

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA FRAGILIZAÇÃO ASSISTIDA PELO
HIDROGÊNIO DOS AÇOS API 5L X60 E API 5L X80

Bruno Allison Araújo

Campina Grande
Setembro/2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA FRAGILIZAÇÃO ASSISTIDA PELO
HIDROGÊNIO DOS AÇOS API 5L X60 E API 5L X80**

Bruno Allison Araújo

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito à obtenção do
título de **MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orientador: Dr. Antonio Almeida Silva

Co-orientador: Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Campina Grande

Setembro/2009



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

A663

2009 Araújo, Bruno Allison.

Caracterização experimental da fragilização assistida pelo hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80 / Bruno Allison Araújo. — Campina Grande, 2009.

100 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Almeida Silva.

1. Permeação Eletroquímica de Hidrogênio. 2. Fragilização por Hidrogênio. 3. Testes de Tração. I. Título.

CDU 620.172.25(043)



A663c Araujo, Bruno Allison
Caracterizacão experimental da fragilização assistida pelo hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80 / Bruno Allison Araujo. - Campina Grande, 2009.
100 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

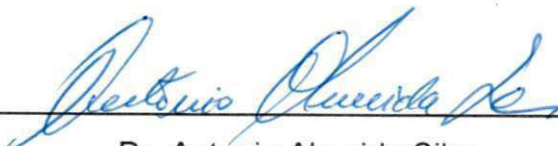
1. Permeação Eletroquímica de Hidrogênio 2. Fragilização por Hidrogênio 3. Testes de Fracão 4. Dissertação I. Silva, Antonio Almeida, Dr. II. Vilar, Eudesio Oliveira, Dr. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 620.172.25(043)

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA FRAGILIZAÇÃO ASSISTIDA
PELO HIDROGÊNIO DOS AÇOS API 5L X60 E API 5L X80**

Bruno Allison Araújo

Dissertação Aprovada em 25/09/2009 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Antonio Almeida Silva

Orientador

UAEM – UFCG



Dr. Eudésio de Oliveira Vilar

Co-Orientador

UAEQ – UFCG



Dr. Marco Antonio dos Santos

Examinador Interno

UAEM/UFCG



Dr. Edgard de Macedo Silva

Examinador Externo

CEFET/PB

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e todos os meus familiares, especialmente minha mãe, minha avó, minha irmã e minha noiva, por todo apoio que me deram. Eu amo vocês.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro Mecânico pela UFCG (2008);
- Especialização em Petróleo e Gás pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-25/UFCG – 2007).

“Sejam praticantes da palavra, e não apenas ouvintes, iludindo a si mesmos. Quem ouve a palavra e não a pratica, é como alguém que observa no espelho o rosto que tem desde o nascimento; observa a si mesmo e depois vai embora, esquecendo a própria aparência. Mas, quem se concentra numa lei perfeita, a lei da liberdade, e nela continua firme, não como ouvinte distraído, mas praticando o que ela manda, esse encontrará a felicidade no que faz.”

Tg 1, 22-25.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que já proporcionou em minha vida e por sempre me ajudar a superar obstáculos.

A minha família, minha noiva (Jordana), meus amigos de Campina Grande e de Pocinhos pelo carinho, incentivo e por acreditarem em meu potencial.

Aos meus orientadores, Antonio Almeida Silva e Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação neste trabalho, dedicação e pela amizade que foi construída neste tempo.

Ao aluno de Doutorado Jorge Carrasco pela contribuição na interpretação de resultados.

Ao Professor Carlos José de Araújo coordenador do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG, pela disponibilidade do laboratório para a realização dos ensaios mecânicos.

Aos amigos Gabriel Travassos, Niédson José, Marcos Mesquita e Rômulo Pierre, pelo grande auxílio na execução dos ensaios mecânicos.

Aos amigos Zoroastro, Luís, Fernando, Jackson, Felipe, George, Emanuel, Danielton, Wellington, Siderley, Vera Lúcia e todos aqueles que compõem o LaMMEA e o Laboratório de Soldagem, pela amizade e colaboração.

A coordenação do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEMat/UFCG) e a secretária do Programa (Márcia) pelo auxílio no decorrer do trabalho.

A Toda a equipe do Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq/UAEQ/UFCG): Etimógenes, Kátia, Vanine, Cleidimário e Kaline, por me auxiliarem na realização dos testes eletroquímicos.

Ao Núcleo de Estudos e Pesquisa em Materiais – NEPEM da UFPB, em especial aos professores Jackson e Tibério na realização das Microscopias Eletrônicas de Varredura.

A equipe da oficina mecânica da UFCG pela realização da confecção dos corpos de prova, em especial a Mário, Marcos, Bonaldo e Fernando.

A Sérgio Pinheiro de Oliveira, Pesquisador-Tecnologista em Metrologia e Qualidade do INMETRO, por se mostrar atencioso em questionamentos feitos durante a fase de maturação da técnica de permeação de hidrogênio

A Eduardo Hippert Júnior, engenheiro de equipamentos - Petróleo Brasileiro S/A (CENPES), pelo auxílio na disponibilização de material técnico para a pesquisa.

A Rede de Pesquisa Cooperativa em Modelagem Computacional (RPCMOD) pelo suporte financeiro e bolsa de estudo.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo comparativo do processo de fragilização assistido por hidrogênio nos aços API 5L X60 e API 5L X80. A partir de testes de permeação eletroquímica de hidrogênio foram determinados os parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade nestes aços. Foram realizados dois tipos de testes de fragilização: fragilização pelo hidrogênio ambiental e fragilização pelo hidrogênio interno. O comportamento mecânico em tração uniaxial dos aços API 5L X60 e API 5L X80 foram estudados. Para o estudo de fragilização ambiental, o aço API 5L X60 sofreu um amolecimento observado pela diminuição do limite de escoamento e aumento da sua alongação. Já o aço API 5L X80 apresentou-se mais susceptível ao fenômeno devido à diminuição da alongação das amostras hidrogenadas. Para o estudo de fragilização por hidrogênio interno nos dois aços a variação na alongação foi significativa podendo ser atribuída às mudanças nas características estruturais de sítios aprisionadores de hidrogênio devido ao processo de hidrogenação utilizado, a composição química e a microestrutura. Foi possível concluir, assim como mostra a literatura, que o hidrogênio aprisionado de forma reversível intensifica o fenômeno de fragilização, o que não ocorreu para o hidrogênio aprisionado irreversivelmente. A morfologia de superfície de fratura das amostras testadas em tração apresentou-se com característica dúctil por coalescência de microvazios (*dimples*). Foi observado que a distribuição de *dimples* por unidade de área foi maior nas amostras hidrogenadas de aços API 5L X60.

ABSTRACT

The present work aims to study the hydrogen embrittlement process in steels API 5L X60 and API 5L X80. From electrochemical hydrogen permeation experiments were determined the following parameters - diffusivity, solubility and permeability in these steels. The studies were performed utilizing two types of embrittlement hydrogen conditions: environmental and internal hydrogen. The uniaxial tension mechanical behavior of steel type API 5L X60 and API 5L X80, with and without hydrogen, were studied. For the study of environmental hydrogen embrittlement, the steel API 5L X60 had a softening observed by the decrease in yield strength and increase its deformation. The API 5L X80 steel was more susceptible to the phenomenon due the deformation decrease of hydrogenated samples. For the study of internal hydrogen embrittlement, in both steels the change in deformation was significant and can be attributed to changes in hydrogen traps due to the hydrogenation process used, the chemical composition and microstructure. It can be concluded, as reported in the literature, that reversibly trapped hydrogen is more damaging than that which is held irreversibly. The fracture surface morphology of samples tested in tensile tests presented with characteristic ductile by coalescence of microvoids (dimples). It was observed that the distribution of dimples per unit area was higher in API 5L X60 steel samples hydrogenated.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

ARAÚJO, B. A.; TRAVASSOS, G. D.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. A. P.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J. **A STUDY OF INTERNAL HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND ENVIRONMENTAL HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF API 5L X60 STEEL** In: COBEM, 2009, Gramado.

ARAÚJO, B. A.; FREITAS, V. L. A.; TRAVASSOS, G. D.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. A. P.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J. **Estudo de fragilização pelo hidrogênio no aço API 5L X60 em diferentes taxas de deformação** In: PDPETRO, 2009, Fortaleza.

ARAÚJO, B. A.; TRAVASSOS, G. D.; VILAR, E. O.; CARRASCO, J. A. P.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J. **FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DEL ACERO API 5L X-60** In: CIBIM, 2009, Ilhas Canárias.

ARAÚJO, B. A.; TRAVASSOS, G. D.; CARRASCO, J. A. P.; VILAR, E. O.; SILVA, A. A.; ARAÚJO, C. J. **ESTUDO EXPERIMENTAL DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AÇO DE TUBULAÇÃO API 5L X60** In Petro & Química, 2009.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1	Aços ARBL para dutos	24
3.2	O hidrogênio em metais e ligas metálicas.....	25
3.3	Interação entre hidrogênio e metal.....	27
3.4	Aprisionadores de hidrogênio.....	30
3.5	Danos induzidos pelo hidrogênio em materiais metálicos.....	32
3.5.1	Fragilização por hidrogênio.....	32
3.5.1.1	Teoria da pressão	34
3.5.1.2	Teoria da adsorção.....	34
3.5.1.3	Teoria da decoesão	34
3.5.1.4	Teoria da mobilidade de discordâncias.....	35
3.5.2	Empolamento induzido pelo hidrogênio (Hydrogen-Induced Blistering).....	37
3.5.3	Trincamento induzido pelo hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC).....	37
3.5.4	Trinca induzida por hidrogênio orientadas por tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking – SOHIC).....	38
3.5.5	Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide Stress Cracking – SSC).....	39
3.5.6	Ataque por hidrogênio.....	39
3.5.7	Trincamento a partir da formação de hidreto	40
3.6	Permeação eletroquímica de hidrogênio nos metais e ligas metálicas.....	40
3.6.1	Resumo histórico da permeação eletroquímica de hidrogênio. ...	40
3.6.2	Equações da difusão em testes de permeação de hidrogênio....	42
3.6.3	Fatores que afetam a difusão e a permeação eletroquímica de hidrogênio.....	46

3.6.3.1	Material	46
3.6.3.2	Temperatura e uso de envenenadores	47
4	MATERIAIS E METODOLOGIA	49
4.1	Caracterizações mecânica e metalúrgica.....	49
4.1.1	Materiais utilizados.....	49
4.1.2	Geometria dos corpos de prova	50
4.1.3	Microscopia óptica	50
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.1.5	Análise de dureza	51
4.2	Testes eletroquímicos	51
4.2.1	Polarização potenciodinâmica	52
4.2.2	Testes de permeação de hidrogênio.....	53
4.2.3	Hidrogenação.....	55
4.2.3.1	Hidrogenação sem tensão	55
4.2.3.2	Hidrogenação sob tensão	56
4.3	Testes de tração	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	Microscopia óptica	60
5.2	Análise de dureza	61
5.3	Polarização potenciodinâmica.....	61
5.4	Testes de permeação de hidrogênio.....	62
5.5	Hidrogenação.....	67
5.6	Tração uniaxial.....	67
5.6.1	Fragilização por hidrogênio ambiental	67
5.6.1.1	Corpos de prova Tipo 1	67
5.6.1.2	Corpos de prova Tipo 2	76
5.6.2	Fragilização por hidrogênio interno (Corpos de prova Tipo 3)	83
6	CONCLUSÕES	91
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do aço API 5L X60.	49
Tabela 2: Composição química do aço API 5L X80.	50
Tabela 3: Resultado de dureza Rockwell B para os aços API 5L X60 e API 5L X80 utilizados.	61
Tabela 4: Valores médios dos parâmetros determinados a partir dos ensaios de permeação com e sem a presença de envenenador para os aços estudados.	65
Tabela 5: Comparativo dos parâmetros obtidos em testes de tração para os corpos de prova Tipo 1 de aços API 5L X60 e API 5L X80 (sem e com hidrogênio).	69
Tabela 6: Comparativo dos parâmetros obtidos em testes de tração para os corpos de prova Tipo 2 de aços API 5L X60 e API 5L X80 sem e com hidrogênio.	78
Tabela 7: Comparativo dos dados obtidos em testes de tração para os corpos de prova Tipo 3 API 5L X60 e API 5L X80 sem hidrogênio e hidrogenados sob tensão.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Custos de diferentes tipos de transporte de petróleo e derivados (Cabral, 2007).....	25
Figura 2: Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas do ferro, com os respectivos raios dos interstícios r_i (Oliveira, 2002 <i>apud</i> Vianna, 2005).	26
Figura 3: Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal, 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula gasosa na superfície do metal, 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal, 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido (Oliveira, 2002 <i>apud</i> Vianna, 2005).	29
Figura 4: Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica: (a) solução sólida, (b) par hidrogênio-soluto, (c) atmosfera de discordância, (d) acúmulo no contorno de grão, (e) acúmulo na interface matriz-partícula, (f) hidrogênio recombinado em vazios (Thompson & Bernstein, 1980 <i>apud</i> Dayal & Parvathavarthini, 2003).	31
Figura 5: Empolamento induzido pelo hidrogênio em placa de aço carbono (Gentil, 2003).....	37
Figura 6: Trincamento induzido por hidrogênio em um aço 9Cr-1Mo no contorno Zona Afetada Termicamente (ZTA) – Metal de Base (MB) (Parvathavarthini 1995 <i>apud</i> Dayal & Parvathavarthini, 2003).	38
Figura 7: Trincas induzidas por hidrogênio orientadas por tensão (ASM International, 1987 <i>apud</i> Stroe, 2006).	39
Figura 8: Desenho esquemático do sistema de permeação.....	41
Figura 9: Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio. (adaptado de Boes & Züchner, 1976).	45
Figura 10: (a) Foto da tubulação de aço API 5L X60 utilizada para retirada dos corpos de prova e (b) Foto da chapa de aço API 5L X80 utilizada para retirada dos corpos de prova.	49

Figura 11: Posição em que foi retirado os corpos de prova (a) API 5L X60 e (b) API 5L X80; 1) corpo de prova sem entalhe (Tipo 1) para estudo de fragilização por hidrogênio ambiental; 2) corpo de prova com entalhe (Tipo 2) para estudo de fragilização por hidrogênio ambiental; 3) corpo de prova com entalhe e extensão (Tipo 3) para estudo de fragilização por hidrogênio interno.....	50
Figura 12: Desenho esquemático da célula de polarização.	52
Figura 13: Curva típica de polarização potenciodinâmica. (Solartron Analytical, 1997).	53
Figura 14: Sistema experimental para ensaios de permeação de hidrogênio. .	54
Figura 15: Curva típica de permeação de hidrogênio.....	55
Figura 16: Célula eletrolítica utilizada para a hidrogenação dos corpos de prova.	56
Figura 17: Dispositivo desenvolvido para a realização das hidrogenações sob tensão (Costa, 2008).	57
Figura 18: Geometria dos corpos de prova utilizados nos testes de tração. a) e b) corpos de prova Tipo 1 e 2 (fragilização por hidrogênio ambiental); c) corpos de prova Tipo 3 (fragilização por hidrogênio interno).	59
Figura 19: Microscopia dos aços: (a) API 5L X60 - 500X; (b) API 5L X60 - 1000X; (c) API 5L X80 - 500X; (d) API 5L X80 - 1000X. Ataque Nital 3%.....	60
Figura 20: Curvas de polarização potenciodinâmicas para os aços API 5L X60 e API 5L X80.	61
Figura 21: Curva de permeação de hidrogênio para o aço API 5L X60.	63
Figura 22: Curva de permeação de hidrogênio para o aço API 5L X80.	63
Figura 23: Comparativo entre as curvas de permeação de hidrogênio das amostras API 5L X60 e API 5L X80 com envenenador.	64
Figura 24: Curva tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 1 sem e com hidrogênio. (a) API 5L X60 (b) API 5L X80.	69
Figura 25: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 1 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial; (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.	72

Figura 26: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 1 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	73
Figura 27: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 1 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	74
Figura 28: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 1 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	75
Figura 29: Curva tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 2 sem e com hidrogênio. (a) API 5L X60 (b) API 5L X80.	77
Figura 30: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 2 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	79
Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 2 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	80
Figura 32: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 2 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	81
Figura 33: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 2 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.....	82

Figura 34: Curva tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 3 sem hidrogênio e hidrogenados sob tensão estática; (a) API 5L X60; (b) API 5L X80.	84
Figura 35: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 24 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.	87
Figura 36: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 48 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.	88
Figura 37: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 24 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.	89
Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 48 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) e (c) aumento de 200X, e (d) aumento de 2000X.	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Área
A°	Angstrons
API	American Petroleum Institute
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
As	Arsênio
ASTM	American Society for Testing and Materials
c	Concentração de hidrogênio
C.C.C.	Cúbica de Corpo Centrado
C.F.C.	Cúbica de Face Centrada
CH_4	Metano
C_0	Concentração de subsuperfície
Cu	Cobre
Cu_2O	Óxido de cobre
$C(x,t)$	Concentração de hidrogênio no material em função da distância
D	Coefficiente de difusão
D_{app}	Difusividade aparente
D_L	Difusividade do retículo cristalino
E	Módulo de elasticidade
E_t	Energia de ligação do aprisionador
E_{we}	Potencial de eletrodo de trabalho
e^-	Elétron
F	Número de Faraday
Fe	Ferro
H	Hidrogênio molecular
H_{ads}	Hidrogênio adsorvido
HELP	Hydrogen Enhanced Localised Plasticity
HIC	Hydrogen Induced Cracking
H_2	Hidrogênio molecular
H_2O	Fórmula química da água
H_3O^+	Cátion de hidrogênio hidratado

H^+	Cátion de hidrogênio
i	Densidade de corrente
Ir	Írídio
J	Fluxo de hidrogênio
J_0	Fluxo de carga
J_∞	Fluxo de hidrogênio de estado estacionário
Km	Quilômetro
k_n	Constante de velocidade das reações; $n = \pm 1, 2, 3, 4$
L	Espessura da membrana em testes de permeação
l	Posição ao longo da espessura da amostra
M	Sítio metálico de aprisionamento de hidrogênio
Mg	Magnésio
Nb	Nióbio
OH^-	Hidroxila
P	Permeabilidade
P	Fósforo
Pt	Platina
R	Constante real dos gases
R.A.	Redução de área
r_i	Raios dos interstícios
S	Solubilidade
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
SOHIC	Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking
SSC	Sulfide Stress Cracking
t	tempo
T	Temperatura absoluta
Ta	Tântalo
t_b	Tempo (<i>break-through time</i>)
Te	Telúrio
Th	Tório

Ti	Titânio
t_L	Tempo (time lag)
U	Urânio
V	Vanádio
x	Distância
Zr	Zircônio
ε	Deformação
σ	Tensão
σ_{LE}	Limite de escoamento
σ_{RT}	Limite de resistência à tração
∇J	Gradiente do fluxo de hidrogênio

1 INTRODUÇÃO

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente a partir, por exemplo, de uma proteção catódica, assim como aqueles resultantes de outras fontes como corrosão, podem se difundir na rede cristalina e fragilizar o metal. O hidrogênio afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante a sua fabricação e a sua aplicação nas condições dos mais diversos serviços. Alguns trabalhos mais recentes têm sido orientados na determinação da concentração crítica do hidrogênio na propagação de trincas, pois sua acumulação em sítios da rede do metal pode enfraquecer suas ligações e contribuir para nuclear uma trinca, a qual, sob condições mecânicas apropriadas, levará à fratura do metal. Como resultado disto ocorre uma aceleração prematura do aparecimento de falhas em vasos e/ou tubulações quando submetidas a tensões aplicadas mesmo quando inferiores a tensão de escoamento.

A fragilização de um metal pelo hidrogênio contribui para a degradação das propriedades mecânicas dos aços em geral, podendo apresentar as seguintes características:

- Diminuição da ductilidade em esforços de tração;
- Tendência para mudar sua morfologia da fratura de dúctil para frágil;
- Redução da sua tenacidade à fratura;

Aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis ao fenômeno de fragilização devido às pressões internas que podem surgir no interior do material devido à recombinação do hidrogênio molecular durante serviço. Esta susceptibilidade aumenta com o aumento do limite de resistência do material, o que tem exigido estudos de caracterização deste efeito em condições operacionais mais severas.

Tendo em vista a importância de alguns tipos de aço utilizado em tubulações de petróleo e gás, bem como o recorrente histórico de falhas típicas associadas a processos de corrosão, especialmente em ambientes que

favoreçam a entrada do hidrogênio no material (por exemplo, ambiente marinho sob proteção catódica ou sujeito a interação com fluido rico em H₂S), esse trabalho visa estudar dois fenômenos típicos de fragilização por hidrogênio, fragilização pelo hidrogênio ambiental e fragilização pelo hidrogênio interno, em aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga). Considerando que grande parte das tubulações no Brasil são fabricadas de aços ARBL, de grau até X65 e que recentemente vem se desenvolvendo aços de graus mais elevados, como X80 e X100, foram escolhidos para o estudo os aços API 5L X60 e API 5L X80.

Para se estudar o fenômeno de permeação de hidrogênio, utilizar-se-á a técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio (*Devanathan Cell*), a qual é fundamentada nos princípios de transporte de massa por difusão. Para este estudo são utilizadas membranas metálicas como corpos de prova, onde essas por sua vez são atravessadas pelo hidrogênio quando se aplica um gradiente de concentração. A partir desta técnica podem-se determinar parâmetros como: Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade.

A diferença entre fragilização por hidrogênio ambiental e fragilização por hidrogênio interno pode ser descrita da seguinte maneira: A fragilização por hidrogênio ambiental se deve ao hidrogênio resultante do ambiente (corrosão, pressão de gás, proteção catódica, por exemplo); a fragilização por hidrogênio interno se deve ao hidrogênio dissolvido dentro da matriz antes de etapas de testes ou operação (Symons, 2001). Fontes para hidrogênio interno incluem hidrogênio absorvido durante operações de fundição, soldagem, eletrodeposição, etc.

Para o estudo de fragilização pelo hidrogênio ambiental, os corpos de prova serão hidrogenados e posteriormente a essa hidrogenação estes serão submetidos a ensaios de tração, visando relacionar suas propriedades sem e com o efeito de hidrogênio e comparar com resultados da literatura.

Para o estudo de fragilização pelo hidrogênio interno os corpos de prova serão hidrogenados segundo a metodologia apresentada por Tiwari *et al.* (2000). Neste caso utilizam-se corpos de prova especiais com entalhe central e uma extensão onde serão hidrogenados. Como o corpo de prova é submetido a um carregamento de 65% do limite de escoamento, devido ao gradiente de

tensão, e gradiente de concentração de hidrogênio, o hidrogênio migra para o centro do corpo de prova. Após cessar-se o processo de hidrogenação o corpo de prova é mantido sob a carga de 65% do limite de escoamento por 24 horas para que ocorra a estabilização da concentração de hidrogênio no material para que possa ser analisada a influência do hidrogênio aprisionado irreversivelmente no processo de fragilização.

Portanto, este trabalho tem por objetivo a determinação das propriedades de difusividade, solubilidade e permeabilidade nos aços API 5L X60 e API 5L X80, bem como o estudo comparativo de fragilização por hidrogênio ambiental e fragilização por hidrogênio interno nesses aços.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo comparativo do processo de fragilização assistido por hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80, quando submetidos a esforços mecânicos após terem sido submetidos ao processo de hidrogenação.

2.2 Objetivos específicos

- Estudo experimental da permeação do hidrogênio nos aços API 5L X60 e API 5L X80;
- Caracterização de propriedades mecânicas (ensaios de tração, dureza, microestrutura, etc.) dos aços API 5L X60 e API 5L X80;
- Estudo experimental dos processos de fragilização pelo hidrogênio interno e fragilização pelo hidrogênio ambiental dos aços API 5L X60 e API 5L X80;
- Análise comparativa entre os fenômenos e possíveis recomendações.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Aços ARBL para dutos

Os aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) têm sido utilizados com sucesso em aplicações que requerem um custo relativamente baixo, boa resistência mecânica e tenacidade (Akselsen *et al.*, 1990, e Chen *et al.*, 1984). Estes aços são obtidos a partir da adição de elementos microligantes (nióbio, titânio ou vanádio) e a utilização da técnica de laminação controlada, (Valim, 2005).

O desenvolvimento dos aços ARBL e de graus mais elevados de aços microligados da classe API – *American Petroleum Institute* - com maior resistência mecânica, foi também influenciado pela necessidade de fabricar tubulações com grande diâmetro, com menor espessura de parede e que operem sob alta pressão, permitindo aumentar a produtividade, tanto pela redução do peso da estrutura, quanto pelo aumento do volume de fluido transportado com segurança através de grandes distâncias. Pressões elevadas geram um estado de tensões bastante severo sobre um defeito (ou trinca) potencialmente presente no material do tubo, e a extensão estável deste defeito numa parede de pequena espessura podem levar à falha da estrutura, já que neste caso, a margem de propagação é menor. É necessário considerar que uma falha neste tipo de estrutura gera danos materiais, ambientais e humanos de grandes proporções (Sant'anna, 2006).

