fatores superficiais, tais como a presença do depósito calcário e de outros íons, afetam as reações que ocorrem na superfície, podendo ter efeitos na adsorção, absorção e evolução de hidrogênio [65,123,124]. Por outro lado, as reações do sistema bicarbonato e da precipitação de  $Mg(OH)_2$ , as quais resultam na formação do depósito calcário, tendem a apresentar papel de agentes tamponantes. O tamponamento causado pela precipitação de  $Mg(OH)_2$  associada ao sistema do bicarbonato é mais efetivo do que o causado apenas pelo sistema do bicarbonato [59]. Como as reações catódicas que ocorrem no eletrodo de trabalho resultam no aumento local do pH, as reações do sistema do bicarbonato e da precipitação de  $Mg(OH)_2$  podem ocorrer e tendem a manter um pH menos alcalino do que em sua ausência. Assim, como a sobretensão em hidrogênio decresce com o aumento do pH, é esperada uma sobretensão maior na AMS devido ao pH local ser menos alcalino do que em NaCl 3,5%. A diferença na sobretensão entre AMS e NaCl 3,5% já havia sido enfatizada por Hartt [125] na discussão com Turnbull e Hinds [12,125]: a solução de NaCl 3,5% deve apresentar pH local de uma a duas unidades maior que a AMS. Turnbull e Ferris [59] verificaram que o pH local em trincas de fadiga para a AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{ECS}$  é de aproximadamente 10,7, enquanto que para a solução de NaCl 3,5% é de aproximadamente 12,1. Um comportamento muito próximo da solução de NaCl 3,5% é esperado para a solução de AMS sem  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  visto que os mesmos autores relatam que o efeito de tamponamento do sistema bicarbonato é apenas parcialmente efetivo [59].

Assim, o aumento no fluxo de hidrogênio no estado estacionário em AMS pode, então, estar relacionado com o menor pH local em comparação com as outras soluções e conseqüentemente com uma maior sobretensão em hidrogênio. Já foi relatado na literatura [126] que a mudança no pH das soluções tem grande influência nos fenômenos de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio, também possivelmente estando 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 [127].

Como existem muitas diferenças entre os depósitos formados nos dois potenciais utilizados, as quais serão discutidas com mais detalhes no item 5.5, o efeito superficial possivelmente não é o mesmo. Assim, ocorre que para o potencial de  $-1000 \text{ mV}_{ECS}$  o efeito

superficial ocasionado pela adsorção de cátions e pela precipitação do depósito calcário supera o efeito ocasionado pela maior sobretensão associada ao menor pH local em AMS, resultando na menor absorção de hidrogênio nessa condição em comparação com as outras duas soluções. Já para o potencial de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  a sobretensão em hidrogênio é tão elevada que mesmo ocorrendo a precipitação do depósito calcário na superfície do eletrodo, esse apresenta um efeito superficial não muito considerável em comparação com a diferença na sobretensão em hidrogênio entre as soluções. Além disso, durante os ensaios, observou-se visualmente que para esse potencial o depósito calcário era continuamente arrancado da superfície do eletrodo devido à formação de bolhas de hidrogênio.

O mecanismo proposto pode auxiliar na explicação dos inúmeros resultados divergentes encontrados na literatura. Turnbull e Hinds [12] mostraram que para um potencial aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  em água do mar sintética ocorreu uma diminuição pequena no fluxo de hidrogênio ao comparar com a solução de NaCl 3,5% e que essa diminuição não deve ser levada em consideração. Recentemente, os resultados obtidos por Smith e Paul [9] também mostraram a mesma tendência de menor entrada de hidrogênio em AMS em comparação com NaCl 3,5% para testes realizados em  $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Esses resultados mostram a mesma tendência observada no presente trabalho. Entretanto, Lucas e Robinson [13] e Hamzah e Robinson [14] observaram um comportamento inverso, no qual a absorção de hidrogênio era maior em água do mar do que em solução de NaCl 3,5% para diversos potenciais (de  $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  até  $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ).

Os resultados obtidos por Chyn Ou e Wu [10] mostram que o depósito calcário formado tanto por  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  quanto por  $\text{CaCO}_3$  diminui a entrada de hidrogênio. Entretanto, os autores utilizaram carregamentos galvanostáticos e aumentavam a corrente catódica ao longo do tempo, obtendo diversas ascensões, correspondentes a cada aumento de corrente. Assim, como a amostra utilizada foi a mesma para todas as condições de corrente catódica, as quais foram aplicadas sequencialmente na mesma amostra, o depósito previamente formado na(s) condição(ões) pode ter influenciado nesse comportamento.

A grande divergência entre os resultados apresentados na literatura para o efeito do depósito calcário na absorção de hidrogênio provavelmente ocorre devido as diferentes condições nas quais esses depósitos são formados. Sabe-se que esses depósitos são complexos e que muitos fatores influenciam na sua formação e conseqüentemente na sua composição

química, morfologia e propriedades: oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade, pH, potencial aplicado, condições de fluxo do eletrólito, pressão, entre outros [31,32]. Assim, por apresentarem características diferentes, esses depósitos podem apresentar efeitos superficiais diferentes os quais podem ser prejudiciais para a entrada de hidrogênio a ponto de superar o efeito resultante da sobretensão em hidrogênio.

## 5.2 Ensaios de tração de baixa taxa de deformação

Os ensaios de tração de baixa taxa de deformação foram realizados nas mesmas soluções e potenciais dos ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio descritos no item 5.1.2, isto é, em AMS, AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5% e nos potenciais catódicos de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Os resultados referentes aos ensaios realizados em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  são apresentados no item 5.2.1 enquanto que os resultados referentes aos ensaios realizados em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  são apresentados no item 5.2.2. Uma comparação entre os resultados obtidos nesses dois potenciais é apresentada no item 5.2.3.

### 5.2.1 Ensaios de tração de baixa taxa de deformação realizados em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

A Figura 5.7 mostra as curvas tensão vs deformação referentes aos ensaios realizados nas diferentes soluções com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e o teste realizado ao ar. A partir da curva correspondente ao teste realizado ao ar pode-se verificar que as propriedades mecânicas especificadas na Specification API 5CT (conforme descrito no item 3.1.2) para o aço API 5CT P110 estão dentro do estabelecido. Para os testes realizados nas soluções com potencial catódico aplicado percebe-se certa fragilização, isto é, diminuição no alongamento em relação ao teste realizado ao ar. Essa diminuição na ductilidade do material é ocasionada pelo efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do material. Entretanto, não se nota uma diferença significativa na fragilização do material ao se comparar os ensaios realizados nas três soluções diferentes. As médias e os desvios-padrão desses ensaios são apresentados no item 5.2.3.

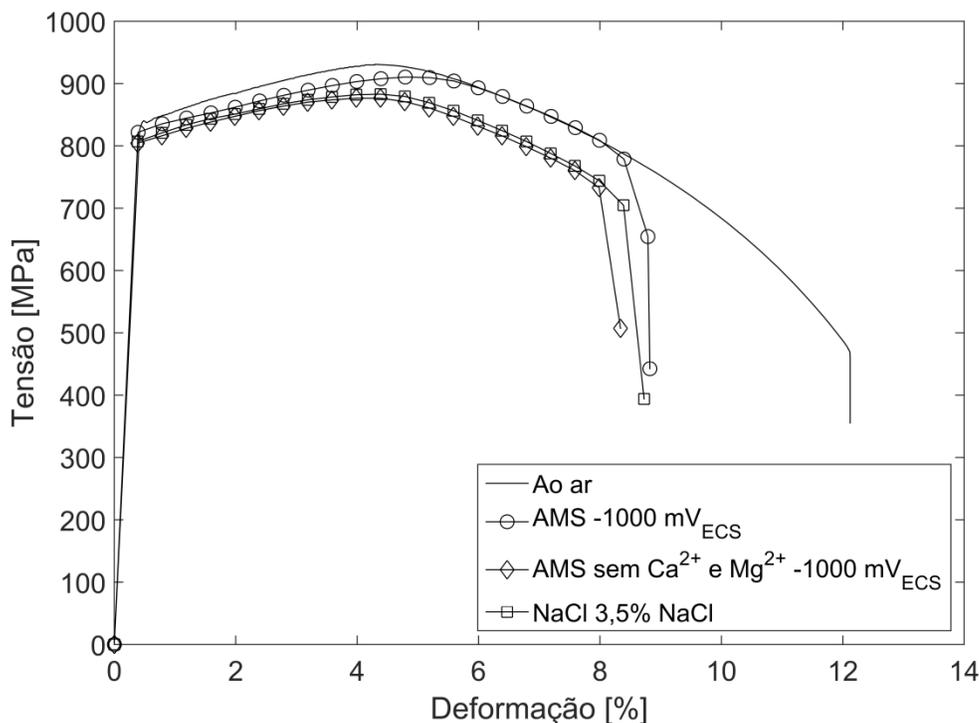


Figura 5.7 Curvas de tração de BTB para os ensaios realizados em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

### 5.2.2 Ensaio de tração de baixa taxa de deformação realizados em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

A Figura 5.8 ilustra as curvas tensão vs deformação referentes aos ensaios realizados nas diferentes soluções com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e o teste realizado ao ar. Nos testes realizados nas soluções com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  se observa certa fragilização em comparação com o teste realizado ao ar. Além disso, ocorre maior fragilização do que os testes realizados com potencial aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  para as mesmas soluções. Essa diminuição na ductilidade do material é ocasionada pelo efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas do material. Assim, como no potencial aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  é esperada maior entrada de hidrogênio do que em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , o que foi confirmado pelos ensaios de permeação eletroquímica (item 5.1.2), também esperava-se maior fragilização. O teste realizado em AMS para esse potencial resultou em maior fragilização em relação às outras soluções. Entretanto, não se nota uma diferença significativa na fragilização do material ao se comparar os ensaios realizados em AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5%. As médias e os desvios-padrão desses ensaios são apresentados no item 5.2.3.

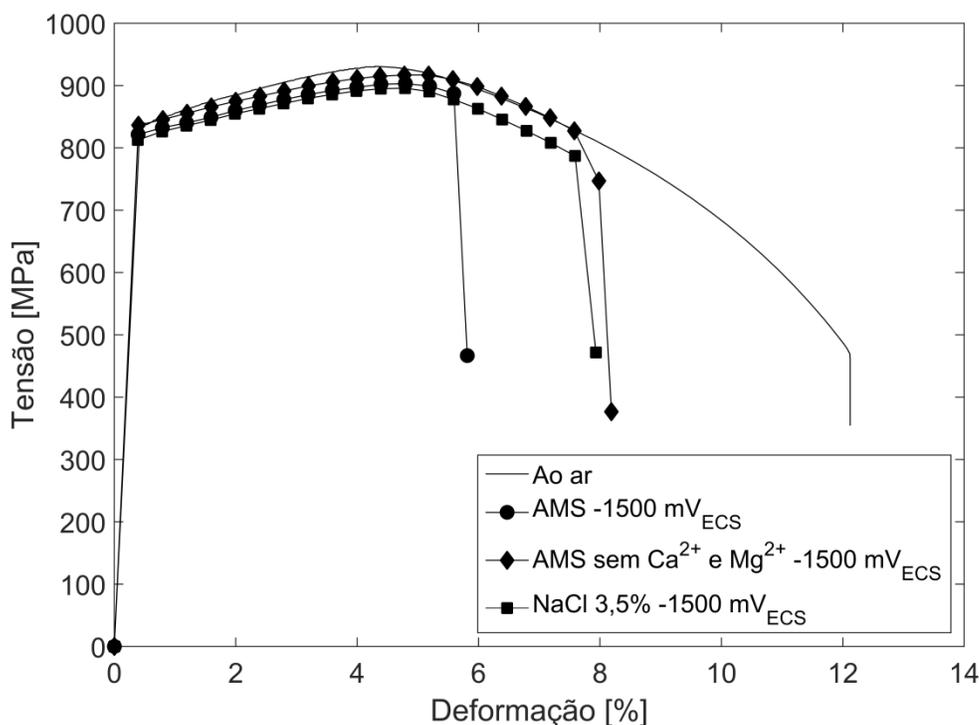


Figura 5.8 Curvas de tração de BTB para os ensaios realizados em -1500 mV<sub>ECS</sub>

### 5.2.3 Comparação entre os resultados obtidos em -1000 mV<sub>ECS</sub> e -1500 mV<sub>ECS</sub>

A Figura 5.9 mostra, a partir dos dados obtidos pelas curvas tensão vs deformação, o alongamento normalizado de cada condição testada, isto é, a razão entre o alongamento obtido no ensaio realizado em determinada condição de meio e potencial e o alongamento obtido no teste realizado ao ar. Esse parâmetro traduz, a partir da perda de ductilidade, a fragilização do material causada pela presença do hidrogênio. Assim, quanto menor for esse valor maior será o grau de fragilização. Para os testes realizados em -1000 mV<sub>ECS</sub> não houve variação significativa em função da solução utilizada na fragilização. Entretanto, o potencial de -1500 mV<sub>ECS</sub> resultou em maior fragilização em comparação com os testes realizados em -1000 mV<sub>ECS</sub> e a AMS foi a solução a qual resultou na maior fragilização.

A Figura 5.10 relaciona o alongamento normalizado obtido a partir dos testes de tração de baixa taxa de deformação com o fluxo de hidrogênio no estado estacionário obtido a partir dos testes de permeação de hidrogênio. Observa-se claramente que a condição na qual ocorreu maior fragilização, isto é, a condição que apresenta um menor alongamento normalizado

(AMS -1500 mV<sub>ECS</sub>) apresenta um maior fluxo de hidrogênio no estado estacionário. Para as condições as quais apresentam um menor fluxo de hidrogênio, observa-se um maior alongamento normalizado. Assim, uma relação praticamente linear entre o fluxo de hidrogênio no estado estacionário e o alongamento normalizado é observada. Um comportamento similar foi observado por Pillot e Coudreuse [128] para aços com diferentes teores de Cr, Mo e V (2,25Cr1Mo, 2,25Cr1MoV, 3Cr1MoV): a ductilidade do material diminuiu com o aumento da quantidade de hidrogênio no material. Nesse caso, os autores mediram as quantidades de hidrogênio por dessorção térmica a 600 °C [128]. Uma relação praticamente linear entre o alongamento normalizado e a quantidade de hidrogênio também foi encontrada e descrita no trabalho de Cheng [129] e de Zucchi et al. [130]. Quanto maior é a inclinação da reta de tendência maior é a susceptibilidade do material à fragilização pelo hidrogênio.

