

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRINCA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO DE
UM AÇO SAE 1065 DA ARMADURA DE TRAÇÃO DE UM RISER FLEXÍVEL

Arthur Lachini Pereira

Trabalho de Diplomação

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Porto Alegre 2017

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por me proporcionar um ensino de qualidade com excelência nacional.

Ao Departamento de Metalurgia (DEMET), pela infraestrutura e principalmente aos professores do departamento por primarem por um ensino de qualidade que se reflete em um dos melhores cursos de Engenharia Metalúrgica do país.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Afonso Reguly pelo apoio e conhecimento transmitido que possibilitaram a elaboração desse estudo.

À empresa de consultoria Sourtec, bem como os sócios Engenheiros Aldo Altenhofen, Marlon Brandi Correa, Marcio Ribeiro Antunes, Me. Russel Lysyk e Me. Charles Guilherme Kuhn, por me ceder o espaço, material e equipamento que, sem os quais, esse trabalho jamais seria possível.

Aos Engenheiros Eliakin Abreu e Heitor Hatwig pelo conhecimento transmitido e pelo aconselhamento que me ajudaram na estruturação do trabalho.

À empresa Belgo Bekaert Arames e ao Engenheiro Pedro Henrique Habaeb Silva, pela confiança e pelo material disponibilizado para a realização desse trabalho.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), pela infraestrutura e equipamentos desmobilizados.

A minha namorada – Celina, pela inspiração que me motivou a ir adiante sempre dando o melhor de mim.

A minha família, pelo apoio que sempre me deram nunca deixando me faltar nada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Dutos flexíveis	3
2.1.1. Componentes dos dutos flexíveis	3
2.1.2. Condição de ânulo alagado	6
2.2. Fragilização pelo hidrogênio e a trinca induzida pelo hidrogênio (TIH)	7
2.2.1. A entrada do hidrogênio.....	8
2.2.2. Aprisionamento do hidrogênio	11
2.2.3. Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio	12
2.2.4. Variáveis metalúrgicas, microestruturais e de processo	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1. Materiais utilizados.....	20
3.1.1. Aço SAE-AISI 1065.....	20
3.1.2. Solução utilizada.....	20
3.1.3. Cuba de teste e reator de transferência.....	21
3.1.4. Misturas gasosa.....	22
3.2. Métodos aplicados	22
3.2.1. Análise química.....	22
3.2.2. Análises metalográficas	22

3.2.3. Análise de tensões residuais	23
3.2.4. Análise de microdureza	23
3.2.5. Confeção dos corpos de prova	24
3.2.6. Ensaio de caracterização à suscetibilidade à TIH em via úmida ...	25
3.2.7. Preparação de amostra e caracterização de TIH.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Análise química	29
4.2. Análises metalográficas	30
4.3. Análise de tensões residuais.....	34
4.4. Análise de microdureza	36
4.5. Ensaio de caracterização à suscetibilidade à TIH em via úmida.....	38
4.6. Preparação de amostra e caracterização de TIH	41
5. CONCLUSÕES.....	50
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Secções transversais de um típico duto flexível sem costura (Adaptado de API RP 17B, 2014)	4
Figura 2. Ilustração esquemática da secção radial de um flexível (Adaptado de AUBRY et al., 2002)	7
Figura 3. Domínios de SSC como uma função de pH e pressão parcial de H ₂ S (EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS, 2009).....	9
Figura 4. Representação esquemática da produção, interação e subsequentes defeitos causados ao aço (Adaptado de SHINOHARA; HARA, 2012).	10
Figura 5. Representação esquemática do modelo de plasticidade localizada. As situações A,B e C representam três diferentes microestruturas no que diz respeito à distribuição de inclusões.(BIEFER, 1996).	14
Figura 6. Representação esquemática da difusão do hidrogênio através de duas estruturas perlítica-ferríticas com diferentes graus de bandeamento (LEE; CHAN, 1991)	16
Figura 7. Exemplos de inclusões encontradas em aços acalmados na suas condições como lingotado e após laminação (Adaptado de GHOSH, 2001)	17
Figura 8. Efeito da redução a frio no parâmetro CLR para três aços de composições e rotas de fabricação diferentes (MIYOSHI et al., 1996).	18
Figura 9. Visão geral dos dispositivos utilizados. (a) cuba de teste e (b) reator de transferência.....	21
Figura 10. Corpos de prova dentro da cuba de teste.	25
Figura 11. Corpos de prova cortados e identificados	25
Figura 12. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido transversal do arame e próximo à borda com ataque Nital 2%.	31
Figura 13. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido transversal do arame e próximo ao centro com ataque Nital 2%.	31
Figura 14. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido longitudinal do arame e próximo à borda com ataque Nital 2%.	32

