

TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS MICROLIGADOS

Duberney Hincapie-Ladino ¹
Neusa Alonso Falleiros ¹

Resumo

A necessidade de aços microligados, resistentes aos ambientes agressivos encontrados nas jazidas de petróleo e gás, como no pré-sal que contem quantidades consideráveis de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), requer que todos os setores envolvidos na cadeia produtiva da indústria petrolífera conheçam os fatores que influenciam os processos de corrosão e falhas provocadas pelo hidrogênio em tubulações e peças fabricadas com aços microligados. Assim, através de uma coleção de publicações selecionadas e de resultados obtidos no Laboratório de Processos Eletroquímicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, foi elaborado este texto, o qual não pretende ser uma revisão bibliográfica completa, mas sim indicar os principais fatores científicos e tecnológicos que estão envolvidos nas falhas provocadas por hidrogênio na presença de H_2S , particularmente, quando relacionadas ao fenômeno de trincamento induzido por hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking-HIC). Por ser um fenômeno complexo que envolve várias etapas, o tema foi abordado em termos das variáveis ambientais e metalúrgicas. O HIC se inicia com o processo de corrosão do aço, assim é preciso considerar os fatores do meio corrosivo (presença de H_2S). Além disso, é necessário conhecer as interações dos compostos presentes no meio corrosivo com a superfície do metal e como elas afetam a adsorção e a entrada de hidrogênio atômico no aço. As etapas seguintes são a difusão, aprisionamento do hidrogênio e trincamento do metal, as quais estão relacionadas diretamente com a composição química do aço e microestrutura, fatores que dependem fortemente da fabricação do aço. Pretende-se, com esta revisão, dar uma visão geral dos conhecimentos quanto às falhas provocadas por hidrogênio e quais são os próximos desafios no desenvolvimento de tubulações para transporte de derivados de petróleo e gás natural.

Palavras-chave: Aços microligados; Sulfeto de hidrogênio; Corrosão; Trincamento induzido por hidrogênio.

HYDROGEN INDUCED CRACKING IN MICROALLOYED STEELS

Abstract

The need for microalloyed steels resistant to harsh environments in oil and gas fields, such as pre-salt which contain considerable amounts of hydrogen sulfide (H_2S) and carbon dioxide (CO_2), requires that all sectors involved in petroleum industry know the factors that influence the processes of corrosion and failures by hydrogen in pipelines and components fabricated with microalloyed steels. This text was prepared from a collection of selected publications and research done at the Electrochemical Processes Laboratory of Metallurgical and Materials Engineering Department, Polytechnic School, São Paulo University. This document does not intend to be a complete or exhaustive review of the literature, but rather to address the main scientific and technological factors associated with failures by hydrogen in the presence of wet hydrogen sulfide (H_2S), particularly, when related to the Hydrogen Induced Cracking (HIC) phenomenon. This complex phenomenon that involves several successive stages, HIC phenomena were discussed in terms of environmental and metallurgical variables. The HIC starts with the process of corrosion of steel, therefore must be considered the corrosive media (H_2S presence) effect. Moreover, it is necessary to know the interactions of compounds present in the electrolyte with the metal surface, and how they affect the hydrogen adsorption and absorption into steel. The following stages are hydrogen diffusion, trapping and metal cracking, directly related to the chemical composition and the microstructure, factors that depend strongly on the manufacture of steel. The purpose of this paper is to provide the scientific information about the failures caused by hydrogen and challenge for the Oil and Gas Pipeline Industry.

Keywords: Microalloyed steels; Hydrogen sulfide; Corrosion; Hydrogen induced cracking.

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil.
E-mail: duberneyhincapie@gmail.com; neusapmt@gmail.com

I INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial de energia requer a rápida exploração de novas reservas de hidrocarbonetos em locais de difícil acesso. Prevê-se [1] que o consumo anual de gás natural para o ano de 2025 deva alcançar níveis recordes de 150 trilhões de pés cúbicos por ano (4,2 trilhões de metros cúbicos por ano); estes incrementos também ocorrerão no caso do petróleo. A avaliação do impacto ambiental, tanto quanto do impacto social e econômico, na construção dos dutos para condução de gás natural, petróleo e seus derivados tem grande importância para a sociedade e para a economia, sendo que, uma falha destes dutos pode causar sérios danos ambientais, à saúde e trazer perdas econômicas (Figura 1), levando a desafios técnicos e científicos para manter sua integridade em operação.

Para o transporte de gás natural e petróleo, desde os locais de exploração até as refinarias, são utilizados tubos de aços microligados como os API 5L X65 e X70, os quais têm sido utilizados amplamente em projetos [5]. A procura

por redução de custos, como no transporte de combustíveis por longas distâncias, tem demandado o desenvolvimento de aços com uma combinação de alta resistência e maior ductilidade, que permitam a operação a maiores pressões e baixas temperaturas. Estas características são alcançadas modificando fatores, tais como, refino dos grãos de ferrita, endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e por transformação de fase.

Segundo a International Iron and Steel Institute [6], o refino de grão de ferrita tornou-se um dos fatores mais importantes na fabricação de aços ARBL. Há várias maneiras para a redução do tamanho de grão: uma das primeiras foi o uso de alumínio combinado com nitrogênio principalmente em aços normalizados; a adição de nióbio, vanádio e titânio também tem a propriedade de refinar os grãos de ferrita. Atualmente, as microestruturas de Ferrita/Perlita e Ferrita/Ferrita Acicular são os dois projetos básicos de microestrutura em tubulações de aço com grau até X80 [7]. Com as melhorias feitas nas técnicas de processamento termomecânico (como o Thermo Mechanical Rolling



Figura 1. Falhas em tubulações de transporte de petróleo e gás nos EUA (a) Winchester, Kentucky [2]; (b) Milford [3]; (c) Bellingham, Washington [2]; e (d) San Bruno, Califórnia [4].

Controlled Process–TMCP) e no controle dos elementos de liga, tem-se alcançado tamanhos de grão de ferrita em aços comerciais TMCP de 3–5 μ m [8,9]. O tamanho de grão é controlado por meio da temperatura final de laminação e da sequência de deformação; nestes processos o nióbio tem um papel importante no refino de grão porque atrasa a recristalização da austenita durante as primeiras fases de conformação [6,10,11].

Atualmente, as novas jazidas de petróleo e gás exploradas contêm altos teores de ácido sulfídrico (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂) [12]. Esses gases, em meio aquoso, formam uma solução altamente corrosiva conhecida como *sour gas* [13]. Quando os aços de alta resistência e baixa liga corroem em meio aquoso, na presença de H₂S, podem sofrer danos devido ao hidrogênio que gera falhas repentinas, altamente destrutivas e perigosas. As falhas associadas com CO₂ e H₂S constituem mais de 12% das ocorridas na indústria de óleo e gás [14]. Assim, os aços das tubulações utilizadas para o transporte de combustíveis além de elevadas propriedades mecânicas necessitam ter alta resistência aos danos provocados pelo hidrogênio em ambientes ácidos (*sour gas*).

