



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

Avaliação de HIC e SSC em aços de alta resistência mecânica
usados em armadura de tração de dutos flexíveis em meios com
baixa concentração de H₂S

Pedro Victor Gomes da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Metalúrgica da
Escola Politécnica, Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título
de Engenheiro.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Merlin Cristina Elaine Bandeira

Rio de Janeiro

Março de 2019

Avaliação de HIC e SSC em aços de alta resistência mecânica usados em armadura de tração de dutos flexíveis em meios com baixa concentração de H₂S

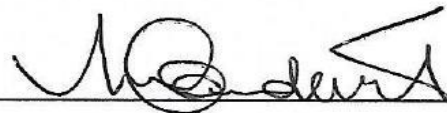
Pedro Victor Gomes da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:




Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.



Merlin Cristina Elaine Bandeira, D.Sc.



Prof. Cesar Giron Camerini, D.Sc.



Eng.º Fabricio Pinheiro dos Santos, M.Sc.

RIO DE JANEIRO/ RJ – BRASIL

MARÇO de 2019

Gomes da Silva, Pedro Victor

Avaliação de HIC e SSC em aços de alta resistência mecânica usados em armadura de tração de dutos flexíveis em meios com baixa concentração de H₂S/

Pedro Victor Gomes da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/

Escola Politécnica, 2019.

X, 62 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Merlin Cristina Elaine Bandeira

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 57-60.

1. Avaliação de HIC e SSC 2.Dutos Flexíveis. 3. Fragilização por Hidrogênio. 4.Ensaio de flexão em 4 pontos. 5.Corrosão. I. Rosa Mattos, Oscar *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por ter me dado forças para chegar até aqui, sem Ele certamente não seria possível terminar a minha tão sonhada graduação.

Aos meus pais por terem sido minha base desde sempre, me apoiando e me ajudando nos momentos em que mais precisei, sou grato por ter sido criado em uma família que nunca faltou amor, carinho e respeito. Dedico a vocês essa conquista!

À minha família, em especial às minhas avós Alaíde e Marina por me ajudarem a continuar batalhando em busca do meu sonho durante esses anos de faculdade.

Aos meus amigos, que me garantiram boas risadas e momentos de descontração e que foram como irmãos para mim, me ajudando a esquecer um pouco os problemas da vida e as minhas preocupações da faculdade, seja através de conselhos ou de brincadeiras. Agradeço em especial ao João Filipe, meu melhor amigo, que conheço desde quando nasci, nossa amizade sempre foi sincera e com certeza será sempre assim.

Aos meus amigos de intercâmbio, que certamente foram uma família para mim durante um ano e que compartilharam comigo momentos mágicos, que ficarão pra sempre guardados no meu coração.

Aos meus amigos da METALMAT, que fizeram dessa graduação um tempo de aprendizado e companheirismo.

Agradeço à minha orientadora Merlin Bandeira por toda a paciência e dedicação durante o meu projeto de graduação. Agradeço pelas conversas sobre a vida profissional e pessoal que tivemos durante uma reunião ou outra, seu conhecimento e paixão pela ciência me inspiram e me impulsionam para sempre dar o meu melhor na minha vida profissional.

Agradeço ao meu orientador Oscar Rosa Mattos, por permitir realizar meu trabalho de conclusão em seu laboratório.

Agradeço aos meus companheiros do LNDC que me ajudaram a chegar até aqui, em especial (em ordem alfabética): André, Breno, Bryan, Cleison, Didi, Emannuel, Felipe, Flávio, Júlio, Kioshy, Pâmela e Rogaciano.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Avaliação de HIC e SSC em aços de alta resistência mecânica usados em armadura de tração de dutos flexíveis em meios com baixa concentração de H₂S.

Pedro Victor Gomes da Silva

Março/2019

Orientadores: Oscar Rosa Mattos e Merlin Cristina Elaine Bandeira

Curso: Engenharia Metalúrgica

Com o desenvolvimento da área *offshore* na extração de petróleo, os dutos flexíveis tornaram-se uma alternativa na extração e transporte de petróleo e seus derivados, graças à sua facilidade de manuseio e instalação quando comparado com os dutos convencionais. Sua estrutura é dividida em camadas, sendo algumas delas (armadura de tração e pressão) fabricadas de aço de alto carbono, o que garante à tubulação alta resistência mecânica. No entanto, os aços de alto carbono possuem baixa tenacidade, o que pode acarretar na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio quando expostos a ambientes que contenham H₂S. No presente trabalho foi avaliada a susceptibilidade ao HIC (Hydrogen Induced Cracking) e ao SSC (Sulfide Stress Cracking) em 4 aços diferentes, usados como arames de tração na produção dos dutos flexíveis. Para isso, foram realizados ensaios de flexão em 4 pontos, onde os arames foram tensionados até o limite de escoamento e colocados em solução salina com uma mistura de CO₂ com baixa concentração de H₂S. Além disso, foram realizados ensaios de perda de massa. Após o término do ensaio os corpos de prova foram analisados a fim de determinar se houve fratura ou presença de trincas internas ao longo do corpo de prova. Os resultados apontaram para um indício de susceptibilidade ao HIC em 2 dos arames ensaiados, porém não houve presença de trincas do tipo SSC em nenhum dos casos. Os resultados mostraram que há uma forte relação entre o processo de fabricação dos arames e a susceptibilidade ao HIC.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão, dutos flexíveis, indústria do petróleo.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for degree of Engineer.

Evaluation of HIC and SSC in high strength steels used in tensile armour of flexible pipes in environments with low concentration of H₂S.

Pedro Victor Gomes da Silva

March/2019

Advisors: Oscar Rosa Mattos and Merlin Cristina Elaine Bandeira

Course: Metallurgical Engineering

With the development of the offshore area for oil extraction, flexible pipes have become an alternative in the extraction and transport of oil and its derivatives, thanks to its ease of handling and installation when compared to rigid pipes. Its structure is divided into layers, some of them (tensile and pressure armour) made of high carbon steel, which guarantees the pipe high mechanical resistance. However, high carbon steels have low toughness, which can lead to the susceptibility to hydrogen embrittlement when exposed to environments with H₂S concentration. In the present work the susceptibility to HIC (Hydrogen Induced Cracking) and SSC (Sulfide Stress Cracking) in 4 different steels, used as tensile wires in the production of flexible pipes, was evaluated. For this, 4-point bending tests were done, where the wires were stressed until the yield point and placed in saline solution with a mixture of CO₂ with low concentration of H₂S. In addition, mass loss tests were performed. After the end of the test, the specimens were analyzed in order to determine if there was a fracture or presence of internal cracks along the test piece. The results pointed to an indication of susceptibility to HIC in 2 of the tested wires, but no SSC cracks were present in any of the cases. The results showed that there is a strong relationship between the wire manufacturing process and the susceptibility to HIC.

Keywords: corrosion, carbon steel, hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking, flexible pipes, oil industry.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica	3
2.1.	Estrutura do duto flexível	3
2.2.	Aço carbono	4
2.2.1.	Aspectos gerais	4
2.2.2.	Classificação dos aços	6
2.2.3.	Efeito dos elementos de liga sobre os aços	8
2.2.4.	Trefilação a frio dos arames	9
2.3.	Corrosão	10
2.3.1.	Aspectos gerais	10
2.3.2.	Corrosão sob tensão	15
2.3.3.	Corrosão em meios contendo CO ₂ /H ₂ S	18
2.4.	Métodos de ensaio para avaliar CST	24
2.5.	Exemplos de falhas em dutos flexíveis	26
3.	Objetivos	30
4.	Materiais e Métodos	31
4.1.	Material utilizado	31
4.2.	Preparação dos corpos de prova	31
4.3.	Aplicação de carga no ensaio de flexão em 4 pontos	36
4.4.	Montagem e condições de ensaio	36
4.5.	Análise pós-ensaio	39
5.	Resultados	40
6.	Conclusões	55
7.	Sugestões para trabalhos futuros	57
8.	Referências Bibliográficas	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Composição geral de um duto flexível [9]	3
Figura 2 Diagrama de equilíbrio do ferro-carbono - adaptado [11]	5
Figura 3 Influência dos elementos de liga na dureza do aço ferrítico [10]	8
Figura 4 Exemplo de microestrutura perlítica [13]	10
Figura 5 Exemplo de corrosão em uma tubulação	10
Figura 6 Classificação da corrosão quanto a sua morfologia [15]	12
Figura 7 Exemplo de corrosão puntiforme em um aço AISI 304 [18]	14
Figura 8 Exemplo de corrosão uniforme	14
Figura 9 Condições necessárias para que ocorra CST [20]	15
Figura 10 Tipos de trincas formadas por CST: (a) intergranular, (b) transgranular, (c) trincas mistas [23].	16
Figura 11 Principais causas de vazamentos de petróleo [29]	20
Figura 12 Representação do mecanismo de fragilização por HIC [39]	23
Figura 13 Representação do mecanismo de fragilização por SSC - adaptado [40]	23
Figura 14 Morfologia das trincas formadas pelos mecanismos de fragilização por hidrogênio – adaptado [44]	24
Figura 15 Exemplos de corpos de prova utilizados em ensaios do tipo deformação constante (a) em forma de U (b,c) em forma de C (d) por tração [23].	26
Figura 16 (a) Colapso hidrostático [48]; (b) Defeito do tipo "gaiola de passarinho" [49]; (c) Corrosão generalizada da estrutura metálica [50]	28
Figura 17 (a) Vista externa e (b) interna de outro colapso hidrostático [49]	29
Figura 18 Rompimento dos arames da amadura de tração na região do conector [51]	29
Figura 19 Configuração esperada após desencapar os fios	33
Figura 20 Corpo de prova com extensômetro soldado	33
Figura 21 Portal utilizado para a aquisição de dados do extensômetro	34
Figura 22 Posicionamento do corpo de prova na garra de flexão	34
Figura 23 Programa utilizado na aplicação de carga no corpo de prova do AÇO 1	35
Figura 24 Diagrama de momento fletor representativo de um ensaio de flexão em 4 pontos [52]	36
Figura 25 Garras posicionadas dentro da cuba para o ensaio 1	37
Figura 26 Montagem das garras e dos corpos de prova para perda de massa no ensaio 2	37
Figura 27 Cubas utilizadas durante a transferência de solução	38
Figura 28 Arames após-ensaio (a) AÇO 1; (b) AÇO 2	42

Figura 29 Arames após-ensaio (a) AÇO 3; (b) AÇO 4 _____	42
Figura 30 Imagens do estereoscópio (a) AÇO 1; (b) AÇO 2 _____	43
Figura 31 Imagens do estereoscópio (a) AÇO 3; (b) AÇO 4 _____	43
Figura 32 Imagem obtida em estereoscópio do AÇO 4 exposto somente ao ar _____	44
Figura 33 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 1 _____	44
Figura 34 Mosaico do corte longitudinal do AÇO 1 _____	45
Figura 35 Mosaico do corte transversal do AÇO 1 _____	45
Figura 36 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 2 _____	45
Figura 37 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 3 _____	46
Figura 38 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 4 _____	46
Figura 39 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 4 exposto somente ao ar _____	46
Figura 40 Trinca encontrada na borda do AÇO 4 exposto ao H ₂ S/CO ₂ _____	49
Figura 41 Trinca encontrada na borda do AÇO 4, maior aumento, exposto ao H ₂ S/CO ₂ _____	50
Figura 42 Linha de segregação observada na região central do AÇO 4 _____	50
Figura 43 Trinca encontrada na borda do AÇO 3 _____	51
Figura 44 Imagem obtida no estereoscópio das linhas em formas de “X” encontradas no AÇO 4 _____	51
Figura 45 AÇO 4 exposto somente ao ar com a marcação _____	52
Figura 46 AÇO 4 exposto somente ao ar – legendado _____	53
Figura 47 AÇO 4 exposto a H₂S/CO₂ com a marcação _____	53
Figura 48 AÇO 4 exposto a H₂S/CO₂ com a marcação - legendado _____	53
Figura 49 Resultados obtidos nos ensaios de microdureza VICKERS para o aço exposto somente ao ar (AÇO 4*) e o aço exposto ao H ₂ S/CO ₂ (AÇO 4). _____	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Carga necessária para cada arame _____	35
Tabela 2 Condições de ensaio _____	38
Tabela 3 Composição química dos aços estudados _____	40
Tabela 4 Valores obtidos no ensaio de dureza _____	40
Tabela 5 Resultados obtidos nos ensaios de tração _____	41
Tabela 6 Resultados dos ensaios de perda de massa _____	47
Tabela 7 Condições do Ensaio 1 _____	48
Tabela 8 Condições do Ensaio 2 _____	48
Tabela 9 Resumo dos ensaios de flexão em 4 pontos _____	49
Tabela 10 Resultados dos ensaios de Microdureza Vickers _____	52

1. Introdução

O petróleo é a principal fonte de energia mundial e também uma das principais bases da economia brasileira.

O surgimento da indústria de exploração de petróleo e gás começou em aproximadamente 1859 [1] nos Estados Unidos e desde então vem sofrendo constante desenvolvimento na área, graças a um forte avanço na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, tornando possível a exploração petrolífera em regiões antes jamais exploradas devido a fatores naturais como altas temperaturas, alta pressão, meios com altos teores de cloreto e presença de CO₂ e H₂S.

Diferente dos Estados Unidos, a maioria das reservas petrolíferas do Brasil está no mar. Isso fez com que o país investisse em um sistema de inovação tecnológica na exploração do petróleo em reservas marítimas, conhecido como *offshore*. A criação do Programa de Capacitação Tecnológica em Águas Profundas – PROCAP em 1986 pela Petrobrás, foi essencial para o desenvolvimento dessas pesquisas e conseqüentemente, para o avanço tecnológico da área [2].

No Brasil, o uso de dutos flexíveis (*flexible pipes*) para o transporte de fluídos na exploração de petróleo *offshore* tem sido considerado uma alternativa viável. Atualmente, aproximadamente 80% do petróleo e gás extraído no Brasil é transportado por esses dutos visto que os rígidos exigem um maior planejamento na instalação [3].

Entretanto, a ocorrência de falhas ou danos sofridos nos dutos flexíveis durante sua instalação ou operação pode acarretar em sérios prejuízos financeiros devido ao custo para realizar a troca e reparo da tubulação além da pausa da produção necessária para corrigir o problema [3]. Além disso, podem ocorrer conseqüências ambientais graves na região contaminada pelo óleo vazado como por exemplo, a morte de espécies marinhas, o que tem causado grande alarde e repercussão mundial.

O aço carbono é o material mais utilizado na produção de dutos rígidos e flexíveis, entre outras partes destinadas à exploração de petróleo, graças ao seu baixo custo, e suas ótimas propriedades mecânicas, garantindo assim um bom custo-benefício.

No entanto, devido a sua baixa resistência à corrosão, sua aplicação em regiões mais severas, como na camada pré-sal, exige um rígido controle e inspeção de corrosão, afim de haver uma melhor seleção do material necessário para aquelas condições.

Os dutos flexíveis utilizados possuem em sua composição camadas de arames de aço carbono de alta resistência mecânica de modo a garantir que a tubulação resista aos esforços mecânicos. Esse tipo de aço apresenta alta resistência mecânica e dureza, porém sua baixa ductilidade e tenacidade diminuem sua resistência à fragilização por hidrogênio e, portanto, à corrosão sob tensão por sulfeto, o que pode acarretar na falha da estrutura.

Afim de especificar corretamente os limites de aplicação e assim evitar que mais acidentes ocorram, diversas pesquisas têm sido realizadas para entender a influência de fatores que levam à falha dos dutos flexíveis devido a corrosão sob tensão por sulfeto, como a presença de H_2S e CO_2 [4,5].

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é avaliar a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio e corrosão sob tensão por sulfeto em aços de elevada resistência mecânica utilizados na armadura de tração dos dutos flexíveis quando submetidos a ambientes contendo H_2S e CO_2 .

Para isso, serão realizados ensaios de corrosão sob tensão através de testes de flexão em quatro pontos em ambientes que simulem condições agressivas de pH, temperatura e pressão parcial de CO_2 e H_2S . Os ensaios serão baseados nas normas ASTM G39 [6], NACE TM 0316 [7] e ISO7539-2 [8].

No total, serão avaliados 4 aços de elevada resistência mecânica de diferentes fabricantes utilizados em diferentes projetos. Após os ensaios, as amostras passarão por análise metalográfica afim de determinar a presença de trincas internas causadas pela presença de hidrogênio, além de avaliar a microestrutura das referidas amostras.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Estrutura do duto flexível

Devido às suas características, os dutos flexíveis são empregados na exploração offshore de petróleo e gás, visto que sua utilização apresenta um ótimo custo-benefício e sua instalação é feita de maneira rápida, tornando-se, portanto, bastante vantajoso em diversas configurações submarinas [9].

A construção desses dutos geralmente é feita sobre uma determinada especificação que varia de acordo com alguns parâmetros, como temperatura, pressão e carregamento aplicado. Como as condições de campo são diferentes para cada local de produção, os dutos flexíveis precisam ser otimizados de acordo com as suas respectivas necessidades.

Para garantir sua estrutura flexível, o duto é constituído de diversas camadas, cada uma exercendo uma função específica. A Figura 1 a seguir mostra como são distribuídas as camadas que compõe o duto flexível.



Figura 1 Composição geral de um duto flexível [9]

Apesar de haver a necessidade da construção de dutos flexíveis com especificações diferentes para cada condição aplicada, sua composição possui uma configuração geral, como a apresentada na Figura 1, que pode ser dividida nas seguintes camadas [9]:

- **Carcaça (Carcass)**

Fabricada de aço inox, a carcaça é uma camada intertravada cuja função principal é resistir à pressão hidrostática e à compressão radial durante sua instalação. Além

disso, a carcaça previne que haja o colapso da barreira de proteção interna (*Inner liner*) e garante uma proteção mecânica dessa camada.

- **Barreira de proteção interna (*Inner liner*)**

Essa camada é feita de material polimérico, geralmente nylon ou PVDF e tem como função garantir que os fluidos internos presentes no interior do duto não passem para as camadas mais externas da tubulação.

- **Armadura de pressão (*Pressure armour*)**

Fabricada geralmente em aço carbono, a armadura de pressão garante resistência a pressão interna e a carregamentos compressivos radiais.

- **Armadura de tração (*Tensile armour*)**

Também fabricada em aço carbono, a armadura de tração garante resistência a carregamentos axiais, a pressão interna e torção.

- **Barreira de proteção externa (*Outer sheath*)**

A barreira de proteção externa é feita de polímero, geralmente nylon ou polietileno, e tem como objetivo principal proteger as camadas mais internas da tubulação de agentes externos, como abrasão e corrosão.

Para garantir o bom desempenho do duto flexível e de cada camada da tubulação, é necessário que os materiais sejam selecionados de modo que haja sempre compatibilidade entre o ambiente em que cada um deles será exposto, seja por influência da temperatura, pressão, composição salina do mar, pH ou tipo de fluido a ser transportado.

2.2. Aço carbono

2.2.1. Aspectos gerais

O aço carbono, material utilizado na fabricação dos arames estruturais dos dutos flexíveis, é uma liga que tem como principais elementos constituintes o ferro e o carbono, tendo outros elementos secundários presentes em sua composição química devido aos processos de fabricação ou para garantir melhores propriedades para a liga de acordo com a sua aplicação.

A faixa de composição do carbono na liga está entre 0,008%, correspondendo a quantidade máxima de carbono solubilizada no ferro a temperatura ambiente, e 2,11%,

que corresponde a máxima solubilidade do carbono no ferro, na qual ocorre por volta de 1148 ° C. No entanto, essa quantidade máxima pode variar de acordo com a presença ou não de elementos residuais ou elementos de liga [10].

