

# Uma Contribuição para o Entendimento da Influência das Tensões Residuais na Fragilização por Hidrogênio em Aços API 5L

Mathews Lima dos Santos<sup>1</sup> , Theophilo Moura Maciel<sup>2</sup> , Renato Alexandre Costa de Santana<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM, Campina Grande, PB, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia Mecânica, Campina Grande, PB, Brasil.

**Como citar:** Santos ML, Maciel TM, Santana RAC. Uma contribuição para o entendimento da influência das tensões residuais na fragilização por hidrogênio em aços API 5L. Soldagem & Inspeção. 2022;27:e2717. <https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI27.17>

**Resumo:** Materiais, quando sob carregamento em ambientes agressivos, como é o caso dos aços de tubulações no setor de petróleo e gás, estão sujeitos à fragilização por hidrogênio devido às condições ambientais. A susceptibilidade do tubo a tal fragilização está diretamente relacionada, entre outros fatores, ao nível de tensões residuais presentes; e impõe ao material severas e danosas reduções de propriedades mecânicas. Nesse contexto, devido à necessidade cada vez mais frequente de evitar falhas catastróficas que conduzem a perdas irreparáveis para os seres humanos e o ambiente, são destinados maciços investimentos para o aprimoramento das propriedades mecânicas e grandes esforços para compreender os mecanismos que levam aos danos causados pelo hidrogênio. A compreensão do efeito das tensões residuais originadas pelos diferentes processos ao qual o aço é submetido ainda é bastante escassa e nem sempre há uma unanimidade entre pesquisadores. Diante desta problemática, o presente trabalho, através de uma revisão bibliográfica, objetiva oferecer uma abordagem de como as tensões residuais podem afetar o nível de fragilização nos aços API 5L, bem como uma melhor compreensão dos mecanismos e dos fatores que facilitam a dissolução do hidrogênio na rede cristalina destes materiais.

**Palavras-chave:** Aços ARBL; Fragilização por hidrogênio; Tensões residuais.

## A Contribution to Understanding the Role of Residual Stresses on API 5L Steels Hydrogen Embrittlement

**Abstract:** Materials, when loaded in aggressive environments, as high strength low alloy pipeline steels used in Oil and Gas industry, are subjected to hydrogen embrittlement due to the environment conditions. The pipeline susceptibility is related to, among others factors, residual stresses; and causes several losses of mechanical properties. In this context, due to the increasingly frequent need to avoid catastrophic failures leading to irreparable losses to humans and the surrounding environment, massive investments are made to improve mechanical properties and to understand the mechanisms that lead to damages caused by hydrogen. The actual bibliography about the residual stresses influence is very scarce and there is not always an unanimity between researchers. This study, aims to offer an approach about how the residual stress can affect the embrittlement level, as well as better understanding about the mechanism and factors that facilitate the dissolution of hydrogen on crystalline lattice.

**Keywords:** HSLA steels; Hydrogen embrittlement; Residual stresses.

### 1. Introdução

O fenômeno da fragilização por hidrogênio (FH), segundo ASTM F2078-15 [1], consiste em uma perda permanente de ductilidade em um metal ou liga causada pela presença do hidrogênio associada à tensão, seja esta aplicada externamente ou sob a forma de tensão residual interna. Os mecanismos pelos quais o hidrogênio promove essa fragilização são complexos, existindo diferentes propostas na literatura corrente.

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são amplamente utilizados em setores que exigem materiais com elevada resistência mecânica, tal como o setor de petróleo e gás. Devido à composição química e a tratamentos termomecânicos específicos no processo produtivo, tais materiais conciliam esse requisito a uma elevada tenacidade (inclusive tenacidade ao impacto em baixas temperaturas) e boa soldabilidade [2,3].

Entretanto, visando garantir maior eficiência no transporte de petróleo e gás até as refinarias, os aços para tubulações são fabricados com costura, atendendo, assim, às exigências de maiores diâmetros, característica que, quando combinada com

Recebido: 21 Jan., 2022. Aceito: 24 Jun., 2022.

E-mails: mathewslimads@gmail.com (MLS), theophilo.maciel@ufcg.edu.br (TMM), renatoacs@ufcg.edu.br (RACS)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (*Open Access*) sob a licença *Creative Commons Attribution*, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

elevadas pressões de operação, proporciona um maior volume de insumos transportados por unidade de tempo [4]. Para a fabricação destes tubos de grande diâmetro a partir de chapas espessas, comumente utiliza-se o processo UOE. Neste processo, após a preparação (crimpagem) das bordas, a chapa é conformada a frio em formato de U (“U-ing”) e, posteriormente, em formato cilíndrico (“O-ing”); o tubo é então soldado longitudinalmente (de forma a unir as extremidades da chapa conformada) e – depois de realizados ensaios não destrutivos (quando aplicável) submetido ao processo de expansão, realizado com expansor mecânico ou hidrostático, objetivando melhorar a precisão dimensional do duto, bem como eliminar tensões residuais no mesmo [5]. Apesar do procedimento de alívio de tensões residuais quando da fabricação de tubos pela técnica UOE, o material é soldado transversalmente, em campo, para a união dos segmentos do duto. Esses processos de soldagem induzem um significativo nível de tensões internas residuais, principalmente nas regiões das juntas soldadas. Além destas tensões residuais, os dutos e reservatórios fabricados em aços ARBL respectivamente transportam e armazenam insumos ricos em H<sub>2</sub>S, estando, pois, sujeitos a serem fragilizados quando em operação [6].

No que concerne às tensões residuais, quando estas são tratativas aumentam o fluxo de hidrogênio, ou seja, aumentam a migração de íons de hidrogênio em direção ao interior da rede cristalina do metal em questão [7]. Uma vez no interior da rede cristalina, o hidrogênio é capaz de ocasionar, entre outros efeitos, alterações no estado de tensões residuais, proporcionando a ocorrências de falhas, mesmo em solicitações inferiores ao limite de escoamento do material.

Além da busca pela redução de custos operacionais, atualmente os esforços da indústria petroquímica se voltam não apenas para identificar falhas, tais como vazamentos, mas também para instaurar metodologias que permitam eliminar tais falhas e prever com precisão o tempo de vida útil dos componentes [8]. Nesta conjuntura, a compreensão dos mecanismos de fragilização é um requisito importante para estimar com relevante precisão o tempo até a falha do aço exposto ao ambiente rico em hidrogênio [9].

Destarte, o presente trabalho visa oferecer uma melhor compreensão dos mecanismos de geração de tensões residuais e de fragilização por hidrogênio – bem como a correlação que estes efeitos apresentam entre si – para que assim seja possível dar suporte ao combate às falhas, ainda recorrentes, geradas pela presença de hidrogênio em tubulações utilizadas no setor de petróleo e gás, atendendo às exigências de aplicação de aços em meio ácidos.

## 2. Fundamentação Teórica

### 2.1. Aços ARBL

Os aços de alta resistência e baixa liga – ARBL –, também chamados de aços microligados, possuem composição química similar à do aço carbono, salvo a adição de teores controlados de elementos microligantes, os quais, de acordo com Skobir [10], são assim chamados quando teores menores que 0,1%, em massa, destes elementos em peso apresentam influência significativa sobre as propriedades mecânicas e a microestrutura do material.

Os principais elementos de liga utilizados nos aços microligados são: Manganês, Silício, Nióbio, Titânio, Níquel, Vanádio, Molibdênio e Boro. Os principais efeitos da adição de microligantes estão relacionados ao controle do tamanho de grão austenítico no reaquecimento, ao retardo da recristalização da austenita e o endurecimento por precipitação [10]. Após adição destes elementos, o material deverá apresentar uma tensão limite de escoamento igual a, no mínimo, 40 ksi (cerca de 276 MPa) na condição de laminado [11].

Inicialmente, os aços ARBL foram desenvolvidos para atender às demandas da indústria de Óleo e Gás – O&G [12]. Neste cenário, é importante salientar que um aumento na resistência mecânica do material é capaz de permitir diminuição na espessura da parede do tubo – para uma mesma pressão de operação, reduzindo, desta maneira, a massa por metro do duto e, conseqüentemente, os custos de fabricação, transporte, soldagem, instalação e manutenção [13]. Outra grande vantagem é a possibilidade de manter a espessura do tubo inalterada e utilizar pressões de operação que chegam a 72% do limite de escoamento do material, aumentando a eficiência de transporte [14,15].

No entanto, em aços com maior resistência, a adição de teores de elementos de liga acima de determinado limite pode aumentar significativamente a temperabilidade, proporcionando uma queda da tenacidade e conseqüente redução da soldabilidade [16].

No caso de aços utilizados no setor de petróleo e gás, a American Petroleum Institute (API) ou, em português, Instituto Americano de Petróleo, especifica, através da norma API 5L [17], os requisitos de tubos de aço com e sem costura, os quais podem ser fornecidos em dois níveis de especificação de produto: PSL 1 e PSL 2. De antemão, ressalta-se que o nível PSL 1 não é considerado adequado para o serviço ácido (“sour service”); logo, apenas o nível PSL 2 possui disposições adicionais que especificam tubulações a serem utilizadas neste tipo de serviço. O primeiro nível fornece um nível de qualidade padrão e possui intervalo de cobertura que vai do grau A25 até o grau X70. O nível PSL 2, por sua vez, que abrange do grau B até o grau X120, possui um rigor maior, com a adição de requerimentos obrigatórios no que se refere a composição química (teores máximos de carbono, fósforo e enxofre), à tenacidade à fratura e ensaios não destrutivos adicionais (principalmente para tubos a serem aplicados em “sour service” e/ou “offshore”).

## 2.2. Desenvolvimento dos aços para tubulações do setor de petróleo e gás

O grande “boom” da construção de dutos começou no final da década de 1920. Data dessa época, visando obter maior confiabilidade, os registros do início da utilização de processos de soldagem longitudinais como a soldagem por resistência elétrica e a “flash-welding”, além do desenvolvimento da soldagem ao arco elétrico para soldas circunferenciais, antes realizadas pelo processo de soldagem oxiacetilênica. Nessa conjuntura, a indústria do ramo passou a desenvolver padrões de qualidade de material, além padrões que garantiriam maior segurança no projeto, operação e manutenção de linhas dutoviárias [18].

No final da década de 1940, desenvolveu-se a técnica de proteção catódica para a construção de novos dutos, aprimorando a resistência à corrosão. Nos anos 50, tal técnica era largamente utilizada e iniciou-se a utilização de revestimentos contra corrosão. Além disso, atuando no sentido de aprimorar a confiabilidade das soldas circunferenciais, eram realizadas radiografias durante a instalação de dutos, o que permitia a inspetores de soldagem identificar descontinuidades nas juntas soldadas e, a partir de tais resultados, avaliar fatores como eficiência do processo e habilidade do soldador [18].

Estudou-se na Europa, durante a década de 1950, os fenômenos metalúrgicos decorrentes do processamento termomecânico, oferecendo, assim, a base para o desenvolvimento dos primeiros aços ARBL [19]. Na década de 1960, os aços de alta resistência e baixa liga passaram a ser mais largamente utilizados. Também nessa época foram utilizadas pela primeira vez ferramentas de inspeção em série – conhecidas como “smart pig” - que até hoje vêm sendo desenvolvidas para identificar defeitos com maior precisão [18]. Nessa época, o aço mais utilizado era o API 5L X52, o qual possuía quantidade consideravelmente alta de enxofre [14,20].

Entretanto, a crise do petróleo ocorrida entre 1975 e 1985 proporcionou a exploração de jazidas no ártico, em regiões como Sibéria e Alasca, culminando no desenvolvimento de aços microligados ao nióbio (Nb), titânio (Ti) e/ou vanádio (V) para atender às novas exigências de tenacidade em baixas temperaturas, soldabilidade e resistência mecânica [21].

No tangente à adição dos elementos de liga supracitados, faz-se necessário entender o papel metalúrgico destes para que sejam consolidadas diretrizes na prevenção de falhas destes materiais em serviço. O titânio tem papel fundamental no controle do tamanho de grão austenítico devido à precipitação de nitretos – TiN, durante o reaquecimento, antes de a placa ser submetida à laminação a quente. Os nitretos e carbonetos de titânio apresentam elevada estabilidade e podem não se decompor completamente mesmo no aço líquido [22]. O titânio também promove endurecimento por precipitação e, além disso, inclusões de titânio (como como  $MnTi_2O_4$ ) podem reduzir a energia de ativação necessária para a nucleação de ferrita acicular, microconstituente capaz de combinar elevada resistência mecânica com alta tenacidade [23]. Por outro lado, titânio como um soluto substitucional em aços pode atuar como armadilha reversível de hidrogênio.

No caso do vanádio, este apresenta elevada solubilidade na austenita – mesmo em temperaturas mais baixas, como 1050 °C – e, por formar carbonitretos, promove o aumento da dureza devido à precipitação interfásica na ferrita. Além disso, o vanádio controla o tamanho de grão da austenita, refinando o grão e evitando a fragilidade da placa de aço microligado que está sendo produzida [11]. Por outro lado, nitretos e carbonetos de nióbio têm solubilidades relativamente baixas e podem precipitar nas etapas posteriores da laminação e, por isso, atuam no refino do tamanho de grão austenítico instantes antes da decomposição da austenita, proporcionando uma microestrutura ferrítica refinada ao final do processo. Neste contexto, carbonetos de nióbio previnem o crescimento do grão pelo bloqueio dos seus contornos [24] e, além disso, estes precipitados podem atuar no retardo da recristalização, uma vez que segregam nos contornos de grão da austenita, reduzindo a energia nesta região [25,26]. Ressalta-se também que pequenos teores de nióbio aumentam a soldabilidade em comparação à ausência deste elemento.