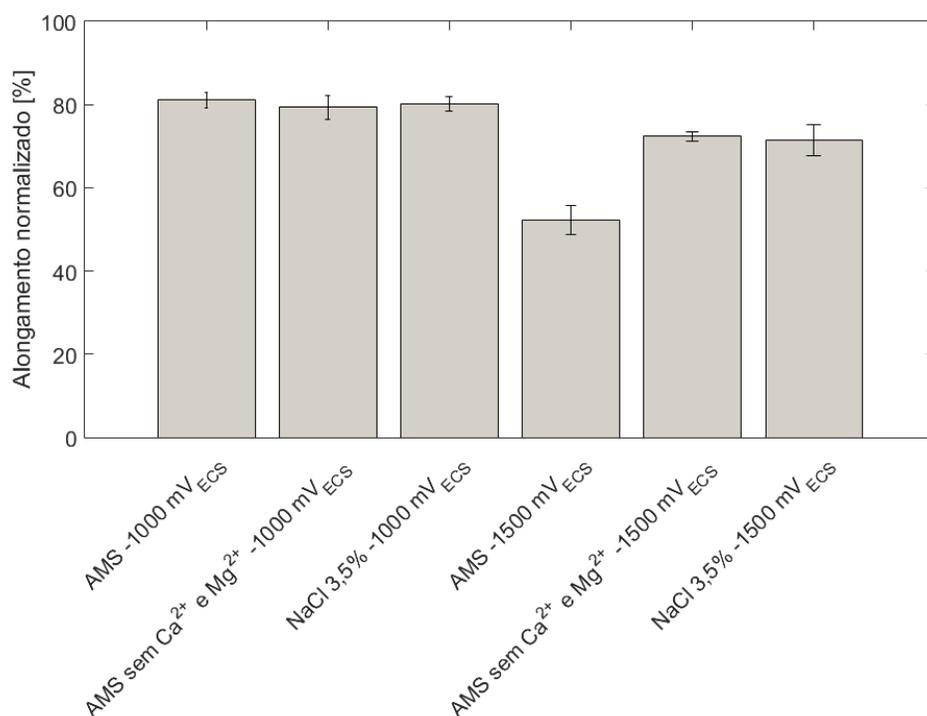


Figura 5.9 Alongamento normalizado em função das diferentes condições dos testes de tração de baixa taxa de deformação

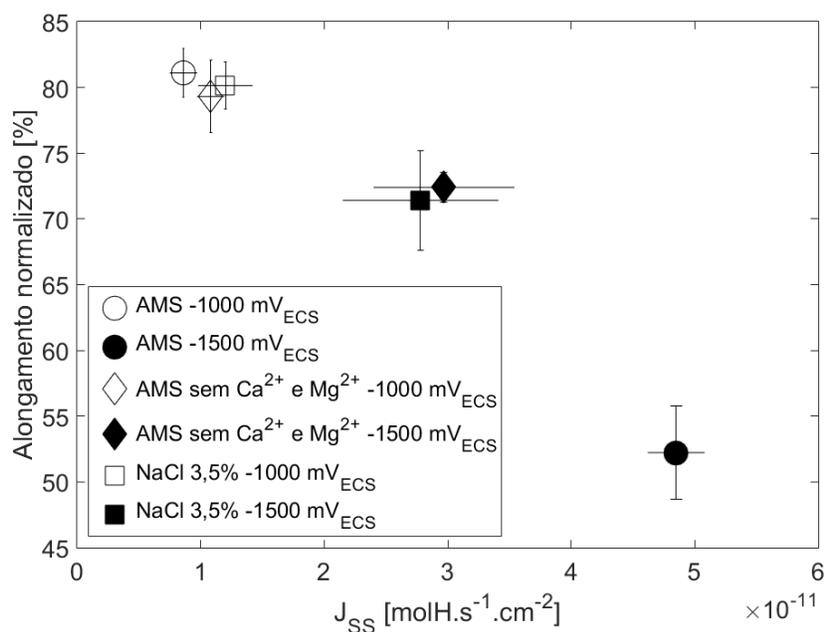


Figura 5.10 Alongamento normalizado em função do fluxo de hidrogênio no estado estacionário para as diferentes condições de ensaios

### 5.3 Análise fractográfica

As superfícies de fratura dos CPs utilizados nos ensaios de tração de BTD foram analisadas em MEV e são abordadas nos itens 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3.

#### 5.3.1 CP ensaiado ao ar

A Figura 5.11 apresenta a superfície de fratura do CP do teste realizado ao ar: macroscopicamente observa-se um aspecto típico de fratura com a presença da zona de cisalhamento próxima à superfície do CP seguida da zona radial e da zona fibrosa (no centro do CP). A nível microscópio observa-se uma fratura dúctil típica com a presença do micromecanismo de fratura por coalescimento de microcavidades com a presença de *dimples*.

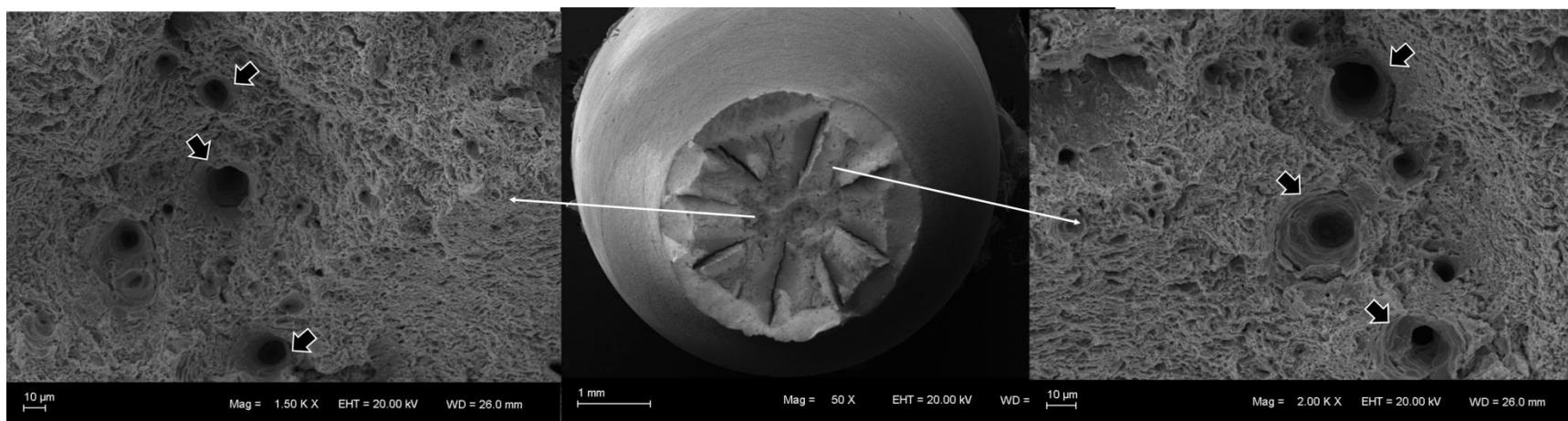


Figura 5.11 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTDA ao ar (Setas indicam os *dimples*)

### 5.3.2 CPs ensaiados nas diferentes soluções em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

A Figura 5.12, a Figura 5.13 e a Figura 5.14 apresentam as superfícies de fratura dos CPs dos testes realizados em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  em AMS, AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5%, respectivamente. As superfícies de fratura nessas três condições são muito semelhantes macroscopicamente. Observa-se que a ruptura final do CP ocorre com a nucleação de uma trinca na superfície do CP e propagação de maneira frágil até certa distância, apresentando micromecanismo de fratura transgranular por quasi-clivagem. Nessa região, algumas trincas também são observadas. Não existe uma explicação totalmente aceita na literatura para o surgimento dessas trincas, mas há evidências que essas tenham relação com a decoesão de planos de escorregamento, os quais ocorrem ao longo das ripas de martensita revenida [131]. Nas três condições, a extensão da zona de propagação da trinca de maneira frágil também é semelhante. Após a propagação de maneira frágil da trinca, devido ao estado de tensões na ponta da trinca, ocorre o cisalhamento através da seção remanescente do material, resultando em *dimples* rasos de cisalhamento.

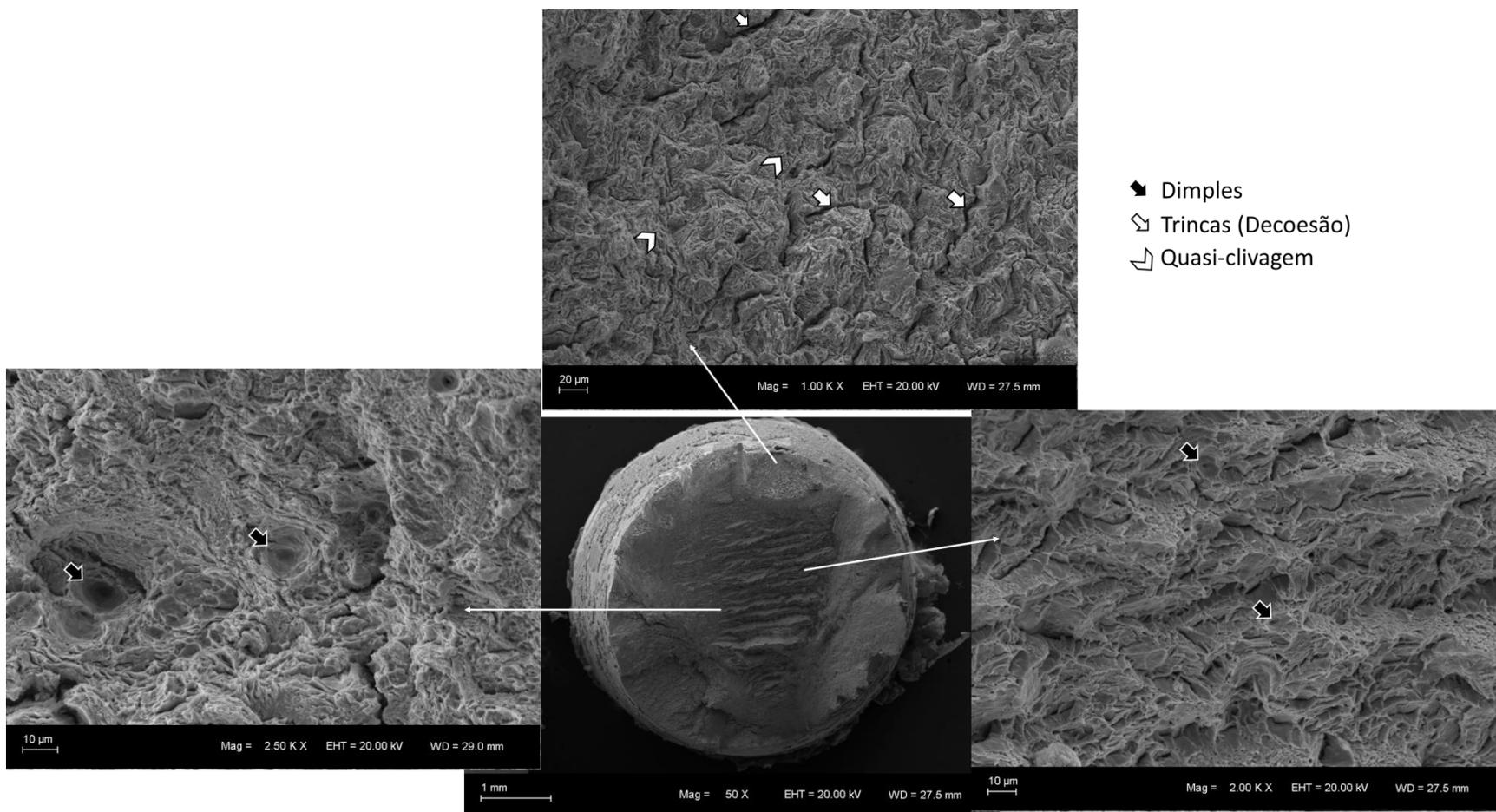


Figura 5.12 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTB em AMS -1000 mV<sub>ECS</sub>