A Figura 2 representa o diagrama de equilíbrio da liga binária ferro-carbono [11]. Esse diagrama é extremamente importante para o estudo das ligas de aço carbono e por sua vez, muito importante para o entendimento da influência do carbono sobre a liga no que tange à microestrutura resultante do aço.

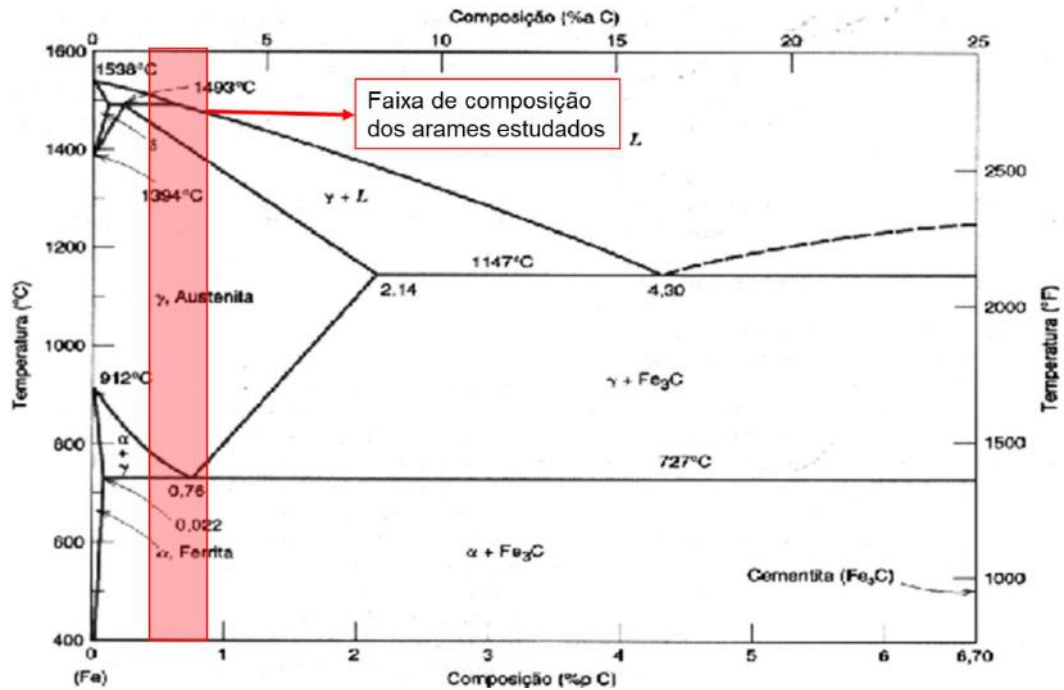


Figura 2 Diagrama de equilíbrio do ferro-carbono - adaptado [11]

Os elementos de liga adicionadas ao aço exercem grande influência sobre o diagrama ferro-carbono e conseqüentemente sobre a microestrutura resultante. Alguns elementos são denominados elementos estabilizadores da fase austenita, como o Carbono, Manganês, Níquel e Cobalto. Esses elementos de liga deslocam o campo austenítico de modo que ocorra um aumento na faixa de temperatura em que a austenita é estável. Já os elementos estabilizadores da fase ferrítica fazem o inverso, esses elementos reduzem a faixa de temperatura na qual a austenita é estável até torná-la inexistente, são exemplos desse grupo o Silício, Cromo, Vanádio, Titânio e Molibdênio.

Esse efeito sobre a estabilidade das fases austenítica e ferrítica, tem como resultado principal a influência nas propriedades finais do aço bem como sua microestrutura resultante, como por exemplo o Carbono, elemento austenitizante que ao adicionado na liga confere ao aço aumento da resistência mecânica e dureza, no entanto, pode reduzir também a ductilidade e tenacidade da estrutura. Essa perda de tenacidade faz com que

o aço tenha uma menor resistência à fragilização por hidrogênio, aumentando assim a chance de ocorrer a formação de trincas e até mesma a fratura do material. A influência dos elementos de liga sobre as propriedades mecânicas do aço será discutida melhor na seção 2.2.3.

2.2.2. Classificação dos aços

O aço pode ser definido como uma liga ferro-carbono que tenha entre 0,008% e 2,11% de carbono, além dos elementos residuais provenientes do processo de fabricação do aço [10].

Os aços podem ser classificados baseado em sua composição química e sua estrutura. De acordo com a composição química podemos ter as seguintes classificações [10]:

- **Aços-carbono**

São os aços no qual o carbono e os elementos residuais como: silício, enxofre, fósforo e manganês, estão com teores considerados normais. O aço-carbono pode ser classificado quanto a sua quantidade de carbono em: aço de baixo carbono (possuem no máximo 0,3% de Carbono), aço médio carbono (possuem de 0,3% a 0,6% de Carbono) e aço de alto carbono (possuem entre 0,6% e 1,0% de Carbono).

No trabalho presente, todos os aços utilizados são aços de alto carbono. Esses aços possuem alta resistência mecânica e dureza, porém menor ductilidade, quando comparados com os aços de baixo e médio carbono. Esses aços não apresentam boa soldabilidade pois possuem maior probabilidade de trinca à frio, devido a sua baixa tenacidade.

- **Aços-liga de baixo teor em liga**

Esses aços possuem um teor de liga acima do normal ou então possuem novos elementos de liga até um teor limite (entre 3,0% e 3,5%). No entanto, essa quantidade de elementos de liga ainda não é suficiente para modificar demasiadamente a estrutura do aço nem o tratamento térmico em que ele deve ser sujeitado.

- **Aços-liga de alto teor em liga**

Nesse caso, o teor total dos elementos de liga é de pelo menos 10%. Com isso, a estrutura do aço obtida pode ser fortemente alterada, bem como os tratamentos

térmicos necessários, exigindo assim mais de uma operação durante a produção da liga.

- **Aços-liga de médio teor em liga**

São os aços que possuem um teor de elementos de liga entre os dois tipos de aços anteriores.

Quando classificamos os aços conforme a sua microestrutura teremos as seguintes possibilidades [10]:

- **Perlíticos**

Os aços perlíticos possuem nenhum ou pouquíssimos elementos de liga, até no máximo 5%. Suas propriedades mecânicas podem ser aumentadas através de tratamentos térmicos, estes que serão influenciados pelo teor de carbono e de elementos de liga presentes no aço.

- **Martensíticos**

São aços que apresentam teores de elemento de liga acima de 5%. Como consequência, os martensíticos possuem altíssima dureza, baixa ductilidade e usinabilidade.

- **Austeníticos**

São os aços com elevados teores de elementos austenitizantes como o Ni, Mn ou Co. Isso faz com que o aço apresente estrutura austenítica mesmo em temperatura ambiente.

- **Ferríticos**

Apresentam altos teores de elementos de liga como W, Cr ou Si, porém possuem baixo teor de carbono. No seu estado recozido, os aços ferríticos possuem uma estrutura ferrítica com uma pequena quantidade de cementita.

- **Carbídicos**

Os aços carbídicos possuem alto teor de carbono e de elementos de liga formadores de carbetos como Cr, W, Ti, Mn, Nb e Zr. Devido a isso, esses aços possuem em sua estrutura carbonetos dispersos na matriz.

- **Duplex**

O aço duplex é resultado da combinação de duas microestruturas: ferrítica e austenítica. Os aços duplex são aços inoxidáveis e possuem excelente resistência à corrosão graças à sua habilidade em se manter passivado em ambientes severos. Além disso, sua refinada microestrutura austenítica-ferrítica garante ao aço elevada resistência mecânica superior, inclusive, aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

2.2.3. Efeito dos elementos de liga sobre os aços

De forma geral adiciona-se elementos de liga no aço-carbono quando se deseja obter algumas das seguintes propriedades: aumento da resistência mecânica e dureza; atribuir resistência à corrosão; aumentar resistência a elevadas temperaturas; aumento da resistência ao desgaste; melhorar as propriedades magnéticas e elétricas, entre outros [10].

A Figura 3 mostra a relação entre o aumento da dureza e o aumento do teor dos elementos de liga nos aços ferríticos antes mesmo de qualquer tratamento térmico ter sido realizado.

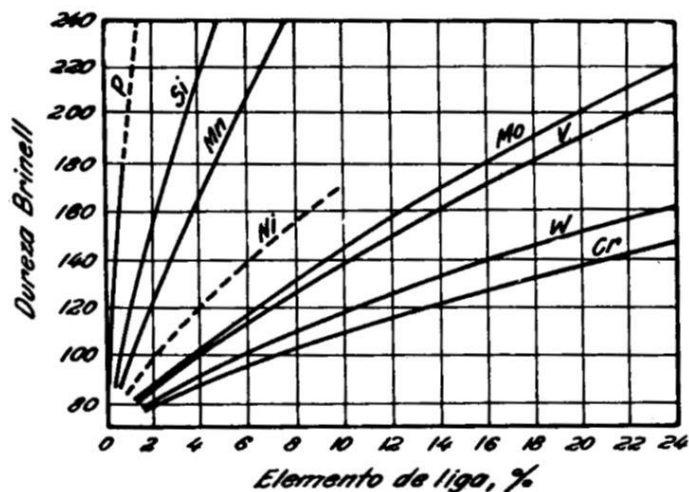


Figura 3 Influência dos elementos de liga na dureza do aço ferrítico [10]

A adição de elementos de liga promove um aumento da dureza e da resistência mecânica do aço [10] e é um dos mecanismos de endurecimento, conhecido como endurecimento por solução sólida. Os átomos de soluto adicionados ao aço deformam a rede cristalina dificultando assim a movimentação das discordâncias presentes na matriz, fazendo com que ocorra o aumento da resistência mecânica e da dureza do aço. Esses átomos de soluto podem ocupar algum interstício da rede, sendo chamados de

átomos de soluto intersticiais como podem ocupar alguma lacuna presente, sendo chamados por sua vez de átomos de soluto substitucionais.

Além disso a adição de certos elementos de liga pode ainda levar a um outro mecanismo de endurecimento, o endurecimento por precipitação. Esses elementos de liga também conhecidos como elementos microligantes formam partículas de segunda fase, que por sua vez se dispersam na matriz e tem como função principal dificultar o deslocamento das discordâncias. Por exemplo, a adição de Nióbio, Titânio, Cromo ou Vanádio podem levar a formação de carbetos, que ao se precipitarem na matriz da liga, irão promover aumento da resistência mecânica, da dureza e até mesmo da tenacidade da liga.

2.2.4. Trefilação a frio dos arames

Como dito anteriormente, o aço de alto carbono é utilizado na fabricação de arames de tração e pressão graças às suas excelentes propriedades mecânicas e seu baixo custo.

Os arames são fabricados através de passes consecutivos de laminação e trefilação a frio de modo a reduzir a área do aço até as dimensões específicas e conseqüentemente melhorar a resistência mecânica e dureza do aço através de um mecanismo de endurecimento chamado endurecimento por refino de grão.

A microestrutura resultante do processo de fabricação dos arames é na maioria dos casos perlítica ou martensítica. Nesse trabalho, os 4 aços possuem o constituinte perlítico em sua microestrutura final. Os aços conhecidos como hipoeutetóides, quando resfriados da fase líquida até a temperatura ambiente formam uma microestrutura dividida em: ferrítica e perlítica (composta por uma combinação de camadas de ferrita e cementita alternando entre si numa estrutura lamelar). Nesse caso, a trefilação a frio dos arames garante uma estrutura lamelar perlítica fina ao final do processo, devido a redução do espaço interlamelar no qual o grão é alongado na direção da trefilação e contraído na direção perpendicular, gerando assim uma microestrutura anisotrópica [12]. A figura 4 mostra a microestrutura de um aço com o constituinte perlita.



Figura 4 Exemplo de microestrutura perlítica [13]

2.3. Corrosão

2.3.1. Aspectos gerais

A corrosão é um processo, na maioria das vezes espontâneo, que pode ser definido como a deterioração do material devido à alguma reação com o ambiente [14], que pode ser por uma ação química ou alguma ação eletroquímica do meio ligada ou não a um esforço mecânico [15].

A Figura 5 mostra o processo de corrosão em uma tubulação, caso bastante recorrente nas indústrias petrolíferas durante o transporte de fluidos.



Figura 5 Exemplo de corrosão em uma tubulação

Este mecanismo de dano do material, causada por reações físico-químicas entre o material e o meio, faz com que ocorram mudanças deletérias no metal, como alterações na sua composição química e na sua estrutura, levando à sua fragilização e, conseqüentemente, à sua inutilização [15]. Isso diminui a sua durabilidade e, portanto, seu tempo de vida, fazendo com que o seu comportamento esperado em uma determinada aplicação seja insatisfatório.

A corrosão pode acontecer sobre inúmeras formas e, portanto, sua classificação é de extrema importância para um maior entendimento do processo. Sendo assim, podemos caracterizar o tipo de corrosão de acordo com [15]:

- **Morfologia**

Uniforme, por pite, filiforme, dezincificação, alveolar, transgranular, intergranular, por esfoliação, em torno do cordão de solda, empolamento pelo hidrogênio, grafítica e por placas.

- **Mecanismo**

Galvânica, por aeração diferencial, eletrolítica, empolamento ou fragilização por hidrogênio, associada a solicitações mecânicas, seletiva e em torno do cordão de solda.

- **Fatores mecânicos**

Sob fadiga, associada à erosão, por atrito e sob tensão.

- **Meio corrosivo**

Pelo solo, por microrganismos, atmosférica, por sais fundidos, pela água do mar, e demais fluidos em contato com o material.

- **Localização do ataque**

Puntiforme, uniforme, transgranular, intergranular, etc.

A análise e a caracterização da corrosão quanto a sua morfologia é de extrema importância no estudo e entendimento dos mecanismos de corrosão de modo que seja feita uma melhoria do projeto com o objetivo de aumentar a vida útil do material afim de evitar ou retardar o processo de corrosão durante o seu uso.

A figura 6 [15] ilustra a classificação dos diferentes tipos de corrosão baseada na sua morfologia.

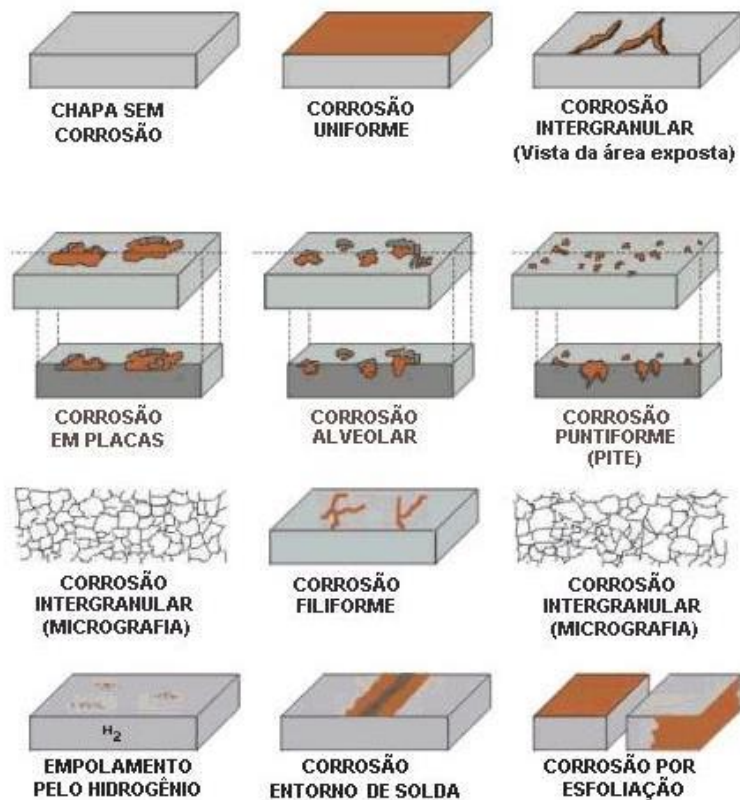


Figura 6 Classificação da corrosão quanto a sua morfologia [15]

Além das classificações citadas anteriormente, a corrosão do material pode também ser classificada em: química, eletroquímica e eletrolítica.

A corrosão química ocorre sem que haja a necessidade da presença de água no processo. Nesse tipo de corrosão o metal sofre um ataque direto de um agente químico, sem que haja transferência de elétrons de uma região para outra [16].

Um exemplo disso é quando um metal é exposto a presença de algum tipo de ácido, como na equação abaixo:



A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo que ocorre com mais frequência na natureza, obrigatoriamente na presença de água [16].

Nesse processo, o metal em contato com o eletrólito forma uma pilha, onde ocorrem reações catódicas e anódicas.

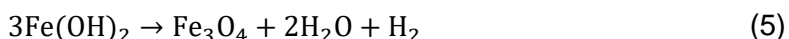
As equações 2 e 3 exemplificam um caso geral de corrosão eletroquímica:



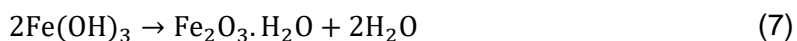
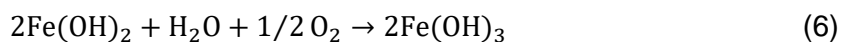
Sendo assim, ocorre a formação de uma região intermediária devido à migração dos íons Fe^{2+} para a região catódica enquanto que os íons OH^- se deslocam para a área anódica. Com isso, temos a seguinte reação:



Para teores baixos de oxigênio, ocorre a seguinte reação:



Para altos teores de oxigênio temos as equações abaixo:



Dessa forma, o produto de corrosão final é composto pelos óxidos Fe_3O_4 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Outro tipo de corrosão eletroquímica comum é quando dois metais diferentes são ligados na presença de um eletrólito, formando uma pilha galvânica.

O terceiro tipo de corrosão é a eletrolítica. A corrosão eletrolítica é um processo eletroquímico não-espontâneo, que ocorre através da aplicação de uma corrente elétrica externa [16].

Esse tipo de corrosão geralmente acontece em tubulações, cabos, tanques de postos de gasolina que não estão devidamente isolados ou aterrados [16].

Dentre os tipos de corrosão apresentados quanto a sua morfologia, dois serão estudados a seguir devido sua presença no trabalho presente: corrosão uniforme e corrosão localizada ou puntiforme.

Conhecida também como corrosão generalizada, a corrosão uniforme é caracterizada pela perda uniforme de espessura da superfície do material [17]. Sendo um tipo de corrosão de fácil detecção e inspeção, a corrosão uniforme pode ocorrer quando não há uma quantidade suficiente de elementos no aço que estabilize o filme passivo, fazendo com que o filme, quando exposto a um ambiente agressivo, seja danificado, deixando a superfície do metal totalmente exposta para que sofra um ataque do meio [18].

O filme de passivação nunca é perfeito, e apresenta pequenos defeitos em escala microscópica. Devido a presença de soluções que contenham cloreto, por exemplo, muito presente em soluções marítimas, ocorre uma quebra local desse filme impedindo que ocorra a formação de um novo filme [18]. Com isso, pode ocorrer a corrosão localizada formando pites.

A corrosão localizada ou puntiforme ocorre em pequenas áreas da superfície do metal, resultando na formação de pites que são depressões cuja profundidade é maior que o seu próprio diâmetro. O *pitting* é uma das formas de corrosão que além de causar a fratura do material com pouquíssima perda de massa é também bastante difícil de ser detectado, visto que os pites possuem dimensões muita das vezes microscópicas e podem ser ocultados pelos produtos de corrosão [17].

A Figura 7 e 8 mostram respectivamente um exemplo de corrosão localizada ou puntiforme em um aço AISI 304 [18] e um exemplo de corrosão uniforme. Pode-se observar a presença de pites na superfície do metal na Figura 6.