No que concerne ao processo de fabricação, até o final da década de 1960 as chapas eram submetidas à laminação a quente seguida de um processo de normalização, obtendo-se chapas de grau X60, ou seja, materiais com tensão limite de escoamento aproximadamente igual a 414 MPa. Na década de 1970, porém, colocou-se em prática uma rota de fabricação estudada e desenvolvida na década anterior, denominada laminação controlada, designada pela sigla TMCR – “Thermomechanical Controlled Rolling” [27]. Essa nova rota possibilitou a obtenção de materiais com maior resistência mecânica e melhor tenacidade – haja visto que o refinamento de grãos é o mecanismo metalúrgico mais eficaz no sentido de melhorar tais propriedades –, além de menor teor de carbono e melhor soldabilidade em aços microligados ao nióbio e vanádio, obtendo-se, assim, o grau X70 [14,28].

Até 1980, para a obtenção de graus maiores que X70, fazia-se necessário adicionar teores mais elevados de elementos de liga como níquel e molibdênio [29], acarretando em queda de tenacidade e de soldabilidade pelo acréscimo de carbono equivalente. Em decorrência de tal cenário e visando redução de custos, naquele ano, no Japão, introduziu-se, pela primeira vez em escala industrial, uma técnica denominada TMCP – “Thermomechanical Controlled Process”. Tal processo concilia a laminação controlada (CR – “Controlled Rolling”) com o resfriamento acelerado na linha de laminação (AcC – “online accelerated cooling”). Ele consiste em resfriar bruscamente a chapa após a etapa final da cadeia de laminação, propiciando a formação de estruturas bainíticas e evitando estrutura martensítica, a qual provocaria grande perda de tenacidade [20]. A taxa de resfriamento utilizada no processo depende da composição química, espessura da chapa e das propriedades mecânicas desejadas no produto final [30].

Ainda que a técnica TMCP seja capaz de produzir materiais com características satisfatórias no que concerne à tenacidade à fratura e à resistência ao meio “sour” e seja empregada na fabricação dos materiais que são mais largamente utilizados no setor petroquímico (como o API 5L graus X65, X70 e X80), outras técnicas também foram desenvolvidas, como a HTP – “High

Temperature Processing”, ou processamento a altas temperaturas – a qual produz uma estrutura de ferrita e ferrita acicular utilizando teores de nióbio acima de 0,11% e sem adição de molibdênio. Devido à presença de nióbio, esse processo permite temperaturas de até 1000°C no último estágio de laminação – e não mais 800°C – proporcionando menores cargas na laminação de acabamento [31].

Nas últimas décadas, aços de ultra resistência, com graus X100 e X120, foram desenvolvidos pela adição de elementos de liga como cromo, níquel, boro e molibdênio, pelo aumento da taxa de resfriamento ou pela combinação de ambos. Aços de alta resistência aplicados ao setor de petróleo e gás, com atenção especial para aqueles de ultra resistência, necessitam possuir tenacidade elevada – objetivando evitar fraturas frágeis. Além disso, é necessário que estes materiais apresentem também pouca susceptibilidade às descontinuidades oriundas dos processos de fabricação – a exemplo de trincas. Tais características só podem ser obtidas quando o metal apresenta composição química com elevado grau de limpidez, pois impurezas como fósforo e enxofre são formadoras de segregações ou podem formar eutéticos de baixo ponto de fusão [32].

Com o avanço da tecnologia, as novas técnicas de processamento dos aços permitem alcançar menos de 10 ppm no teor de enxofre. Como prova da importância dessa evolução, ensaios de impacto ao longo dos anos mostram que um aço que contém 0,002% deste elemento apresenta aproximadamente o dobro de energia absorvida em relação a um aço com 0,012% - cerca de 120J e 60J, respectivamente. Assim, o controle do teor de enxofre permite, entre outros benefícios, aumento da tenacidade em aços ARBL.

Atualmente, em razão da diminuição das reservas de petróleo e gás comumente exploradas, empresas do setor buscam obter tais insumos em regiões com características ambientais ainda mais agressivas. Posto isto, pesquisadores ao redor do mundo se preocupam em melhor compreender a formação de fissuras assistidas pelo ambiente e contribuir para que a indústria de petróleo e gás tenha à disposição as informações necessárias para que falhas sejam evitadas durante as operações [33]. A fabricação de produtos e a seleção de materiais de elevadas qualidade e confiabilidade impõem pesquisas que visam a obtenção de aços com maiores níveis de resistência, bem como a melhor compreensão da influência de elementos químicos – em especial do nióbio – e dos processos de fabricação nas propriedades dos materiais.

Estudos mais recentes concentram esforços na área de metalurgia física, tecnologia de laminação e controle computacional, mas também em tópicos relacionados à conservação de recursos, à redução de energia, à melhoria do rendimento, à reciclagem e a redução do peso das peças [32]. Novas descobertas nos objetos de estudo supracitados serão capazes de conferir quebras de paradigma e relevante propulsão no desenvolvimento de aços utilizados no setor de petróleo e gás.

### 2.3. Fissuração assistida pelo ambiente

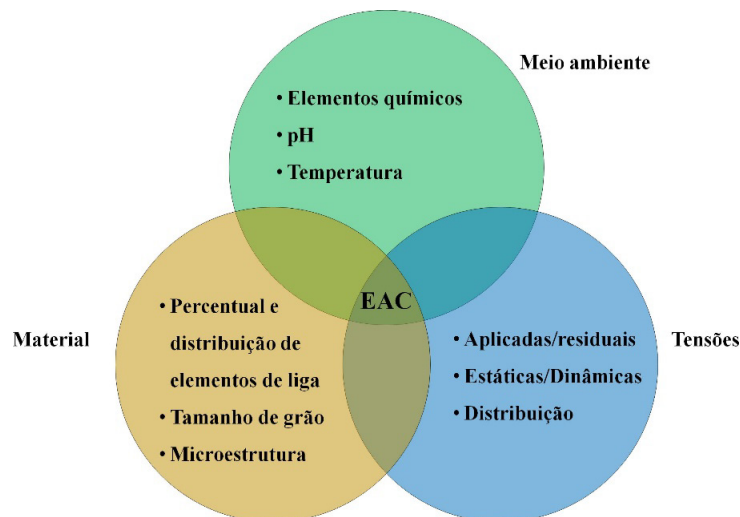
A fissuração assistida pelo ambiente, ou, em inglês, “Environmentally Assisted Cracking” (EAC), é um fenômeno de surgimento e crescimento de trinca oriundo da interação sinérgica de fatores químicos, mecânicos e metalúrgicos, cuja ação isolada não culminaria na falha do componente [34]. Assim, materiais em serviço em ambientes agressivos e sob tensão podem apresentar etapas subcríticas de crescimento de trinca até culminarem em uma falha catastrófica, ainda que tenham comportamento dúctil em ambientes normais. Neste contexto, a EAC engloba danos oriundos a partir de diferentes mecanismos de degradação. Estes mecanismos podem ser distinguidos entre si, por exemplo, pela natureza da tensão aplicada, a qual pode ser estática ou dinâmica. Comumente, a Formação de Trincas de Corrosão sob Tensão (ou, em inglês, “Stress Corrosion Cracking” – SCC) é causada por cargas constantes, Formação de Trincas de Corrosão Induzida por Deformação (ou, em inglês, Strain-Induced Corrosion Cracking – SICC) é causada por tensões crescentes e a Fadiga por Corrosão (ou, em inglês, Corrosion Fatigue – CF) está associada com cargas cíclicas [34]. Ressalta-se que as formas de dano supracitadas podem ser desencadeadas ou mantidas por um ou mais mecanismos de dano (que podem atuar simultaneamente).

Quanto ao meio ambiente, a exploração de petróleo e gás, por exemplo, mostra-se como um desafio devido ao fato que ambientes “sour” possuem compostos como sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cloretos e enxofre elementar (S<sup>0</sup>) em temperaturas e pressões totais elevadas. Neste contexto, a pressão parcial de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> (fase gasosa dissolvida em ambientes úmidos) determinam o pH do meio, afetando diretamente a corrosividade da fase aquosa [33].

Avaliar as características do material utilizado também é fundamental para o entendimento da degradação mecânica da tubulação em serviço ácido. Normalmente, a fragilização do componente está associada com índices de dureza mais elevados, proporcionando a ocorrência de falhas catastróficas. Maiores teores de elementos de liga – em especial de carbono – a presença de partículas frágeis, microestruturas frágeis (como martensítica) e granulometrias grosseiras são fatores que devem ser evitados, pois aumentam a susceptibilidade do material à EAC. Na Figura 1 está representada, por meio de um Diagrama de Venn, a ação combinada dos principais fatores mencionados.

### 2.4. Fragilização por hidrogênio

A existência de fontes de hidrogênio, aliada ao pequeno raio atômico do mesmo – na ordem de  $25 \times 10^{-12}$  m – (e a consequente facilidade de movimentação por difusão) [36] justificam a presença e distribuição desse elemento químico na rede cristalina da maioria dos aços em serviço no setor de óleo e gás. Como o hidrogênio possui baixa solubilidade nestes materiais à temperatura ambiente a sua concentração pode atingir valores críticos que podem reduzir significativamente as propriedades mecânicas do material (principalmente perda de ductilidade), em especial aos aços de alta resistência [37,38].



**Figura 1.** Diagrama de Venn para a fissura assistida pelo ambiente. Fonte: Modificado de Gabetta et al. [35].

Diferentes condições podem favorecer a entrada do hidrogênio na rede cristalina do material. As principais são: a absorção do hidrogênio molecular do ar atmosférico, durante processos de produção e fabricação (como soldagem), formação de hidrogênio por bactérias redutoras de sulfato, por reações eletroquímicas e precipitação de hidretos [39].

Segundo Kim et al. [40], as reações corrosivas às quais o aço é submetido em um meio “sour”, ou seja, na presença de  $H_2S$ , são de acordo com as Equações 1, 2, 3 e 4:



Na etapa de adsorção do hidrogênio na superfície metálica, os íons  $H^+$  se combinam com elétrons liberados pelo aço, formando hidrogênio monoatômico na parede do tubo, os quais se recombinam e formam hidrogênio molecular na forma gasosa ( $H_{2(\text{gasoso})}$ ). Contudo, por efeito da presença de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) em solução de caráter ácido, ou de íons sulfídricos ( $HS^-$ ) em soluções de caráter neutro e alcalino – conforme reações de dissociação e catódicas apresentadas – ocorre a absorção e difusão de hidrogênio monoatômico pela rede cristalina, em detrimento da formação de hidrogênio gasoso na superfície do aço [41]. Outros compostos que quando combinados ao hidrogênio são altamente danosos para o material são os íons cianeto ( $CN^-$ ), íons arsênio ( $As^{3+}$ ) [42], trióxido de arsênio ( $As_2O_3$ ) [43], arseniato de potássio ( $KH_2AsO_4$ ) [44] e tiourea ( $CH_4N_2S$ ) [45], pois também dificultam a formação de hidrogênio molecular e atuam no sentido de facilitar a difusão do hidrogênio no aço [46]. Uma vez absorvido, ou seja, no interior do material, o hidrogênio atômico pode ser aprisionado nas chamadas armadilhas – ou “traps”, em inglês –, que podem ser defeitos metalúrgicos ou imperfeições do aço, a exemplo de inclusões não metálicas, grandes precipitados, discordâncias, sítios intersticiais e contornos de grãos. Tal aprisionamento pode vir a criar regiões com concentração crítica de hidrogênio e, conseqüentemente, culminar na nucleação e propagação de uma trinca.

A depender da energia de ligação entre o hidrogênio e as armadilhas nas quais o mesmo foi aprisionado, essas podem ser distinguidas em armadilhas reversíveis e irreversíveis. Armadilhas reversíveis (a exemplo das discordâncias e microvazios) apresentam energia de ligação consideravelmente baixas com o hidrogênio (variando entre 17 e 59 kJ/mol) e ocorrem quando o hidrogênio está em equilíbrio com o processo de difusão. Dessa forma, as ligações estabelecidas entre hidrogênio e armadilhas reversíveis podem ser feitas e desfeitas com maior facilidade, podendo, assim, haver aprisionamento momentâneo de hidrogênio [36,47]. Devido a este fato armadilhas reversíveis são capazes de atuar como fontes de hidrogênio durante a aplicação do material. Por outro lado, armadilhas irreversíveis (a exemplo de bolhas, partículas de  $MnS$ ,  $Fe_3C$ ,  $TiC$ ,  $NbC$  e  $VC$ ) aprisionam hidrogênio por meio do estabelecimento de ligações químicas mais fortes e quando ocorrem, a concentração de hidrogênio no material não é mais função do processo de difusão. Assim, seriam necessárias energias de ativação maiores (em comparação às armadilhas reversíveis) para liberar o hidrogênio [36,47,48].

Neste contexto, grandes precipitados incoerentes tendem a ser propícios à fragilização por hidrogênio por facilitar o alcance da concentração crítica (ou seja, da concentração mínima necessária para a propagação de trincas causadas pela FH)

deste elemento nas armadilhas. Todavia, a distribuição destas armadilhas irreversíveis exerce grande influência sobre a resistência à fragilização por hidrogênio. Aços com fração volumétrica de armadilhas irreversíveis bem distribuídas e com baixa saturabilidade são considerados menos suscetíveis [49] por criar sítios inócuos de alocação de hidrogênio, enquanto que, no sentido contrário, grandes armadilhas irreversíveis conferem alta suscetibilidade ao fenômeno.

