

### 3. CORROSÃO

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação degradante do meio corrosivo, mantendo as propriedades mecânicas e as características de fabricação<sup>[31]</sup>. Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, que, geralmente, se passam na superfície de contato entre o metal e o meio corrosivo. Considerando-se como oxidação todas as reações químicas que consistem na cessão ou recepção de elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância ou oxidante, existente no meio corrosivo<sup>[32]</sup>.

Nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, O<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como ligas ferrosas e não ferrosas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos ou concretos<sup>[31]</sup>. A ênfase deste trabalho será sobre a corrosão do aço da classe API grau X-80.

#### 3.1. FORMAS DE CORROSÃO

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída (Figura 11), sendo as principais a corrosão uniforme, corrosão por placas, corrosão alveolar, corrosão por pites, corrosão intergranular ou intercrystalina, corrosão transgranular ou transcrystalina, empolamento pelo hidrogênio, entre outras.

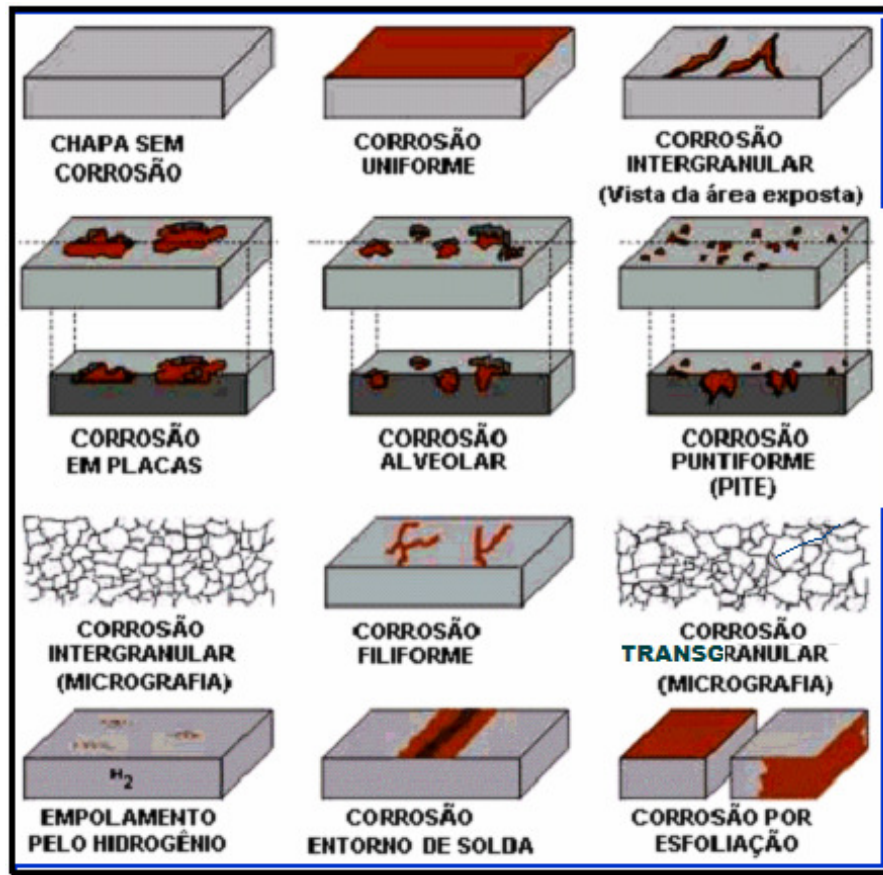


Figura 11. Esquema das formas de corrosão pela aparência da superfície mais comuns [31].

Diferentes fatores podem ser utilizados para se realizar uma classificação; são eles [32, 33]:

- ✚ As Causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização por hidrogênio, microbiológica, entre outras.
- ✚ Os Fatores mecânicos: corrosão sob tensão, corrosão sob fadiga, corrosão por atrito, corrosão associada à erosão.
- ✚ O Meio corrosivo: corrosão atmosférica, corrosão pelo solo, corrosão induzida por microorganismos, pela água do mar, por sais fundidos.

### 3.2. CORROSÃO SOB TENSÃO (CST)

Os materiais da maioria das tubulações de transporte de petróleo e gás, enterradas ou submersas, como os aços de alta resistência e baixa liga, por exemplo, ficam sujeitos a sofrer degradação e fratura por corrosão, devido ao ambiente corrosivo. O tipo de corrosão mais freqüente que ocorre neste tipo de tubulação é corrosão localizada ou corrosão por pites e, dependendo das condições operacionais, esta pode ser agravada pela ação das tensões que podem gerar corrosão sob tensão.

A corrosão sob tensão ocorre quando um material, submetido a tensões de tração (aplicadas ou residuais), é colocado em contato com um meio corrosivo específico. Gentil <sup>[32]</sup> define a corrosão sob tensão como a fratura de certos materiais, quando tensionados em certos ambientes, sob condições tais que nem a sollicitação mecânica nem a corrosão ambiente isoladamente conduziriam a fratura.

Na CST temos a ação de tensões de tração e meio corrosivo agressivo agindo mutuamente, ocasionando um processo destrutivo por trincamento em um curto espaço de tempo, sem que haja deterioração substancial do metal de base <sup>[34]</sup>. Durante a CST, as trincas são geradas na superfície, propagando-se na direção perpendicular à direção do esforço, ao longo da microestrutura, de forma transgranular (através dos grãos) e/ou intergranular (ao longo dos contornos de grãos). Algumas vezes estes dois modos de propagação coexistem na mesma trinca, ou uma trinca pode iniciar de um modo e propagar-se de outro <sup>[35]</sup>. As condições metalúrgicas do material, como dureza, deformação, fases presentes, são fatores freqüentemente decisivos <sup>[36]</sup>.

Segundo Gerhardus Koch <sup>[37]</sup>, a corrosão sob tensão é um processo dependente do tempo, no qual um material metalurgicamente susceptível prematuramente fratura, devido a uma interação sinérgica de um ambiente corrosivo e um esforço de tensão aplicado continuamente na superfície do material (Figura 12).



Figura 12. Condições para corrosão sob tensão <sup>[37]</sup>.

### 3.2.1. Características da corrosão sob tensão

Segundo Staehle <sup>[38]</sup>, Brown <sup>[39,40]</sup> e Parkins <sup>[41]</sup> as características mais importantes da corrosão sob tensão são as seguintes:

- Pode ocorrer a tensões menores que as requeridas para tensões de ruptura.
- Requerem-se somente tensões de tração para produzir este tipo de fratura.
- A morfologia da fratura a nível macro é geralmente frágil tanto para materiais dúcteis como para materiais frágeis.
- Mesmo que o aspecto da fratura aparente ser frágil macroscopicamente, a nível microscópico, os processos de fratura com carga constante, em meios agressivos, envolvem plasticidade localizada e segue padrões diferentes da mecânica da fratura frágil, devendo ser a fratura em padrões intergranular ou transgranular, dependendo do meio, composição da liga, nível de tensão, ou variáveis de processo.
- Parece existir um limiar de tensões ou de tenacidade a fratura ( $K_{ISCC}$ ), pelo menos em alguns sistemas, abaixo do qual não são desenvolvidos os fenômenos de corrosão.
- Acredita-se que ocorre escoamento plástico localizado.
- A fratura ocorre no eixo perpendicular ao eixo de tensão, isto é, uma fratura em “módulo aberto” (como a abertura de um livro). A propagação da fratura pode ser simples ou ramificada.

- Existe uma grande gama de susceptibilidade entre variações de ligas em meios agressivos. Os metais puros em geral não são susceptíveis aos fenômenos de corrosão sob tensão.
- Em CST somente uma pequena parte de espécies químicas causam problemas de fraturas em determinadas ligas. Os espécimes químicos agressivos não precisam estar presentes em altas concentrações e altas temperaturas.
- A CST aparenta ocorrer somente quando certas condições eletroquímicas estão disponíveis.

### 3.2.2. Mecanismos de Corrosão Sob Tensão

O mecanismo de corrosão sob tensão se enquadra dentro da categoria Environmentally Induced Cracking <sup>[42]</sup>. Não obstante, o envolvimento de três disciplinas: metalurgia, mecânica e química não se conseguiu ainda elucidar, mesmo que qualitativamente, o mecanismo exato da corrosão sob tensão <sup>[36]</sup>, portanto não existe um mecanismo geral ou único para explicar o fenômeno, cada par material-meio específico apresenta sua particularidade. Na figura 13 se apresenta de forma esquemática o processo de CST e os possíveis mecanismos que podem atuar.