2 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

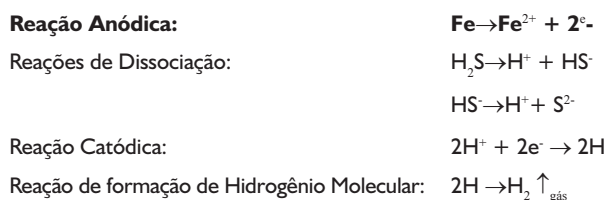
O fenômeno da fragilização por hidrogênio é definido como a diminuição da ductilidade pela entrada de hidrogênio atômico no metal; aços com alta resistência são muito vulneráveis, como os aços temperados e revenidos ou endurecidos por precipitação [15]. A perda de ductilidade só é observada com a realização de ensaios de corrosão sob tensão com velocidade de deformação lenta (*Slow Strain Rate Testing* – ASTM G129-00 [16], NACE TM 0198-2004 [17]). A entrada de hidrogênio no metal afeta o limite de resistência à tração, mas não há uma perda de resistência ao impacto aparente, cujo ensaio não deve ser usado para avaliar o grau de fragilização nessas condições [18].

A fragilização por hidrogênio pode originar apenas uma leve degradação das propriedades mecânicas, podendo nesses casos, assumir a característica de um fenômeno não permanente, pois, as propriedades podem ser restauradas aquecendo-se a temperaturas menores que 315°C (temperaturas maiores podem levar à formação de hidrocarbonetos pela reação entre o hidrogênio e os carbonetos de ferro, fenômeno denominado de ataque pelo hidrogênio – *hydrogen attack*) [18]. Segundo suas características as falhas são classificadas como trincamento induzido por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking*–HIC), fratura sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking*–SSC) e trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking*–SOHIC).

Certos elementos e compostos químicos aceleram a entrada de hidrogênio aumentando os danos. Entre as espécies presentes no eletrólito, que promovem a entrada de hidrogênio no metal, estão os compostos dos elementos fósforo, arsênio e antimônio, pertencentes ao grupo 5A;

enxofre, selênio e telúrio, do grupo 6A; os ânions CN⁻ (cianeto), CNS⁻ (tiocianato) e I⁻ (iodeto); os compostos de carbono CS₂ (dissulfeto de carbono), CO (monóxido de carbono), CON₂H₄ (ureia) e CSN₂H₄ (tioureia) [19]. Mas os compostos que mais promovem a entrada de hidrogênio atômico no metal são aqueles formados pelos elementos dos grupos 5A e 6A da tabela periódica [19].

Um dos compostos de enxofre que promove a entrada de hidrogênio é o H₂S úmido. As reações de corrosão do aço exposto ao H₂S, mais aceitas em presença de umidade, as quais geram as espécies nocivas, são [19]:



Os íons H⁺ presentes na solução sofrem reações de redução, combinando-se com os elétrons liberados pelo metal formando hidrogênio atômico na superfície. Na ausência de H₂S, 98% dos átomos de hidrogênio, formados pela corrosão do aço em meios ácidos, combinam-se formando gás hidrogênio na superfície do metal, o restante difunde para o interior do aço [20]. Mas, na presença de H₂S, é retardada a cinética da reação de formação de hidrogênio molecular, fazendo com que o teor de hidrogênio que difunde para o interior do material aumente em até 10 vezes [20].

2.1 Fratura Induzida por Hidrogênio em Dutos de Petróleo e Gás

Hydrogen Induced Cracking (HIC) foi uma denominação introduzida para descrever a fratura de tubulações e vasos de pressão de aços microligados utilizados na indústria petroquímica quando em serviço. A literatura [15,18,21,22] tem utilizado outras denominações para descrever este tipo de falha como: *Step Wise Cracking*–SWC, *Hydrogen Pressure Cracking*, *Blister Cracking*, *Hydrogen Induced Step Wise Cracking*, mas atualmente o mais utilizado é HIC (*Hydrogen Induced Cracking*). Esta foi a denominação adotada pela NACE International (*National Association of Corrosion Engineers*) [21].

A fratura induzida pelo hidrogênio normalmente é reportada em aços microligados, expostos a ambientes ácidos (*sour gas*), encontrados na indústria do petróleo e gás. Mas, também, tem sido citada em outros setores industriais, por exemplo, tanques contendo ácido fluorídrico anidro, em catodos de células eletroquímicas e em tubulações nas quais é aplicada proteção catódica [15].

O HIC depende da resistência mecânica do aço, tratamento térmico, microestrutura, temperatura e da composição química do eletrólito (presença de venenos catódicos, como o H₂S). A fratura induzida pelo hidrogênio aparece tipicamente em temperaturas abaixo de 90°C, sendo mais severa a temperatura ambiente; caracteriza-se

por uma ruptura frágil tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da chapa e está associada a inclusões e bandas de segregação; essas trincas podem aparecer na ausência de tensão e se propagam na forma de linhas ou degraus [15] (Figura 2). As fraturas podem apresentar diferentes morfologias, dependendo das características



Figura 2. Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65 exposto a meio ácido (*Solução A* [21]), aumento 100X, polimento 1 μm, sem ataque metalográfico, microscopia óptica.

microestruturais e da distribuição das inclusões e das regiões preferenciais para a propagação [20]. A Figura 3 apresenta diferentes morfologias do HIC.

A fratura da Figura 2 é um caso típico do esquema apresentado na Figura 3c, na qual as trincas são nucleadas na região central da chapa e se propagam em forma de degraus. Já a Figura 4 apresenta o aspecto da falha provocada por bolhas na superfície, caso da Figura 3a.

O trincamento induzido por hidrogênio se inicia com a corrosão do aço no meio aquoso (*sour gas*) onde são gerados átomos de hidrogênio (H) na superfície do aço (Figura 5). Parte destes átomos de hidrogênio pode se combinar e formar moléculas (H₂) inofensivas para o metal, uma vez que não ocorre a penetração de H₂ na microestrutura do aço. Por outro lado, parte do hidrogênio atômico formado na superfície do aço se difunde na rede cristalina. Os átomos de hidrogênio difundem pela estrutura metálica até atingirem sítios preferenciais de ancoramento, por exemplo, discordâncias, interfaces, contornos ou inclusões, onde, ao ser atingido o limite de solubilidade, formam moléculas, gerando um campo de tensões ao seu redor, podendo causar a nucleação e propagação de trincas, ao longo da direção de constituintes frágeis [23,24].

