

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Efeito do teor de nióbio e manganês sobre a permeabilidade de hidrogênio e comportamento eletroquímico de aços para tubos API 5L X65 *sour* em meio contendo H<sub>2</sub>S**

Marco A. P. Fiori<sup>a</sup>, Viviam S.M. Pereira<sup>b</sup>, Duberney Hincapié-Ladino<sup>c</sup>, Neusa Alonso-Falleiros<sup>d</sup>, Hélio Goldenstein<sup>e</sup>, Hercílio G. de Melo<sup>f</sup>

### ***Abstract***

API 5L X65 sour pipelines are used by industry for transportation of oil and gas in environments containing hydrogen sulfide due to the combination between high tensile strength, good weldability and resistance to hydrogen embrittlement. The comprehension of the microstructure and chemical composition effect over the hydrogen adsorption and diffusion mechanisms through this material is essential in order to enhance the hydrogen embrittlement resistance of the pipelines. This paper analyzes through polarization curves and hydrogen permeation test the effect of changes in Nb and Mn content combined with thermomechanical processing over the microstructure, corrosion resistance and hydrogen diffusivity in the steels used in the manufacture of API 5L X65 sour pipelines

**Keywords:** API 5L X65, manganese, niobium, hydrogen sulfide, corrosion, permeation, hydrogen.

### **Resumo**

Tubos API 5L X65 *sour* são utilizados pela indústria para transporte de óleo e gás em ambientes contendo ácido sulfídrico (*sour*) devido à combinação entre elevada resistência mecânica, boa soldabilidade e resistência às falhas induzidas pelo hidrogênio. O entendimento do efeito da microestrutura e composição química nos mecanismos de adsorção e difusão do hidrogênio atômico através da microestrutura destes aços é fundamental para que se possa otimizar a resistência dos tubos às falhas associadas ao hidrogênio. Este trabalho analisa por meio de curvas de polarização e ensaio de permeabilidade de hidrogênio o efeito da variação dos teores de Nb e Mn combinados ao processamento termomecânico na microestrutura, resistência à corrosão generalizada e no mecanismo de difusão do hidrogênio atômico em aços utilizados para fabricação de tubos API 5L X65 *sour*.

<sup>a</sup> Engenheiro Metalurgista – Universidade de São Paulo

<sup>b</sup> Aluna de Mestrado – Universidade de São Paulo

<sup>c</sup> Engenheiro – Aluno de Doutorado – Universidade de São Paulo

<sup>d</sup> Doutora-Professora – Universidade de São Paulo

<sup>e</sup> Doutor-Professor – Universidade de São Paulo

<sup>f</sup> Doutor-Professor – Universidade de São Paulo

**Palavras-chave:** API 5L X65, manganês, nióbio, ácido sulfídrico, corrosão, permeabilidade, hidrogênio.

## **Introdução**

---

A construção de oleodutos e gasodutos para exploração e condução de petróleo e gás natural em águas profundas requer a utilização de materiais que apresentem elevada resistência mecânica para suportar as altas pressões envolvidas na operação das tubulações, boa soldabilidade para permitir a montagem em campo e excelente resistência ao trincamento induzido pelo hidrogênio (*HIC*, *Hydrogen Induced Cracking*) devido ao trabalho em ambientes *sour*. Atualmente aços microligados da classe API são utilizados para fabricação destas tubulações por reunirem as três características citadas (1).

No fenômeno conhecido como HIC ocorre a formação e conseqüente adsorção de hidrogênio atômico na superfície do tubo devido à atuação do H<sub>2</sub>S presente no meio. Este hidrogênio atômico se difunde através do material e se acumula em regiões heterogêneas da microestrutura, como inclusões e defeitos. Estas regiões são chamadas de *traps* de hidrogênio. Nos *traps* ocorre a recombinação entre os hidrogênios atômicos aprisionados formando moléculas de gás hidrogênio que não mais se difundem. O acúmulo de gás hidrogênio oriundo do processo de recombinação gera um campo de tensões nestas regiões que leva à formação de trincas e conseqüente perda das propriedades mecânicas.(2,3)

Para estudar os mecanismos de adsorção e difusão de hidrogênio atômico através da microestrutura dos aços, Devanathan e Stachursky (4) estabeleceram um método no qual se induz a formação e adsorção de hidrogênio atômico em uma das superfícies de uma membrana de material metálico através da aplicação de um potencial catódico e a retirada de hidrogênio na forma oxidada na superfície oposta, onde se aplica um potencial anódico. A reação de oxidação do hidrogênio atômico gera uma corrente elétrica medida com auxílio de um potenciostato/galvanostato. Através desta corrente elétrica calcula-se o fluxo de hidrogênio através da membrana. A norma ASTM G148-97(5) definiu um procedimento para realização do ensaio inicialmente desenvolvido por Devanathan e Stachursky(4).

Neste trabalho o comportamento eletroquímico e a permeabilidade do hidrogênio de dois tubos API 5L X65 *sour* e de uma chapa de aço destinada à fabricação de tubos X65 *sour* com diferentes teores de Mn e Nb, foram avaliados através de curvas de polarização e de uma adaptação da técnica estabelecida pela norma ASTM G148-97. Os resultados obtidos foram comparados a análises em microscopia de forma a se compreender a influência da microestrutura no comportamento da permeabilidade de hidrogênio.

## **Metodologia**

---

A identificação dos materiais utilizados está apresentada na tabela 1 e as composições químicas estão indicadas na tabela 2.

Tabela - 1 Identificação dos tubos e chapas

Identificação	Tipo de material	Espessura (mm)	Diâmetro externo (mm)	Observação
TX65LMn	Tubo	16	812	Tubo API 5L X65 <i>sour</i> baixo Mn
TX65C	Tubo	19	812	Tubo API 5L X65 <i>sour</i> comercial
CX65IMn	Chapa	16	-	Chapa para fabricação de Tubo X65 <i>sour</i> baixo Mn

Tabela – 2 Composições químicas dos aços estudados (porcentagem em peso)

	C	Mn	Cr	Si	S	P	Ni
TX65LMn	0,038	0,390	0,420	0,139	0,001	0,009	0,011
TX65C	0,04	1,37	0,03	0,35	0,001	0,009	0,07
CX65IMn	0,039	0,536	0,438	0,224	0,001	0,007	0,140

<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>	<i>Nb</i>	<i>V</i>
0,085	0,280	0,010	0,011	0,085	0,003
0,04	0,06	0,02	0,02	0,05	0
0,023	0,270	-	-	0,089	-