Apesar dos dutos serem uma das formas mais seguras e confiáveis para o transporte de petróleo e derivados, as companhias do setor se preocupam constantemente com a segurança operacional dos dutos, pois sabem que um acidente de grande porte pode causar imensos danos econômicos, sociais e em termos da imagem da companhia. O transporte por meio de dutos apresenta várias vantagens que justificam o seu amplo uso principalmente quando se trata de grandes quantidades de fluido a ser transportado. O custo de transporte por dutos é, na maioria das vezes, inferior se comparado com

outros tipos de transporte. A Figura 1 mostra uma comparação dos custos de diferentes tipos de transporte de petróleo e derivados.

Os dutos também se destacam por apresentarem um baixo consumo de energia (energia consumida por tonelada - km de carga transportada) em relação a outros tipos de transporte como caminhões e trens. Além disso, agride menos o meio ambiente, quando não há acidentes (Cabral, 2007).

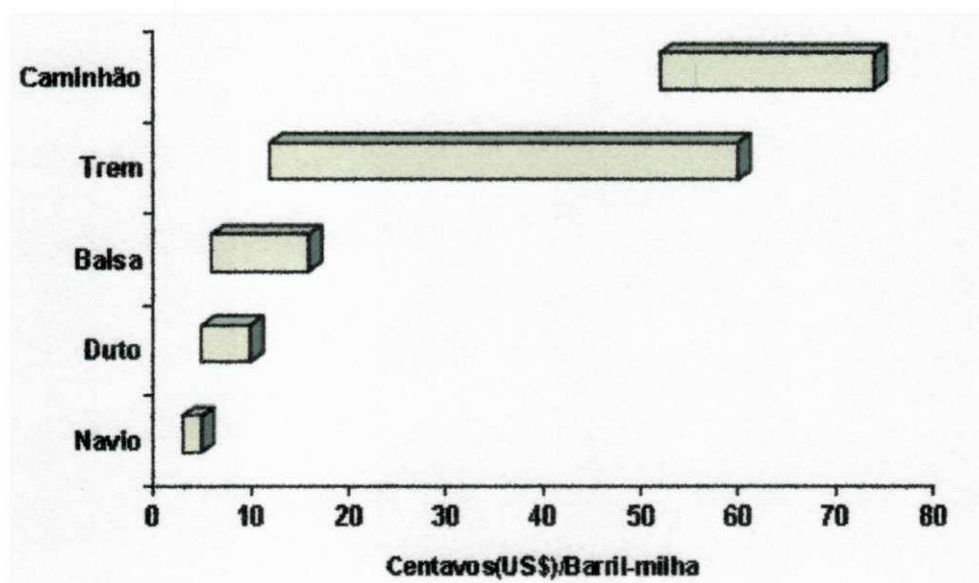


Figura 1: Custos de diferentes tipos de transporte de petróleo e derivados (Cabral, 2007).

3.2 O hidrogênio em metais e ligas metálicas

Átomos de hidrogênio possuem um raio atômico da ordem de 0,25-0,54 Å (*angstroms*) o qual comparado com o diâmetro de outros átomos metálicos é muito menor. Esta característica dá ao hidrogênio significativa mobilidade (difusão) em metais (Mamani, 2005).

Existem dois principais modelos para explicar o mecanismo de penetração do hidrogênio no aço. O primeiro admite que o hidrogênio difunde-se no mesmo estado em que se encontra adsorvido na superfície, ou seja, no estado atômico (Miranda & Rodrigues, 1994 *apud* Vianna, 2005). O segundo

admite que o hidrogênio realiza difusão através da rede cristalina sob a forma protônica e se localiza, preferencialmente, em sítios tetraédricos da ferrita, cuja estrutura cristalina é C.C.C., e em sítios octaédricos da austenita, cuja estrutura cristalina é C.F.C. (Miranda & Rodrigues, 1994 *apud* Vianna, 2005). A Figura 2 ilustra esquematicamente este processo.

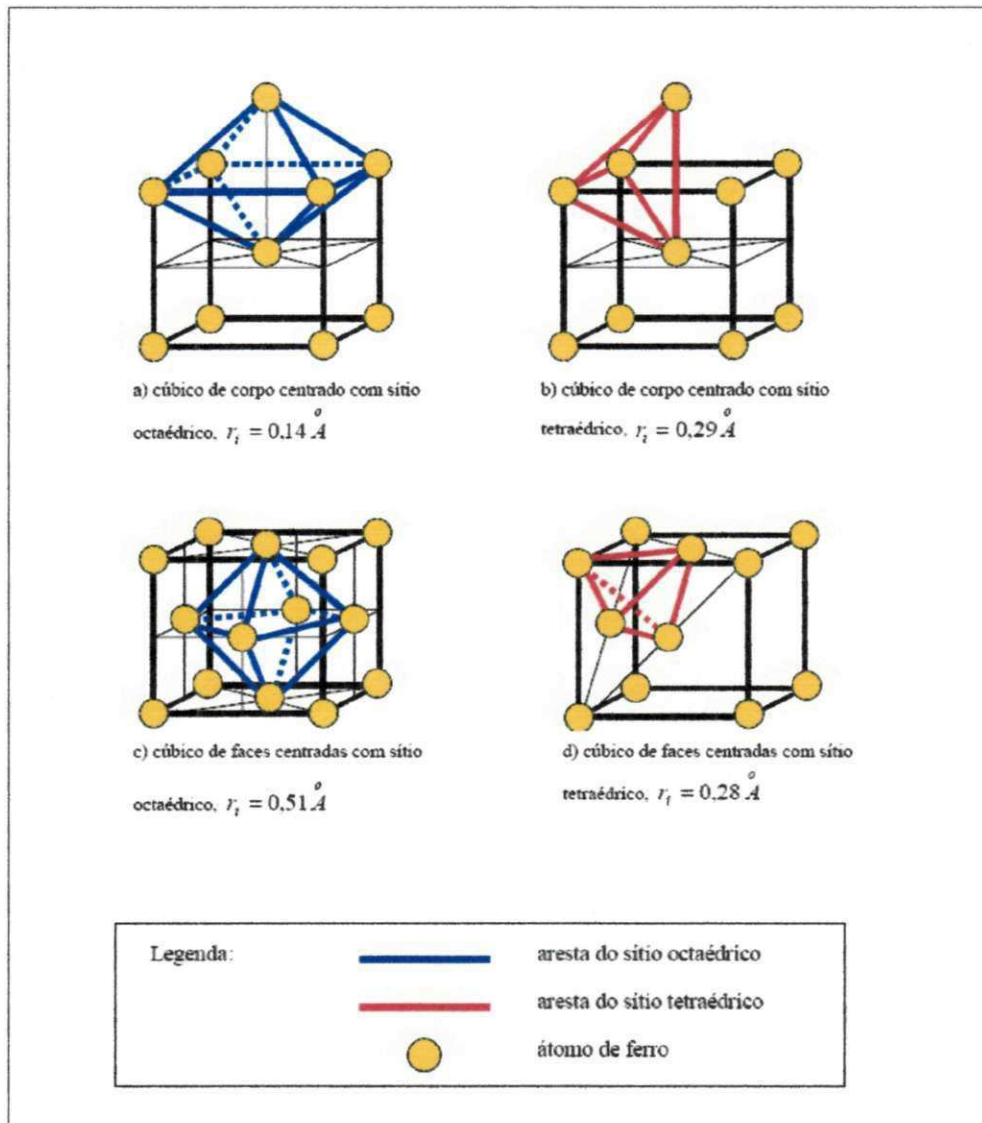


Figura 2: Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas do ferro, com os respectivos raios dos interstícios r_i (Oliveira, 2002 *apud* Vianna, 2005).

Na figura 2 observa-se que o raio do maior interstício da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é tetraédrico, é aproximadamente igual ao menor interstício da estrutura cristalina cúbica de face centrada. Como a distância entre os sítios intersticiais na austenita é maior que na ferrita isso resulta em uma maior barreira de potencial para a difusão do hidrogênio na rede cúbica de face centrada do que na cúbica de face centrada. (Fukai, 1993 *apud* Siquara, 2006).

3.3 Interação entre hidrogênio e metal

Átomos de hidrogênio podem rapidamente entrar em sistemas metálicos, a partir de uma fase aquosa. Em soluções aquosas, a interface metal-líquido é carregada devido à dipolaridade das moléculas de água, e a interface carregada de duas fases forma uma dupla camada que essencialmente age como um capacitor (Iyer & Pickering, 1990).

A reação de interface, no caso de soluções eletrolíticas alcalinas, que contribui para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica, é representada pela equação de Volmer. Esta etapa corresponde à formação do hidrogênio atômico que é adsorvido na superfície do metal (Gabrielli *et al.*, 2006):



Se o meio for ácido a reação de Volmer que contribuirá para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica será:



Os átomos adsorvidos de hidrogênio podem formar hidrogênio gasoso por dois diferentes processos:

1) Dessorção eletroquímica (Reação de Heyrovsky):

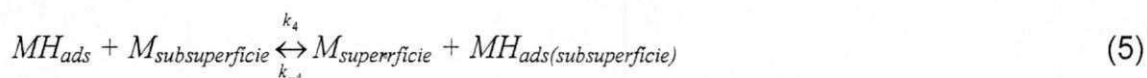


2) Recombinação química (Reação de Tafel):



Nestas reações M é um sítio de adsorção sobre a superfície metálica e MH_{ads} o hidrogênio adsorvido sobre a superfície do eletrodo.

A reação de adsorção é seguida por uma absorção de uma parte de hidrogênio adsorvido. Isto representa a penetração de hidrogênio no material, em uma subcamada logo abaixo da superfície do eletrodo, descrita pela reação 5, a qual assume uma reação reversível entre os dois estados, H_{ads} e H_{abs} , de átomos de hidrogênio.



Então, os átomos de hidrogênio se difundem a partir da subcamada (subsuperfície) para o interior do metal.



Na adsorção física a molécula de gás, através de forças fracas de Van der Waals, tornam-se fracamente ligadas à superfície. As moléculas neste estado são móveis sobre a superfície e podem formar multicamadas. O calor envolvido neste tipo de adsorção atinge, no máximo, algumas kcal/mol. Na adsorção química ocorrem fortes interações entre as moléculas e os átomos da

superfície sólida. Ocorre reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e da superfície. Em geral, esta reação leva à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que em geral eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de kcal/mol. A reação de penetração ou absorção através de uma superfície envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita; para que isto aconteça é preciso que o átomo de hidrogênio supere uma barreira de potencial (Miranda & Rodrigues, 1994 *apud* Vianna, 2005).

Após a penetração, o hidrogênio dissolve-se no solvente através de difusão no estado sólido. A Figura 3 ilustra o processo.

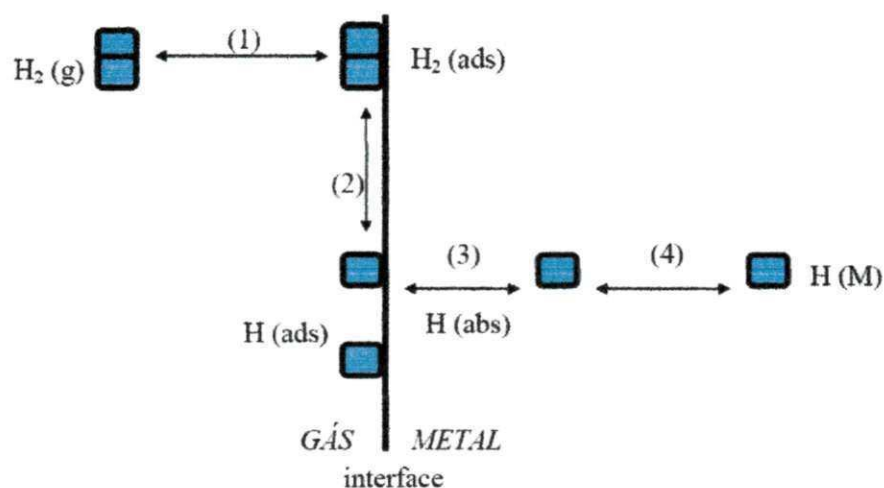


Figura 3: Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal, 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula gasosa na superfície do metal, 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal, 4) Difusão do átomo para o interior do metal, onde o hidrogênio fica dissolvido (Oliveira, 2002 *apud* Vianna, 2005).

As reações que são mostradas na Figura 3 são as seguintes:

1) Adsorção física da molécula na superfície do metal:



2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal:



3) Penetração dos átomos de hidrogênio através da superfície:



4) Difusão para o interior do metal:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J \quad (10)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio e C é a concentração de hidrogênio.

3.4 Aprisionadores de hidrogênio

O transporte de hidrogênio é fortemente influenciado pelos sítios aprisionadores (ou armadilhas) de hidrogênio. A Figura 4 ilustra exemplos de sítios que agem como aprisionadores de hidrogênio.

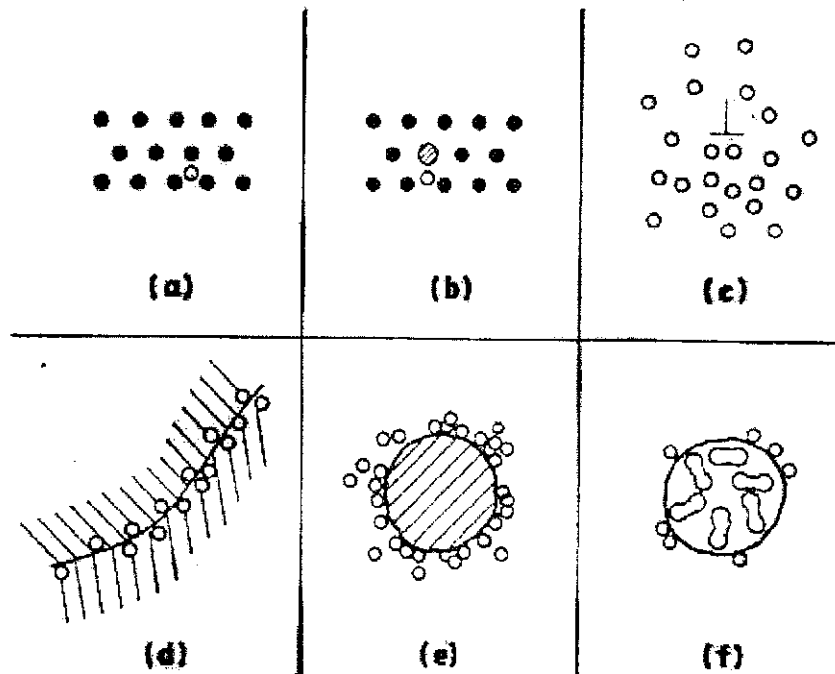


Figura 4: Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica: (a) solução sólida, (b) par hidrogênio-soluto, (c) atmosfera de discordância, (d) acúmulo no contorno de grão, (e) acúmulo na interface matriz-partícula, (f) hidrogênio recombinado em vazios (Thompson & Bernstein, 1980 *apud* Dayal & Parvathavarthini, 2003).

Sabe-se que uma quantidade grande de átomos de hidrogênio (bem superior à concentração de equilíbrio) pode ser retida à temperatura ambiente na matriz ferrítica devido à presença dos numerosos defeitos estruturais que o aprisionam (Bernstein, 1970).

De acordo com sua energia os aprisionadores são classificados como reversíveis ou irreversíveis. Os aprisionadores reversíveis, os quais possuem baixa energia, podem facilmente liberar o hidrogênio aprisionado. Os aprisionadores irreversíveis são aqueles que necessitam de mais energia para liberarem o hidrogênio aprisionado. Nos aços, classificam-se os diferentes sítios aprisionadores baseado nas energias de ligação do aprisionador com o hidrogênio na ferrita em três classes (Asaoka, 1979 *apud* Parvathavarthini *et al.*, 2001):

- Aprisionadores muito fracos: discordâncias (energia de ligação ~20kJ/mol) e precipitados finos na matriz. Incluem, também, os solutos como cromo e o molibdênio que possuem energia de ligação cerca de metade da energia das discordâncias;
- Aprisionadores intermediários: contornos de grãos austeníticos (energia de ligação ~50KJ/mol);
- Fortes aprisionadores: inclusões não metálicas, precipitados esféricos, interfaces entre ripas de martensita e/ou contornos de grãos austeníticos com austenita retida, finos precipitados ou segregações de impurezas (energia de ligação ~100-120KJ/mol).

Uma aproximação geral para determinar a energia de ligação de aprisionadores relaciona o coeficiente de difusão aparente com o coeficiente de difusão do retículo cristalino (Mamani, 2005). A equação relacionando ambos os parâmetros é a equação de Arrhenius, definida por:

$$D_{app} = D_L \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde:

D_{app} : Difusividade aparente (Determinada experimentalmente)

D_L : Difusividade do retículo cristalino.

E_t : Energia de ligação do aprisionador.

R : Constante real dos gases ($R=8,3145 \text{ J/mol.K}$).

T : Temperatura absoluta.

3.5 Danos induzidos pelo hidrogênio em materiais metálicos

3.5.1 Fragilização por hidrogênio

Este tipo de falha ocorre na presença de hidrogênio atômico e de tensão residual ou aplicada. Uma vez que o hidrogênio se acumula no retículo cristalino, discordâncias e outros defeitos das ligas aumentam potencialmente a possibilidade de trincas, empolamento, e pode ocasionar conseqüentemente a falha catastrófica do material (Serna *et al.*, 2005). Existem diferentes teorias que tentam explicar o mecanismo que envolve a fragilização. Esses mecanismos são altamente dependentes da composição química, da microestrutura, da densidade e do tipo de aprisionadores, do nível de resistência e das condições de serviço (Gojic *et al.*, 2003). A situação é ainda mais complicada considerando-se que as variáveis listadas têm inter-relações muito complexas. Na tentativa de explicar o comportamento do hidrogênio nos metais foram desenvolvidas muitas teorias sobre os mecanismos da degradação provocada pelo hidrogênio, baseadas na experiência adquirida no trabalho nas indústrias e em observações experimentais. No entanto, apesar de estudos exaustivos sobre o tema e como os experimentos com hidrogênio são difíceis de serem levados a cabo, esses mecanismos permanecem pouco claros porque nenhum dos propostos até agora pode explicar todos os fenômenos observados no processo nem inclui o papel de todos os fatores. Entretanto, quase todos eles concordam em que o hidrogênio dissociado e em solução é o responsável pela degradação, e que é mais o menos independente da fonte inicial do hidrogênio, contanto que barreiras cinéticas não impeçam a sua entrada (Taha & Sofronis, 2001) (Stroe, 2006) (Dayal & Parvathavarthini, 2003).

Durante a década passada, foram alcançados consensos acerca do papel essencial dos efeitos da interação hidrogênio/deformação e os numerosos mecanismos propostos para explicar o ataque do hidrogênio refletem em muitos sentidos o que foi observado quando o hidrogênio interage com os metais (Ćwiek, 2005a). Entre os vários mecanismos propostos, os da plasticidade e do dano induzidos pelo hidrogênio são referenciados de forma crescente para muitos sistemas material/soluto (Olden *et al.*, 2008). Os mecanismos mais comumente citados são, o da Pressão, o da Redução da Energia Superficial, o da Decoação Intensificada pelo Hidrogênio e o da

Plasticidade Localizada Intensificada pelo Hidrogênio (Taha & Sofronis, 2001) (Eliaz *et al.*, 2002).

3.5.1.1 Teoria da pressão

Átomos aprisionados em um vazio ou em uma interface entre inclusão e reticulado podem precipitar-se como hidrogênio molecular e exercer pressão adicionalmente à tensão aplicada (Hirth & Johnson, 1976 *apud* Iyer & Pickering, 1990). Este mecanismo é relevante para entender empolamento especialmente em aços de baixa resistência.

3.5.1.2 Teoria da adsorção

Essa teoria foi proposta por Petch & Stables (1952) *apud* (Stroe, 2006) e considera que átomos de hidrogênio adsorvidos sobre a superfície diminuem a energia superficial. Esta redução da energia superficial é proporcional a concentração de hidrogênio adsorvido.

3.5.1.3 Teoria da decoesão

Proposto por Troiano (1960) e modificado por Oriani (1972), este modelo é baseado no postulado de que o hidrogênio diminui as forças para separar os cristais ao longo de um plano cristalográfico, ou seja, diminui as forças de coesão entre átomos e conseqüentemente, a energia para formar planos de clivagem

A teoria desenvolvida por Troiano (1960) baseou-se em aspectos sub-microscópicos da interação do hidrogênio com a rede cristalina, onde o ente fragilizante não seria mais o gás e sim o átomo de hidrogênio. De acordo com este modelo, sob a força motriz gerada pelo gradiente de tensões, o hidrogênio difunde até a região de máxima triaxialidade de tensões na frente de um entalhe ou trinca aguçada gerando uma alta concentração de hidrogênio. O aumento da interação dos elétrons cedidos pelo hidrogênio com os elétrons do

nível 3d dos átomos de ferro resultaria no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro, na diminuição das forças interatômicas de coesão e conseqüentemente, na redução da resistência à fratura do reticulado, que seria menor na ponta de uma trinca, sendo esta um local preferencial para o acúmulo de hidrogênio. O tempo de incubação seria então o tempo requerido para se alcançar uma concentração crítica de hidrogênio na região da ponta da trinca e, quando ela é atingida, a trinca pula até a região fragilizada e se detém.

Oriani (1972) modificou a teoria de Troiano para mostrar que o hidrogênio dissolvido reduz a força resistiva de coesão máxima do reticulado do ferro. Baseado nessa idéia, ele formulou um modelo mecanístico da extensão de uma trinca assistida pelo hidrogênio. De acordo com esse modelo, a trinca cresce quando a tensão de tração elástica local normal ao plano da trinca iguala à máxima força coesiva por unidade de área, na medida em que ela é reduzida pela grande concentração de hidrogênio deslocado até lá pelo efeito da tensão elástica sobre o potencial químico do hidrogênio. A taxa de crescimento de trinca dependeria então da rapidez com que o hidrogênio pode ser transportado até a região da ponta da trinca (Dehdia, 1980).

O modelo é suportado pelo fato de que a fragilização parece ocorrer na ausência de deformações locais significativas, por argumentos termodinâmicos e por cálculos teóricos da distribuição eletrônica na presença de hidrogênio. No entanto, há uma ausência total de medições experimentais diretas que suportem este mecanismo. Há também um número de “aspectos em aberto” relacionados com a base experimental na qual este modelo é fundamentado (Ćwiek, 2005a) e somente pode ser aplicado a fraturas frágeis, pois não explica as fraturas acompanhadas por plasticidade (Stroe, 2006).

3.5.1.4 Teoria da mobilidade de discordâncias

Este modelo é baseado em observações consistentes para intervalos de temperatura e taxas de deformação, que indicam que a presença do hidrogênio em solução sólida incrementa a mobilidade das discordâncias e promove a criação de regiões de alta plasticidade. O incremento dessa mobilidade é

atribuído à redução das interações entre discordâncias e outros obstáculos quando o hidrogênio está presente no sistema, incrementando assim a quantidade de deformação que ocorre numa região adjacente à superfície da fratura. Dessa forma, as discordâncias se movimentam mais perto umas das outras e dos obstáculos, provocando a formação de colunas de discordâncias (*pile-ups dislocations*), que são mais compactas na medida em que o hidrogênio atua dentro do material. A falha ocorre por fratura interna dos pontos frágeis (Ren, 2007).

As bases deste modelo foram propostas por Beachem (1972), que foi aperfeiçoado por Birnbaum & Sofronis (1994).

Beachem observou ruptura de estrias (*tear ridges*) e *dimples* nas superfícies de fratura de um aço fragilizado por hidrogênio e sugerido que o efeito de hidrogênio foi o de destravar as discordâncias em lugar de travá-las, pois ele permite o movimento e a multiplicação de discordâncias sob tensões reduzidas. Sirois & Birnbaum (1992) *apud* Dayal & Parvathavarthini (2003) propuseram um mecanismo no qual o hidrogênio forma atmosferas ao redor das discordâncias ou outros centros de tensão elástica. A redistribuição das atmosferas de hidrogênio na medida em que os campos de tensão combinam efetivamente, protege a discordância do centro elástico reduzindo a energia de interação entre a discordância e o obstáculo. Conseqüentemente, as discordâncias podem se movimentar a menores níveis da tensão aplicada. Como resultado da superposição linear dos campos de tensão das discordâncias, a distribuição do hidrogênio ao redor das discordâncias muda na medida em que elas se aproximam. Com a concentração de hidrogênio, a tensão de cisalhamento experimentada por uma discordância devido às outras diminui, conseqüentemente, o efeito do hidrogênio é o de reduzir a tensão aplicada necessária para movimentar uma discordância em cunha com uma atmosfera de hidrogênio através de um campo de obstáculos elásticos.