Para determinar a susceptibilidade ao HIC, a NACE, em 1984, elaborou uma norma para fornecer um conjunto

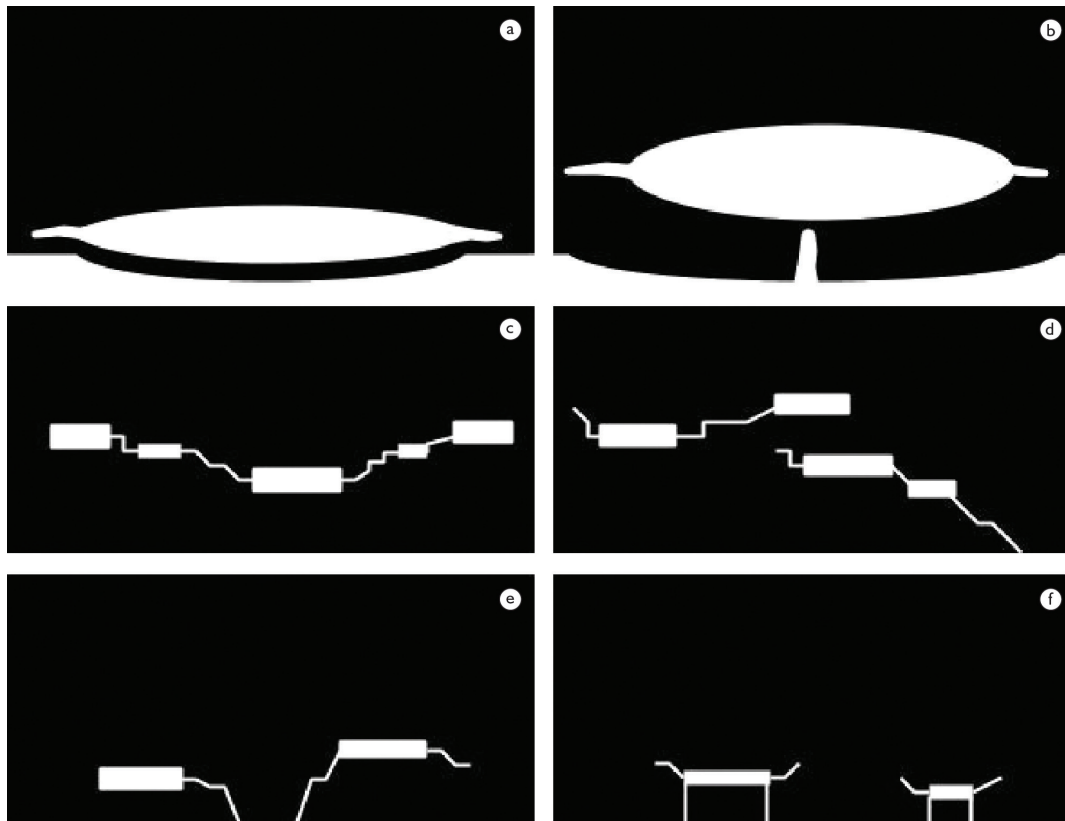


Figura 3. Morfologias da falha por HIC. Os retângulos brancos representam regiões de acúmulo de hidrogênio, com nucleação das trincas; as linhas finas representam a propagação das trincas. (a) Bolhas na superfície da tubulação; (b) Uma bolha apresentando SSC; (c) Fratura ao longo da região central da tubulação; (d) Fratura ao longo da região central com a fratura emergindo até a superfície; (e) Fratura próxima da superfície da tubulação; e (f) Fratura emergindo até a superfície a qual tem morfologia de corrosão localizada [20].

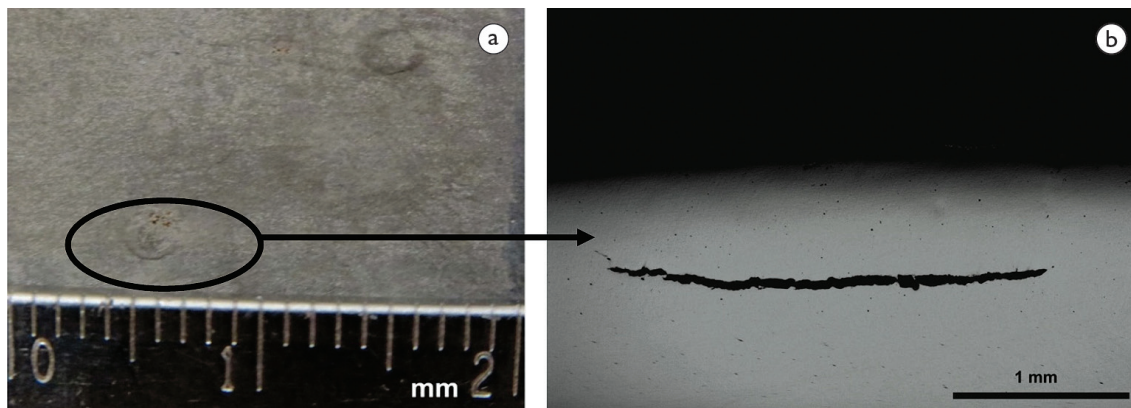


Figura 4. (a) Superfície de um tubo API 5L X65 apresentando bolhas provocadas por hidrogênio; (b) Seção transversal de uma das bolhas apresentadas em (a).

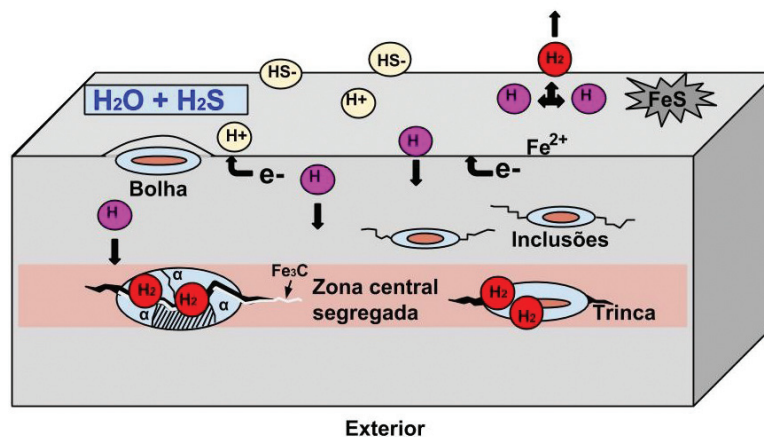


Figura 5. Mecanismo do HIC em ambientes ácidos (*sour gas*).

padrão de condições de ensaio para uma avaliação consistente de tubos de aço e para a comparação dos resultados de testes feitos em diferentes laboratórios [21]. A norma NACE TM 0284 (*Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen Induced-Cracking*) especifica dois eletrólitos de ensaio: a solução A que é composta de 5% cloreto de sódio (NaCl) e 0,5% ácido acético (CH_3COOH), saturada com H_2S , com valores de pH entre 2,7 e 4,0 e a solução B (água do mar sintética) saturada com H_2S com pH 4,8 a 5,4. A solução A oferece as condições mais severas de ensaio [25]. As dimensões das amostras de teste são de 20 mm de largura e 100 mm de comprimento. O teste ocorre com a imersão nas soluções A ou B, desaeradas e saturadas com H_2S , durante 96 horas em temperatura de $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$; a concentração de H_2S deve ser mantida no mínimo em 2.300 ppm. Finalizado o ensaio as amostras são seccionadas transversalmente e examinadas metalograficamente para o cálculo dos parâmetros CSR (*Crack Sensivity Ratio*), CLR (*Crack Length Ratio*) e CTR (*Crack Thickness Ratio*) [21]. Sendo especificados valores de $\text{CLR} \leq 15\%$, $\text{CTR} \leq 5\%$ e $\text{CSR} \leq 2\%$ na solução A, como critério de aprovação. Em alguns casos, esses valores são ditados pelo cliente [26].