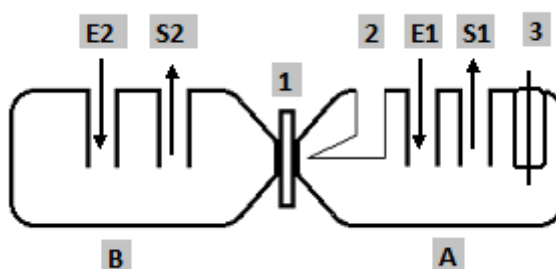
Para verificação do comportamento eletroquímico foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica (com auxílio de potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research modelo 273A) iniciando com sobretensão catódica de aproximadamente 250 mV e terminando com sobretensão anódica de aproximadamente 400 mV e taxa de varredura de 1 mV/s. Utilizou-se a solução A da norma NACE TM177-2005 (6) como eletrólito. Trata-se de uma solução aquosa contendo 5% NaCl e 0,5% CH<sub>3</sub>COOH. As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas até granulometria #600 e posicionadas em uma célula do tipo balão. Utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. A solução A foi desaerada com borbulhamento de gás N<sub>2</sub> por 2 h.

Para caracterização metalográfica foram embutidas em baquelite amostras dos materiais estudados com a face exposta correspondendo à seção transversal ao sentido de laminação. Os corpos de prova foram lixados até granulometria #1200 e polidos até 1 µm. Inicialmente as superfícies foram observadas sem ataque em microscópio óptico (marca Olympus modelo BX60M) e eletrônico (marca JEOL- JBM modelo 7401F) para análise de inclusões. A seguir os corpos de prova foram atacados com nital 2% para observação da microestrutura.

Para o ensaio de permeabilidade foram preparados corpos de prova retirados no sentido transversal à laminação e medindo 1 mm de espessura. Os corpos de prova tiveram uma de suas faces lixadas com lixa d'água até granulometria #600 e a outra face até granulometria #1200.

A seguir os corpos de prova passaram por uma etapa de niquelação da face lixada até granulometria #1200 para evitar a oxidação do ferro no compartimento onde se induz a reação de oxidação de hidrogênio.

Utilizou-se uma célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky, figura 1, que permite que o corpo de prova tenha suas faces expostas a dois compartimentos não comunicantes. De um lado da célula é promovida a reação de redução do hidrogênio na presença de  $H_2S$  que atua como veneno catódico (compartimento “B”). No outro lado (compartimento “A”) a reação de oxidação do hidrogênio é induzida a partir de aplicação de um potencial de eletrodo de +200 mV (Ag/AgCl), com o auxílio de um potenciostato/galvanostato (Princeton Applied Research modelo 273A).



A Célula eletroquímica de oxidação de H

B Célula eletroquímica de geração de H

1 Amostra

S<sub>2</sub> Tubo de saída da célula de geração de H

S<sub>1</sub> Tubo de saída da célula de oxidação de hidrogênio

E<sub>1</sub> Tubo de entrada da célula de oxidação de H

E<sub>2</sub> Tubo de entrada da célula de geração de H

2 Eletrodo de referência (Ag/AgCl)

3 Contra-eletródo (Platina)

**Figura 1 - Representação esquemática de arranjo experimental para execução de ensaio de permeabilidade.**

Utilizam-se como eletrólitos solução aquosa 0,2 M NaOH no compartimento “A” e solução A, descrita anteriormente, no compartimento “B”. As soluções são desaeradas por 2 h antes do início do ensaio.

A montagem do arranjo experimental, seguindo modelo apresentado na figura 1, contempla além da célula, um contra-eletródo de platina, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e as mangueiras para entrada e saída de solução e de gases. A face niquelada da amostra deve estar voltada para o compartimento A, onde se dá a reação de oxidação do hidrogênio.

O ensaio de permeabilidade pode ser dividido em duas etapas. Na primeira, com o compartimento “B” vazio, aplica-se um potencial de +200 mV (Ag/AgCl) no corpo de prova para promover a saída (descarregamento) do hidrogênio atômico presente no mesmo através da reação de oxidação na superfície do corpo de prova voltada para o compartimento “A”.

Na segunda etapa, já com o compartimento “B” preenchido com a solução A, aplica-se um potencial de +200 mV (Ag/AgCl) na face do corpo de prova exposta ao compartimento “A” (solução de NaOH), enquanto se injeta  $H_2S_{(g)}$  no compartimento “B”. O  $H_2S$  atua como veneno catódico favorecendo a reação de redução do  $H^+$ , e a conseqüente entrada do hidrogênio atômico na microestrutura do corpo de prova através da superfície voltada para o compartimento “B”. Durante esta etapa do ensaio o potenciostato mede a corrente gerada pela

reação de oxidação do hidrogênio na face exposta ao compartimento “A” e um gráfico de corrente instantânea em função do tempo é gerado.

O ensaio é conduzido até que a corrente se estabilize em um patamar em função do tempo, atingindo assim um estado estacionário.

## Resultados e discussão

### Caracterização microestrutural

A análise das imagens obtidas em microscópio óptico, para os tubos TX65C e TX65LMn, indica microestrutura constituída por duas fases e sem bandejamento (figuras 2a e 2b). Na matriz observam-se grãos de ferrita e a fase escura corresponde à perlita em contorno de grão.

É possível observar maior quantidade de perlita na amostra TX65C. A chapa CX65IMn apresenta também matriz ferrítica com pequenas quantidades de perlita (fase escura) em contorno de grão (figura 2c). Da análise das imagens obtidas por elétrons secundários (figura 3), foi possível confirmar a presença de matriz ferrítica com fase secundária perlita em estágio degenerado nos três materiais.