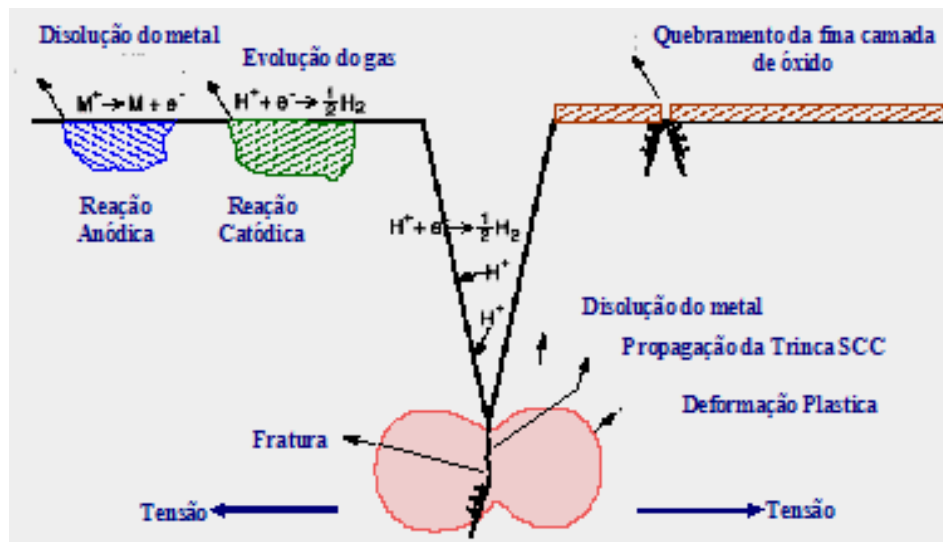


Figura 13. Esquema generalista do processo de Corrosão sob Tensão <sup>[31]</sup>.

Os mecanismos propostos para explicar os diversos casos podem ser agrupados em anódicos e catódicos, conforme a causa principal da propagação

seja a dissolução do material na ponta da trinca ou a fratura associada á presença de hidrogênio atômico na estrutura cristalina (fragilização pelo hidrogênio) [31, 35].

Vários mecanismos de corrosão sob tensão foram propostos por diferentes pesquisadores como Galvele, Zapffe, Orowan,. Nos diversos casos de corrosão sob tensão são utilizados simultaneamente dois ou mais modelos, para explicar o fenômeno. Alguns dos principais mecanismos são [35, 36].

*a. Corrosão sob Tensão em caminho ativo ou por dissolução anódica.*

A corrosão sob tensão em caminho ativo é também chamada de corrosão sob tensão por dissolução anódica, uma vez que o passo controlador é a dissolução do metal durante a iniciação e propagação da trinca. O mecanismo propõe que a tensão aplicada tem a função de romper o filme superficial, principalmente em pontos mais susceptíveis da microestrutura heterogênea do metal. O metal exposto sofreria ataque do meio agressivo, que provocaria a dissolução de componentes da liga, através de caminhos preferenciais, fazendo evoluir rapidamente a propagação da trinca. A propagação ocorre pela deformação plástica na ponta da trinca devido à chegada a superfície de discordâncias. O mecanismo de ruptura do filme passivo é atribuído principalmente à corrosão sob tensão intergranular.

*b. Corrosão sob Tensão pela formação de túneis de corrosão*

Neste mecanismo a ruptura da película passiva é dada porque degraus de deslizamento emergem para a superfície, formando-se pequenos pites, que são desenvolvidos numa fina rede de túneis que é quebrada por fratura dúctil. Os pites formados podem ter a forma de fendas, com largura da ordem de dimensões atômicas, como consequência das tensões de tração atuantes.

*c. Corrosão sob Tensão por Adsorção*

A adsorção das espécies químicas presentes no meio, na superfície do material na ponta da trinca, promove uma diminuição da resistência da

ligação interatômica, facilitando a propagação da fratura por corrosão sob tensão.

*d. Corrosão sob Tensão por fragilização pelo hidrogênio*

Este mecanismo prevê que a fragilização ocorre quando existem átomos de hidrogênio em solução sólida, isto é H está presente na estrutura cristalina do material. O hidrogênio na sua forma atômica (H) é absorvido na interface metal/solução e, devido a seu pequeno volume atômico. Uma fração desse hidrogênio se difunde intersticialmente com facilidade no metal, enquanto o restante (porção maior) se combina e evolui como hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>). Para que isso aconteça, algumas fontes de hidrogênio devem estar presentes para possibilitar a formação de hidrogênio atômico na interface. Uma das fontes de H é a reação catódica de redução dos íons de hidrogênio, que ocorre em meios desaerados.

Os átomos de hidrogênio tendem a se difundir para locais de maior concentração de tensões, como a ponta da trinca, interagindo com o material de maneira ainda discutível. A fragilização pelo hidrogênio ocorre, por exemplo, em aços de alta resistência na presença de H<sub>2</sub>S e de cloretos. A fragilização pelo Hidrogênio é um tema muito amplo que será discutido mais adiante.

### **3.2.3. Seqüência do processo de Corrosão sob tensão**

Segundo Meisozo e Martinez <sup>[44]</sup> a seqüência de processos que se apresentam na corrosão sob tensão está representada na figura 14. Na primeira etapa forma-se um ponto de ataque (forma de corrosão localizada, nem sempre visível, se a camada de produtos de corrosão não é eliminada). A presença da zona de corrosão da origem ao desenvolvimento de dois fenômenos: 1) Uma concentração de tensões e 2) Mudança química na solução (pH, concentração de anions, entre outras). Os dois fenômenos favorecem a progressão da trinca. Na segunda etapa observa-se um crescimento da trinca com o tempo em condições de

carga constante, finalmente a trinca atinge o tamanho crítico que correspondente ao  $K_{IC}$  do material, com o qual ocorre a fratura catastrófica da peça.

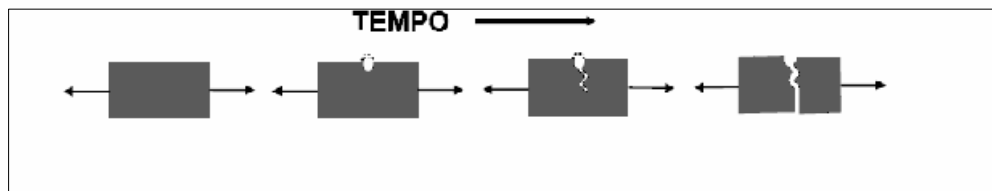


Figura 14. Esquema da seqüência dos fenômenos típicos da CST<sup>[44]</sup>.

A corrosão sobre tensão envolve duas etapas: A nucleação da trinca e a propagação da trinca<sup>[32, 36, 38, 41, 44, 45]</sup>.

Para que a trinca se inicie na superfície, é preciso que haja ambiente corrosivo em contato com a superfície do aço e que exista algum defeito no recobrimento, pintura ou sistema de proteção. A nucleação se caracteriza por um tempo de indução. Essa nucleação tem sido associada à formação de pites, frestas ou qualquer dano físico na superfície do metal, que possam romper as camadas protetoras, expondo regiões ativas do material ao ataque do meio.

A propagação da trinca pode ser intergranular (também chamada de intercrystalina) ou intragranular (também chamada de transgranular). A progressão da trinca se dá pela deformação plástica na base da trinca, associada ao constante aumento de concentração de tensões, pois a base da trinca é uma região tensionada e encruada que age como área anódica, em relação ao restante de material, logo a presença de um eletrólito no interior da trinca provoca corrosão e acelera a progressão da mesma.

Parkins et al<sup>[41]</sup> apresentam um diagrama que relaciona as etapas de nucleação e crescimento da trinca com o tempo e a velocidade de trincamento (figura 15). Segundo Parkins, uma vez que as condições para CST estejam estabelecidas a iniciação e crescimento das trincas será diferente, dependendo do pH da solução. Em soluções com alto pH, os contornos de grão expostos podem sofrer dissolução, ainda que esta não atinja uma grande penetração antes que uma



camada formada e crescida interrompa o ataque. Se tensões de magnitude apropriada estão presentes, o ataque reiniciará.