Quanto ao papel da pressão parcial de hidrogênio e da taxa de deformação do corpo de prova em ensaios de susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, Moro et al. [50] mostraram que o processo de fragilização se inicia quando as pressões de hidrogênio atingem valores iguais a 0,1 MPa e se mantém constante para pressões acima de 10 MPa. Para pressões acima de 30 MPa, a taxa de deformação passa a ser o fator determinante no processo.

#### 2.4.1. Teorias de fragilização por hidrogênio

Em decorrência dos estudos acerca do presente tema, diferentes teorias acerca dos mecanismos de fragilização por hidrogênio foram desenvolvidas, sendo, atualmente, atribuída maior importância para as que seguem: Teoria da Decoção, Teoria da Plasticidade Localizada e a Teoria da Emissão de Discordâncias Induzidas por Adsorção [51,52]. Apesar de diferirem entre si, todas partem do pressuposto que a fragilização pelo hidrogênio ocorre a partir de uma quantidade mínima necessária – concentração crítica – de hidrogênio na rede cristalina da liga.

- A Teoria da Decoção, ou, em inglês, “Hydrogen Enhanced Decohesion” – HEDE: Oriani [53] demonstrou, através da relação entre a energia livre superficial específica e a energia coesiva que o hidrogênio dissolvido no metal reduz a força coesiva entre os átomos de ferro, devido à dilatação da rede cristalina, reduzindo a resistência a esforços trativos, bem como reduzindo a energia mínima necessária para provocar uma fratura. O modelo apresenta um mecanismo de fratura frágil, na qual a decoção ocorre na direção de planos preferenciais  $\langle 100 \rangle$  do sistema Cúbico de Corpo Centrado – CCC.
- A Teoria da Plasticidade Localizada, ou, em inglês, “Hydrogen Enhanced Local Plasticity” – HELP: esse mecanismo é baseado na capacidade de o hidrogênio aumentar o movimento das discordâncias reduzindo a interação entre elas e consequentemente reduzindo a tensão crítica necessária para movimentá-las. Assim, em regiões onde há alta concentração de hidrogênio, ocorre uma deformação plástica altamente localizada incapacitando o material de continuar a se deformar plasticamente de forma macroscopicamente uniforme, proporcionando a nucleação de trincas [54,55]. Neste cenário, é necessário entender os fatos que culminam na formação de nanofissuras, bem como compreender o que possibilita a ocorrência de falhas intergranulares. Campos de tensão gerados a partir da concentração de átomos de hidrogênio ao redor dos contornos de grão podem atuar no sentido de atrair ou repelir discordâncias, provocando mudanças no deslizamento médio ao longo dos contornos. Logo, a formação de nanofissuras e vazios será favorecida nos locais dos contornos de grão nos quais houver um acúmulo de deslizamento. Adicionalmente, a presença de hidrogênio pode desfavorecer energeticamente a dissociação de discordâncias da rede cristalina, possibilitando que o deslizamento continue a ocorrer ao longo dos contornos ou ocorra no grão adjacente, em tensões consideravelmente mais altas. Tal fato acarreta na formação de empilhamentos de discordâncias mais densos, o que pode culminar na ocorrência de fraturas intergranulares. Os átomos de H podem reduzir significativamente a energia de fratura, favorecendo a ocorrência de fratura frágil.
- A Teoria da Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção, ou, em inglês, “Adsorption Induced Dislocation Emission” – AIDE: é um mecanismo de fragilização similar à HELP por também ser baseada em uma deformação localizada. Neste modelo, o hidrogênio provoca a movimentação de discordâncias para a ponta da trinca, causando intensa deformação localizada, fazendo com que a mesma se propague por deslizamento localizado e alternado [32,52]. No entanto, resultados contraditórios existem quanto aos modelos apresentados e novos modelos são continuamente propostos, a exemplo do Modelo de Transição Dúctil-Frágil Induzida pelo Hidrogênio (ou, em inglês, “Hydrogen-Induced Ductile-to-Brittle Transition Model”), o qual sugere que o hidrogênio suprime a emissão de discordâncias na ponta da trinca, favorecendo a falha por clivagem [45,55,56].

#### 2.4.2. Danos causados pelo hidrogênio

Os dutos utilizados para transporte de petróleo e gás, devido, à fabricação, ao material transportado e à aplicação – sob o solo ou em água salina –, são expostos à degradação e ações corrosivas. Desde 1970, a Administração de Segurança de Dutos e Materiais Perigosos (“Pipeline and Hazardous Material Safety Administration” - PHMSA) do Departamento de Transporte dos Estados Unidos (“United States Department of Transportation” - DOT) coletou informações sobre falhas ocorridas em dutos de gás e líquidos. O relatório de incidentes envolvendo oleodutos, elaborado pela PHMSA, inclui informações como a localização, causa e consequências do incidente, bem como diâmetro, espessura da parede, especificação do aço, pressão operacional, etc. do oleoduto envolvido no incidente [57]. Os dados demonstram que, apesar dos esforços da comunidade científica em compreender os mecanismos de fragilização, atualmente são registradas várias falhas catastróficas em decorrência da presença de hidrogênio na rede cristalina dos aços para oleodutos.

Diferentes mecanismos de fragilização pelo hidrogênio implicam ao material danos de diferentes tipos e características. Neste sentido, faz-se necessário primeiramente distinguir os danos causados pelo hidrogênio durante os processos de soldagem e os danos causados pelo hidrogênio quando da aplicação destes materiais em ambientes agressivos.

#### 2.4.2.1. Danos causados pelo hidrogênio durante os processos de soldagem

A entrada de hidrogênio durante a soldagem é dependente, dentre outros fatores, da limpeza da região de solda e dos consumíveis de soldagem utilizados. No que concerne à limpeza da região a ser soldada, fatores como umidade na superfície do material, graxa e hidrocarbonetos de tinta podem atuar como fontes de hidrogênio, o qual pode deslocar-se para o interior da poça de fusão e permanecer após decorrido o processo de solidificação. Por outro lado, umidade retida em fluxos (processo de soldagem por arco submerso – SAW) ou eletrodos (a exemplo do processo manual por eletrodo revestido – SMAW), bem como sujidades em arames (a exemplo do processo de soldagem ao arco elétrico com atmosfera de proteção gasosa – GMAW) tornam os consumíveis de soldagem potenciais fontes de hidrogênio durante o processo de soldagem [58,59].

A solubilidade do hidrogênio no aço depende da temperatura, da pressão, do estado físico e – no caso do estado sólido – da estrutura cristalina do aço. Durante a soldagem, a poça de fusão (metal líquido) possui elevada capacidade de absorção de hidrogênio; no entanto, quando do resfriamento da junta soldada – e conseqüente solidificação – a solubilidade do hidrogênio decresce significativamente. De acordo com o diagrama apresentado na Figura 2, durante o aquecimento, a solubilidade do hidrogênio aumenta com a transformação da fase ferrita para a fase austenita. Após a transformação da austenita em ferrita delta, há queda de solubilidade. Por outro lado, com o aumento da temperatura, ao atingir-se a fase líquida, há novamente um acréscimo considerável da solubilidade de hidrogênio. Durante o resfriamento fora do equilíbrio – típico dos processos de soldagem – o hidrogênio retido pode apresentar-se acima do limite de solubilidade do aço devido à baixa solubilidade do hidrogênio em temperatura ambiente.

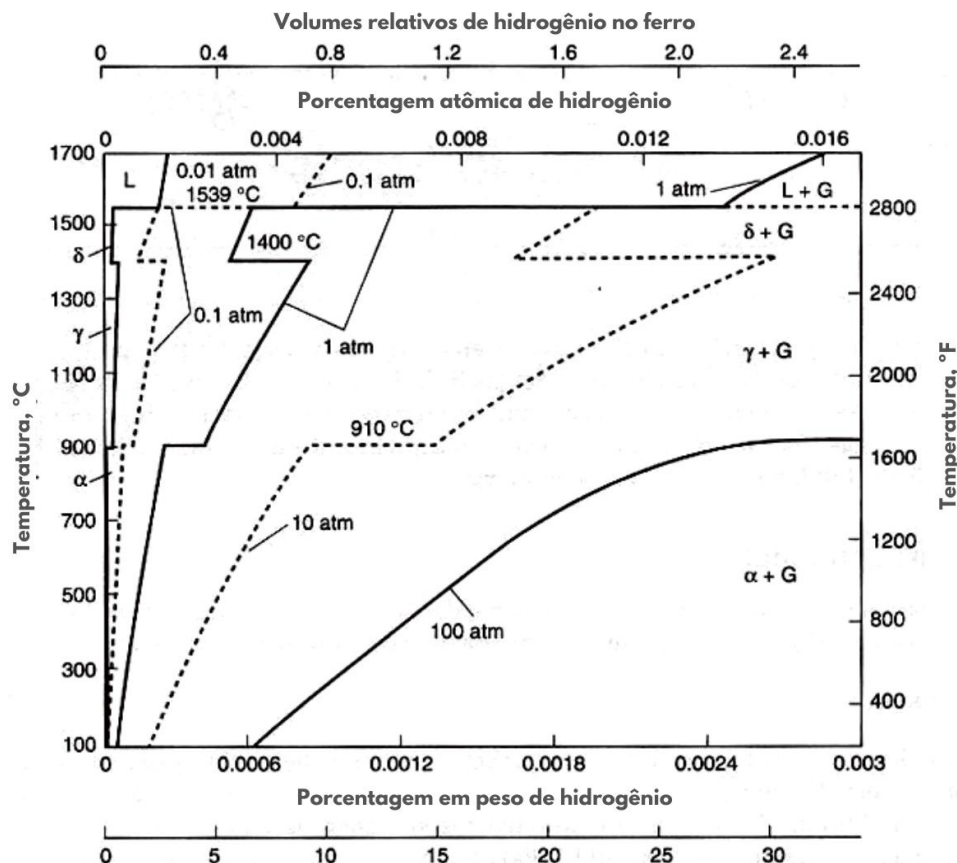


Figura 2. Solubilidade do hidrogênio no aço em função da temperatura e da pressão. Fonte: adaptado de Interrante & Pressouyre [60].

Devido a isto, a entrada de hidrogênio durante os processos de soldagem pode acarretar na formação de porosidades e trincas tanto na região fundida (metal de solda) como na zona afetada termicamente – reduzindo a confiabilidade das juntas soldadas e fazendo com que estas não atendam às especificações estabelecidas. Proporciona também o aumento do teor de

hidrogênio presente na rede cristalina do material, tornando-o mais suscetível a alcançar concentrações críticas de hidrogênio em um menor tempo de exposição a ambientes agressivos [58,61,62].

#### 2.4.2.2. Danos causados pelo hidrogênio em ambientes agressivos

Além da entrada de hidrogênio durante os processos de soldagem, deve-se levar em consideração o hidrogênio já presente no interior da rede cristalina do material e, além disso, o hidrogênio presente na atmosfera e em ambientes de serviço. O fenômeno associado à absorção de hidrogênio em ambientes agressivos, quando do material em serviço, conduz a danos distintos daqueles observados durante o processo de soldagem, os quais podem ser divididos de acordo com o tipo e características destes danos.

#### FORMAÇÃO DE TRINCAS SOB TENSÃO POR SULFETOS (“SULFIDE STRESS CRACKING” – SSC)

Tem como principal característica a formação de trincas que proporcionam fratura frágil (trincas de rápida propagação) em um elemento que está submetido à ação conjunta de tensões trativas – residuais ou de serviço – e corrosão pela presença de meio aquoso contendo sulfetos ( $H_2S$ ) [63]. A SSC inicia-se na superfície do material, em locais de alta concentração de tensões, no metal de solda e na zona termicamente afetada, comumente proporcionando a formação de trincas transgranulares, para o caso de aços de baixa resistência e/ou pH do ambiente baixo (isto é,  $pH \approx 6,5$ ), ou intergranulares, quando o aço apresenta resistência mecânica elevada e/ou pH do ambiente alto (isto é,  $pH \approx 9,5$ ) [23,64]

O  $H_2S$  gasoso atua como um envenenador, pois aumenta a absorção de hidrogênio ao evitar que o átomo adsorvido passe por um processo de recombinação e seja liberado para o meio na forma gasosa -  $H_2$  (g) [65]. O  $H_2S$  gasoso também diminui o pH do meio ambiente para valores abaixo do pH de despassivação da liga, aumentando a quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície metálica. Nesta conjuntura, a SSC é sempre acompanhada por corrosão, sendo a corrosão localizada também um possível precursor para o trincamento [33].

Ramírez et al. [66] estudaram a susceptibilidade ao trincamento sob tensão por sulfetos em aços Fe-C-Mn para avaliar a aplicação do mesmo como aço para a fabricação de dutos do setor de petróleo e gás e verificaram que o aço que se mostrou mais suscetível aos efeitos deletérios do hidrogênio em temperatura próxima à ambiente ( $25^\circ C$ ) apresentou maior taxa de corrosão. No entanto, os autores mostraram que o mecanismo de trincamento destes materiais em ambiente agressivo era de fato devido à fragilização por hidrogênio, desempenhando a dissolução anódica um papel secundário no mecanismo supracitado. Vale ressaltar que a SSC é um processo catódico, podendo ser agravado devido ao acoplamento galvânico a um metal menos nobre [33].

Além da difusão de hidrogênio, a SSC é notadamente influenciada pelo aprisionamento e solubilidade do hidrogênio na rede cristalina de aços ARBL. Como foi dito anteriormente, o tipo de armadilha na qual o hidrogênio ficou aprisionado é de suma relevância para avaliar a susceptibilidade do material à fragilização.