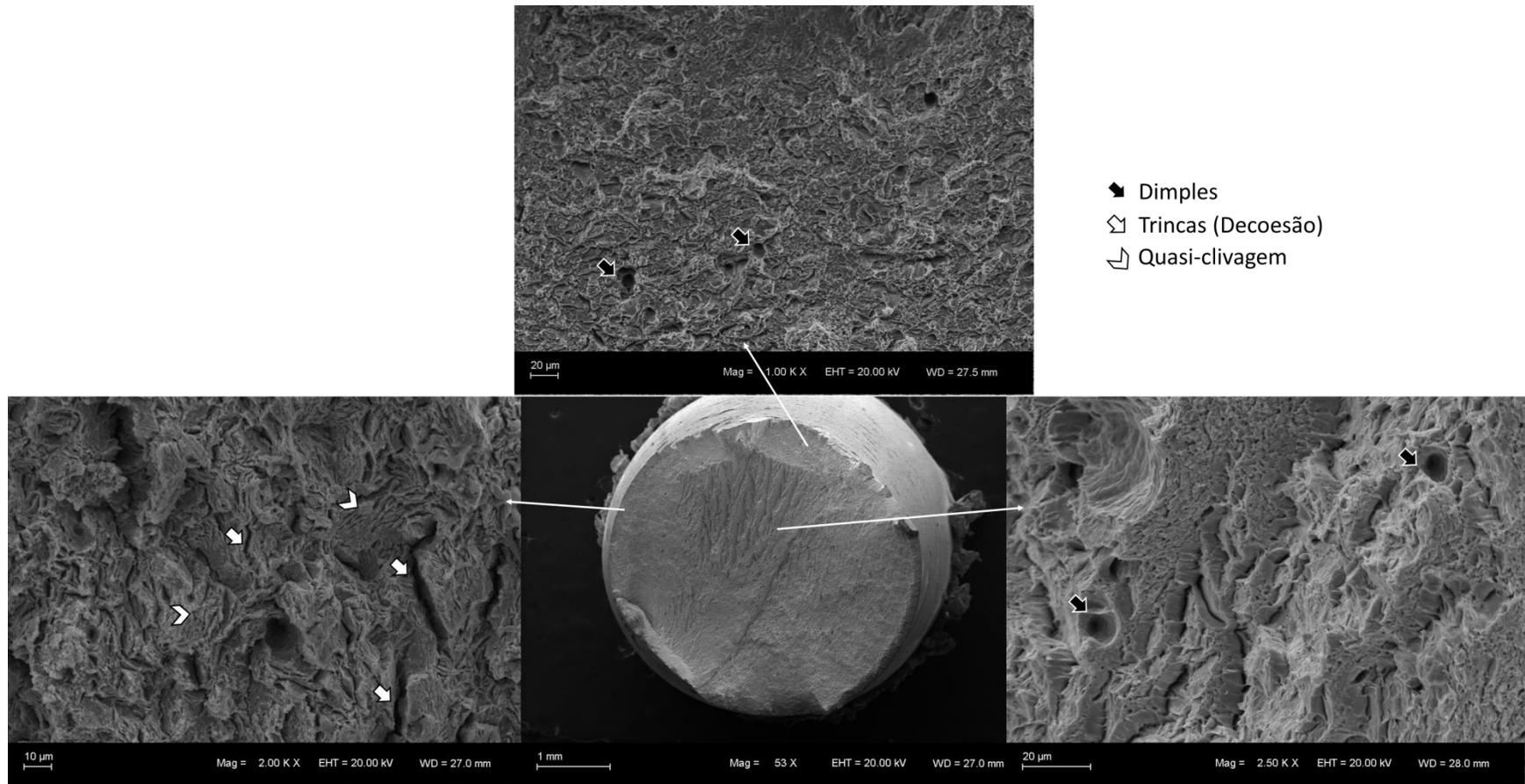


Figura 5.13 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTD em AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  -1000 mV<sub>ECS</sub>

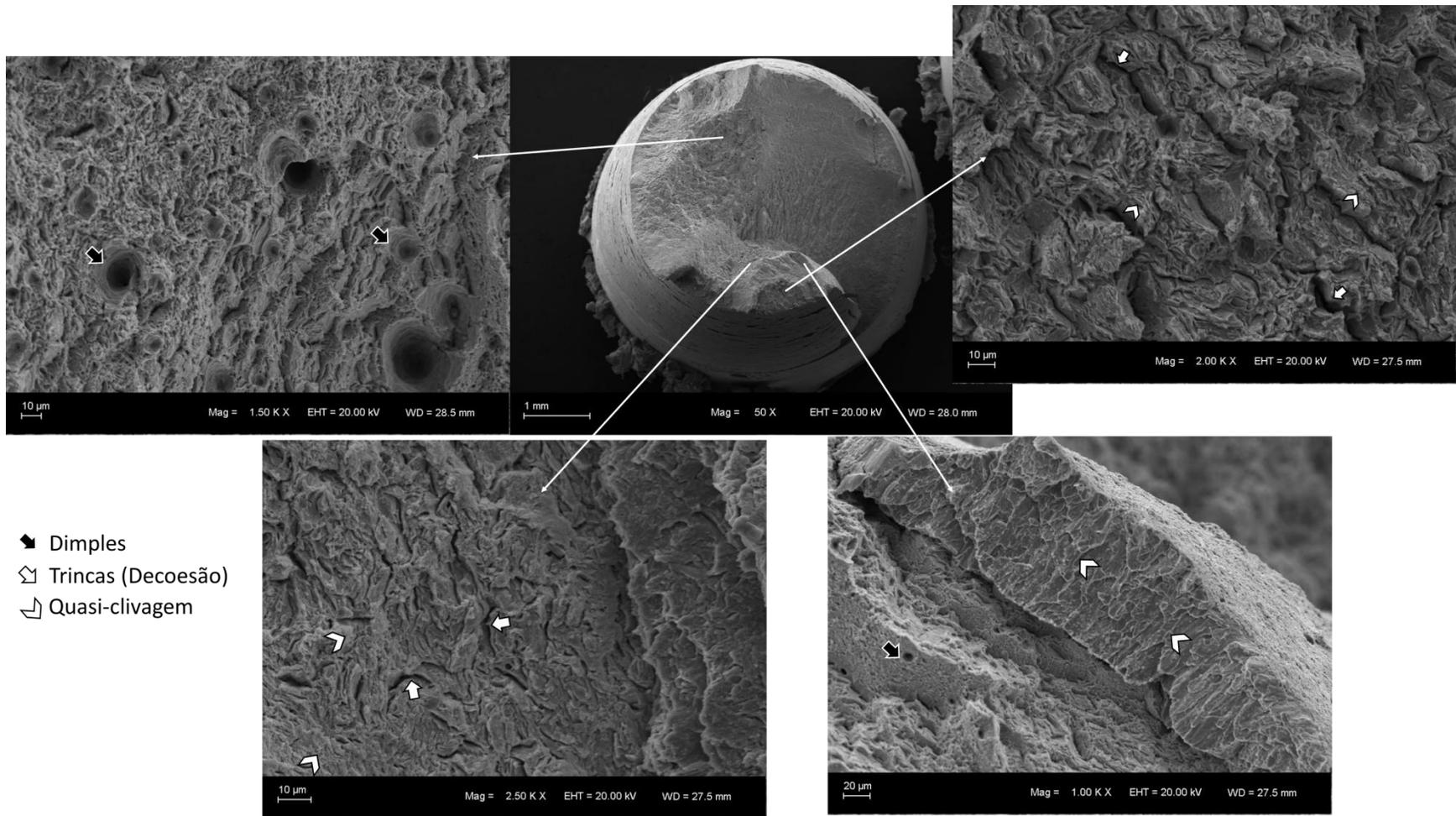


Figura 5.14 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTB em NaCl 3,5% -1000 mV<sub>ECS</sub>

### 5.3.3 CPs ensaiados nas diferentes soluções em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

As Figura 5.15, Figura 5.16 e Figura 5.17 apresentam as superfícies de fraturas dos testes realizados em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  em AMS, AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5%, respectivamente. Qualitativamente, as superfícies de fratura nessas três condições são muito semelhantes com as superfícies de fratura dos CPs ensaiados em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  ocorrendo a partir da nucleação de uma trinca na superfície do CP e propagação de maneira frágil até certa distância e posterior ruptura por cisalhamento. A principal diferença entre essas condições está na região de propagação da fissura de maneira frágil e na redução em área. Observa-se que para o CP ensaiado em AMS não ocorreu estricção e que a região de propagação da fissura de maneira frágil é maior do que nas outras condições. Além disso, nessa condição, são observadas algumas regiões com presença do micromecanismo de fratura intergranular (Figura 5.15). Microscopicamente também é observada a região com propagação transgranular da trinca com algumas trincas provavelmente entre as ripas de martensita revenida [131].

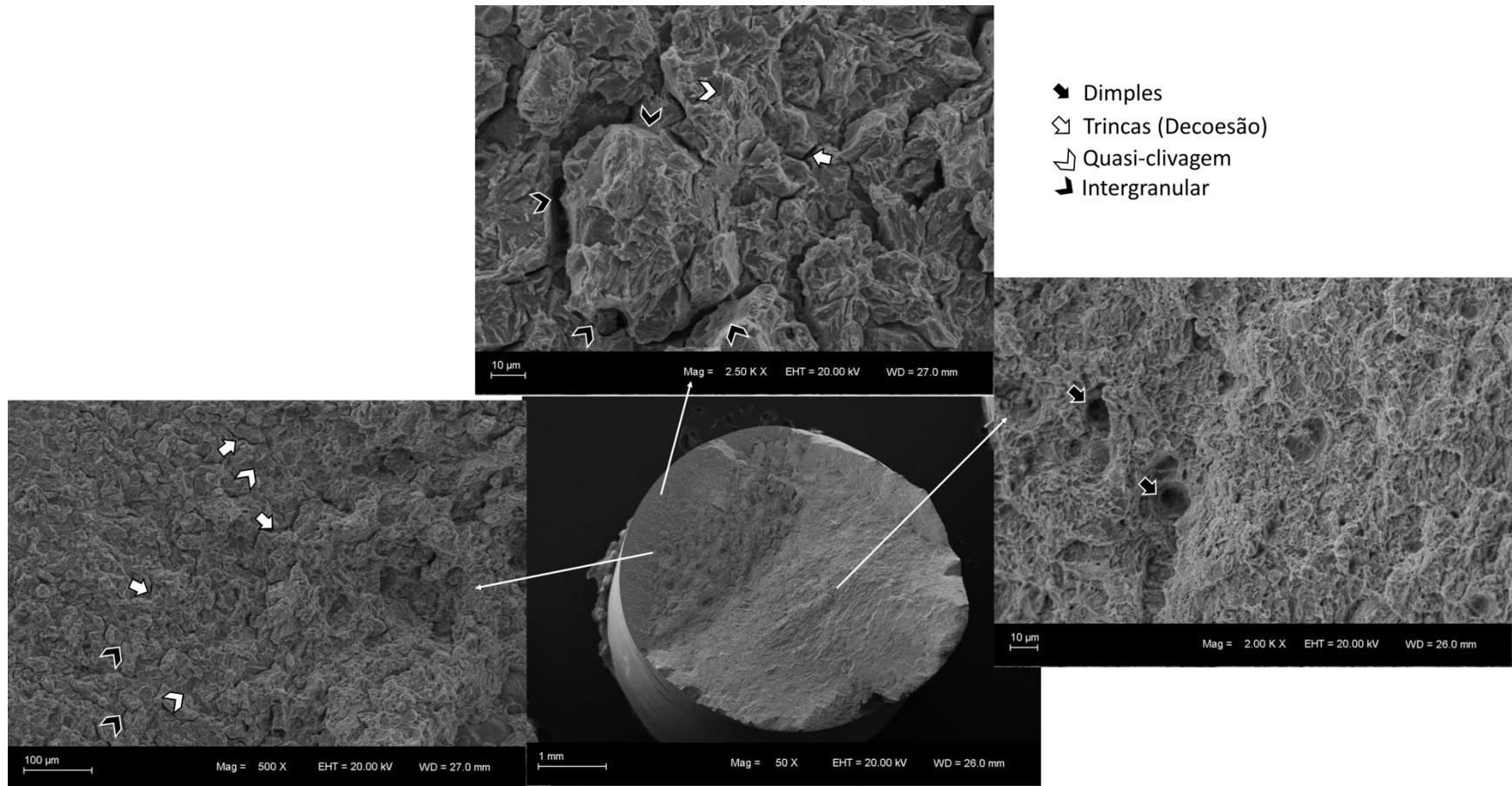


Figura 5.15 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTD em AMS -1500 mV<sub>ECS</sub>

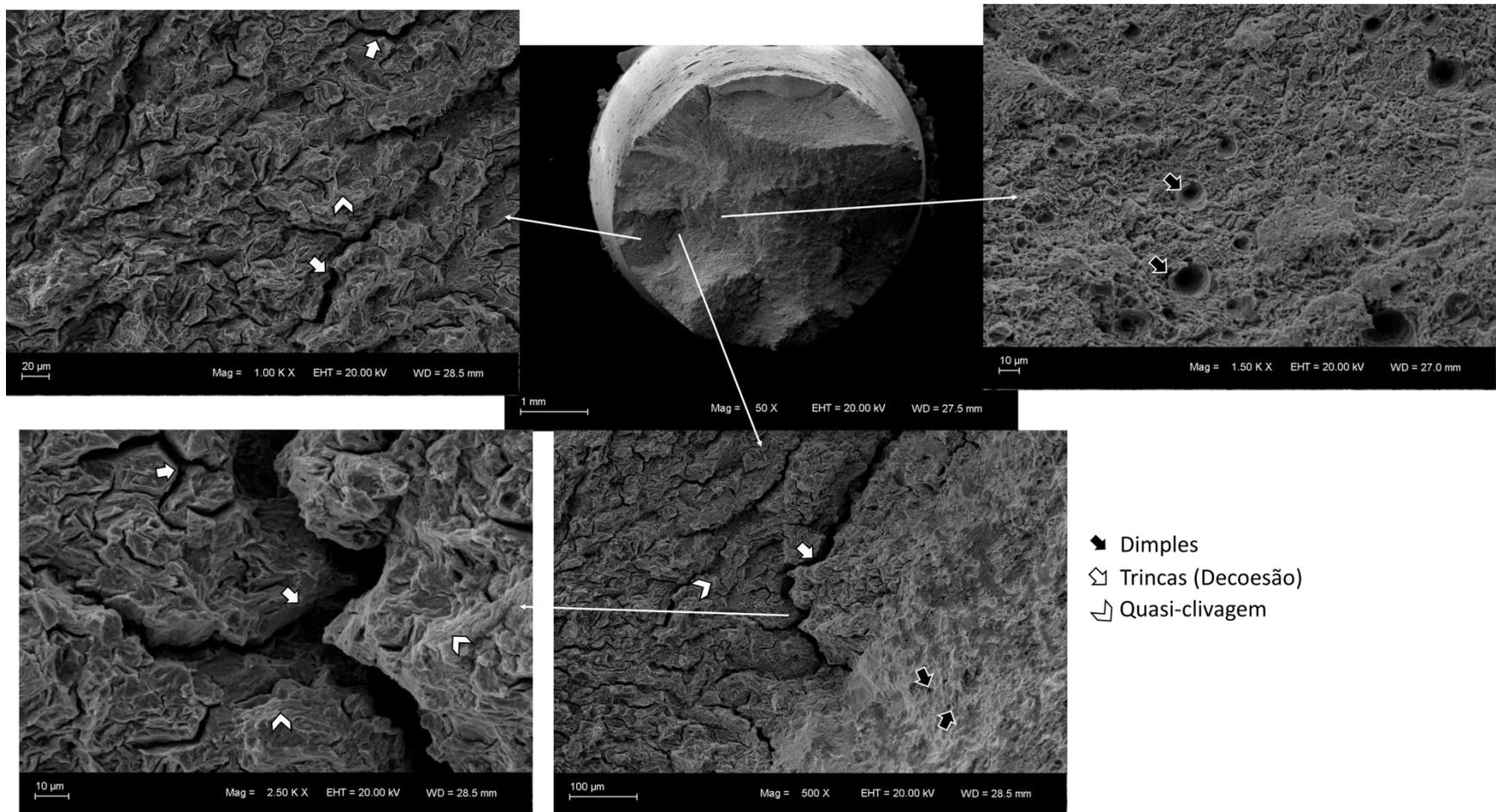


Figura 5.16 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTB em AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  -1500 mV<sub>ECS</sub>