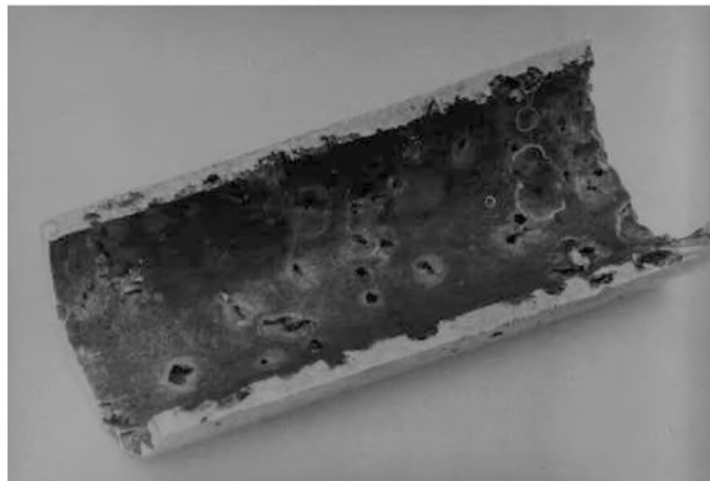


Figura 7 Exemplo de corrosão puntiforme em um aço AISI 304 [18]



Figura 8 Exemplo de corrosão uniforme

2.3.2. Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST) é um processo de degradação resultante da combinação de um material que esteja sujeito a algum tipo de tensão trativa em um determinado meio corrosivo durante um intervalo de tempo [19]. O surgimento de trincas ou ruptura do material sob um determinado carregamento indica a susceptibilidade à corrosão sob tensão nas condições avaliadas.

A Figura 9 [20] ilustra as disposições necessárias para que ocorra o fenômeno de corrosão sob tensão.

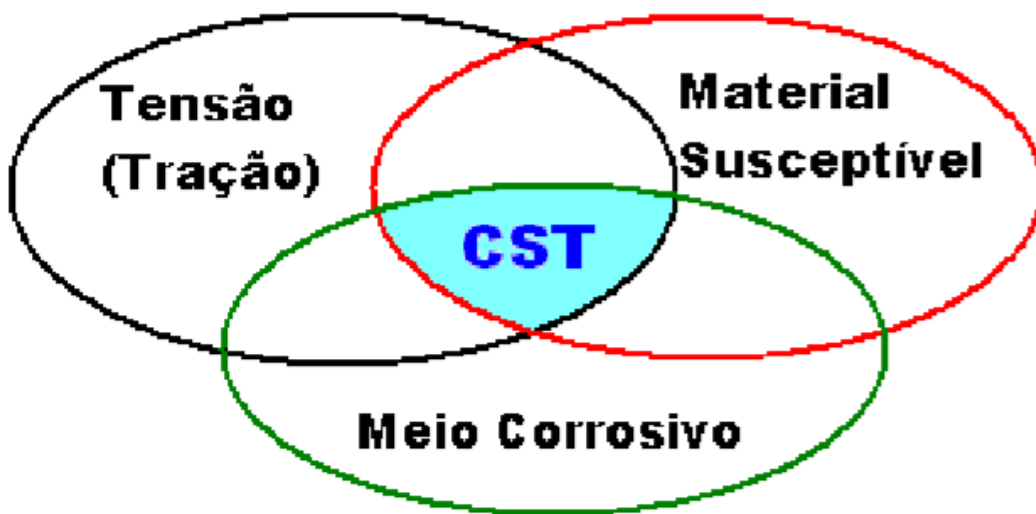


Figura 9 Condições necessárias para que ocorra CST [20]

As tensões atuantes que podem promover o processo de CST são divididas em tensões devido às condições de uso (temperatura, carregamento mecânico e pressão) e tensões residuais, que podem ser oriundas da soldagem, de alguma operação de conformação mecânica, alguma transformação de fase, tratamento termomecânico, entre outros [21].

Em relação ao meio corrosivo, soluções aquecidas que tenham cloreto, ambiente cáustico ou que tenham H_2S são um dos principais meios em que ocorre a corrosão sob tensão [22].

Apesar da variedade de combinação de materiais, tipos de tensão e meios corrosivos, a CST ocorre baseado sempre em 3 estágios [22]:

- Ataque corrosivo lento e localizado, podendo levar à formação de pites, ocasionando o aparecimento de locais concentradores de tensões.
- Crescimento lento das trincas provenientes dos pites originados durante o primeiro estágio. No segundo estágio a disseminação da trinca acontece devido

à combinação da tensão e da corrosão com um decorrente incremento da intensidade de tensão na ponta da trinca.

- No último estágio, a trinca é propagada apenas pela ação de tensão trativa, podendo resultar na fratura do material.

As trincas resultantes do processo de corrosão sob tensão podem ser transgranulares ou intergranulares. As trincas intergranulares são aquelas que se propagam pelos contornos de grão, já as trincas transgranulares são as trincas que se propagam por dentro do próprio grão. No entanto, macroscopicamente, as trincas serão sempre perpendiculares ao sentido da aplicação da carga [21].

A Figura 10 [23] mostra os tipos de trinca resultantes da CST:

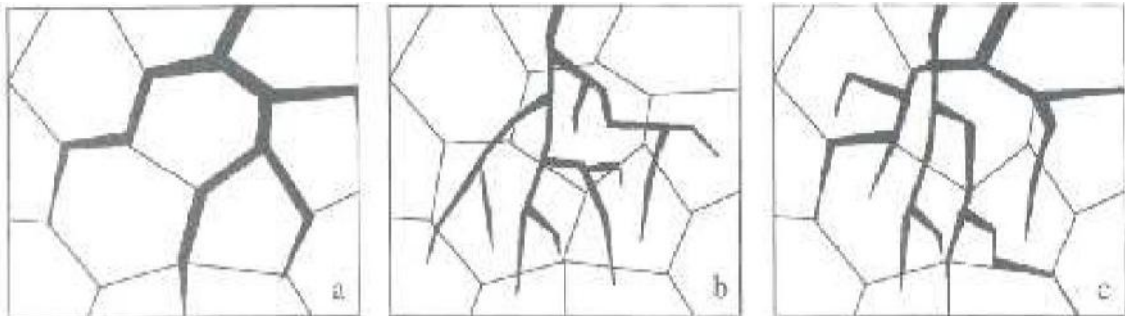


Figura 10 Tipos de trincas formadas por CST: (a) intergranular, (b) transgranular, (c) trincas mistas [23].

Além dos fatores tempo, material, meio corrosivo e tipo de tensão aplicada no metal, outros fatores também são decisivos e importantes na ocorrência da corrosão sob tensão, dentre eles, os principais são: fator metalúrgico e efeito da temperatura.

- **Fator Metalúrgico**

A composição química do aço é um fator que está intimamente ligado à vulnerabilidade a corrosão sob tensão. Alguns elementos de liga quando adicionados à composição do aço influenciam de forma direta na resistência à corrosão e por isso serão abordados a seguir:

- **Carbono (C)**

Além de aumentar a resistência mecânica e a dureza do aço, a adição de carbono na liga promove a estabilidade da fase austenítica. Além disso, para aços ferríticos, o carbono reduz a resistência a corrosão intergranular e reduz fortemente a tenacidade e a resistência a corrosão no geral, o que acaba tendo um efeito deletério para as ligas expostas a um meio corrosivo e que estejam sofrendo algum esforço mecânico. Sendo

assim, a adição de Carbono na liga diminui a sua resistência à fragilização por hidrogênio, mecanismo no qual será explicado mais adiante.

➤ Cromo (Cr)

Um dos elementos mais importantes quando deseja-se aumentar a resistência a corrosão de uma liga, o Cromo também aumenta a resistência a oxidação em altas temperaturas além de promover a estabilidade da estrutura ferrítica.

➤ Molibdênio (Mo)

Aumenta a resistência tanto para a corrosão localizada como a generalizada. Além disso, o Molibdênio aumenta a resistência mecânica e promove a estabilidade da estrutura ferrítica.

➤ Silício (Si)

Também aumenta a resistência a oxidação além de promover a estabilidade da estrutura ferrítica.

➤ Níquel (Ni)

Aumenta a ductilidade e tenacidade da liga, além de poder diminuir a taxa de corrosão em meios ácidos.

Outros fatores relativos à composição química são: a microestrutura e o tamanho de grão, que por sua vez estão associados ao tipo de tratamento térmico ou termomecânico que o aço passou; a presença de precipitados e inclusões, a interação das discordâncias, entre outros fatores [19,21].

Estudos comprovam que a microestrutura desempenha um papel muito importante no que tange à resistência à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio [24,25]. Por exemplo, Zhenguang Liu et al [25] verificaram que um aço de microestrutura martensítica revenida apresentou resistência à fragilização por hidrogênio, enquanto que a microestrutura ferrítica apresentou trincas e empoamento por hidrogênio para as mesmas condições de ensaio. Nesse caso, os aços tinham a mesma composição química, no entanto, o que causou essa diferença de microestrutura e consequentemente a diferença nos resultados de resistência à fragilização por hidrogênio foi o tratamento térmico que eles passaram após o processamento do aço. Enquanto que o aço que obteve a microestrutura final ferrítica passou por um tratamento térmico de recozimento, o aço com microestrutura martensítica foi submetido a um processo de têmpera e revenido.

Além da influência na microestrutura final, o tipo de tratamento térmico pode influenciar também o tamanho de grãos da matriz, um tratamento térmico feito a uma alta taxa de resfriamento por exemplo irá gerar grãos mais finos tendo assim uma microestrutura mais refinada e por consequência obtendo uma liga com maior resistência mecânica e dureza. As ligas com grão mais refinado tendem a ter maior resistência quanto a formação de trincas, visto que a tensão aplicada no aço tende a se acumular nos contornos de grão [26,27].

Outra forma de reduzir o tamanho de grão é através da laminação controlada, sendo esse conhecido como um mecanismo de endurecimento por refino de grão. No entanto, a laminação pode acabar se tornando prejudicial para a resistência à corrosão sob tensão do aço pois durante o processo de laminação ocorre um encruamento da liga, ou seja, novas discordâncias são introduzidas no aço. Essas discordâncias por sua vez são fatais para o HIC (mecanismo de fragilização por hidrogênio que será explicado na seção 2.3.3), visto que elas funcionam como sítios preferenciais para o hidrogênio.

A presença de precipitados também desempenha papel relevante quanto à resistência à fragilização por hidrogênio. O Cromo por exemplo é um elemento de liga que quando adicionado ao aço pode formar carbeto de cromo que irá se dispersar ao longo de toda a matriz, aumentando não só a resistência mecânica do aço através do bloqueio da movimentação das discordâncias, mas também levando ao aumento da resistência à corrosão e sob tensão e à fragilização por hidrogênio, já que esses precipitados criam uma espécie de armadilha que irá capturar o hidrogênio [25], impedindo que ele permeie para dentro do aço.

- **Temperatura**

O incremento de temperatura aumenta e facilita a mobilidade das discordâncias. Estudos anteriores comprovam que o aumento da temperatura faz com que ocorra um avanço na velocidade do processo de corrosão sob tensão [19], visto que se trata de um processo termicamente ativado, podendo, portanto, ser descrito pela equação de Arrhenius [21].

2.3.3. Corrosão em meios contendo CO₂/H₂S

Com o avanço tecnológico, a exploração de petróleo e gás offshore tem se tornado muito intensa, levando a profundidades cada vez maiores. No entanto, ao mesmo tempo em que ocorre um desenvolvimento na área de pesquisa e criação de novos materiais, as condições operacionais ficam cada vez mais difíceis dada a complexidade do

ambiente de exploração e produção, visto que o aumento da pressão e da temperatura somada às condições do meio e a presença de gases como o CO_2 e H_2S resultam em um ambiente extremamente nocivo para os materiais metálicos.

A presença desses gases altera o pH da solução em que eles estão, e os produtos formados durante as reações com o meio e o metal fazem com que haja uma maior exposição da superfície metálica, além de fragilizar o material.

Nos casos onde ocorre corrosão sob tensão, ou seja, quando os materiais sofrem algum tipo de carga, seja ela constante ou não, em meio a ambientes de condições severas, a sua integridade estrutural é mais comprometida ainda, e sua aplicação no campo bem como o seu tempo de vida é reduzido, levando ao risco de falhas que por sua vez podem gerar acidentes gravíssimos, tendo consequências financeiras e ambientais muita das vezes incalculáveis.

Um caso muito decorrente acontece durante a operação de transporte de petróleo e gás através dos dutos flexíveis que se tornaram uma solução alternativa no lugar dos dutos rígidos [28]. Esses dutos, como dito anteriormente, são feitos por camadas, e uma de suas camadas mais externas, a armadura de tração, acaba tendo contato com os gases CO_2 e H_2S , devido a permeação destes gases pela barreira polimérica [28], que somada às condições do ambiente resultam na corrosão da estrutura. Além disso, os dutos flexíveis são constantemente expostos à alguma carga, gerando tensões na sua estrutura. Essa tensão, se for tratativa, irá se combinar com o processo de corrosão levando a corrosão sob tensão, conforme abordado anteriormente. Sendo assim é possível que ocorra corrosão na armadura de tração levando ao rompimento da tubulação e por sua vez ao vazamento do produto petrolífero exportado.

A Figura 11 [29] resume as principais causas de vazamento na área de transporte de petróleo e gás.

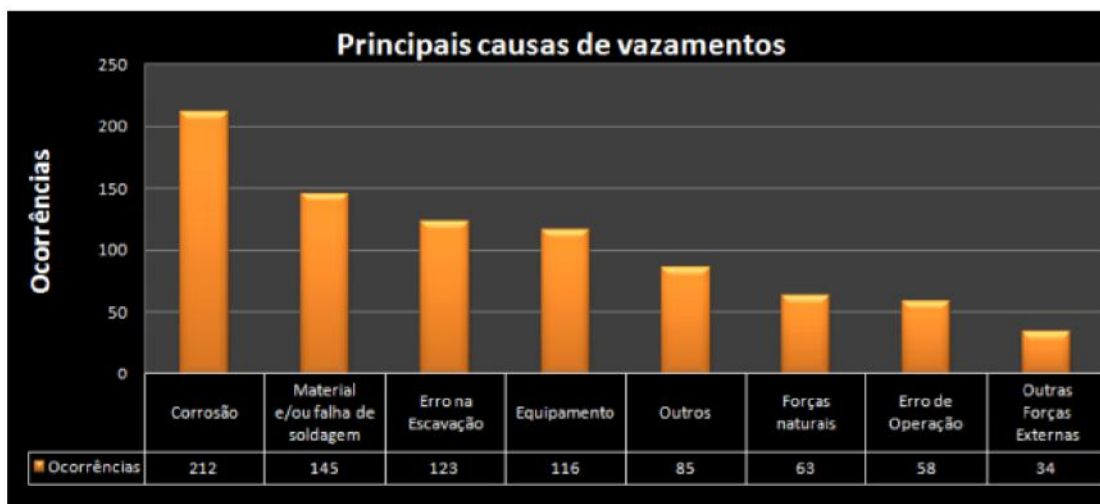


Figura 11 Principais causas de vazamentos de petróleo [29]

Pelos dados apresentados na Figura 11 é possível perceber a importância do controle da corrosão para a indústria do petróleo, além do estudo da influência das condições que afetam a integridade da estrutura utilizada durante o transporte e produção de óleo e gás. Sendo assim, diversos pesquisadores têm buscado conhecer a fundo o processo de corrosão que ocorre nessas condições específicas, fomentando discussões por exemplo sobre a diferença da taxa de corrosão calculada por modelos tradicionais e a real taxa de corrosão obtida. Especificamente no contexto deste trabalho, é importante comparar as taxas de corrosão obtidas por modelos convencionais aos estudos mais recentes que consideram as especificidades da região anular dos dutos flexíveis [28][30][31] além da precipitação de uma camada protetora [30], levando ao estudo da influência da relação (volume de solução/área da superfície do metal exposta) na taxa de corrosão bem como a supersaturação de íons de ferro na solução [31].

Outro ponto importante estudado foi a criação de um modelo que mais se aproximasse das condições reais durante a operação, levando em consideração a microestrutura do aço utilizado, suas propriedades mecânicas e a tensão aplicada [32]. Além disso, também foi estudado o caso de corrosão-fadiga, que por sua vez reduz mais ainda o ciclo de vida dos arames e conseqüentemente do duto flexível como um todo [33].

Como dito anteriormente, um dos principais agravantes da corrosão em altas profundidades é devido à presença dos gases CO_2 e H_2S . A influência da presença dos dois gases ao mesmo tempo ainda não é muito clara, visto que sua interação com o aço carbono é bastante complexa [34]. O que se sabe é que o gás H_2S é 3 vezes mais

solúvel que o gás CO₂ e que o ácido formado a partir da dissociação do CO₂ é 3 vezes mais forte que o ácido formado a partir da dissociação do H₂S [35].

Portanto, a redução do pH devido a presença do gás H₂S é praticamente igual devido a presença do gás CO₂ [34], considerando que estejam em concentrações iguais.

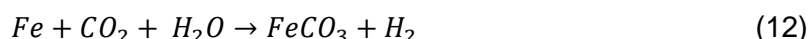
Para um melhor entendimento da influência de cada gás no processo de corrosão, será abordado cada caso de forma separada, ou seja, o caso em que há presença apenas de CO₂ e o caso em que há presença apenas do gás H₂S.

O gás CO₂ está presente no petróleo desde o seu reservatório e sua corrosão ocorre através de uma reação eletroquímica, levando a formação de produtos de corrosão, que por sua vez podem proteger a superfície do metal ou acabar piorando mais ainda as condições presentes [34]. Isso irá variar de acordo com o meio em que o metal está exposto.

O CO₂ reage com a água presente na solução formando o ácido carbônico. A seguir, o ácido irá se dissociar em bicarbonato e depois em carbonato, liberando íons de hidrogênio na solução, diminuindo assim o pH da solução.



A corrosão eletroquímica através do CO₂ ocorre a partir das seguintes equações:



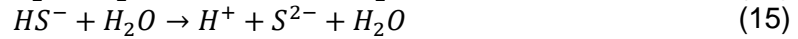
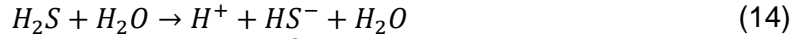
Na corrosão em meios contendo H₂S também temos a formação de um produto de corrosão, FeS, que é formado através da seguinte reação:



Mais uma vez, o filme formado pode ou não ser protetor, de acordo com as condições do meio como temperatura, pH e pressão parcial de H₂S [36].

A redução do pH pode agravar a corrosão do aço carbono, aumentando assim a taxa de corrosão. Contudo os mecanismos de corrosão podem variar dependendo da composição do meio, temperatura, pressão parcial de gases, etc.

Além disso, a quebra ou degradação desse filme poderá levar a corrosão da superfície do metal, no entanto, o maior problema da corrosão em meios contendo H₂S se dá pelo hidrogênio que é liberado durante a formação do filme e durante a reação catódica que ocorre, descrita nas equações a seguir:



Esse cátion H⁺ recebe um elétron do Ferro formando o hidrogênio atômico, e irá levar a dois diferentes tipos de mecanismo de fratura: *Hydrogen Induced Cracking* (HIC) e *Sulfide Stress Cracking* (SSC) [37]. Enquanto o SSC só pode ocorrer em situações em que há uma tensão aplicada, o HIC pode ocorrer quando não há carregamento também.

O SSC é conhecido também como *Hydrogen Stress Cracking* que por sua vez é assistido por um mecanismo de fragilização por hidrogênio, *Hydrogen Embrittlement* (HE). O mecanismo de fragilização por hidrogênio é resultado da presença de hidrogênio permeado para dentro do aço durante algum carregamento ou quando a liga está sendo carregada e exposta a um meio contendo hidrogênio [38]. Isso resulta em perda de resistência mecânica e da ductilidade, fragilizando, portanto, o aço. Como consequência, o aço irá ter uma fratura frágil e não dúctil. Esse mecanismo de fratura é bastante comum em aços de alta resistência mecânica, ou seja, para aços com limite de escoamento superior à 700 MPa. Além disso a direção do crescimento das trincas é perpendicular à tensão aplicada.