Nesse sentido, Liu et al. [67] estudaram a influência de discordâncias e contornos de grão enquanto armadilhas atuantes na SSC e mostraram que as discordâncias tiveram maior influência no fenômeno do que os contornos de grão devido ao maior efeito aprisionador daquela em relação a estes. Neste contexto, análises térmicas em ferro puro demonstraram que as energias de ativação para o desprendimento de hidrogênio de contornos de grão e discordâncias são, respectivamente, 17,2 kJ/mol e 26,8 kJ/mol [68]. As discordâncias constituem-se no principal aprisionador de H em aços e essa interação, bem como a formação de novas discordâncias pela ação do hidrogênio, determina de forma preponderante o fenômeno de fragilização [45]. Contudo, os contornos de grão – por serem armadilhas reversíveis – influenciarão o crescimento da trinca ao atuar como fontes de hidrogênio durante a deformação do componente, ou ainda devido à alteração na taxa de difusão do H ao longo dos contornos [55].

No tangente à influência das propriedades mecânicas dos aços API 5L na susceptibilidade ao trincamento em ambientes contendo  $H_2S$ , de acordo com a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1:2015 [69], os aços carbono e de baixa liga são aceitáveis com dureza máxima de 22 HRC (ou 248 HV). De fato, a literatura mostra que aumentos nos valores de dureza (e resistência mecânica) podem atuar de forma preponderante para o aumento da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio [22,70]. Entretanto, Kisaka et al. [23] verificaram que amostras de juntas soldadas que apresentaram 267 HV de dureza (excedendo, assim, o valor limite de 248 HV) foram aprovadas nos testes de fragilização por hidrogênio. Os autores afirmam que, devido a isto, os valores de dureza não podem ser considerados os únicos fatores na avaliação do comportamento destes materiais quando expostos a ambientes agressivos.

Além disso, ressaltam a importância de que sejam evitadas microestruturas de baixa tenacidade - a exemplo de martensita, bainita, ferrita de contorno de grão, ferrita poligonal e ferrita de Widmanstätten, e favoreça-se, em contrapartida, microestruturas mais tenazes – a exemplo de ferrita acicular. Quanto à influência das microestruturas no processo de difusão (e, conseqüentemente no aprisionamento de hidrogênio), grãos de ferrita quase poligonal têm alta densidade de discordâncias, podendo atuar como aprisionadores de hidrogênio. Porções bainíticas também atrasam o processo de difusão quando comparadas com estruturas formadas por maiores percentuais de ferrita poligonal e perlita [71]. Isso acontece porque a área das interfaces de inter-ripas das cementitas na estrutura bainítica será maior do que na perlita. Ademais, grãos de ferrita



poligonal mais grosseiros (devido à menor quantidade de contornos de grão) favorecem a difusividade de hidrogênio em comparação com grãos mais refinados; todavia, podem fragilizar o material devido ao maior tamanho de grão [72,73].

#### TRINCAS FORMADAS POR AGLOMERAÇÃO DE BOLHAS DE HIDROGÊNIO (“HYDROGEN BLISTERING”)

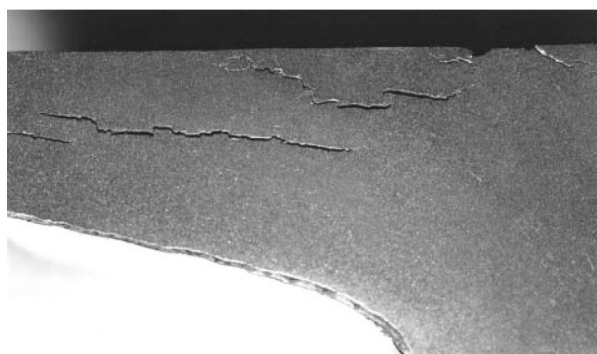
Neste tipo de dano, átomos de hidrogênio, gerados pelo processo de corrosão por sulfetos, se difundem pela rede cristalina do metal e, ao encontrar defeitos internos – como inclusões não metálicas – (ou melhor, locais de baixa energia livre), se acumulam e se recombinaem, formando moléculas de gás de hidrogênio e provocando aumento de pressão local – devido à impossibilidade de a molécula se difundir. Este processo causa escoamento local e acarreta na formação de bolhas, ocorrendo predominantemente em ligas de baixa resistência [74]. Como as bolhas podem se formar em qualquer descontinuidade, a aparição destas pode ser próximo da superfície interna, externa ou ao longo da espessura do tubo [63].

Quanto ao papel de elementos de liga na formação de bolhas de hidrogênio, Moon et al. [75] mostraram que partículas grosseiras de (Nb, Ti, V) (C, N), acima de 7,5  $\mu\text{m}$ , podem atuar como locais de retenção de hidrogênio na interface entre a matriz ferrítica e a partícula. A formação de bolhas de hidrogênio é um processo notadamente influenciado pela limpeza e pelo teor de impurezas da liga [33]. Shekari et al. [74] evidenciaram que inclusões (normalmente de sulfeto ou contendo Al ou Si) e imperfeições (como bandejamento microestrutural decorrente do processo de laminação) são locais de nucleação de bolhas de hidrogênio.

Ren et al. [76] investigaram metais por meio de experimentos e propuseram um mecanismo de nucleação de bolhas de hidrogênio. De acordo com os autores, o hidrogênio atômico pode induzir a formação de um excesso de vazios em metais. Esta grande quantidade de vazios e os átomos de hidrogênio agregam-se e os átomos de hidrogênio neste aglomerado se transformam em moléculas de hidrogênio, as quais podem estabilizar o aglomerado. A partir disto, as bolhas de hidrogênio nucleiam, conforme citado anteriormente. Com o aumento da pressão na pequena cavidade – devido à entrada de átomos de hidrogênio na cavidade – o aglomerado cresce devido à maior quantidade de vazios que passam a fazer parte do mesmo, em razão da energia de ligação do agregado e da pressão de hidrogênio. Segundo o modelo proposto, quando o núcleo da bolha (aglomerado) atinge um tamanho crítico, trincas poderão se iniciar na parede da cavidade devido à pressão de hidrogênio interno.

Para a análise de falhas, Hu et al. [77] propuseram um procedimento mediante valores de integral-J calculados pelo uso do método de elementos finitos, em um dos tanques de gás natural liquefeito, com defeito de formação de bolhas de hidrogênio. Os resultados mostraram que a pressão interna teve um impacto significativo nos valores de integrais-J. Quando a pressão interna é baixa, a pressão da formação de bolhas de hidrogênio teve pouco impacto nos valores da integral-J; por outro lado, maiores valores de pressão interna incorreram em maior relevância no cálculo dos referidos valores. A partir das análises de falha, os autores concluíram que se a pressão interna for superior a 0,5 MPa, o tanque de gás natural liquefeito deve ser interrompido para uso oportuno; em contrapartida, se a pressão interna for inferior a 0,5 MPa, ele pode continuar a ser usada com o auxílio de ferramentas de monitoramento adequadas.

A Figura 3 apresenta o dano decorrente da formação de bolhas de hidrogênio.



**Figura 3.** Trinca formada por Bolhas de Hidrogênio adjacentes. 4,5X de magnificação. Fonte: American Petroleum Institute [78].

#### FORMAÇÃO DE TRINCAS EM DEGRAUS (SWC - “STEPWISE CRACKING”)

As bolhas ocasionadas pelo processo de “Hydrogen Blistering” podem ocorrer em diferentes locais de tubos ou vasos de pressão. Diante disto, pode haver a interligação entre bolhas que estão próximas, mas em planos ligeiramente distintos, proporcionando a propagação de uma trinca em forma de degraus, com direção indefinida [63]. Devido à propagação em degraus, este tipo de dano é normalmente referido como “Stepwise Cracking” (SWC) ou Formação de Trinca Induzida por Hidrogênio (HIC – “Hydrogen Induced Cracking”). Estas trincas são favorecidas pelos meios ricos em  $\text{H}_2\text{S}$  e podem ser inter ou transgranulares. A Figura 4 apresenta uma trinca oriunda desse processo.



**Figura 4.** “Stepwise Cracking”. 5,5X de magnificação. Fonte: American Petroleum Institute [78].

A resistência de um duto à ocorrência da HIC é dependente de fatores como composição química dos aços, microestrutura, tipo e fração volumétrica de defeitos metalúrgicos, quantidade de hidrogênio na rede cristalina, natureza e magnitude de tensões e ambiente de serviço. Diferentemente da SSC, não é necessário a aplicação de carregamento externo para a ocorrência do HIC.

Saleh et al. [79] investigaram a formação e propagação de trincas induzidas por hidrogênio para microestruturas com diferentes fases, morfologias e nível de refinamento em aços API 5L X70. Os autores verificaram que as HIC se propagaram em sua maioria de forma transgranular e paralelamente ao plano de laminação devido à anisotropia estrutural decorrente das condições de deformação advindas do processo de laminação a quente. Além disso, o estudo mostrou que o crescimento de grãos ferríticos em decorrência de tratamentos térmicos longos em altas temperaturas realizados pós-laminação atenuaram os efeitos deletérios da laminação a quente na microestrutura e retardaram o início do processo de formação de bolhas de hidrogênio e trincas.

Microestruturas contendo elevado grau de bandeamento de ferrita e perlita são mais propensas às trincas induzidas por hidrogênio [39]. Um defeito comumente apresentado por aços ARBL utilizados no setor O&G (os quais são submetidos ao processo de lingotamento contínuo e fabricados com laminação controlada) é a denominada região de segregação central (RSC). Como a maioria dos elementos de liga tem uma menor solubilidade na fase sólida em relação à fase líquida, quando a chapa de aço solidifica – naturalmente, das superfícies para o centro –, a maioria dos solutos concentra-se na última região a se solidificar, ou seja, na região central da espessura, criando uma região marcada pela segregação de elementos de liga como C, Mn e P [80,81]. A referida região é mais relatada em chapas grossas, podendo, devido à heterogeneidade química e valores de dureza normalmente mais altos, reduzir drasticamente a resistência do material à HIC.

Neste contexto, Tamehiro et al. [82] verificaram que as trincas induzidas por hidrogênio se propagavam mais facilmente nas interfaces de fases de maior dureza e também em caminhos ao longo das fases mais duras na RSC. Sendo assim, taxas de resfriamento otimizadas podem reduzir o risco de formação das trincas ao evitar a formação de fases mais duras – como bainita e martensita rica em carbono.

Para o caso das juntas soldadas, a heterogeneidade microestrutural aumenta a quantidade de sítios de aprisionamento de hidrogênio e pode conduzir a um aumento na susceptibilidade à HIC. No entanto, a formação de ferrita acicular (FA) em metais de solda, especialmente quando são finas e uniformemente distribuídas, pode aumentar a resistência ao HIC. Isto ocorre porque ainda que esta microestrutura atue como forte aprisionadora de hidrogênio (em razão da elevada densidade de discordâncias e de contornos de grão de alto ângulo), apresenta apreciável combinação de resistência mecânica e tenacidade. Além da taxa de resfriamento, a presença de determinados elementos de liga no metal de adição e no aço a ser soldado influenciam no percentual de FA formado no metal de solda. Neste sentido, Kisaka et al. [23] e Wang et al. [83] verificaram, por exemplo, que determinados percentuais de Ti pode reduzir a energia de ativação necessária para a nucleação de ferrita acicular por meio da formação de inclusões – como  $MnTi_2O_4$  – facilitando a formação desse tipo de microconstituente no metal de solda.

Em se tratando do papel de elementos de liga, Huang et al. [84] avaliando a susceptibilidade à HIC em aços API 5L X120 com diferentes elementos de liga concluíram que um aumento da quantidade, da área e da fração volumétrica das inclusões no aço, assim como as microestruturas contendo bainita granular e microconstituíntes M-A, tornam o aço mais suscetível à HIC. No entanto, a literatura ainda é bastante escassa no tangente ao papel das inclusões e demais armadilhas na nucleação e propagação de trincas induzidas por hidrogênio e mais pesquisas precisam ser desenvolvidas no referido assunto [85].

No tangente aos mecanismos envolvidos no processo de trincamento induzido pelo hidrogênio, de acordo com Djukic et al. [86], para níveis mais baixos de tensões e baixa quantidade de hidrogênio disponível, o HIC ocorre devido a uma interação combinada da Teoria da Decoção e da Teoria da Plasticidade Localizada; para níveis mais altos de tensão e maior quantidade de hidrogênio disponível, o modelo HEDE torna-se dominante para explicar a ocorrência de HIC.

### FORMAÇÃO DE TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO E ORIENTADA POR TENSÕES (“STRESS ORIENTED HYDROGEN INDUCED CRACKING” – SOHIC)

São trincas que normalmente ocorrem no metal de base, adjacente à zona afetada pelo calor de uma solda (onde existem altas tensões residuais da soldagem) [78]. Podem estar associadas a defeitos em zonas termicamente afetadas, trincas pré-existentes, entalhes (ou outras anomalias geométricas) e resultam da combinação de HIC e SSC. Quando o material está sujeito a altas tensões, pequenas trincas do tipo HIC alinham-se na direção transversal e formam-se fissuras escalonadas entre elas [33]. São de elevada periculosidade, haja visto que se apresentam como um conjunto de trincas empilhadas umas sobre as outras e são difíceis de identificar por meio de ensaios não destrutivos. Sua ocorrência mais comum é em juntas soldadas de chapas espessas e com elevada restrição.