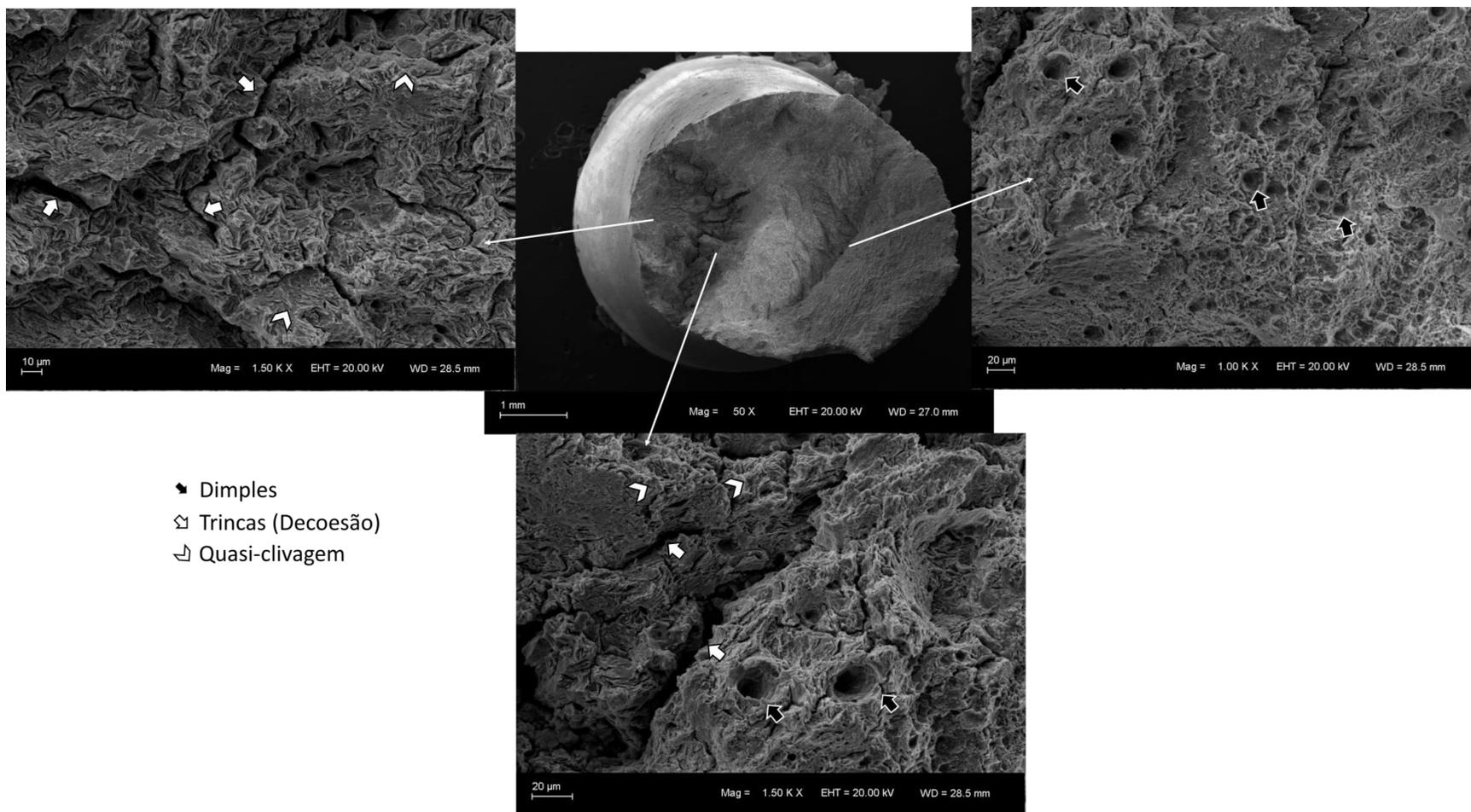


Figura 5.17 Análise fractográfica do CP após ensaio de tração de BTD em NaCl 3,5% -1500 mV<sub>ECS</sub>

As superfícies de fratura nos diferentes meios e potenciais aplicados apresentam características semelhantes, sendo observada a propagação transgranular de um trinca nucleada na superfície, muito diferente da superfície de fratura do CP ensaiado ao ar. 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 [131].

#### 5.4 Ensaios cronoamperométricos

As curvas cronoamperométricas foram realizadas durante 48 horas nos potenciais fixos de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , apresentadas no item 5.4.1, e  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , apresentadas no item 5.4.2, para as soluções de AMS, AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5%.

##### 5.4.1 Ensaios cronoamperométricos realizados em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

A Figura 5.18 apresenta as curvas de cronoamperometria para os ensaios realizados nas diferentes soluções em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Em todas as condições nota-se uma queda inicial na densidade de corrente, quase que instantânea, que é atribuída à diminuição na quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo de trabalho [5] (Figura 5.18 (a)). Além disso, observa-se uma segunda queda em tempos mais longos na AMS devido à formação do depósito calcário na superfície do eletrodo (Figura 5.18(b)), pois tende a reduzir a superfície ativa livre para as reações eletroquímicas, diminuindo assim a densidade de corrente catódica [5].

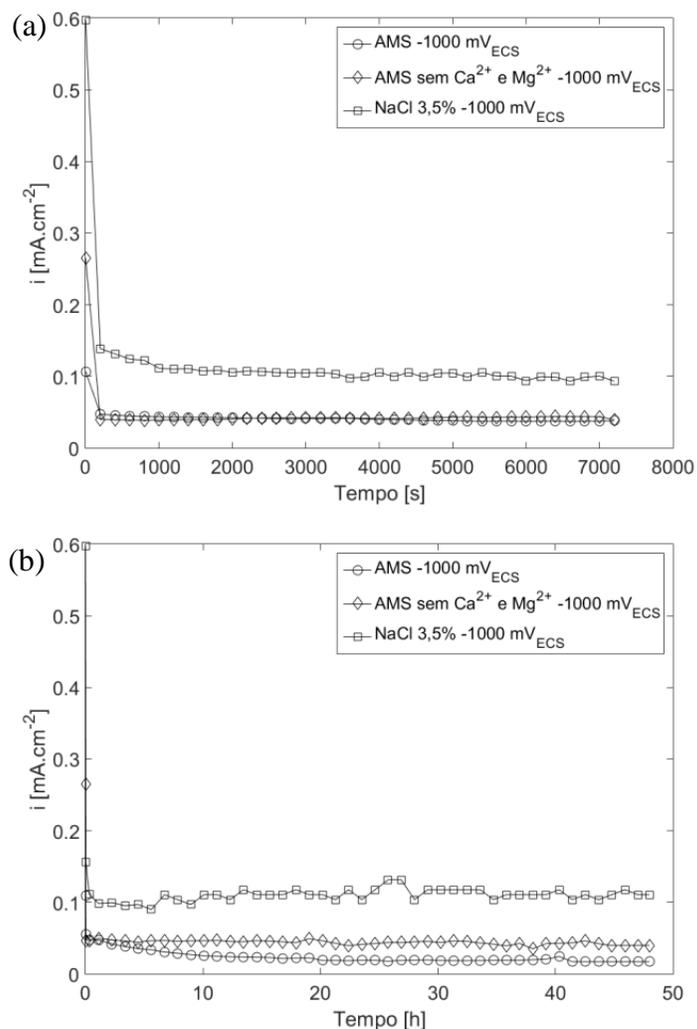


Figura 5.18 Curvas de cronoamperometria para as diferentes soluções com potencial aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) tempo inicial até 2 horas (b) por 48 horas

#### 5.4.2 Ensaio cronoamperométrico realizado em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

A Figura 5.19 apresenta as curvas de cronoamperometria para os ensaios realizados nas diferentes soluções em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Observa-se da mesma forma que em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  a queda inicial da corrente devido à diminuição na quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo de trabalho [5] (Figura 5.19 (a)). Entretanto, ocorre uma queda gradual na densidade de corrente ao longo do tempo em todas as condições sendo que na solução de AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  essa é mais acentuada. A queda mais acentuada nessa solução possivelmente está relacionada com a formação de um filme na superfície (coloração roxa) possivelmente formado por algum dos íons presentes na solução de AMS sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

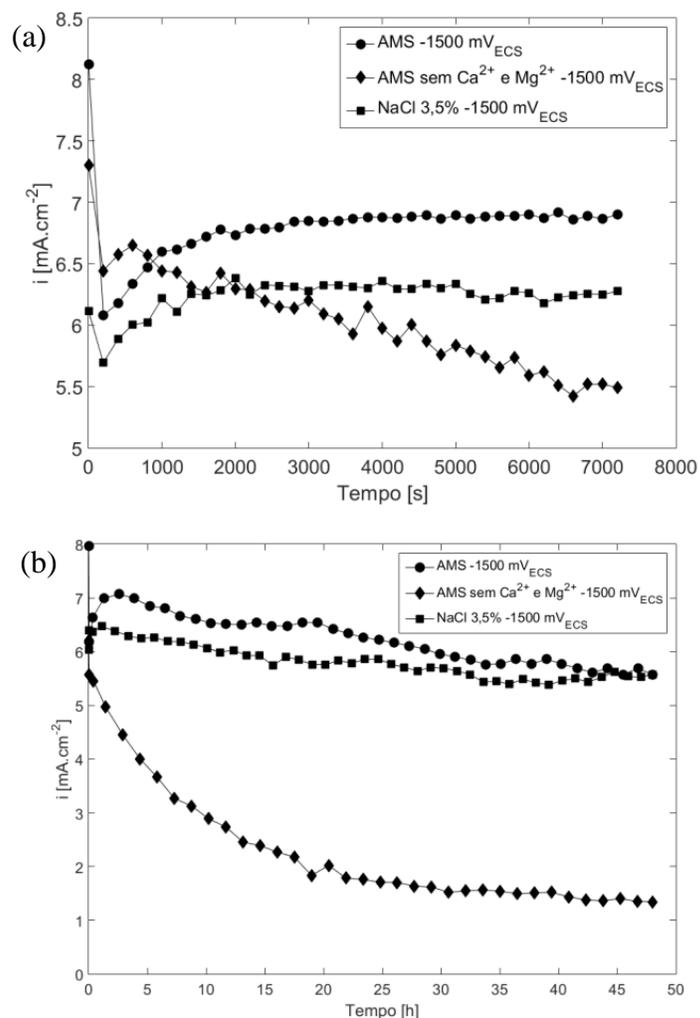


Figura 5.19 Curvas de cronoamperometria para as diferentes soluções com potencial aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  por 48h: (a) tempo inicial até 2 horas (b) por 48 horas

### 5.5 Análise dos depósitos calcários por MEV/EDS

Os depósitos calcários formados nas superfícies das amostras após os ensaios de cronoamperometria e de tração de baixa taxa de deformação foram analisados em corte transversal e topo quanto a sua morfologia e composição química por MEV/EDS. Essas análises são apresentadas no item 5.5.1 para os depósitos formados em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e no item 5.5.2 para os depósitos formados em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

### 5.5.1 Análise do depósito calcário formado em $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

As análises de mapeamento de composição química correspondentes aos depósitos formados nas superfícies das amostras após os ensaios de tração de BTD e de cronoamperometria estão ilustradas na Figura 5.20 e na Figura 5.21, respectivamente. Os depósitos formados são muito semelhantes, apresentando uma camada rica em Mg e outra rica em Ca. Sabe-se que em quantidades significativas de íons  $\text{Mg}^{2+}$  ocorre apenas a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  na forma de aragonita, como é o caso da água do mar [31,40–42,58]. Além disso, os cristais ricos em Ca observados na Figura 5.20 e na Figura 5.21 apresentam a morfologia típica da aragonita, como já relatado por outros autores [40–42]. Entretanto, há uma diferença na morfologia dos depósitos observados após os ensaios de tração de BTD e de cronoamperometria (ilustrados em detalhe na Figura 5.22). Isso ocorre devido à diferença entre os tempos de formação do depósito calcário, pois a ruptura do CP do teste de tração de BTD ocorre em tempos menores do que 48 horas, tempo utilizado para a realização das cronoamperometrias. Então, na Figura 5.22(a), referente ao ensaio de tração, são observados apenas alguns cristais isolados de aragonita, não havendo tempo suficiente para coalescimento e formação da morfologia típica de “couve-flor”, observada na Figura 5.22(b) após 48 horas de cronoamperometria. Esse comportamento é esperado e quanto maior for o tempo nesse potencial catódico, maior será a taxa de recobrimento da superfície da amostra em aragonita na forma de “couve-flor”. As morfologias observadas estão de acordo com o observado no trabalho de Mantel et al. [6] no qual os autores monitoram a evolução do depósito calcário na superfície da amostra em diferentes tempos.