O HIC, como dito anteriormente, ocorre devido à formação do hidrogênio molecular, a qual pode ocorrer no caso em que o metal está sendo carregado ou não.

Nesse mecanismo, a trinca cresce preferencialmente paralela ao plano de laminação e sua propagação ocorre através da própria pressão do hidrogênio sobre a trinca [37].

As Figuras 12 [39] e 13 [40] ilustram, respectivamente, o mecanismo de fragilização do metal por HIC e por SSC.

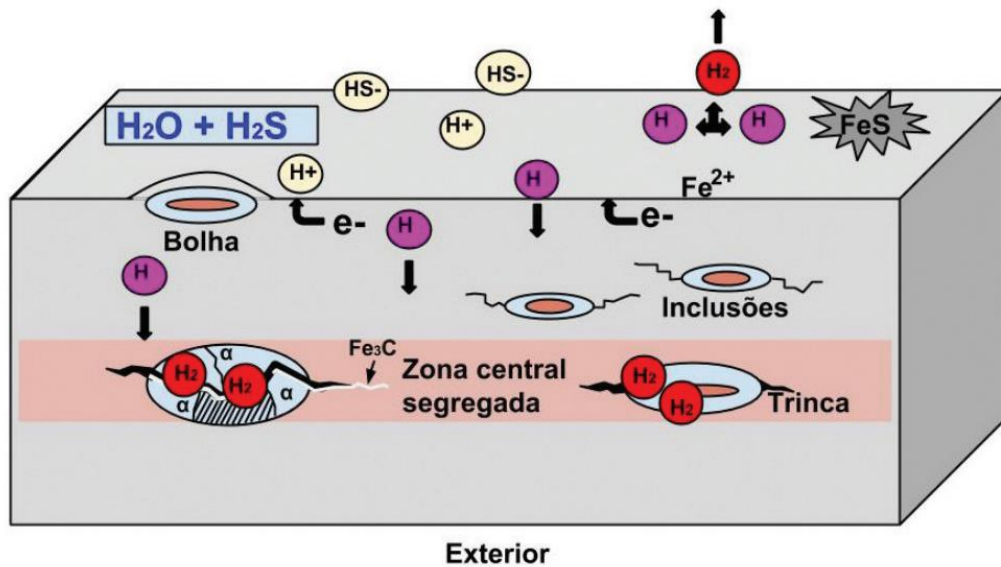


Figura 12 Representação do mecanismo de fragilização por HIC [39]

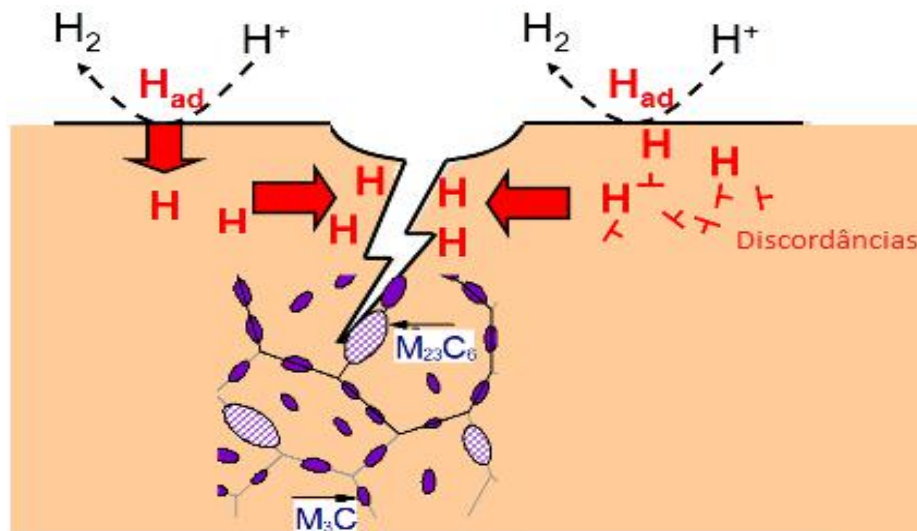


Figura 13 Representação do mecanismo de fragilização por SSC - adaptado [40]

Por fim, em ambientes em que há presença tanto do gás CO_2 quanto do H_2S , a interação entre os filmes formados, $FeCO_3$ e FeS é normalmente negativa, em outras palavras, o filme FeS , quando há uma baixa concentração de H_2S em uma solução saturada por CO_2 , atrapalha a formação do filme $FeCO_3$ [34].

Isso pode ser prejudicial do ponto de vista da resistência à corrosão do metal, visto que o filme FeS pode ser removido com maior facilidade em comparação ao $FeCO_3$. Portanto, em situações onde haja turbulência ou qualquer outro tipo de fator que leve à abrasão do filme, a superfície do metal ficará mais facilmente exposta ao ataque corrosivo do meio.

Além dos mecanismos de fratura apresentados anteriormente há ainda outro tipo de mecanismo de fragilização por hidrogênio, conhecido como *Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking* (SOHIC).

O SOHIC é considerado como um fenômeno um tanto quanto raro, associado a tubulações de aço ferrítico de baixa resistência [41]. Esse mecanismo se caracteriza pela presença de pequenas fissuras em forma de escada que por sua vez são orientadas de forma perpendicular à tensão trativa, podendo essa ser aplicada ou residual. Essas fissuras escalonadas ligam-se às fissuras formadas pelo mecanismo de HIC pré-existente. Estudos mostram que há de fato uma relação entre o mecanismo de HIC e o SOHIC [42][43].

A Figura 14 mostra a morfologia das trincas geradas pelos mecanismos de fragilização por hidrogênio citados anteriormente.



Figura 14 Morfologia das trincas formadas pelos mecanismos de fragilização por hidrogênio – adaptado [44]

2.4. Métodos de ensaio para avaliar CST

Os tipos de ensaio referentes à avaliação da corrosão sob tensão em um determinado material variam bastante conforme o meio a qual o metal será exposto, bem como o tipo de tensão aplicada nele. Isso faz com que haja uma diversidade muito grande de ensaios que podem ser feitos.

A combinação das condições necessárias para que ocorra a fratura do material, faz com que os ensaios de CST sejam uma das melhores formas para avaliar a

susceptibilidade daquele material sobre as condições presentes no ambiente em que ele será aplicado.

Devido à grande diversidade de ensaios que podem ser realizados, o método escolhido deve ser aquele que mais se aproxima e se adequa à condição real de campo. Além disso, em alguns casos se faz necessário o uso de mais de um tipo de ensaio para avaliar da forma mais completa possível o desempenho do material.

Dessa maneira, o objetivo primário dos ensaios é validar o uso do material naquelas condições de campo. Os resultados de ensaios de laboratório podem ser utilizados nos projetos de adequação de materiais e dimensionamento de instalações/tubulações. A otimização de recursos visa garantir segurança e reduzir os custos quando possível.

Os tipos de ensaio podem ser divididos em dois grupos de acordo com a solicitação em que o corpo de prova será exposto [19]:

- Ensaio com carga constante;
- Ensaio com deformação constante;
- Ensaio com velocidade de deformação constante

Outra forma de classificar o tipo de ensaio de CST a ser feito é através do corpo de prova em si, podendo ser dividido em três grupos:

- Ensaio estático com corpo de prova não entalhado;
- Ensaio estático com corpo de prova entalhado;
- Ensaio de tração à baixa taxa de deformação.

A Figura 15 [23] mostra alguns exemplos de corpos de prova utilizados em ensaios de deformação constante.

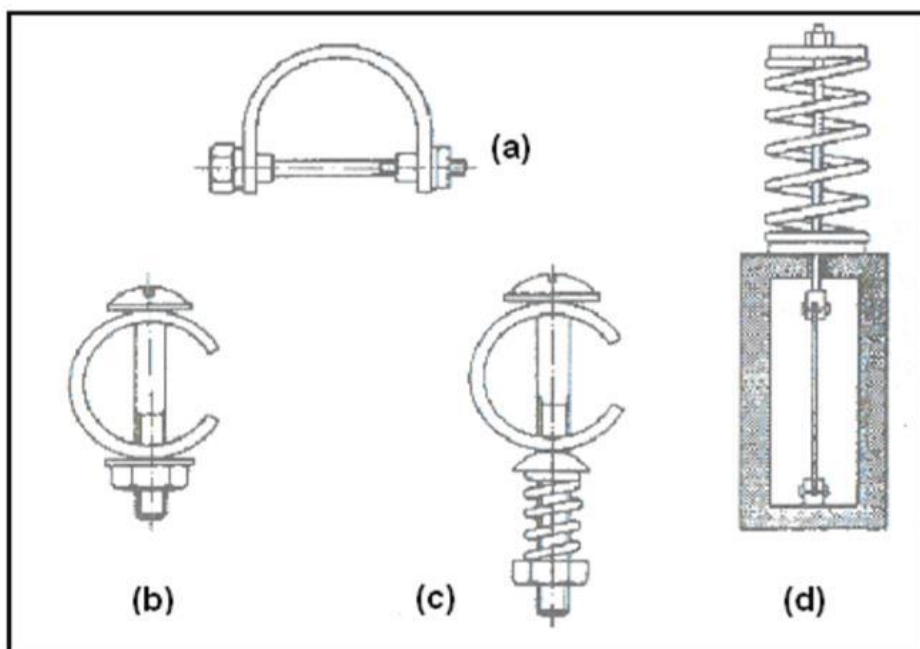


Figura 15 Exemplos de corpos de prova utilizados em ensaios do tipo deformação constante (a) em forma de U (b,c) em forma de C (d) por tração [23].

Como mostrado na Figura 15, os ensaios do tipo deformação constante podem ser realizados de diferentes maneiras de acordo com o formato do corpo de prova usado. No caso do ensaio em forma de U, este pode ser utilizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de chapas finas ou placas por encurvamento. O ensaio em forma de C geralmente é realizado para avaliar tubulações e o de tração, por sua vez, para avaliar barras.

No presente trabalho, o ensaio realizado foi o de flexão em 4 pontos, por se tratar de um ensaio onde é possível utilizar o arame como recebido e não ser necessário aplicar altas cargas para se obter a tensão desejada, que por sua vez é proporcional ao limite de escoamento do aço. Além disso, o ensaio de flexão em 4 pontos possui uma norma, NACE TM 0316 [7], que está relacionada à problemática do trabalho.

Os detalhes sobre o ensaio bem como todo o seu preparo antes da sua realização serão abordados com maior riqueza na próxima seção (**Materiais e Métodos**).

2.5. Exemplos de falhas em dutos flexíveis

Os dutos flexíveis são muito utilizados para o transporte de óleo e gás *offshore*, sua flexibilidade e facilidade durante a operação fez com que fosse possível acessar regiões antes pouco exploradas.

No entanto, durante a extração de petróleo outros produtos também são extraídos, como compostos corrosivos e gases residuais, dentre eles H₂S e CO₂, comprometendo a estrutura dos risers flexíveis. Por essa razão, podem acontecer falhas na estrutura, estas que por sua vez possuem um certo padrão.

Sendo assim, a Petrobrás criou uma Norma N-2409 [45] que tem como função principal mapear os principais problemas e falhas que podem ocorrer na estrutura do duto flexível. Para o trabalho apresentado, serão discutidos os problemas mais recorrentes, divididos de acordo com a região onde ocorrem [46,47]:

Camadas Estruturais Metálicas:

- Falha dos arames de tração ou das tiras da camada estrutural devido a alguma tensão, torção, compressão radial, pressão interna, curvatura ou combinação desses carregamentos;
- Fratura por fadiga do material presente na camada estrutural;
- Deformação excessiva da camada devido a cargas exageradas aplicada na tubulação;
- Colapso da carcaça ou da armadura de pressão devido a alguma pressão externa;
- Formação do defeito conhecido como “gaiola de passarinho” na armadura de tração, que ocorre quando a pressão externa no duto é muito maior que a pressão interna no riser;
- Desgaste intenso da tubulação devido a fricção entre duas camadas estruturais;
- Corrosão, abrasão ou degradação da camada estrutural devido a algum fenômeno galvânico, fluidos abrasivos ou corrosivos.

Barreira de Pressão:

- Ruptura da barreira devido a alguma tensão, torção, pressão interna, dobramento ou combinação desses carregamentos;
- Fratura do material por fadiga;
- Extrusão demasiada da camada de pressão pelos vazios entra as tiras da camada estrutural seguinte, causada por pressão;
- Desgaste intenso da tubulação devido a fricção entre duas camadas estruturais;

- Perda das propriedades físicas devido a temperatura do fluido interno ou do ambiente externo;
- Difusão em excesso de gás devido a erosão, desgaste, envelhecimento ou fadiga da camada.

Conector:

- Colapso hidrostático do conector;
- Escoamento de parte da estrutura do conector devido a dobramento, pressão, torção, tração ou combinação dessas cargas;
- Corrosão ou degradação excessiva do conector;
- Vazamento pelo sistema selante por fadiga devido a algum carregamento dinâmico de torção, tração ou pressão;
- Perda das propriedades físicas devido a temperatura do fluido interno ou do ambiente externo;
- Perda do sistema de ancoragem das armaduras de tração ou dano à região da barreira de pressão em contato com o conector devido a alguma tensão, torção, pressão interna, dobramento ou combinação desses carregamentos;
- Deterioração do sistema selante ou da resina de preenchimento devido a agentes químicos, corrosivos, físicos ou térmicos.

As próximas imagens ilustram alguns dos casos de falha da estrutura discutidos.

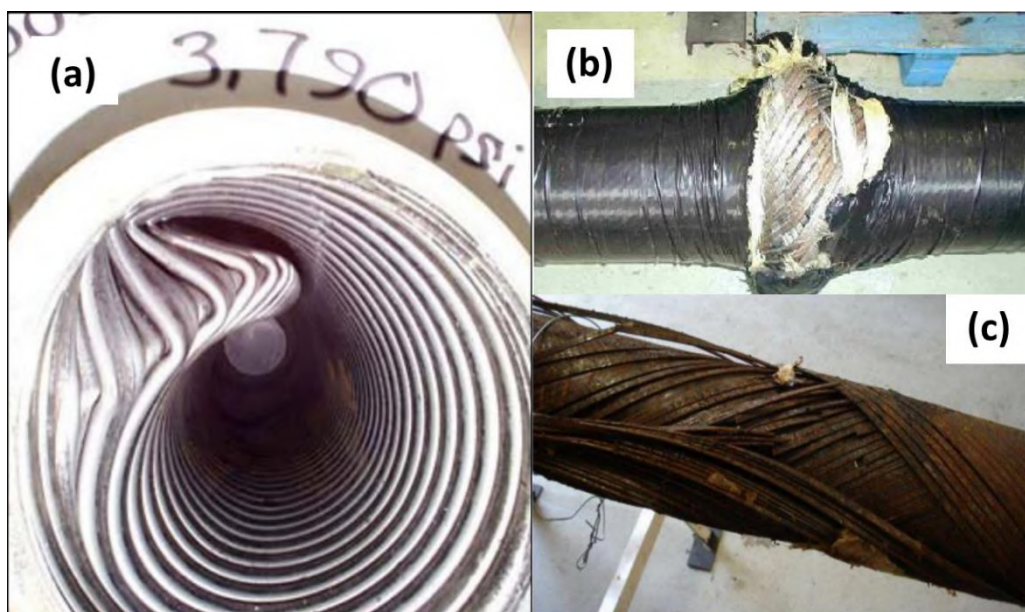


Figura 16 (a) Colapso hidrostático [48]; (b) Defeito do tipo "gaiola de passarinho" [49]; (c) Corrosão generalizada da estrutura metálica [50]

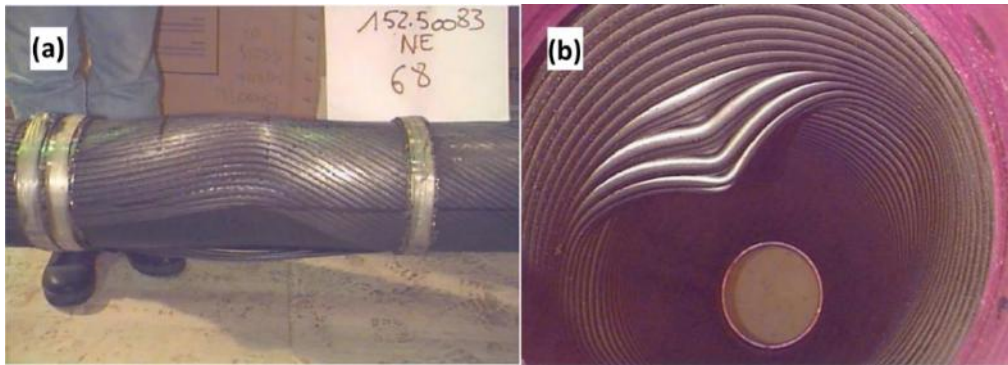


Figura 17 (a) Vista externa e (b) interna de outro colapso hidrostático [49]



Figura 18 Rompimento dos arames da amadura de tração na região do conector [51]

Nas condições presentes no transporte de petróleo e gás no Brasil, os dutos flexíveis são submetidos a altos níveis de tração, o que tem causado a falha da armadura de tração na conexão, tornando-se um dos principais modos de falha [46].

3. Objetivos

Tendo em conta a problemática discutida anteriormente, o objetivo principal desse trabalho é avaliar a susceptibilidade ou não ao HIC e SSC de arames de tração usados na fabricação de dutos flexíveis em ambientes que contenham H_2S e CO_2 .

Para isso, o trabalho será dividido em objetivos secundários de modo que no final seja possível alcançar o objetivo principal. Serão estes:

- Realização de ensaios de flexão em 4 pontos em soluções contendo H_2S e CO_2 ;
- Realização de ensaios de perda de massa em soluções contendo H_2S e CO_2 ;
- Avaliação microscópica dos arames após os ensaios;

4. Materiais e Métodos

4.1. Material utilizado

Os materiais estudados nesse trabalho foram 4 arames de tração fabricados por fornecedores diferentes utilizados em projetos diferentes.

Quanto às dimensões dos corpos de prova, o AÇO 1 possui 4,96 mm de espessura x 14,98 mm de largura, o AÇO 2 possui 6,03 mm de espessura x 14,05 mm de largura, o AÇO 3 possui 6,97 mm de espessura x 12,06 mm de largura, e o AÇO 4 possui 4 mm de espessura x 12,5 mm de largura.

Para a caracterização dos materiais utilizados foi feita uma análise química de cada arame.

Além da análise química, foram realizados ensaios de tração nos arames, que foram cortados em seções de 150 mm e entregues como recebido, de modo a obter suas principais propriedades mecânicas.

Outro ensaio realizado foi o de dureza, na qual uma amostra de cada corpo de prova (como recebido) foi cortada e em seguida feita 5 medidas de dureza em 5 pontos distintos do material. O ensaio foi realizado em um durômetro da marca Büehler e as medidas foram feitas na escala Rockwell C (HRC).

4.2. Preparação dos corpos de prova

Para o ensaio de corrosão sob tensão os corpos de prova foram preparados da seguinte maneira:

Corte e retificação

Os arames foram cortados em amostras de 127 mm de comprimento e retificados para ter espessura final de 4 mm. Como o AÇO 4 já tinha espessura de 4 mm, este foi o único que não precisou ser retificado.

Limpeza das amostras

Após o corte e a retificação, os corpos de prova passaram por um procedimento de limpeza e desengorduramento: limpeza da amostra com acetona em algodão seguida de imersão em éter de petróleo por 5 minutos e por último, imersão das amostras em um béquer de vidro com acetona em um banho de ultrassom por mais 5 minutos.