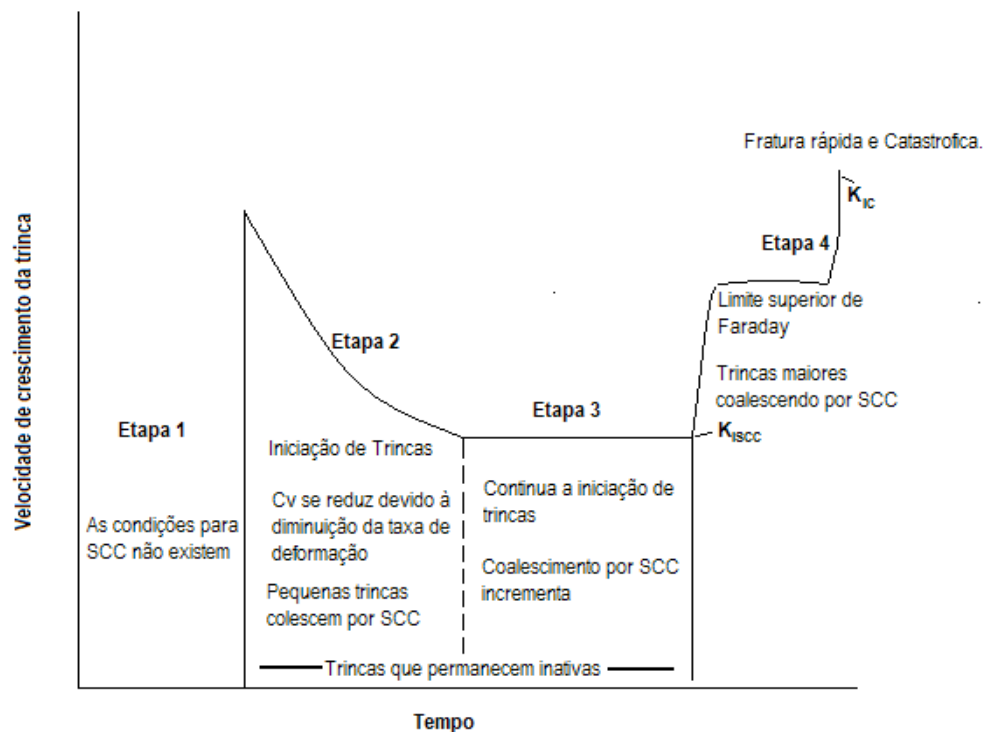


Figura 15. Etapas da corrosão sob tensão<sup>[41]</sup>.

A velocidade de trincamento ou ataque inicial está descrita pela equação 1. Foi observado em ensaios de polarização laboratoriais, que, a velocidades apropriadas de deformação a trinca continuará crescendo nesta mesma taxa. Mesmo a taxas de tensão ou deformação similares às de operação de dutos, as trincas não crescem continuamente e a média de velocidade de crescimento será menor que a calculada pela equação 1.

$$C_v = \left( \frac{I_a \times M}{Z \times F \times d} \right) \quad (1)$$

$C_v$  = Velocidade de trincamento máxima

$I_a$  = Densidade de corrente anódica

$Z$  = Valência da espécie solubilizada

$M$  = Peso atômico

$d$  = Densidade do metal

$F$  = Constante de Faraday

### 3.2.4. Fatores que Influenciam a Corrosão Sob Tensão

As falhas em corrosão sob tensão não ocorrem por um mecanismo simples, e sim pela combinação de diversos mecanismos dependentes do ambiente, da tensão no metal e da microestrutura do metal envolvido. O mecanismo dominante do processo pode mudar, tanto com o comprimento da trinca ou pelas condições de frestas desenvolvidas ao lado da trinca (como por exemplo, as condições dadas em um pite, as quais produziriam que a solução corrosiva na trinca chegue a ser ácida e permita que o hidrogênio atômico seja carregado dentro do material) <sup>[45]</sup>.

Segundo Gentil <sup>[32]</sup>, o tempo para ocorrer corrosão sob tensão em dado material metálico depende:

- Da **Tensão**: quanto mais alta, menor o tempo para ocorrer fratura, portanto a presença de regiões de concentração de tensões, como pites e entalhes, podem reduzir o tempo de fratura.
- Da **Concentração ou natureza do meio corrosivo**: soluções aquosas contendo Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, entre outras.
- Da **Temperatura**: Juntas soldadas de Aço C sob tensão em soluções concentradas de hidróxido de sódio e aquecidas, podem gerar CST.
- Da **Estrutura e composição do material**: geralmente o material com grãos menores é mais resistente a corrosão sob tensão do que o mesmo material com grãos maiores.

Lu B. T., Luo J. L <sup>[46]</sup> relatam que o comportamento a CST é fortemente influenciado pelas características metalúrgicas quanto como pelas propriedades mecânicas e condições superficiais e ambientais. Deste modo, considera-se que os fatores que influenciam a corrosão sob tensão podem ser classificados da seguinte forma:

- Fatores mecânicos
- Fatores metalúrgicos
- Fatores ambientais

### 3.2.4.1. Fatores mecânicos

A presença de uma tensão de tração constante é necessária para iniciar o processo de CST no metal e o crescimento da trinca. Com tensões compressivas a trinca não se propaga. Tensões flutuantes podem causar corrosão fadiga, onde as trincas se propagam longitudinalmente por mecanismo de ação assistida por corrosão.

Uma tubulação em serviço está sujeita a dois tipos de tensões, uma tensão longitudinal e uma tensão circunferencial, devido à pressão interna de operação [45]. Na corrosão sob tensão as solicitações mecânicas que podem contribuir são estáticas e tensões residuais provenientes de operações de conformação da chapa em tubo, do processo posterior de soldagem e deformações a frio como dobramento ou curvamento. As tensões aplicadas são, decorrentes de condições operacionais como pressurização de equipamentos, neste caso o material fratura no ponto indicado na figura 16, sob uma tensão nominal dentro da zona elástica caracterizada pela parte reta na figura [32].

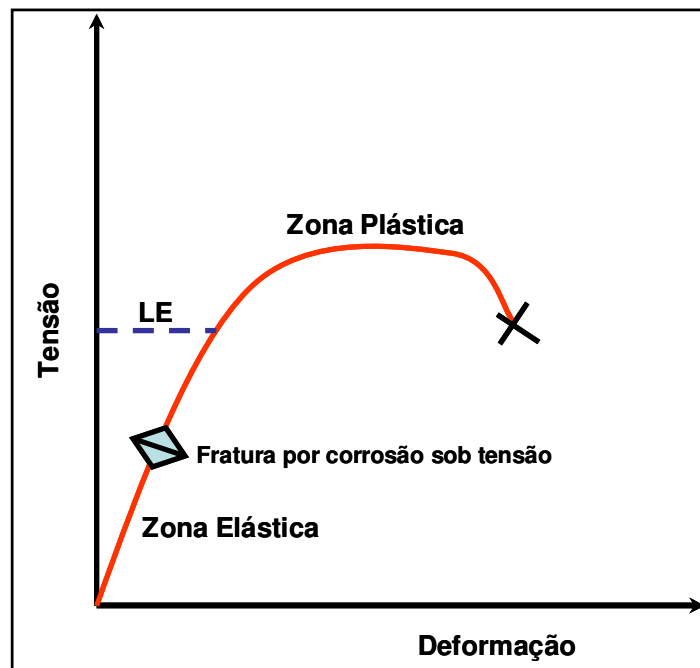


Figura 16. Curva típica tensão versus deformação [32].

Lu e Luo <sup>[46]</sup> relatam que o tempo para iniciação de trinca aumenta com a redução do nível de tensão local. Ensaio laboratoriais de baixa taxa de deformação mostraram que a velocidade de crescimento da trinca em tubulações de aço foi quase sempre independente da velocidade de deformação quando esta permanecia abaixo de uma taxa de deformação de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.2.4.2. Fatores Metalúrgicos

Numerosos estudos feitos para melhorar a resistência à CST mostram que modificações microestruturais têm um forte efeito não apenas nas propriedades mecânicas, mas também de resistência à corrosão. Por exemplo, uma microestrutura completamente martensítica, produzida por tratamentos térmicos de recozimento e têmpera onde ocorre uma alta porcentagem de martensita, resulta em uma máxima resistência à CST <sup>[47]</sup>.

Lu e Lou <sup>[46]</sup> afirmaram que estruturas com grãos finos possuem melhor resistência à CST e ao escoamento, como por exemplo, aços ferríticos-bainíticos possuem melhor combinação de resistência à CST e resistência ao escoamento que os aços de estrutura ferrítica-perlítica, como pode ser observado na figura 17. Então o aumento na fração volumétrica de perlita na microestrutura tem um efeito negativo nos aços com estrutura ferrítica-perlítica.