Observações *in situ* da deformação e fraturamento de espécimes numa célula ambiental realizadas via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), proporcionaram evidencia de que este modelo é um mecanismo viável de falha para um grande número de metais e ligas (Ćwiek, 2005a).

3.5.2 Empolamento induzido pelo hidrogênio (Hydrogen-Induced Blistering).

O empolamento induzido pelo hidrogênio, conforme pode ser observado através da Figura 5 ocorre durante ou após o hidrogênio atômico ter sido absorvido pelo metal. O hidrogênio que foi absorvido pode ficar em locais como contornos de grão, vacâncias, discordâncias, e qualquer outro volume onde os sítios intersticiais estão dilatados (Louthan Jr., 2008). A recombinação do hidrogênio atômico para hidrogênio molecular gera pressões internas no material comprometendo a sua integridade.

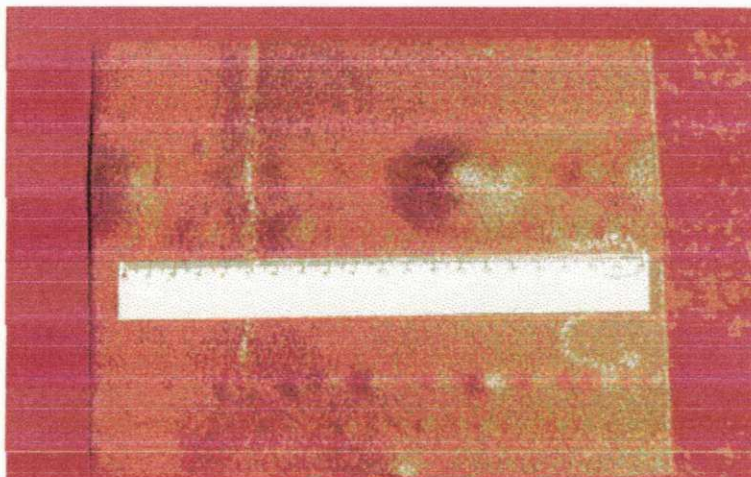


Figura 5: Empolamento induzido pelo hidrogênio em placa de aço carbono (Gentil, 2003).

3.5.3 Trincamento induzido pelo hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC)

Este tipo de dano induzido pelo hidrogênio ocorre de maneira semelhante ao empolamento induzido pelo hidrogênio. A diferença reside no fato do material possuir uma maior resistência o que conseqüentemente favorece o aparecimento de trincas, como podem ser visualizadas na Figura 6.

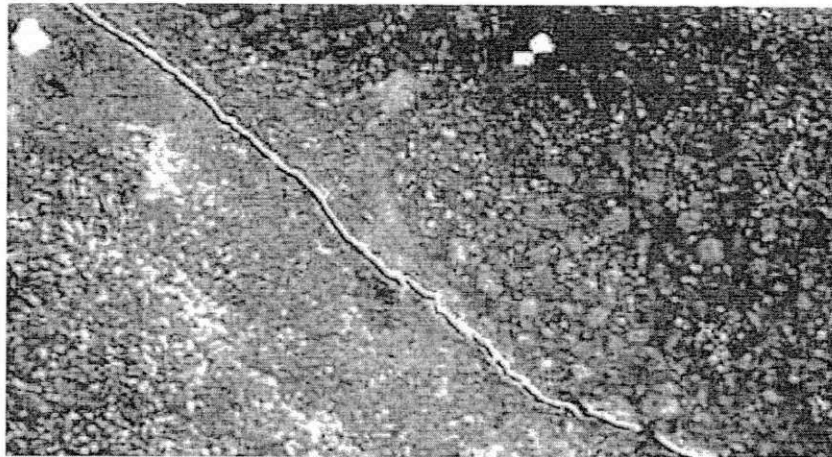


Figura 6: Trincamento induzido por hidrogênio em um aço 9Cr-1Mo no contorno Zona Afetada Termicamente (ZTA) – Metal de Base (MB) (Parvathavarthini 1995 *apud* Dayal & Parvathavarthini, 2003).

3.5.4 Trinca induzida por hidrogênio orientadas por tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking – SOHIC)

SOHIC é uma combinação de HIC e fragilização por hidrogênio. Envolve a formação de trincas pelo hidrogênio molecular, mas ela ocorre na presença de uma tensão aplicada ou residual. A presença junta de hidrogênio atômico e tensão produz finas trincas que podem interconectar as trincas induzidas pelo hidrogênio. Isso pode ser observado pela seta na Figura 7.

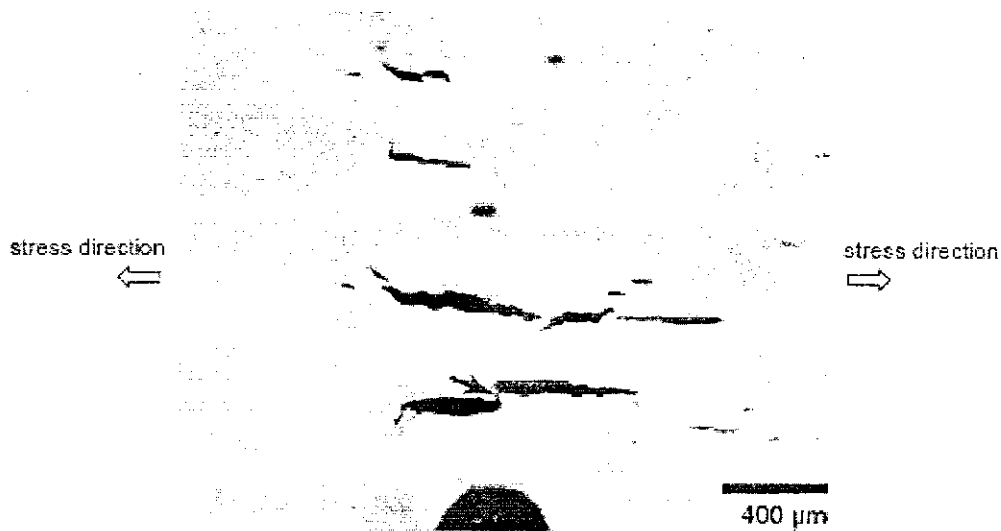


Figura 7: Trincas induzidas por hidrogênio orientadas por tensão (ASM International, 1987 *apud* Stroe, 2006).

3.5.5 Trincas induzidas por sulfetos (Sulfide Stress Cracking – SSC)

Trinca induzida por sulfeto (SSC) é um caso especial de fragilização por hidrogênio, onde compostos a base de sulfeto aumentam a entrada de hidrogênio atômico no retículo cristalino do metal. O nome é dado em relação ao tipo de ambiente que o material está submetido.

3.5.6 Ataque por hidrogênio.

Ataque por hidrogênio ocorre quando hidrogênio absorvido interage com elementos de liga ou impureza para formar uma fase insolúvel, geralmente gasosa. Hidrogênio pode reagir no aço para formar metano CH_4 . A reação ocorre em temperatura de 200 a 300°C. O hidrogênio também pode reagir em altas temperaturas com certas inclusões não metálicas. Um exemplo é a reação do hidrogênio com inclusões de óxido de cobre (Louthan JR., 2008).



3.5.7 Trincamento a partir da formação de hidreto

Hidrogênio pode formar hidretos frágeis com determinados metais: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mg, U, Th e suas ligas. A formação de hidreto ocorre acima de uma concentração crítica de hidrogênio (Stroe, 2006). Este tipo de dano induzido por hidrogênio não ocorre em aços (Miranda & Rodrigues, 1994 *apud* Vianna, 2005).

3.6 Permeação eletroquímica de hidrogênio nos metais e ligas metálicas.

3.6.1 Resumo histórico da permeação eletroquímica de hidrogênio.

O objetivo do teste de permeação é a determinação da permeabilidade, solubilidade e difusividade (Velasco, 2007).

- **Permeabilidade:** é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma membrana metálica de espessura conhecida num tempo determinado;
- **Solubilidade** é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, na maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal e no volume do material;
- **Difusividade:** também é conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais.

Este método foi primeiro desenvolvido por Devanathan e Stachurski (1962) e utiliza-se uma célula de permeação que é formada por duas células adjacentes denominadas célula de carga e célula de detecção.

O princípio do método consiste em produzir hidrogênio sobre uma das faces da membrana metálica situada na célula eletroquímica de carga e medir

seu fluxo de permeação através da membrana pela oxidação eletroquímica na célula adjacente conhecida como célula de detecção. Portanto, a intensidade de corrente de oxidação do hidrogênio atômico é uma medida direta do fluxo de permeação de hidrogênio através da membrana metálica. A célula de permeação (Figura 8), constituída das células de carga e detecção, é denominada muitas vezes de célula gêmea (*twin cell*). Como pode ser observado, as células situam-se simetricamente sendo divididas pela a membrana metálica que se encontra localizada no centro.

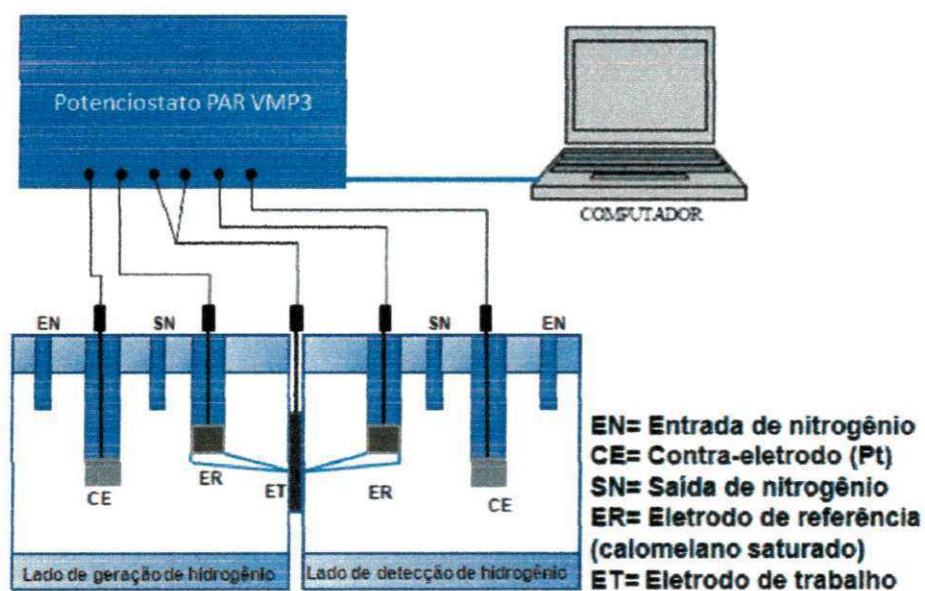


Figura 8: Desenho esquemático do sistema de permeação.

O hidrogênio produzido na célula de carga é absorvido e difunde-se através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde se aplica uma polarização anódica com a finalidade de oxidá-lo ($H \rightarrow H^+ + e^-$) mantendo sua concentração praticamente próxima de zero nesta superfície. Essa intensidade de corrente de oxidação é proporcional ao fluxo de massa de hidrogênio que atravessa o metal (Velasco, 2007).

Estando o lado de geração mantido em potencial constante denomina-se a técnica com sendo duplo-potenciostática. Em 1976 Boes & Züchner desenvolveram a técnica galvanostática-potenciostática, em que uma corrente constante é aplicada.

A diferença entre as duas técnicas reside no fato de que na duplo-potenciostática a condição de contorno na célula de produção de hidrogênio assegura uma concentração constante de hidrogênio enquanto que no método galvanostático-potenciostático a célula de carga assegura um fluxo ou produção constante de hidrogênio. Na prática, o primeiro método pode ser comprometido devido à aderência de bolhas de hidrogênio coalescidas, aumentando a área de cobertura deste gás na superfície do metal. No segundo, devido à produção de hidrogênio por unidade de área se manter sempre constante, a condição de contorno é assegurada muito mais eficientemente.

3.6.2 Equações da difusão em testes de permeação de hidrogênio.

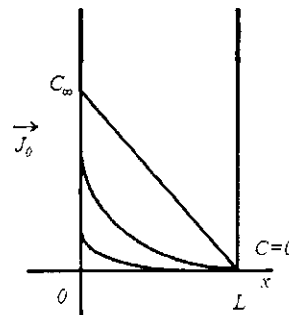
A difusão de hidrogênio em uma membrana metálica é descrita pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (13)$$

Onde C é a concentração de hidrogênio, x a distância e t é o tempo.

Para o caso de uma membrana sem hidrogênio onde a superfície de carregamento é exposta a um fluxo constante de hidrogênio e a superfície de saída é mantida sob uma concentração zero de hidrogênio, as condições de contorno são (Boes & Züchner, 1976):

- $C(x,0)=0$;
- $J_0=\text{Constante em } t>0 \text{ e } x=0$;
- $C(L,t)=0 \text{ em } t>0$.



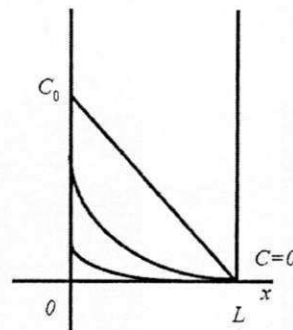
Onde L é a espessura da membrana.

Para este caso (galvanostático-potenciostático), a solução tem a forma:

$$C(x,t) = \frac{J_0(l-x)}{D} - \frac{8J_0L}{D\pi^2} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \text{sen} \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (14)$$

Para o caso em que temos uma concentração constante (duplo-potenciostático) na superfície de carregamento, as condições de contorno são:

- $C(x,0)=0$;
- $C(0,t)=C_0$ em $t>0$;
- $C(L,t)=0$ em $t>0$.



Para este caso a solução tem a forma:

$$C(x,t) = C_0 - C_0 \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{-C_0}{n} \text{sen} \frac{n\pi x}{l} \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (15)$$

A variação no fluxo de permeação através da superfície em $x=L$ é obtida através da primeira lei de Fick (Abdul-Hamid, 1993):

$$J(L,t) = -DF \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (16)$$

Onde F é a constante de Faraday e $J(L,t)$ é determinado experimentalmente a partir da seguinte relação:

$$J(L,t) = \frac{i(L,t) - i(L,0)}{A} \quad (17)$$

Onde $i(L,t)$ é a corrente anódica no tempo t , $i(L,0)$ é corrente de *background* e A é a área de permeação.

As Equações (14) e a primeira lei de Fick (16) combinadas produzem:

$$J(L,t) = J_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (18)$$

A partir de (14):

$$D = \frac{J_0 L}{C(0,\infty)} \quad (19)$$

Onde a concentração superficial torna-se constante quando o estado-estacionário de permeação é atingido. Se nenhuma perda no fluxo (devido a aprisionamento ou reações superficiais) ocorre, o fluxo de carga é esperado ser igual ao fluxo de estado-estacionário na superfície de saída:

$$J(L,\infty) = J_0 = J_{\infty} \quad (20)$$

Igualmente, combinando as equações (15) e a primeira lei de Fick (16), tem-se:

$$J(L,t) = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \right] \quad (21)$$

Equivalentemente, para o caso de uma concentração constante de carregamento, no estado-estacionário tem-se:

$$D = \frac{J_{\infty} L}{C_{\infty}} \quad (22)$$

A partir de tempos característicos obtidos a partir da curva de permeação eletroquímica, o coeficiente de difusão pode ser encontrado. Tais tempos incluem o *break-through time*, t_b , e o time lag, t_L .

A intersecção da tangente no ponto de inflexão com o nível inicial, produz o chamado *break-through time*, t_b (Boes & Züchner, 1976).

Seguindo o tempo integral de corrente, isto é, a quantidade total de hidrogênio emergindo do lado de detecção, a inclinação da curva torna-se constante quando um gradiente estacionário de concentração foi estabelecido na membrana. A interceptação sobre o eixo do tempo da extrapolação da linha reta dá o chamado time lag, t_L (Boes & Züchner, 1976).

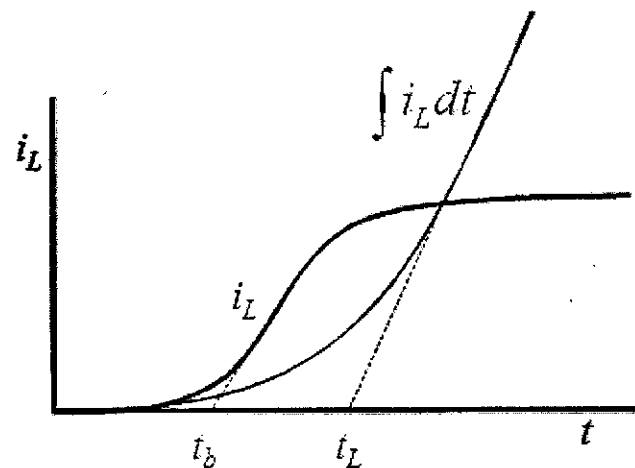


Figura 9: Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio. (adaptado de Boes & Züchner, 1976).

Para condições de teste galvanostático-potenciostático tem-se:

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (23)$$

$$t_L = \frac{L^2}{2D} \quad (24)$$

Para condições de teste potencioestático-potencioestático, tem-se:

$$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (25)$$

$$t_L = \frac{L^2}{6D} \quad (26)$$

O coeficiente de difusão aparente pode ser determinada a partir da média aritmética dos coeficientes de difusão obtidos pelos *break-through time*, t_b , e o time lag, t_L .

A permeabilidade e a solubilidade podem ser determinadas mediante as Equações abaixo:

$$P = J_{\infty} \cdot L \quad (27)$$

$$S = \frac{P}{D_{apa}} \quad (28)$$

3.6.3 Fatores que afetam a difusão e a permeação eletroquímica de hidrogênio

3.6.3.1 Material

Os três principais parâmetros físicos citados anteriormente (Difusividade, solubilidade e permeabilidade) são fortemente influenciados pela microestrutura do aço.

Para um aço API X65, Park *et al.* (2008) sugeriram que micro constituintes Ferrita Acicular e Bainita agem como sítios aprisionadores irreversíveis e a eficiência de aprisionamento foi aumentada na ordem de perlita degenerada, bainita e ferrita acicular, ou seja apresentaram maiores

valores de solubilidade, conseqüentemente a microestrutura afeta os resultados obtidos em testes de permeação eletroquímica de hidrogênio.

Serna *et al.* (2005) estudaram dois aços catalogados pela API como X52. Um apresentava uma microestrutura composta de finos grãos de ferrita equiaxial com pequenas quantidades de outros constituintes, tal como perlita. O outro era composto de finos grãos de ferrita acicular com perlita preferencialmente distribuída em contornos de grão. Eles concluíram que os principais parâmetros que controlam a difusividade e o aprisionamento em aços microligados de resistência similar são: a densidade de discordâncias e a forma com quais os precipitados estão distribuídos dentro do aço.

Estudando o aço AISI 430 Yen & Huang (2003) mostraram que o aumento na densidade de discordância, como resultado de trabalho a frio, foi responsável pela diminuição na difusividade de hidrogênio e aumento na solubilidade.

Dietzel *et al.* (2006) mostraram que testes de permeação realizados em amostras obtidas a partir de chapa de aço ferrítico FeE960T apresentaram coeficientes de difusão que dependia da deformação plástica e da concentração total de hidrogênio, enquanto que o fluxo máximo de hidrogênio permanece quase inalterado.

3.6.3.2 Temperatura e uso de envenenadores

A temperatura é outro parâmetro que altera as propriedades de interação do hidrogênio com o metal. Pequenas variações podem aumentar ou diminuir de forma considerável a difusividade e a permeabilidade. Geralmente, na literatura propõe-se que essas propriedades obedecem à relação de Arrhenius (Hirt, 1980).

Au (2007) e Addach *et al.* (2005) mostraram a eficiência do aumento da temperatura para se introduzir altos níveis de hidrogênio nos materiais em um curto período de tempo.

É conhecido que se adicionando pequenas quantidades de sais solúveis contendo elementos como P, S, As, Se, Sb e Te, tem-se um aumento

substancial na cinética de entrada de hidrogênio para o ferro e ligas ferrosas (Morris, 1998). Esses elementos adicionais são conhecidos como envenenadores (Schowen *et al*, 2007).

Mamani *et al.* (2007) estudou o uso de envenenadores em Permeação eletroquímica de hidrogênio em Armco-Fe. Ele mostrou que envenenadores a base de As apresentaram melhor eficiência para promover a permeação de hidrogênio.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Caracterizações mecânica e metalúrgica

4.1.1 Materiais utilizados

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de aços: um API 5L X60, cedido pela PETROBRAS em forma de tubo com costura (Figura 10 (a)), com diâmetro externo de 600 mm e 17 mm de espessura de parede; e um API 5L X80 (Figura 10 (b)), cedido pela USIMINAS em forma de chapa 1 m x 1 m e 18 mm de espessura.



Figura 10: (a) Foto da tubulação de aço API 5L X60 utilizada para retirada dos corpos de prova e (b) Foto da chapa de aço API 5L X80 utilizada para retirada dos corpos de prova.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as composições químicas dos aços API 5L X60 e API 5L X80.

Tabela 1: Composição química do aço API 5L X60.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Mo%	V%	Al%	Nb%	Ti%	Cu%
0,12	0,27	1,48	0,012	0,008	0,032	0,048	0,039	0,041	0,009	0,006

Tabela 2: Composição química do aço API 5L X80.

C%	Mn%	Si%	P%	S%	Al%	V%	Cr%	Mo%	Ni%	Cu%
0,084	1,61	0,23	0,01	0,011	0,035	0,015	0,135	0,17	0,011	0,029

4.1.2 Geometria dos corpos de prova

A geometria do corpo de prova foi definida baseada na norma ASTM E8M-04. A Figura 11 ilustra os três tipos de amostras utilizados, todas obtidas no sentido de laminação.

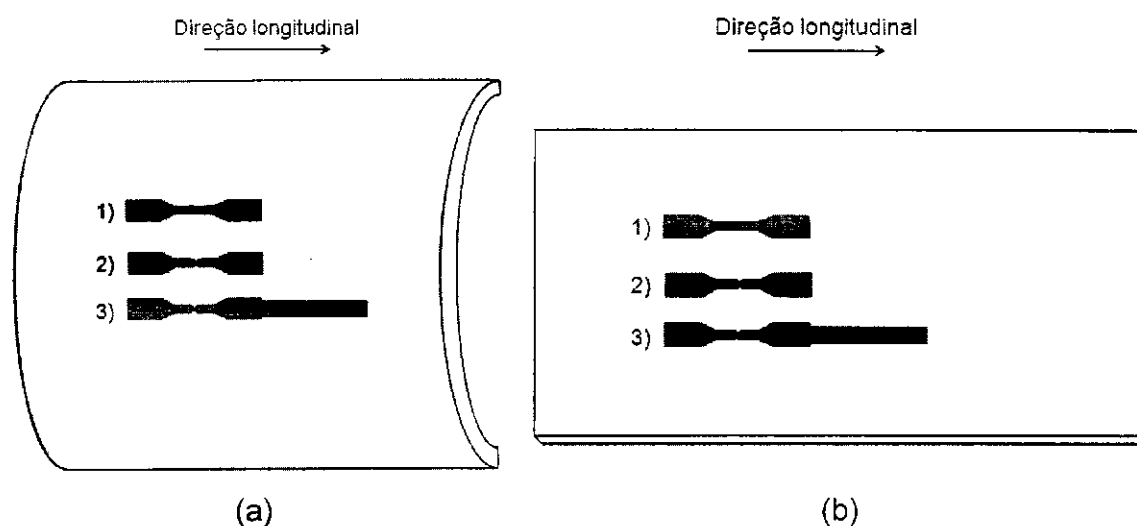


Figura 11: Posição em que foi retirado os corpos de prova (a) API 5L X60 e (b) API 5L X80; 1) corpo de prova sem entalhe (Tipo 1) para estudo de fragilização por hidrogênio ambiental; 2) corpo de prova com entalhe (Tipo 2) para estudo de fragilização por hidrogênio ambiental; 3) corpo de prova com entalhe e extensão (Tipo 3) para estudo de fragilização por hidrogênio interno.

4.1.3 Microscopia óptica

Para microscopia óptica, as amostras foram preparadas tanto no sentido longitudinal como no sentido transversal à laminação da chapa, em seguida foram lixadas (lixa 100, 200, 300, 400, 500, 600, 1200), polidas (aluminas Nº 4, 3 e 2) e submetidas ao ataque com solução de ácido nítrico em álcool etílico

a 3% (Nital 3%) por um tempo que variou de 5 a 10s. A microestrutura da amostra como recebida foi analisada por microscopia ótica utilizando um microscópio de marca Olympus e modelo SZ3060, acoplado a um computador com o programa MSQTM de análise de imagens, produzindo-se imagens com aumentos originais de 500X e 1000X.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova tracionadas com e sem hidrogênio foram estudadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV LEO 1430). Para análise da fratura, foram utilizados aumentos de 50, 200 e 2000X. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Núcleo de Estudos e Pesquisa em Materiais – NEPEM da UFPB.