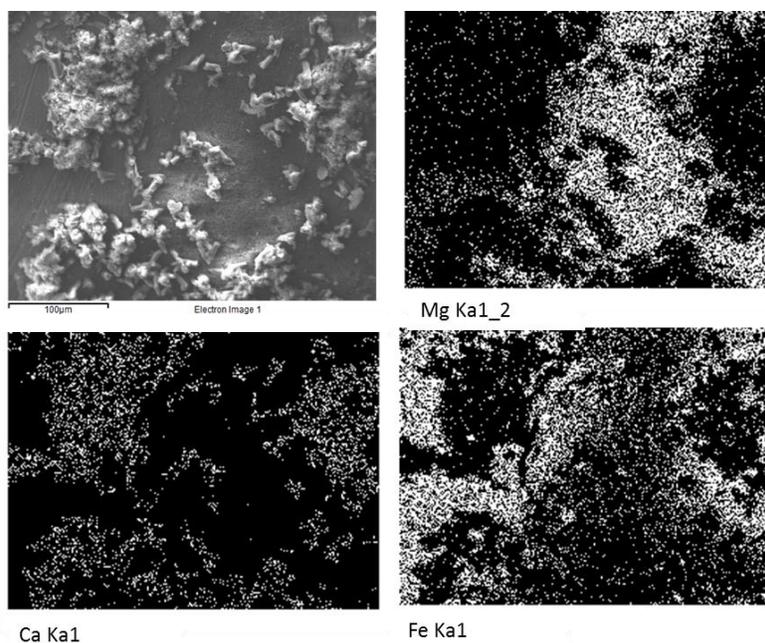


Figura 5.20 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  na superfície do CP de tração

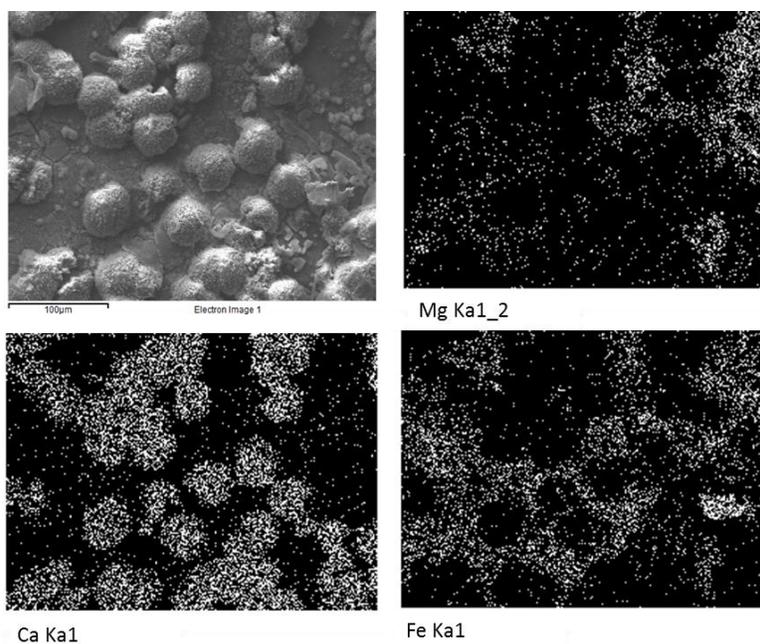


Figura 5.21 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  na superfície do CP de cronoamperometria

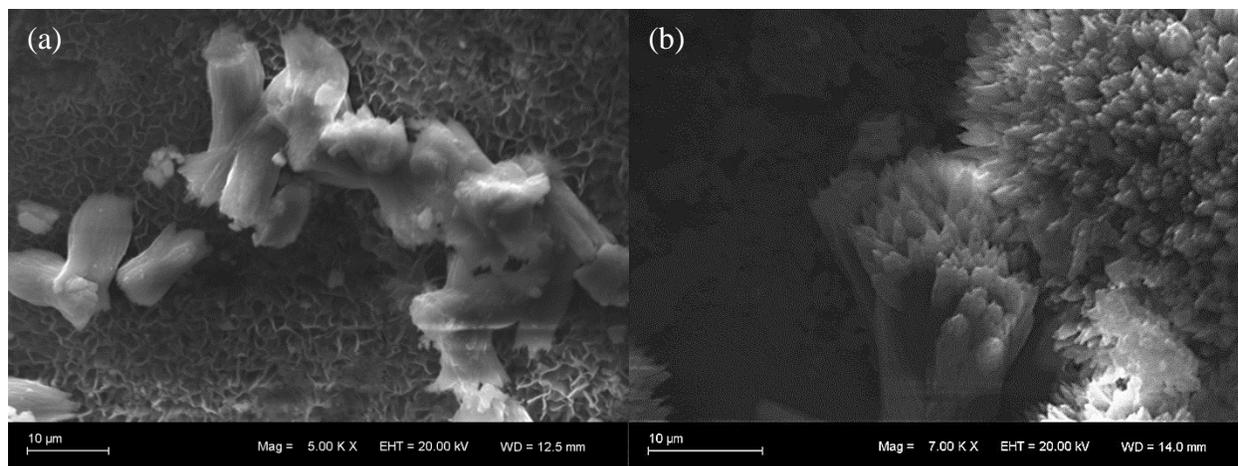


Figura 5.22 Morfologia dos depósitos formados na superfície dos CPs com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) após o ensaio de tração de BTD (b) após o ensaio de cronoamperometria.

A Figura 5.23 e a Figura 5.24 apresentam as análises de mapeamento de composição química correspondentes aos depósitos formados nas superfícies das amostras após os ensaios de tração de BTD e de cronoamperometria em corte transversal, respectivamente. Nessas imagens é possível observar claramente que o depósito é formado por uma camada inicial rica em Mg seguida da camada rica em Ca.

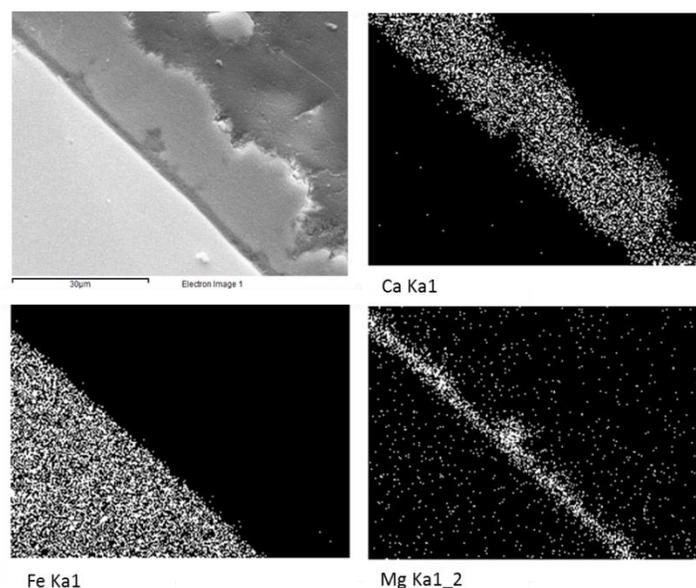


Figura 5.23 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de tração em corte transversal

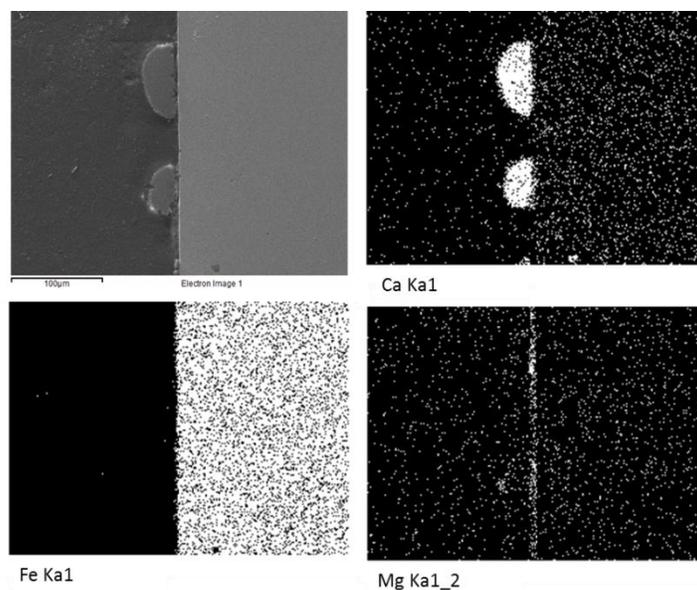


Figura 5.24 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de cronoamperometria em corte transversal

Também foram realizadas análises de composição química em linha nessas duas condições, ilustradas na Figura 5.25 e na Figura 5.26. Nessas imagens fica ainda mais evidente que há distinção entre essas duas camadas. A camada inicial rica em Mg apresenta espessura de aproximadamente  $2,2 \mu\text{m}$  no CP após ensaio de tração e de aproximadamente  $4 \mu\text{m}$  na amostra após o ensaio de cronoamperometria. Acima dessa camada, ocorre a formação da camada rica em Ca e a diferença entre as duas condições é basicamente na morfologia desses cristais: nos testes de tração, como houve menos tempo para a formação do depósito, são observados cristais de menor espessura, com aproximadamente  $20 \mu\text{m}$  de espessura máxima, enquanto que nos testes de cronoamperometria de 48h observam-se cristais de mais de  $35 \mu\text{m}$  de espessura máxima.

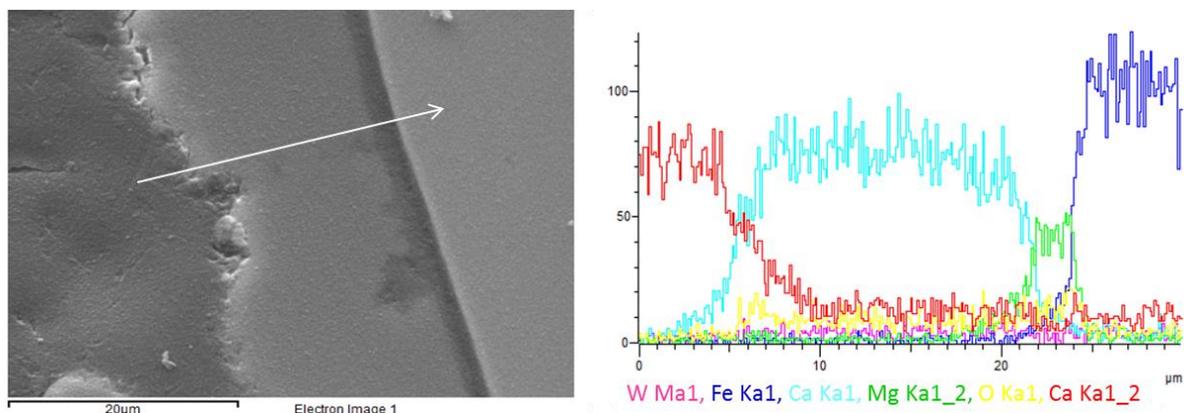


Figura 5.25 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de tração em corte transversal

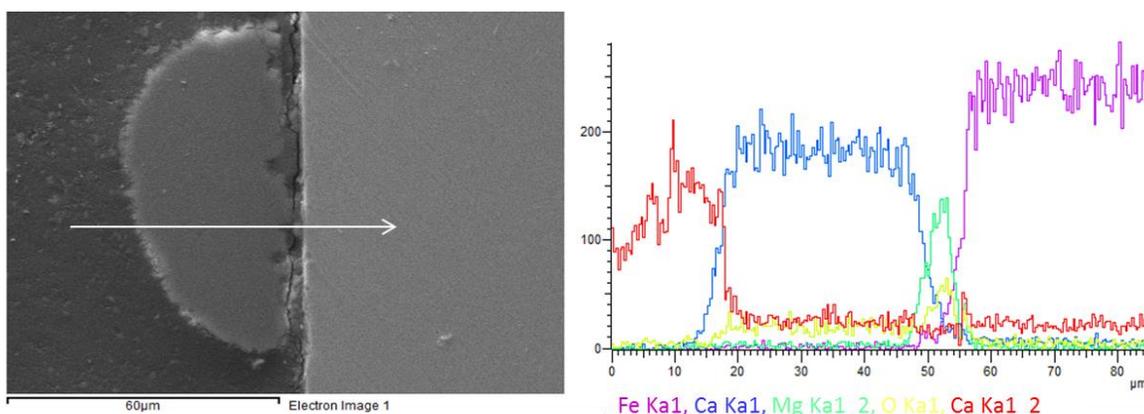


Figura 5.26 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de cronoamperometria em corte transversal

### 5.5.2 Análise do depósito calcário formado em $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

As análises de mapeamento de composição química correspondentes aos depósitos formados nas superfícies das amostras após os ensaios de tração de BTB e de cronoamperometria estão ilustradas na Figura 5.27 e na Figura 5.28, respectivamente. Os depósitos formados apresentam uma morfologia bastante porosa e irregular, apresentando basicamente Mg e Ca em sua composição, sendo o primeiro o elemento majoritário. A identificação de ferro por essa análise é atribuída ao substrato, evidenciando a porosidade e a irregularidade do depósito formado. Barchiche [40] já relatou que em potenciais mais negativos que  $-1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  espera-se um depósito constituído de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