3 FATORES DO MEIO CORROSIVO

Para que ocorra a entrada de hidrogênio até a matriz do aço é necessário que sucedam vários fenômenos: são necessários átomos de hidrogênio, provenientes do redutor H^+ e um veneno catódico no eletrólito, no presente caso, H_2S , sem o qual não se tem a fragilização do aço. Vale lembrar que o redutor H^+ não é necessariamente proveniente da dissociação do veneno catódico H_2S ; normalmente, este é proveniente de outras espécies presentes nos meios aquosos. O pH abaixo de 5 tem um papel importante neste processo, pois promove a formação de átomos de hidrogênio mediante a corrosão do ferro e dá estabilidade ao ácido sulfídrico aquoso ($\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$), o qual tem como única função atrasar a cinética de formação de H_2 permitindo a absorção de H pela matriz.

Em aplicações de transporte de petróleo e gás as soluções aquosas contêm gás carbônico (CO_2) e H_2S . O CO_2 é altamente corrosivo aos metais. O processo corrosivo, neste caso, ocorre pela reação química do CO_2 com a água, formando ácido carbônico (H_2CO_3); a consequente diminuição do pH é a responsável pela aceleração da corrosão. O sulfeto de hidrogênio é capaz de diminuir o pH das soluções e é um

ácido mais fraco que o H_2CO_3 . Além disso, o H_2S reage com oxigênio dissolvido produzindo enxofre (S), por isso, um eletrólito que contém H_2S sinaliza visualmente a ausência de oxigênio, pois, em caso contrário, ocorre o turvamento da solução [27].

Apesar de ser um ácido fraco, o H_2S é capaz de acelerar o processo corrosivo, isso porque sua adição em meios aquosos diminui o pH [18]. Alguns exemplos disso são encontrados na literatura [28,29]. Ma et al. [28] observaram que numa solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), com pH entre 0,5 e 2, a taxa de corrosão do ferro é acelerada com a adição de H_2S . Armendro et al. [29] verificaram, a partir do parâmetro resistência de polarização (R_p), que um tubo API 5L X80 tem sua velocidade de corrosão aumentada, tanto para o metal base como para o cordão de solda, após a injeção de H_2S numa solução de CH_3COOH .

Apesar do sulfeto de hidrogênio acelerar a corrosão do aço, dependendo de diferentes condições pode ocorrer a inibição do processo corrosivo: para eletrólitos ácidos a velocidade de corrosão é acelerada (pH muito baixo – aproximadamente zero), mas, sob certas condições de concentração de H_2S , pH, tempo de imersão do aço, temperatura e potenciais de eletrodo, pode ocorrer a inibição da corrosão através da formação de sulfeto de ferro (Fe_xS_y) [30]. Durante a corrosão do aço na presença de H_2S , para certo intervalo de pH, um filme de Fe_xS_y é formado na superfície reduzindo a taxa da corrosão [31]. Os produtos formados no sistema Fe- H_2S são pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), sulfeto de ferro hexagonal (FeS) e mackinawite (Fe_{1+x}S) [32]. Na solução A, por apresentar menor pH, a formação destes produtos é menor como apresentado na Figura 6 [25].

A quantidade de hidrogênio que penetra no aço é maior com o aumento da concentração de H_2S [33]. A diminuição do pH desfavorece a formação da camada de sulfeto de ferro, que atua como barreira contra a corrosão entre o eletrólito e o metal (Figura 6). De fato, para baixos pH (3,3) e baixos potenciais de eletrodo (-600 mV,

referência eletrodo de hidrogênio padrão) o composto de enxofre termodinamicamente estável é o H_2S e não o Fe_xS_y [34,35]. Assim, tem-se uma velocidade de corrosão maior em eletrólitos ácidos como a solução A (pH 3,3) comparativamente à solução B ($4,8 < \text{pH} < 5,4$) [25], sendo que nessas soluções o agente oxidante H^+ provém, no caso da solução A, da dissociação do ácido acético e da hidrólise pela presença de cloreto de sódio, e no caso da solução B, pela hidrólise devido a presença de vários tipos de sais (NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2). Quanto à contribuição do H_2S em H^+ esta é baixa, devido ao seu baixo grau de dissociação (Figura 7) [36]. Ressalta-se que o H_2S está presente nestas soluções para promover a fragilização por hidrogênio (absorção do hidrogênio atômico).

Os elementos de liga também afetam a velocidade de corrosão dos aços microligados: tem-se que adições de Cu, Ni e Cr são consideradas benéficas [20]; por sua vez, elementos como P, C e S são deletérios quanto à resistência à corrosão [37].

A microestrutura dos aços microligados em meios contendo H_2S apresentam diferenças na velocidade de corrosão, assim, microestruturas compostas por martensita e/ou perlita diminuem a resistência à corrosão [25,38,39]. Por outro lado, microestruturas constituídas por ferrita e/ou ferrita acicular apresentam melhor desempenho tanto na solução A como na solução B [25,40-42].

A morfologia da corrosão apresentada pelos aços microligados nas soluções da norma NACE TM 0284-11 é, principalmente, a corrosão generalizada, mais acentuada na solução A, devido ao menor valor de pH. Já, na solução B, tem-se maior quantidade de produtos de corrosão, os quais geram regiões com ataque menos pronunciado (Figura 8) [25,29,40], por outro lado, nas duas soluções há também corrosão do tipo localizada, conforme mostra a Figura 9a. Nestes casos, a causa da corrosão localizada é a presença de inclusões, as quais têm suas interfaces atacadas pelo meio corrosivo (Figura 9b) [25,43,44].

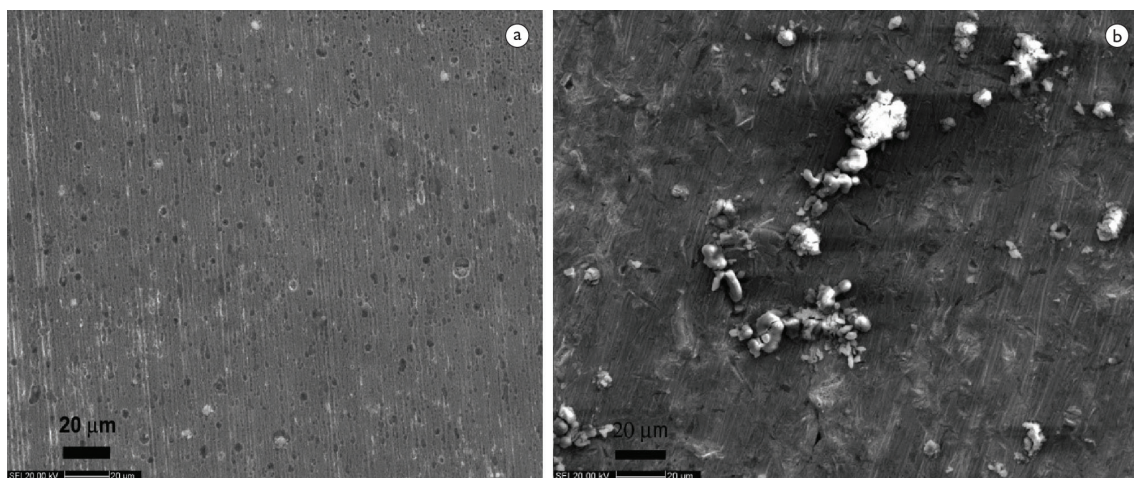


Figura 6. Superfície de tubo API 5L X65 após ensaio de resistência de polarização. (a) Solução A, pH 3,3; (b) Solução B, pH 5. Imagem gerada através do sinal de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura [25].