Regiões de não homogeneidade microestrutural (como interfaces de ferrita/perlita) – principalmente em aços com elevado grau de bandeamento são possíveis locais de iniciação para SOHIC. Por outro lado, este tipo de dano causado pelo hidrogênio pode ser evitado pela redução da fração volumétrica – ou mesmo a eliminação – de inclusões alongadas por laminação. Quanto às soldagens, procedimentos adequados e uso de tratamentos térmicos pós-soldagem com o intuito de minimizar tensões residuais podem reduzir (mas não eliminar) a ocorrência da SOHIC [78].

Diferentemente da SSC, a SOHIC se forma afastada das superfícies da parede do duto. De acordo com Escoe [87], o fenômeno SOHIC se desenvolve a partir de trincas HIC que se formam e se empilham em um caminho vertical. Isso favorece uma propagação de trinca perpendicular à superfície do componente em questão. Essas trincas graduais são geralmente muito curtas e bem espaçadas.

A Figura 5 apresenta a SOHIC se propagando a partir de SSC em uma ZTA endurecida pelos ciclos térmicos de soldagem. Neste caso, a trinca se propagou por SSC ao longo da ZTA, região mais dura, e propagou-se por SOHIC no metal de base adjacente de menor dureza. Posto isto, entende-se que a susceptibilidade à SOHIC não está diretamente ligada à dureza, como visto para o caso da SSC [78,87]. A propagação de trincas SOHIC normalmente se dá de forma mais rápida do que as trincas HIC [87]. O desenvolvimento de materiais que sejam concomitantemente resistentes à SOHIC e à HIC, no entanto, mostra-se um enorme desafio da atualidade [88], uma vez que estudos demonstraram que a maioria dos aços resistentes à HIC podem ser mais propensas a SOHIC do que algumas ligas convencionais [89] e, além disso, ligas resistentes à SSC ou HIC ainda podem estar sujeitas à SOHIC sob certos tipos de condições ambientais e de tensão [33].

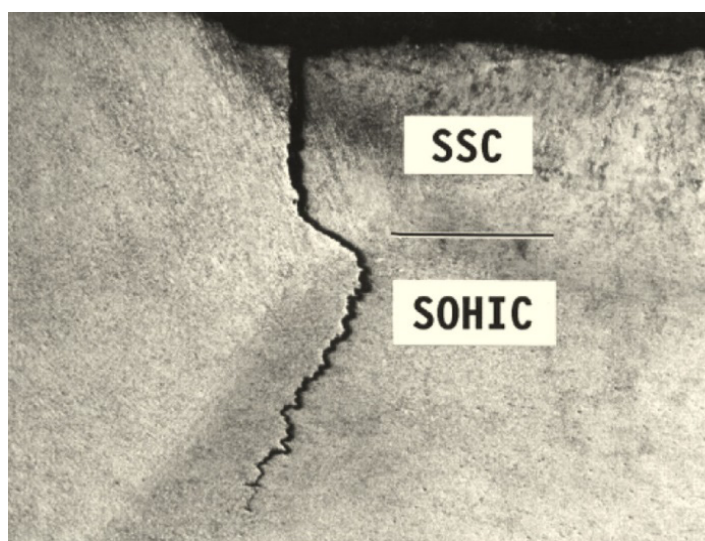


Figura 5. SOHIC se propagando a partir de SSC. 2X de magnificação. Fonte: American Petroleum Institute [78].

### 2.5. Mecanismos de geração de tensões residuais

Tensões residuais são tensões internas que são originadas por deformação mecânica, transformação de fase ou pelo efeito do aquecimento e resfriamento não uniformes do metal; e que permanecem quando o material está livre de esforços externos e gradientes térmicos, ou seja, quando o carregamento é cessado ou o material é resfriado [90,91].

As tensões residuais podem ser originadas de processos de conformação mecânica devido às deformações plásticas não uniformes que ocorrem através da seção transversal do metal. Nesse caso, não há efeitos térmicos ou eles são irrelevantes e as tensões residuais têm caráter compressivo na superfície. No caso de processos mecânicos, quando se utiliza baixas velocidades de processamento, prevalece-se o efeito mecânico, enquanto velocidades mais altas são favoráveis à contribuição dos efeitos térmicos. Como exemplos para tensões residuais originadas por deformação mecânica, pode-se citar os ensaios mecânicos; jateamento por partículas sólidas; e processos de fresamento, torneamento e laminação [92].

No que concerne às transformações de fase, as tensões residuais são provenientes de variações de volume quando da formação de uma nova fase. Nos aços ARBL, durante o resfriamento em, por exemplo, processos de têmpera ou na soldagem, pode ocorrer a decomposição da austenita em ferrita, bainita ou martensita, acarretando em um aumento de volume na região na qual ocorre a transformação. No presente caso, as tensões residuais são trativas na superfície – devido à mudança de fase originar uma contração na camada externa – e compressivas na camada abaixo da superfície.

Em relação aos efeitos térmicos, por sua vez, a tensão residual ocorre devido à restrição às expansões e contrações do material durante o aquecimento e resfriamento. Logo, quando da existência de regiões não aquecidas circundantes a regiões aquecidas, aquelas agem como restrição à dilatação e contração dessas, gerando tensões trativas ou compressivas, tanto na região aquecida – geradora –, como na não aquecida – restritora – [93]. Esses fenômenos podem ocorrer, por exemplo, nos processos de têmpera e na soldagem.

Dessa forma, as tensões residuais são o resultado da história metalúrgica e mecânica em cada ponto da peça e da peça como um todo durante a fabricação, sendo inevitável a sua geração independente do processo de fabricação de componentes mecânicos [64]. Há três tipos de tensões residuais, a depender da localização e extensão das mesmas [92,94], conforme exposto a seguir:

I. Tensão residual tipo I: são macrotensões que podem ser encontradas nos limites de uma peça inteira. Em geral, tensões residuais macroscópicas podem ser geradas pelos itens a seguir [64]:

- Deformação plástica não homogênea sob a ação de tratamento externo. Exemplos: “shot peening” (ou jateamento de granalhas) e polimento de rolo;
  - Deformação plástica não homogênea durante aquecimento ou resfriamento não uniforme. Exemplos: resfriamentos em geral, moldagem de plásticos e soldagem;
  - Heterogeneidade de uma ordem química ou cristalográfica. Exemplos: nitretação e cementação;
  - Tratamentos superficiais. Exemplos: esmaltagem, cromagem e niquelagem;
  - Diferenças nos coeficientes de expansão e incompatibilidade mecânica dos diferentes componentes dos compósitos. Exemplos: compósitos com matriz metálica e orgânica, revestimentos cerâmicos.
- II. Tensão residual tipo II: são microtensões localizadas nos limites de contornos de um grão ou entre grãos vizinhos de componentes que sofreram deformações elastoplásticas.
- III. Tensão residual tipo III: são submicrotensões, localizadas em descontinuidades da rede cristalina, ou seja, em inclusões, discordâncias, lacunas, impurezas, entre outros defeitos.

### 2.5.1. Tensões residuais geradas nos processos de fabricação do material

Como mencionado, as tensões residuais podem ser oriundas dos processos de fabricação do material. No caso de tubos para o setor de petróleo e gás, a laminação a quente de chapas, devido ao gradiente térmico no resfriamento ao longo da espessura da parede e da superfície do material, pode provocar tensões residuais do tipo I. Somam-se à laminação, o processo de dobramento, a soldagem da chapa para a fabricação de tubos com costura e possíveis deformações plásticas originadas por um inadequado manuseio. Também nesse contexto, tensões residuais do tipo II são notadas devido a heterogeneidades microestruturais do material e a imperfeições da textura superficial da chapa. Por outro lado, tensões residuais do tipo III estão presentes em aços em razão da inevitável presença de descontinuidades como discordâncias e lacunas, bem como podem originar-se devido a segregações químicas nos contornos de grão ou pela presença de pequenas fases [92].

No processo de laminação a frio, durante a fabricação do material, quando o carregamento é cessado, a região localizada no centro da espessura da chapa, que sofreu menores níveis de deformação, atua no sentido de retornar ao seu estado inicial, comprimindo as regiões mais próximas às superfícies, as quais se contraem mais do que o normal. O resultado desse processo é a formação de tensão residual trativa no centro e tensão residual compressiva nas superfícies, pois estas últimas atuam no sentido de impedir o retorno da região central ao estado inicial [95].

### 2.5.2. Tensões residuais geradas pelas transformações de fase

Nitschke-Pagel & Wohlfahrt [96] mostraram que a decomposição da austenita no resfriamento envolve um aumento de volume que acarreta na geração de tensões residuais compressivas. Durante a transformação de fase, as tensões compressivas são contrapostas por tensões de tração geradas em regiões vizinhas. Os autores mostraram também que o aumento das tensões residuais compressivas se dá pelo decréscimo da temperatura de transformação de fase, pois a magnitude da tensão limite de escoamento do material aumenta com a maior presença de estruturas bainíticas e martensíticas, bem como em temperaturas mais baixas. Vale ressaltar que, para tal, os autores utilizaram-se de um diagrama que correlaciona a tensão residual e a variação de temperatura, abordando diferentes taxas de resfriamento – e tomando como consideração, para simplificação, que o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica não variariam com a mudança de temperatura. Em suma, o estudo em questão constatou que as tensões residuais compressivas decrescem na seguinte ordem: estruturas martensíticas, estruturas bainíticas, estruturas ferríticas-perlíticas.

### 2.5.3. Tensões residuais geradas no processo de soldagem

Ao final da soldagem, seja ela para fabricar tubos com costura ou unir segmentos para formar linhas dutoviárias, ocorre uma geração significativa de tensões residuais devido à distribuição não homogênea de temperatura na peça, aliado às restrições impostas à mudança de volume, bem como devido à ocorrência de variação de volume nas mudanças de fase [97].

Quando a peça está sendo soldada, a região aquecida tende a se expandir, devido ao incremento de temperatura. Entretanto, devido à restrição, esta região apresenta crescentes tensões elásticas não uniformes de compressão, enquanto que as regiões circunvizinhas, ao agir no sentido de impedir a dilatação, sofrem tensões trativas. Quando a tensão na região aquecida atinge o limite de escoamento do material, que é reduzido pelo aumento de temperatura, essa região começa a se deformar plasticamente e, por conseguinte, as tensões de compressão começam a ser gradualmente aliviadas. No processo de resfriamento, a junta tende a se contrair, mas é novamente impedida pelas regiões circunvizinhas. Devido a tal restrição, a junta sofre tensões trativas até atingir o limite de escoamento. A partir de então, como a região já se encontra resfriada, não há deformações plásticas decorrentes do efeito térmico (ou melhor, do aumento de temperatura) e, como resultado, a junta apresenta tensões residuais trativas, tanto no sentido transversal, quanto no sentido longitudinal da solda.

As regiões mais afastadas, por sua vez, para equilibrar as tensões trativas, apresentam tensões residuais de caráter compressivo [98]. Volumes de materiais que estão a uma certa distância do cordão de solda também sofrem deformações térmicas sob condições de restrição durante o período de aquecimento. Portanto, a tensão residual de soldagem é a tensão interna que permanece após a união e são geradas por escoamento parcial localizado durante os ciclos térmicos de soldagem associado à contração restringida dessas áreas durante o resfriamento [58,93]. A Figura 6 esboça a distribuição de tensões transversais em uma junta soldada simples, oriunda dos processos acima descritos.

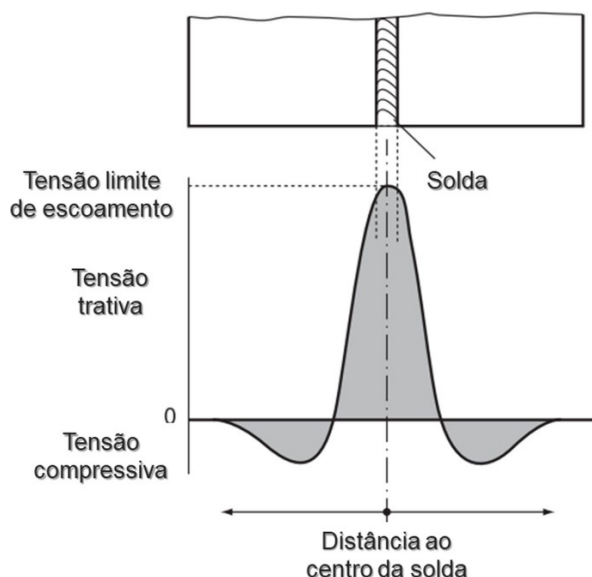


Figura 6. Distribuição de tensões transversais. Fonte: Adaptado de Singh [58].

Os níveis de tensões residuais na soldagem são, portanto, função dos parâmetros que afetam o ciclo térmico, das propriedades mecânicas e dimensões do material [99]. Logo, informações detalhadas sobre os ciclos térmicos de soldagem, sobre a variação das propriedades mecânicas dos materiais com a temperatura e especificações do procedimento de soldagem fazem-se necessárias para garantir cálculos confiáveis de tensões residuais.

Quanto às medições de tensões residuais, os principais métodos são classificados como sendo destrutivos, semidestrutivos ou não destrutivos [95]. Sucintamente, os dois primeiros são realizados por meio da instalação de um transdutor, seguido do alívio de tensões residuais devido à remoção de uma parte do material. Assim, é possível determinar as tensões residuais a partir da deformação medida por método indireto. São exemplos dessas técnicas o Método da Remoção de Camadas, o Método de Seccionamento (ambos destrutivos) e o Método do Furo Cego (semi-destrutivo). Os ensaios não destrutivos se baseiam nas variações de parâmetros físicos ou cristalográficos em peças que apresentam tensões residuais. São exemplos desta técnica: Método de Difração de Raios-X, Método da Difração de Nêutrons (os quais se baseiam nas medidas das variações da distância entre os planos cristalográficos) e o Método Ultrassônico (que se baseia na variação linear da velocidade de ondas ultrassônicas no interior do material).