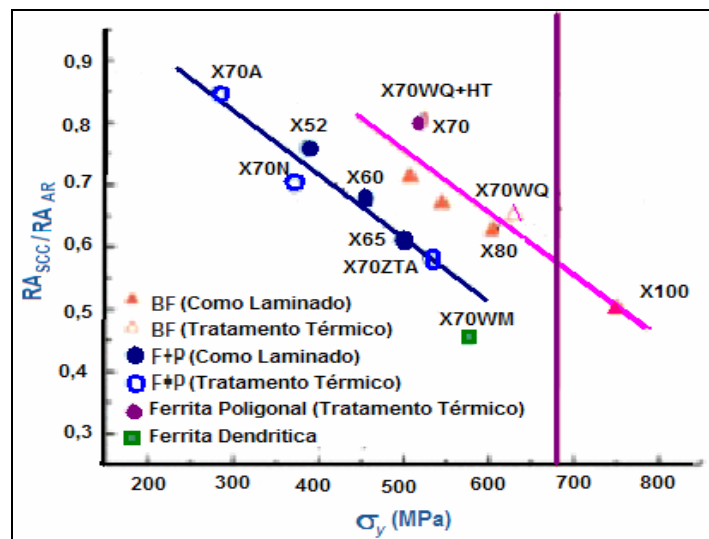


Figura 17. Correlação entre a resistência à CST e a resistência a escoamento de aços microligados <sup>[46]</sup>.

A adição de Nb aos aços é efetiva para o refinamento da microestrutura, novos tratamentos térmicos tais como aquecimento induzido ou resfriamento acelerado depois do laminado têm sido aplicados para produzir grãos ultrafinos e melhorar a resistência à CST <sup>[1]</sup>.

Aços fabricados por processamentos de laminação mais antigos, geralmente pertencem a graus de resistência mais baixa como o X52, X60, X65 e X70 possuem principalmente estruturas ferrítica-perlítica. Aços de resistência mais alta como o X80, produzido por laminação controlada com resfriamento acelerado, possuem principalmente estruturas ferrítica-bainíticas. Estudos feitos no Instituto de aço e ferro do Japão (ISJI) <sup>[30, 41]</sup>, para a faixa de graus desde X52 até aços de resistência mais alta, como o X80, todos eles fabricados por processamentos termomecânicos controlados, ou recozimento e têmpera, demonstraram que estruturas bainíticas de grão fino são mais resistentes a CST intergranular que aços com estruturas ferrítica-perlítica.

Vários autores <sup>[1,2, 3, 5, 41]</sup>, relatam que a resistência à CST diminui com o aumento da tensão limite de escoamento, sendo, portanto esta correlação microestruturalmente dependente <sup>[46]</sup>. Masakatsu et. al. <sup>[1]</sup>, pesquisaram o aço ARBL grau 125 Ksi, onde para melhorar a resistência a corrosão em ambientes ácidos, foi promovida uma redução da densidade de discordâncias e o controle da morfologia dos carbeto. Aços com conteúdos de Vanádio (V) revelaram menor densidade de discordâncias que os aços livres de V. Os aços com teores de V foram revenidos a temperaturas mais altas que aqueles livres de V. Temperaturas de revenido mais altas melhoraram a resistência a corrosão como consequência de uma distribuição uniforme e esferoidização dos carbeto formados, e a diminuição da densidade de discordâncias. A tabela 3 sumariza os resultados obtidos.

Tabela 3. Efeito da morfologia dos carbeto no comportamento a CST.

Aço	Composição Química	Carbeto	Média da Largura	Resistência a Corrosão
A	1 Cr -0.7 Mo	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (lenticular)	Grande (1 µm)	Baixa
B	1 Cr - 0.7 Mo -0.1 V	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>3</sub> C (esferoidal), MC	Pequena (<200 nm)	Baixa
C	0.5 Cr - 0.7 Mo	M <sub>3</sub> C (lenticular)	Grande (>200 nm)	Baixa
D	0.5 Cr - 0.7 Mo - 0.1 V	M <sub>3</sub> C (esferoidal), MC	Pequena (20 nm)	Alta

A dureza dos aços comumente determina a utilização destes para ambientes ácidos [2, 47, 48], segundo a Norma NACE MR0175 [43] para aplicações industriais típicas, os aços com dureza Rockwell acima de HRC 22 (248 Hv, equivalente a uma resistência ao escoamento de 550 MPa.) são considerados possuir elevada susceptibilidade à CST, a qual se pode manifestar na forma de trincas intergranulares ou transgranulares que se propagam perpendicularmente à linha central do carregamento.

Para juntas soldadas, a norma NACE MR0175<sup>[43]</sup> e sua equivalente Norueguesa DNV-OS-F101<sup>[49]</sup>, especificam limites de dureza tanto no metal de solda como na ZTA de 250 HV10 na superfície (interna) exposta a condições ácidas e 275 HV10 na superfície (externa) não exposta a estas condições. Tratamentos térmicos pós-soldagem tem um duplo efeito em reduzir a susceptibilidade à CST, eles reduzem as tensões residuais além de reverter fases duras, tanto no metal de solda como na ZTA<sup>[50]</sup>.

Hutchens<sup>[50]</sup>, comenta que componentes que tenham sido submetidos a tratamentos térmicos para alívio de tensões correm menor risco de sofrer CST que aqueles na condição de como soldados ou trabalhados a frio. CST pode ocorrer mais facilmente em microestruturas duras, como as não revenidas (ou parcialmente revenidas) martensita e bainita. As zonas termicamente afetadas (ZTA) das juntas soldadas também são susceptíveis.

Os processos de soldagem possuem ciclos térmicos que degradam a resistência dos aços ferrítico-bainíticos quando produtos de transformação são microestruturas frágeis<sup>[41]</sup>. Beavers<sup>[51]</sup> encontrou que a CST ocorre preferencialmente em regiões próximas ao cordão de solda das tubulações para os dutos estudados, e a dureza nestas zonas era ligeiramente mais alta que nas zonas onde não foi detectada CST. Portanto, parece haver uma relação linear inversa entre a dureza e a resistência à CST.

Omweg et al<sup>[48]</sup> realizaram um estudo em aços API X70 e X80 onde simularam juntas circunferenciais soldando 2 chapas pelo processo de eletrodo consumível com proteção gasosa ativa (GMAW). Em geral as juntas soldadas do

aço X70 apresentaram um aumento na susceptibilidade à CST com o aumento da dureza. As falhas ocorridas foram atribuídas à presença de zonas de maior dureza, inclusões na solda ou CST na interface da região reaquecida de granulação grosseira/região central de segregação. As juntas soldadas do aço X80 aumentaram a resistência à CST, com o aumento da dureza, especialmente quando tensões de tração aplicadas equivalentes a 100% de SMSY do metal base. O nível de tensão aplicada é o fator dominante na susceptibilidade à CST nestes casos. O fato da susceptibilidade à CST aumentar com durezas menores nas mesmas condições de tensão e teor de H<sub>2</sub>S, sugere que o amolecimento localizado nas regiões intercrítica e subcrítica da ZTA poderia ter um importante papel na susceptibilidade à CST nas juntas de aço X80.

Albarran <sup>[52]</sup> sugere, que os graus X60 a X80 são propensos a sofrer fissuração induzida pelo Hidrogênio (HIC) em ausência de tensões externas. Embora a resistência à CST seja fortemente influenciada pelos fatores metalúrgicos que incluem inclusões, precipitados de segunda fase, contornos de grão, segregação e bandas de dureza produzidas durante a laminação controlada.

Lu <sup>[33]</sup> e Bulger <sup>[53]</sup> utilizaram a técnica de Resistência a Polarização linear, para avaliar a influência da microestrutura na resistência à CST de aços ARBL, Lu encontrou uma relação inversamente proporcional entre a dureza e a resistência à polarização (figura 18), e diretamente proporcional entre a resistência à polarização e resistência à CST (figura 19).

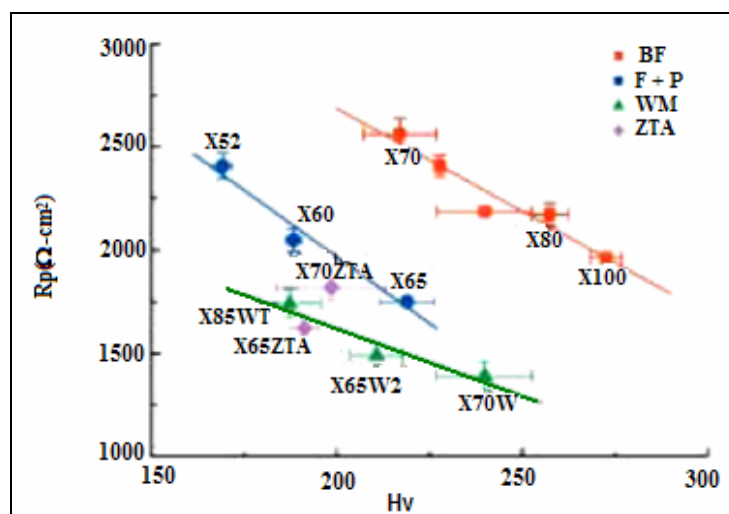


Figura 18. Correlação entre a resistência a polarização e dureza <sup>[33]</sup>.