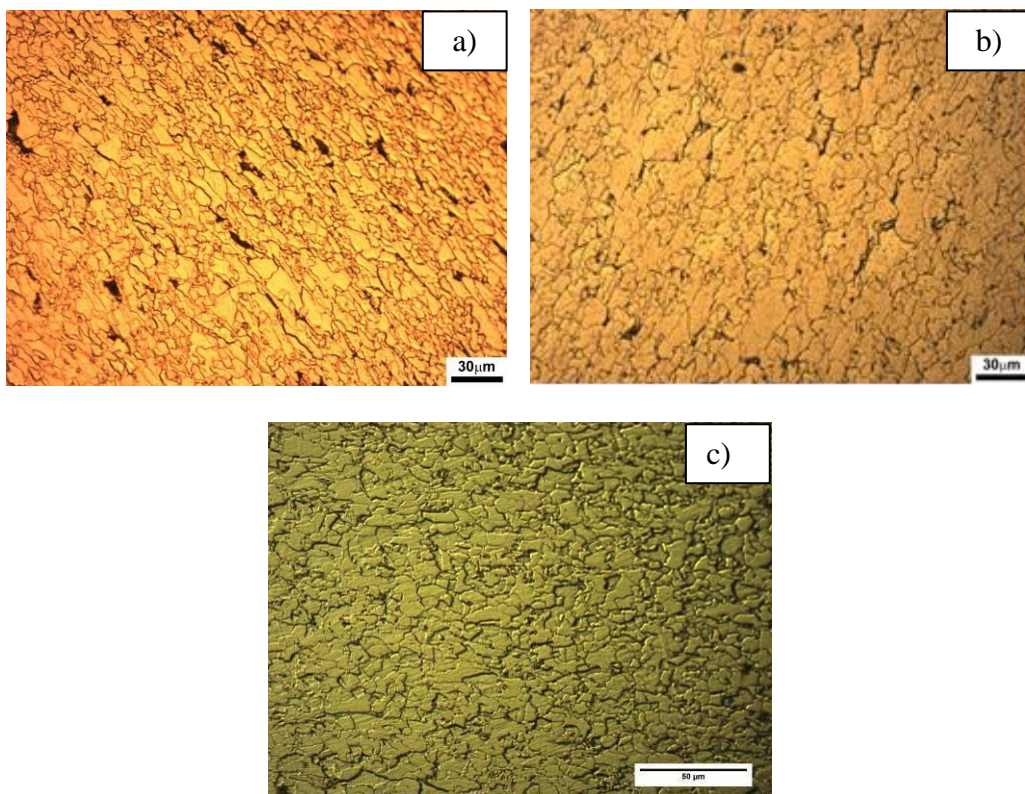
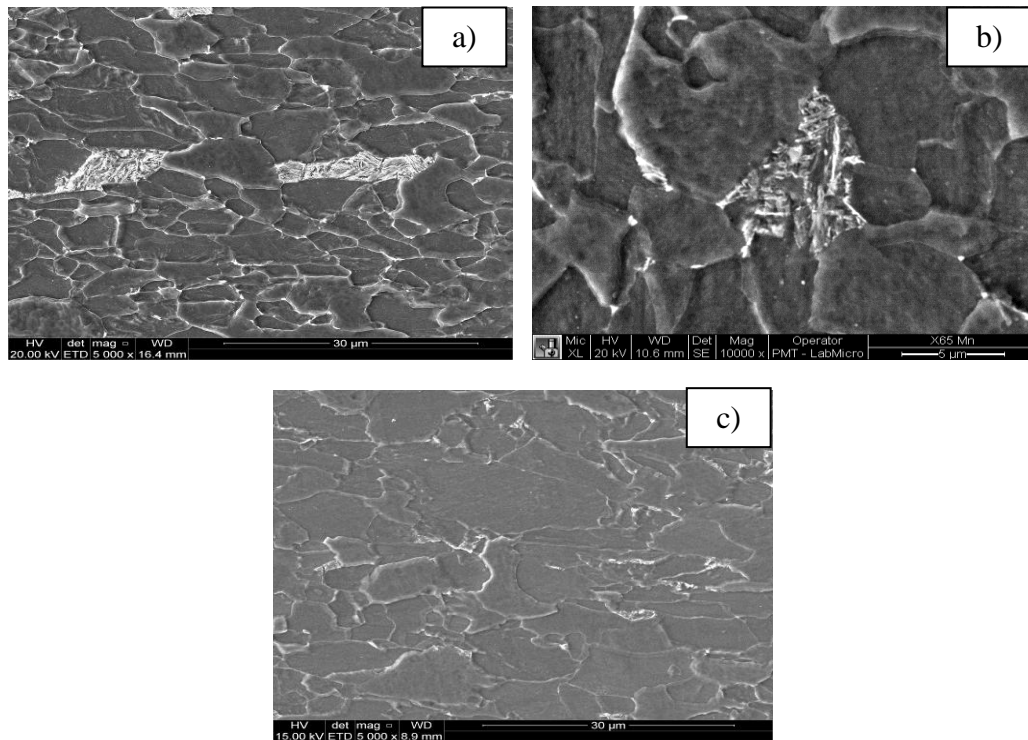


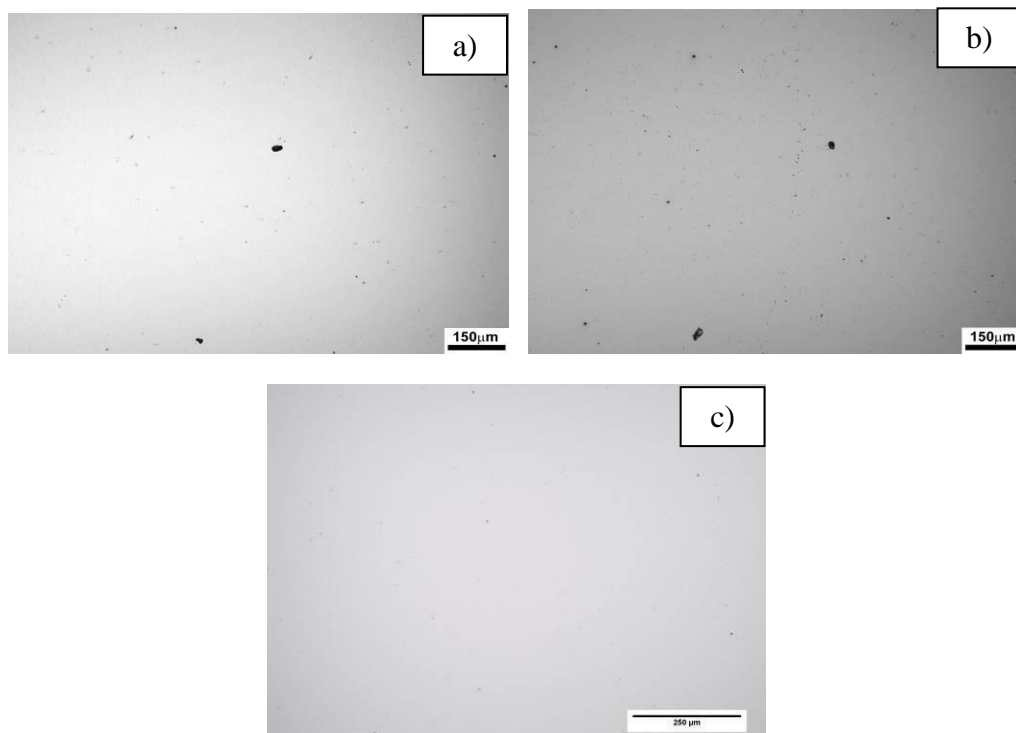
Figura 2 – Imagens obtidas em microscópio óptico com aumento de 500x após ataque com nital 2%. a) TX65C b) TX65LMn c) CX65IMn