Figura 15. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido longitudinal do arame e próximo ao centro com ataque Nital 2%.....	32
Figura 16. Trinca formada no sentido longitudinal do arame e próximo ao centro na borda esquerda.	33
Figura 17. Trinca formada no sentido longitudinal do arame e próximo ao centro na borda direita.	33
Figura 18. Inclusão de sulfato de manganês observada no microscópio eletrônico de varredura utilizando detector de elétrons retroespalhados.....	34
Figura 19. Média das análises de tensões residuais nas faces dos arames	35
Figura 20. Perfil de dureza traçado na diagonal menor e média em um intervalo com 90% de confiança.....	37
Figura 21. Perfil de dureza traçado na diagonal maior e média em um intervalo com 90% de confiança.....	38
Figura 22. Controle de pH e temperatura da condição 1.....	39
Figura 23. Controle de pH e temperatura da condição 2.....	39
Figura 24. Controle de pH e temperatura da condição 3.....	40
Figura 25. Controle de pH e temperatura da condição 4.....	40
Figura 26. Amostras da condição pH 4.5 e 1000 ppm de H ₂ S em CO ₂ pós-teste.....	41
Figura 27. Amostras da condição pH 4 e 1000 ppm de H ₂ S em CO ₂ pós-teste.....	42
Figura 28. Amostras da condição pH 4.5 e 6050 ppm de H ₂ S em CO ₂ pós-teste.....	42
Figura 29. Amostras da condição pH 4 e 6050 ppm de H ₂ S em CO ₂ pós-teste.....	43
Figura 30. Superfície 1 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.	44
Figura 31. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.	44
Figura 32. Superfície 3 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.	45
Figura 33. Resultado do ensaio de ultrassom C-scan com água como acoplante. A condição 1 é referente à imagem "a)" e a 2 é referente à imagem "b)". As áreas de interesse estão delimitadas pelas linhas vermelhas.....	47

Figura 34 Resultado do ensaio de ultrassom C-scan com água como acoplante. A condição 3 é referente à imagem “c)” e a 4 é referente à imagem “d)”. As áreas de interesse estão delimitadas pelas linhas vermelhas.....	47
Figura 35. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.....	48
Figura 36. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.....	48
Figura 37. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.....	49
Figura 38. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das armadilhas de hidrogênio (Adaptado de PRESSOUYRE, 1979)	12
Tabela 2. Composição química de um aço SAE-AISI 1065	20
Tabela 3. Matriz de teste empregada no trabalho	27
Tabela 4. Composição química do aço estudado.....	29
Tabela 5. Composição nos pontos 1,2 e 3 obtidos por EDS:	34
Tabela 6. Resultados da análise de tensões residuais nas faces do arame	35
Tabela 7. Concentrações de H ₂ S dissolvido após o período de saturação	38
Tabela 8. Controle de saturação da solução e de intervenções.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SAE: Society of Automotive Engineers

TIH: Trinca Induzida pelo Hidrogênio

NACE: National Association of Corrosion Engineers

HV: Dureza Vickers

HIC: Hydrogen Induced Cracking

ANP: Agência Nacional de Petróleo

API: American Petroleum Institute

ANSI: American National Standards Institute

SSC: Stress Sulfide Cracking

HRC: Dureza Rockwell C

AISI: American Iron and Steel Institute

HCl: Ácido Clorídrico

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

CAR: Crack Area Ratio

ASTM: American Society for Testing and Materials

RESUMO

Esse trabalho apresenta uma caracterização metalúrgica e mecânica de um aço SAE 1065, usado na forma de arame da armadura de tração de um duto flexível, para o transporte de petróleo *off-shore* com o objetivo de analisar a suscetibilidade a Trinca Induzida pelo Hidrogênio (TIH). Para tanto, foi realizado uma adaptação do teste descrito na norma NACE TM0284, no qual o material foi testado em 4 condições diferentes, com variações no pH e na concentração de H₂S.