4.1.5 Análise de dureza

Realizou-se ensaios de dureza Rockwell B para os aços API 5L X60 e API 5L X80. Os ensaios consistiram na aplicação de uma carga de 100 Kgf por meio de uma esfera de 1/16 polegadas de diâmetro. A carga foi aplicada durante cerca de 1 minuto, precedida de uma pré-carga de 10 kgf. Os ensaios foram realizados em um durômetro Gnehm Horgen OM-150.

4.2 Testes eletroquímicos

Para os testes eletroquímicos as amostras foram confeccionadas na forma de discos obtidos a partir da tubulação, e no sentido de laminação, com dimensões de diâmetro 40 mm x 1mm de espessura, sendo a área útil exposta ao eletrólito, de 314 mm²

A solução eletrolítica utilizada nos testes de permeação de hidrogênio foi uma solução aquosa de 0,1M NaOH e 0,1M NaOH + 2mg As₂O₃. Esta solução foi preparada com pelo menos 24 horas de antecedência para que, por meio do borbulhamento de gás nitrogênio, o gás oxigênio fosse retirado. Isto porque, o

oxigênio pode se adsorver na superfície da amostra, diminuindo a área efetiva por onde o hidrogênio pode penetrar no material. Durante todo o teste de permeação a solução eletrolítica continuou sendo desaerada por meio de borbulhamento de nitrogênio.

As amostras foram lixadas (lixa, 200, 300, 400, 500, 600 e 1200) e polidas, com alumina 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm . Antes dos testes eletroquímicos as amostras foram desengorduradas com acetona P.A., VETEC ((CH_3) $_2\text{CO}$), limpas com álcool P.A., VETEC ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) e secas em ar quente.

4.2.1 Polarização potenciodinâmica

O teste de polarização potenciodinâmica corresponde à etapa prévia do teste de permeação de hidrogênio. Neste teste determina-se o potencial e densidade de corrente para a geração de hidrogênio sobre a superfície do metal. A Figura 12 mostra uma ilustração do teste de polarização potenciodinâmica.

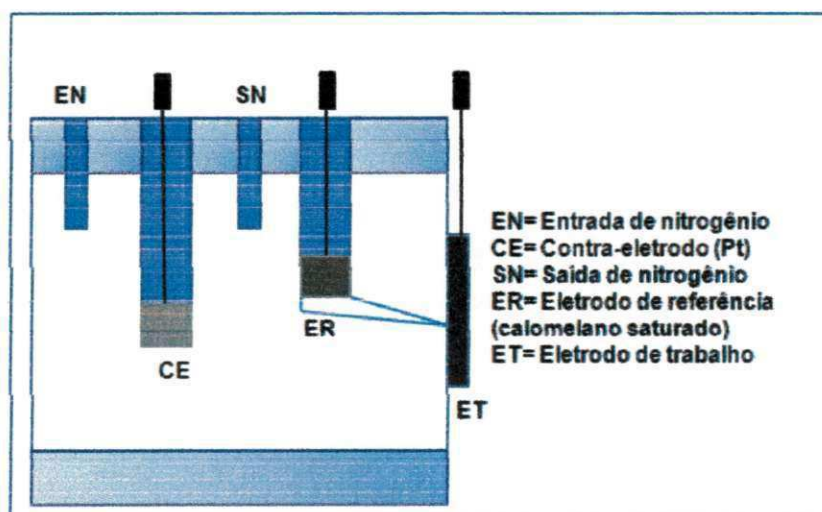


Figura 12: Desenho esquemático da célula de polarização.

Na Figura 13 é possível observar uma curva teórica típica de polarização potenciodinâmica com a identificação do ponto de reação de evolução de hidrogênio.

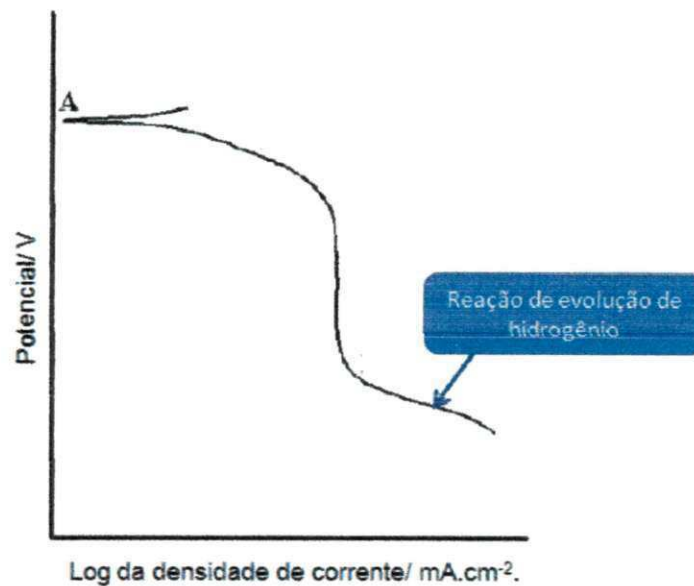


Figura 13: Curva típica de polarização potenciodinâmica. (Solartron Analytical, 1997).

A partir de dados obtidos da curva de polarização potenciodinâmica é possível realizar os testes de permeação de hidrogênio.

4.2.2 Testes de permeação de hidrogênio

O método utilizado para permeação eletroquímica de hidrogênio foi o galvanostático-potenciostático (Boes e Züchner, 1974).

Por ser um teste em que muitas variáveis podem afetar os resultados e causar interpretações errôneas, alguns cuidados devem ser tomados quanto à realização do teste de permeação de hidrogênio.

Morris (1998) cita cinco passos importantes para a realização dos testes. O primeiro deles é a limpeza e secagem tanto da amostra quanto da célula de permeação. O segundo passo é a colocação da amostra entre os compartimentos de geração e detecção de hidrogênio. O próximo passo é a colocação do eletrólito em ambos os lados de geração e detecção de hidrogênio. A solução é tipicamente alcalina sendo 0,1M NaOH. A solução do lado de entrada pode ser outra, um meio ácido por exemplo. O quarto passo é

conectar o lado de saída no circuito elétrico a fim de passivar o lado de saída. Passivação é o termo usado para descrever o processo no qual a concentração de hidrogênio torna-se desprezível. O quinto passo é o borbulhamento de nitrogênio para purgar o oxigênio e evitar sua interferência na formação de óxidos metálicos.

Após atingir-se uma concentração desprezível de hidrogênio no lado de detecção ($<0,1 \mu\text{m}/\text{cm}^2$) uma densidade de corrente catódica é aplicada para eletrolisar a solução de entrada e produzir hidrogênio. A Figura 14 mostra o sistema de permeação eletroquímica acoplado ao sistema de aquisição de dados.

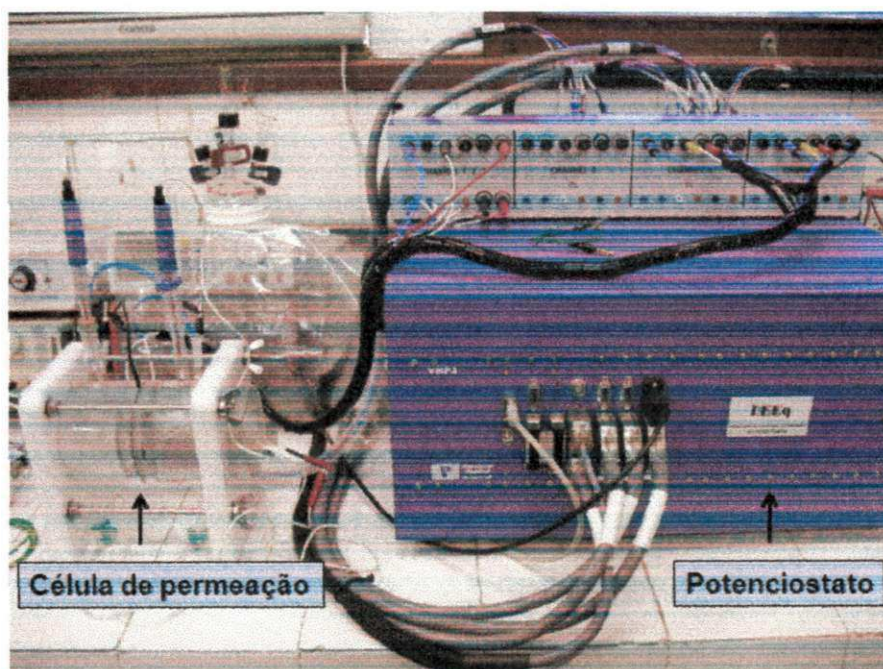


Figura 14: Sistema experimental para ensaios de permeação de hidrogênio.

O hidrogênio que se difunde pela amostra ao chegar no lado de detecção é oxidado, pois este lado encontra-se polarizado anodicamente. Ao oxidar, o hidrogênio libera um elétron. É esta medida de corrente elétrica que indica o processo de permeação através da amostra.



A curva transiente representada pela variação do fluxo de hidrogênio com o tempo evolui assintoticamente, ou seja, é alcançado o estado estacionário de permeação no qual o fluxo de hidrogênio torna-se constante e os dados de difusividade, permeabilidade e solubilidade podem ser obtido a partir das equações anteriormente apresentadas (equações 23 a 28).

Na Figura 15 apresenta-se uma curva típica de permeação de hidrogênio.

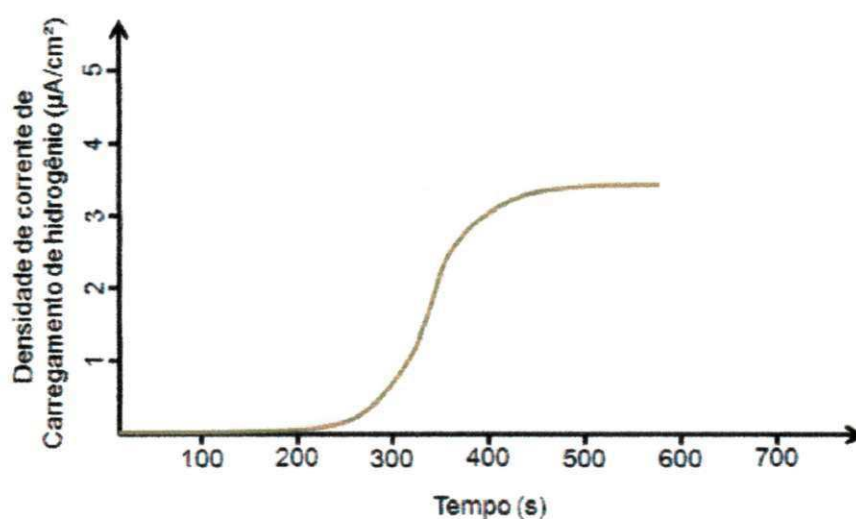


Figura 15: Curva típica de permeação de hidrogênio.

Os testes de permeação de hidrogênio foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande (LEEq/UAEQ/UFCG) através de um Potenciostato multicanal PAR – Princeton Applied Research – modelo VMP3. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM G148-97(2003).

4.2.3 Hidrogenação

4.2.3.1 Hidrogenação sem tensão

4.2.3.1 Hidrogenação sem tensão

A figura abaixo mostra a montagem experimental para hidrogenação sem tensão. Nesta condição de hidrogenação é possível avaliar o fenômeno de fragilização por hidrogênio ambiental.

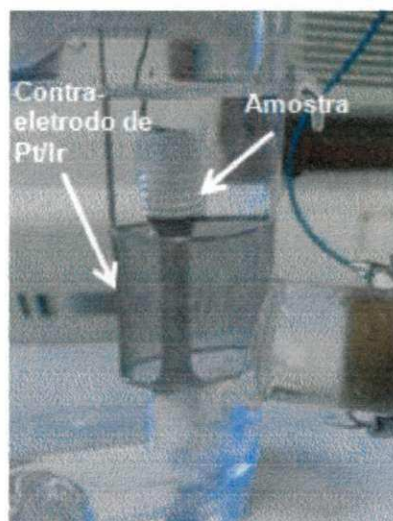


Figura 16: Célula eletrolítica utilizada para a hidrogenação dos corpos de prova.

Para que todo o corpo de prova fique saturado de hidrogênio, o tempo necessário de hidrogenação é determinado pela Equação (24) (Siquara, 2006).

As hidrogenações foram realizadas no laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade Federal de Campina Grande (LEEq/UAEQ/UFCG).

4.2.3.2 Hidrogenação sob tensão

Neste tipo de hidrogenação é possível avaliar o fenômeno de fragilização por hidrogênio interno.

Os procedimentos empregados para este estudo de fragilização por hidrogênio interno são (Tiwari *et al.*, 2000):

- Após ter carregado o hidrogênio por um tempo determinado, a célula eletrolítica é removida e o corpo de prova é mantido sob a carga determinada ($65\%\sigma_{LE}$) por 24 h para que haja a estabilização da concentração de hidrogênio;
- Finalmente, o corpo de prova é removido do dispositivo e imediatamente deformado até a fratura numa máquina universal de testes com uma taxa nominal de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

A Figura 17 ilustra o dispositivo de aplicação de carga desenvolvido por (Costa, 2008) com respectiva célula de hidrogenação.

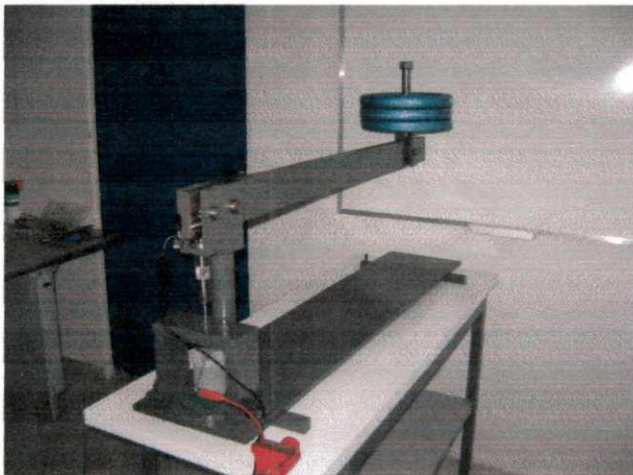


Figura 17: Dispositivo desenvolvido para a realização das hidrogenações sob tensão (Costa, 2008).

A porção extendida do corpo de prova encontra-se imersa e sob as mesmas condições dos testes eletroquímicos anteriores: temperatura ambiente e solução de $0,1\text{M NaOH} + 2\text{mg As}_2\text{O}_3$. O hidrogênio que é gerado na superfície da porção extendida do corpo de prova difunde-se para o centro do entalhe do corpo de prova devido ao gradiente de concentração e de tensão que o corpo de prova está submetido.

Segundo Tiwari *et al.* (2000) sob estas condições é possível estudar o efeito de hidrogênio interno nos materiais.

4.3 Testes de tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG, utilizando-se de uma máquina universal de ensaios de marca INSTRON e modelo 5582, de acordo com as recomendações da norma ASTM E8M-04.

Os ensaios de tração foram realizados sob uma taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. A escolha da taxa de deformação foi realizada com base em trabalhos cujo objetivo era avaliar a influência do hidrogênio no comportamento mecânico do material e processo de fragilização por hidrogênio. Vários autores utilizaram taxas semelhantes para avaliar esse tipo de fenômeno (Hardie *et al.*, 2006) (Vianna, 2005) (Siquara, 2006) (Tiwari *et al.*, 2000).

Para cada condição diferente de hidrogenação foram realizados três testes dos quais se obteve uma média dos parâmetros, representado nas curvas de tensão x deformação de engenharia.

Para as hidrogenações sem aplicação de tensão os testes foram realizados sob as seguintes condições: corpo de prova sem entalhe (com e sem hidrogênio) e corpo de prova com entalhe (com e sem hidrogênio).

Após as hidrogenações os corpos de prova foram imersos em um banho de sulfato de cobre para evitar a saída do hidrogênio (Vianna, 2005).

Para as hidrogenações sob tensão após serem realizadas as etapas descritas no item 4.2.3.2, os testes foram comparados com corpos de prova entalhados sem e com hidrogênio para que se pudessem obter conclusões sobre o efeito de hidrogênio no processo de fragilização por hidrogênio interno.

As geometrias dos corpos de prova utilizadas nos testes mecânicos são mostradas na Figura 18.

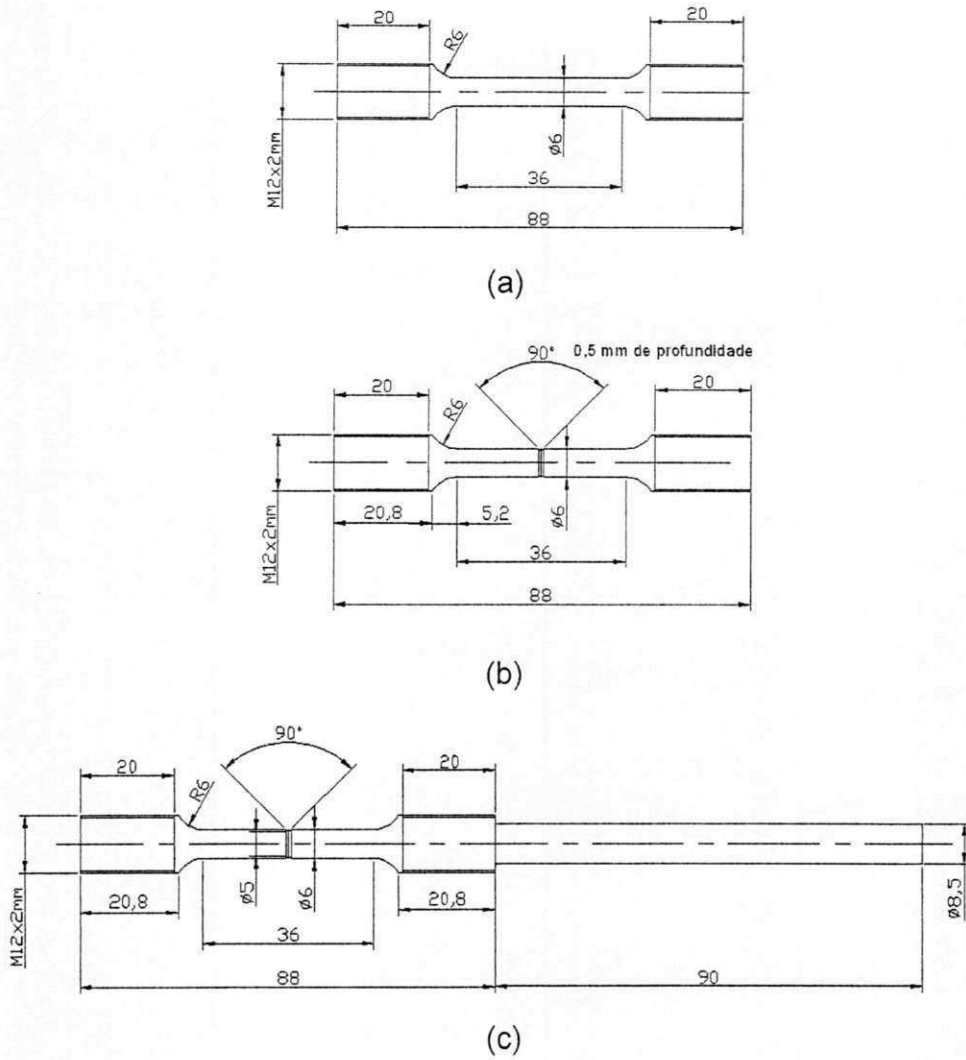


Figura 18: Geometria dos corpos de prova utilizados nos testes de tração. a) e b) corpos de prova Tipo 1 e 2 (fragilização por hidrogênio ambiental); c) corpos de prova Tipo 3 (fragilização por hidrogênio interno).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Microscopia óptica

A Figura 19 mostra a micrografia do aço API 5L X60 e API 5L X80 no sentido longitudinal à laminação respectivamente, com aumento de 200X e 500X.

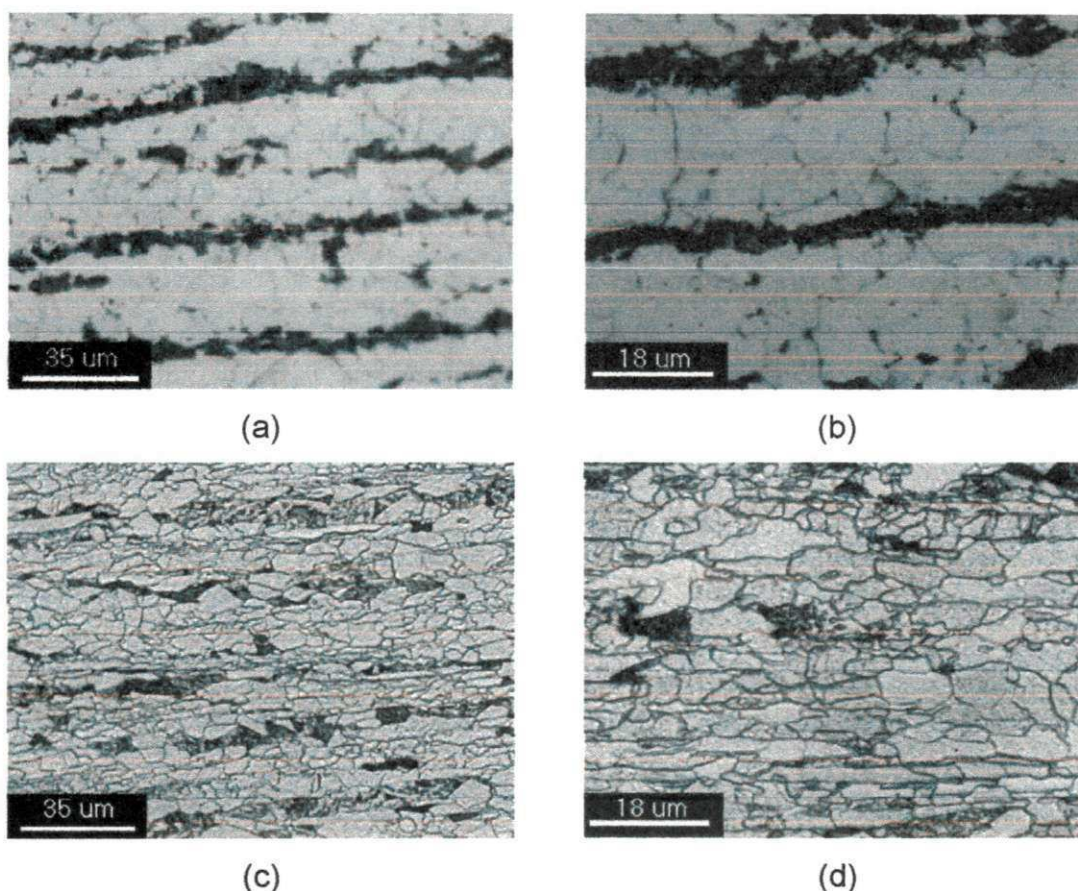


Figura 19: Microscopia dos aços: (a) API 5L X60 - 500X; (b) API 5L X60 - 1000X; (c) API 5L X80 - 500X; (d) API 5L X80 - 1000X. Ataque Nital 3%.

A microestrutura do aço API 5L X60 é composta de bandas de ferrita e perlita, que é característica típica de aços X60 laminados. A microestrutura do aço API 5L X80 é composta de microestrutura ferrita e bainita que é característica típica de aços obtidos por processos de laminação controlada.

5.2 Análise de dureza

A tabela seguinte apresenta o resultado das microdurezas para os aços API 5L X60 e API 5L X80 utilizados.

Tabela 3: Resultado de dureza Rockwell B para os aços API 5L X60 e API 5L X80 utilizados.