Colagem dos Strain Gages (Extensômetros)

Para o ensaio de corrosão sob tensão por sulfeto, foi adotado o método de ensaio de flexão em 4 pontos, que será explicado na seção a seguir. De modo a saber com exatidão a tensão aplicada sobre o corpo de prova é necessário o uso de um extensômetro que primeiramente é colado, e depois soldado com o terminal e os cabos, que irão ser conectados no computador para a aquisição de dados. A colagem desse extensômetro em cada corpo de prova obedeceu ao seguinte procedimento:

- Limpeza do corpo de prova com algodão embebido em acetona.
- Lixar com papel de lixa nº 120 no centro do corpo de prova.
- Marcar o centro em forma de cruz.
- Colar um adesivo no Strain Gage junto com o terminal.
- Colocar o conjunto adesivo-extensômetro-terminal no corpo de prova, de modo que o strain gage fique posicionado exatamente no centro da cruz.
- Levantar um lado do adesivo para remover a marcação e desengordurar o cp com acetona.
- Passar uma ou duas gotas de cola instantânea na área onde o extensômetro e o terminal serão posicionados e pressionar por 5 minutos.

É importante ressaltar que a colagem do extensômetro deve ser feito no lado onde o corpo de prova foi retificado para que esse seja o lado compressivo do ensaio, que por sua vez não será considerado. Desse modo, o lado trativo que será avaliado durante o ensaio de corrosão sob tensão estará como recebido.

Além disso, para que seja feita uma medida correta da deformação sofrida pelo corpo de prova, o strain gage deveria ser ferrítico, visto que todos os aços utilizados eram perlíticos.

Marcação dos corpos de prova

De modo a facilitar a comparação de imagens dos corpos de prova antes e após o ensaio, estes foram identificados através de uma caneta elétrica de marcação. De modo a não alterar o lado trativo do material, a tipagem era feita no lado compressivo, mesmo lado onde era colado o extensômetro, na extremidade do corpo de prova.

Soldagem do extensômetro

Após a tipagem, as antenas dos extensômetros foram soldadas com o terminal e o cabo utilizado para fazer a conexão entre o extensômetro e o portal, que por sua vez foi conectado no computador. Para isso, foi adotado o seguinte procedimento:

- Cortar o cabo no tamanho necessário (cerca de 35 cm)

- Desencapar o cabo branco e os 3 cabos (amarelo, preto e vermelho) presentes dentro do cabo branco de modo a obter a configuração próxima da Figura 19.



Figura 19 Configuração esperada após desencapar os fios

- Soldar os cabos amarelo e vermelho no terminal e na antena.
- Soldar o cabo preto no outro terminal e na outra antena.

Após o processo de soldagem é necessário a utilização de um multímetro para a verificar se as soldas não estão em contato elétrico entre si nem com o corpo de prova. Além disso, deve-se verificar se a resistência entre o cabo preto e vermelho ou preto e amarelo possui o mesmo valor informado pelo fabricante do extensômetro.

Com isso, o corpo de prova irá ter a mesma configuração apresentada na Figura 20:

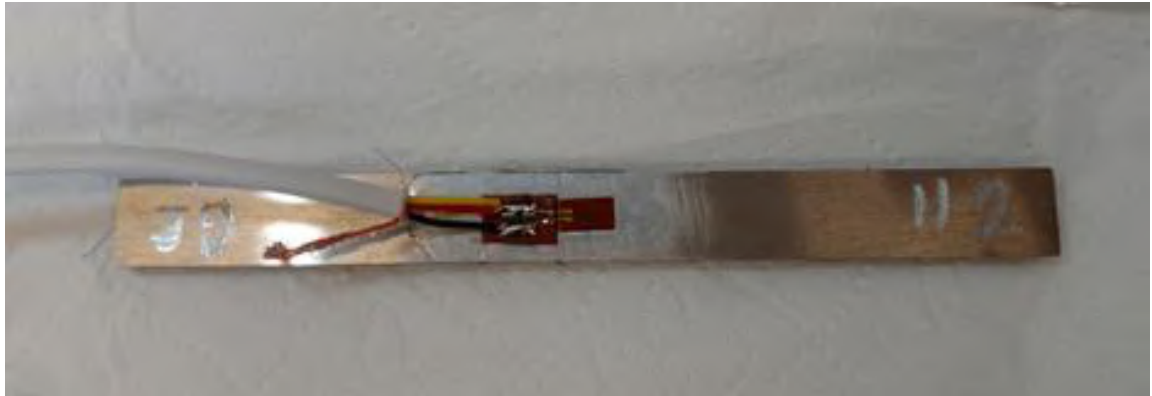


Figura 20 Corpo de prova com extensômetro soldado

Aplicação de carga

Depois de soldar os corpos de prova, estes eram ligados a um portal CANHEAD da HBM que por sua vez estava ligado ao computador, como mostra a Figura 21. O corpo de prova era colocado em uma garra de flexão e posicionado entre o apoio e o punção, como mostra a Figura 22.

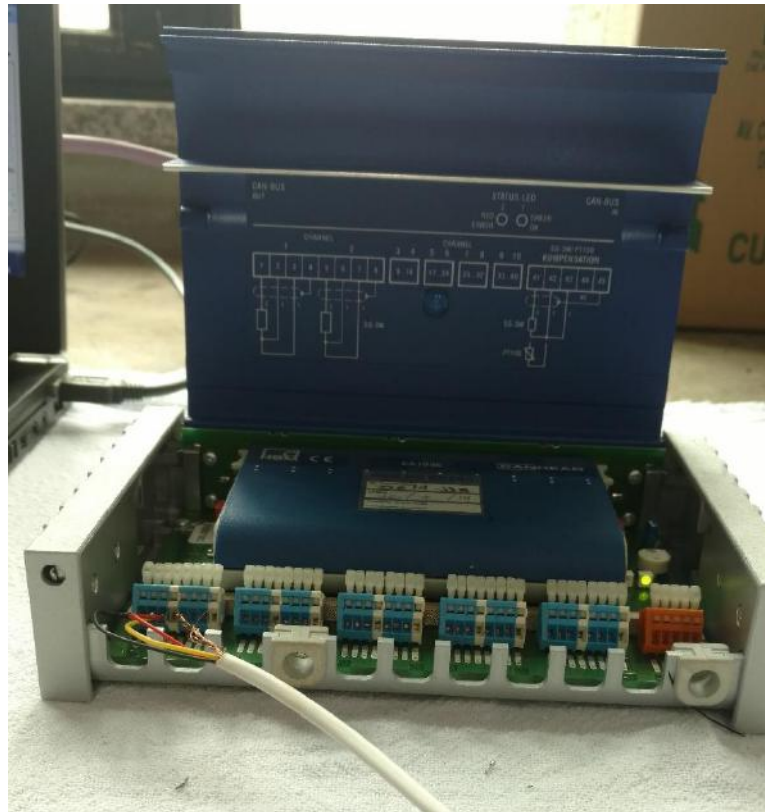


Figura 21 Portal utilizado para a aquisição de dados do extensômetro



Figura 22 Posicionamento do corpo de prova na garra de flexão

Após o posicionamento correto do corpo de prova na garra, a carga era aplicada através de um parafuso que era rosqueado no apoio da garra até tocar o punção que por sua vez pressionaria o corpo de prova contra o apoio, tendo assim a flexão do corpo de prova em 4 pontos.

A deformação necessária por sua vez, foi calculada através da equação abaixo, de modo a obter uma tensão igual a 100% da tensão do limite de escoamento do arame de cada material segundo os resultados dos ensaios de tração obtidos anteriormente.

$$\sigma = E\epsilon \quad (16)$$

Onde E é o módulo de elasticidade do aço e ϵ é a deformação do material.

A Tabela 1 mostra os valores calculados para cada aço.

Tabela 1 Carga necessária para cada arame

Arame	Limite de Escoamento [MPa]	Carregamento de ensaio	Deformação Aplicada ($\mu\text{m/m}$)
AÇO 1	1228	100%	5849.21
AÇO 2	986	100%	4695.24
AÇO 3	1254	100%	5969.84
AÇO 4	1433	100%	6823.81

Depois de deformar o corpo de prova, os cabos que foram soldados são removidos, bem como o strain gage e o terminal que estavam colados no arame. Para isso, é indicado o uso de acetona para dissolver a cola e um instrumento pontiagudo como um bisturi para facilitar a remoção dos componentes da forma mais cuidadosa possível.

Para o auxílio da aplicação de carga foi utilizado o programa “catmanAP V3.4.1”, que por sua vez mostra o valor da deformação que o extensômetro está lendo. Um exemplo do resultado gerado pelo programa é mostrado na Figura 23.

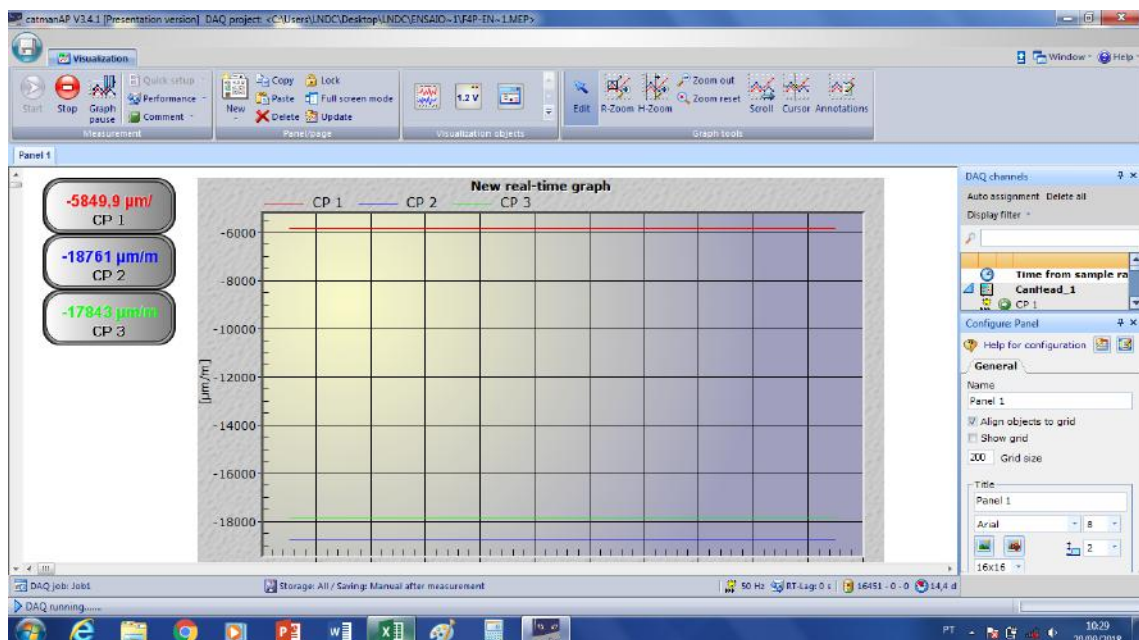


Figura 23 Programa utilizado na aplicação de carga no corpo de prova do AÇO 1

Desse modo, o sistema garra-arame está pronto para o ensaio. Na seção a seguir, será explicado de forma mais mecânica como funciona o ensaio de flexão em 4 pontos.

4.3. Aplicação de carga no ensaio de flexão em 4 pontos

O ensaio de flexão em 4 pontos é um tipo de ensaio bastante aplicado em materiais de alta dureza e pode ser feito para determinar o módulo de Young e o módulo de ruptura do material. Nesse ensaio a amostra é flexionada e sujeitada a um momento fletor que por sua vez é proporcional à tensão aplicada. A equação a seguir mostra essa relação:

$$\sigma = \frac{My}{I} \quad (19)$$

Onde M é o momento fletor, y é a distância perpendicular ao eixo neutro e I é o momento de inércia do aço.

A Figura 24 mostra o diagrama de momento fletor de uma viga com configuração similar ao apresentado no ensaio de flexão em 4 pontos [52].

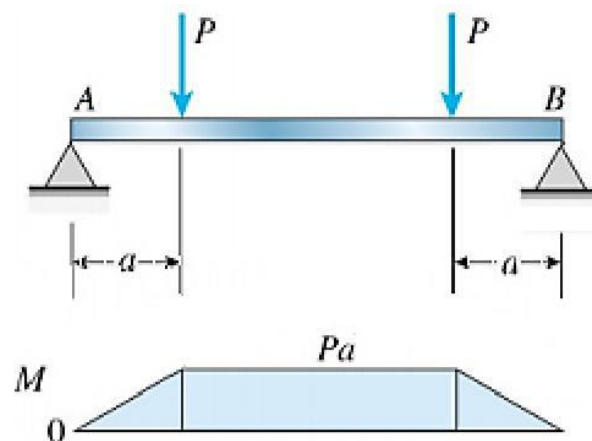


Figura 24 Diagrama de momento fletor representativo de um ensaio de flexão em 4 pontos [52]

4.4. Montagem e condições de ensaio

Após a preparação dos corpos de prova, as amostras foram colocadas nas cubas de acordo com seus respectivos ensaios. Foram feitos dois ensaios: no ensaio 1 as amostras utilizadas foram os arames do AÇO 1, AÇO 2 e AÇO 3, e no ensaio 2 os arames do AÇO 4. Além do sistema garra-arama para avaliar a resistência à corrosão dos aços, foram colocados juntos no ensaio 3 amostras para perda de massa de cada tipo de arame.

Os corpos de prova para perda de massa foram cortados em aproximadamente 15 mm e um furo de diâmetro aproximado de 2,4 mm foi feito para que as amostras fossem

penduradas por uma linha feita de teflon para ficarem submersos na solução da cuba sem que tocassem as garras. As figuras 25 e 26 mostram a disposição das garras nas cubas nos ensaios 1 e 2, respectivamente.



Figura 25 Garras posicionadas dentro da cuba para o ensaio 1



Figura 26 Montagem das garras e dos corpos de prova para perda de massa no ensaio 2

Depois da montagem da cuba com as garras e os corpos de prova para perda de massa, uma outra cuba foi usada para transferir a solução utilizada já desaerada. Para isso, foi feito o seguinte procedimento: desaerar a cuba com a solução por 25 horas com nitrogênio, desaerar com nitrogênio a cuba com os corpos de prova, transferir a solução para a cuba com os corpos de prova, saturar a solução com a mistura de H_2S e balanço de CO_2 numa vazão de 90 Nml/min e após a saturação manter uma vazão de 25 Nml/min. Para o controle da vazão da mistura foi utilizado durante o ensaio um rotâmetro com escala máxima em 150 Nml/min.

A Figura 27 mostra a esquematização para a transferência de solução de uma cuba para a outra, sendo a cuba à esquerda a que irá transferir solução para a cuba com os corpos de prova (à direita). Nota-se o uso do rotômetro na cuba que irá receber a mistura de H₂S e balanço de CO₂.

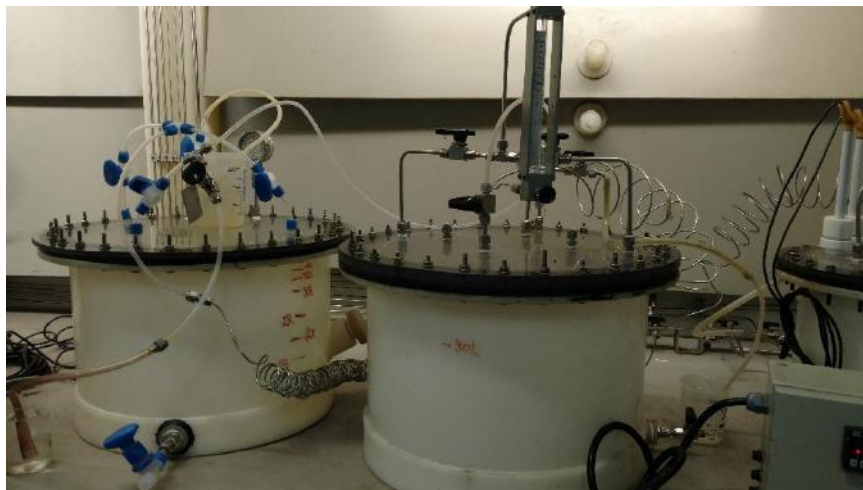


Figura 27 Cubas utilizadas durante a transferência de solução

As soluções usadas para os dois ensaios tiveram a mesma composição de 35g/L de NaCl e o pH inicial foi regulado nos dois ensaios com adição de NaHCO₃. As condições gerais de cada ensaio estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições de ensaio

Condições de Ensaio	
Ensaio 1	
Arames utilizados	AÇO 1/AÇO 2/AÇO 3
Solução	35 g/L NaCl
H ₂ S	0,2% / 2 mbar
CO ₂	99,8% / 998 mbar
Carregamento	100 % do LE
Temperatura (°C)	25
Tempo (dias)	40
pH inicial	4,29
Ensaio 2	
Arames utilizados	AÇO 4
Solução	35 g/L NaCl
H ₂ S	0,05% / 0,5 mbar
CO ₂	99,95 % / 999,5 mbar
Carregamento	100 % do LE
Temperatura (°C)	25
Tempo (dias)	42
pH inicial	5,15

Além disso, para uma melhor análise dos resultados foram feitas simulações através do software “OLI Analyzer” da concentração de H₂S aquoso esperada na solução durante o ensaio.

4.5. Análise pós-ensaio

Depois do tempo de ensaio determinado, os corpos de prova foram removidos da garra e analisados visualmente de modo a separar os corpos de prova que fraturaram dos que não sofreram fratura. Após a inspeção visual, foram feitas análises metalográficas onde um pedaço do centro de cada arame foi cortado, embutido em resina e polido até granulometria de 3 micra, seguido de ataque com reagente específico Nital 3% até revelar a microestrutura do aço. Além disso foi feita uma inspeção visual na extremidade lateral de todos os arames. Por fim, foram feitos ensaios de microdureza Vickers de carga 0.2 kgf no AÇO 4 de modo a avaliar a dureza do aço na região de interesse. O ensaio foi feito em um durômetro de marca Büehler, e as amostras passaram por um procedimento de lixamento e polimento a fim de preparar sua superfície para o ensaio.

Já os corpos de prova de perda de massa, foram retirados e levados para o ensaio de perda de massa, feito segundo o procedimento dado pela norma ASTM G1 [53].

5. Resultados

Inicialmente foi realizada a caracterização do material a ser estudado através de análises químicas para avaliar a composição de cada arame, ensaios de tração e dureza para avaliar propriedades mecânicas. Os resultados das análises químicas estão apresentados na tabela 3, os de dureza na tabela 4 e os ensaio de tração na tabela 5.