Atenções voltadas ao aprimoramento dos métodos já existentes tem sido comum, devendo o método apropriado ser escolhido com base na geometria do componente, propriedades do material, escala do campo de tensão residual e custo de medição [100].

## 2.6. Principais efeitos das tensões residuais em juntas soldadas

Conforme previamente comentado, as tensões residuais tendem a ser trativas em uma junta soldada e compressivas em regiões afastadas dela. As principais consequências deste fato estão listadas a seguir [64], [98]:

- I. Acréscimo das tensões em serviço: o carregamento externo em um componente é somado às tensões residuais pré-existentes. Isto implica dizer que mesmo para carregamentos abaixo do limite de escoamento do material, pode haver escoamento na junta soldada, pois essa está submetida a uma tensão que é a soma da tensão residual e a tensão aplicada. Tal fato requer cuidados em tubulações utilizadas no setor de petróleo e gás, uma vez que, para aumento da eficiência de transporte é comum utilizar pressões de trabalho próximas ao limite de escoamento do tubo.
- II. Flambagem precoce da estrutura: quando um componente longo é soldado e, quando da aplicação, é submetido a esforços compressivos, há maiores riscos de um dobramento prematuro, uma vez que o mesmo comumente apresenta tensões residuais trativas no centro e compressivas na extremidade da estrutura. Em alguns casos, pode haver flambagem da estrutura mesmo na ausência de tensões externas [101].
- III. Aumento da velocidade de propagação de trincas por fadiga: tensões residuais trativas atuam no sentido de induzir a propagação de uma trinca, reduzindo o limite de fadiga do material e antecipando as falhas por fadiga. Por outro lado, tensões residuais compressivas são benéficas, uma vez que atuam no sentido oposto, impondo dificuldades à propagação de trinca.
- IV. Antecipação de fraturas frágeis: quando associadas a uma microestrutura frágil, tensões residuais trativas aumentam a possibilidade de ocorrência de fraturas frágeis.
- V. Formação de trincas a frio induzidas pelo hidrogênio: tensões residuais trativas aumentam o fluxo de hidrogênio para o interior da rede cristalina.
- VI. Aceleração do processo de corrosão sob tensão em meios “sour”: tensões residuais trativas aumentam o fluxo de difusão do hidrogênio para a rede cristalina. Quando estas tensões, somadas às tensões aplicadas, excedem um valor limite, promovem a aceleração da corrosão sob tensão de materiais submetidos a ambientes ricos em hidróxidos e sulfetos de hidrogênio.

## 2.7. Contribuição das tensões residuais para a fragilização por hidrogênio

Tensões residuais são originadas inevitavelmente por quase todos os processos de fabricação, além de poderem surgir em serviço, ou como consequência de eventuais reparos. A magnitude e a distribuição dessas tensões em um componente ou estrutura metálica são fatores que inspiram preocupação em engenheiros e demais projetistas.

Tensões de caráter trativo – sejam elas aplicadas, residuais ou térmicas – quando impostas a uma estrutura ou componente metálico, podem causar deformações elásticas e/ou plásticas. As interações entre estas deformações e as reações eletroquímicas corrosivas que ocorrem na parede de um tubo utilizado no setor de petróleo e gás promovem a dissolução ativa do ferro, acelerando o processo de fragilização na presença de hidrogênio [102].

Toribio & Elices [7] mostraram, em aços perlíticos eutetóides, através de um modelo de difusão, baseado na concentração de hidrogênio e gradientes de tensão hidrostática, utilizando diferentes níveis de tensões residuais, que as tensões residuais trativas aumentam o fluxo de hidrogênio para o interior da rede cristalina, enquanto que tensões residuais compressivas atuam no sentido de retardá-lo.

Mouanga et al. [103] estudaram os efeitos das tensões residuais sobre a permeação de hidrogênio em amostras de ferro puro – com 99,99% de pureza. Os autores utilizaram, por meio de diferentes tratamentos mecânicos em cada componente, quatro estados de tensões residuais e a permeação foi feita através de ensaios eletroquímicos. Os resultados evidenciaram um aumento considerável, em relação às amostras não tratadas mecanicamente, de densidade de corrente sobre as membranas estudadas, implicando em maior difusividade do hidrogênio, fato este atribuído às tensões residuais trativas.

Para aços, o aumento do teor de carbono implica em maior resistência mecânica, mas também, em maior nível de microtensão interna residual e maior quantidade de carbonetos. Para este caso, devido ao aumento da área superficial interfásica e consequente aumento do número de armadilhas de hidrogênio associadas a regiões de tensões residuais e elevada resistência mecânica, pode-se favorecer os sítios de possível início de trincas [64].

Hojo et al. [104] estudaram a fragilização por hidrogênio em aços martensíticos com transformação de fase induzida por deformação e verificaram que a nucleação da trinca ocorreu na região correspondente àquela de maior nível de tensões residuais trativas. Ressalta-se que aços com alta fração volumétrica de martensita comumente apresentam altas tensões residuais internas. Adicionalmente, os aços martensíticos apresentam alta densidade de defeitos de estrutura cristalina, os quais podem atuar como sítios de alocação de hidrogênio, favorecendo o alcance da quantidade crítica em regiões de alta dureza e baixa resistência ao trincamento,

Além disso, é de suma importância comentar também a atuação das tensões residuais na formação de trincas internas (nomeadas, em inglês, por “flocules” ou “disruption cracks” [64]) na região central de pré-formados que sofreram deformação, ou em diferentes regiões de peças moldadas. Nos processos produtivos de laminação e forjamento, quando os componentes são submetidos a resfriamento acelerado, em temperaturas abaixo de 200 °C, pode provocar o aprisionamento do hidrogênio



dissolvido, que não tem tempo suficiente para escapar e se difunde em poros vizinhos, criando moléculas e altas pressões gasosas. Nesse contexto, outra alternativa para a formação destas trincas internas são as tensões residuais de qualquer origem, acarretando na diminuição de tenacidade em locais enriquecidos por inclusões não metálicas ou em zonas de liquação.

Takakuwa et al. [105] utilizaram uma análise de elementos finitos para simular o efeito da tensão residual na permeação do hidrogênio ao redor da ponta de trinca em um aço inoxidável 316L e demonstraram a viabilidade do uso da técnica de “peening” - um tratamento mecânico a frio que consiste em uma série de impactos de esferas em alta velocidade na superfície do material objetivando a obtenção de tensões residuais compressivas – para aumentar a resistência à fragilização por hidrogênio. Os resultados deste estudo se mostraram importantes por corroborar com o entendimento que regiões que apresentam tensões residuais compressivas são menos suscetíveis à fragilização por hidrogênio.

Entretanto, Niwa et al. [106] chamaram atenção para o fato que a técnica de “peening”, apesar de criar tensões residuais compressivas na cratera provocada pelo choque da esfera com a superfície, tem como efeito contrário a criação de tensões residuais trativas ao redor da indentação. Os autores, em estudo utilizando aço maraging com 18% de níquel, mostraram que a tensão de tração circunferencial se desenvolveu em torno da impressão e que tal fato iniciou e propagou trincas oriundas da fragilização pelo hidrogênio.

Os autores mostraram também que para uma força de indentação menor, a área potencial para o início da trinca está situada na borda da impressão, na superfície do material, e produz apenas trincas de pequeno tamanho. Todavia, os resultados mostraram que para forças maiores, a região abaixo da superfície também se mostrou como uma área potencial de início da trinca, levando à formação de trincas longas e curtas. Neste segundo caso, a distribuição de tensão de tração é muito maior em comparação ao primeiro caso. Os autores afirmam que as trincas longas se propagaram primeiro, acarretando em alívio de tensão ao redor da trinca. Então, a segunda trinca (nucleada próximo à trinca de maior comprimento) se torna curta, enquanto que uma trinca distante da primeira trinca (longa) se torna longa. A presença de pequenas deformações próximas às imperfeições cristalinas do metal aumenta a solubilidade do hidrogênio nestes locais, ou seja, maiores quantidades de deformações causadas por tensões residuais atuam no sentido de aumentar o número de armadilhas para o aprisionamento de hidrogênio. Uma vez na presença de hidrogênio, o material, quando da aplicação de tensões, tanto redistribui o hidrogênio pela rede cristalina quanto dificulta a deformação do metal.

Para um material no qual há ausência de trincas, ou qualquer outro concentrador de tensão, tensões localizam-se em frente às discordâncias, promovendo grande concentração de hidrogênio. Assim, a combinação da concentração de tensões de tração e hidrogênio dissolvido são fatores preponderantes para promover a nucleação e a propagação de trincas no material, sendo essa a causa mais comum de fratura devido à fragilização por hidrogênio [64]. No caso de falhas de corrosão sob tensão induzidas pelo hidrogênio em ambientes com pH ácido, a nucleação de trincas começa a uma distância de 200 a 250 mm do centro da junta soldada, fato este que está diretamente ligado às tensões residuais oriundas do processo de soldagem [64].

No entanto, o estudo das tensões residuais, em especial aquelas geradas pelos processos de soldagem, não deve negligenciar a natureza das armadilhas formadas a partir dos defeitos cristalinos criados em tal processo, pois uma alta densidade de pequenas armadilhas irreversíveis de baixa saturabilidade uniformemente distribuídas na rede cristalina do material (a exemplo de precipitados finos) podem promover aumento da resistência à fragilização ao hidrogênio [49,106,107]. Menores quantidades de locais estáveis favorecem a concentração crítica de hidrogênio mais rapidamente e, por isso, um papel benéfico pode ser atribuído aos defeitos cristalinos gerados, desde que estes atuem como sítios inócuos de aprisionamento de hidrogênio [45,108]. Neste sentido, Mirzaei et al. [107] estudaram o efeito de soldagem GTAW no índice de fragilização por hidrogênio (definido por:  $I(\epsilon) = (\epsilon_{nh} - \epsilon_h) / \epsilon_{nh}$ , onde  $\epsilon_{nh}$  e  $\epsilon_h$  correspondem, respectivamente ao alongamento até a falha das amostras sem e com carregamento de hidrogênio). Os autores identificaram que juntas soldadas com energia de soldagem igual a 0,21 kJ/mm apresentaram menor  $I(\epsilon)$  em comparação ao metal base. Tal acontecimento foi atribuído ao aprisionamento do hidrogênio em locais mais estáveis – sendo estes precipitados finos –, mitigando a difusividade e evitando que estes participassem do processo de fratura.

Corroborando com tal perspectiva, Zhao et al. [109] analisaram ligas de alta entropia e comprovaram que, para estes casos, a resistência à fragilização por hidrogênio não é afetada pelas tensões residuais. O autor sugere que tal feito ocorre porque as tensões residuais não aumentam a solubilidade do hidrogênio nas ligas de alta entropia, ou, em inglês, “high-entropy alloy” – HEA. Os autores afirmam ainda que a solubilidade do hidrogênio é ligeiramente reduzida na presença de tensões residuais e atribuem tal fato ao menor núcleo da discordância e à existência de heterogeneidades em nanoescala que tornam a rede mais adequada para a ocupação de átomos de hidrogênio do que as discordâncias, evitando que H interaja com as discordâncias, causando uma excessiva plasticidade localizada.

Quanto à influência do pH da solução, a maior parte das falhas do tipo SSC em pH baixo (isto é,  $\text{pH} \approx 6,5$ ) têm intrínseca relação com a região de solda, começando em sua grande maioria em locais distantes de 200 a 250 mm do centro do cordão de solda, fato este que está relacionado ao nível elevado de tensões residuais [64].

Por fim, Silverstein & Eliezer [110] estudaram a atuação do hidrogênio na distribuição das tensões residuais em aços inoxidáveis duplex. Os autores confirmaram que o hidrogênio reduz as tensões residuais com o tempo. Em um primeiro momento, verificaram que a redução foi em cerca de 20% na fase  $\gamma$  do aço inoxidável duplex e, após um mês sob envelhecimento em carregamento catódico de hidrogênio gasoso, a redução foi de 50%. Para este caso, confirmou-se também a redução de tensões residuais devido à dessorção do hidrogênio. Dessa forma, os autores concluíram que o teor de hidrogênio presente no

material é inversamente proporcional ao nível de tensões residuais e sugerem que tal fato seja explicado pela relação direta entre a presença de hidrogênio e a consequente coalescência de microcavidades originada da Teoria da Plasticidade Localizada descrita anteriormente. Ainda que os resultados obtidos pelos autores em aços inoxidáveis duplex permitam correlacionar as mudanças microestruturais e o estado de tensões residuais à presença do hidrogênio, estudos específicos em aços API 5L de diferentes graus fazem-se necessários para melhor avaliar tal relação nestes materiais.