Material	API 5L X60	API 5L X80
Dureza Rockwell B (HRB)	87,83 ± 0,75	93,66 ± 2,80

5.3 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmicas para os aços API 5L X60 e API 5L X80 obtidas à temperatura de 25°C são mostradas na Figura 20. No gráfico abaixo, i é a densidade de corrente e E_{we} é o potencial do eletrodo de trabalho em relação o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

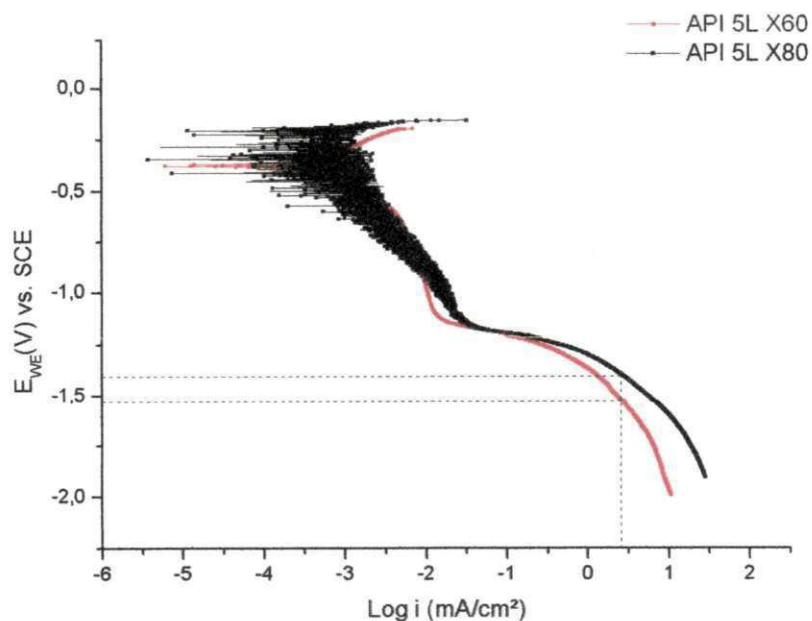


Figura 20: Curvas de polarização potenciodinâmicas para os aços API 5L X60 e API 5L X80.

Analisando as curvas de polarização potenciodinâmica, verifica-se que a partir do segundo ponto de inflexão da curva catódica (-1,2V) tem início a produção de hidrogênio molecular. A densidade de corrente mais adequada para ser utilizada tanto nos testes de permeação como para os ensaios de hidrogenações foi de 2,5 mA/cm² (log *i* = 0,398 mA/cm²). Esta densidade permite uma produção adequada de hidrogênio, tanto para o aço API 5L X60 quanto o aço API 5L X80, suficiente para assegurar o mecanismo de permeação exposto anteriormente. Uma densidade de corrente maior acarretaria um excesso de hidrogênio, provocando a formação de uma grande quantidade de bolhas aderidas na superfície da amostra. Como consequência, teríamos um aumento da área de cobertura do gás e a diminuição da área exposta ao hidrogênio molecular apto a sofrer o processo de adsorção. Para a densidade de corrente utilizada, pode-se verificar também que o aço API 5L X80 apresentou um potencial de polarização $E_{we} \cong -1,4V$, contra $E_{we} \cong -1,52V$ do aço API 5L X60 (diferença de 8,6%), indicando uma melhor eficiência eletrocatalítica do aço API 5L X80 para produzir a mesma quantidade de hidrogênio quando comparado ao aço API 5L X60.

5.4 Testes de permeação de hidrogênio

Os testes de permeação realizados nas amostras de API 5L X60 e API 5L X80, foram analisados a partir de duas soluções distintas utilizadas na célula de carga: 0,1M NaOH e 0,1M NaOH + 2mg As₂O₃.

A célula de carga para geração de hidrogênio foi controlada galvanostaticamente para uma densidade de corrente igual a 2,5 mA/cm². A célula de detecção foi mantida sob uma polarização anódica de +300mV em relação ao eletrodo saturado de Calomelano (SCE). As Figuras 21 e 22 mostram as curvas de permeação por hidrogênio com e sem a presença de envenenador das amostras de aço API 5L X60 e aço API 5L X80.

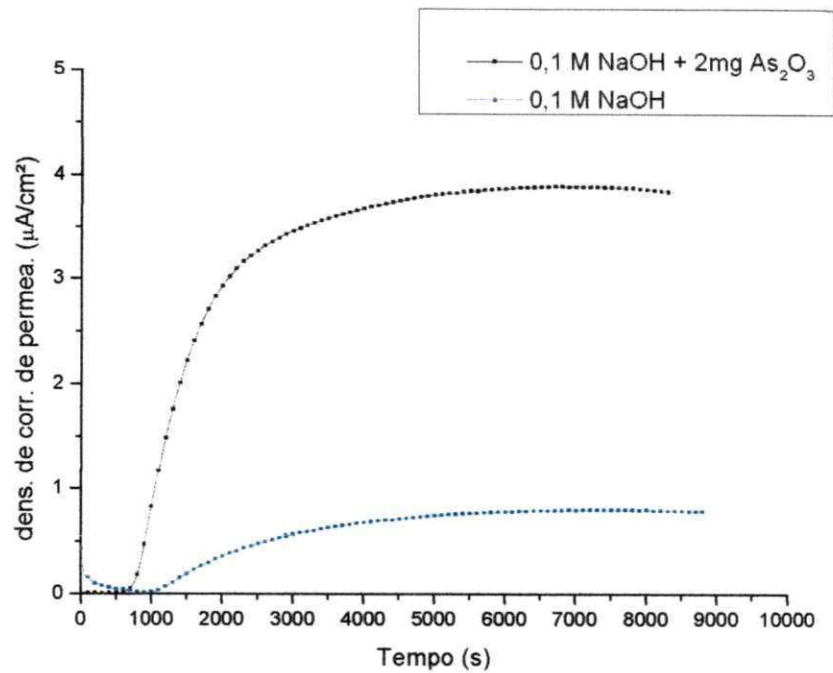


Figura 21: Curva de permeação de hidrogênio para o aço API 5L X60.

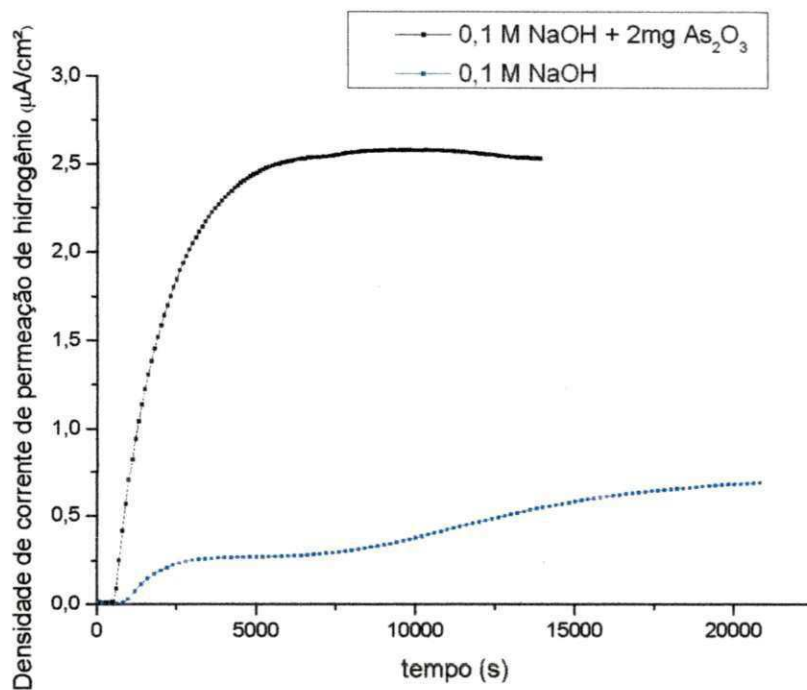


Figura 22: Curva de permeação de hidrogênio para o aço API 5L X80.

Através da análise das Figuras 21 e 22 é possível constatar que a presença de envenenador, As_2O_3 , contribui para o aumento da fugacidade de

hidrogênio possibilitando um maior fluxo de permeação. Isto ocorre provavelmente devido a quimissorção entre o hidrogênio e os átomos da superfície metálica. Em alguns casos este processo é geralmente acompanhado de uma reestruturação da superfície metálica seguida da formação de hidretos voláteis como GeH_4 (hidreto de Germânio), SiH_4 (Silano), AsH_3 (hidreto de Arsênio) etc. onde estes compostos provocam nano erosões na superfície metálica, intensificando a absorção do hidrogênio (Schowen *et al*, 2007).

A Figura 23 apresenta um comparativo entre as curvas de permeação dos aços API 5L X60 e API 5L X80 com a presença de envenenador.

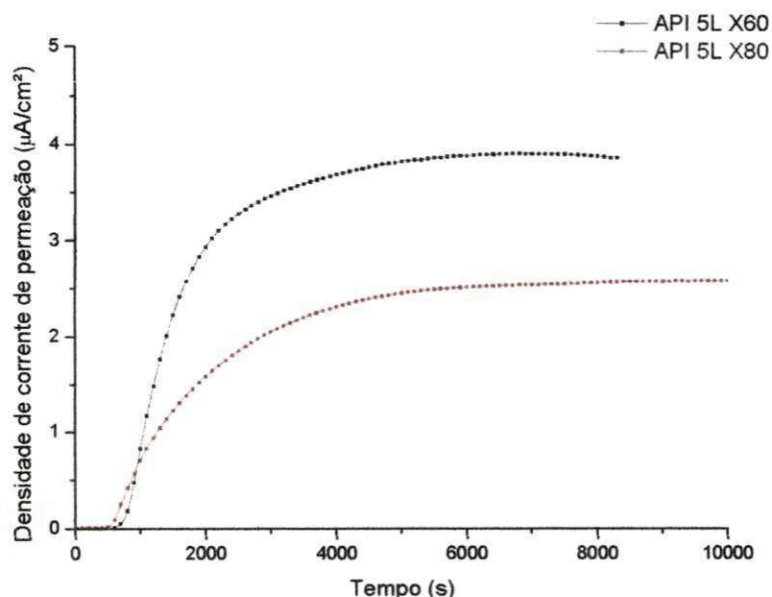


Figura 23: Comparativo entre as curvas de permeação de hidrogênio das amostras API 5L X60 e API 5L X80 com envenenador.

A Tabela 4 apresenta os resultados para difusividade aparente, permeabilidade e solubilidade aparente para o aço API 5L X60 e API 5L X80 nas condições de teste empregadas.

Tabela 4: Valores médios dos parâmetros determinados a partir dos ensaios de permeação com e sem a presença de envenenador para os aços estudados.

Condição	Difusividade $10^{-10} m^2.s^{-1}$	Permeabilidade $10^{-10} molH.m^{-1}.s^{-1}$	Solubilidade $molH.m^{-3}$
API 5L X60 sem envenenador	1,37 ± 0,26	0,72 ± 0,20	0,53 ± 0,18
API 5L X80 sem envenenador	0,96 ± 0,10	0,85 ± 0,16	0,87 ± 0,07
API 5L X60 com envenenador	2,11 ± 0,38	3,35 ± 0,82	1,66 ± 0,08
API 5L X80 com envenenador	3,37 ± 0,15	3,01 ± 0,16	0,89 ± 0,06

Os testes de permeação foram realizados em duas condições diferentes: com e sem envenenamento. Isto porque se procurou mostrar o aumento substancial na permeabilidade quando se faz uso de envenenadores.

Na condição de teste sem envenenador os valores obtidos são muito próximos, quando se analisa o desvio padrão, nos valores de difusividade e solubilidade, mostrando apenas uma ligeira diferença nos valores obtidos de permeabilidade. Na condição de teste com envenenador, que é o método escolhido para as posteriores hidrogenações, pode-se perceber mais claramente algumas diferenças entre os dois materiais.

A difusividade verdadeira do hidrogênio em ferro- α é da ordem de $10^{-5} cm^2/s$ ($10^{-9} m^2/s$) e difusividade de aços ferríticos de baixa liga é da mesma ordem do ferro- α (Kiuchi & McLellan, 1983 *apud* Parvathavarthini *et al.*, 1999). Para os nossos aços em estudo os valores de difusividade são cerca de uma ordem de magnitude menores e a presença de aprisionadores pode está relacionada com esses valores. A difusividade aparente representa a difusividade no retículo cristalino e aprisionadores reversíveis de hidrogênio. A solubilidade corresponde ao hidrogênio no retículo cristalino e aprisionadores reversíveis. A permeabilidade em estado estacionário dá a permeabilidade efetiva global (Parvathavarthini *et al.*, 1999).

Como pode ser observado, para a condição de teste com envenenador, o aço API 5L X60 apresenta uma difusividade aparente menor que o aço API 5L X80. Além disso, o aço API 5L X80 apresenta uma ligeira diminuição do seu valor de permeabilidade, porém apresenta uma menor solubilidade. Tem sido reportado que a estrutura bainítica apresenta uma menor permeabilidade do

que estrutura perlítica (Parvathavarthini *et al.*, 1999). Para estrutura perlítica, os sítios dominantes de aprisionamento de hidrogênio difundido estão localizados nas interfaces entre ferrita e cementita em perlita lamelar ou os contornos da perlita, enquanto que as interfaces de inter-ripas de cementita na estrutura bainítica agem como inibidores ao processo de difusão (Tau & Chan, 1996 *apud* Park *et al.*, 2008).

A diferença entre os valores de solubilidade, na condição com envenenador, entre os aços API 5L X60 e API 5L X80 podem ser explicados com relação à microestrutura e composição química. Tanto o aço API 5L X60 quanto o aço API 5L X80 apresentam distribuição de carbonetos na sua microestrutura, porém a forma como é distribuída os carbonetos na microestrutura do aço API 5L X60 é mais uniforme do que no aço API 5L X80. A distribuição de bandas de ferrita e de perlita, conforme Figuras 19(a) e (b) podem agir de forma mais eficiente a impedir o processo de difusão, pois o hidrogênio sempre encontra mais a frente uma camada de carboneto que age como barreira ao processo difusivo. Para o aço API 5L X80 isso não ocorre, conseqüentemente isso pode contribuir para uma maior difusividade do hidrogênio neste aço, embora o tempo para se atingir o estado estacionário de permeação seja maior.

Pela análise da microestrutura também é possível observar que elementos químicos que tem muita afinidade ao hidrogênio como nióbio, vanádio e titânio (Health & Safety Executive, 1999) contribuem para um maior aprisionamento no aço API 5L X60, já que a composição química do aço API 5L X80 não apresentou titânio e nióbio. A diferença no teor de carbono nos dois aços pode, também, dar uma explicação para o maior aprisionamento do aço API 5L X60 em relação ao aço API 5L X80. Estudando dois aços ao carbono de teores de carbono diferentes Luu & Wu (1996) constataram que o aço com o maior teor de carbono apresentou menor valor de difusividade e isto estaria ligado ao fato de que o aço de maior teor de carbono apresentava uma maior quantidade de carboneto (Fe_3C) agindo, conseqüentemente, como uma barreira ao processo difusivo do hidrogênio.

5.5 Hidrogenação

A partir de dados de difusividade dos aços apresentados na Tabela 4, para a condição com envenenador, determinaram-se os tempos empregados para a realização das hidrogenações com envenenador a partir da equação 24 para os corpos de prova API 5L X60 e API 5L X80 sob hidrogenação sem aplicação de tensão:

API 5L X60

$$t_L = \frac{(3 \times 10^{-3} \text{ m})^2}{2,2,11 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 21.327,01 \text{ segundos} = 5,92 \text{ horas}$$

API 5L X80

$$t_L = \frac{(3 \times 10^{-3} \text{ m})^2}{2,3,37 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 13.353,11 \text{ segundos} = 3,70 \text{ horas}$$

Com base nos tempos determinados, foi estabelecido que o tempo de hidrogenação deveria ser superior aos determinados para que todos os sítios fossem completamente saturados (Siquara, 2006). Sendo assim, foi utilizado um tempo comum de 24 horas para todas as amostras.

Para os testes com hidrogenação sob tensão, devido a poucas informações com respeito ao processo de difusão sob estas condições empregadas, ficou estabelecido que os tempos de hidrogenações seriam 24 e 48 horas para ambos os aços API 5L X60 e API 5L X80 para que se pudessem obter resultados conclusivos com relação ao fenômeno.

5.6 Tração uniaxial

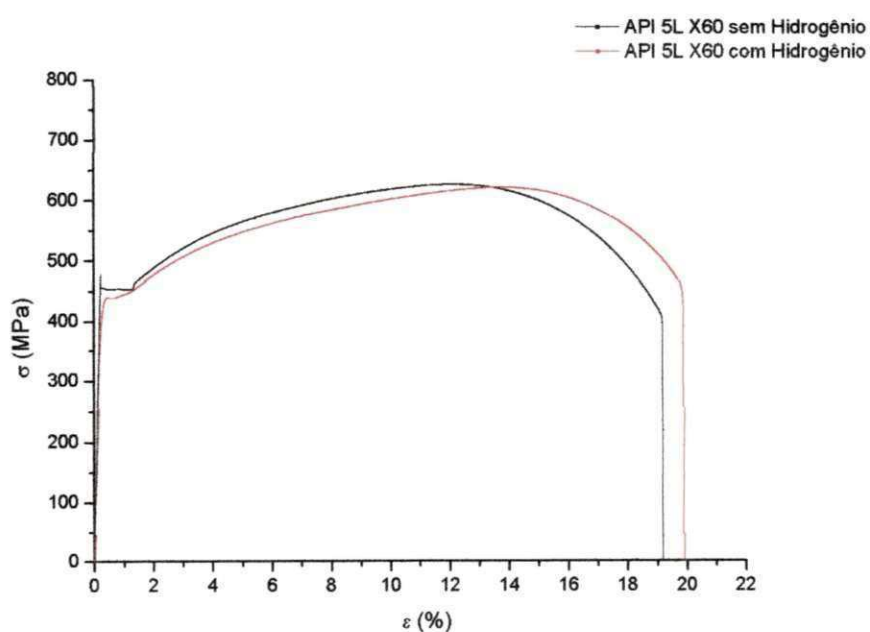
5.6.1 Fragilização por hidrogênio ambiental

5.6.1.1 Corpos de prova Tipo 1

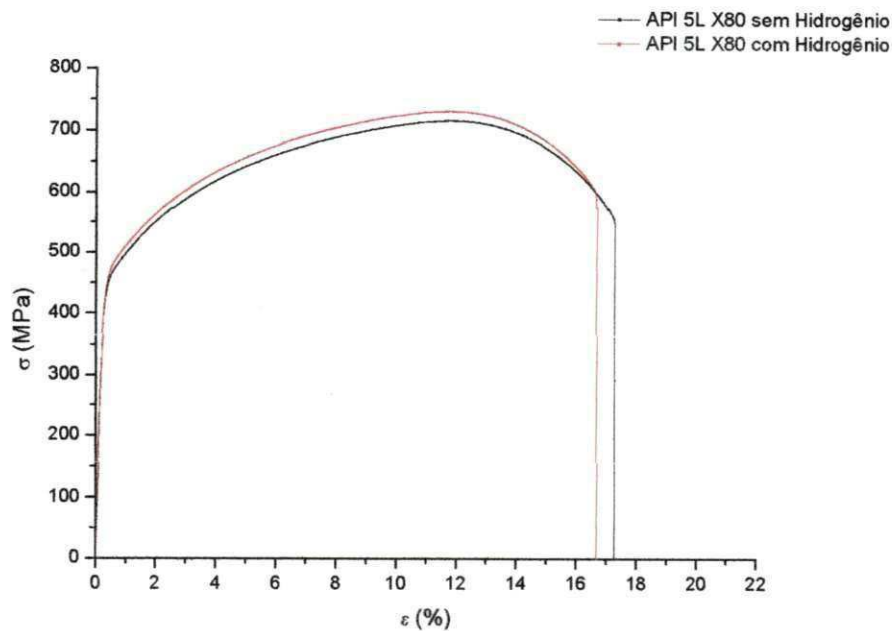
Os corpos de prova ensaiados nessas condições foram hidrogenados sem a aplicação de nenhuma tensão e posteriormente submetidos a ensaios de tração.

A Figura 24 apresenta a curva de tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 1 sem e com hidrogênio para os aços API 5L X60 e API 5L X80.

A tabela 4 apresenta valores das propriedades obtidas a partir das curvas de tensão x deformação de engenharia para os aços API 5L X60 e API 5L X80 nas condições de teste empregadas.



(a)



(b)

Figura 24: Curva tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 1 sem e com hidrogênio. (a) API 5L X60 (b) API 5L X80.

Tabela 5: Comparativo dos parâmetros obtidos em testes de tração para os corpos de prova Tipo 1 de aços API 5L X60 e API 5L X80 (sem e com hidrogênio).

Propriedades mecânicas obtidas em tração dos corpos de prova Tipo 1				
Parâmetros obtidos	API 5L X60		Valores de Ref. (API, 2000)	
	Sem H	Com H	Mín.	Máx.
σ_{LE} (MPa)	462,13 ± 10,84	450,19 ± 8,47	414	565
σ_{RT} (MPa)	629,20 ± 4,20	626,71 ± 4,75	517	758
Elongação (%)	19,08 ± 0,14	19,47 ± 0,12		
R.A. (%)	72,93 ± 1,05	69,06 ± 2,28		
Módulo de elasticidade (E) (GPa)	212,73 ± 4,58	187,12 ± 12,15		
Parâmetros obtidos	API 5L X80		Valores de Ref. (API, 2000)	
	Sem H	Com H	Mín.	Máx.
σ_{LE} (MPa)	487,93 ± 4,67	491,53 ± 5,39	552	690

σ_{RT} (MPa)	719,84 ± 3,18	721,64 ± 9,47	621	827
Elongação (%)	16,69 ± 0,24	16,39 ± 0,09		
R.A. (%)	63,32 ± 6,70	57,76 ± 1,55		
Módulo de elasticidade (E) (GPa)	177,68 ± 3,44	171,56 ± 8,88		

Analisando-se as curvas tensão x deformação de engenharia para os aços API 5L X60 e API 5L X80, juntamente com os limites de resistência à tração e limites de escoamento, observa-se que o aço API 5L X60 encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela norma API (2000). No caso do aço API 5L X80 o limite de resistência à tração encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela norma API (2000), porém o limite de escoamento encontra-se abaixo do estabelecido pela norma API (2000). Park *et al.* (1994) *apud* Silva (2004) estudaram os efeitos dos elementos de liga no aço API 5L X80 obtido por processamento termomecânico controlado e constataram que o nióbio é um elemento muito efetivo para o aumento do limite de escoamento. Tendo em vista que, a partir da análise da composição química do aço API 5L X80 (Ver Tabela 2), não foi identificado a presença do nióbio, isto pode ter contribuído para o aço API 5L X80 apresentar um limite de escoamento abaixo do recomendado por norma. Os limites de escoamentos dos aços API 5L X60 e API 5L X80 foram determinados como sendo uma tensão correspondente à 0,5% da deformação, conforme a norma API (200).

A partir das curvas tensão x deformação, observa-se que o aço API 5L X60 hidrogenado teve uma leve diminuição no limite de escoamento, sugerindo que o aço na condição hidrogenada sofreu um pequeno amolecimento, conforme pode ser observado pela diminuição no limite de escoamento e diminuição do módulo de elasticidade. Além do mais, para o aço API 5L X60, a elongação obtida em teste de tração foi maior na condição hidrogenada do que na condição sem hidrogênio. Também se pode observar que a curva tensão x deformação do aço API 5L X60 sem hidrogênio e hidrogenado apresentaram um patamar definido de escoamento, ou seja, ocorreu a formação de bandas de Lüders, onde em uma região com concentração de tensão, forma-se uma

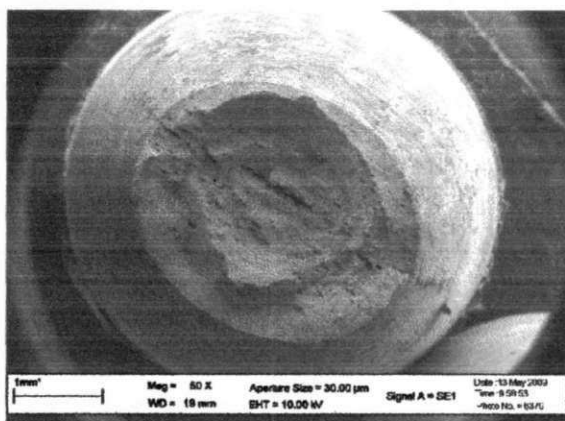
banda de deformação que se propaga através do corpo de prova. Para o aço API 5L X80 este comportamento não foi observado e mesmo que o valor médio do limite de escoamento tenha sido ligeiramente menor na condição hidrogenada, isto não é um indicativo que o hidrogênio contribui para aumentar o limite de escoamento do aço API 5L X80.

Analisando a variação da elongação dos corpos de prova sem e com hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80, é possível destacar que para o aço API 5L X60 ocorreu um aumento na elongação e o API 5L X80 ocorreu uma diminuição, e desta maneira o API 5L X80 se mostra mais susceptível ao fenômeno.

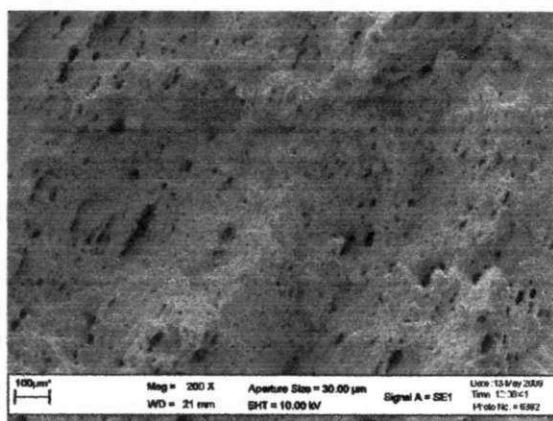
Aqui se deve ressaltar que os resultados obtidos a partir das curvas tensão x deformação de engenharia para o aço API 5L X60 estão muito próximos de resultados encontrados na literatura (Vianna, 2005).