Tabela 3 Composição química dos aços estudados

Elementos (%)	AÇO 1	AÇO 2	AÇO 3	AÇO 4
Carbono	0,71	0,63	0,63	0,81
Silício	0,241	0,197	0,247	0,22
Manganês	0,82	0,83	0,87	0,69
Fósforo	0,013	0,011	0,014	0,0078
Enxofre	0,0057	0,0019	0,0097	0,0097
Cromo	0,035	0,058	0,028	0,033
Níquel	0,023	0,027	0,027	0,029
Molibdênio	<0,0020	<0,0020	<0,0020	<0,0020
Alumínio	<0,0010	0,022	<0,0010	0,025
Cobre	0,019	0,0081	0,021	0,0095
Cobalto	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,0031
Titânio	0,0014	0,0015	0,0014	0,0014
Nióbio	0,0074	0,009	0,0086	0,0099
Vanádio	0,0033	0,0033	0,0038	0,0041
Tungstênio	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Chumbo	<0,0030	<0,0030	<0,0030	<0,0030
Boro	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Estanho	0,0033	<0,0010	0,0021	0,0023
Zinco	<0,002	<0,002	<0,0020	<0,0020
Arsênio	0,0056	0,0057	0,0048	0,0057
Bismuto	0,0035	0,0029	0,0029	0,0041
Cálcio	0,0003	0,0001	0,0004	0,0004
Cério	0,0044	0,0055	0,0048	0,0051
Zircônio	0,0029	0,0023	0,0025	0,0033
Lantânio	0,002	0,0016	0,0016	0,002
Ferro	<98,1	<98,2	<98,1	<98,1

Tabela 4 Valores obtidos no ensaio de dureza

Material	Dureza média (HRC)
AÇO 1	38,0
AÇO 2	38,3
AÇO 3	39,0
AÇO 4	41,0

Tabela 5 Resultados obtidos nos ensaios de tração

CP	Seção (mm ²)	Escoamento		Resistência	
		Carga (Kgf)	Limite (MPa) Rp _{0,2}	Carga (Kgf)	Limite (MPa)
AÇO 1-1	83,00	11195	1322	11706	1383
AÇO 1-2	82,60	9925	1178	11702	1389
AÇO 1-3	82,60	9987	1185	11788	1399
AÇO 2-1	84,30	8710	1013	10074	1172
AÇO 2-2	84,30	8346	971	10064	1170
AÇO 2-3	84,30	8370	974	10072	1172
AÇO 3-1	77,20	10576	1344	10933	1389
AÇO 3-2	77,20	9894	1257	10893	1384
AÇO 3-3	77,20	9131	1160	10842	1378
AÇO 4-1	50,00	7970	1563	7978	1565
AÇO 4-2	50,00	7733	1517	8186	1605
AÇO 4-3	50,00	6214	1219	8156	1600

Dos 4 tipos de arames ensaiados, o AÇO 4 foi o que apresentou as melhores propriedades mecânicas, tanto nos ensaios de tração como nos ensaios de dureza. Já os AÇOS 1 e 2 foram os que tiveram os menores valores de limite de escoamento e limite de resistência nos ensaios de tração, além dos menores valores de dureza média nos ensaios de dureza.

Esses resultados estão de acordo com a composição química dos aços. Os aços que tiveram os maiores valores de limite de escoamento nos ensaios de tração foram os aços com a maior quantidade de carbono em sua composição, o que comprova que a adição de carbono à liga aumenta a resistência mecânica do aço. O mesmo vale para os resultados de dureza obtidos, no qual os aços tiveram valores de dureza condizentes com o esperado para aços de alto carbono.

Após os ensaios, os corpos de prova foram retirados da cuba e em nenhum dos ensaios houve fratura nos aços utilizados para o ensaio de flexão de 4 pontos.

As imagens 28 e 29 mostram os aços depois de terem sido retirados da garra e decapados.



(a)

(b)

Figura 28 Arames após-ensaio (a) AÇO 1; (b) AÇO 2



(a)

(b)

Figura 29 Arames após-ensaio (a) AÇO 3; (b) AÇO 4

O primeiro aço à esquerda da Figura 29 (b) também foi submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos, porém, não foi colocado dentro da cuba para que fosse possível comparar a diferença entre o AÇO 4 exposto somente ao ar e ao meio contendo H_2S e CO_2 .

Além disso, a região trativa dos arames foram avaliadas em um estereoscópio, sobretudo na região central das amostras, onde a tensão trativa é máxima. As Figuras 30 e 31 mostram as imagens das superfícies de uma das amostras de cada AÇO ensaiado.

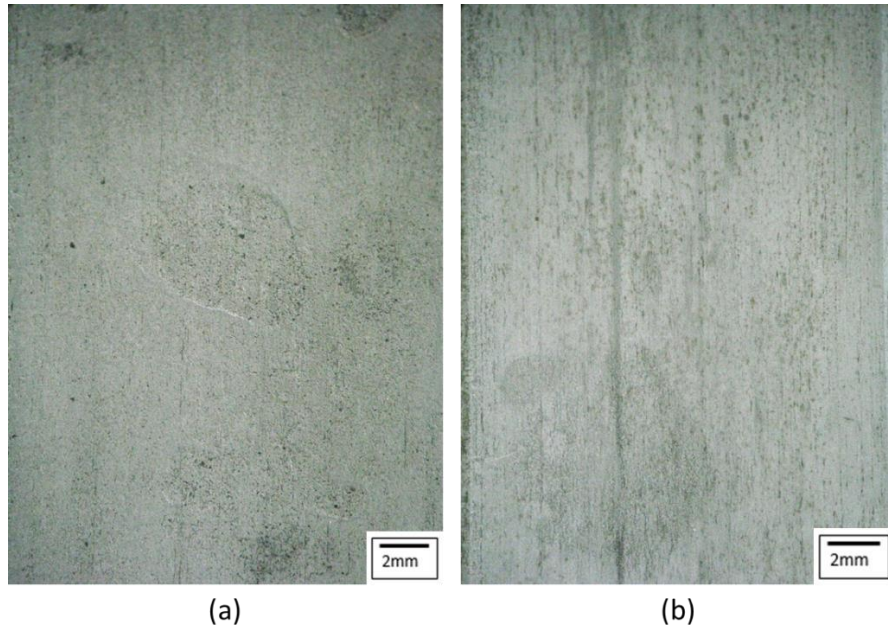


Figura 30 Imagens do estereoscópio (a) AÇO 1; (b) AÇO 2

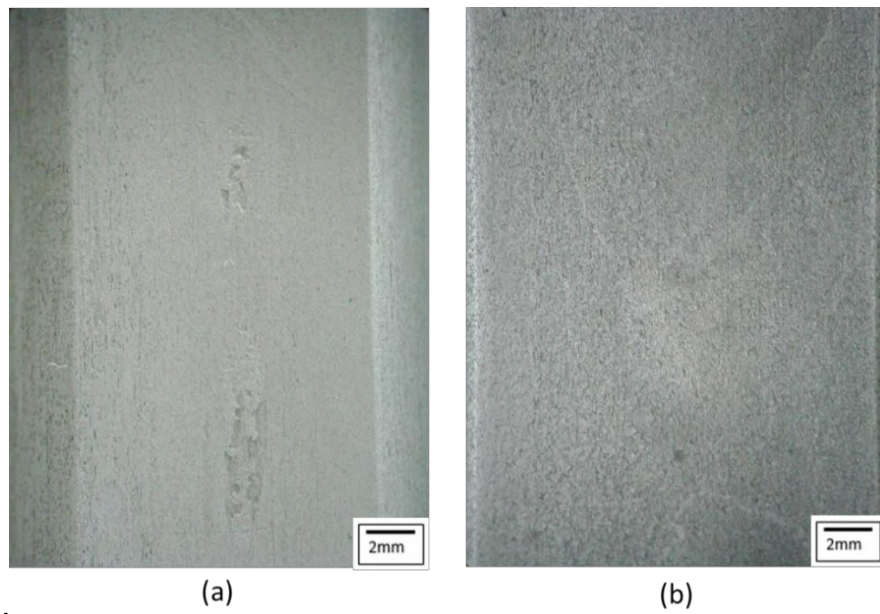


Figura 31 Imagens do estereoscópio (a) AÇO 3; (b) AÇO 4

A Figura 32 mostra a imagem central da região tratada do AÇO 4 que foi exposto somente ao ar, obtida também em estereoscópio.

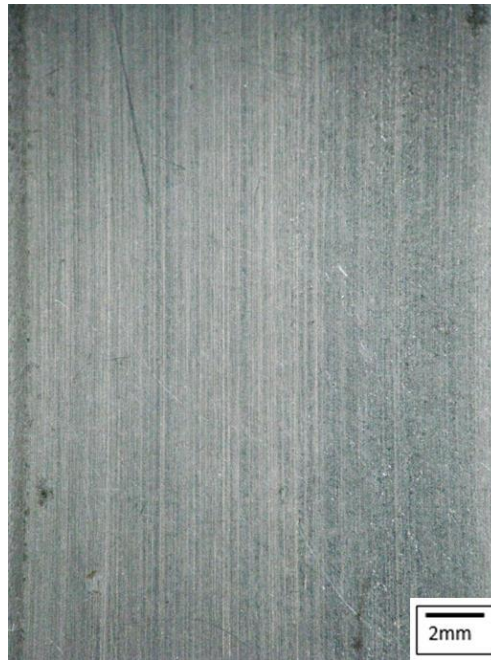


Figura 32 Imagem obtida em estereoscópio do AÇO 4 exposto somente ao ar

Como visto nas imagens apresentadas nas figuras 30-32, nenhum aço apresentou qualquer trinca ou fissura externa, muito menos fratura. No entanto, a ausência de trincas externas não significa ausência de trincas ou inclusões internas.

Sendo assim, os corpos de prova foram cortados e a parte central de todos eles foi analisada através de um microscópio óptico. As imagens a seguir mostram os principais resultados obtidos no microscópio óptico.

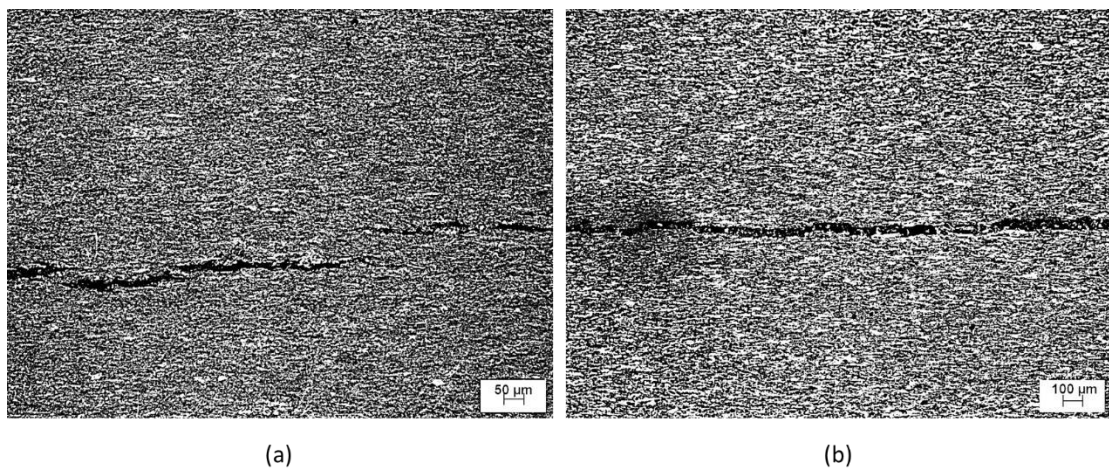


Figura 33 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 1

Na figura 33 é possível ver a presença de trincas internas no corte longitudinal feito no aço 1, que por sua vez são perpendiculares à tensão aplicada.

Para uma melhor visualização da extensão da trinca foi feito um mosaico com toda a superfície pós-corte do AÇO 1 onde houve a presença de trinca interna.

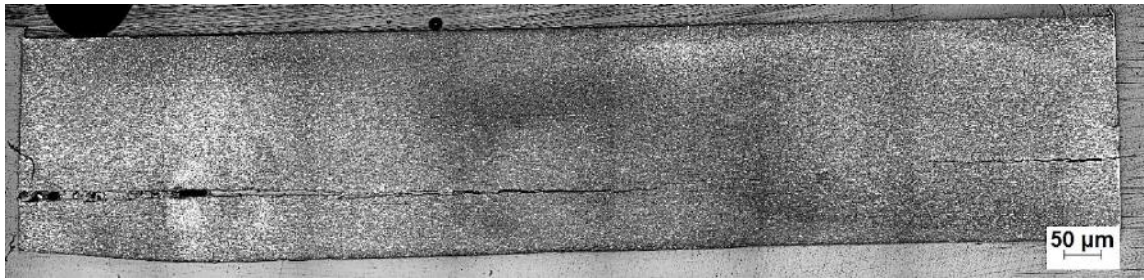


Figura 34 Mosaico do corte longitudinal do AÇO 1

Um corte na direção transversal (figura 35) mostra a mesma trinca observada na figura 34. Estas imagens mostram que a trinca se propagou longitudinalmente e por toda a extensão do corpo de prova, visto que a trinca também foi observada na borda externa da amostra.

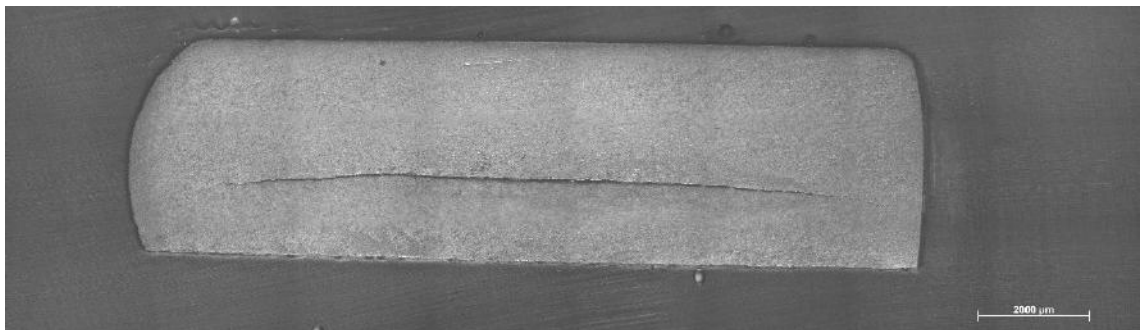


Figura 35 Mosaico do corte transversal do AÇO 1

As imagens a seguir mostram a superfície pós-corte dos outros aços, que por sua vez não apresentaram trinca interna em nenhum deles.

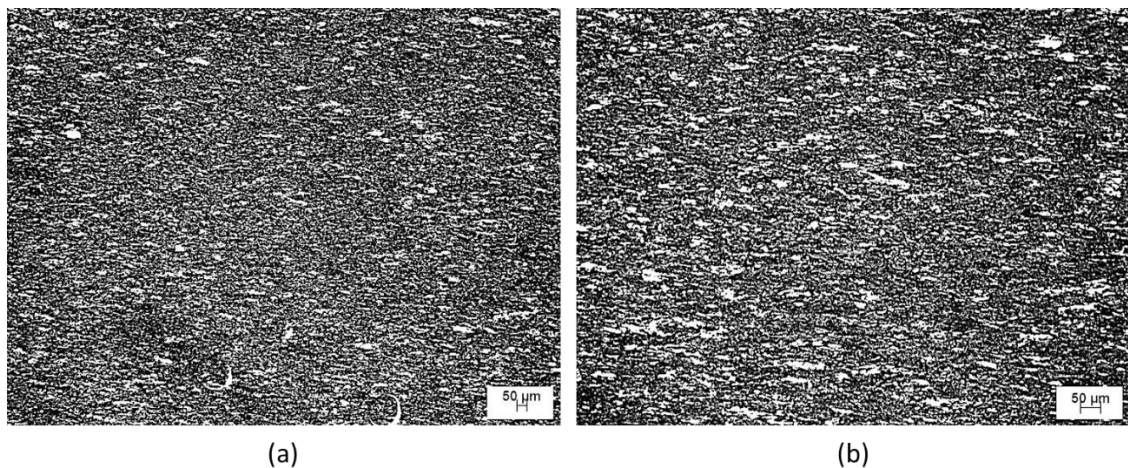
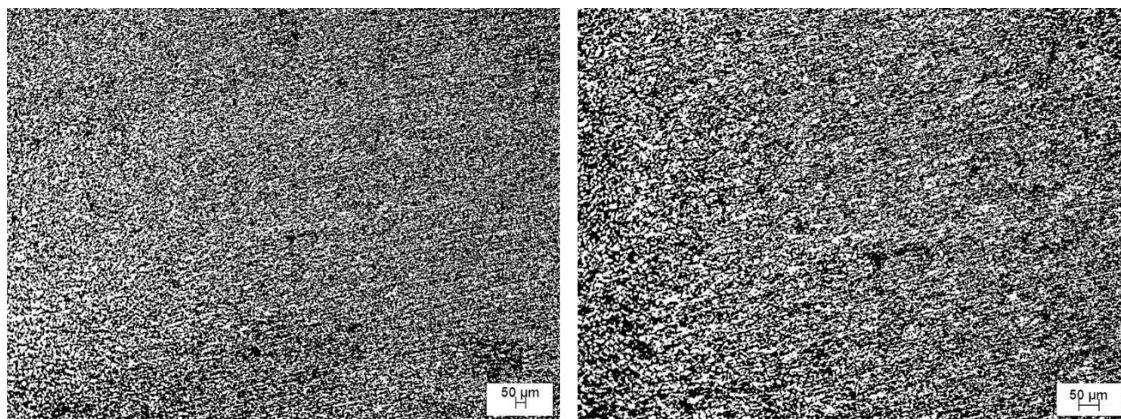


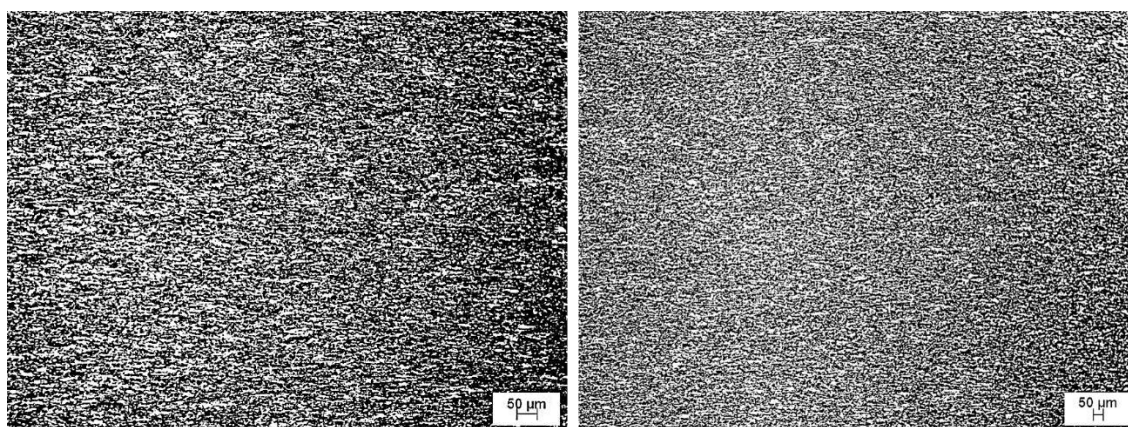
Figura 36 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 2



(a)

(b)

Figura 37 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 3

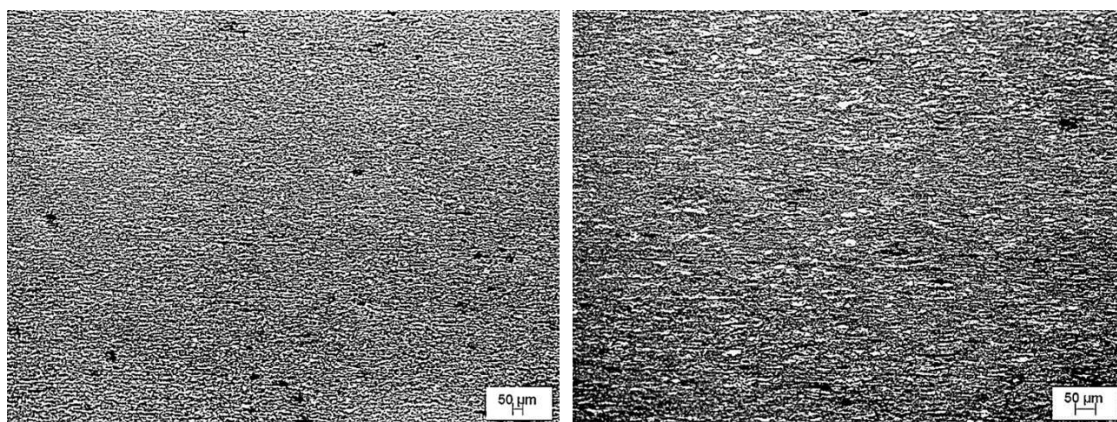


(a)

(b)

Figura 38 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 4

As próximas imagens foram obtidas do AÇO 4 que também foi submetido ao ensaio de flexão de 4 pontos, mas que foi exposto somente ao ar.