**Figura 3 – Micrografias de elétrons secundários obtidas em amostras atacadas com nital 2%. a) TX65C aumento 5000x. b) TX65LMn aumento de 10000x. c) CX65IMn aumento de 5000x.**

A análise das imagens em microscopia óptica das amostras sem ataque (figura 4) mostra nível de inclusões bastante semelhantes podendo classificá-las como Nível D1 da norma ASTM E45-13.



**Figura 4 – Microscopia óptica das superfícies polidas e sem ataque, aumento 100x a) TX65LMn b) TX65C c) CX65IMn**

As análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), figuras 5 e 6, demonstraram a presença de Mn nas inclusões para o tubo TX65C. Já no tubo TX65LMn este elemento não aparece, justificado pelo baixo teor de Mn. O Nb não foi detectado nas análises de inclusões dos tubos. A análise por EDS de inclusão da chapa CX65LMn é dada pela figura 7. Assim como no tubo TX65LMn, não foi detectado Mn nas inclusões; o teor de S também se mostrou muito baixo na chapa CX65LMn (em algumas análises foi nulo), de maneira similar ao tubo TX65LMn. Este resultado é de grande importância para a resistência aos danos por hidrogênio. Inclusões de MnS, de formato alongado, constituem *traps* irreversíveis para átomos de hidrogênio (3). As pontas das inclusões de MnS já são consideradas concentradores de tensão, devido a sua geometria, e, ao ligarem-se a átomos de hidrogênio, tornam-se ainda mais suscetíveis à nucleação de trincas. Logo, os teores muito baixos (ou nulos) de S e de Mn nas inclusões nos aços *sour* (TX65LMn e CX65LMn), são fortes indicativos de que inclusões de MnS não estão presentes em teores significativos nestes materiais, permitindo, então, afirmar que os mesmos possuem uma importante característica microestrutural para o aumento da resistência à fragilização por hidrogênio.

Qualitativamente, observou-se nos três materiais que a densidade de inclusões é baixa, com distribuição homogênea e dispersas de maneira aleatória pela. As inclusões apresentam formato aproximadamente esférico e possuem pequenas dimensões, da ordem de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .

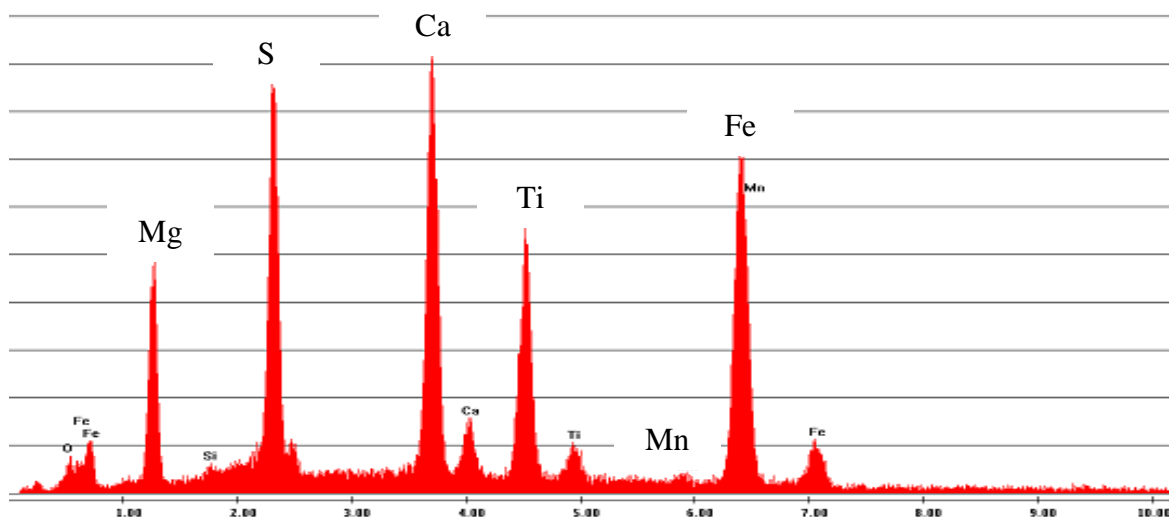


Figura 5 - Análise por EDS de inclusão em aço TX65C. Principais elementos: Ca, S, Fe, Mn, Ti e Mg.

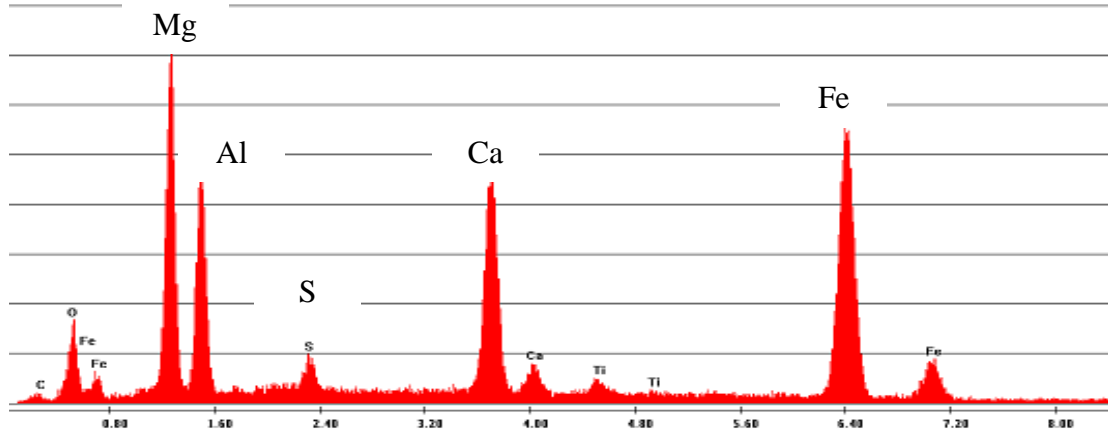


Figura 6 - Análise por EDS de inclusão em TX65LMn. Principais elementos: Mg, Ca, Al, Fe e S.