A susceptibilidade de aços ARBL de diversas especificações da API foi investigada por muitos pesquisadores: Hardie, *et al.* (2006); Trasatti *et al.* (2005); Beidokhti *et al.* (2009), Ówiek (2005b), Torres-Islas *et al.* (2005), Fang *et al.* (2006), Vianna (2005). Hardie *et al.* (2006) estudou os aços X60, X80 e X100. Foi demonstrado que existe uma distinta susceptibilidade a perda de ductilidade após carregamento de hidrogênio e isto tende a aumentar com o nível de resistência do aço dependendo da densidade de corrente de carregamento de hidrogênio e do meio de carregamento de hidrogênio. Segundo Ferreira *et al.* (1998) o próprio método de carregamento de hidrogênio já pode introduzir algum tipo de dano sobre a superfície do material e provocar discrepâncias nos resultados obtidos.

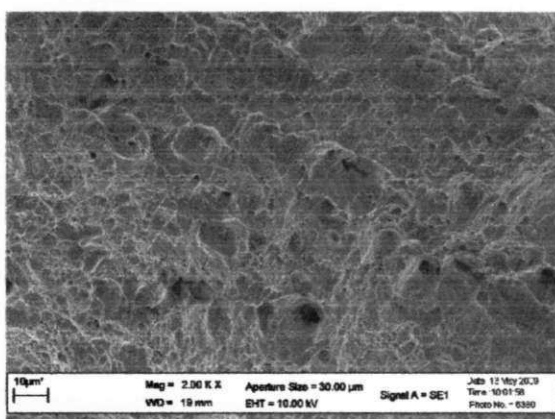
A morfologia de fratura dos aços API 5L X60 e API 5L X80 foram tipicamente dúctil por coalescência de vazios. A Figuras 25 mostra as imagens da superfície de fratura dos corpos de prova Tipo 1 API 5L X60 sem hidrogênio (referência). É observado que o modo de fratura é predominantemente dúctil por coalescência de vazios (*dimples*).



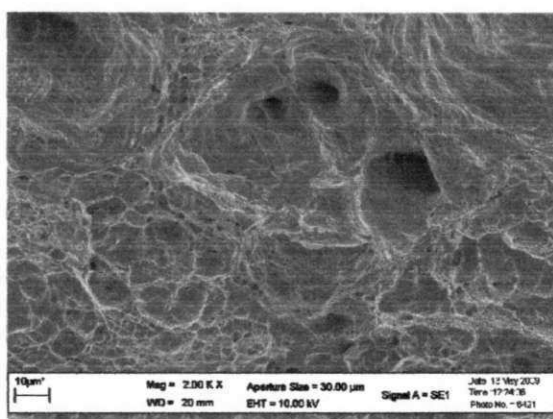
(a)



(b)



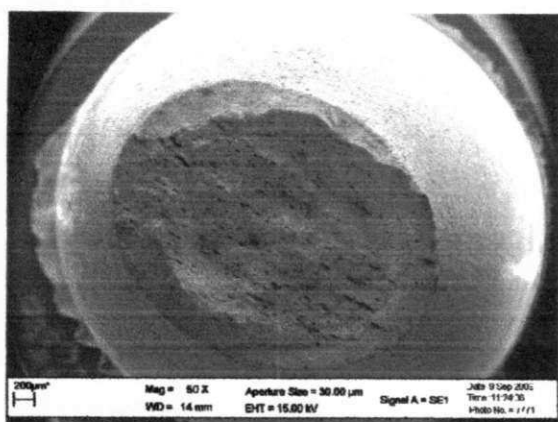
(c)



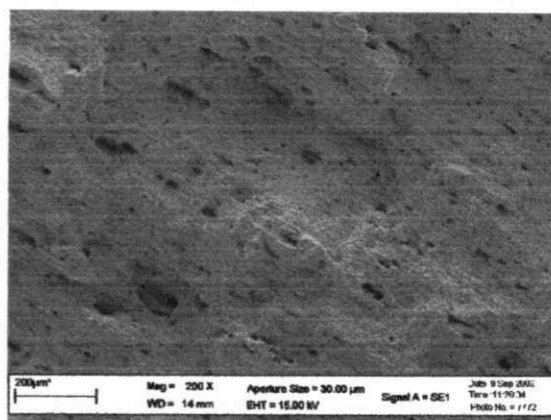
(d)

Figura 25: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 1 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial; (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.

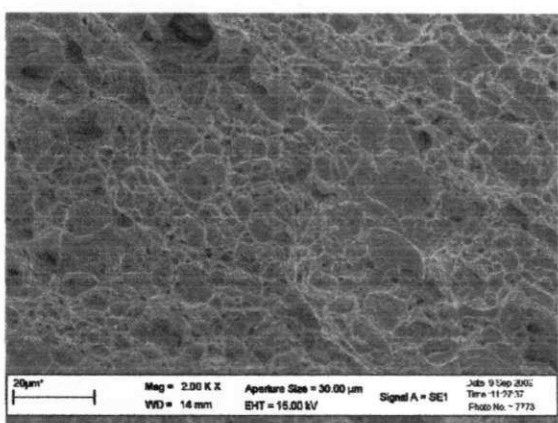
A Figura 26 mostra as imagens obtidas para os corpos de prova Tipo 1 (API 5L X60) com hidrogênio.



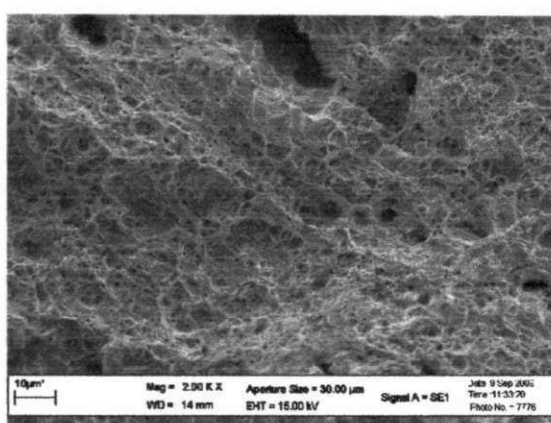
(a)



(b)



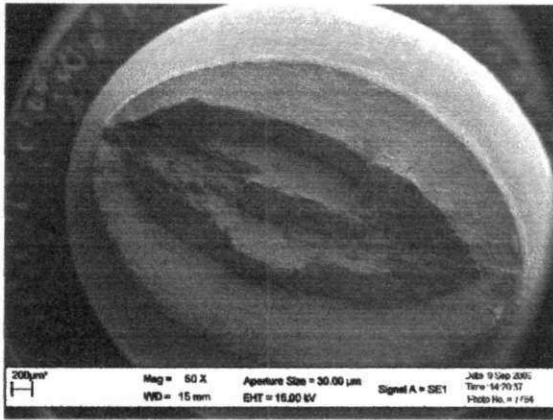
(c)



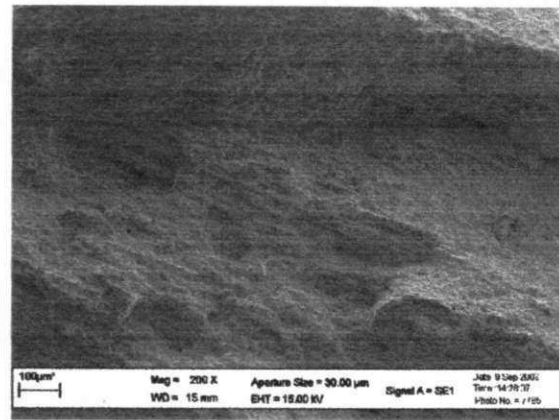
(d)

Figura 26: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 1 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.

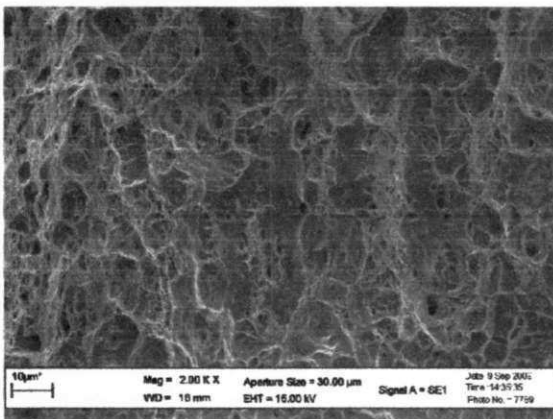
As Figuras seguintes, Figuras 27 e 28, mostram a superfícies de fratura dos corpos de prova Tipo 1 de aço API 5L X80 sem e com hidrogênio, onde é possível observar que o modo de fratura é predominantemente dúctil por coalescência de vazios (*dimples*).



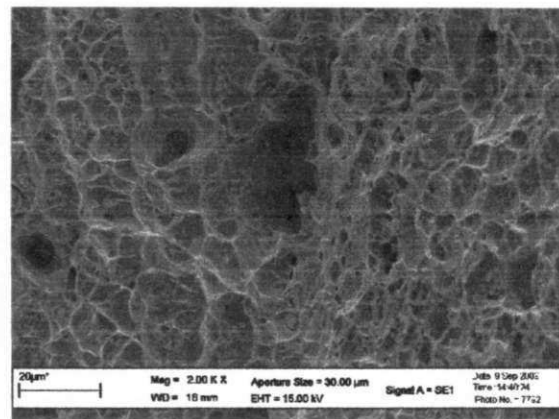
(a)



(b)

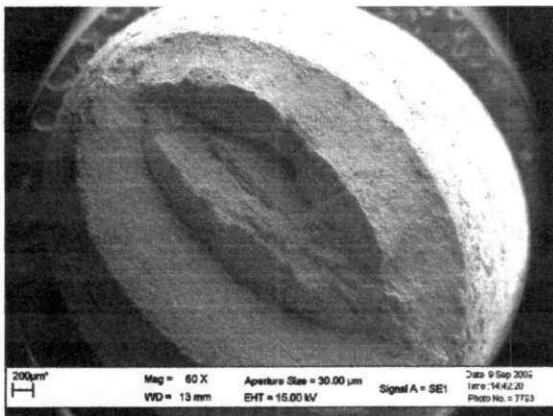


(c)

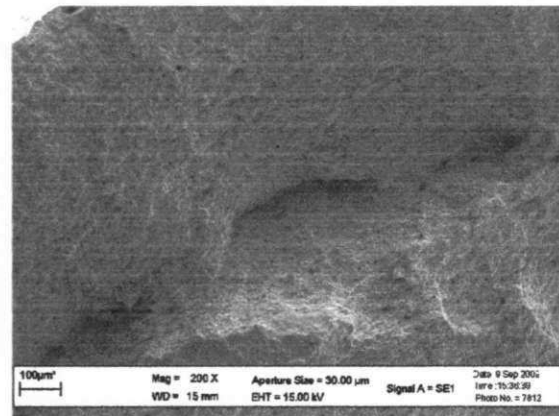


(d)

Figura 27: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 1 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



(a)



(b)

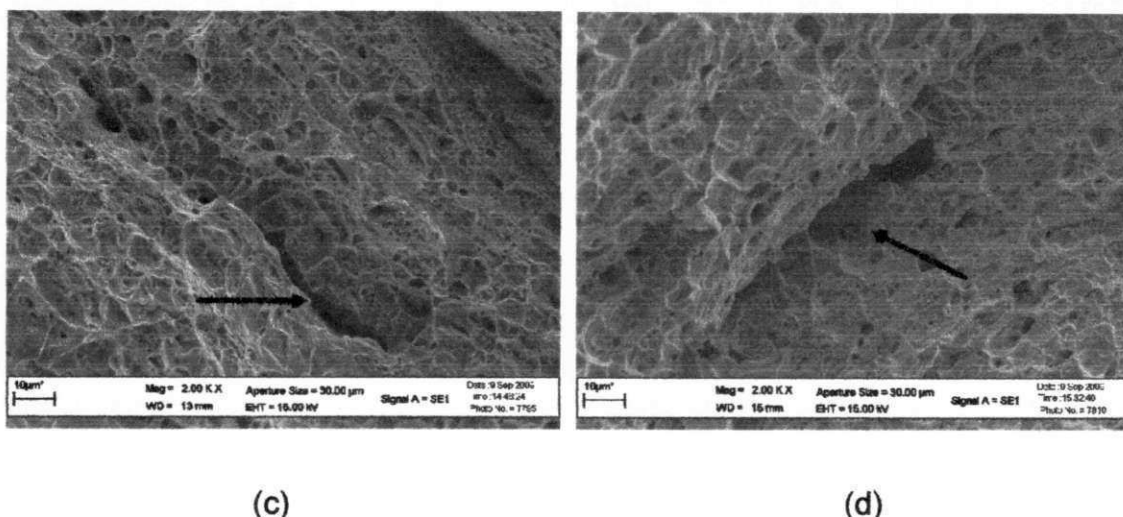


Figura 28: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 1 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.

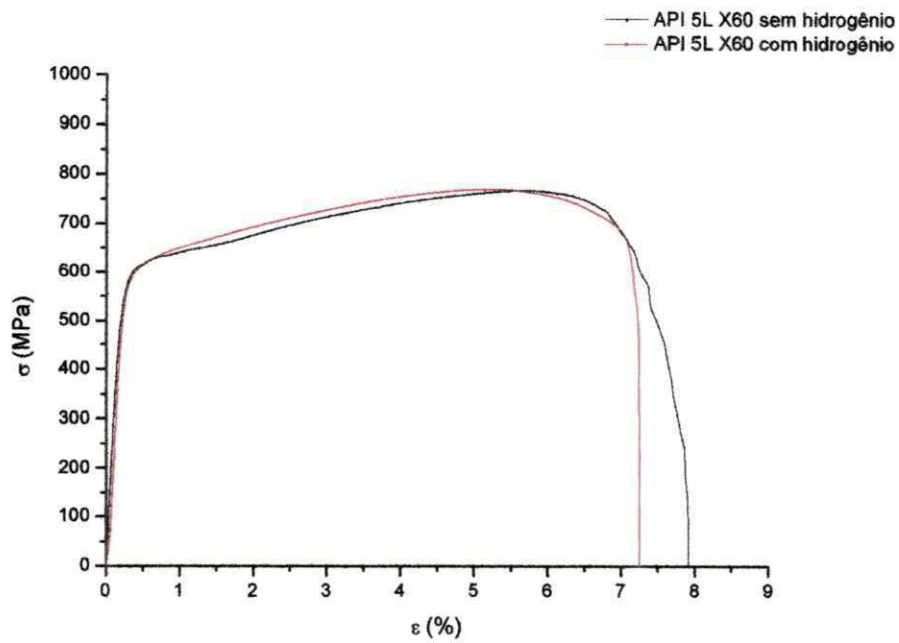
Comparando-se as Figuras 25 e 26 (API 5L X60) e as Figuras 27 e 28 (API 5L X80), é possível constatar que o efeito do hidrogênio foi o de aumentar a quantidade de *dimples* nas amostras hidrogenadas, e esse efeito foi muito mais pronunciado no aço API 5L X60. Esse comportamento de fratura dúctil é comumente associado com nucleação e crescimento de microvazios (*dimples*) ao redor de partículas de segunda fase no metal quando um valor crítico de tensão é excedido. O efeito do hidrogênio sobre esse aumento do número de *dimples* nas corpos de prova hidrogenados é que o hidrogênio se acumula em interfaces partículas-matriz, o que por sua vez contribui para a redução de resistência interfacial das partículas, logo ocorrendo uma maior quantidade de *dimples* (Herms *et al.*, 1999). Os microvazios podem aumentar a plasticidade devido à redução da tensão interna média e também devido ao número de empilhamento de discordâncias. Os *dimples* facilitariam a deformação porque as suas superfícies poderiam servir como fontes e sumidouros para as discordâncias, conforme foi mostrado no estudo de (Lunarska & Mikeladzey, 1997 *apud* Vianna, 2005). Através da Tabela 5, viu-se que o aço API 5L X60 apresentou uma tendência a ter um aumento de alongação nas amostras

hidrogenadas, fato esse que não ocorreu para o aço API 5L X80. Sabe-se que elementos químicos como titânio e nióbio são formadores de carbonetos que são aprisionadores irreversíveis de hidrogênio, logo eles são benéficos no controle da fragilização por hidrogênio (Health & Safety Executive, 1999). Como foi mostrado nos testes de permeação o aço API 5L X80 apresentou uma maior difusividade do que o aço API 5L X60. Essa maior difusividade do aço API 5L X80 pode ter contribuído para os corpos de prova hidrogenados não apresentarem uma distribuição de *dimples* tão grandes quanto o aço API 5L X60. Portanto isso pode contribuir para que o hidrogênio no aço API 5L X80 difunda-se mais facilmente e localize-se em regiões, ou interfaces, onde ele possa contribuir para a nucleação, por exemplo, de uma fissura (trinca) como pode ser observado nas Figuras 28 (c) e (d) indicado pelas setas.

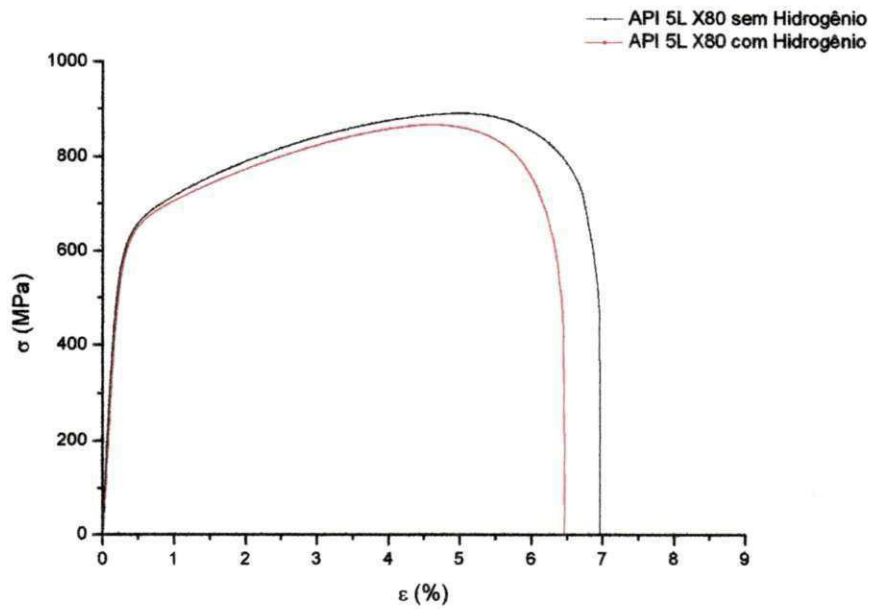
5.6.1.2 Corpos de prova Tipo 2

Visando-se avaliar o material sob a ação de um entalhe, a partir de corpos de prova com mesma geometria, acrescentando-se um entalhe central de 90° e 1mm de profundidade (corpo de prova Tipo 2 - Figura 24(b)), foram realizados testes em corpos de prova Tipo 2 sem e com hidrogênio e verificado o efeito combinado do hidrogênio e do entalhe nos aços API 5L X60 e API 5L X80, conforme pode ser observado a partir da Figura 29. Nessas condições de teste, além de ser avaliar o efeito do hidrogênio aprisionado de forma reversível e irreversível no material, avalia-se o efeito do entalhe sob a ação do hidrogênio. Posteriormente esses resultados serão comparados com o efeito aprisionado apenas de forma irreversível no material (Fragilização por hidrogênio interno – Hidrogenação sob tensão).

A Tabela 5 apresenta os valores das propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração dos corpos de prova Tipo 2 sem e com hidrogênio.



(a)



(b)

Figura 29: Curva tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 2 sem e com hidrogênio. (a) API 5L X60 (b) API 5L X80.

Tabela 6: Comparativo dos parâmetros obtidos em testes de tração para os corpos de prova Tipo 2 de aços API 5L X60 e API 5L X80 sem e com hidrogênio.

Propriedades mecânicas obtidas em tração dos corpos de prova Tipo 2				
Parâmetros obtidos	API 5L X60		API 5L X80	
	Sem H	Com H	Sem H	Com H
σ_{RT} (MPa)	772,39 ± 6,66	765,63 ± 4,78	880,71 ± 20,82	868,16 ± 11,15
Elongação (%)	7,89 ± 0,38	6,85 ± 0,35	7,07 ± 0,35	6,18 ± 0,49
Módulo (GPa)	277,26 ± 14,03	238,52 ± 31,00	266,72 ± 16,17	248,70 ± 10,75

Observando-se os resultados apresentados pelas Figuras 29(a) e (b) pode-se constatar, que diferentemente dos corpos de prova Tipo 1, ambos os aços apresentaram uma tendência a fragilização conforme pode ser observado nos valores de alongação, mostrando que o efeito do hidrogênio é intensificado quando sob a ação de um entalhe. Isso pode ser explicado pelo fato de que a localização de hidrogênio em regiões de altos níveis de estado triaxial de tensões ser um fator intensificante ao processo de fragilização por hidrogênio (Oriani, 1978 *apud* Trasatti *et al.*, 2005). Este estado triaxial de tensão é provocado pelo entalhe. Através da análise da Tabela 6 é possível constatar que o hidrogênio contribui para a diminuição do valor do módulo obtido durante os testes de tração. Para os corpos de prova Tipo 1, constatou-se para o aço API 5L X60 que o hidrogênio contribuiu para a diminuição do módulo de elasticidade. Este fenômeno repete-se novamente para os corpos de prova Tipo 2 de aços API 5L X60 e API 5L X80. Isso dá um indicativo de que o hidrogênio influencia as forças de ligação dos átomos do metal. Algumas investigações com relação ao fenômeno de fragilização por hidrogênio têm mostrado que o hidrogênio pode diminuir a ductilidade e tenacidade consideravelmente, mas tem pouco efeito sobre o módulo de elasticidade (*Young's Modulus*) e limite de resistência à tração quando testados com corpos de prova lisos. Para corpos de prova entalhados, no entanto, o hidrogênio pode diminuir a tensão de fratura, e esta diminuição é proporcional à quantidade de hidrogênio presente. Além disso, ele influencia também a perda de ductilidade (Wang *et al.*, 2007).

A morfologia de fratura dos corpos de prova Tipo 2 dos aços API 5L X60 e API 5L X80 foram, também, dúctil por coalescência de vazios, porém apresentando algumas características que não foi demonstrada nos corpos de prova Tipo 1. Nas Figuras 30 e 31 apresenta-se a morfologia de fratura para o aço API 5L X60 (sem e com hidrogênio) e nas Figuras 32 e 33 apresenta-se a morfologia de fratura para o aço API 5L X80 (sem e com hidrogênio).