### 3. Perspectivas Futuras e Principais Considerações Finais

#### 3.1. Perspectivas futuras

Recentemente, significativas contribuições foram dadas pela comunidade científica no sentido de compreender os danos causados pelo hidrogênio em aços, bem como sua relação com tensões (residuais e/ou aplicadas; interna e/ou externa), materiais e ambientes de serviço e a existência de lacunas neste assunto continua a inspirar o desenvolvimento de pesquisas futuras. Diante do exposto no presente trabalho de revisão, entende-se que os tópicos relacionados à influência da soldagem na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de dutos do setor de petróleo e gás estão entre os principais e mais críticos, requerendo grande atenção; todavia, outros conhecimentos correlacionados também merecem destaque no sentido de predizer o comportamento de estruturas e componentes. Investigações que necessitam maior aprofundamento são expostas a seguir:

- A influência dos processos de soldagem na criação de novos sítios de alocação de hidrogênio e da energia de soldagem nos perfis de tensões residuais, bem como a importância destes na resistência dos materiais à fragilização por hidrogênio precisam ser melhor compreendidas. A literatura corrente é conflitante quanto ao papel de armadilhas irreversíveis de hidrogênio no processo de fratura. Ainda que seja entendido que as trincas induzidas pelo hidrogênio são nucleadas em locais de aprisionamento de hidrogênio, estudos mais recentes indicam que a criação de sítios inócuos e de baixa saturabilidade retêm átomos de hidrogênio difusível em regiões mais estáveis e evitam que estes participem do processo de fratura, podendo aumentar o tempo até a falha e contribuir positivamente na ductilidade de materiais hidrogenados.
- Apesar da grande variabilidade de estudos que objetivaram entender os danos causados pelo hidrogênio em metais, nota-se que há necessidade em melhor entender o papel das inclusões e precipitados na iniciação e propagação de trincas. Tal dificuldade existe porque as atuais técnicas disponíveis para estudar a nucleação de trincas induzidas pelo hidrogênio em torno da inclusão e dos precipitados são consideravelmente limitadas.
- Técnicas de inspeção não destrutivas para avaliação dos níveis de tensões residuais de dutovias têm sido continuamente desenvolvidas e aprimoradas para garantir a integridade estrutural de tubos. Uma vez que os métodos comumente utilizados são muito sensíveis a pequenas variações nas condições de medição, pequenos erros operacionais podem conduzir a grande variabilidade de resultados e consequente menor confiabilidade. Neste cenário, técnicas como a de corrente parasita e suas variações apresentam grande espaço para desenvolvimento e aumento de confiabilidade, com redução de custo associado [111].
- Melhores distinções dos danos causados pelo hidrogênio baseadas na fonte de hidrogênio precisam ser avaliadas em escala atômica. Carregamentos eletroquímicos de hidrogênio, carregamento de hidrogênio gasoso, entrada de hidrogênio durante a soldagem e a atuação de armadilhas reversíveis como fonte de hidrogênio no processo de carregamento mecânico (principalmente em situações com baixa taxa de deformação) provavelmente conduzem a diferentes resultados de permeação e degradação das propriedades dos materiais em estudo e devem ser melhor compreendidos [59].
- Simulações de dinâmica molecular direta – favorecidas pelo desenvolvimento de métodos computacionais por elementos finitos para predizer falhas e avaliar a distribuição de hidrogênio em metais de base e juntas soldadas [59] – permitem aprimorar modelos que detalham os mecanismos de fragilização por hidrogênio, operando em escala atômica [56]. No entanto, as análises atuais não consideram os variados e numerosos defeitos metalúrgicos inerente às juntas soldadas e incorrem em simplificações que podem distanciar os resultados da realidade.
- A relação das tensões residuais com o mecanismo SOHIC ainda não foi bem estabelecida até o presente momento. Entende-se que a magnitude destas tensões, bem como a interação das mesmas com tensões aplicadas e com altas temperaturas pode conduzir a diferentes comportamentos dos materiais suscetíveis ao mecanismo SOHIC.

#### 3.2. Considerações finais

O desenvolvimento dos aços ARBL permitiu que os mesmos fossem visados para aplicações em situações cada vez mais severas e com mais confiabilidade, exigindo melhor compreensão dos fenômenos que envolvem sua utilização nos mais diversos setores da indústria, em especial o setor de petróleo e gás, que comumente possui condições de operação agressivas no tangente a temperatura, pressão, corrosão, acidez e atrito. As tensões residuais decorrentes de processos de fabricação e/ou carregamentos mecânicos devem ser cuidadosamente consideradas, especialmente ao se avaliar situações que levam à formação de trincas por corrosão sob tensão nas quais o adicional efeito das tensões residuais tratativas pode agravar os danos



causados pelo hidrogênio e levar o componente ou estrutura à falha catastrófica, mesmo em tensões externas aplicadas abaixo da tensão limite de escoamento.

No presente trabalho de revisão da literatura, foram abordadas as principais teorias de fragilização por hidrogênio reportadas, bem como a combinação dessas teorias para explicar eventos específicos. Além disso, foram explicados os diferentes danos causados pelo hidrogênio, com destaque para os mecanismos SSC, HIC e SOHIC. Foram levados em consideração aspectos microestruturais, de composição química, de natureza das tensões e do ambiente de serviço – como pH e elementos presentes.

A geração de tensões residuais como uma consequência inerente ao processo de fabricação de tubos para o setor de petróleo e gás também foi abordada. A influência destas tensões residuais nas propriedades mecânicas de juntas soldadas foi explicitada. Por fim, relevantes contribuições ao entendimento do papel de tensões residuais na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, especialmente de soldas, foram dadas. As análises do presente trabalho mostraram que as tensões residuais influenciam na difusividade aparente, na permeabilidade e na solubilidade de hidrogênio. Tensões residuais trativas aumentam o fluxo de hidrogênio para o interior da rede cristalina; além disso – com a criação de novos sítios de alocação de hidrogênio – a concentração crítica de hidrogênio é diretamente afetada, bem como o teor de hidrogênio no aço e a quantidade de átomos que efetivamente participam do processo de fratura. Esta última pode ser acrescida ou decrescida pela influência dos processos de soldagem em razão da natureza e do tipo das novas armadilhas criadas.

### Contribuição dos autores

MLS: conceptualização; investigação; metodologia; visualização; escrita – rascunho original; escrita – análise e edição. TMM: conceptualização; aquisição de financiamento; recursos; supervisão; escrita – análise e edição. RACS: conceptualização; aquisição de financiamento; metodologia; administração do projeto; recursos; supervisão; escrita – análise e edição.

### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de Produtividade no Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora – DT Nível 2 (bolsa n° 308251/2020-2).

### Referências

- [1] American Society for Testing and Materials. ASTM F2078-15: standard terminology relating to hydrogen embrittlement testing. West Conshohocken: ASTM; 2015.
- [2] Alipooramirabad H, Ghomashchi R, Paradowska A, Reid M. Residual stress-microstructure-mechanical property interrelationships in multipass HSLA steel welds. *Journal of Materials Processing Technology*. 2016;231:456-467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.020>.
- [3] Guo F, Liu W, Wang X, Misra RDK, Shang C. Controlling variability in mechanical properties of plates by reducing centerline segregation to meet strain-based design of pipeline steel. *Metals*. 2019;9(7):749. <http://dx.doi.org/10.3390/met9070749>.
- [4] Mehmood T, Ahsan SN, Al-Saif M, Cheema K. Development of API grade linepipe steels at Saudi iron & steel company, Hadeed. In: *The 6th Saudi Engineering Conference*. Dhahran, Saudi Arabia: King Fahd University of Petroleum & Minerals; 2002. p. 327-335.
- [5] Chatzopoulou G, Karamanos SA, Varelis GE. Finite element analysis of UOE manufacturing process and its effect on mechanical behavior of offshore pipes. *International Journal of Solids and Structures*. 2016;83:13-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2015.12.020>.
- [6] Li X, Xie F, Wang D, Xu C, Wu M, Sun D, et al. Effect of residual and external stress on corrosion behaviour of X80 pipeline steel in sulphate-reducing bacteria environment. *Engineering Failure Analysis*. 2018;91:275-290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.04.016>.
- [7] Toribio J, Elices M. Influence of residual stresses on hydrogen embrittlement susceptibility of prestressing steels. *International Journal of Solids and Structures*. 1991;28(6):791-803. [http://dx.doi.org/10.1016/0020-7683\(91\)90157-B](http://dx.doi.org/10.1016/0020-7683(91)90157-B).
- [8] Bruschi R, Gentile M, Torselletti E. Sour service challenges. In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*. Abu Dhabi: UAE Society of Petroleum Engineers; 2017.
- [9] Dabah E, Kannengiesser T, Eliezer D, Boellinghaus T. In situ synchrotron X-ray radiation analysis of hydrogen behavior in stainless steel subjected to continuous heating. *Journal of Materials Science*. 2012;47(15):5879-5885. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6489-9>.
- [10] Skobir DA. High-strength low-alloy (HSLA) steels. *Materiali in Tehnologije*. 2011;45(4):295-301.
- [11] ASM Handbook. Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. Ohio: ASM International; 1990. Vol. 1.
- [12] De Meester B. The weldability of modern structural TMCP steels. *ISI International*. 1997;37(6):537-551. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.37.537>.

- [13] Bai Y. Pipelines and risers. Amsterdam: Elsevier; 2001.
- [14] Soeiro JC Jr, Rocha DB, Brandi SD. Uma breve revisão histórica do desenvolvimento da soldagem dos aços API para tubulações. *Soldagem & Inspeção*, São Paulo. 2013;18(2):176-195.
- [15] Siciliano F. Materiais para gasodutos: aços de alta resistência para dutos de transporte de gás e petróleo—tendências atuais. *Metals and Materials*. 2008;64(588):208-211.
- [16] Carvalho LP. Análise da soldabilidade de aço API 5L X80MS por meio de simulação física [dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2016.
- [17] American Petroleum Institute. API 5L: specification for line pipe. Washington: API; 2013.
- [18] Kiefner JF, Trench CJ. Oil pipeline characteristics and risk factors: illustrations from the decade of construction. USA: American Petroleum Institute; 2001. 59 p.
- [19] Ouchi C. Development of steel plates by intensive use of TMCP and direct quenching processes. *ISIJ International*. 2001;41(6):542-553. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.41.542>.
- [20] Brito VLO, Nunes CA, Barbosa CH, Ratnapuli RC, Alípio PH. Evolução dos aços para tubos API utilizados no transporte de óleo e gás. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; 2000 Dez 6; São Pedro, SP, Brasil. São Paulo: Metallum Congressos Técnicos e Científicos; 2000. Vol. 14, p. 45801-45813.
- [21] Gorni AA, Silveira JHD, Reis JSS. Um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações. *Corte e Conformação de Metais*. 2006;2(19):78-93.
- [22] Beidokhti B, Dolati A, Koukabi AH. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. *Materials Science and Engineering A*. 2009;507(1):167-173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.064>.
- [23] Kisaka Y, Senior N, Gerlich A. A study on sulfide stress cracking susceptibility of gma girth welds in X80 grade pipes. *Metallurgical and Materials Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2019;50(1):249-256. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-018-4966-8>.
- [24] Hong SC, Lim SH, Hong HS, Lee KJ, Shin DH, Lee KS. Effects of Nb on strain induced ferrite transformation in C–Mn steel. *Materials Science and Engineering A*. 2003;355(1):241-248. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00071-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00071-6).
- [25] Lee KJ, Lee JK. Modelling of  $\gamma/\alpha$  transformation in niobium-containing microalloyed steels. *Scripta Materialia*. 1999;40(7):831-836. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00025-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00025-1).
- [26] Yan P, Bhadeshia HKDH. Austenite–ferrite transformation in enhanced niobium, low carbon steel. *Materials Science and Technology*. 2015;31(9):1066-1076. <http://dx.doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000673>.
- [27] Yshii LN, Chiodo MSG. Aplicação de aços de alta resistência em dutos de transporte de óleo e gás: implicações sobre o projeto e construção [trabalho de conclusão de curso]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2007.
- [28] Rosado DB, De Waele W, Vanderschueren D, Hertelé S. Latest developments in mechanical properties and metallurgical features of high strength line pipe steels. In: 5th International Journal Sustainable Construction and Design. Bélgica: Ghent University; 2013.
- [29] Bott IS, De Souza LFG, Teixeira JCG, Rios PR. High-strength steel development for pipelines: a Brazilian perspective. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2005;36(2):443-454. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-005-0315-9>.
- [30] González MFR, Landgraf FJG, Goldenstein H, Gorni AA. Curva TRC e sua Caracterização Microestrutural para um Aço Microligado para Tubos API 5LX80. In: Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais–CBECiMat. São Paulo: ABM/ABC/ABPol; 2008.
- [31] Stalheim DG. The use of high temperature processing (HTP) steel for high strength oil and gas transmission pipeline applications. *Iron & Steel*. 2005;40(11):699-704.
- [32] Villalobos J, Del-Pozo A, Campillo B, Mayen J, Serna S. Microalloyed steels through history until 2018: review of chemical composition, processing and hydrogen service. *Metals*. 2018;8(5):351. <http://dx.doi.org/10.3390/met8050351>.
- [33] Iannuzzi M. Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production. In: Raja VS, Shoji T, editors. *Stress corrosion cracking: theory and practice*. Oxford: Woodhead Publishing; 2011. p. 570-607. . <http://dx.doi.org/10.1533/9780857093769.4.570>.
- [34] Guzonas D, Novotny R, Penttilä S, Toivonen A, Zheng W. *Materials and water chemistry for supercritical water-cooled reactors*. Oxford: Woodhead Publishing; 2018. Environmentally assisted cracking; p. 219-256.
- [35] Gabetta G, Cioffi P, Bruschi R. Engineering thoughts on Hydrogen Embrittlement. *Procedia Structural Integrity*. 2018;9:250-256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2018.06.038>.
- [36] Ramunni VP, Coelho T, Miranda PEV. Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel. *Materials Science and Engineering A*. 2006;435–436:504-514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.089>.
- [37] Herlach D, Kottler C, Wider T, Maier K. Hydrogen embrittlement of metals. *Physica B, Condensed Matter*. 2000;289–290:443-446. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00431-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00431-2).