Os resultados dos ensaios mecânicos e metalográficos revelaram uma microestrutura perlítica-ferrítica altamente encruada. Foram encontradas tensões residuais compressivas na superfície e microdurezas médias na ordem de 400 HV, o que é suportado pela microestrutura revelada nos ensaios metalográficos. Apesar de apresentarem boa resistência à TIH nas condições testadas, pelos altos valores de dureza, o uso desses materiais em aplicações "*sour service*" não é recomendada pela National Association of Corrosion Engineers (NACE).

Os resultados dos ensaios de avaliação de suscetibilidade a TIH demonstraram relativa alta resistência a nucleação de TIHs. Das 4 condições empregadas, apenas a mais severa causou defeitos proveniente da presença de hidrogênio difundido. Os defeitos apresentados nuclearam próximos à superfície no sentido transversal do arame e cresceram escalonando e curvando na direção da laminação do arame. As trincas provavelmente nuclearam próximas à superfície em função das tensões residuais compressivas que retardaram a nucleação de defeitos até que a concentração de hidrogênio chegasse até um valor que a pressão de hidrogênio recombinado, próxima a superfície, fosse suficiente para nuclear o defeito fazendo com que ele crescesse rapidamente através da microestrutura fragilizada pelo hidrogênio.

ABSTRACT

This work presents a metallurgical and mechanical characterization of a SAE 1065 steel, in the form of a wire used in the tensile armor of a flexible pipe, used on the off-shore transport of oil with the objective of analysing the susceptibility to Hydrogen Induced Cracking (HIC). To this purpose, it was performed an adaptation of the test, described in the NACE TM0284 standard, in which the material was tested in four different conditions varying pH and H₂S concentration

The results of the mechanical and metallographic revealed a highly work-hardened perlitic-ferritic microstructure. It was found residual compressive stresses on the surfaces of the wire and average microhardnesses of around 400 HV. This is supported by the type of microstructure revealed in the metallographic testing. Despite of presenting good HIC resistance in the tested conditions, because of the high hardness values, the employment of these materials in sour service applications is not recommended by the National Association of Corrosion Engineers (NACE).

The results of the HIC susceptibility tests demonstrated relative high HIC nucleation resistance. Of the four conditions employed, just the most severe caused defects due to the presence of diffused hydrogen. The defects presented nucleated near the surface in the transversal direction of the wire and grew staggering and bending on the rolling direction of the wire. The cracks probably nucleated near the surface because the residual compressive stresses slowed down the nucleation of the defects up to a certain point where the concentration of hydrogen reached a value where the recombined hydrogen pressure, near the surface, was enough to nucleate the defect making it grow very quickly through the fragilized microstructure.

1. INTRODUÇÃO

A exploração e produção de petróleo é, hoje em dia, uma parte muito importante da economia do Brasil e do mundo. Como maior representante da capacidade e expressividade do Brasil nesse campo se destaca a operadora brasileira Petrobras. Em 2016 a produção mundial de petróleo foi de, em média, 92 milhões de barris/dia. Nesse contexto, o Brasil foi o maior produtor da América Latina sendo responsável por 2,8% da produção mundial (ANP, 2017a).

Como produtor de petróleo, o Brasil se destaca principalmente pela produção de petróleo *off-shore*, pois mais de 90% da produção atual de óleo do Brasil vem de exploração em águas rasas, profundas e ultraprofundas (ANP, 2017b).

Com descobertas de novos campos de exploração e inovação na área da exploração de petróleo *off-shore*, a produção de petróleo do Brasil passou de 1,1 bilhões barris de petróleo em 1976 para 15,7 bilhões barris de petróleo em 2012. Com os incentivos na área de inovação e pesquisa, houve um grande desenvolvimento científico na área de dutos flexíveis usados para o transporte de petróleo. Isso permitiu que diferentes materiais fossem desenvolvidos para as mais diversas aplicações que variam tanto com pressões variadas de lamina d'água quanto com a composição química dos componentes presentes no poço explorado. Componentes químicos como o H₂S, que muitas vezes está presente em depósitos de petróleo, pode causar, pela sua dissociação, um defeito chamado comumente de trinca induzida pelo hidrogênio, ou TIH.

Desse modo, a segurança deve ser cuidadosamente considerada durante o desenvolvimento de novos dutos, pois, caso haja algum tipo de falha, os impactos ambientais e econômicos podem ser catastróficos. Levando isso em consideração, a etapa de qualificação dos materiais a serem utilizados para a fabricação de dutos flexíveis.