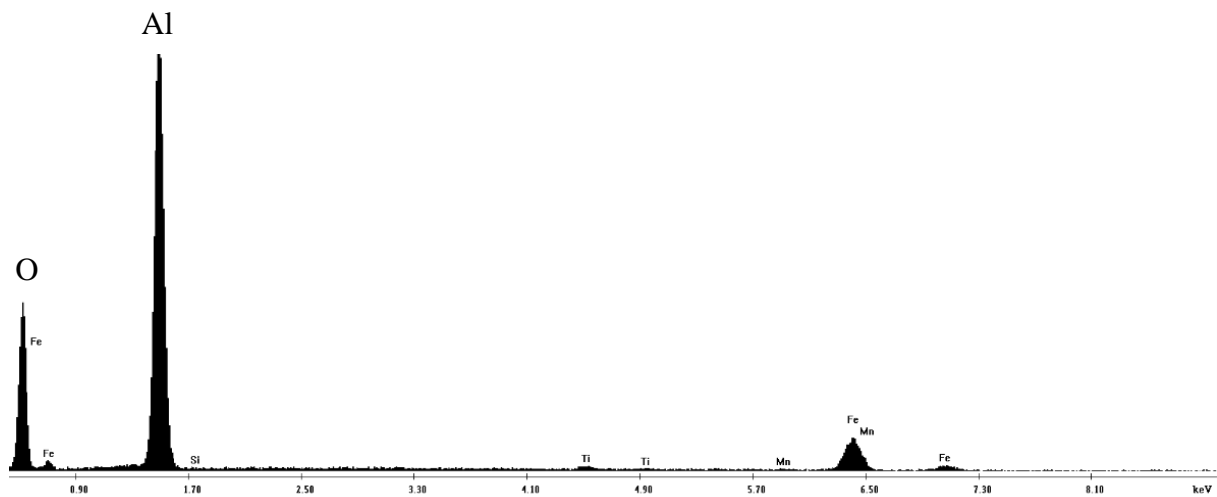


Figura 7 - Análise por EDS de inclusão em CX65LMn. Principais elementos: O e Al.

A tabela 3 apresenta o tamanho de grão médio dos tubos, calculado segundo método do intercepto proposto a norma ASTM E112-13 (7).

Tabela 3 – Tamanho médio de grão

	Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )
TX65LMn	6,93	0,49
TX65C	5,22	0,34
CX65IMn	5,53	0,50

Tais resultados mostram que a variação na composição química dos materiais estudados, combinada ao processamento termomecânico, promoveu a formação de microestruturas

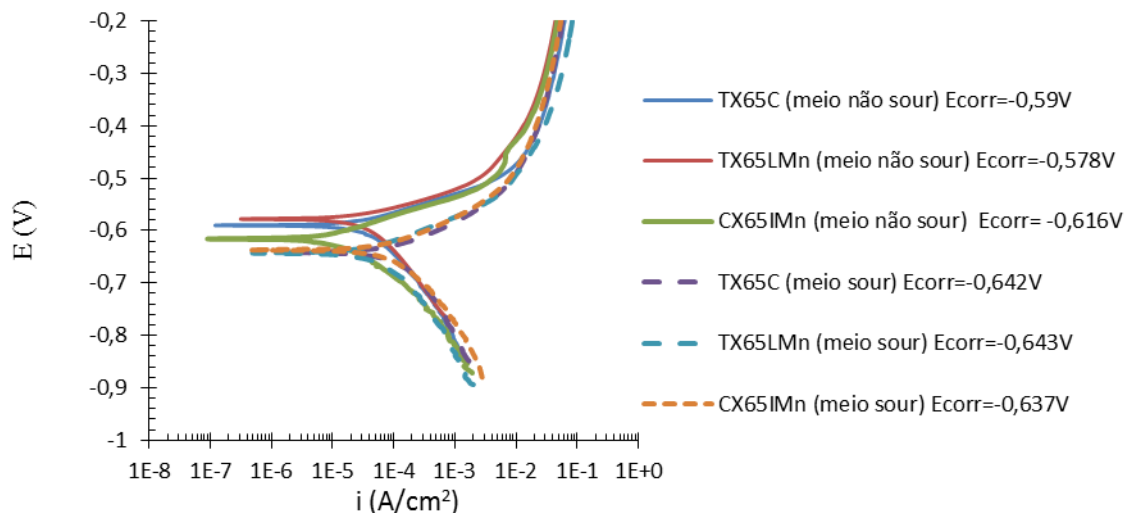


semelhantes, porém com diferenças na quantidade de perlita em contorno de grão, no tamanho médio de grão e na composição química das inclusões.

#### Caracterização eletroquímica

A figura 8 mostra que o comportamento eletroquímico dos materiais em solução A desaerada (não *sour*) é semelhante. Nota-se, nas curvas de polarização potenciodinâmica, a curva catódica, que se deve à reação de hidrogênio, uma vez que o eletrólito está desaerado. Em seguida, ocorre o trecho anódico, de aspecto inicialmente linear, mas que logo apresenta polarização por concentração, tendendo à densidade de corrente limite. O mesmo comportamento se observa para as curvas obtidas em meio *sour* desaerado. Os potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) apresentaram valores entre -0,616 V a -0,590 V, ECS para o meio não *sour*.