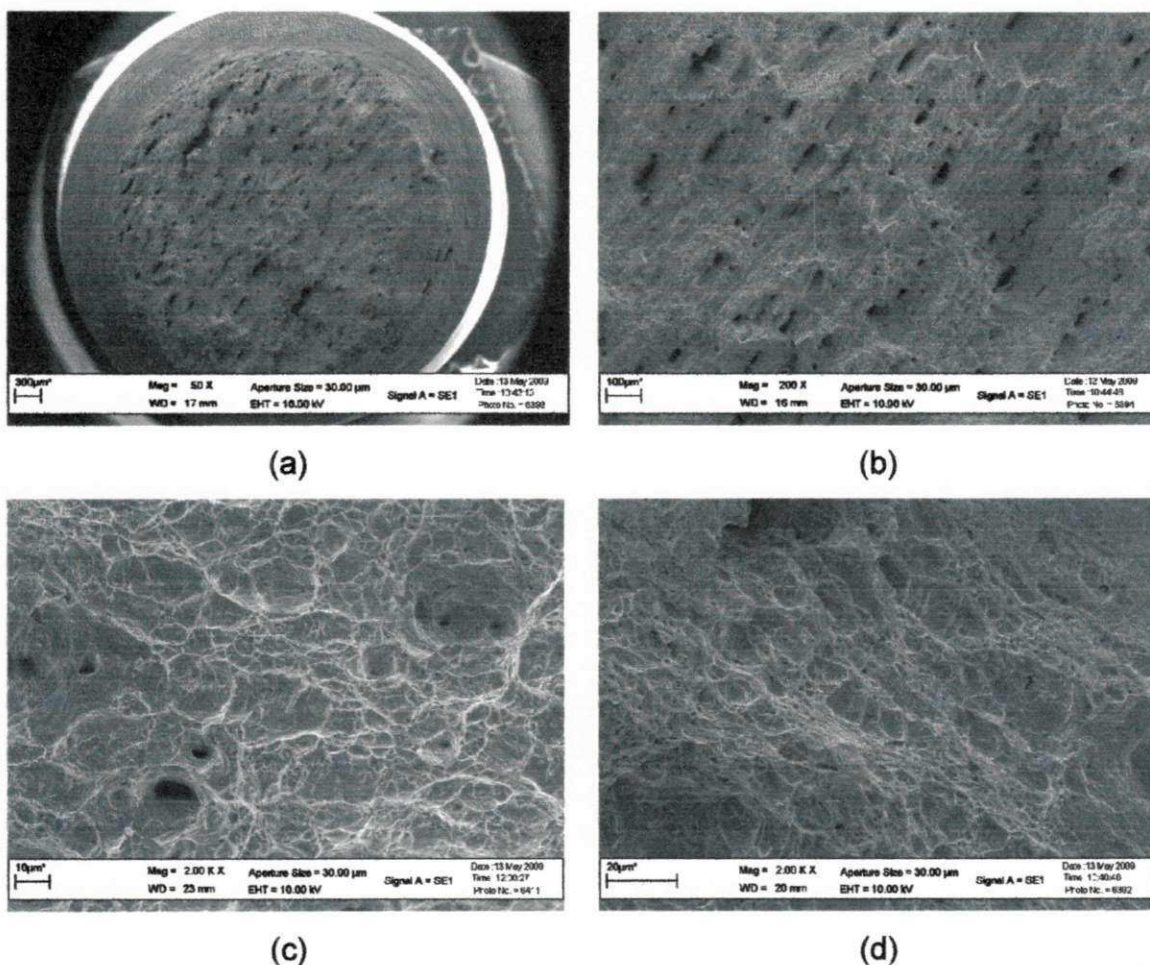
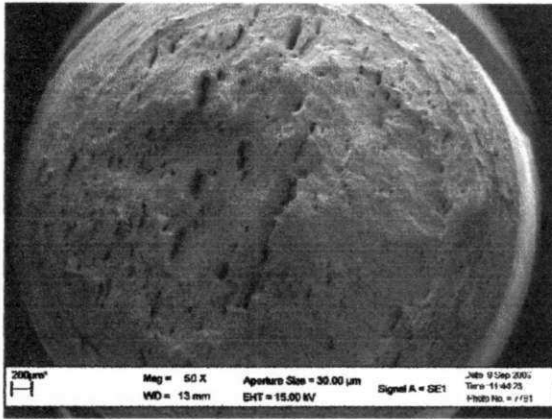
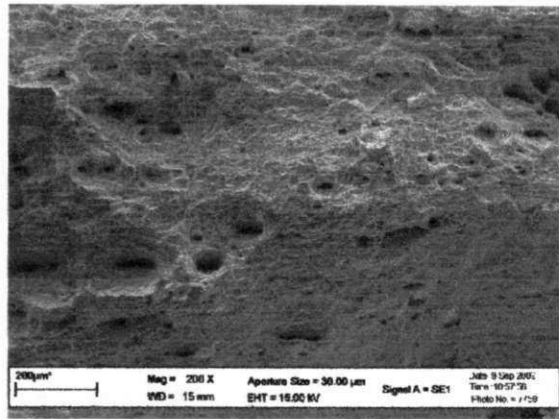


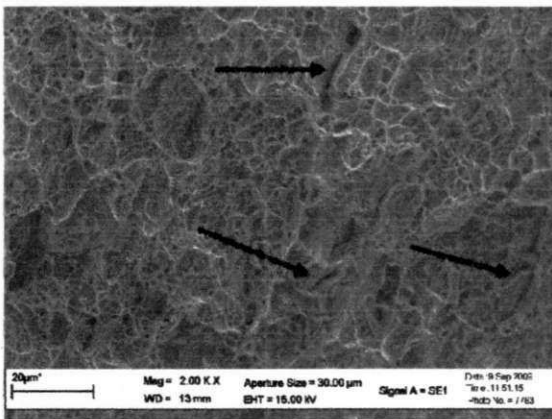
Figura 30: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 2 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



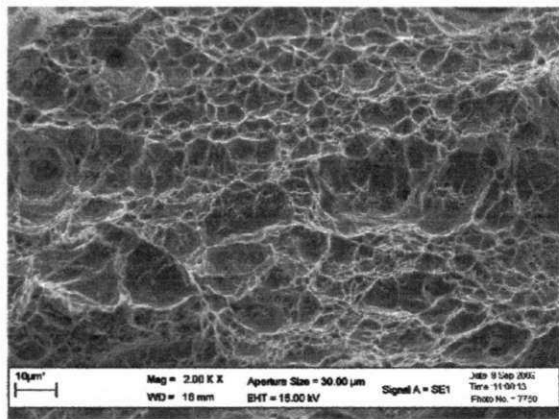
(a)



(b)

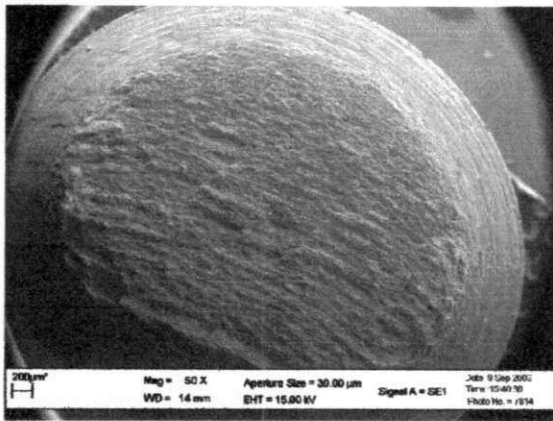


(c)

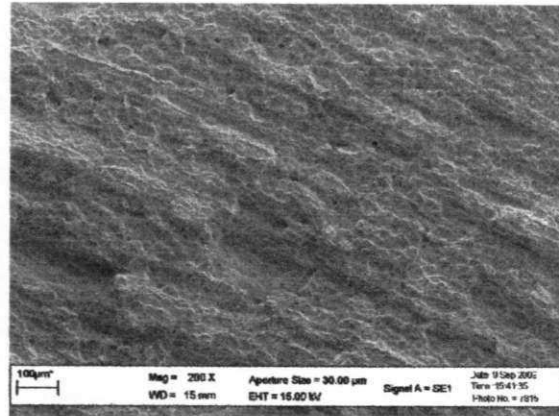


(d)

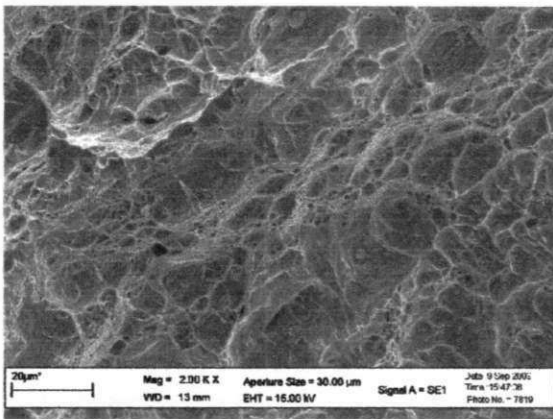
Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 2 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



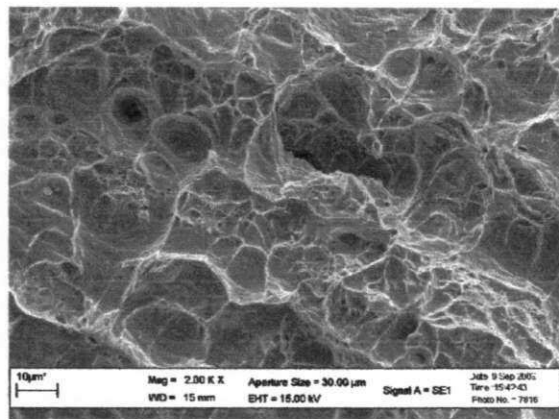
(a)



(b)

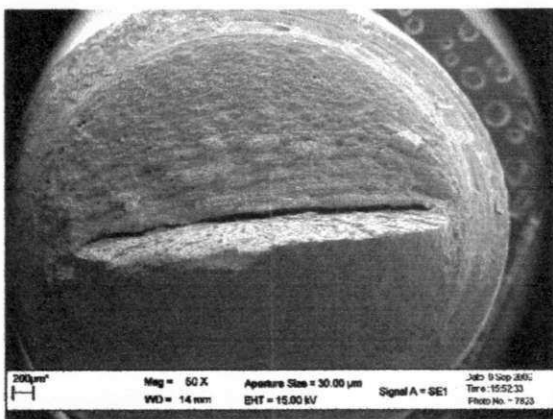


(c)

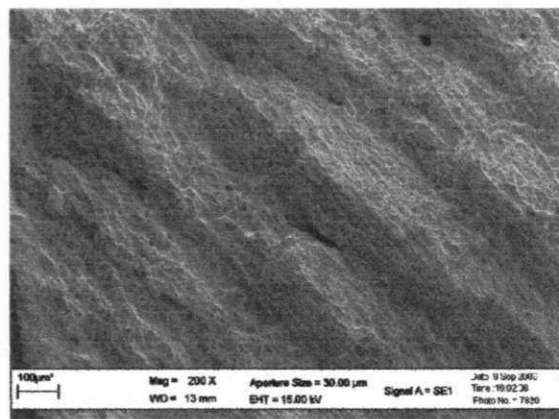


(d)

Figura 32: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 2 sem hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



(a)



(b)

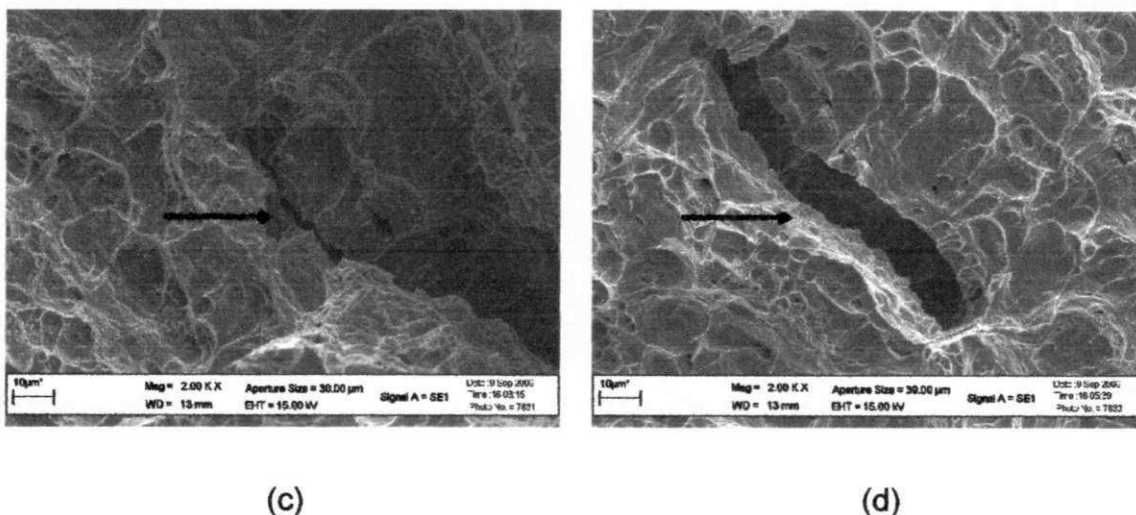


Figura 33: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 2 com hidrogênio, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.

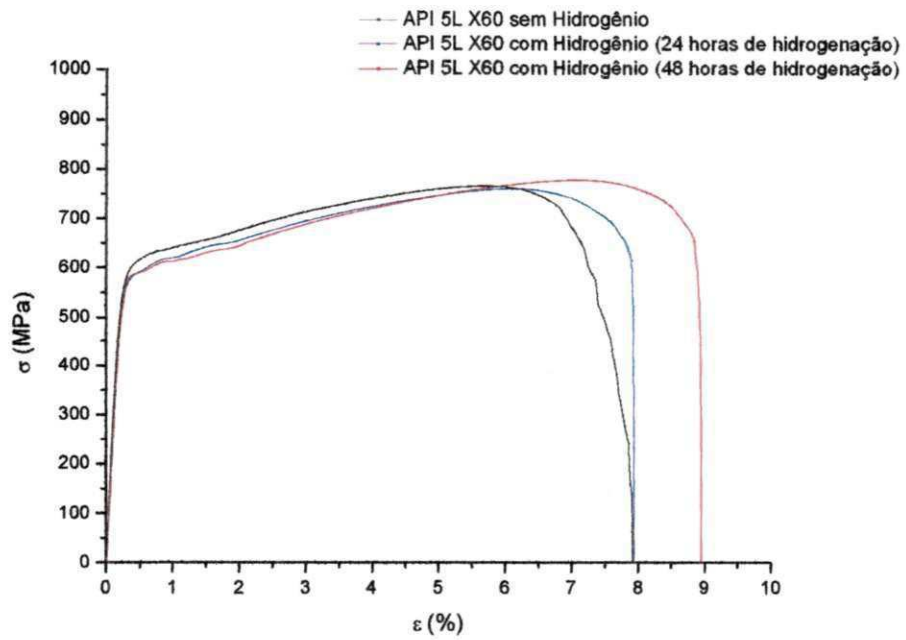
A partir da análise da morfologia de fratura, juntamente com os dados apresentados na Tabela 6, pode-se constatar que devido os corpos de prova serem entalhados os resultados podem ser diferentes dos resultados obtidos em corpos de prova lisos (Corpos de prova Tipo 1). Alguns pesquisadores já mostraram que o efeito do hidrogênio sobre o comportamento de fratura de aços de alta resistência pode depender das dimensões dos corpos de prova (Toribio & Elices, 1992 *apud* Wang *et al.*, 2007). Os comportamentos dos corpos de prova lisos seriam diferentes dos corpos de prova entalhados e os entalhados iriam variar de acordo com a severidade do entalhe (Wang *et al.*, 2007). Isso é claramente perceptível ao se comparar as Figuras 26(c) e 31(c) onde se pode detectar trincas (ver indicação das setas) sobre a superfície de fratura do aço API 5L X60 que não foram encontradas nos corpos de prova Tipo 1. Trincas sobre a superfície de fratura são encontradas também para o aço API 5L X80 conforme pode ser observado nas Figuras 33(c) e (d). Como já mencionado anteriormente o efeito do hidrogênio sobre os corpos de prova hidrogenados é que o hidrogênio se acumula em interfaces partículas-matriz, o que por sua vez contribui para a redução de resistência interfacial das

partículas (Herms *et al.*, 1999). Segundo Hardie & Liu (1996) quando corpos de prova hidrogenados são submetidos à deformação, é postulado que a concentração de hidrogênio que ocorre na região de estado triaxial de tensão à frente de um entalhe ou uma trinca pode diminuir a resistência coesiva do material ainda mais. Portanto é de se esperar que o efeito do hidrogênio em corpos de prova entalhados, como os corpos de prova Tipo 2 de aços API 5L X60 e API 5L X80, seja intensificado devido à presença do entalhe, conforme pode ser constatado também pelos valores de resistência à tração apresentados na Tabela 6. Essa susceptibilidade foi demonstrada, também, por Trasatti *et al.* (2005) que estudou o aço X80 sob diferentes taxas de deformação, diferentes meios de carregamento de hidrogênio e diferentes severidades de entalhe, mostrando que o entalhe age de forma a intensificar o efeito do hidrogênio no material.

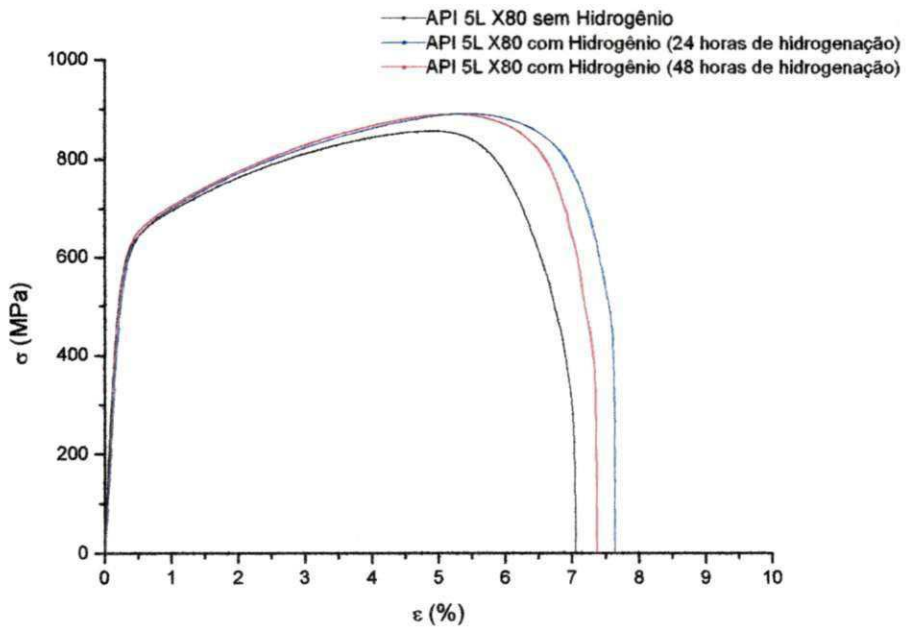
5.6.2 Fragilização por hidrogênio interno (Corpos de prova Tipo 3)

Os corpos de prova ensaiados nessas condições foram hidrogenados com a aplicação de uma tensão estática, por tempo determinado e, posteriormente, submetidos a ensaios de tração. A metodologia empregada nesta etapa é apresentada no item 4.2.3.2.

O hidrogênio é gerado na parte estendida (prolongada) do corpo de prova e devido a um gradiente de tensão e concentração ele difunde-se em direção a região entalhada do corpo de prova. Após cessar-se o processo de hidrogenação o corpo de prova é mantido sob a mesma carga por 24 h para que ocorra a estabilização da concentração de hidrogênio dentro do mesmo (Tiwari *et al.*, 2000). Com isso observa-se o efeito do hidrogênio aprisionado irreversivelmente nas propriedades de tração. A Figura 27 apresenta um comparativo entre os corpos de prova Tipo 3 de aços API 5L X60 e API 5L X80 hidrogenados sob tensão estática.



(a)



(b)

Figura 34: Curva tensão x deformação de engenharia para os corpos de prova Tipo 3 sem hidrogênio e hidrogenados sob tensão estática; (a) API 5L X60; (b) API 5L X80.

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos em tração para os corpos de prova Tipo 3 nas condições de ensaios apresentadas anteriormente para os aços API 5L X60 e API 5L X80.

Tabela 7: Comparativo dos dados obtidos em testes de tração para os corpos de prova Tipo 3 API 5L X60 e API 5L X80 sem hidrogênio e hidrogenados sob tensão.

Propriedades mecânicas obtidas em tração dos corpos de prova Tipo 3.			
API 5L X60			
Parâmetros obtidos	Sem Hidrogênio	24 horas de hidrogenação sob tensão	48 horas de hidrogenação sob tensão
σ_{RT} (MPa)	772,39 ± 6,66	772,70 ± 18,73	785,38 ± 5,40
Elongação (%)	7,89 ± 0,38	7,70 ± 0,20	8,51 ± 0,31
Módulo (GPa)	277,26 ± 14,03	252,36 ± 11,85	225,71 ± 14,42
API 5L X80			
Parâmetros obtidos	Sem Hidrogênio	24 horas de hidrogenação sob tensão	48 horas de hidrogenação sob tensão
σ_{RT} (MPa)	880,71 ± 20,82	901,16 ± 10,03	890,70 ± 0,77
Elongação (%)	7,07 ± 0,35	7,40 ± 0,18	7,19 ± 0,05
Módulo (GPa)	266,72 ±	260,89 ± 28,58	256,92 ± 12,34

Conforme pode ser observado através dos resultados apresentados na Tabela 7, tanto para o aço API 5L X60 quanto para o aço API 5L X80 não houve um comportamento bem definido do limite de resistência à tração, ou seja não se pode concluir que o limite de resistência à tração tende a diminuir ou a descer quando o corpo de prova está hidrogenado. A análise dos módulos obtidos em testes de tração permite observar que para o aço API 5L X60 houve uma tendência ao módulo diminuir com o aumento de tempo de hidrogenação sob tensão. Tal comportamento não foi observado no aço API 5L X80. Ambos os aços apresentaram uma tendência a se ductilizarem sob este método de teste, conforme pode ser observado através dos valores de elongação obtidos.

Tiwari *et al.* (2000), estudaram, sob esta mesma metodologia, um aço maraging e um aço doce. Seus estudos mostraram que o material sobre estas condições de hidrogenação sofre uma perda de ductilidade seguida por um endurecimento, evidenciado pelo aumento no módulo obtido em teste de tração. Nos resultados obtidos pode-se perceber que houve um ganho na ductilidade do material conforme evidenciado pela variação da elongação e queda nos módulos, principalmente no caso do API 5L X60. Sob esta condição de hidrogenação, sabe-se que uma grande quantidade de hidrogênio, maior que a sua solubilidade, pode ser atingida pelo material (Tiwari *et al.*, 2000). O aço API 5L X60 apresentou uma tendência a maior elongação com o aumento do tempo de hidrogenação. Já o aço API 5L X80 apresentou uma maior elongação com 24 horas de hidrogenação seguida por uma ligeira queda em 48 horas de hidrogenação. Ambos os aços sob estas condições apresentaram boa resistência ao fenômeno de fragilização por hidrogênio interno. Esse comportamento dos aços API 5L X60 e API 5L X80 podem ser explicados pela sua composição química e microestrutura. Sabe-se que ligas desenvolvidas para resistirem a dano induzido por hidrogênio devem possuir grande número de aprisionadores inofensivos com alta energia de aprisionamento e que estes aprisionadores devem ser preferencialmente irreversíveis e bem distribuídos através da microestrutura (Health & Safety Executive, 1999). Estes aços apresentam elementos microligantes que tem se mostrados benéficos no controle de fragilização por hidrogênio. Adições de elementos que são formadores de carbonetos, os quais são usados para o refino de grão, endurecimento por precipitação e melhora na tenacidade, também proporcionam aprisionadores efetivos para hidrogênio. Por exemplo, aços contendo Nb tem apresentado boa resistência devido a formação de partículas de NbC dentro da matriz ferrítica (Gojic *et al.*, 1998). Além disso, precipitados de Mo₂C, VC e TiC também aumentam a resistência a fragilização por hidrogênio (Health & Safety Executive, 1999). Alguns pesquisadores já mostraram que é a quantidade de hidrogênio que pode ser liberada pela microestrutura que é mais significativa no processo de fragilização por hidrogênio (Luppo & Garcia, 1991), indicando que o hidrogênio aprisionado

reversivelmente é mais prejudicial do que o hidrogênio que é mantido de forma irreversível. Este fato pode ser bem observado nos aços API 5L X60 e API 5L X80, conforme visto pela elongação em testes de tração. Quando o hidrogênio é acumulado em aprisionadores reversíveis, ele é capaz de migrar pra regiões susceptíveis a nucleação de trincas em quantidades suficientes para o processo de fragilização ocorrer (Health & Safety Executive, 1999).

A morfologia de fratura dos aços API 5L X60 e API 5L X80 testados nessas condições foram predominantemente dúctil por coalescência de vazios. As Figuras 35 a 38 apresentam a morfologia de fratura dos respectivos aços.