O objetivo desse trabalho é avaliar a suscetibilidade de um aço laminado SAE 1065 em 4 condições de comum aplicação na exploração de petróleo *off-shore* contendo H₂S. Para isso, será realizada uma caracterização metalográfica da microestrutura do aço com o objetivo de avaliar suas propriedades mecânicas e o comportamento desse material quando introduzido a um ambiente controlado

contendo H₂S segundo a norma NACE TM0284. A avaliação do comportamento será realizada usando um ensaio de ultrassom *scan-c* com acoplamento via úmida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo, será abordada os efeitos de um ambiente corrosivo contendo H₂S na suscetibilidade de um material constituinte da camada de tração de um duto flexível usado na exploração de petróleo *off-shore*. Com esse objetivo, será explicado brevemente as camadas típicas de um duto flexível, o fenômeno de alagamento do ânulo, princípios fundamentais sobre a trinca induzida pelo hidrogênio e fragilização pelo hidrogênio, assim como as condições que as afetam.

2.1. Dutos flexíveis

A primeira utilização de dutos flexíveis no Brasil foi na forma de *flowlines* (dutos submarinos usados para transporte de material ao longo do leito submarino) nos campos de Garoupa e Namorado na Bacia de Campos em 1979 (MORAIS, 2013). Hoje em dia, dutos flexíveis são o tipo de *riser* mais empregado no Brasil para a exploração de petróleo *off-shore* (DOLINSKI, 2009).

2.1.1. Componentes dos dutos flexíveis

Dutos flexíveis são uma estrutura compósita composta de uma carcaça metálica, arames de aço ao carbono em camadas que garantem resistência a pressão e a tração e camadas poliméricas que oferecem estanqueidade ao tubo. A principal característica dos *risers* flexíveis é a baixa rigidez a flexão relativa à rigidez axial. Isso é garantido, pois as camadas que compõem o *riser* podem deslizar umas sobre as outras quando sob a influência de esforços internos ou externos. (BAI, Y.; BAI, Q., 2010) Dessa maneira, em um ambiente *off-shore*, onde a estrutura pode estar sob o efeito de correntezas, o tubo consegue acomodar melhor tensões aplicadas sobre ele reduzindo o desgaste e rupturas.

Os dutos flexíveis inicialmente se dividem em dois tipos: *Rough Bore* e *Smooth Bore*. Essa divisão diz respeito à camada mais interna do duto. Quando a aplicação do duto não envolve a presença de gás, a parede interna do tubo é lisa. Contudo, se

houver presença de gases, como há no transporte de líquido como petróleo, uma carcaça interna é necessária.(DOLINSKI, 2009). A segunda divisão no tipo de dutos flexíveis é quanto a presença ou não de costura. Em tubos costurados as camadas poliméricas e de aço são coladas através de um processo de vulcanização. Esse tipo de tubo é geralmente utilizado em secções mais curtas de tubo. A grande maioria dos dutos flexíveis é sem costura em função do processo mais simples de fabricação (BAI, Y.; BAI, Q., 2010).

A secção transversal de um tubo flexível sem costura pode ser vista na Figura 1.