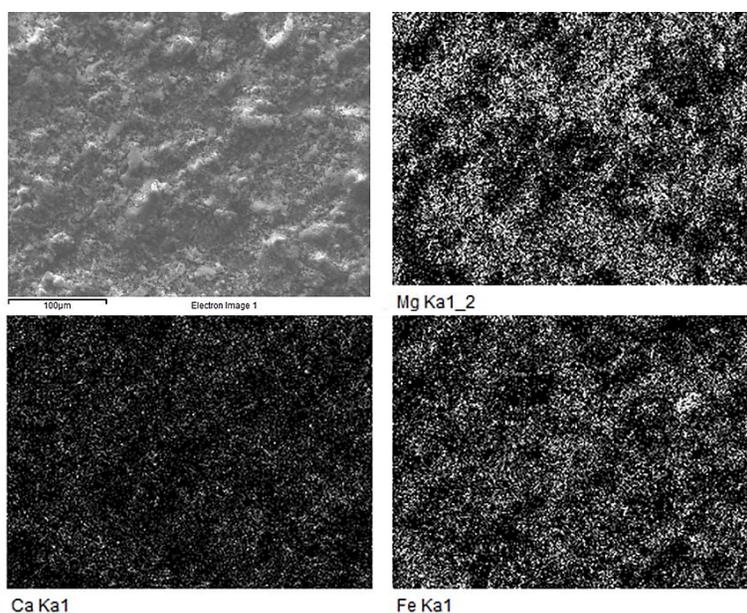


Figura 5.27 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  na superfície do CP de tração

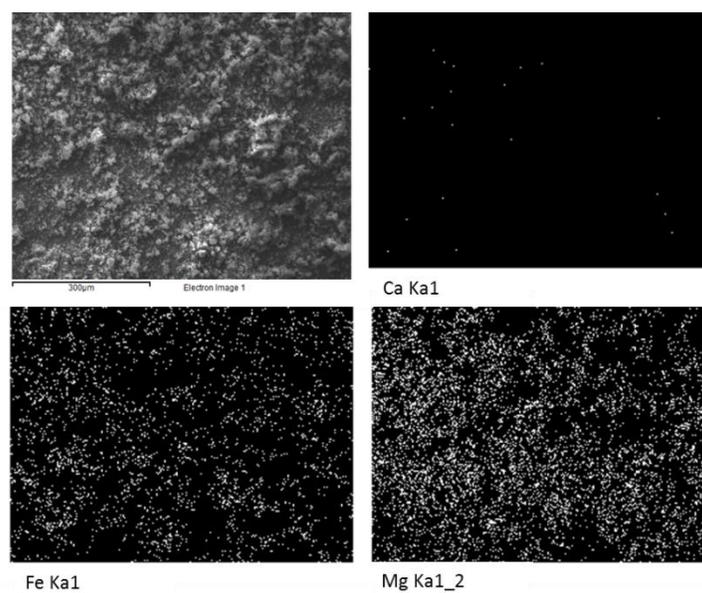


Figura 5.28 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  na superfície do CP de cronoamperometria

As morfologias dos depósitos formados em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  são apresentadas em maior aumento para o CP após o ensaio de tração de BTB e de cronoamperometria na Figura 5.29(a) e

Figura 5.29(b), respectivamente. Observa-se uma morfologia muito semelhante para ambos os casos: um depósito muito poroso e pulverulento. A alta evolução de hidrogênio nesse potencial pode prejudicar a aderência e a formação desse depósito. Observou-se que ao longo do tempo grande quantidade de depósito formado desprendia-se da superfície como consequência da evolução de bolhas de hidrogênio. Esse material desprendido foi recolhido e analisado em MEV e está ilustrado na Figura 5.30(a) e Figura 5.30(b). A morfologia é muito parecida com a da camada que permaneceu na superfície das amostras, evidenciando o desprendimento da camada devido à formação de bolhas de hidrogênio.

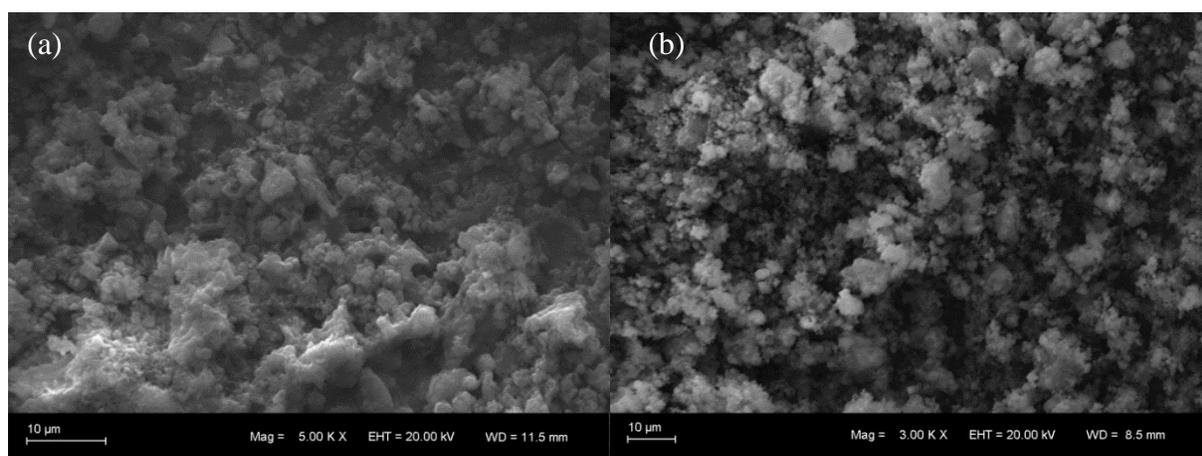


Figura 5.29 Morfologia dos depósitos formados na superfície dos CPs em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) após o ensaio de tração de BTD (b) após o ensaio de cronoamperometria.

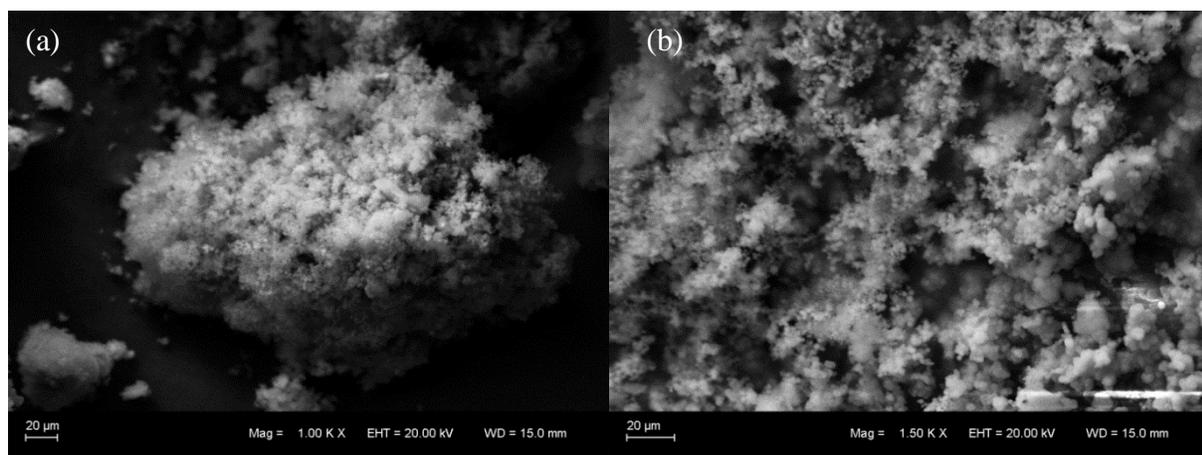


Figura 5.30 Morfologia do depósito que se desprendeu da superfície dos CPs e se depositou no fundo da célula em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ : (a) após o ensaio de tração de BTD (b) após o ensaio de cronoamperometria.

A Figura 5.31 e a Figura 5.32 apresentam as análises de mapeamento de composição química correspondentes aos depósitos formados nas superfícies das amostras após os ensaios de tração de BTD e de cronoamperometria em corte transversal, respectivamente. Nessas imagens a presença da camada não está tão clara quanto nos depósitos formados em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Isso ocorre porque a camada formada nesse potencial é muito porosa e a resina acaba entrando nesses poros, dificultando a visualização. Entretanto, no mapeamento de composição química é possível verificar sua presença e que essa também apresenta espessura irregular.

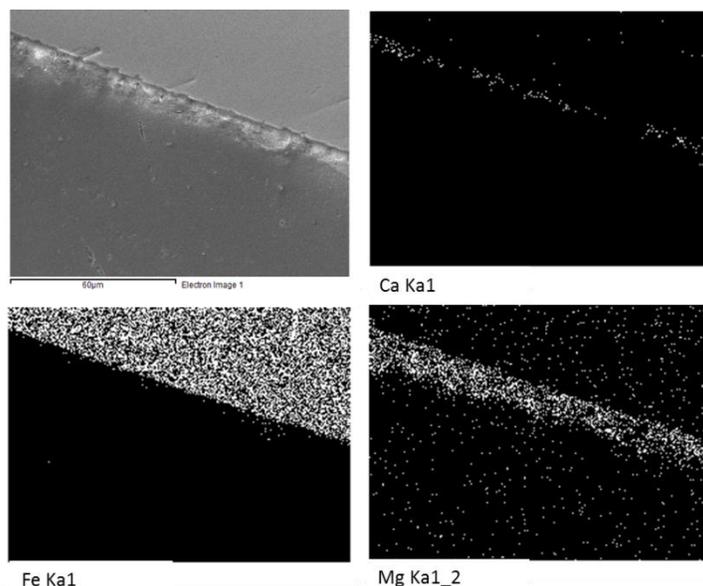


Figura 5.31 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de tração em corte transversal

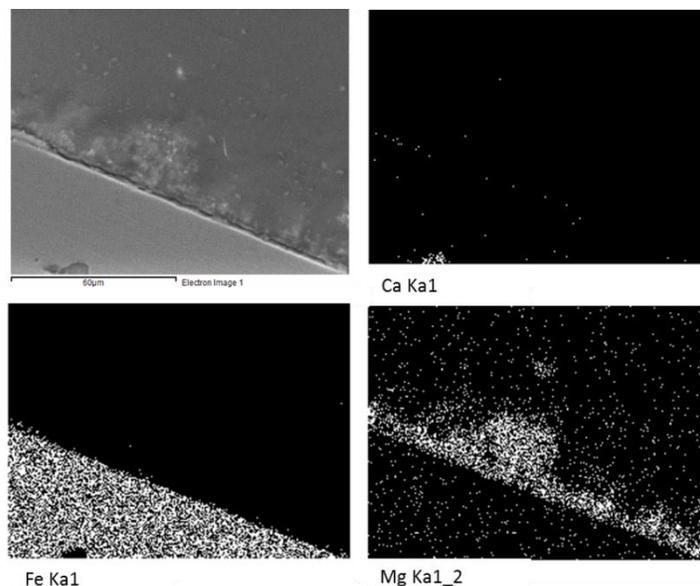


Figura 5.32 Análise de mapeamento de composição química por MEV/EDS do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de cronoamperometria em corte transversal

As análises de composição química em linha da seção transversal do CP de tração e de cronoamperometria estão ilustradas na Figura 5.33 e na Figura 5.34. A partir dos perfis de composição química a determinação da espessura da camada não é evidente, visto que a resina aparentemente entrou nos poros da camada, misturando-se com a mesma. Pode-se estimar a espessura da camada em aproximadamente  $6 \mu\text{m}$  para o CP após ensaio de tração e de aproximadamente  $20 \mu\text{m}$  na amostra após o ensaio de cronoamperometria. Entretanto esses valores variam ao longo da superfície da amostra devido a irregularidade da camada.

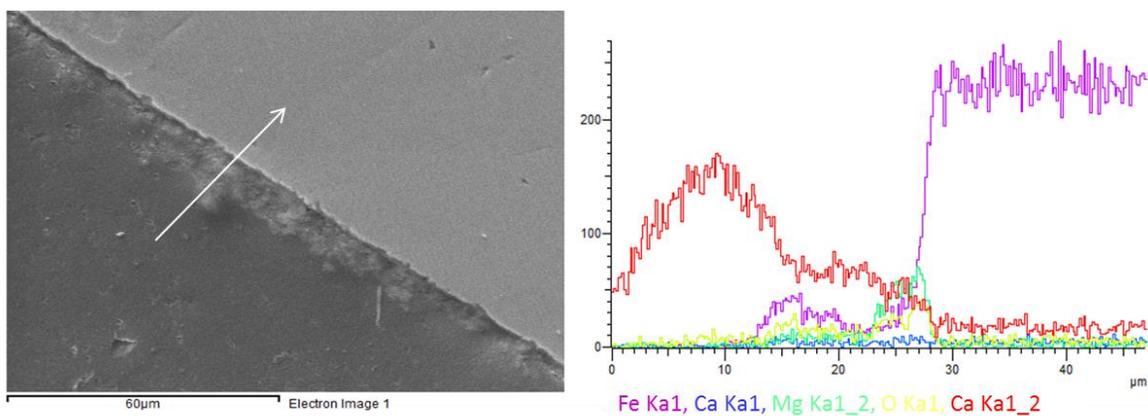


Figura 5.33 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de tração em corte transversal

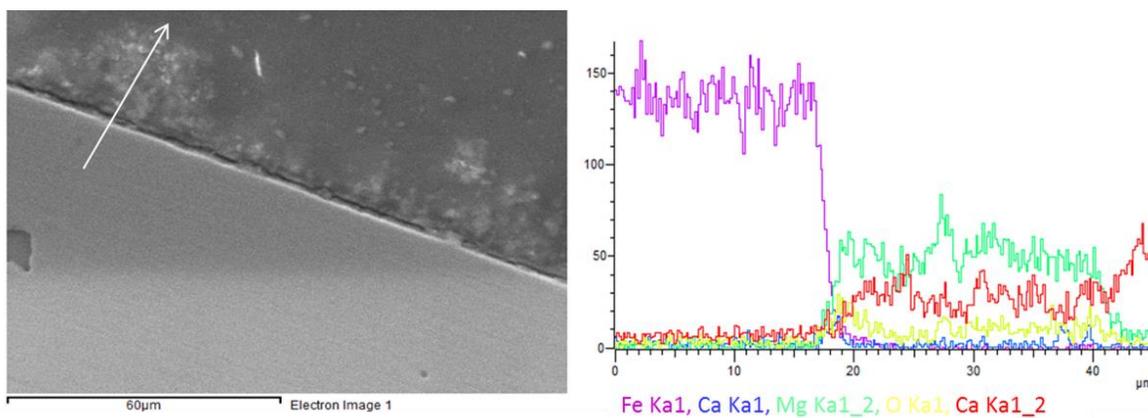


Figura 5.34 Análise por EDS em linha do depósito calcário formado em AMS com potencial catódico aplicado de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  do CP de cronoamperometria em corte transversal