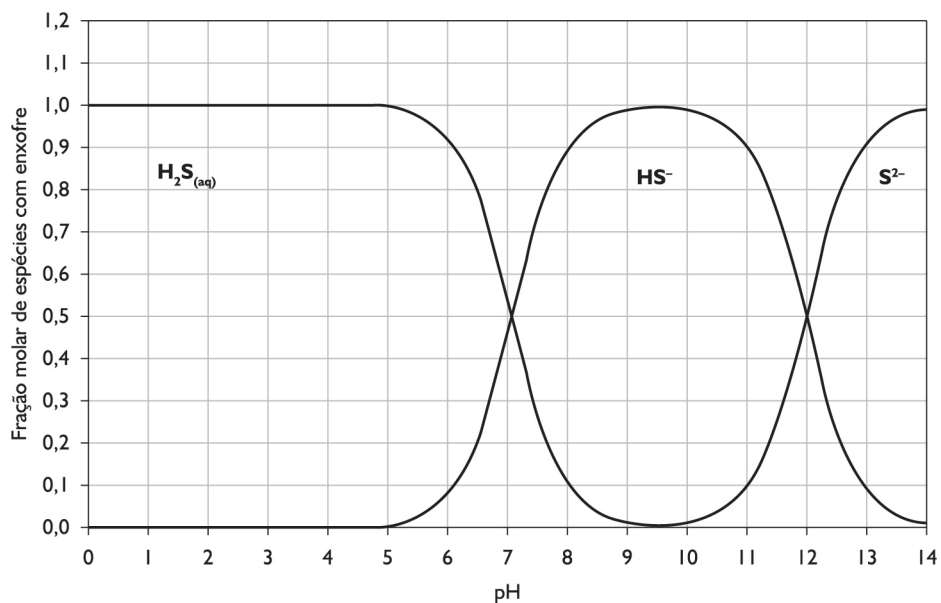


Figura 7. Estabilidade das substâncias que contêm enxofre em solução aquosa, a 25°C. Modificado [36].

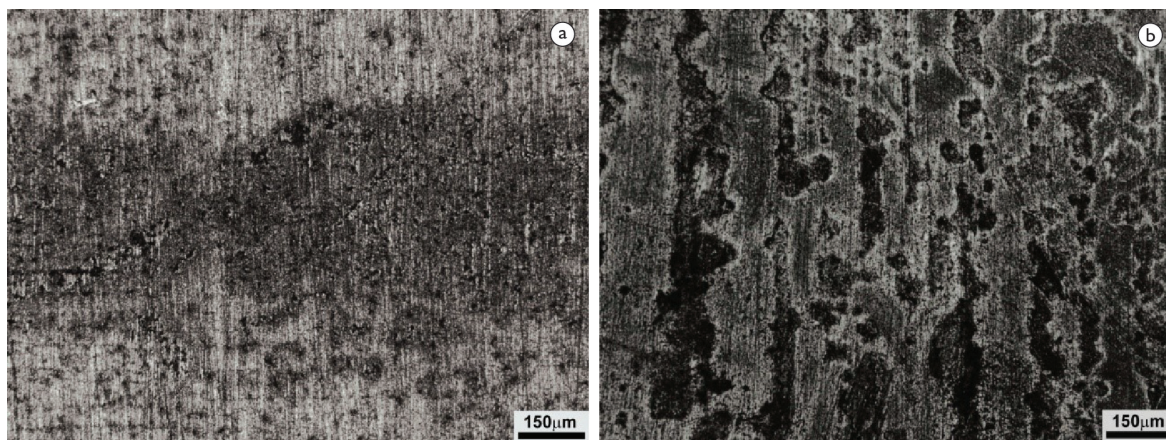


Figura 8. Morfologia da corrosão na superfície de um tubo API 5L X65 após ensaios de resistência de polarização. (a) Solução A; (b) Solução B [25,41].

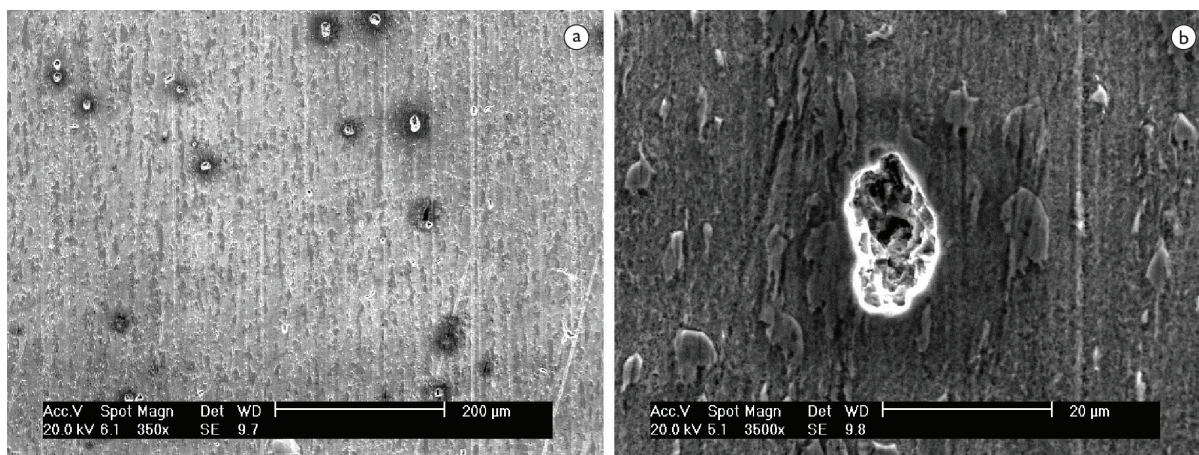


Figura 9. Superfície de um tubo API 5L X80 exposto a uma solução 0,5% CH_3COOH , saturada com H_2S . (a) Corrosão localizada; (b) Detalhe da corrosão localizada ocorrida ao redor de inclusão [44].

4 FATORES METALÚRGICOS

Os principais sítios de aprisionamento de hidrogênio são: bandas de segregação na região central da chapa [35], interfaces matriz inclusão [45,46], interfaces de constituintes frágeis [47] e outros defeitos cristalinos [46-48]. A região central, devido à segregação, é o principal sítio de propagação do trincamento porque geralmente nesta região estão os principais locais de nucleação de trincas e fases frágeis que facilitam a ocorrência e propagação das falhas. A utilização de dutos em ambientes *sour gas* tem sido limitada ao grau X65 ou inferiores [5,36], já que à maior resistência mecânica corresponde maior susceptibilidade a HIC. Com os novos projetos de ligas e novos processos de laminação controlada, dutos de grau X70 tem mostrado bom desempenho em testes de laboratório em ambientes ácidos (solução A) [5,49]. Além disso, também há relato de desempenho aceitável (negociação dos critérios) em testes de HIC para o grau X80, em solução saturada com H_2S , pH 3 e 1 bar [5].