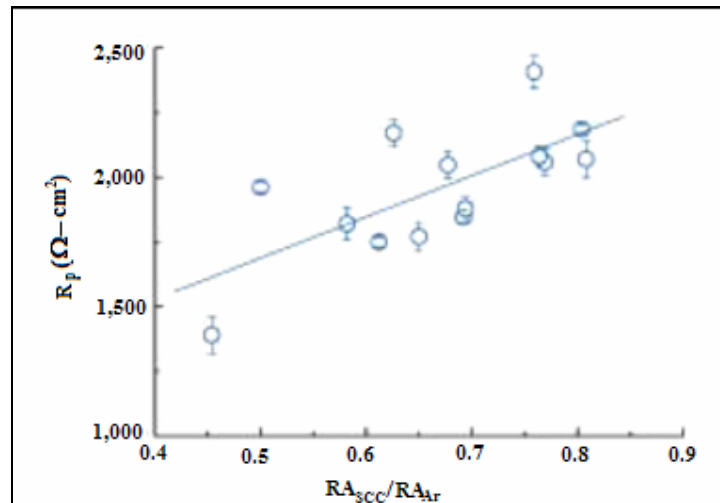


Figura 19. Correlação entre a resistência a polarização e resistência à CST <sup>[33]</sup>.

Nos aços grau X52, X65 e X70, a microestrutura ferrítica-perlítica é predominante. No entanto, devido às diferenças na composição química, elementos de liga e processamento, estes podem apresentar diferenças em termos microestruturais, por exemplo, a adição de vanádio impede a formação de perlita, mas não de ferrita e seu comportamento se reflete na microestrutura do metal de solda, sendo mais susceptíveis a sofrer fragilização aços com estrutura perlítica <sup>[20]</sup>.

### 3.2.4.3. Fatores Ambientais

Os dutos que transportam óleo e gás sujeitos a CST são aqueles que por diferentes motivos entram em contato com a fase aquosa, a identificação desses trechos de dutos, como a determinação da severidade do ambiente é muito importante para a prevenção de falhas. O pH e os íons presentes na fase líquida determinarão a corrosividade do ambiente.

#### 3.2.4.3.1. pH

O pH da fase aquosa é fortemente governado pelo conteúdo de  $\text{CO}_2$  do gás, e a susceptibilidade à trincamento é altamente dependente do pH, portanto o conhecimento do conteúdo de  $\text{CO}_2$  é muito importante. De outro lado, os ambientes corrosivos encontrados nos reservatórios de óleo e gás, onde



geralmente contém  $H_2S$ , mesmo com relativos baixos níveis (10-100 ppm), podem atingir pressões parciais elevadas, devido á magnitude das pressões do reservatório <sup>[3]</sup>.

Reconheceu-se, há mais de 10 anos, que entre as variáveis críticas que definem a severidade de um ambiente ácido estão o pH “in situ” da fase aquosa e a pressão parcial de  $H_2S$  na fase gasosa. Esta severidade pode ser representada pelo diagrama de Domínio ( $P_{H_2S}$  – pH), o qual define 4 regiões de diferente severidade, de acordo com a figura 20 <sup>[43]</sup>.

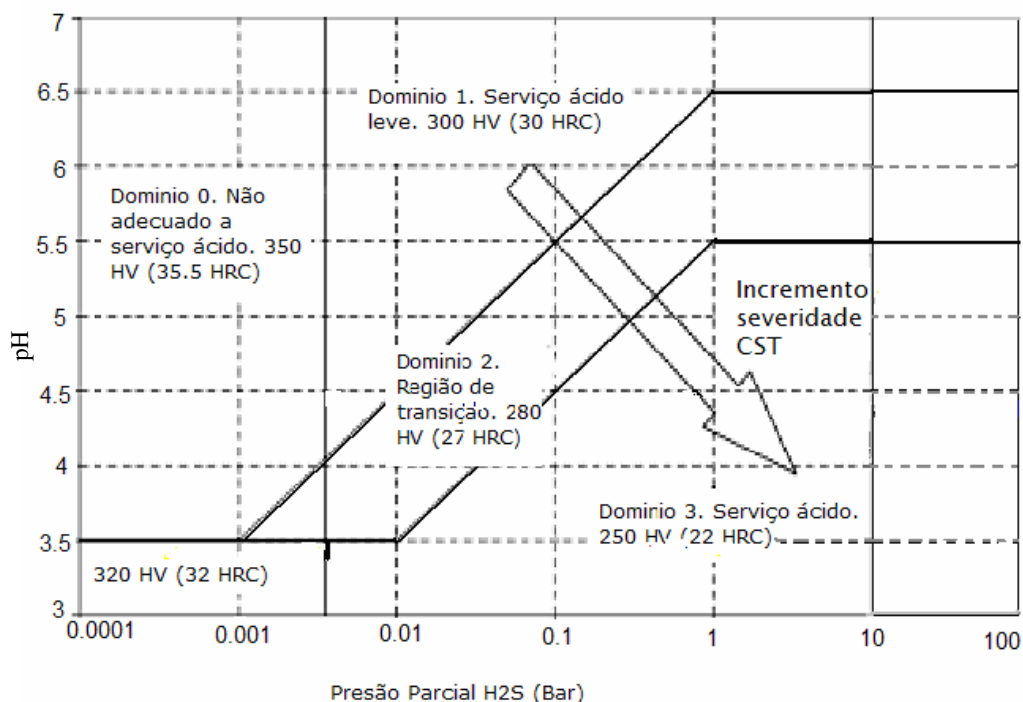


Figura 20. Regiões de domínio em função da pressão de  $H_2S$  e pH do meio <sup>[43]</sup>.

Na figura 20, a região de domínio 0 corresponde ao limite para serviço ácido, as regiões 1, 2 e 3 definem domínios de incrementos de severidade separados por diagonais. As diagonais da figura 20, indicam que queda de uma unidade no pH, é equivalente em termos de severidade a um aumento da ordem de uma dezena de vezes na pressão de  $H_2S$ . A severidade aumenta da região 1 para a 3, passando por uma região 2 de transição <sup>[54]</sup>.

O pH da solução tem efeito significativo sobre a susceptibilidade à CST em ambientes contendo  $H_2S$ . Hudgins et al <sup>[55]</sup> mostraram que o tempo de falha de corpos de prova entalhados ou não, decresce com a redução do pH. O decréscimo do tempo de falha com a redução do pH pode ser explicado com base na redução do tempo de nucleação da trinca, no aumento da velocidade de crescimento das trincas ou com ambos os efeitos combinados.

Miglin e colaboradores <sup>[3]</sup> fizeram um estudo onde testaram dois meios corrosivos diferentes, variando pH e pressão. Utilizaram meio NACE com pH inicial de 2,7 saturado com um bar de  $H_2S$  e outro chamado de adequação ao uso com pH inicial de 3,74 também saturado com  $H_2S$ . Foram testadas também duas misturas gasosas: uma com 0,069 bar de  $P_{H_2S}$ , 0,93 bar de  $P_{CO_2}$  e a outra com 0,2 bar de  $P_{H_2S}$  e 0,8 bar de  $P_{CO_2}$ . Os autores observaram para ambientes menos severos (0,069 e 0,2 bar de  $P_{H_2S}$ , com pH=3,74), maior resistência à CST em aços com microestruturas diferentes.

Parkins <sup>[41]</sup> faz uma comparação das características de duas formas de CST externa em dutos, a mais comum delas envolve o trincamento intergranular (figura 21) devido à presença de solução relativamente concentrada de carbonato-bicarbonato, a outra envolve trincamento transgranular (figura 22) gerado por um processo de dissolução, em solução de pH mais baixo. O trincamento intergranular é referido às vezes a CST com altos valores de pH, os quais estão associados a soluções concentradas de bicarbonato ou carbonatos-bicarbonatos com pH aproximadamente igual a 9. O trincamento transgranular é referido como CST a baixos valores de pH ou quase-neutros, associado geralmente a água freática diluída com pH em torno de 6,5 contendo dióxido de carbono.