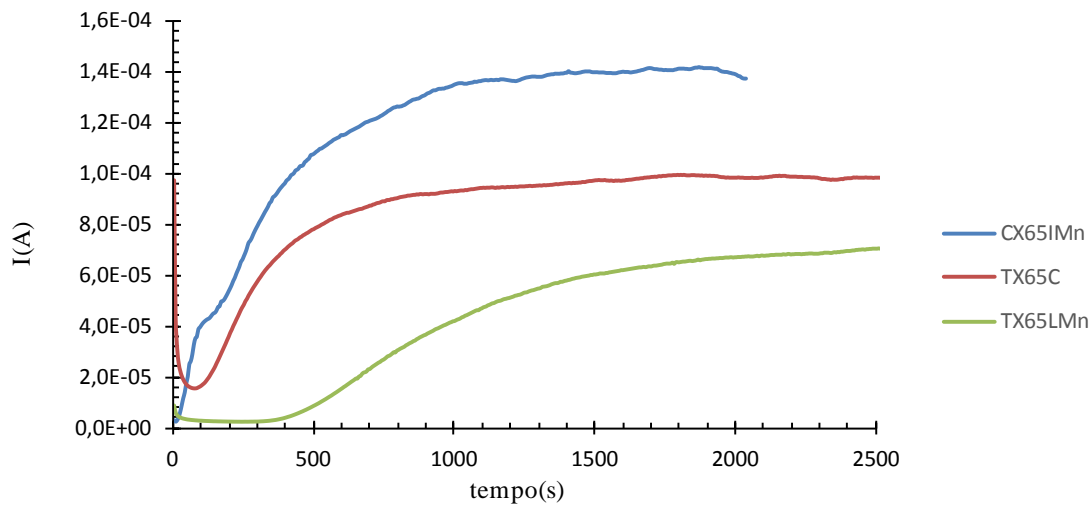
Em meio *sour* observou-se uma redução pouco significativa dos  $E_{corr}$  na comparação com os valores obtidos para o meio não *sour*. Esta ligeira redução pode ser associada ao menor pH do meio *sour*. Migliaccio et al., (8) já havia observado que há pouca influência do meio no comportamento das curvas de polarização potenciodinâmicas de aços para tubos API 5L.



**Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução A desaerada não *sour* e *sour*.**

#### Permeabilidade

A figura 9 apresenta as curvas de corrente em função do tempo correspondentes ao ensaio de permeabilidade.



**Figura 9 - Curvas de permeabilidade de hidrogênio para os três materiais**

Observa-se um forte decaimento nos trechos iniciais das curvas, que pode ser explicado pelo efeito de relaxação do carregamento da dupla camada elétrica devida a imposição do potencial anódico à face do corpo de prova exposta a solução de NaOH, no compartimento “A”. Posteriormente os valores de corrente aumentam, como consequência da reação de oxidação do hidrogênio atômico  $H \rightarrow H^+ + e^-$ . Quando a quantidade de hidrogênio reduzida na superfície de entrada da amostra torna-se igual a quantidade de hidrogênio oxidado na superfície de saída atinge-se o estado estacionário, representado na figura 9 pelo patamar de corrente.

É possível notar diferenças entre as inclinações no trecho ascendente das curvas (transiente) para os três materiais, o que indica diferenças na difusividade aparente do hidrogênio. Foram aplicadas as equações apresentadas na norma ASTM G148-97 (5) para calcular o fluxo de permeação de hidrogênio atômico no estado estacionário ( $J_{ss}$ ), a difusividade aparente do hidrogênio atômico ( $Deff$ ) e a concentração subsuperficial de hidrogênio atômico ( $C_0$ ) na face de saída em função da espessura da amostra ( $L$ ), da corrente de saturação ( $I_{sat}$ ) e do tempo necessário para se atingir 63% da corrente de saturação ( $t_{lag}$ ).

O  $t_{lag}$  pode ser lido diretamente no gráfico já que corresponde ao tempo necessário para se atingir 63% da  $I_{sat}$ . Já o  $J_{ss}$  é obtido através da  $I_{sat}$ , da área da superfície da amostra ( $A$ ) e da constante de Faraday ( $F$ ) segundo a equação 1:

$$J_{ss} = \frac{I_{sat}}{A \cdot F} \quad \text{Equação 1}$$

$Deff$  é obtida em função da “L” e do  $t_{lag}$  através da equação 2.

$$Deff = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad \text{Equação 2}$$

$C_0$  é calculada em função da  $D_{eff}$ , da “L” e do  $J_{ss}$ , através da equação 3.

$$C_0 = \frac{J_{ss} \cdot L}{D_{eff}} \quad \text{Equação 3}$$

Já o número de *traps* por unidade de volume (Nt) pode ser calculado pela equação 4.(9)

$$Nt = C_0 \cdot \left( \frac{Dl}{D_{eff}-1} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde, Dl é o coeficiente de difusão do hidrogênio no material.

Para os aços estudados, como a matriz é ferrítica, considerou-se para o cálculo o coeficiente de difusão do hidrogênio em ferrita que é de  $1,28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (10).

A tabela 4 traz os valores médios obtidos a partir da aplicação das equações acima para três amostras de cada um dos materiais.

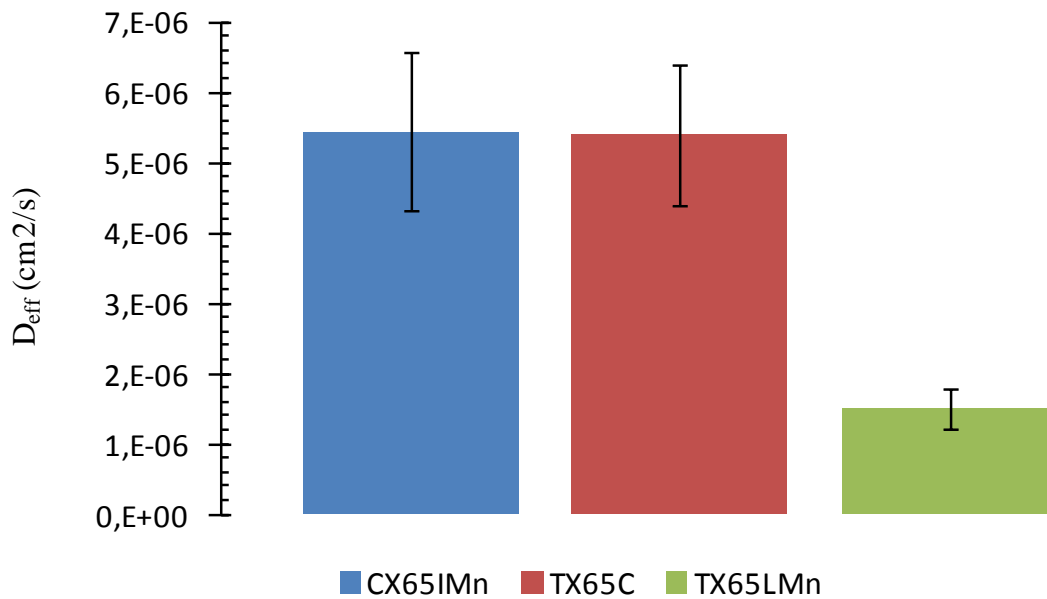
**Tabela 4 – Média dos valores de difusividade aparente, fluxo de permeabilidade, concentração máxima de hidrogênio atômico e Número de *traps* e desvios padrões ( $\sigma$ ) calculados para três amostras de cada tipo de material**