Para aumentar a resistência a HIC dos aços devem ser tomadas várias medidas como: diminuir a concentração de átomos de H adsorvidos, diminuir os sítios preferenciais de ancoramento de hidrogênio para que não seja atingida a concentração limite de hidrogênio que provoca o trincamento [50] e controlar as microestruturas formadas durante o processo de laminação.

A quantidade de hidrogênio adsorvido pode ser diminuída, em soluções com pH maior do que 4,5, com a adição de certos elementos de liga como Cu e Cr (o Cu estabiliza a camada de sulfeto de ferro diminuindo a quantidade de hidrogênio que se difunde no aço) [22,50]. Quando é utilizado Cu para aumentar a resistência ao HIC, deve-se evitar o uso de Mo porque este destrói as propriedades protetoras da camada de sulfeto de ferro [22]. Na solução A, as adições de elementos de liga não tem um papel de destaque, por isso é importante desenvolver outras tecnologias para prevenir o HIC [24]. O controle das inclusões não metálicas e da segregação no centro da

chapa são as mais importantes considerações na produção de aços resistentes ao HIC [51,52].

A susceptibilidade ao HIC está estreitamente relacionada com a composição química dos aços e com os parâmetros de processo, já que estes afetam a formação de inclusões e a facilidade do material acomodar hidrogênio na rede cristalina [51,53]. Inclusões não metálicas como MnS são sítios preferenciais para a nucleação de trincas pelo acúmulo de hidrogênio. Como apresentado na Figura 10a, a interface matriz/inclusão é degradada devido ao acúmulo de hidrogênio durante a exposição ao ambiente contendo H_2S [43]. Estudos realizados em tubos API 5L X80 e X100 mostraram que, em materiais com baixa quantidade de inclusões de MnS, as trincas estão associadas às inclusões enriquecidas de Al e Si [52,54]. O formato das inclusões é um fator determinante para uma boa resistência ao HIC, pois as inclusões alongadas ou angulosas são pontos concentradores de tensões e sítios de ancoramento de hidrogênio livre.

A adição de Ca é o principal método para o controle das inclusões em aço para tubulações resistentes ao HIC. A relação Ca/S deve ser controlada cuidadosamente, sendo recomendado um valor próximo de 2,0 [24,50]. Por sua vez, quando se tem valores altos de S, não é recomendado o tratamento com Ca [50], pois são formados aglomerados (*clusters*) de Ca-O-S e é aumentada a susceptibilidade ao HIC [30], por tal motivo é importante controlar cuidadosamente os teores de S, Ca e O simultaneamente, de modo a prevenir o HIC [24]. A limpeza do aço e o tratamento das inclusões unicamente não garantem alta resistência ao HIC [55].

São sítios de ancoramento de hidrogênio a interface ferrita/carboneto, interfaces da perlita, interface ferrita/cementita esferoidizada, ou seja, independentemente da geometria do carboneto, sua interface com a fase ferrita é sítio de acúmulo de hidrogênio [56,57]. Além disso, também são sítios de ancoramento as interfaces e as discordâncias de estruturas martensíticas [57]. Como as regiões de bandejamento apresentam maior quantidade desses tipos de interfaces, elas se tornam locais mais susceptíveis à

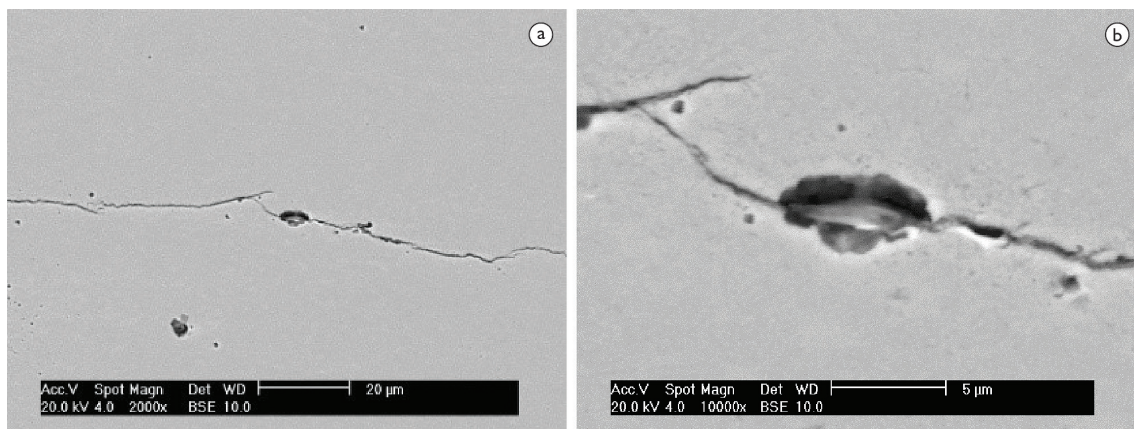


Figura 10. Amostra de tubo API 5L X80 submetido à solução A da NACE TM 0284-2003, após polimento metalográfico da superfície (1µm). (a) Inclusão de Al e Mg no local de propagação da trinca; (b) Detalhe da degradação da interface inclusão/matriz [43].

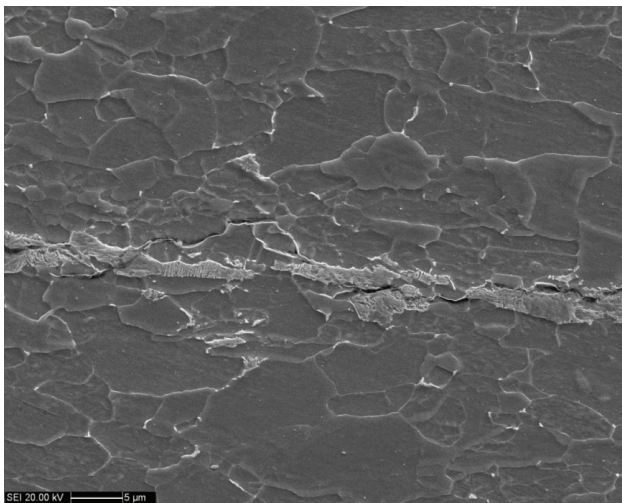


Figura 11. Propagação da trinca induzida por hidrogênio sobre uma banda de segregação de um tubo API 5L X65. Imagem gerada através do sinal de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura [25].

nucleação da trinca induzida por hidrogênio. Elementos que segregam, tais como, C, Mn, S e P devem ser mantidos em baixas concentrações para favorecer a resistência ao HIC [45,49]. A Figura 11 mostra uma trinca propagando na interface ferrita/perlita, presente na região do centro da espessura de um tubo API 5L X65 [25].

O resfriamento acelerado é uma parte fundamental no processo de laminação controlada porque refina os grãos durante o resfriamento melhorando as propriedades mecânicas, o resfriamento acelerado diminui a segregação de carbono eliminando a formação de estruturas bandeadas favorecendo as microestruturas ferríticas finas e bainíticas homogêneas, estes fatores resultam no aumento da resistência a HIC [58,59]. Vale lembrar que, por outro lado, um resfriamento muito rápido também pode causar microestruturas indesejadas que podem causar uma redução na ductilidade a baixas temperaturas [60] com aumento da susceptibilidade a HIC.