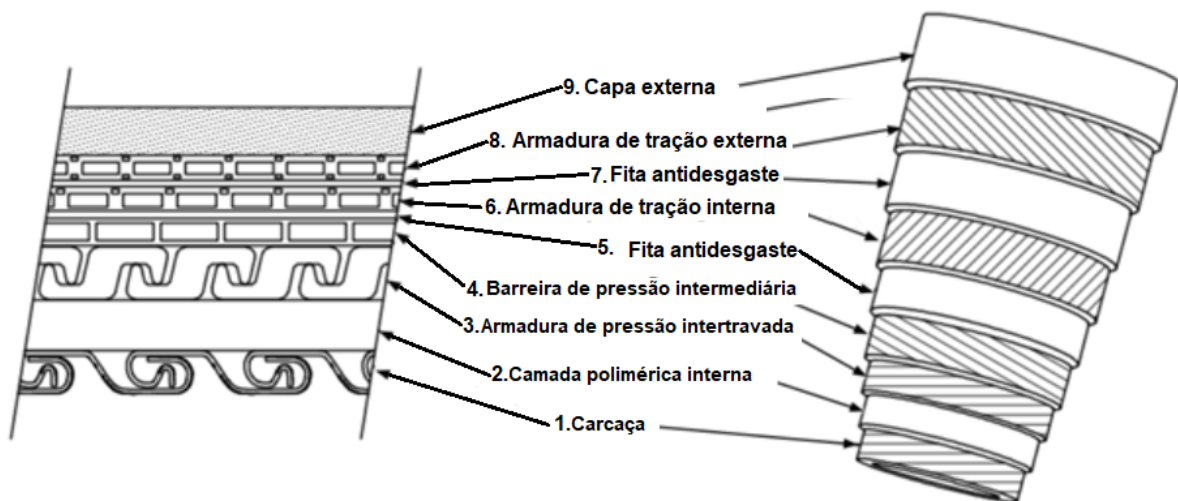


Figura 1. Secções transversais de um típico duto flexível sem costura
(Adaptado de API RP 17B, 2014)

2.1.1.1. Carcaça

A carcaça é a camada mais interna do tubo flexível. Por estar em direto contato com o material que se está transportando, essa parte do duto geralmente é feita de aço inox (AISI 304L ou 316L), duplex ou super duplex (dependendo do material transportado) (API RP 17B, 2014). Ela é formada por uma série de anéis enganchados uns nos outros que tem a função de suportar a pressão de colapso exercida pelos

gases que difundiram até o anular¹ do tubo (DOLINSKI, 2009). Uma imagem do perfil transversal da carcaça pode ser vista na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

2.1.1.2. Camada polimérica interna

Também conhecida como cada de pressão interna, essa camada tem como objetivo garantir a estanqueidade do tubo e transmitir os esforços exercidos pelo tubo interno para a armadura de pressão. Em dutos com o *Smooth Bore*, essa camada é extrudada na forma de um tubo plástico, enquanto, em dutos com o *Rough Bore*, essa camada é extrudada sobre a carcaça interna (DOLINSKI, 2009).

2.1.1.3. Armadura de pressão

A armadura de pressão de um duto flexível é composta de diversos arames espiralados e intertravados. Como os principais objetivos dessa camada é suportar a pressão de colapso causados pelas forças radiais que atuam sob o duto e garantir a resistência à tensão circunferencial que atua sob os flexíveis, a geometria dos arames deve ter uma forma específica. Os arames que compõe essa camada podem ter o perfil Zeta, Teta e Psi, embora Zeta seja o perfil mais utilizado para aplicações submarinas (DOLINSKI, 2009).

2.1.1.4. Armadura de tração

Essa camada tem a função de suportar os esforços axiais e de torção que atuam sob o duto e as cargas radiais geradas pela pressão interna. Os arames que compõe essa camada dos dutos flexíveis é são usualmente feitos de aço carbono (ou aço liga dependendo do ambiente ao qual o material é exposto) e têm perfil chato. No processo de fabricação dessa camada, esses arames são espiralados sobre uma camada antidesgaste formando um perfil helicoidal. O passo desse perfil irá influenciar as propriedades mecânicas que essa camada confere ao duto: ângulos maiores

¹ Anular é definido como o espaço radial entre o diâmetro externo da camada polimérica interna (item 2 da figura 1) e o diâmetro interno da uma camada estanque subsequente (item 9 da figura 1) (DOLINSKI, 2009).

oferecem maior capacidade de pressão interna enquanto ângulos menores conferem maior resistência a tração ao duto (DOLINSKI, 2009).

As armaduras de tração são feitas em pares espiralados em dois sentidos contrários (como pode ser visto na Figura 1, nos itens 6 e 8) para diminuir o efeito de torção causado pelos arames conformados. É digno de se ressaltar que, dependendo das condições de operação, dutos flexíveis podem ser chamados com uma armadura de tração, ou duas (interna e externa) (DOLINSKI, 2009).

2.1.1.5. Camada polimérica externa

A camada externa é fabricada através da extrusão de um polímero sobre o duto flexível. Sua principal função é manter a estanqueidade do tubo, ou seja, impedir que água do mar entre no espaço anular e acentue o ambiente corrosivo causado pela permeação dos gases através da camada polimérica interna. Em função dessa permeação a pressão dentro da camada polimérica pode crescer muito e acentuar o processo corrosivo nas armaduras de pressão e de tração do duto, por isso, existem válvulas de escape nos conectores que permitem aliviar a pressão no anular (DOLINSKI, 2009).