Figura 21. CST Intergranular <sup>[41]</sup>

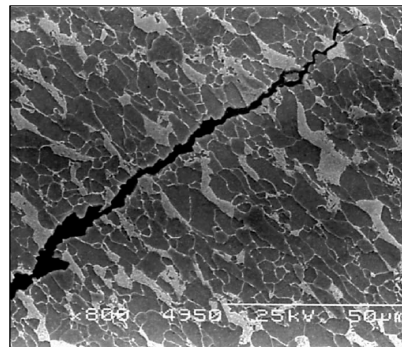


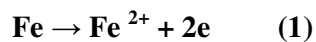
Figura 22. Transgranular. <sup>[41]</sup>

### 3.2.4.3.2. Íons presentes no meio Aquoso

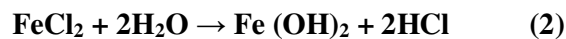
A ocorrência de CST normalmente está associada a meios contendo cloretos. O íon cloreto é suprido por diversas fontes, como: água do mar, atmosfera marinha, águas de rios, contaminantes solúveis de isolamentos térmicos, HCl e outros contaminantes contendo cloro.

A adsorção do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) na superfície do material ou na película protetora, e conseqüente nucleação de uma trinca por pite, funciona como um ânodo, para uma grande área catódica, gerando alta densidade de corrente elétrica na ponta da trinca. O processo corrosivo, através da hidrólise de íons metálicos, causa decréscimo de pH, impedindo a passivação da película e acelerando o ataque corrosivo <sup>[32]</sup>.

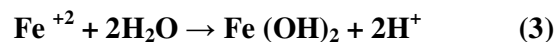
Em meio aquoso o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), possui ação catalítica, que pode ser explicado no interior do pite pelas seguintes reações químicas: Área anódica, dentro do pite:



Num primeiro instante após o íon cloreto romper a camada de óxido formada o  $\text{Cl}^-$  migra para o interior do pite devido ao excesso de cargas positivas (reação 1), levando a um aumento da concentração de  $\text{FeCl}_2$ , o qual sofre novamente hidrólise formando o HCl (reação 2):



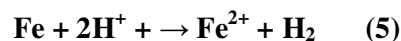
ou hidrólise de íons  $\text{Fe}^{2+}$ :



O processo corrosivo é acelerado pela presença de íons  $\text{H}^+$  (reação 3), ocasionando decréscimo de pH e ataque por HCl:



ou



Formando novamente  $\text{FeCl}_2$  (reação 4), que sofrerá nova hidrólise, mantendo o processo de corrosão <sup>[36]</sup>.

Aços de alta resistência mecânica são sujeitos a fratura em uma variedade de ambientes, principalmente aqueles contendo cloretos <sup>[32]</sup>. O oxigênio dissolvido normalmente acelera CST, embora não seja completamente claro se há uma concentração de oxigênio limite abaixo da qual a CST seja impossível para ocorrer <sup>[56]</sup>.

### 3.3. FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

O termo “fragilização pelo hidrogênio” é bastante impreciso, servindo apenas como uma descrição geral da ação deletéria do hidrogênio em um material. Durante varias décadas, diversas teorias para explicar o fenômeno foram desenvolvidas, vários mecanismos e reações propostos e atualmente existe uma nomenclatura vasta para descrever as interações entre o hidrogênio e o metal, sendo que muitos termos, muitas vezes, se referem a um mesmo fenômeno <sup>[57]</sup>.

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e altamente danosas. Os problemas relacionados com a presença de hidrogênio, são conhecidos há muito tempo, mas aumentaram nos últimos anos, principalmente em relação aos aços, com a utilização intensiva de estruturas soldadas e de aços de alta resistência mecânica <sup>[58]</sup>.

A presença de hidrogênio em metais pode ocorrer durante o processamento de fabricação ou posteriormente em serviço. O Hidrogênio penetra nos metais na forma atômica, e devido a seu pequeno volume atômico é capaz de se difundir rapidamente na malha cristalina. Deste modo, qualquer processo que produza hidrogênio atômico (ou nascente) na superfície do metal poderá ocasionar sua absorção. Uma grande parte do hidrogênio produzido tende, no entanto, a se combinar na forma molecular, escapando sob a forma de bolhas de gás. A fração que penetra o metal é, portanto determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio, tais como sulfeto, cianeto e arsênico, e pela extensão da superfície do metal exposta ao hidrogênio <sup>[32, 35, 58]</sup>.

### 3.3.1. Efeito de Hidrogênio nos metais

Uma pequena quantidade de hidrogênio pode induzir o fenômeno de fragilização, no qual o mecanismo governante pode diferir dependendo do material, do tratamento térmico ou mecânico e conseqüentemente da microestrutura, concentração e difusividade da espécie no material, forma de aprisionamento do hidrogênio dentro dos defeitos do material e de como ele se associa, sendo estas últimas variáveis as que mais influenciam o efeito do H na fragilização <sup>[8,58]</sup>.

#### 3.3.1.1. Mecanismos de Fragilização

- *Corrosão ou Fissuração induzida pelo Hidrogênio “Hydrogen Induced Cracking” (HIC)*: Trincamento planar que ocorre nos aços de baixa liga e carbono quando o hidrogênio atômico se difunde dentro do aço e então passa à forma molecular em lugares que constituem armadilhas para o hidrogênio como inclusões, contornos de grão, discordâncias entre outros. A corrosão resulta da pressurização destas armadilhas pelo hidrogênio. Não é preciso aplicação de tensão externa para ocorrer HIC. As armadilhas capazes de produzir HIC são comumente encontradas em aços com altos níveis de impurezas, que tem uma alta densidade de inclusões planares e/ou regiões de microestrutura anômala (por exemplo, bandeada) produzida por segregação de impurezas elementos de liga no aço <sup>[43]</sup>.

A fissuração induzida pelo hidrogênio ocorre em estágios avançados de carregamento de hidrogênio, por tempo de exposição ou por taxa de carregamento, em ambientes muito corrosivos. Inicialmente, tais fissuras ocorrem ao longo de inclusões não metálicas no interior da chapa, normalmente no sentido de laminação. Seu primeiro estágio é o descolamento da interface metal/inclusão, seguido da expansão de microvazios devido às elevadas pressões geradas pelo H<sub>2</sub> que ali se aloja <sup>[58]</sup>.

Em alguns casos de vizinhanças de trincas e/ou microtrincas que estão a profundidades ligeiramente diferentes sendo produzidas por HIC em planos adjacentes podem coalescer e se interligar, ficando com aparência de escadas, por

isso, HIC é referida algumas vezes como Corrosão Escalonada ou Trincas em degraus “Stepwise Cracking” [56]

Outro tipo de corrosão ou fissuração induzida por hidrogênio é a fissuração pelo hidrogênio orientado pela tensão (SOHIC). É caracterizada pela formação de uma rede de pequenas fissuras por hidrogênio, as quais são perpendiculares à direção da tensão principal (aplicada ou residual), resultando em uma matriz de trincas com forma de escada. Essas fissuras podem coalescer, formando uma trinca que atravessa toda a espessura da parede. SOHIC tem sido observada no metal de base dos tubos com costura longitudinal e na zona termicamente afetada (ZTA) de soldas em vasos de pressão.

- *Corrosão sob Tensão em presença de sulfetos “Sulfide Stress Cracking” (SSC)*: Fratura frágil por trincamento sob ação conjunta de tensão de tração e corrosão na presença de água contendo  $H_2S$  [43]. A norma API 571 [56] define o SSC como a corrosão de um metal sob a ação conjunta de uma tensão de tração e a corrosão na presença de água e  $H_2S$ . É uma forma de corrosão assistida pelo hidrogênio, resultante da absorção de hidrogênio atômico o qual é produzido pelo processo de corrosão por sulfetos na superfície do material.

SSC pode-se iniciar na superfície do aço em zonas localizadas de alta dureza, no metal de solda e na zona afetada termicamente [56]. Acontece, principalmente em cordões de soldas circunferenciais, apresentando, mais freqüentemente, trincas transversais ao cordão; entretanto, não é raro o surgimento de trincas longitudinais ou mistas [58].

- *Corrosão sob tensão em presença de Hidrogênio “Hydrogen Stress Cracking” (HSC)*: Trincamento que resulta da presença de hidrogênio num metal e de tensões de tração (residuais e/ou aplicadas). HSC descreve trincamento em metais que não são sensíveis a SSC, mas que podem ser fragilizados pelo hidrogênio quando galvanicamente acoplados. O termo HSC induzido galvanicamente, tem sido usado para este mecanismo de trincamento [43].

O HSC é uma forma de trincamento induzido pelo ambiente que pode iniciar na superfície de aços de alta resistência baixa liga e aços ao carbono, com zonas localizadas de alta dureza no metal de solda e na ZTA [56].