(a)

(b)

Figura 39 Imagens obtidas no microscópio óptico do AÇO 4 exposto somente ao ar

Em todas as imagens, as regiões mais escuras representam o constituinte perlita (ferrita + cementita), enquanto que a parte clara representa a fase ferrítica. Essa diferença de cor nas imagens entre as fases ocorre devido a maior quantidade de carbono na fase perlítica, que por sua vez tem maior dureza quando comparada com a fase ferrítica.

Ao analisar as imagens 36 e 37 percebe-se que o AÇO 3 possui uma microestrutura mais refinada que a microestrutura do AÇO 2. O refinamento do grão, como discutido anteriormente, é responsável pelo aumento da resistência mecânica e dureza do aço. Isso explica o motivo pelo qual o AÇO 3, apesar de ter a mesma quantidade de carbono do AÇO 2 em sua composição, tem um limite de escoamento consideravelmente maior. Além disso, aços com microestrutura mais refinada tendem a ter maior resistência quanto a formação de trincas, sendo, portanto, menos susceptíveis ao HIC.

Os valores de dureza dos aços avaliados neste trabalho estão muito próximos e variando de 38 a 41 HRC, conforme apresentado na tabela 4. As imagens das figuras 36 a 38 mostram microestruturas semelhantes, mas com indicações de quantidades de fases perlita/ferrita diferentes. Tais variações podem estar relacionadas às pequenas alterações nos valores de dureza observados, todavia uma quantificação de fases em estudos futuros será realizada para melhor entendimento destas variações e do real significado das mesmas.

Além dos resultados dos ensaios de flexão em 4 pontos, que tinham como objetivo avaliar a susceptibilidade a corrosão sob tensão, foram realizados ensaios de perda de massa para avaliar a corrosão generalizada dos aços estudados. Os seguintes resultados após os ensaios de perda de massa.

Tabela 6 Resultados dos ensaios de perda de massa

ENSAIO 1	Taxa de corrosão média (mm/ano)
AÇO 1	0,15
AÇO 2	0,10
AÇO 3	0,15
ENSAIO 2	Taxa de corrosão média (mm/ano)
AÇO 4	0,12

Após os ensaios, todos os corpos de prova de perda de massa foram analisados de modo a confirmar que todos sofreram corrosão uniforme. A taxa de corrosão média foi semelhante para todos os aços e não foi observada a presença de pites, corrosão localizada.

O AÇO 2, que teve a menor taxa de corrosão média, foi o aço com a maior concentração de cromo em sua composição, por outro lado, o AÇO 1 e o AÇO 3 tiveram o maior valor de taxa média de corrosão e a menor quantidade de cromo em sua composição, o que mostra a influência desse elemento quanto a resistência à corrosão uniforme.

Nas tabelas 7 e 8 estão resumidas as condições de teste, incluindo o pH final após os 40 dias de imersão. Para o ensaio 1 foi observado que o pH aumentou de 4,29 para 5,29 apesar do borbulhamento contínuo da mistura gasosa e da alta relação área de aço exposta/volume de solução, a qual foi de 52 mL/cm².

Tabela 7 Condições do Ensaio 1

Ensaio 1 (0,2% H ₂ S/CO ₂)
40 dias de imersão a T e P ambiente
25 L de solução NaCl 35 g/L
Área total de aço exposta = 479,83 cm ²
Vazão H ₂ S/CO ₂ = 25 mL/min
pH simulado = 4,0 / [H ₂ S] simulado = 5 ppm
pHi = 4,29
pHf = 5,29

Já para o ensaio 2 a variação de pH durante o teste foi muito pequena, inferior de 0,1 unidade de pH, conforme apresentado na tabela 8. Neste caso a relação volume/área foi superior à do ensaio 1, sendo de 137 mL/cm². Apesar da maior relação volume/área, talvez este não seja o único fator que influenciou o pH visto que em ambos ensaios o pH final foi o mesmo.

Tabela 8 Condições do Ensaio 2

Ensaio 2 (0,05% H ₂ S/CO ₂)
42 dias de imersão a T e P ambiente
20 L de solução NaCl 35 g/L
Área total de aço exposta = 145,89 cm ²
Vazão H ₂ S/CO ₂ = 25 mL/min
pH simulado = 5,0 / [H ₂ S] simulado = 1,36 ppm
pHi = 5,15
pHf = 5,23

A tabela 9 resume os resultados obtidos nos ensaios de flexão em 4 pontos. A cor verde indica que não houve fratura ou presença de trinca, já a cor vermelha indica que houve presença de trinca.

Tabela 9 Resumo dos ensaios de flexão em 4 pontos

ENSAIO 1 (2 mbar H ₂ S/CO ₂)			
CORPO DE PROVA	FRATUROU	TRINCA NO CENTRO	TRINCA NA EXTREMIDADE
AÇO 1-1			
AÇO 1-2			
AÇO 1-3			
AÇO 2-1			
AÇO 2-2			
AÇO 2-3			
AÇO 3-1			
AÇO 3-2			
AÇO 3-3			ARTEFATO DO ENSAIO
ENSAIO 2 (0,5 mbar H ₂ S/CO ₂)			
CORPO DE PROVA	FRATUROU	TRINCA NO CENTRO	TRINCA NA EXTREMIDADE
AÇO 4-1			
AÇO 4-2			
AÇO 4-3			
Permaneceu carregado, mas exposto somente ao ar			
AÇO 4-0			

O AÇO 3 e o AÇO 4 não fraturaram nem apresentaram trinca interna no centro, porém apresentaram trinca na borda do corpo de prova como mostram as figuras 40 e 43.

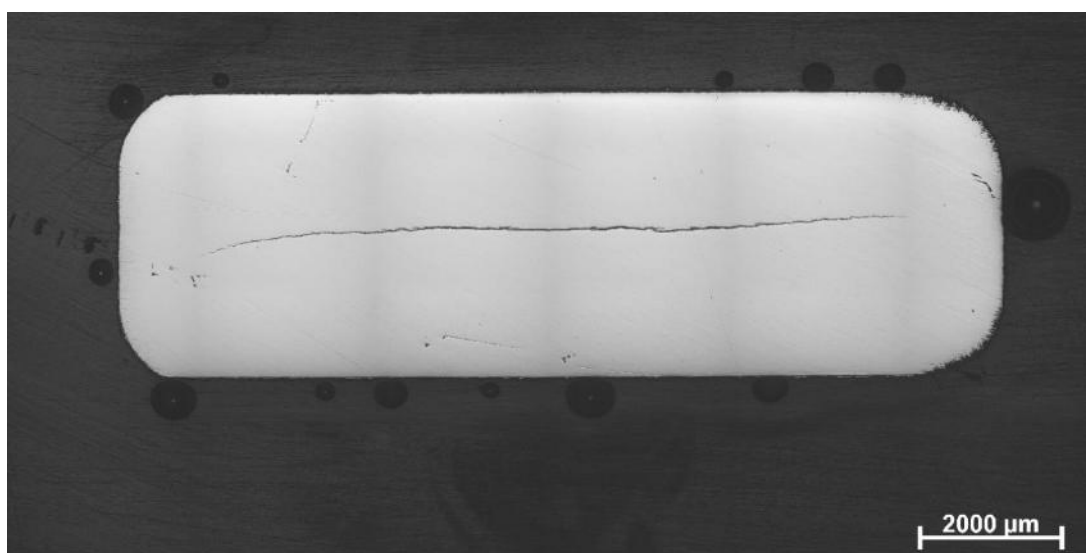


Figura 40 Trinca encontrada na borda do AÇO 4 exposto ao H₂S/CO₂

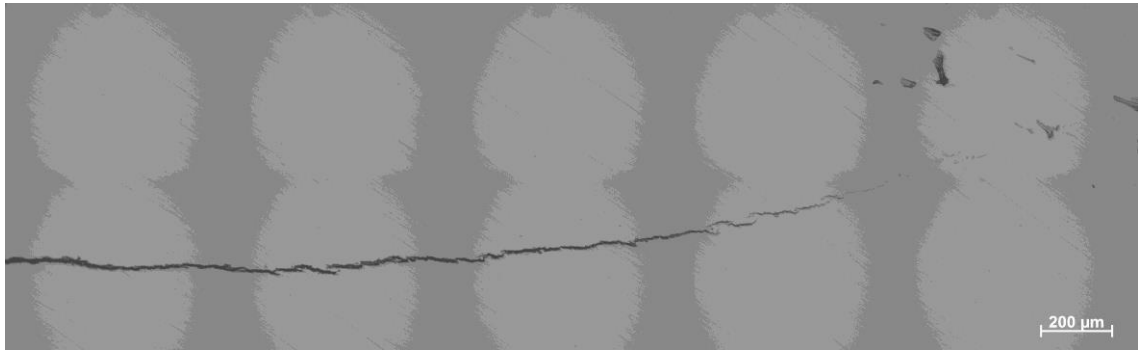


Figura 41 Trinca encontrada na borda do AÇO 4, maior aumento, exposto ao H₂S/CO₂

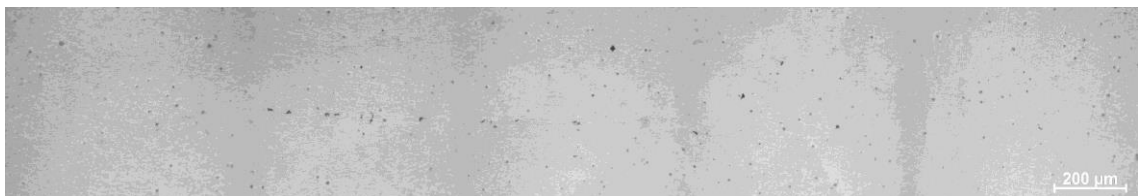


Figura 42 Linha de segregação observada na região central do AÇO 4

As trincas apresentadas nas figuras 40 e 41 apresentam morfologias típicas de HIC, no entanto foram observadas apenas na extremidade do corpo de prova. Como pode-se observar na figura 41, há várias trincas que se conectam entre si, comportamento este condizente com as trincas originadas por HIC. Na região central desta amostra foi observada uma linha de segregação, conforme ilustra a figura 42. O comportamento esperado era de trinca na região central, todavia apenas esta leve linha de segregação foi observada que por sua vez pode ser oriunda do processo de fabricação. É possível que um maior tempo de ensaio fosse necessário para que nesta região fossem observadas trincas como as apresentadas nas figuras 40 e 41. Também é possível que a linha de segregação não seja contínua ao longo do comprimento do arame, justificando a trinca apenas na extremidade e não no centro do corpo de prova. O comportamento do aço 4 também foi avaliado quando carregado por flexão em 4 pontos mas exposto somente ao ar. Esta comparação nos permite avaliar a influência do meio na fragilização deste material. Visto que na amostra exposta somente ao ar não foram observadas trincas, fica, portanto, evidente a influência do meio contendo H₂S/CO₂ na fragilização do AÇO 4.

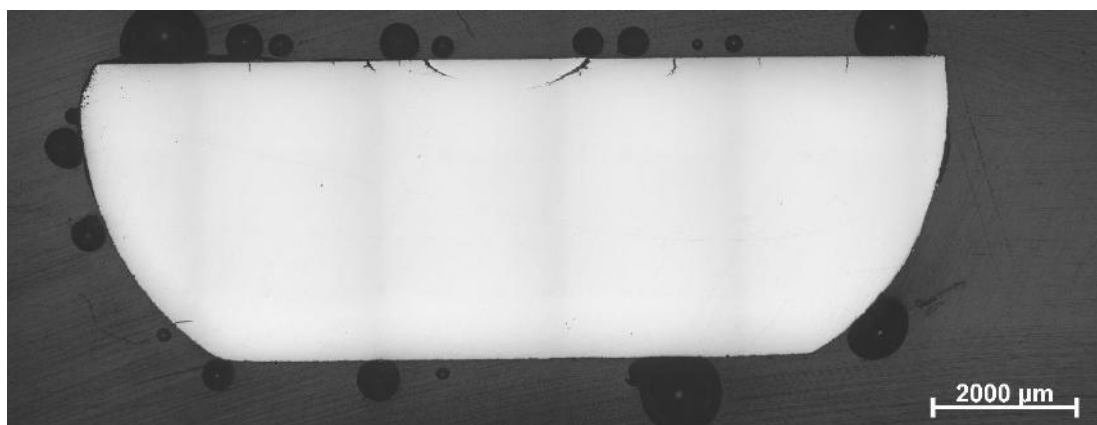


Figura 43 Trinca encontrada na borda do AÇO 3

No entanto, diferente do AÇO 4, a trinca encontrada na extremidade do corpo de prova do AÇO 3 pode ser considerada como um artefato do ensaio, visto que a trinca se originou na região onde o corpo de prova foi usinado. Além disso, as trincas estão na face interna, ou seja, na borda região compressiva. Sendo assim, não podem ser consideradas como produtos de corrosão sob tensão. Apesar do bom acabamento na superfície retificada é possível que a rugosidade da superfície tenha provocado pontos mais susceptíveis a nucleação de pites, os quais deram origem às trincas observadas na figura 43 e, portanto, tais trincas foram consideradas um artefato do ensaio. Para evitar resultados como este apresentado para o AÇO 3, recomenda-se que os arames sejam ensaiados como recebidos, sem redução da espessura.

Ao fim das análises dos ensaios de flexão em 4 pontos foi notada a presença de duas linhas em forma de “X” na face do corte de seção transversal de todos os corpos de prova do AÇO 4 tanto nas amostras expostas ao meio contendo H_2S/CO_2 quanto nas amostras expostas somente ao ar.

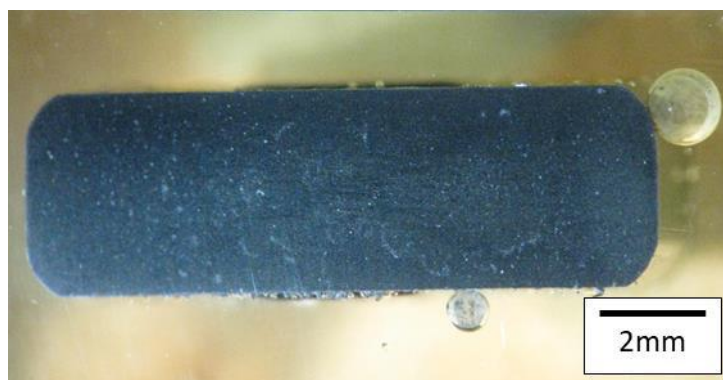


Figura 44 Imagem obtida no estereoscópio das linhas em formas de “X” encontradas no AÇO 4

O “X” encontrado na superfície dos corpos de prova não foram visíveis nas imagens microscópicas. Sendo assim, para uma melhor visualização e correlação dos resultados

dos ensaios de microdureza, as linhas foram marcadas com uma caneta de marcador permanente e os pontos de microdureza foram legendados.

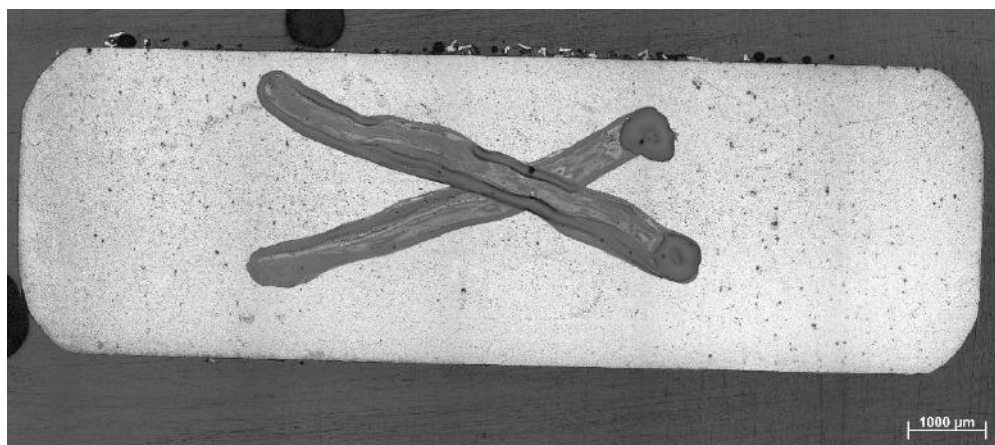


Figura 45 AÇO 4 **exposto somente ao ar** com a marcação

A fim de entender melhor a influência dessas linhas no ensaio, foram feitos ensaios de microdureza Vickers no AÇO 4 exposto somente ao ar e no AÇO 4 exposto às condições do ensaio 2. Os resultados estão apresentados na tabela 10 e nas figuras 46 e 48.

Tabela 10 Resultados dos ensaios de Microdureza Vickers

Resultado dos ensaios de Microdureza VICKERS (HV 0.2)			
Ponto	AÇO 4 EXPOSTO AO H ₂ S/CO ₂	AÇO 4 EXPOSTO AO H ₂ S/CO ₂	AÇO 4 EXPOSTO SOMENTE AO AR
	1° Ensaio (HV 0.2)	2° Ensaio (HV 0.2)	(HV 0.2)
1	360	423,4	412
2	413	367,8	433,5
3	428,8	436,5	438
4	381,4	412,8	430,8
5	406,4	404,2	346,9
6	420,4	391,7	378,3
7	364,1	376,6	377
8	393	410,9	368,7
9	307,1	318,9	406,6
10	-----	417,4	406,2
11	-----	440,3	394,5
12	-----	408,3	371,8