## 6.0 CONCLUSÃO

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

- O aço API 5CT P110 apresenta coeficiente de difusão de hidrogênio na rede cristalina de aproximadamente  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cerca de 80% do hidrogênio presente na amostra é aprisionado nas armadilhas reversíveis enquanto que apenas 20% do hidrogênio corresponde ao hidrogênio difusional.
- Os coeficientes de difusão aparentes de hidrogênio calculados para o primeiro transiente nas soluções de água do mar sintética, água do mar sintética sem  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e NaCl 3,5% tanto para potencial aplicado de  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  quanto para o potencial de  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  foram menores do que o coeficiente de difusão da rede;
- O efeito do depósito calcário na absorção e na fragilização pelo hidrogênio possivelmente é resultado da competição entre o fator superficial ocasionado pela formação do depósito calcário e a sobretensão em hidrogênio;
- O depósito calcário formado em água do mar sintética em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  aparentemente é o responsável pela diminuição do fluxo de hidrogênio no estado estacionário em comparação com as demais soluções nesse mesmo potencial. Todavia, essa diminuição não resultou em uma mudança significativa no alongamento normalizado;
- O fluxo de hidrogênio no material em água do mar sintética em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  foi maior do que nas demais soluções no mesmo potencial. Esse aumento no fluxo de hidrogênio resultou na diminuição do alongamento normalizado dessa condição em relação às demais;
- O alongamento normalizado mostrou-se inversamente proporcional ao fluxo de hidrogênio no estado estacionário, ou seja, quanto maior o fluxo de hidrogênio no estado estacionário maior o grau de fragilização;

- O depósito formado em  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  apresenta uma camada inicial que consiste em um composto de Mg seguida por uma camada rica em cálcio. Já o depósito formado em  $-1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  é poroso e pulverulento, apresentando principalmente Mg em sua composição.

## 7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

1. Realização de ensaios em potenciais catódicos diferentes aos utilizados neste trabalho (por exemplo -800 e -1200 mV<sub>ECS</sub>) para verificação do efeito do depósito calcário formado nessas condições na entrada de hidrogênio e na fragilização pelo hidrogênio do material;
2. Utilização de microeletrodos de pH para a verificação do pH local atingido nas condições testadas e associar com o mecanismo de formação do depósito calcário;
3. Análise do filme formado na cronoamperometria de 48 horas com potencial aplicado de -1500 mV<sub>ECS</sub> em solução de AMS sem Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> para a determinação do composto formado;
4. Verificação da quantidade de hidrogênio difusional e total por técnicas alternativas à permeação eletroquímica de hidrogênio, tais como a análise de dessorção térmica;
5. Análise das principais armadilhas presentes no material por técnicas como análise de dessorção térmica e *microprint*.

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Petrobras, Nossa produção de petróleo no pré-sal ultrapassa 1 milhão de barris por dia, (2016). <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossa-producao-de-petroleo-no-pre-sal-ultrapassa-1-milhao-de-barris-por-dia.htm> (accessed July 1, 2016).
- [2] J.E. THOMAS, Fundamentos de engenharia de petróleo, Interciência, 2004. <https://books.google.com.br/books?id=yKyqPgAACAAJ>.
- [3] R. Heidersbach, Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production, Wiley, 2010. <https://books.google.com.br/books?id=XD8ynYRTQ8oC>.
- [4] W.H. Hartt, Cathodic Protection of Offshore Structures and Pipelines - Historical Development, Present Knowledge and Future Challenges, in: Int. Work. Corros. Control Mar. Struct. Pipelines, 1999.
- [5] J.F. Yan, R.E. White, R.B. Griffin, Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1275–1280. doi:10.1149/1.2220970.
- [6] K.E. Mantel, W.H. Hartt, T.Y. Chen, Substrate, surface finish, and flow rate influences on calcareous deposit structure, Corrosion. 48 (1992) 489–500. doi:10.5006/1.3315965.
- [7] W.H. Hartt, C.H. Culberson, S.W. Smith, Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater—A Critical Review, Corrosion. 40 (1984) 609–618. doi:10.5006/1.3581927.
- [8] J.S. Luo, R.U. Lee, T.Y. Chen, W.H. Hartt, S.W. Smith, Formation of calcareous deposits under different modes of cathodic polarization, Corrosion. 47 (1991) 189–196.
- [9] W. Smith, S. Paul, Natural Deposit Coatings on Steel during Cathodic Protection and Hydrogen Ingress, Coatings. 5 (2015) 816–829. doi:10.3390/coatings5040816.
- [10] K.C. Ou, J.K. Wu, Effect of calcareous deposits formation on the hydrogen absorption of

- steel, *Mater. Chem. Phys.* 48 (1997) 52–55. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80076-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80076-4).
- [11] S. Olsen, S.M. Hesjevik, Hydrogen Embrittlement from CP on Supermartensitic Stainless Steels - Recommendations for New Qualification Methods, Proceedings of the NACE Corrosion Conference, New Orleans, LA, USA, March 2004.
- [12] G. Hinds, A. Turnbull, Technical Note: Does Calcareous Scale Formation on Cathodically Protected Steel Affect Hydrogen Uptake?, *Corrosion*. 61 (2005) 835–837. doi:[10.5006/1.3280652](https://doi.org/10.5006/1.3280652).
- [13] K.A. Lucas, M.J. Robinson, The influence of lattice hydrogen content on the hydrogen-assisted cracking of high strength steel, *Corros. Sci.* 26 (1986) 705–717. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90034-X](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(86)90034-X).
- [14] R.B. Hamzah, M.J. Robinson, Hydrogen absorption resulting from the simulated pitting corrosion of carbon-manganese steels, *Corros. Sci.* 27 (1987) 971–979. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90063-1](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(87)90063-1).
- [15] API, API Specification 5CT - Specification for Casing and Tubing ISO 11960 : 2004 , Petroleum and natural gas for wells, (2006).
- [16] W.K. Jr, P.T. Schilling, R.M. Schroeder, I.L. Muller, The Characterization of the Sulphide Stress- Corrosion Susceptibility of High-Strength Low Alloy Steels in Standardized Solutions, *Corros. Sci.* 34 (1993).
- [17] T.L. Krauspenhar, Avaliação da resistência à corrosão-fadiga do aço API 5CT P110 em meio aquoso salino contendo H<sub>2</sub>S, Diss. Mestrado, Univ. Fed. Do Rio Gd. Do Sul. (2012) 92.
- [18] L.H.S. Nozari, Influência da temperatura e da presença de H<sub>2</sub>S no comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT grau P110 em água do mar sintética, Diss. Mestrado, Univ. Fed. Do Rio Gd. Do Sul. (2002).
- [19] C.S. Brandolt, Revestimentos de Níquel e Cobalto Aplicados por Aspensão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF) em Aço API 5CT P110, Diss. Mestrado, Univ. Fed. Do Rio

- Gd. Do Sul. (2014).
- [20] L.C. Noronha, REVESTIMENTOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA (HVOF) SOBRE AÇO API 5CT P110, Diss. Mestrado, Univ. Fed. Do Rio Gd. Do Sul. (2014).
- [21] M.E. Parker, E.G. Peattie, Pipe Line Corrosion and Cathodic Protection: A Practical Manual for Corrosion Engineers, Technicians, and Field Personnel, Gulf Publishing Company, 1984. <https://books.google.com.br/books?id=0HfjkkTVNbcC>.
- [22] DNV, DNV RP401 - Cathodic Protection Design, (2011).
- [23] O.E. Gjörv, Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments, 2a edição, Taylor & Francis, 2014. <https://books.google.com.br/books?id=OqWNAgAAQBAJ>.
- [24] R. Heidersbach, Corrosion Control, in: Metall. Corros. Control Oil Gas Prod., John Wiley & Sons, Inc., 2011: pp. 117–185. doi:10.1002/9780470925782.ch6.
- [25] R.W. Evitts, Chapter 11 - Cathodic protection A2 - Kutz, Myer BT - Handbook of Environmental Degradation of Materials, in: William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2005: pp. 229–241. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-081551500-5.50013-6>.
- [26] NACE, NACE SP0169:2007 - Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems, 2007.
- [27] ISO, ISO 15589-2 - Petroleum , petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems - Part 2: Offshore pipelines, (2012).
- [28] J.G. Kim, Y.W. Kim, Cathodic protection criteria of thermally insulated pipeline buried in soil, Corros. Sci. 43 (2001) 2011–2021. doi:10.1016/S0010-938X(01)00015-4.
- [29] W.H. Hartt, 2012 frank newman speller award: Cathodic protection of offshore structures- history and current status, Corrosion. 68 (2012) 1063–1075. doi:10.5006/0010-9312-68.12.1063.
- [30] A.W. Peabody, R.L. Bianchetti, Control of Pipeline Corrosion, 2a edição, 2000.

- [31] A.S.M. International, H. Committee, ASM Metals Handbook Volume 13, Corrosion, (1992).
- [32] D.A. Shi, Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life, 47 (2005) 2335–2352. doi:10.1016/j.corsci.2004.09.027.
- [33] I.M. Atsushima, Carbon steel—corrosion by seawater, in: Uhlig's Corros. Handbook, Third Ed., 2011: pp. 601–607.
- [34] L.C.C. Marques, A.Z.I. Pereira, R.O.M. Jr, M.A.C. Gonçalves, P. Sa, P.C. Basin, SPE 68327 How Petrobras Has Faced Oilfield Scale Problems : Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin , Brazil, Evolution (N. Y). (2001). doi:10.2523/68327-MS.
- [35] E.J. Mackay, K.S. Sorbie, Brine Mixing in Waterflooded Reservoirs and the Implications for Scale Prevention, in: Int. Symp. Oilf. Scale, Society of Petroleum Engineers, Aberdeen, United Kingdom, 2000. doi:10.2118/60193-MS.
- [36] E.J. Mackay, K.S. Sorbie, An Evaluation of Simulation Techniques for Modelling Squeeze Treatments, in: SPE Annu. Tech. Conf. Exhib., Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas, 1999. doi:10.2118/56775-MS.
- [37] J.M. Boim, Modelagem Semi-Analítica Para Incrustação De Sulfato De Bário Em Reservatórios Heterogêneos, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2003.
- [38] S.L. Wolfson, W.H. Hartt, An Initial Investigation of Calcareous Deposits Upon Cathodic Steel Surfaces in Sea Water \*, Corrosion. 10 (1981) 70–76.
- [39] W. Sun, G. Liu, L. Wang, Y. Li, A mathematical model for modeling the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater, Electrochim. Acta. 78 (2012) 597–608. doi:10.1016/j.electacta.2012.06.056.
- [40] C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3 - Deposit of CaCO<sub>3</sub> in the presence of Mg(II), Electrochim. Acta. 48 (2003) 1645–1654. doi:10.1016/S0013-4686(03)00075-6.

- [41] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of  $\text{CaCO}_3$  without  $\text{Mg(OH)}_2$ , *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 1891–1901. doi:10.1016/S0013-4686(97)00303-4.
- [42] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of  $\text{Mg(OH)}_2$  without  $\text{CaCO}_3$ , *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1837–1845. doi:10.1016/S0013-4686(99)00403-X.
- [43] N. Epstein, Thinking about Heat Transfer Fouling: A  $5 \times 5$  Matrix, *Heat Transf. Eng.* 4 (1981) 43–56. doi:10.1080/01457638108939594.
- [44] M. Abdou, A. Carnegie, S.G. Mathews, K. Mccarthy, M. O’Keefe, B. Raghuraman, W. Wei, C. Xian, Finding Value in Formation Water, *Oilf. Rev. Spring* (2011) 24–35.
- [45] T.M.P. Frota, D.R. Silva, J.R. Aguiar, R.B. Anjos, I.K. V. Silva, Assessment of Scale Formation in the Column of an Oil and Natural Gas Producing Well: a Case Study, *Brazilian J. Pet. Gas.* 7 (2013) 15–29. doi:10.5419/bjpg2013-0002.
- [46] E. López-Sandoval, C. Vázquez-López, B.E. Zendejas-Leal, G. Ramos, E. San Martín-Martínez, N. Muñoz Aguirre, E. Reguera, Calcium carbonate scale inhibition using the “allotropic cell” device, *Desalination.* 217 (2007) 85–92. doi:10.1016/j.desal.2007.02.007.
- [47] M. Salman, H. Qabazard, M. Moshfeghian, Water scaling case studies in a Kuwaiti oil field, *J. Pet. Sci. Eng.* 55 (2007) 48–55. doi:10.1016/j.petrol.2006.04.020.
- [48] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, Calcium carbonate scale formation - Assessing the initial stages of precipitation and deposition, *J. Pet. Sci. Eng.* 46 (2005) 185–194. doi:10.1016/j.petrol.2004.12.004.
- [49] A. Turnbull, A Model of Crack Electrochemistry for Steels in the Active State Based on Mass Transport by Diffusion and Ion Migration, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1412. doi:10.1149/1.2124176.
- [50] T. Kobayashi, Effect of Environmental Factors on the Protective Potential of Steel, in:

- N.A. of C. Engineers (Ed.), Proc. 5th Int. Cong. Met. Corros., Tokyo, 1972: p. 629.
- [51] A. Neville, A.P. Morizot, Calcareous scales formed by cathodic protection - An assessment of characteristics and kinetics, *J. Cryst. Growth.* 243 (2002) 490–502. doi:10.1016/S0022-0248(02)01532-4.
- [52] W.H. Hartt, S.W. Smith, J.S. Luo, R.U. Lee, T.Y. Chen, Chemistry - Structure - Property Interrelationships for Calcareous Deposits as Stand Alone Coatings, *Off. Nav. Res. - Anu. Rep.* (1988) 1–21. doi:10.1177/002248717002100212.
- [53] Y. Zhang, R.A. Dawe, Influence of  $Mg^{2+}$  on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology, *Chem. Geol.* 163 (2000) 129–138.
- [54] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin, O. Gil, Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2206–2218. doi:10.1016/j.corsci.2010.02.047.
- [55] J.W. Morse, A. Mucci, F.J. Millero, The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35‰ salinity at 25°C and atmospheric pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44 (1980) 85–94. doi:10.1016/0016-7037(80)90178-7.
- [56] R.A. Berner, The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water, *Geochimica Cosmochim. Acta.* 39 (1975) 489–504.
- [57] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, B. Tribollet, Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 2833–2839. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.067.
- [58] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, Assessing the effect of on scale formation–bulk precipitation and surface deposition, *J. Cryst. Growth.* 275 (2005) e1341–e1347. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024804016616> (acessado em 4 de Abril de 2016).
- [59] A. Turnbull, D.H. Ferriss, Mathematical modelling of the electrochemistry in corrosion fatigue cracks in structural steel cathodically protected in sea water, *Corros. Sci.* 26 (1986)

- 601–628. doi:10.1016/0010-938X(86)90027-2.
- [60] Y.F. Cheng, *Stress Corrosion Cracking of Pipelines*, 2013. doi:10.1002/9781118537022.
- [61] V. Gentil, *Corrosão, Livros Tecnicos e Cientificos*, 2003. <https://books.google.com.br/books?id=5B6JPQAACAAJ>.
- [62] P. Sofronis, I.M. Robertson, Viable mechanisms of hydrogen embrittlement - A review, *AIP Conf. Proc.* 837 (2006) 64–70. doi:10.1063/1.2213060.
- [63] M.E. Stroe, *Hydrogen embrittlement of ferrous materials*, Tese Doutorado - Fac. Appl. Sci. - Univ. Libr. Bruxelles. (2006). doi:10.1016/j.corsci.2006.02.011.
- [64] A. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes*, *Tech. L'ingénieur*. (2000) 1–12.
- [65] J.O. Bockris, H. Mauser, The Kinetics of the Evolution and Dissolution of Hydrogen at Electrodes, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 475–488.
- [66] B.J. Berkowitz, H.H. Horowitz, The Role of H<sub>2</sub>S in the Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Steel, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 468–474. doi:10.1149/1.2123882.
- [67] R.A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metall.* 18 (1970) 147–157. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7.
- [68] G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, A quantitative analysis of hydrogen trapping, *Metall. Trans. A.* 9 (1978) 1571–1580. doi:10.1007/BF02661939.
- [69] M. Iino, Analysis of irreversible hydrogen trapping, *Acta Metall.* 30 (1982) 377–383. doi:10.1016/0001-6160(82)90217-6.
- [70] M. Iino, A more generalized analysis of hydrogen trapping, *Acta Metall.* 30 (1982) 367–375. doi:10.1016/0001-6160(82)90216-4.
- [71] A. McNabb, P.K. Foster, A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 227 (1963) 618–627. citeulike-article-id:4956272.
- [72] R.M. Schroeder, *Comportamento eletroquímico e susceptibilidade à corrosão sob tensão*

- do aço ABNT 1080 utilizado em armaduras de concreto protendido, Tese Doutorado - Univ. Fed. Do Rio Gd. Do Sul. (1999).
- [73] I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Hydrogen effects in metals, Proc. 3rd Int. Conf. Eff. Hydrog. Behav. Mater. (1981) 1059.
- [74] C.G. Interrante, G.M. Pressouyre, A.S. for Metals, U.S.N.B. of Standards, C.-L. (Firm), Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels: Proceedings of the First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Washington DC, November 1-5, 1982, ASM, 1982. <https://books.google.com.br/books?id=jTZHAQAAIAAJ>.
- [75] N. Narita, C.J. Altstetter, H.K. Birnbaum, Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels, Metall. Trans. A. 13 (1982) 1355–1365. doi:10.1007/BF02642872.
- [76] A.R. Troiano, R. Gibala, R.F. Hehemann, C.I.T.D.M.M. Science, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking: A Troiano Festschrift, Amer. Soc. for Metals, 1984. <https://books.google.com.br/books?id=5v57Px5mJvoC>.
- [77] C. Zapffe, C. Sims, Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel., Trans AIME. 145 (1941) 225–271.
- [78] M. Iino, Hydrogen-induced blister cracking of linepipe steel, Noyes Publ. Hydrog. Degrad. Ferr. Alloy. (1985) 737–776.
- [79] A. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, Fragilisation des aciers par l ' hydrogène : étude et prévention, Tech. L'ingénieur. (2000) 1–24.
- [80] J.W. Gibbs, The collected works of J.W. Gibbs, Longmans, Green and Co., 1928.
- [81] N.J. PETCH, P. STABLES, Delayed Fracture of Metals under Static Load, Nature. 169 (1952) 842–843. <http://dx.doi.org/10.1038/169842a0>.
- [82] N.J. Petch, The lowering of fracture-stress due to surface adsorption, Philos. Mag. 1 (1956) 331–337. doi:10.1080/14786435608238106.

- [83] R.A. Oriani, Hydrogen Embrittlement of steels, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 8 (1978) 327–357.
- [84] A.R. Troiano, The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behaviour of metals, *Trans. ASM.* 52 (1960) 54–80. [citeulike-article-id:2764571](#).
- [85] Y. Itsumi, D.E. Ellis, Electronic bonding characteristics of hydrogen in bcc iron: Part II. Grain boundaries, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 2214–2219. doi:10.1557/JMR.1996.0281.
- [86] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen – Dislocation Interactions, in: *Hydrog. Eff. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., 1994: pp. 13–34. doi:10.1002/9781118803363.ch2.
- [87] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”), *Metall. Trans.* 3 (1972) 441–455. doi:10.1007/BF02642048.
- [88] E. Sirois, H.K. Birnbaum, Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1377–1385. doi:10.1016/0956-7151(92)90438-K.
- [89] H. Ullmaier, The Influence of Helium on the Bulk Properties of Fusion Reactor, *Nucl. Fusion.* 24 (1984) 1039. <http://iopscience.iop.org/0029-5515/24/8/009>.
- [90] J. Ovejero-García, Hydrogen microprint technique in the study of hydrogen in steels, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 2623–2629. doi:10.1007/BF00556094.
- [91] K. Ichitani, S. Kuramoto, M. Kanno, Quantitative evaluation of detection efficiency of the hydrogen microprint technique applied to steel, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1227–1241. doi:10.1016/S0010-938X(02)00218-4.
- [92] D. Pérez Escobar, K. Verbeken, L. Duprez, M. Verhaege, Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. A.* 551 (2012) 50–58. doi:10.1016/j.msea.2012.04.078.
- [93] E. Abramov, D. Eliezer, Thermal Desorption Analysis (TDA): Application in Quantitative Study of Hydrogen Trapping and Release Behavior, in: *Hydrog. Eff. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., 1994: pp. 293–300. doi:10.1002/9781118803363.ch27.
- [94] M. Nagumo, Hydrogen related failure of steels – a new aspect, *Mater. Sci. Technol.* 20

- (2004) 940–950. doi:10.1179/026708304225019687.
- [95] M.A. V. Devanathan, Z. Stachurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proc. R. Soc. London.* (1962) 90–102.
- [96] Y.F. Cheng, Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1269–1276. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.07.018.
- [97] T. Wu, M. Yan, D. Zeng, J. Xu, C. Sun, C. Yu, W. Ke, Hydrogen permeation of X80 steel with superficial stress in the presence of sulfate-reducing bacteria, *Corros. Sci.* 91 (2015) 86–94. doi:10.1016/j.corsci.2014.11.005.
- [98] S.J. Kim, D.W. Yun, H.G. Jung, K.Y. Kim, Determination of Hydrogen Diffusion Parameters of Ferritic Steel from Electrochemical Permeation Measurement under Tensile Loads, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E173–E181. doi:10.1149/2.1021412jes.
- [99] G. Hinds, J. Zhao, A.J. Griffiths, A. Turnbull, Hydrogen diffusion in super 13% chromium martensitic stainless steel, *Corrosion.* 61 (2005) 348–354. doi:10.5006/1.3279887.
- [100] ISO, ISO 17081:2013 - Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique, (2013) 1–20.
- [101] ASTM, Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake , Permeation , and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, (2011) 1–10. doi:10.1520/G0148-97R11.
- [102] J.A. Donovan, Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation, *Metall. Trans. A.* 7 (1976) 1677–1683. doi:10.1007/BF02817885.
- [103] T. Zakroczymski, Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2261–2266. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.151.
- [104] H.J. Grabke, E. Riecke, Absorption And Diffusion Of Hydrogen In Steels, *Mater. Tehnol.*

- 34 (2000) 331–342.
- [105] J.B. Leblond, D. Dubois, A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels-II. Numerical study of permeation and determination of trapping parameters, *Acta Metall.* 31 (1983) 1471–1478. doi:10.1016/0001-6160(83)90143-8.
- [106] J.B. Leblond, D. Dubois, A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels-I. Derivation of diffusion equations from boltzmann-type transport equations, *Acta Metall.* 31 (1983) 1459–1469. doi:10.1016/0001-6160(83)90142-6.
- [107] J. McBreen, L. Nanis, W. Beck, A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes, (1966) 1218–1222.
- [108] NACE, NACE TM198: 2004 - Slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys ( CRAs ) for stress corrosion cracking in sour oilfield service., (1998) 1–20.
- [109] M.A. V. Devanathan, Z. Stachurski, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 619–623. doi:10.1149/1.2426195.
- [110] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jerome, E. Bollinger, The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1785–1796. doi:10.1016/0010-938X(95)00080-4.
- [111] P. Manolatos, C. Duret-Thual, J. Le Coze, M. Jerome, E. Bollinger, The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part II: Study of the influence of microstructure on hydrogen diffusion, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1785–1796. doi:10.1016/0010-938X(95)00080-4.
- [112] F. Vucko, A. Aoufi, D. Delafosse, F. Vucko, A. Aoufi, D. Delafosse, Palladium coating on quenched-tempered martensitic steel for hydrogen electrochemical permeation tests., HAL Res. Rep. # ENSMSE-SMS-2014-01. (2014).
- [113] P. Manolatos, M. Jerome, J. Galland, Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron, *Electrochim. Acta.* 40

- (1995) 867–871. doi:10.1016/0013-4686(94)00343-Y.
- [114] P. Manolatos, M. Jerome, A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 359–365. doi:10.1016/0013-4686(95)00379-7.
- [115] ASTM, ASTM D1141:93 (Reapproved 2003) - Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, *Am. Natl. Stand.* 98 (2003) 98–100. doi:10.1520/D1141-98R13.
- [116] R.B. Hutchings, D.H. Ferriss, A. Turnbull, Ratio of Specimen Thickness to Detection Area for Reliable Hydrogen Permeation Measurement, *Natl. Phys. Lab.* (1993) 1–7.
- [117] A. Traidia, A.M. El-Sherik, H. Attar, Recommended specimen dimensions and boundary conditions for measurement of hydrogen permeation in thick carbon steel plates, *Corrosion.* 71 (2015) 585–597. doi:10.5006/1327.
- [118] L.F.P. Dick, Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio críticas em um aço de alta dureza, Diss. Mestrado, Univ. Fed. Do Rio Gd. Do Sul. (1986).
- [119] G.M. Ugiansky, Stress Corrosion Cracking-the Slow Strain Rate Technique, American Society for Testing and Materials, 1979. <https://books.google.com.br/books?id=abXk2AlcNcwC>.
- [120] W.D. Callister, *Materials Science And Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, 2007. <https://books.google.com.br/books?id=cEmvx57kWRIC>.
- [121] K. Kiuchi, R.B. McLellan, The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron, *Acta Metall.* 31 (1983) 961–984. doi:10.1016/0001-6160(83)90192-X.
- [122] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, L. Lazzari, Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 2531–2543. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.059.
- [123] J.O. Bockris, E.C. Potter, The mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 169. doi:10.1149/1.2779692.
- [124] R.N. Iyer, Analysis of Hydrogen Evolution and Entry into Metals for the Discharge-

- Recombination Process, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2463. doi:10.1149/1.2097429.
- [125] W.H. Hartt, Discussion: Does Calcareous Scale Formation on Cathodically Protected Steel Affect Hydrogen Uptake?, *Corrosion*. 62 (2006) 947–949. doi:10.5006/1.3278232.
- [126] M. Bonis, J.L. Crolet, Practical aspects of the influence of in situ pH on H<sub>2</sub>S-induced cracking, *Corros. Sci.* 27 (1987) 1059–1070. doi:10.1016/0010-938X(87)90098-9.
- [127] Z.A. Foroulis, Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution, *Mater. Corros. Und Korrosion*. 31 (1980) 463–470. doi:10.1002/maco.19800310606.
- [128] S. Pillot, L. Coudreuse, Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining BT - Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, in: *Woodhead Publ. Ser. Met. Surf. Eng.*, Woodhead Publishing, 2012: pp. 51–93. doi:http://dx.doi.org/10.1533/9780857093899.1.51.
- [129] Y.F. Cheng, Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 2661–2667. doi:10.1016/j.electacta.2006.09.024.
- [130] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli, V. Grassi, SCC inhibition of a C-steel in acidic 5% NaCl solutions in the presence of thiosulphate, *Corros. Sci.* 42 (2000) 505–515. doi:10.1016/S0010-938X(99)00104-3.
- [131] B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones, Effects of Hydrogen on Materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference (2008) 46-53.