- *Corrosão sob tensão “Stress Corrosion Cracking” (SCC)*: Trincamento do metal que envolve processos anódicos de corrosão localizada e tensões de tração (residuais e/ou aplicadas) na presença de água com H<sub>2</sub>S. Cloretos e/ou oxidantes e temperaturas elevadas, podem incrementar a susceptibilidade do metal a este mecanismo de ataque [43].

### 3.3.1.2. Solubilidade do Hidrogênio nos aços.

O hidrogênio gasoso (H<sub>2</sub>), da mesma forma que outros gases diatômicos (N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), apresenta uma concentração (C<sub>H</sub>) nos metais seguindo a lei de Sieverts [8]

$$C_H = k(P_H)^{(1/2)} \quad (2)$$

Onde k é uma constante de proporcionalidade e P<sub>H</sub> é a pressão externa de hidrogênio.

Parkins [41] apresenta a seguinte relação para determinação das concentrações do Hidrogênio em aços.

$$C_o = \left( \frac{I_{ss} \times L}{A \times F \times D_{0,63}} \right) \quad (3)$$

C<sub>o</sub> = Concentração do Hidrogênio nos defeitos

I<sub>ss</sub> = Corrente de permeação de H em estado estável

L = Espessura do corpo de prova

A = Área exposta na célula de oxidação

F = Constante de Faraday

D<sub>0,63</sub> = Coeficiente de Difusão efetiva do H atômico correspondente ao tempo para que I<sub>L</sub>/I<sub>ss</sub> atinja o valor de 0,63

I<sub>L</sub> = Corrente de permeação de H dependente do tempo

Nagumo <sup>[59]</sup> determinou que a solubilidade do H (frações atômicas) no Ferro segue a Lei de Sievert com pressões externas de H de  $10^5$  Pa, assim:

$$C_o = 0.00185\sqrt{P} \exp\left(-\frac{3400}{T}\right) \quad (4)$$

$C_o$  = Solubilidade do Hidrogênio no Fe em ppm

$P$  = Pressão externa do Hidrogênio em Pa

$T$  = Temperatura em K

À temperatura ambiente  $C_o$  é muito baixa e a maioria do H observado (em ppm) se encontra no estado aprisionado nos diferentes defeitos do material, portanto o efeito ou a função do H na fragilização pode ser considerado tendo em conta o estado aprisionado <sup>[59]</sup>.

Miranda e colaboradores <sup>[60]</sup> estudando o comportamento do hidrogênio em aço, descreve que a solubilidade é afetada pela temperatura e pela estrutura cristalina, sendo a solubilidade do hidrogênio na austenita muito maior que na ferrita ou na martensita.

### 3.3.1.3. Difusibilidade do Hidrogênio no aço

Assim como a solubilidade, a difusibilidade também é dependente da estrutura cristalina, temperatura, e gradiente de concentração.

As possibilidades de penetração do hidrogênio na rede cristalina, passam a existir desde o momento em que uma reação química, eletroquímica ou mesmo nuclear produzem hidrogênio atômico (H) ou protônico (íon positivo do hidrogênio,  $H^+$ ) a partir do gás ( $H_2$ ), da água ou de produtos químicos tais como ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio entre outros. A etapa seguinte envolve a adsorção do hidrogênio na superfície do metal, onde a fugacidade elevada garante uma diferença de concentração entre a superfície livre e o interior do material, criando condições para que o ocorra a difusão no estado sólido <sup>[60]</sup>.



Atualmente, é mais aceito que o hidrogênio se difunde na rede cristalina do aço sob a forma protônica, localizando-se nos sítios tetraédricos da ferrita e nos sítios octaédricos da austenita. A principal razão para esta hipótese baseia-se nas energias de ionização do ferro e do hidrogênio e no fato de que o ferro, como metal de transição, possui uma estrutura eletrônica com a camada 3d incompleta, capaz de absorver o elétron 1s do hidrogênio, levando-o ao estado protônico. O coeficiente de difusão (D) do hidrogênio na austenita é muito pequeno, podendo ser expresso por <sup>[60]</sup>:

$$D = 4,7 \times 10^{-7} \exp^{(-12.900/RT)} \quad \text{m}^2/\text{s} \quad (5)$$

Onde R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura em graus absolutos. A equação (5) fornece  $D = 1,05 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  para austenita a 20<sup>0</sup>C. Para a ferrita, este valor seria  $D = 1,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , por tanto muito maior <sup>[60]</sup>.

#### **3.3.1.4. Aprisionamento do hidrogênio no material e teorias de fragilização pelo hidrogênio.**

Nas teorias de fragilização associadas com o H, é necessário considerar a forma de aprisionamento. Defeitos como vazios, interstícios, contornos de grão e discordâncias podem agir como armadilha para o H, embora estas armadilhas estejam fortemente relacionadas ao tipo de microestrutura. Muitas teorias descrevem o processo de fragilização nos aços; Nagumo <sup>[59]</sup>, baseado na forma de aprisionamento do H pelas armadilhas disponíveis no material, cita as seguintes teorias:

- Hidrogênio fortemente aprisionado: As armadilhas onde o hidrogênio é fortemente aprisionado são os contornos de grão, interfaces e superfícies. Existem duas teorias para os efeitos do H aprisionado desta forma:

- *A teoria da pressão interna:* A pressão causada pelo H gasoso em uma cavidade pré-existente no interior do material, onde o gás se acumula,

assiste à tensão aplicada, facilitando a iniciação e a propagação de uma trinca <sup>[60]</sup>. Assumindo que, a fragilização ocorre somente como decorrência desta pressão interna.

- *Modelo autocatalítico*: Herth propôs um modelo autocatalítico de formação de vazios em partículas duras que está associado à sollicitação por cisalhamento. Este modelo sugere que o cisalhamento em presença de H, induz a uma decoesão entre as partículas da matriz, conduzindo à formação de vazios e à subsequente formação de bandas de cisalhamento locais <sup>[59]</sup>.

- Hidrogênio fracamente aprisionado: Uma armadilha é definida como fraca em defeitos tais como átomos em solução intersticial. Funcionam de forma reversível, no sentido de que a taxa de “fuga” de hidrogênio difusível pode ser igual ou ligeiramente menor do que a taxa de “captura”. O tempo de residência e sua saturabilidade podem ter importante efeito na fragilização por hidrogênio <sup>[8, 59]</sup>.
- Hidrogênio em solução: Nagumo <sup>[59]</sup> cita diferentes teorias para explicar o processo de fragilização pelo H em solução entre as quais estão:

- *Decoesão da rede*: Proposta por Troiano, sugere que os elétrons dos átomos de H são cedidos aos átomos da rede, passando a ocupar a camada 3d do Fe. O aumento na concentração eletrônica nestas bandas causa um acréscimo na forças de repulsão entre os átomos de ferro, tornando-os mais distantes uns dos outros, tendo como consequência uma redução nas forças interatômicas de coesão. Considerando que o H se agrupa preferencialmente na ponta de uma trinca, onde o efeito de entalhe concentra mais tensão, o material teria sua resistência diminuída neste local. A ocorrência de um novo agrupamento de hidrogênio, demanda algum tempo, justificando o caráter intermitente e retardado da fratura assistida por hidrogênio <sup>[60]</sup>.

- *Modelo Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP): Modelo de plasticidade localizada elevada pelo hidrogênio*: É causado pelo efeito do H em solução na redução de interações entre discordâncias e outros centros elásticos. O hidrogênio dissolvido na rede cristalina poderia, tornar o deslizamento plástico mais difícil, causando então fragilização [59].

Louthan et al [61], sugeriram que os efeitos deletérios do H nas propriedades mecânicas de tração dos materiais são causados pela associação e movimentação do H com as discordâncias, modificando os processos de deformação plástica através da estabilização das microtrincas, da alteração da taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida.

- *Modelo Hydrogen Assisted Cracking (HAC): Modelo de fratura assistida pelo hidrogênio*. De acordo com Beachem [62], o hidrogênio não é propriamente fragilizante, embora contribua com o processo de fratura, ou seja, o hidrogênio não impede a movimentação das discordâncias, mas simplesmente, permite ou acelera os processos de fratura tornando-os operativos com deformações macroscópicas muito menores do que as esperadas.

Anteri e colaboradores [63] relatam que a entrada do hidrogênio no material, promove dois tipos de problemas, nos quais existe uma forte correlação entre a microestrutura do aço e sua resistência à corrosão. O primeiro tipo de problema é denominado Fissuração induzida pelo hidrogênio, na qual o trincamento ocorre paralelo na direção de laminação da chapa, e tem tendência a formar degraus. O outro tipo de problema é chamado de fissuração induzida pela presença de H<sub>2</sub>S assistida por tensões (SSC), a qual é um caso particular do fenômeno de fragilização pelo hidrogênio podendo causar uma fratura frágil.