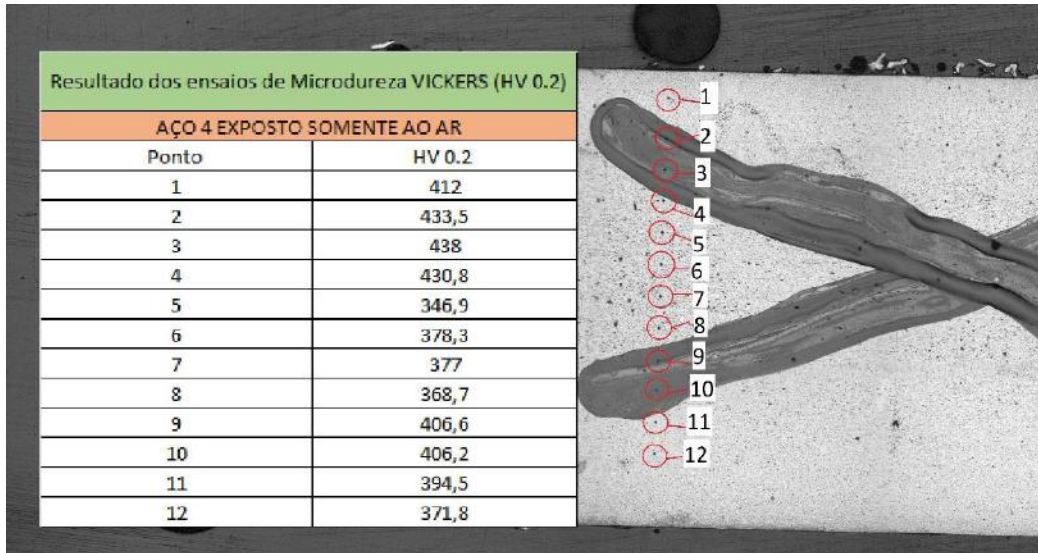


Figura 46 AÇO 4 exposto somente ao ar – legendado

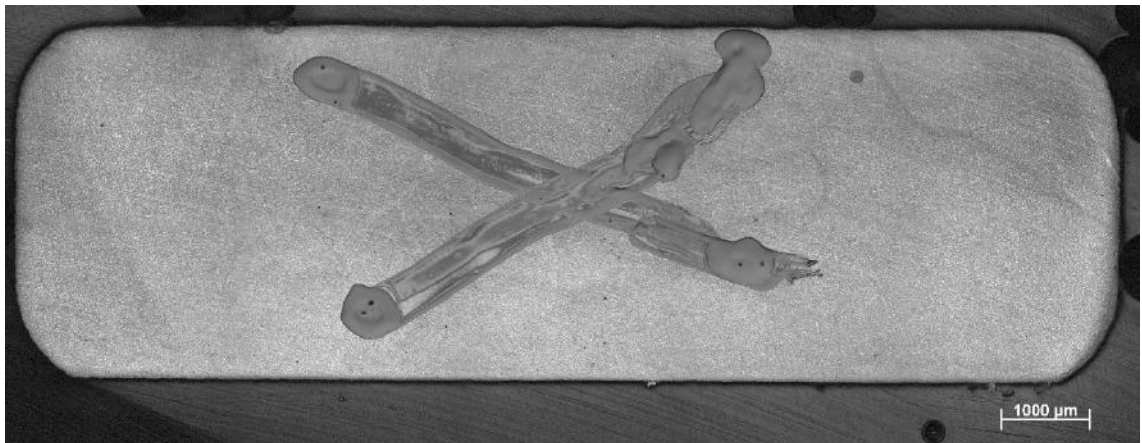


Figura 47 AÇO 4 exposto a H₂S/CO₂ com a marcação

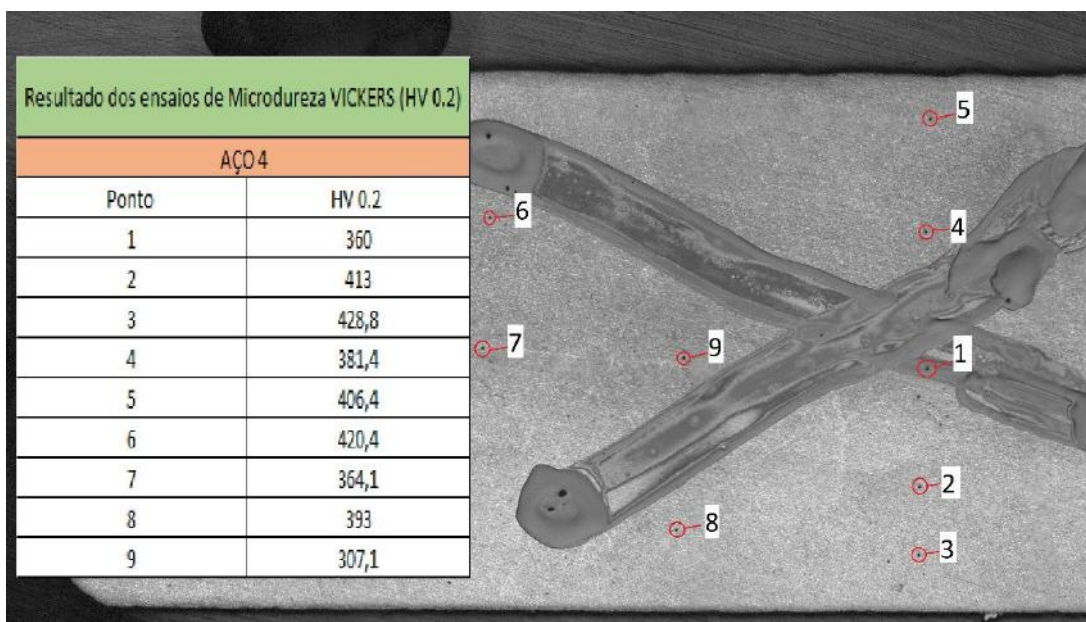


Figura 48 AÇO 4 exposto a H₂S/CO₂ com a marcação - legendado

O ensaio de microdureza feito no AÇO 4 exposto somente ao ar mostrou um considerável aumento da dureza na região onde estavam as linhas em forma de “X”, comprovando que o processo de fabricação dos arames possui uma grande influência quanto às propriedades mecânicas finais do aço e conseqüentemente na resistência à fragilização dos arames.

A variação de dureza foi mais significativa no aço exposto somente ao ar do que no aço exposto ao H₂S/CO₂. Mesmo assim, é possível ver que a dureza do aço não é uniforme ao longo da seção do arame. Essa heterogeneidade pode resultar na formação de trincas sendo, portanto, prejudicial para a estrutura.

A marca em forma de “X” é característica do processo de fabricação do arame, já que este é o único aço do trabalho que passa pelo processo de laminação a 4 rolos (face e laterais) durante sua fabricação, o que pode levar a tensões residuais ao longo dessa marca, levando ao aumento de dureza obtido nos resultados do ensaio de microdureza.

Além dos resultados anteriores obtidos no ensaio de microdureza do AÇO 4 exposto ao H₂S/CO₂, outro ensaio de microdureza foi realizado na mesma região do AÇO 4 exposto somente ao ar, e seus resultados são comparados na figura 49.

Na figura, o “AÇO 4*” representa o aço exposto somente ao ar e o “AÇO 4” representa o aço que foi exposto ao H₂S/CO₂.

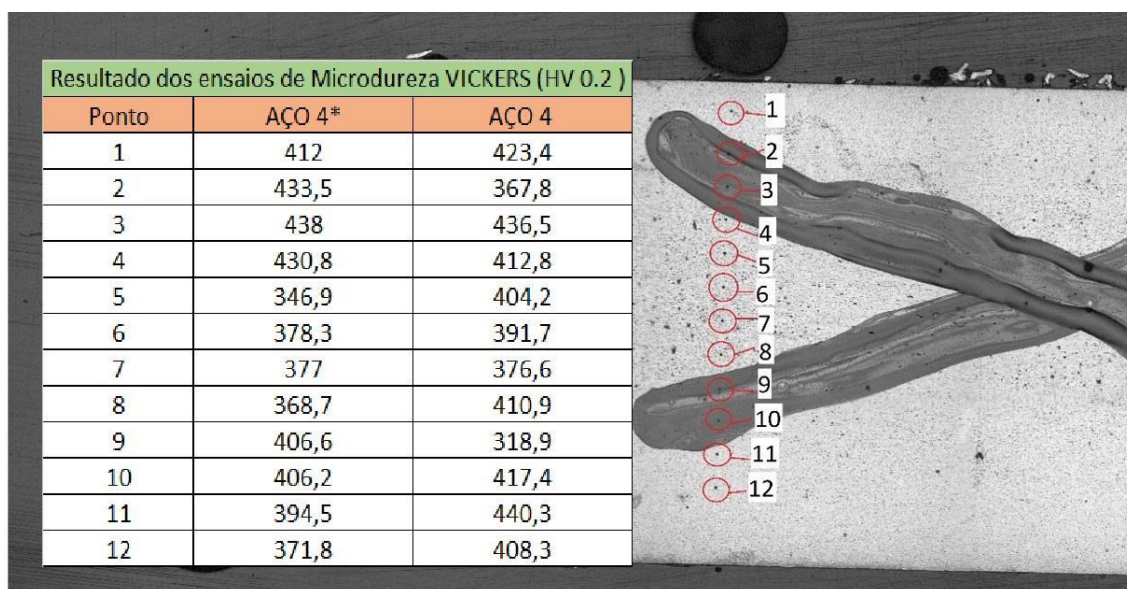


Figura 49 Resultados obtidos nos ensaios de microdureza VICKERS para o aço exposto somente ao ar (AÇO 4*) e o aço exposto ao H₂S/CO₂ (AÇO 4).

Os resultados mostram que em ambos os casos, ocorre um considerável aumento da dureza na região onde estavam as linhas em forma de “X”.

6. Conclusões

Quanto à composição química dos aços, o AÇO 1 e o AÇO 4 foram os aços com maior concentração de carbono em sua composição, exercendo grande influência nas suas propriedades mecânicas, o que está de acordo com a alta resistência mecânica obtida nos resultados dos ensaios de tração e a menor tenacidade dos dois aços em relação aos demais, devido a presença de trincas no AÇO 1 e no AÇO 4.

Quanto aos ensaios de perda de massa, os arames apresentaram boa resistência à corrosão generalizada e não foram detectados pites ou outras formas de corrosão localizada ao longo do corpo de prova, como esperado.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de flexão em 4 pontos para as condições de ensaio apresentadas, o AÇO 2 e o AÇO 3 não apresentaram trincas e, portanto, não foram susceptíveis ao HIC ou SSC para um ambiente com baixa concentração de H_2S (em torno de 2 mbar) no pH estudado. No entanto, no ensaio 1, o AÇO 1 apresentou trincas no centro (onde a tensão trativa era máxima) e na extremidade do corpo de prova (onde a tensão trativa é mínima e quase nula). A presença de trincas pode ser um indício de susceptibilidade ao HIC. As trincas observadas têm morfologia característica de HIC, porém para melhor caracterizar tais falhas sugere-se que as amostras sejam inspecionadas por técnicas não destrutivas antes de submetidas ao ensaio de corrosão. Este procedimento se justifica visto que durante sua produção, os arames passam por um processo de redução de área muito intenso, encruando o aço e com isso, gerando tensões residuais no arame. Para o AÇO 4, do ensaio 2, foi observada uma trinca na extremidade de um dos corpos de prova onde a tensão trativa é quase nula. Isso pode ser um indício de que a origem da trinca está ligada mais uma vez ao processo de fabricação do arame, dado pela heterogeneidade das segregações. Esta hipótese pode ser corroborada com as linhas encontradas ao longo da face de corte do arame, podendo estas, apresentarem algum tipo de segregação ou até mesmo tensão residual que resultaram na formação da trinca encontrada. Sendo assim, para o AÇO 4 ficou evidente a influência do meio contendo H_2S/CO_2 no trincamento do material, visto que a amostra carregada e exposta somente ao ar não apresentou trincas.

Além disso, os resultados de microdureza mostraram uma diferença de dureza ao longo da face de corte do AÇO 4 onde havia a presença de uma marca em forma de "X", resultante do processo de fabricação do arame. No aço exposto somente ao ar a dureza aumentou na região onde havia a marca, já no aço exposto ao H_2S/CO_2 a variação se deu ao longo de toda a face do corte.

Em relação aos outros processos de fragilização discutidos anteriormente, o SOHIC e o SSC foram descartados de início pelo fato das trincas encontradas terem sido iniciadas dentro do corpo de prova.

É importante ressaltar que os resultados obtidos serão de grande valia durante sua aplicação no campo e irá influenciar na seleção do aço utilizado de acordo com as condições do meio, diminuindo o risco de novas falhas da estrutura e consequentemente reduzindo os custos decorrentes das falhas dos dutos flexíveis por trincamento induzido por hidrogênio em meios contendo H₂S.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Para os próximos trabalhos que queiram estudar a influência da baixa concentração de H₂S na fragilização por hidrogênio dos arames de tração dos dutos flexíveis são feitas as seguintes sugestões:

- Para os ensaios de flexão de 4 pontos usar garras com maior capacidade de carga de modo que não seja necessário usinar os arames para poder aplicar a carga referente ao limite de escoamento do aço evitando surgimento de trincas devido a usinagem das amostras.
- Analisar todo o comprimento do arame através de técnicas de ensaios não destrutivos, como por exemplo, tomografia, antes do ensaio de modo que defeitos pré-existentes ao ensaio possam ser diferenciadas das trincas resultantes do ensaio de flexão em 4 pontos.

8. Referências Bibliográficas

[1] GROYSMAN, A. **Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry**. Czech Association of Corrosion Engineers, p. 100–117, 2017.

[2] Ortiz Neto, José Benedito, and Armando João Dalla Costa. "A Petrobrás e a exploração de Petróleo Offshore no Brasil: um approach evolucionário." *Revista Brasileira de Economia* 61.1 (2007): 95-109.

[3] Carneval, R. de O., Mauro Gonçalves Marinho, and J. M. Santos. "Flexible line inspection." *Proceedings of the 9th European Conference on Nondestructive Testing*. Vol. 106. 2006.

[4] Ke, Li, et al. "Optimizing the Design of Unbonded Flexible Pipelines With More Realistic Predictions of pH and H₂S Content in the Annulus." *ASME 2017 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*. American Society of Mechanical Engineers, 2017.

[5] N. Desamais, C. Taravel-Condat; "On The Beneficial Influence of a Very Low Supply of H₂S on the Hydrogen Embrittlement Resistance of Carbon Steel Wires in Flexible Pipe Annulus", *Offshore Technology Conference*, 2009, Paper 19950.

[6] ASTM G39 - **Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens**, 2005.

[7] NACE TM 0316. **Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications**, 2016.

[8] ISO 7539-2 – **Corrosion of Metals and Alloys – Stress Corrosion Testing – Part 2: Preparation and Use of Bent-Beam Specimens**, 1989.

[9] Haahr, Marie, et al. "H₂S consumption and the derivation of a new annulus prediction model for offshore flexible pipes." *ASME 2016 35th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*. American Society of Mechanical Engineers, 2016.

[10] Chiaverini, Vicente. **Aços e ferros fundidos**. Abm, 1977.

[11] William D. Callister Jr.; "Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução", 5ª edição.

[12] Barnes, Peter. **An Investigation into the Corrosion Fatigue Behaviour of High Strength Carbon Steel Tensile Armour Wires**. Diss. The University of Manchester (United Kingdom), 2015.

- [13] Langford G. **Metall Trans** 1977;8A:861.
- [14] FONTANA M. G., **Corrosion Engineering**. 3 ed. New York, McGraw-Hill, 1986.
- [15] GENTIL, V., **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro, Ltc, 1996.
- [16] MERÇON, Fábio - **Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico**.
- [17] Luiz Antonio Ferreira [et al.] - **Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada, corrosão**– Curitiba: PETROBRAS: UnicenP, 2002.
- [18] Leffler, Béla. "**Stainless steels and their properties**." AvestaPolarit AB (1996): 1-45.
- [19] Fernandes, João Carlos, **Desenvolvimento de um dispositivo tipo carga constante para avaliação da susceptibilidade de aços inoxidáveis à corrosão sob tensão**, 2010.
- [20] WOLYNEC, S. (1985), "**Corrosão Sob Tensão**". **Análise de Fratura**, Associação Brasileira de Metais (ABM), São Paulo, 248p., pp. 241-248.
- [21] Schvartzman, M. M. A. M., et al. "**Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão da ZAC do aço inoxidável AISI 316L em ambiente de reator nuclear PWR**." *Soldagem & Inspeção* 14.3 (2009): 228-237.
- [22] Senatore, Marcelo, Leandro Finzetto, and Eduardo Perea. "**Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**." *Rem: Revista Escola de Minas* 60.1 (2007): 175-181.
- [23] Gemelli, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. LTC Editora, 2001.
- [24] Li, Jing, et al. "**Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel**." *Journal of Materials Science & Technology* 33.12 (2017): 1504-1512.
- [25] Liu, Zhenguang, et al. "**Hydrogen assisted cracking and CO2 corrosion behaviors of low-alloy steel with high strength used for armor layer of flexible pipe**." *Applied Surface Science* 440 (2018): 974-991.
- [26] Liu, M., et al. "**Effect of microstructure and crystallography on sulfide stress cracking in API-5CT-C110 casing steel**." *Materials Science and Engineering: A* 671 (2016): 244-253.

- [27] Ichimura, Minoru, Yasushi Sasajima, and Mamoru Imabayashi. "**Grain boundary effect on diffusion of hydrogen in pure aluminum.**" *Materials Transactions, JIM* 32.12 (1991): 1109-1114.
- [28] Rubin A, Gudme J. **Qualification of Steel Wire for Flexible Pipes.** *NACE*. 2006;(6149):1-19.
- [29] PHMSA **Significant Pipeline Incidents, 2002-2009**
- [30] Rubin A, Gudme J. **Corrosion Rates of Carbon Steel in Confined Environments.** *NACE*. 2012.
- [31] Dugstad A, Palencsar S. **Corrosion Testing of Steel Armour Wires in Flexible Pipes – A Parametric Study.** *NACE*. 2015;(5829).
- [32] Dupoirion F, Taravel-condat C. **High strength metallic materials for flexible pipes specific environments and corrosion behaviour.** *NACE*. 2003;(3113):1-17.
- [33] Pires F, Clements R, Clevelario J, et al. **Evaluation of the Effects of CO₂ Partial Pressure on the Corrosion Fatigue Behavior of Flexible Pipe Tensile Armor Wire.** *OTC*. 2011:1-9.
- [34] KOTEESWARAN, Mythili, "**CO₂ and H₂S Corrosion in Oil Pipelines**", 2010. University of Stavanger. Stavanger.
- [35] Rendo R.L, Alejandre J, **Molecular Dynamics Simulation of the Solubility of H₂S and CO₂ in Water.** *J.Mex.Chem.Soc*2008. 52(1): p. 88-92.
- [36] Stridsklev, Camilla A. **Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of Modified ASTM A694 F60 Low Alloy Steel for Subsea Applications.** MS thesis. Institutt for materialteknologi, 2013.
- [37] ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. "**Hydrogen Cracking In Wet H₂S**" In: *Metals Handbook Fatigue and Fracture*, USA, ASM International, v. 19, 1996.
- [38] Ramamurthy, Sridhar, and Andrej Atrns. "**Stress corrosion cracking of high-strength steels.**" *Corrosion Reviews* 31.1 (2013): 1-31.
- [39] Hincapie-Ladino, Duberney, and Falleiros NA. "**Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados.**" *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* 12.1 (2015): 82-93.

[40] **NEW SOUR SERVICE - SM125ES**. Tubular NSSMC, 2019. Disponível em: <<http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/data-sheet/sm125es>>. Acesso em: 19 de mar. 2019.

[41] National Association of Corrosion Engineers - NACE. NACE MR 0175/ISO 15156-1. **Petroleum and natural gas industries materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production**. NACE International/ISO; 2001.

[42] Cayard, M. S., R. D. Kane, and D. L. Cooke. **An exploratory examination of the effect of SOHIC damage on the fracture resistance of carbon steels**. *Corrosion*97. NACE International, 1997.

[43] Al-Anezi, Mohammed A., Gerald S. Frankel, and Arun K. Agrawal. **Investigation of the susceptibility of conventional ASTM A516-70 pressure vessel steel to HIC and SOHIC in H₂S-containing DGA solutions**. Corrosion National Association of corrosion engineers annual conference-. NACE, 1999.

[44] **Steels for sour service**. ArcelorMittal, 2019. Disponível em: <<https://industeel.arcelormittal.com/products/pressure-vessel-pipe-construction-steels/steel-for-pressure-equipment-in-sour-service/>>. Acesso em: 19 de mar. 2019.

[45] PETROBRAS N-2409. **"Flexible Pipe Specification"**, Norma Técnica, CONTEC – 1994.

[46] Martins, Carlos Otávio Damas. **"Desenvolvimento de metodologias de inspeção e monitoramento de risers flexíveis através de técnicas micromagnéticas de análise de tensões."** (2008).

[47] CAMERINI, Murilo Giron. **Monitoramento de Risers Flexíveis Através de Técnica Baseada em Vibrações**. 2012. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

[48] ZHANG, Y. et al. **State of the Art Analytical Tools Improve Optimization of Unbonded Flexible Pipes for Deepwater Environments**. Proceedings: OTC 15169 – Offshore Technology Conference. TX, U.S.A., 2003.

[49] Ribeiro, G. S., **"Curso Gestão nos negócios de exploração e produção e gás"** IBP Nov/2008.

[50] BUENO, A. F. B. **Avaliação das armaduras de tração de riser flexível durante ensaios axiais de tração e fadiga**. Tese de doutorado. PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010.

[51] MARINHO, M. G., CAMERINI, C. S., MORIKAWA, S. R. **New Techniques for Integrity Management of Flexible Riser End Fitting Connection. Proceedings.** International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering - OMAE, p 643-648, v 3. Portugal, 2008.

[52] GERE, J. M., **Mechanics of Materials**, 6 ed., Belmont, Thomson Learning, 2003.

[53] ASTM G1, "**Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**".