- [38] Han YD, Wang RZ, Wang H, Xu LY. Hydrogen embrittlement sensitivity of X100 pipeline steel under different pre-strain. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(39):22380-22393. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.054>.
- [39] Ohaeri E, Eduok U, Szpunar J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(31):14584-14617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>.
- [40] Kim WK, Koh SU, Yang BY, Kim KY. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. *Corrosion Science*. 2008;50(12):3336-3342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.030>.
- [41] Pisarev AA. Hydrogen adsorption on the surface of metals. In: Gangloff RP, Somerday BP, editors. *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*. Oxford: Woodhead Publishing; 2012. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; Vol. 1; p. 3-26. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857095374.1.3>.
- [42] Al-Mansour M, Alfantazi AM, El-Boujdaini M. Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel. *Materials & Design*. 2009;30(10):4088-4094. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.05.025>.
- [43] Hoyos JJ, Masoumi M, Pereira VF, Tschiptschin AP, Paes MTP, Avila JA. Influence of hydrogen on the microstructure and fracture toughness of friction stir welded plates of API 5L X80 pipeline steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(41):23458-23471. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.210>.
- [44] Hardie D, Charles EA, Lopez AH. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels. *Corrosion Science*. 2006;48(12):4378-4385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.011>.
- [45] Zhou C, Ye B, Song Y, Cui T, Xu P, Zhang L. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(40):22547-22558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.239>.
- [46] Al-Mansour M, Alfantazi AM, El-Boujdaini M. Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel. *Materials & Design*. 2009;30(10):4088-4094. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.05.025>.
- [47] Oriani RA. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*. 1970;18(1):147-157. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7).
- [48] Lee JL, Lee JY. Hydrogen trapping in AISI 4340 steel. *Metal Science*. 1983;17(9):426-432. <http://dx.doi.org/10.1179/030634583790420619>.
- [49] Pound BG. The role of traps in determining the resistance to hydrogen embrittlement. In: Thompson AW, Moody NR, editors. *Hydrogen effects in materials*. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Society Society; 1996. p. 115-130
- [50] Moro I, Briottet L, Lemoine P, Andrieu E, Blanc C, Odemer G. Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80. *Materials Science and Engineering A*. 2010;527(27):7252-7260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.027>.
- [51] Oliveira SP, Miranda PEV. Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços. *Revista Matéria*. 2001;5(1):1-14. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000100002>.
- [52] Souza DEF, Martiniano GA, Franco SD. Fragilização por hidrogênio nos aços. In: *Anais do Simpósio do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica (POSMEC 2016)*; 2016; Uberlândia. Uberlândia: UFU; 2016.
- [53] Oriani RA. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. 1972;76(8):848-857.
- [54] Wang R. Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel. *Corrosion Science*. 2009;51(12):2803-2810. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.013>.
- [55] Song J, Curtin WA. A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals. *Acta Materialia*. 2011;59(4):1557-1569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.019>.
- [56] Song J, Curtin WA. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron. *Nature Materials*. 2013;12(2):145-151. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3479>. PMID:23142843.
- [57] Lam C, Zhou W. Statistical analyses of incidents on onshore gas transmission pipelines based on PHMSA database. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2016;145:29-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpvp.2016.06.003>.
- [58] Singh R. *Applied welding engineering: processes, codes, and standards*. Cambridge: Butterworth-Heinemann; 2020. Stresses, shrinkage, and distortion in weldments.
- [59] Sun Y, Frank Cheng Y. Frank cheng Y. Hydrogen-induced degradation of high-strength steel pipeline welds: a critical review. *Engineering Failure Analysis*. 2022;133:105985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105985>.
- [60] Interrante CG, Pressouyre GM. *Current solutions to hydrogen problems in steels*. Ohio: American Society for Metals; 1982.
- [61] Pereira AS, Buschinelli AJA, Niño CE, Kejelin NZ. Soldagem em operação de dutos de alta resistência e baixa espessura com ênfase nas trincas a frio. *Soldagem e Inspeção*. 2012;17(2):88-95. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-92242012000200002>.
- [62] Zhao W, Du T, Li X, Sun H, Li B, Yuan S. Effects of multiple welding thermal cycles on hydrogen permeation parameters of X80 steel. *Corrosion Science*. 2021;192:109797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109797>.

- [63] American Petroleum Institute. API 571: damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry. Washington: API; 2003.
- [64] Totten GE, Howes M, Inoue T. Handbook of residual stress and deformation of steel. Ohio: ASM international; 2002.
- [65] Shi X-B, Yan W, Wang W, Zhao L-Y, Shan Y-Y, Yang K. HIC and SSC behavior of high-strength pipeline steels. *Acta Metallurgica Sinica. English Letters*. 2015;28(7):799-808. <http://dx.doi.org/10.1007/s40195-015-0257-1>.
- [66] Ramírez E, Gonzalez-Rodriguez JG, Torres-Islas A, Serna S, Campillo B, Dominguez-Patino G, et al. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel. *Corrosion Science*. 2008;50(12):3534-3541. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.014>.
- [67] Liu M, Wang CH, Dai YC, Li X, Cao GH, Russell AM, et al. Effect of quenching and tempering process on sulfide stress cracking susceptibility in API-5CT-C110 casing steel. *Materials Science and Engineering A*. 2017;688:378-387. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.067>.
- [68] Choo WY, Lee JY. Thermal analysis of trapped hydrogen in AISI 4340 steel. *Metallurgical Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 1982;13(January):423-427.
- [69] American Petroleum Institute. NACE MR0175/ISO 15156-1:2015: Petroleum, petrochemical, and natural gas industries — Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production. Washington: API; 2015.
- [70] Omweg GM, Frankel GS, Bruce WA, Ramirez JE, Koch G. Performance of welded high-strength low-alloy steels in sour environments. *Corrosion*. 2003;59(7):640-653. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3277595>.
- [71] Han Y, Jing HY, Xu LY. Welding heat input effect on the hydrogen permeation in the X80 steel welded joints. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132(1):216-222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.036>.
- [72] 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>.
- [73] Peng XY, Cheng YF. A comparison of hydrogen permeation and the resulting corrosion enhancement of X65 and X80 pipeline steels. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014;53(1):107-111. <http://dx.doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000109>.
- [74] Shekari E, Shishesaz Mr, Rashed Gh, Farzam M, Khayer E. Failure investigation of hydrogen blistering on low-strength carbon steel. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 2013;2(2):65-76.
- [75] Moon J, Park C, Kim SJ. Influence of Ti addition on the hydrogen induced cracking of API 5L X70 hot-rolled pipeline steel in acid sour media. *Metals and Materials International*. 2012;18(4):613-617. <http://dx.doi.org/10.1007/s12540-012-4007-x>.
- [76] Ren XC, Zhou QJ, Shan GB, Chu WY, Li JX, Su YJ, et al. A nucleation mechanism of hydrogen blister in metals and alloys. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2007;39(1):87-97. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-007-9391-3>.
- [77] Hu J, Liu F, Duan Q, Cheng G, Zhang Z. Failure analysis based on J-integral values: a case study of hydrogen blistering defect. *Engineering Failure Analysis*. 2011;18(3):924-932. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.11.006>.
- [78] American Petroleum Institute. Avoiding environmental cracking in amine units. Washington: API; 2008.
- [79] Saleh AA, Hejazi D, Gazder AA, Dunne DP, Pereloma EV. Investigation of the effect of electrolytic hydrogen charging of X70 steel: II. Microstructural and crystallographic analyses of the formation of hydrogen induced cracks and blisters. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(28):12424-12435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.235>.
- [80] Gray JM. Quantitative measurements of segregation during concasting: correlations with field welding and macro etch results. In: *International Technology Conference Azov Stal 2000 - Rolled Steel Plates for Large Diameter Oil and Gas Pipelines and Critical Structural Applications*. Mariupol; 2002.
- [81] Su L, Li H, Lu C, Li J, Simpson I, Barbaro F, et al. Automatic measurement of centreline segregation in continuously cast line pipe steel slabs. In: *Energy Materials 2014; China; 2014 nov 4-6*. Switzerland: Elsevier; 2016. p. 575-581.
- [82] 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>.
- [83] Wang B, Liu X, Wang G. Inclusion characteristics and acicular ferrite nucleation in ti-containing weld metals of X80 pipeline steel. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*. 2018;49(6):2124-2138. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-018-4570-y>.
- [84] Huang F, Liu J, Deng ZJ, Cheng JH, Lu ZH, Li XG. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. *Materials Science and Engineering A*. 2010;527(26):6997-7001. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.022>.
- [85] Gan L, Huang F, Zhao X, Liu J, Cheng YF. Hydrogen trapping and hydrogen induced cracking of welded X100 pipeline steel in H<sub>2</sub>S environments. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(4):2293-2306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.155>.
- [86] Djukic MB, Bakic GM, Sijacki Zeravcic V, Sedmak A, Rajicic B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: localized plasticity and decohesion. *Engineering Fracture Mechanics*. 2019;216(May):106528. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528>.

- [87] Escoe AK. Fitness-for-service topics of local thin areas, plain dents, dents-gouges, and cracks for piping. *Piping and Pipelines Assessment Guide*. 2006;3:100-200.
- [88] Pargeter RJ. Susceptibility to SOHIC for linepipe and pressure vessel steels-review of current knowledge. In: *Corrosion 2007*. Nashville: OnePetro; 2007.
- [89] Cayard MS, Kane RD, Horvath RJ. SOHIC resistance of C-Mn plate steels used in refinery service. In: *Corrosion 2002*. Denver: OnePetro; 2002.
- [90] American Welding Society. *AWS A3.0M/A3.0:2010: standard welding terms and definitions*. 12th ed. Washington: AWS, 2010.
- [91] Cindra Fonseca MP. Evolução do estado de tensões residuais em juntas soldadas de tubulação durante ciclos de fadiga [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2000.
- [92] Sant'Anna AMS. Comportamento mecânico, tensões residuais e caracterização microestrutural de juntas soldadas pelo processo ERW de aço API 5L X65 [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense; 2016.
- [93] Mishchenko A, Scotti A. Tensões residuais em soldagem a arco: uma visão holística. *Soldagem e Inspeção*. 2018;23(1):93-112. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/si2301.10>.
- [94] Campos MF, Machado R, Hirsch T. Tensões residuais em aços avaliadas por difração de raios-X: diferença entre micro e macro tensões residuais. In: Padilha AF, Lima NB, editors. *III Workshop sobre Textura e Relações de Orientação*. São Paulo: IPT; 2006.
- [95] Soares ACC. Avaliação dos efeitos da plasticidade na medição de tensões residuais pela técnica do furo cego [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: PUC; 2003.
- [96] Nitschke-Pagel T, Wohlfahrt H. Residual stresses in welded joints: sources and consequences. *Materials Science Forum*. 2002;404-407:215-226. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.404-407.215>.
- [97] Pamnani R, Sharma GK, Mahadevan S, Jayakumar T, Vasudevan M, Rao BPC. Residual stress studies on arc welding joints of naval steel (DMR-249A). *Journal of Manufacturing Processes*. 2015;20:104-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2015.09.004>.
- [98] Messler RW Jr. *Principles of welding: processes, physics, chemistry, and metallurgy*. London: Wiley; 1999. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527617487>.
- [99] Almeida DFF. Determinação das tensões residuais e deformações resultantes do processo de soldadura TIG através do método dos elementos finitos [dissertação de mestrado]. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa; 2012.
- [100] Mirzaee-Sisan A, Wu G. Residual stress in pipeline girth welds: a review of recent data and modelling. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2019;169:142-152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpvp.2018.12.004>.
- [101] James MN. Residual stress influences on structural reliability. *Engineering Failure Analysis*. 2011;18(8):1909-1920. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.06.005>.
- [102] Zhu Y, Li L, Wang C. Effects of tensile stresses on the oscillatory electrodisolution of X70 carbon steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*. 2015;94:445-451. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.023>.
- [103] Mouanga M, Berçot P, Takadoun J. Effect of residual stresses on hydrogen permeation in iron. *Corrosion Science*. 2010;52(6):2010-2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.045>.
- [104] Hojo T, Akiyama E, Saitoh H, Shiro A, Yasuda R, Shobu T, et al. Effects of residual stress and plastic strain on hydrogen embrittlement of a stretch-formed TRIP-aided martensitic steel sheet. *Corrosion Science*. 2020;177(July):108957.
- [105] Takakuwa O, Nishikawa M, Soyama H. Numerical simulation of the effects of residual stress on the concentration of hydrogen around a crack tip. *Surface and Coatings Technology*. 2012;206(11):2892-2898. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.018>.
- [106] Niwa M, Shikama T, Yonezu A. Mechanism of hydrogen embrittlement cracking produced by residual stress from indentation impression. *Materials Science and Engineering A*. 2015;624:52-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.008>.
- [107] Mirzaei B, Itoh G, Khodabandeh A. Effect of gas tungsten arc welding condition on hydrogen absorption in a duplex stainless steel. *Materials Science Forum*. 2018;941:536-541. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.536>.
- [108] Pressouyre GM. Trap theory of Hydrogen embrittlement. *Acta Metallurgica*. 1980;28(7):895-911. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90106-6](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(80)90106-6).
- [109] Zhao Y, Lee D-H, Kim W-J, Seok M-Y, Kim J-Y, Han HN, et al. Influence of pre-strain on the gaseous hydrogen embrittlement resistance of a high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2018;718:43-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.107>.
- [110] Silverstein R, Eliezer D. Effects of residual stresses on hydrogen trapping in duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering A*. 2017;684:64-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.041>.
- [111] Sho T, Tetsuya U, Aoba K, Takanori M, Toshihiko S. Mechanism study of the residual stress evaluation of low-carbon steels using the eddy current magnetic signature method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021;538:168268.