	Isat	$\sigma$	t lag	$\sigma$	Deff	$\sigma$	L	$\sigma$
Unidades	A		s		cm <sup>2</sup> /s		cm	
TX65LMn	$7,98 \times 10^{-5}$	$6,53 \times 10^{-6}$	$9,30 \times 10^2$	$1,50 \times 10^2$	$1,50 \times 10^{-6}$	$0,27 \times 10^{-6}$	$9,06 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-3}$
TX65C	$9,29 \times 10^{-5}$	$7,04 \times 10^{-6}$	$3,05 \times 10^2$	$2,66 \times 10^1$	$5,40 \times 10^{-6}$	$9,94 \times 10^{-7}$	$9,93 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-2}$
CX65IMn	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$5,29 \times 10^2$	$2,17 \times 10^2$	$5,45 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-1}$	$0,40 \times 10^{-1}$

Jss	$\Sigma$	C0	$\sigma$	Nt	$\sigma$
mol/(s.cm <sup>2</sup> )		mol/cm <sup>3</sup>		traps/cm <sup>3</sup>	
$9,68 \times 10^{-10}$	$5,06 \times 10^{-11}$	$5,97 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{21}$	$3,97 \times 10^{20}$
$1,09 \times 10^{-9}$	$8,28 \times 10^{-11}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$8,49 \times 10^{-7}$	$9,42 \times 10^{19}$	$1,90 \times 10^{19}$
$1,65 \times 10^{-9}$	$2,08 \times 10^{-10}$	$3,87 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^{20}$	$4,08 \times 10^{19}$

Para uma melhor visualização comparativa, os valores médios de difusividade aparente de hidrogênio, concentração máxima de hidrogênio atômico e número de *traps* por unidade de volume dos três materiais estão apresentados nas figuras 10 a 12 sob a forma de gráficos de barras.



**Figura 10 - Difusividade aparente ( $D_{eff}$ ) do hidrogênio atômico**

A literatura (11,12) apresenta valores típicos de  $D_{eff}$  do hidrogênio em aços X65 com microestrutura ferrita/perlita calculados a partir de metodologia análoga à usada neste trabalho que variam entre  $2,5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s (11) e  $9,4 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s (12). Os valores de difusividade apresentados na tabela 3 mostram-se, portanto, coerentes com a literatura. Observa-se que a chapa CX65IMn e o tubo TX65C, com teores mais elevados de Mn apresentaram  $D_{eff}$  bastante semelhante. Já o tubo TX65LMn com menor teor de Mn apresentou  $D_{eff}$  significativamente menor, sendo, inclusive, inferior ao apresentado na literatura. Este comportamento sugere que a diminuição do teor de Mn, para valores tão baixos quanto o do tubo TX65LMn, pode ser responsável por dificultar a mobilidade do hidrogênio atômico. Como está discutido mais adiante, a diminuição do teor de Mn promove alterações da microestrutura do aço, eventualmente, alterando a quantidade de carbonetos que agem como *traps*, o que afeta o valor de  $D_{eff}$ . Esse assunto necessita continuidade da pesquisa, pois envolve a determinação de microconstituintes que só podem ser evidenciados através de microscopia eletrônica de transmissão.

Haq et al. (13) também observaram diminuição da  $D_{eff}$  de hidrogênio em aços API 5L X70 com a redução do teor de Mn. Este comportamento foi associado à elevada densidade de precipitados de carbonitretos complexos de Ti e Nb (diâmetro médio de 0,8  $\mu$ m), que agiriam como *traps* irreversíveis.

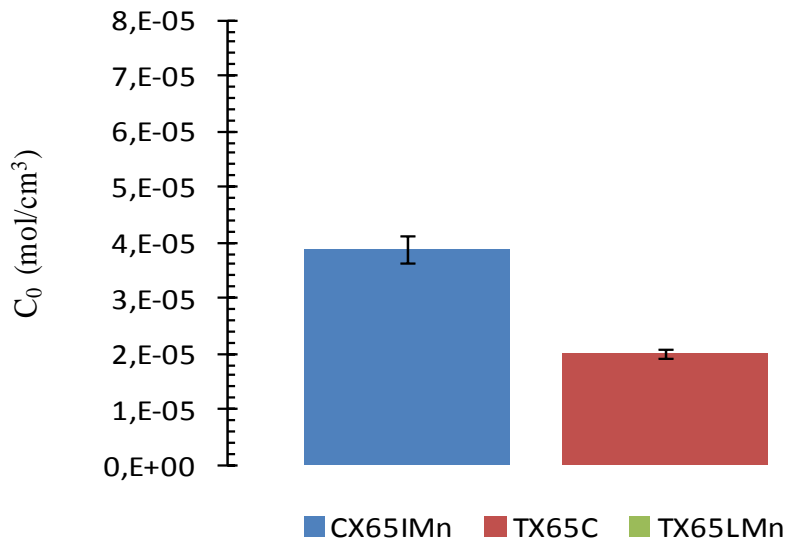


Figura 11 - Concentração máxima de hidrogênio atômico ( $C_0$ )

A  $C_0$  de hidrogênio atômico também foi maior para o tubo TX65LMn, o que leva à constatação de que este material não só apresenta maior dificuldade para a difusão do hidrogênio atômico como é capaz de absorver maior quantidade deste elemento em sua microestrutura na comparação com os outros materiais.

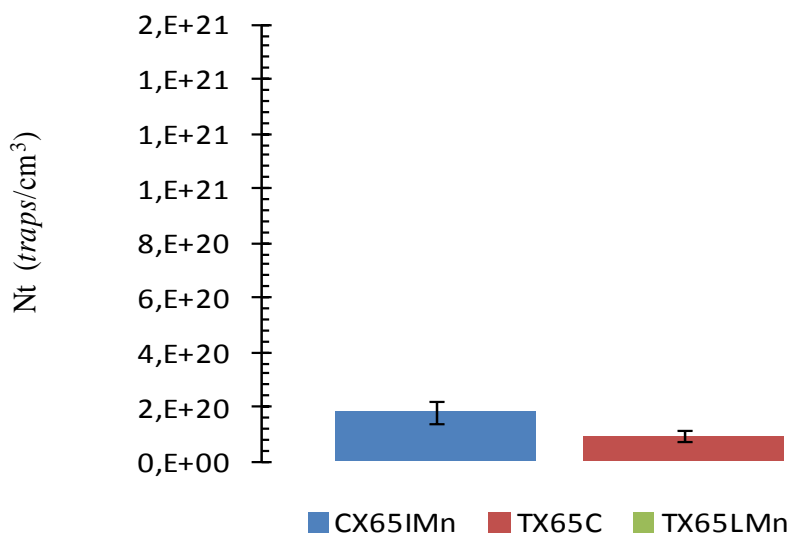


Figura 12 – Número de *traps* por unidade de volume ( $N_t$ )