A temperatura de início do resfriamento pode afetar a dureza na região central da chapa, pois se for menor que a temperatura Ar_3 , serão formadas estruturas bandeadas contendo constituintes frágeis [24,49]. O emprego de temperaturas de final de resfriamento na faixa entre $400^{\circ}C$ e $500^{\circ}C$ pode aumentar a resistência a HIC, evitando a formação de estruturas martensíticas que são susceptíveis ao trincamento [24]. Portanto, o emprego do resfriamento acelerado após a laminação controlada, possibilita bons desempenhos quanto à resistência ao HIC [24].

REFERÊNCIAS

- 1 Hill RT. Offshore oil and gas development activities and challenges. In: The Minerals, Metals, and Materials Society. Proceedings of microalloyed steels for the oil and gas industry Symposium; 2007 Jan 23-26; Araxá, MG, Brazil. TMS; 2007. p. 15-26.

5 COMENTÁRIOS FINAIS

Os principais fatores que levam à melhoria do desempenho dos aços microligados, quando utilizados em componentes que trabalham em ambiente *sour gas*, estão listados a seguir. É importante mencionar que esta lista foi baseada no trabalho de Gray [22], com alterações/inclusões [25].

- a. Aumento da tenacidade do material.
- b. Controle do teor de S no aço ($< 0,005\%$).
- c. Realização de tratamento de inclusões (Ca e Mg).
- d. Quanto à microestrutura:
 - i. Minimização da formação de constituintes frágeis.
 - ii. Eliminação do bandeamento.
 - iii. Diminuição da segregação.
- e. Controle do teor de C ($< 0,06\%$).
- f. Controle do teor de P ($< 0,015\%$).
- g. Diminuição das tensões residuais durante a conformação das tubulações.
- h. Emprego de elementos inibidores da absorção de hidrogênio: adição de Cu, Ni e Cr ao aço, no caso da utilização de tubulações em ambientes com pH maior que 4,5.

Salienta-se que a microestrutura depende da composição química e do processo de conformação da chapa, o qual deve impedir a formação de alinhamentos de constituintes frágeis. Portanto, a obtenção de uma microestrutura refinada, com carbonetos finamente dispersos, deve ser objetivada.

Para se produzir um aço microligado adequado para aplicações *sour service*, as medidas listadas anteriormente devem ser tomadas em conjunto. As boas práticas na fabricação de chapas de aço para tubulações são a chave para desenvolver produtos resistentes ao HIC. Por ser um tema de grande impacto na economia mundial, são muitas as pesquisas nessa área e o caminho em busca de opções, que melhorem a resistência mecânica e que possam minimizar os danos devidos ao hidrogênio, está aberto.

Agradecimentos

Ao CNPq e à CBMM pela concessão de auxílio à pesquisa através do projeto FUSP/CBMM: “Pesquisa e Desenvolvimento de Aços ARBL”.

- 2 Pipeline Accident Reports [acesso em 8 jan. 2013]. Disponível em: http://www.nts.gov/investigations/reports_pipeline.html.
- 3 KJRH-TV. Chevron gas pipeline explodes in Milford, Texas; no injuries reported [acesso em 8 jan. 2013]. Disponível em: <http://www.kjrh.com/news/national/chevron-gas-pipeline-explodes-in-milford-texas-no-injuries-reported>.
- 4 Democratic Underground. San Bruno explosion: closeup view of the pipe that blew [acesso em 8 jan. 2013]. Disponível em: http://www.democraticunderground.com/discuss/duboard.php?az=view_all&address=389x9112174.
- 5 Kalwa C, Hillenbrand HG. Europe's experience and developments on pipe material for sour service applications. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15513.
- 6 International Iron and Steel. High strength low alloy steels. Brussels: Iron and Steel Institute; 1987. p. 3.1-3.33. Chapter 3.
- 7 Stalheim DG, Barnes KR, Mccutcheon DB. Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels. In: Proceedings of microalloyed steels for the oil and gas industry Symposium; 2007 Jan 23-26; Araxá, MG, Brazil. TMS; 2007. p. 73-108.
- 8 Hou H, Chen Q, Liu Q, Dong H. Grain refinement of a Nb-Ti microalloyed steel through heavy deformation controlled cooling. Journal of Materials Processing Technology. 2003;137(1-3):173-176. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01088-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01088-9).
- 9 Zhao M, Yang K, Shan Y. Comparison on strength and toughness behaviors of microalloyed pipeline steels with acicular ferrite and ultrafine ferrite. Materials Letters. 2003;57(9-10):1496-1500. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01013-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01013-3).
- 10 Deardo AJ. Metallurgical basis for thermomechanical processing of microalloyed steels. Ironmaking & Steelmaking. 2001;28(2):138-144. <http://dx.doi.org/10.1179/030192301678055>.
- 11 Cao J, Liu Q, Yong Q, Sun X. Precipitation of MC phase and precipitation strengthening in hot rolled Nb-Mo and Nb-Ti steels. Journal of Iron and Steel Research. 2007;14(3):51-55.
- 12 Total SA. Sour Gas: a history of expertise. 2007 [acesso em 12 jun. 2012]. Disponível em: http://www.total.com/MEDIAS/MEDIAS_INFOS/239/EN/sour-gas-2007.pdf.
- 13 Schröder J, Schwinn V, Liessem A. Recent developments in sour service line pipe steels. Proceedings of Microalloyed Steels for the oil and gas Industry Symposium; 2007 Jan 23-26; Araxá, MG, Brazil. TMS; 2007. p. 123-134.
- 14 Kermani MB, Harr D. The impact of corrosion on oil and gas industry. Proceedings of Annual Technical Conference and Exhibition; 1995 March 11-14; Bahrain.
- 15 Sastri VS, Ghali E, Elboujdaini M. Corrosion prevention and protection practical solutions. Chichester: John Wiley & Sons; 2007. p. 423-459.
- 16 American Society for Testing Materials - ASTM. ASTM G129-00: standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. West Conshohocken; 2013. Reapproved 2013.
- 17 National Association of Corrosion Engineers - NACE. NACE TM 0198-2004: slow strain rate test method for screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service. NACE International; 2005.
- 18 Schweitzer PA. Fundamentals of corrosion, mechanisms, causes, and preventative methods. Boca Raton: CRC; 2010. p. 57-67.
- 19 Zakroczymski T. Entry of hydrogen into iron alloys from the liquid phase. In: Oriani RA, Hirth JP, miłowski M. Hydrogen degradation of ferrous alloys. New Jersey: William Andrew Publishing/Noyes; 1985. P. 215-249.
- 20 Palmer AC, King RA. Subsea pipeline engineering. Tulsa: Pennwell Corporation; 2004. p. 196-208.
- 21 National Association of Corrosion Engineers - NACE. NACE TM 0284-2011: evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. NACE International; 2011.
- 22 Gray JM. Low manganese sour service linepipe steel. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em : https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15521.