### **3.4. EFEITO DOS MEIOS AQUOSOS CONTENDO H<sub>2</sub>S**

Como parte dos pré-requisitos para ocorrência de corrosão induzida pelo ambiente ou danos por hidrogênio (SCC, HIC, SSC, HSC e suas variantes), uma

espécie geradora de hidrogênio deve estar presente na superfície do aço, para este ser absorvido para o interior da rede cristalina <sup>[8]</sup>. Um equipamento em contato com H<sub>2</sub>S em solução aquosa sofre ação deletéria do hidrogênio através da remoção dos átomos de ferro da superfície do aço, ou através da adsorção e difusão de átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina, podendo ser caracterizada pelo surgimento de trincas associadas, ou não, a um estado de tensão aplicado sobre o equipamento <sup>[64]</sup>.

A forma estável do H<sub>2</sub>S depende da acidez do meio (pH), como pode ser observado na figura 23. Para um pH menor que 7, a fração total de sulfetos igual a 1 íon g/l, a forma predominante é o H<sub>2</sub>S, acima de pH 7 encontra-se a região de predominância relativa do HS<sup>-</sup>, e para valores de pH bastante alcalinos, a forma estável é o S<sup>2-</sup> <sup>[8]</sup>.

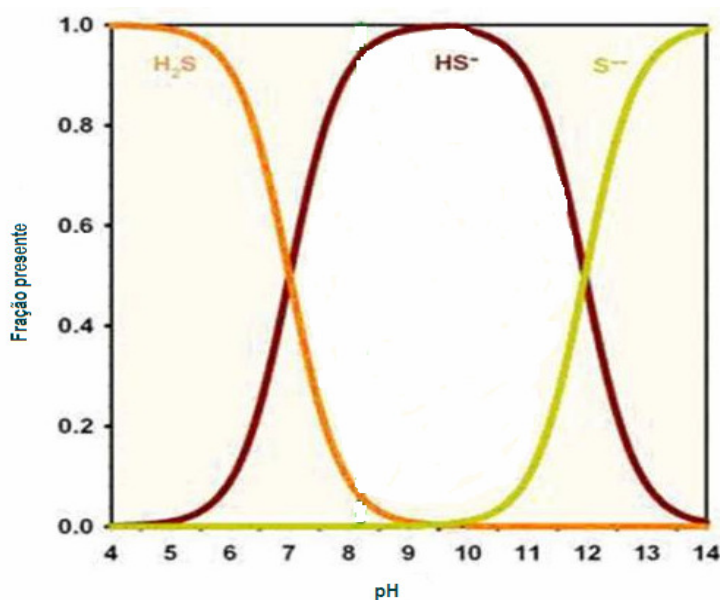
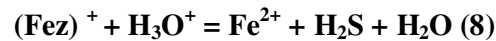
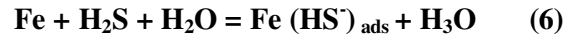


Figura 23. Estabilidade do H<sub>2</sub>S em função do pH <sup>[8]</sup>.

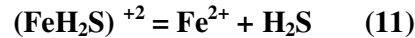
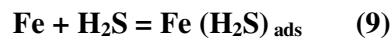
Valores de pH mais altos inibem a difusão do hidrogênio e seu efeito fragilizante, assim como a temperatura, que acima de 90<sup>0</sup>C reduz a solubilidade de H<sub>2</sub>S na água <sup>[64]</sup>.

Em geral a corrosão do ferro em meio contendo H<sub>2</sub>S, leva à formação de filmes de Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, onde o tipo de sulfeto depende da concentração de H<sub>2</sub>S.

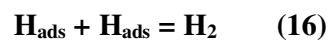
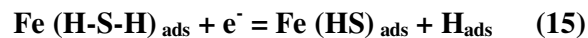
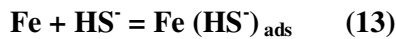
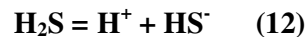
Não existe um consenso na literatura sob a forma pela qual o  $\text{H}_2\text{S}$  participa das reações; os diferentes autores são da opinião que, pelo menos o  $\text{H}_2\text{S}$  funciona como agente catalisador seja através da ionização, como mostrado nas seguintes reações <sup>[48]</sup>:



Ou através da formulação de um complexo intermediário do tipo  $\text{Fe} (\text{H}_2\text{S})_{\text{ads}}$ , como mostrado nas reações seguintes:



As reações catódicas que acontecem na interface aço/solução e abrangem a redução de íons de hidrogênio, são explicadas através das reações:



Onde o anion  $\text{HS}^-$  funciona como um veneno catalítico inibindo a recombinação dos átomos de hidrogênio e aumentando o seu tempo de

permanência na superfície metálica. Este mecanismo procura explicar o acréscimo na concentração desses átomos adsorvidos e sua difusão para o interior do aço [48].

### 3.5.PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A determinação da quantidade de hidrogênio que penetra em uma membrana de aço pode ser feita a partir do ensaio de permeação de hidrogênio desenvolvido por Devanathan e Stachurski em 1962. O trabalho desenvolvido por estes dois cientistas permitiu o desenvolvimento de um teste padrão de onde se pode obter parâmetros relativos à susceptibilidade de um material a ação danosa do hidrogênio [47, 65, 66, 67].

#### 3.5.1. Fatores que influenciam a permeação de hidrogênio

A susceptibilidade dos metais a permeação e fragilização ao hidrogênio dependem tanto de fatores metalúrgicos quanto de fatores ambientais. Dentre os fatores metalúrgicos estão a presença de elementos de liga, a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas. Já os fatores ambientais pode-se citar a presença de  $H_2S$  e  $CO_2$ , a temperatura, pH do meio e a presença de íons agressivos como o  $Cl^-$  [66, 67].

Fatores metalúrgicos: Alguns autores analisaram a influência da microestrutura na permeabilidade, difusividade e solubilidade do hidrogênio em aço ferrítico 9%Cr - 1%Mo, o qual tem sido muito utilizado na indústria de petróleo. Os resultados obtidos sugeriram que defeitos agiam como armadilhas para o hidrogênio. A estrutura martensítica obtida em têmpera em água oferece uma resistência máxima de permeação do hidrogênio e alta solubilidade do hidrogênio devido a sua complexa microestrutura. Também foi avaliada a influência da quantidade de contornos de grau. Os resultados obtidos mostraram que a permeação do hidrogênio ocorre preferencialmente pelos contornos de grão. A temperatura ambiente foi observada que a permeabilidade do hidrogênio era maior em amostras de menor tamanho de grão, o que verifica a influência da densidade de contornos de grão, ou seja, quanto maior a densidade de grãos,

maior a quantidade de caminhos preferenciais para a permeação do hidrogênio [66, 67].

*Fatores ambientais:* Foi constatado que a deterioração por hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas, como alcalinas. Em estudos conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH. Com relação ao efeito das pressões parciais do H<sub>2</sub>S e do CO<sub>2</sub>, diferentes resultados foram obtidos em estudos de laboratório. Em alguns trabalhos, as taxas de permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub>S. Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, sendo menor o efeito deste último. E baixa pressão parcial de H<sub>2</sub>S e alta pressão parcial de CO<sub>2</sub> resultou em altas taxas de permeação. A alta pressão (P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>), filmes estáveis de sulfeto formaram-se e reduziram as taxas de permeação de hidrogênio. Na ausência de polissulfeto, a permeação de hidrogênio aumentou com a elevação da P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> e pH na faixa de 8 a 10 [66, 67]. Além disso, cloretos aparentaram ter pouco efeito sobre a permeação em soluções ácidas. A maior parte da literatura sugere que o pH é a variável que apresenta maior influência nas taxas de permeação em presença de H<sub>2</sub>S.

A técnica de medida de permeação de hidrogênio vem-se mostrando uma das mais adequadas para acompanhamento de dano produzido pelo hidrogênio e investigação das condições ambientais que estejam causando sua ocorrência. Alguns trabalhos [65, 66, 67], mostraram que é possível correlacionar o grau de trincamento dos aços, no caso de trincas induzidas por hidrogênio, com a severidade de carregamento de hidrogênio, representada pela concentração de hidrogênio na superfície interna do equipamento. Constatou-se que existe uma concentração crítica de hidrogênio abaixo da qual não ocorre nucleação de novas trincas, nem propagação das pré-existentes. Assim, para não oferecer riscos à integridade dos equipamentos, as condições operacionais de uma planta devem ser tais que não permitam que o valor crítico de concentração de hidrogênio seja alcançado.