A média do Nt de hidrogênio mais elevada para o tubo TX65LMn, corrobora com as observações anteriores uma vez que a menor Deff do hidrogênio e a maior C0 de hidrogênio atômico na microestrutura devem estar relacionadas com maior quantidade de sítios de acúmulo de hidrogênio. A comparação entre a chapa CX65IMn e o tubo TX65C indica Nt próximos porém em maior quantidade na primeira, o que está em acordo com os dados de C0 de hidrogênio atômico encontrados para estes dois materiais.

É interessante notar que a chapa CX65IMn e o tubo TX65C além de apresentarem diferença no teor de Mn (maior para o TX65C), também tem diferenças na microestrutura: a chapa é predominantemente ferrítica com quantidade de perlita inferior ao tubo TX65C. No entanto essa diferença microestrutural não afetou significativamente os parâmetros de permeabilidade, tais como a Deff e o Nt. Inicialmente, examinando apenas a composição química, seria de se esperar que o maior teor de Mn do tubo TX65C, juntamente com o menor teor de Nb, promovessem maior valor de Deff conforme Haq et al (13).

Uma hipótese que justificaria a semelhança de Deff e Nt do tubo TX65C e da chapa X65IMn é a proximidade dos tamanhos de grão observados na tabela 3. Isto porque os contornos de grão de ferrita, que agem como *traps* reversíveis em aços ferríticos (14), apresentam-se de forma inversamente proporcional ao tamanho de grão. Portanto, tamanhos de grão similares apresentam densidades de contornos de grão próximas.

Por sua vez, o TX65LMn, com o menor teor de Mn e o maior tamanho de grão na comparação entre os materiais, apresentou menor Deff. Este resultado está em conformidade com os resultados apresentados por Haq et al., (13) em análise de tubos API 5L X70.

Analisando apenas o maior tamanho de grão do tubo TX65LMn, o resultado que se esperaria é que ele apresente maior valor de Deff e menor Nt. Entretanto o que se observa experimentalmente é o oposto.

Haq et al., (13) justificam a diminuição da Deff devido ao fato da redução do teor de Mn, associada ao tratamento termomecânico, facilitar a precipitação de carbonitretos de Ti e Nb finamente dispersos, que agem como *traps* de hidrogênio. De fato, Pound et al.,(14) mencionam carbonitretos de Nb, em ligas de Ni, como *traps* irreversíveis. Portanto, tais fatos mostram que uma análise simples da microestrutura não explica completamente o comportamento quanto à permeabilidade do hidrogênio. Conforme já mencionado, é necessário examinar a natureza e distribuição dos finos precipitados por microscopia eletrônica de transmissão.

Os resultados aqui obtidos indicam que a hipótese de diminuição do teor de Mn, associada a tratamento termomecânico para formação de fina precipitação uniformemente distribuída, explica a diminuição da Deff e o aumento do Nt de hidrogênio.

## **Conclusões**

---

A variação, principalmente, do teor de Mn, combinada com o processamento termomecânico, promoveu alterações na microestrutura quanto ao tamanho de grão, composição química das inclusões e permeabilidade de hidrogênio.



Houve redução significativa da difusividade efetiva de hidrogênio no material com mais baixo teor Mn. Este material apresentou também maior número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume e maior concentração máxima de hidrogênio atômico na comparação com a chapa de teor de Mn intermediário e com o tubo de alto teor de Mn (comercial).

### Agradecimentos

---

Os autores agradecem à CBMM pelo apoio à pesquisa, através do projeto: "Pesquisa e Desenvolvimento de Aços ARBL", o qual é desenvolvido junto à FUSP. Agradecem também a CAPES (M.A.P. Fiori N° 1536203) pela bolsa e o apoio na pesquisa.

### Referências bibliográficas

---

- (1) Hillebrand, H. G., Graf, M., Kalwa, C. Development and production of high strength pipeline steels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM 2001, Dec 02-05, **Proceedings of a conference**, Orlando, Florida, USA, 2001
- (2) Hulka K., Sour Gas Resistant Steel, Niobium Information 18/01, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, **Anais**, p.8 2001.
- (3) Gorni, A. A., Silveira, J.H.D., Reis, J. S. S. Aços microligados na fabricação de tubos soldados com grande diâmetro. **Tubo e Cia**, set. 2009. p. 52 a 63
- (4) M. A. V. Devanathan, Z. Stachursky, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, **Proceedings of Royal Society**, 1962. A270, p.90-102
- (5) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for Evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by electrochemical technique. **ASTM G148-97**. 2003
- (6) NACE - NACIONAL ASSOCIATION CORROSION ENGINEERS- Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments, NACE Standard **TM0177-2005**. 2005
- (7) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard testing methods for determining average grain size. **ASTM E112-13**. 2003
- (8) Migliaccio, R., I., Ramirez, M., F., G., Oliveira, M., P., Goldenstein, H., Alonso-Faleiros, N., Aspectos da corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto. Rio Oil & Gas 2010 expo and conference. **Anais**. Rio de Janeiro. 2010
- (9) Wang, S. H., Luu, W.C., Ho, K. F., Wu, J. K. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP Steel. **Materials Chemistry and Physics**, v.77.n.2, p. 447-454 2002
- (10) Dong, C. F., Xiao K., Liu, Z., Yang, W., Li, X. Hydrogen induced cracking of X80 pipeline steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v.17,n.5 p.579, 2010
- (11) Andenna C, Torella, R.A. Study of hydrogen permeation on API X65 TMCP steel under stress conditions. In: Turnbull A, editor. Hydrogen transport and cracking in metals. **Proceedings of a conference**, Teddington UK., p. 240, 1995
- (12) 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.50:1865e71. 2008
- (13) Haq, A. J., Muzaka, K., Dunne, D. P., Calka, A., Pereloma, E. V. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38 (5), p. 2544-2556, 2013

(14) Pound, B. G. Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys, **Acta metall mater**, Vol 38, N°12, p.2373-2381,1990

\* \* \*

---