- 23 Čípera M, Mikulová D. The influence of microstructure on hydrogen induced cracking in gas pipeline steels. Proceedings of 19th International Conference on Metallurgy and Materials; 2010 May 18-20; Czech Republic.
- 24 Shinohara Y, Hara T. Metallurgical design of UOE line pipe for sour service. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012.
- 25 Hincapie-Ladino D. Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5LX65 [dissertação mestrado]. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2012.
- 26 National Association of Corrosion Engineers - NACE. NACE MR 0175/ISO 15156-1: petroleum and natural gas industries materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. NACE International/ISO; 2001.
- 27 Rossum JR. Fundamentals of metallic corrosion in fresh water. The Roscoe Moss Co; 1980.
- 28 Ma HA, Cheng X, Chen S, Wang C, Zhang J, Yang H. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1998;451(1-2):11-17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00081-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00081-3).
- 29 Armendro BN, González-Ramírez MF, Goldenstein H, Alonso-Falleiros N. Avaliação da corrosão em região soldada e no metal base de tubo api 5l x80 em meio contendo sulfeto de hidrogênio. Tecnológica em Metalurgia, Materiais e Mineração. 2012;9(3):220-227. <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2012.031>.
- 30 Ma H, Cheng X, Li G, Chen S, Quan Z, Zhao S, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. Corrosion Science. 2000;42(10):1669-1683. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00003-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00003-2).
- 31 Garcia LACJ, Joia CJB, Cardoso EM, Mattos OR. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. Electrochimica Acta. 2001;46(24-25):3879-3886. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00675-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00675-2).
- 32 Vedage H, Ramanarayanan A, Mumford JD, Smith SN. Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media. Corrosion. 1993;49(2):114-121. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3299205>.
- 33 Zhou C, Zheng S, Chen C, Lu G. The effect of the partial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel. Corrosion Science. 2013;67:184-192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.016>.
- 34 Biernat RJ, Robins RG. High-temperature potential/pH diagrams for the iron-water and iron-water-sulphur systems. Electrochimica Acta. 1972;17(7):1261-1283. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(72\)80013-6](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(72)80013-6).
- 35 Macdonald DD, Syrett BC. A thermodynamic analysis of corrosion phenomena in high- salinity geothermal brines. Proceedings of Geothermal Materials Symposium. 1978 May 23; Austin, TX, USA. Geothermal Systems Materials; 1978. p. 124-177.
- 36 National Association of Corrosion Engineers - NACE. NACE Standard MR0103-2007: materials resistant to sulfide stress cracking in corrosive petroleum refining environments. NACE International; 2007.
- 37 Cleary HJ, Greene ND. Corrosion properties of iron and steel. Corrosion Science. 1967;7(12):821-831. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(67\)80115-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(67)80115-X).
- 38 Her-Hsiung H, Wen-Ta T, Ju-Tung L. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected zone of A516 carbon steel in H₂S solution. Electrochimica Acta. 1996;41(7):1191-1199.
- 39 Lucio-Garcia MA, Gonzalez-Rodriguez JG, Casales M, Martinez L, Chacon-Nava JG, Neri-Flores MA, et al. Effect of heat treatment on H₂S corrosion of a micro-alloyed C-Mn steel. Corrosion Science. 2009;51(10):2380-2386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.022>.
- 40 Park GT, Koh SU, Jung HG, Kim KY. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. Corrosion Science. 2008;50(7):1865-1871. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.007>.
- 41 Hincapie-Ladino D, Goldenstein H, Perez de Oliveira M, Calderón-Hernandez JW, Montagna LS, Alonso-Falleiros N. Trincamento de tubos API 5L X65 e resistência à corrosão em meio contendo H₂S. Anais do 67 congresso da Associação Brasileira de Metalurgia E Materiais; 2012 Jul 31-Ago 3; Rio de Janeiro, Brasil. São Paulo: ABM; 2012.
- 42 Brandão B, Hincapie-Ladino D, Calderón-Hernandez JW, Perez de Oliveira M, Alonso-Falleiros NA. Microstructures of API 5L X65 pipeline HIC resistance. Proceedings of Rio Pipeline Conference and Exposition; 2013 Sept 24-26; Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro: IBP; 2013.

- 43 Hincapie-Ladino D, Strobl H, Ramirez-González MF, Perez de Oliveira M, Goldenstein H, Alonso-Falleiros N. Inclusion behavior at the corrosion process of API 5L X65 pipes. Proceedings of Rio Pipeline Conference and Exposition; 2011 Sept 20-22; Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro: IBP; 2011.
- 44 Inglez R, Alonso-Falleiro N. Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto [monografia]. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2009.
- 45 Nieto J, Elías T, López G, Campos G, López F, De AK. Process and quality controls for production of linepipe slabs for sour service applications at arcelor mittal lazaro cardenas, Mexico. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15514
- 46 Lee JY, Choo WY. Hydrogen trapping in AISI 4340 steel. Materials Science and Technology. 1983;17(9):426-432.
- 47 Lee JL, Lee JY. Hydrogen trapping by TiC particles in Iron. Acta Metallurgica. 1984;32(1):131-136. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90210-4](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(84)90210-4).
- 48 Choo WY, Lee JY. Thermal Analysis of trapped Hydrogen in pure iron. Metallurgical and Materials Transactions. 1982;13(1):135-140. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02642424>.
- 49 Ishikawa N, Endo S, Muraoka R, Kakihara S, Kondo J. Material design of high strength/heavy gauge linepipes for sour service. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15517.
- 50 Elboujdaini M, Revie W. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC). Journal of Solid State Electrochemistry. 2009;13(7):1091-1099. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-009-0799-0>.
- 51 Huang F, Li XG, Liu J, Qu YM, Jia J, Du CW. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. Materials Science. 2011;46(3):715-722. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4799-3>.
- 52 Xue HB, Cheng YF. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen induced cracking. Materials Science. 2011;53:1201-1208.
- 53 Domizzi G, Anteri G, Ovejero-Garcia J. Influence of sulfur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels. Corrosion Science. 2001;43(2):325-339. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00084-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00084-6).
- 54 Jin TY, Liu YF, Cheng YF. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API 5L X100 steel. International Journal of Hydrogen Energy. 2010;35(15):8014-8021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.089>.
- 55 Stallybrass C, Haase T, Konrad J, Bosch C, Kulgemeyer A. Alloy design for UOE linepipe material for standard non-standard HIC conditions. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Proceedings of the Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar; 2012; São Paulo, Brasil. Araxá: CBMM; 2012. Disponível em: https://samario01.cbmm.com.br/cgs/publico/VisualizaArquivoBVPublica.ashx?DOC_Codigo=15515.
- 56 Liou HY, Wang SC, Hsieh I. Effect of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in low carbon steel. China Steel Technical Report. 1996;10:22-31.
- 57 Wang SH, Luu WC, Ho KF, Wu JK. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel. Materials Chemistry and Physics. 2003;77(2):447-454. [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00100-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00100-1).
- 58 Tamehiro H, Takeda T, Matsuda S, Yamamoto K, Okumura N. Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1985;25(9):982-988. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational1966.25.982>.
- 59 Hof WM, Gräf MK, Hillenbrand HG, Hoh B, Peters PA. New High Strength Large Diameter Pipe Steels. Journal of Materials Engineering. 1987;9(2):191-198. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02833710>.
- 60 Sampath K. An understanding of HSLA-65 plate steels. Journal of Materials Engineering and Performance. 2006;15(1):32-40. <http://dx.doi.org/10.1361/105994906X83439>.

Recebido em: 17 Maio 2014

Aceito em: 30 Out. 2014