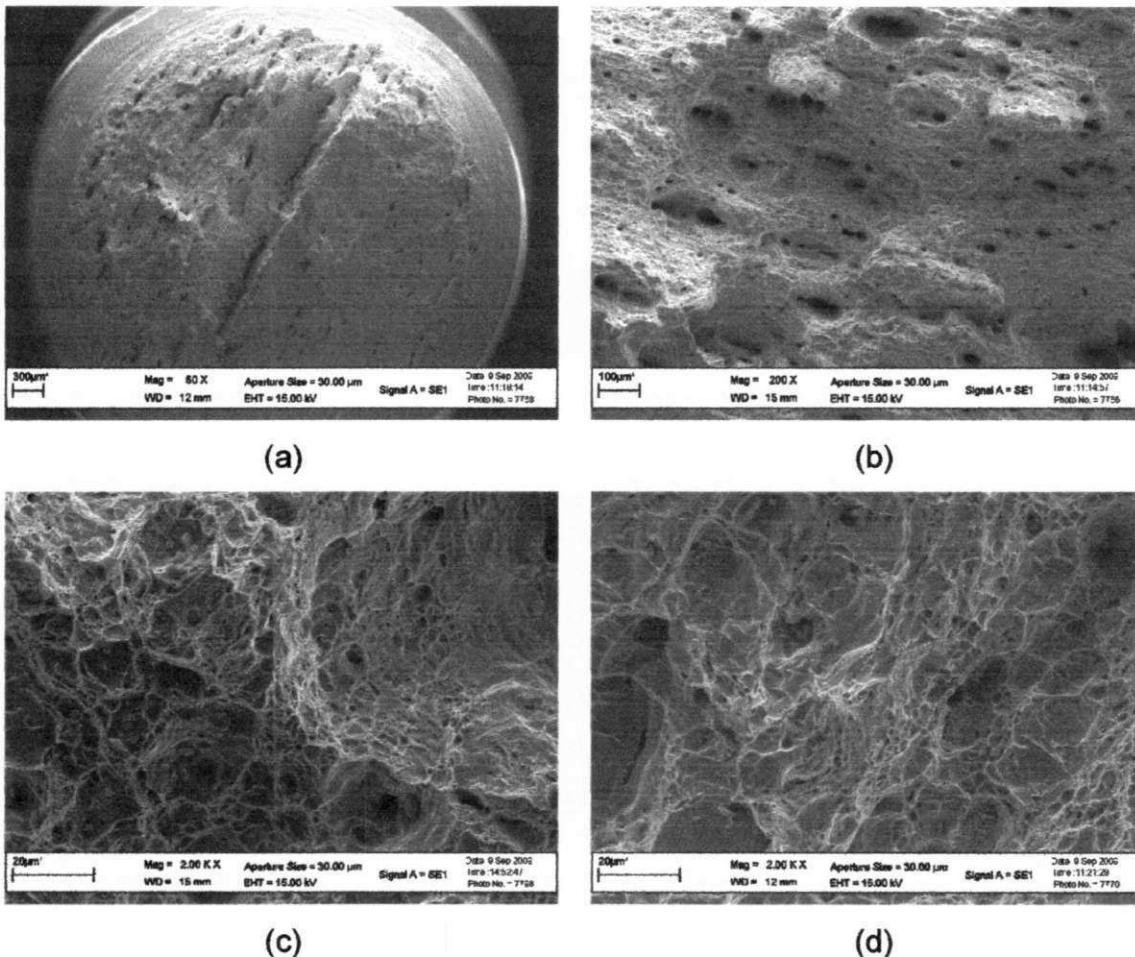
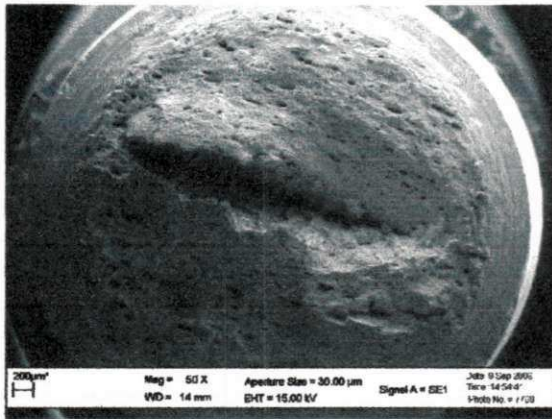
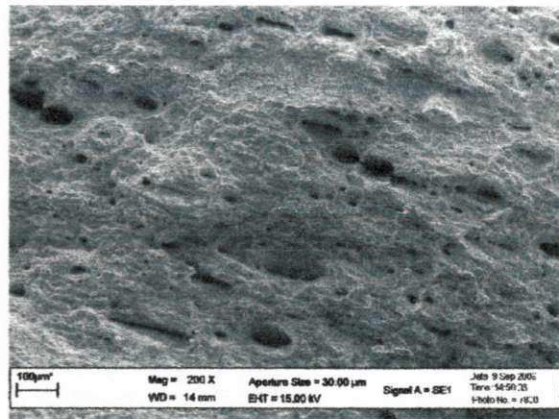


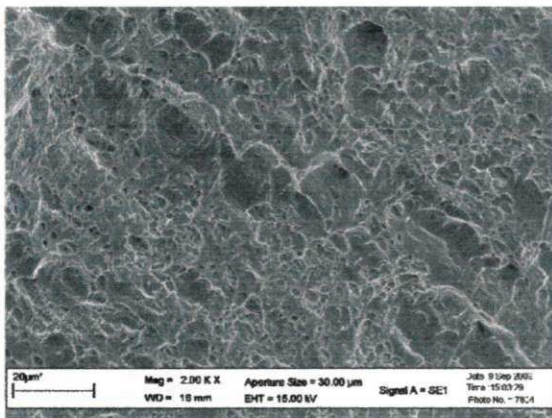
Figura 35: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 24 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



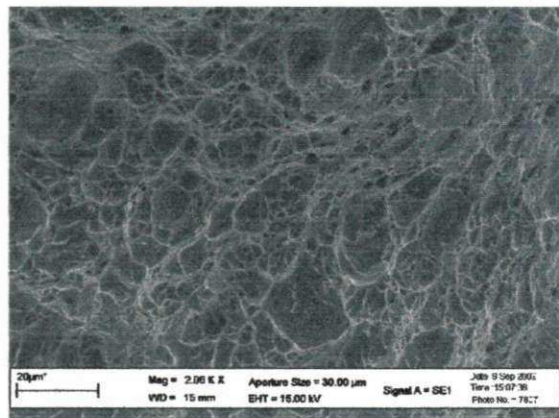
(a)



(b)

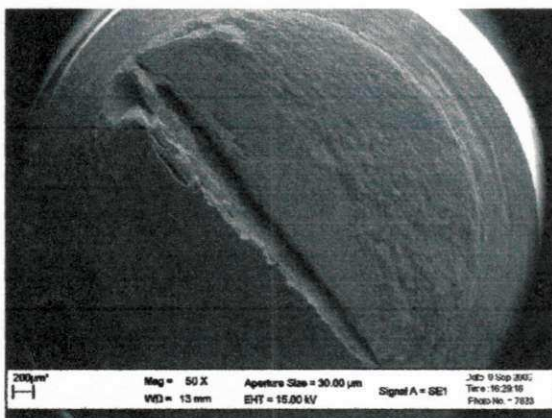


(c)



(d)

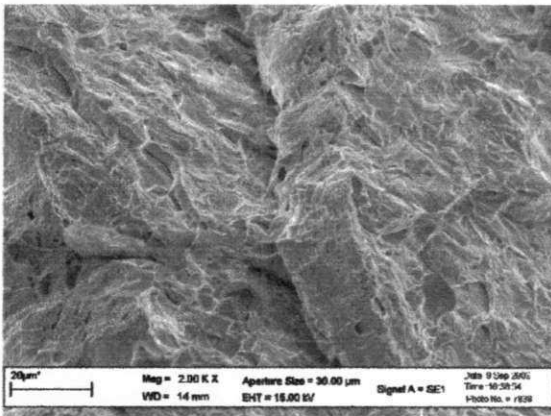
Figura 36: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X60. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 48 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



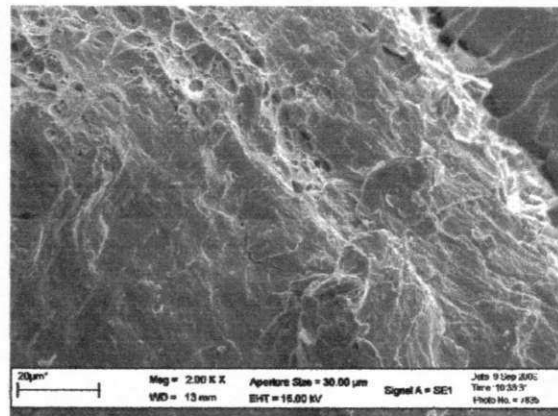
(a)



(b)

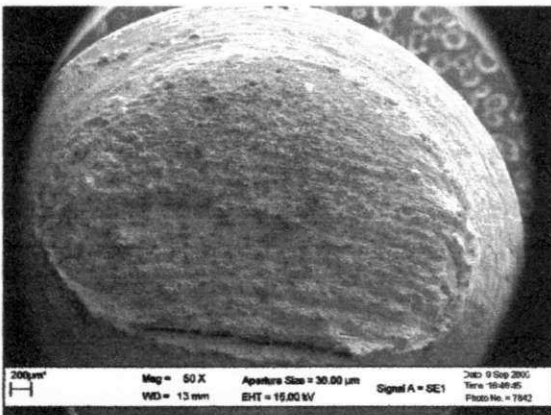


(c)

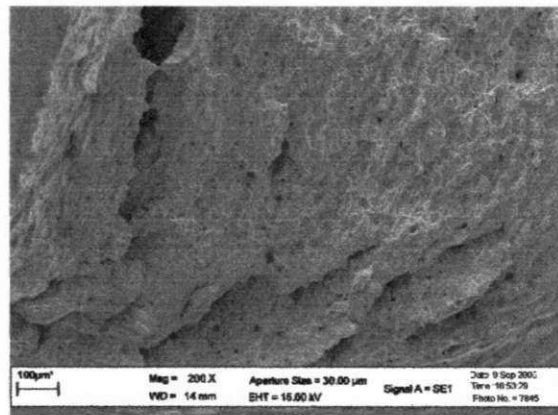


(d)

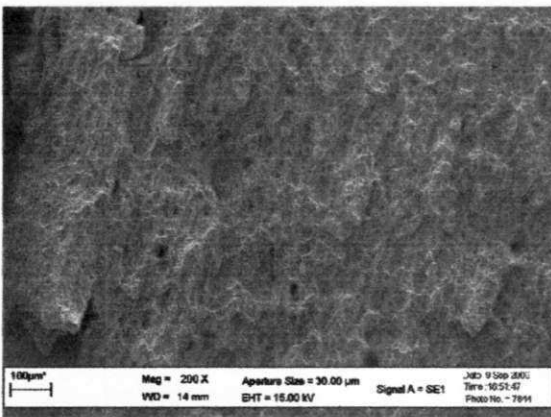
Figura 37: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 24 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) aumento de 200X, (c) e (d) aumento de 2000X.



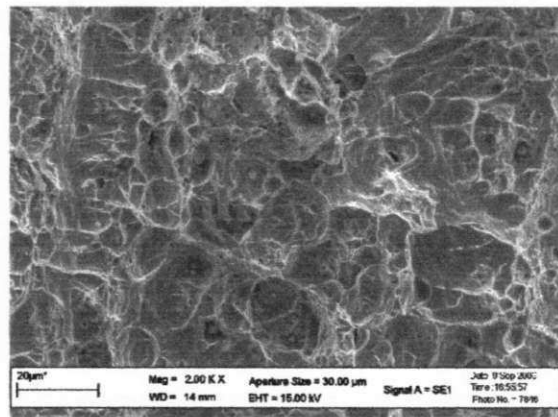
(a)



(b)



(c)



(d)

(c)

(d)

Figura 38: Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de fratura do aço API 5L X80. Corpo de prova Tipo 3 hidrogenado sob tensão por 48 horas, fraturado em tração uniaxial. (a) aumento de 50X, (b) e (c) aumento de 200X, e (d) aumento de 2000X.

Como nos casos mencionados anteriormente o modo de fratura foi predominantemente dúctil por ruptura de vazios – *dimples*. Os resultados obtidos sugerem que a razão para os efeitos da ação do hidrogênio são originados a partir da acumulação de sua alta concentração dentro da matriz devido a o tipo de hidrogenação usado: é conhecido que uma grande quantidade de hidrogênio (muito maior do que a concentração de equilíbrio) pode ser retida em temperatura ambiente na matriz de algumas ligas devido à presença de numerosos defeitos estruturais que aprisiona ele. Em aços, os principais sítios aprisionadores são contornos de grão, contornos de grãos secundários e alguns carbonetos (Tiwari *et al.*, 2000). O efeito da tensão é que, além de intensificar a solubilidade local de um sítio de aprisionamento, pode modificar características de aprisionamento de um modo estrutural. Por exemplo, o contorno de grão nos aços, geralmente tem uma eficiência de aprisionamento muito mais elevada que uma interface; entretanto, se os contornos de grão forem orientados desfavoravelmente com respeito à direção da tensão de tração, as interfaces podem agir como aprisionadores de hidrogênio mais eficientes (Tiwari *et al.*, 2000). Segundo Lunarska & Mikeladzey (1997), um amolecimento induzido por hidrogênio pode ser esperado em materiais endurecidos por partículas de composição e morfologia de distribuição na matriz conhecidas, proporcionando caminho de fácil deslizamento de discordâncias. Como o aço API 5L X60 possui elementos químicos como Ti, Nb e V, e o aço API 5L X80 possui Ti, que combinados com outros elementos são formadores de carbonetos e carbonitretos dispersos na microestrutura, eles podem ser responsáveis pelos resultados encontrados nestas condições de teste.

6 CONCLUSÕES

Para os testes de fragilização por hidrogênio ambiental, embora a variação da alongação nas amostras sem hidrogênio e com hidrogênio dos aços API 5L X60 e API 5L X80 sejam pequenas, observa-se que no aço API 5L X60 ocorreu aumento da alongação enquanto que no aço API 5L X80 ocorreu uma diminuição. Portanto, o aço API 5L X80 se mostrou mais susceptível ao fenômeno.

No processo de fragilização por hidrogênio ambiental foi observado que a presença do entalhe intensifica a ação do hidrogênio, pois quando o hidrogênio é acumulado em aprisionadores reversíveis, ele é capaz de migrar para regiões susceptíveis a nucleação de trincas em quantidades suficientes para o processo de fragilização ocorrer.

No processo de fragilização por hidrogênio interno, ambos os aços apresentaram uma ductilização devido à hidrogenação sob tensão e isto pode ser explicado pelo fato de que estes aços possuem elementos microligantes que agem benéficamente em relação à fragilização por hidrogênio.

A morfologia de fratura de ambos os aços é de natureza dúctil por coalescência de vazios tanto para os materiais hidrogenados quanto para os não-hidrogenados.

No processo de fragilização por hidrogênio ambiental, no aço API 5L X60, é possível observar que o material hidrogenado apresentou uma maior distribuição de dimples por unidade de área e para o aço API 5L X80 com entalhe foi possível observar que a ação do hidrogênio foi mais crítica.

Para o fenômeno de fragilização por hidrogênio interno a morfologia de fratura do aço API 5L X60 apresentou-se como sendo mais dúctil do que para o aço API 5L X80, pois quanto maior o tempo de hidrogenação sob tensão maior é a tendência a ductilizar o aço API 5L X60, porém a avaliação global do fenômeno é que os aços API 5L X60 e API 5L X80 não foram susceptíveis ao fenômeno, provavelmente devido à presença de microligantes no material.

Avaliando-se os módulos de elasticidades obtidos em testes de tração para os aços API 5L X60 e API 5L X80 pode-se concluir que o hidrogênio afetou o módulo de elasticidade obtido em teste de tração do aço API 5L X60.

Foi comprovado ainda que com a presença de envenenadores nos testes de permeação de hidrogênio, ocorreu uma intensificação do processo, conforme observado pelos valores de permeabilidade dos aços em estudo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-HAMID, O. S. **Diffusion of hydrogen in Titanium**. 1993. 191f. Thesis. (Doctor of philosophy in materials science and engineering). Massachusetts Institute of Technology.

ADDACH, H.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M.; WERY, M. Hydrogen permeation in iron at different temperatures. **Materials Letters**, v.59, n.11, p. 1347-1351, 2005.

AKSELSEN, O. M.; GRONG, O.; RORVIK, G. Embrittlement phenomena in the grain coarsened heat affected zone of low carbon microalloyed steels. **Scandinavian Journal of Metallurgy**. v.19, p. 258-264, 1990.

ASTM E 8M-04. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, 2004.

ASTM G 148-97. Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, 2003.

AU, M. High temperature electrochemical charging of hydrogen and its application in hydrogen embrittlement research. **Materials Science and Engineering A**, v.454-455, p. 564-569, 2007.

BEACHEM, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement). **Metallurgical Transactions A**, v.3, p.437-451, 1972.

BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A. H. Effects of Alloying Elements and Microstructure on the Susceptibility on the Welded HSLA Steel to Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. **Materials Science and Engineering A**, v.507, n.1-2, p167-173, 2009.

BERNSTEIN, I. M. The role of hydrogen in the embrittlement of iron and steel. **Materials Science and Engineering**, v.6, n.1, p.1-19, 1970.

BIRNBAUM, H.K.; SOFRONIS, P. Hydrogen Enhanced Localized Plasticity - A Mechanism for Hydrogen Related Fracture. **Materials Science and Engineering**, v.A176, p.191-202, 1994.

BOES, N.; ZÜCHNER, H. Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals. **Journal of the Less-Common Metals**, v.49, p.223-246, 1976.

CABRAL, H. L. D. **Desenvolvimento de ferramentas computacionais para modelagem e análise automática de defeitos de corrosão em dutos**. 2007. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco.

CHEN, J. H.; KIKUTA, Y.; ARAKI, T.; YONEDA, M.; MATSUDA, Y. Microfracture behaviour induced by M_A constituent (island martensite) in simulated welding heat affected zone of HT80 high strength low alloyed steel. **Acta Metallurgica**, v. 32, n.10, p.1779-1788, 1984.

COSTA, E.B. **Concepção e Construção de um Equipamento para Aplicação de Cargas de Tração em Corpos de Prova Sujeitos à Permeação por Hidrogênio**. 2008. 69f. Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Engenharia Mecânica. UFCG.

ĆWIEK, J. Hydrogen Delayed Cracking of High-Strength Weldable Steels. **Advances in Materials Science**, v.5, n.1(6), p.6 -13, 2005a.

ĆWIEK, J. Hydrogen Assisted Cracking of High-Strength Weldable Steels in Sea-Water. **Journal of Materials Processing Technology**, v.164, n.165, p.1007-1013, 2005b.

DAYAL, R. K.; PARVATHAVARTHINI, N. Hydrogen embrittlement in power plant steels. **Aqueous Corrosion and Surface Studies Section**, v.28, parts 3 & 4, p.431-451, 2003.

DEHDIA, D.D. **Effect of microstructure on internal and external HE of a ultrahigh strength steel**. 200 f. 1980. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Oregon Graduate Center, EUA.

DEVANATHAN, M. A. V; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. **Proceedings of the Royal Society**, v.A270, p.90- 102, 1962.

DIETZEL, W.; PFUFF, M. JULFS, G. G. Hydrogen permeation in plastically deformed steel membranes. **Materials Science**, v.42, n.1, p.78-84, 2006.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. **Engineering Failure Analysis**, v.9, p.167-184, 2002.

FANG, B.; HAN, E.; WANG, J.; ZHU, Z.; KE, W. Hydrogen in Stress Corrosion Cracking of X-70 Pipeline Steels in Near-Neutral Ph Solutions. **Journal of Materials Science**, v.41, p.1797-1803, 2006.

FERREIRA, P. J.; ROBERTSON, I. M.; BIRNBAUM, H. K. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. **Acta Materialia**, v.46, n.5, p.1749-1757, 1998.

GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA, L.; PERROT, H.; TRIBOLLET, B.. Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan cell. I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, p. 1-14, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 2003.

GOJIC, M.; KOSEC, L.; MATKOVIC, P. Embrittlement damage of low alloy Mn-V steel. **Engineering Failure Analysis**, v.10, p93-102, 2003.

GOJIC, M.; KOSEC, L.; VEHOVAR, L. The susceptibility to Sulphide Stress Cracking of low Alloy Steels. **Materials and Corrosion**, v.49, p27-33, 1998.

HARDIE, D.; CHARLES, E. A ;LOPEZ, A. H. Hydrogen Embrittlement of High Strength Pipeline Steels. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4378-4385, 2006.

HARDIE, D.; LIU, S. THE EFFECT OF STRESS CONCENTRATION ON HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF A LOW ALLOY STEEL. **Corrosion Science**, v.38, n. 5, p.721-733, 1996.

HEALTH & SAFETY EXECUTIVE. **A Review of the Effects on the Hydrogen Embrittlement of High Strength Offshore Steels**. OFFSHORE TECHNOLOGY REPORT – OTO 1999 056.

HERMS, E.; OLIVE, J.M.; PUIGGALI, M. Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v.272, n.2, p.279-283, 1999.

HIRT, J. P. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. **Metallurgical and Transactions A**, v.11 A, p.861-890, 1980.

IYER, R. N.; PICKERING, H. W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. **Annual Review of Materials Science**. Vol. 20. P. 299-338, 1990.

LOUTHAN JR., M. R. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v.8, n.3, p.289-307, 2008.

LUPPO, M.; GARCIA, O. J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel. **Corrosion science**, v. 32, n.10, p.1125-1136, 1991.

LUNARSKA, E.; MIKELADZEY, A. Effect of Second Phase Particles on Hydrogen Embrittlement of Iron Alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.22, n.2/3, p.131-139, 1997.

LUU, W. C.; WU, J. K. THE INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON HYDROGEN TRANSPORT IN CARBON STEELS. **Corrosion Science**, v.38, n.2, p.239-245, 1996.

MAMANI, S. C. UWAKWEH, O. N. C.; SHAFIG, B.; AGARWALA, V. S. Characterization of Hydrogen Permeation in Armco-Fe during Cathodic Polarization in Aqueous Electrolytic Media. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2007.

MORRIS, B. **Microstructural characteristics and processing parameters affecting hydrogen permeation through polycrystalline materials. 1998. 88f.** Master Science (Master Science in Engineering). Department of Mining and Metallurgical Engineering McGill University. Montreal, Quebec, Canada.

OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design**, v.29, p. 1934-1948, 2008.

ORIANI, R.A.; JOSEPHIC, P.H. Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation. **Scripta Metallurgica**, v.6, n.8, p. 681-688, 1972.

PARK, G. T.; KOH, S. U.; JUNG, H. G.; KIM, K. Y. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. **Corrosion Science**, v.50, n.7, p. 1865-1871, 2008.

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9%Cr-1%Mo ferritic steel. **Journal of Nuclear Materials**, v.264, p.35-47, 1999.

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S. Studies on hydrogen permeability of 2,25% Cr - 1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, p. 187-196, 2001.

REN, X.C.; ZHOU, Q. J.; SHAN, G. B.; CHU, W. Y.; LI, Y. J.; QIAO, L. J. A Nucleation Mechanism of Hydrogen Blister in Metals and Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.39A, p.87-97, 2007a.

SANT'ANNA, P. C. **Influência de tratamentos térmicos intercríticos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L X65**. 2006. 168f. Tese (doutorado em engenharia mecânica). Universidade Estadual de Campinas-SP.

SERNA, S.; MARTÍNEZ, H.; LÓPEZ, S.Y.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J.G.; ALBARRÁN, J.L.. Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p.1333-1338, 2005.

SCHOWEN, R.L., LIMBACH, H.H., KLINMAN, J.P. and HYNES, J.T., **Hydrogen-Transfer Reactions**. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2007.

SILVA, M. C. **CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO AÇO API 5L X80 E DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE CURVAS J-R PARA AVALIAÇÃO DA TENACIDADE A FRATURA**. 2004. 96f. Dissertação (Mestrado) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Naval e Oceânica.

SQUARA P. C. **Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas de aços 2,25cr-1mo usados em ambientes ricos em hidrogênio**. 2006. 122p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

SOLARTRON ANALYTICAL. **The Potentiodynamic Polarization Scan**. Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd. Victoria Road, Farnborough. Hampshire, GU14 7pW, UK. 1997. 19p. (Technical Report 33).

Specification for Line Pipe, API Specification 5L, edição 42, janeiro de 2000.

STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 2006. 252f. Thesis (Ph.D. in Applied Sciences). Université Libre de Bruxelles, Belgium.

SYMONS, D.M. A Comparison of Internal Hydrogen Embrittlement and Hydrogen Environment Embrittlement of X-750. **Engineering Fracture Mechanics**, v.68, p.751-771, 2001.

TAHA, A.; SOFRONIS, P. A Micromechanics Approach to the Study of Hydrogen Transport and Embrittlement. **Engineering Fracture Mechanics**, v.68, p. 803-837, 2001.

TIWARI, G. P., BOSE, A., CHAKRAVARTTY, J. K.; WADEKAR, S. L.; TOTLANI, M. K.; ARYA, R. N.; FOTEDAR, R. K. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. **Materials Science and Engineering**, v.A286, p.269-281, 2000.

TORRES-ISLASA, A.; SALINAS-BRAVOB, V.M.; ALBARRANC, J.L.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G.. Effect of hydrogen on the mechanical properties of X-70 pipeline steel in diluted NaHCO₃ solutions at different heat treatments. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol.30, p. 1317-1322, 2005.

TRASATTI, S. P.; SIVIERI, E.; MAZZA, F. Susceptibility of a X80 steel to hydrogen embrittlement. **Materials and Corrosion**, v.56, n.2, p.111-117, 2005.

TROIANO, A. R.. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Trans. AIME**, v.52, p.54-80, 1960.

VALIM, M.T. **Tenacidade à fratura da junta soldada obtida a arco submerso de aço API 5L grau X80**. 2005. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

VIANNA, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

WANG, M.; AKIYAMA, E.; TSUZAKI, K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. **Corrosion Science**, v.49, p.4081–4097, 2007.

YEN, S. K.; HUANG, I. B. Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced blistering on AISI 430 stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n.3, p.662-666, 2003.