2.1.2. Condição de ânulo alagado

Durante a exploração de petróleo *off-shore*, é comum, acompanhado do material sendo explorado, existir material gasoso. Geralmente, esses gases são CH₄, CO₂ e H₂S. Em função de seu baixo peso molecular, esses gases permeiam através da camada interna de pressão até o anular do duto flexível. Essa mistura gasosa é altamente corrosiva em função do caráter ácido de seus componentes (especialmente CO₂ e H₂S), dessa maneira ela causará o começo de um processo corrosivo nos arames que compõem as camadas de pressão e de tração (HAAHR *et al.*, 2016).

Além de gases, água também pode permear através da camada polimérica interna e externa e condensar na parte interna do anular o que irá agravar a agressividade do processo corrosivo (HAAHR *et al.*, 2016). Outro fator que pode contribuir para o preenchimento do anular com água é a possível danificação da capa externa do duto flexível em serviço. Possíveis danos à capa fazem com que água do mar entre no espaço anular aumentando ainda mais a corrosão do material em função

principalmente dos íons cloreto presentes na água (DOLINSKI, 2009). A composição desse ânulo alagado é considerada durante a seleção de materiais para um projeto de duto flexível. Um modelo de permeabilidade, que foi desenvolvido com o auxílio de ensaios em escala real, é usado para antecipar a composição do ambiente ao qual os arames das armaduras de pressão e de tração estarão expostos (DÉSAMAIS; TARAVEL-CONDAT, 2009). Um esquema do processo de permeação e inundação do ânulo, pode ser visto na Figura 2.

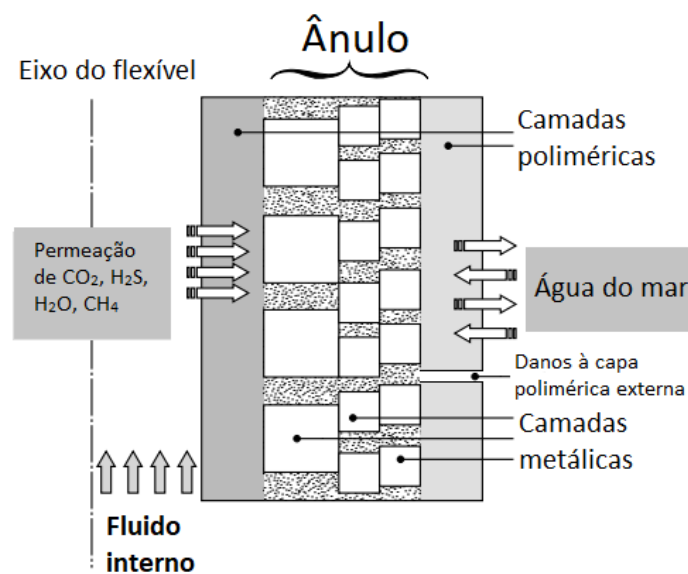


Figura 2. Ilustração esquemática da secção radial de um flexível (Adaptado de AUBRY et al., 2002)

2.2. Fragilização pelo hidrogênio e a trinca induzida pelo hidrogênio (TIH)

Diversas fontes de literatura identificam a fragilização pelo hidrogênio de diferentes maneiras. Cheng (2013) define a fragilização pelo hidrogênio como um processo diferente de outros mecanismos de falha causados pelo hidrogênio, como por exemplo o ataque pelo hidrogênio, a fratura pela precipitação de hidretos, o empolamento e a fratura induzida pelo hidrogênio. Contudo, nesse trabalho, será considerado como certo o conceito proposto por Jones (1996) de que a fragilização pelo hidrogênio se trata de uma etapa precursora de todos os outros mecanismos de falha causados pelo hidrogênio. De acordo com Jones (1996), os primeiros traços de

hidrogênio dissolvidos no retículo cristalino produzem os efeitos geralmente classificados como fragilização pelo hidrogênio.

Cheng (2013) classifica empolamento e trinca induzida pelo hidrogênio como dois mecanismos diferentes. Todavia, nesse trabalho será utilizada a definição dada pela norma TM0284 (ANSI /NACE, 2016). De acordo com a norma, termos como empolamento, *stepwise cracking*, trinca induzida por pressão de hidrogênio e *stepwise cracking* induzida pelo hidrogênio foram usados no passado para descrever a trinca induzida pelo hidrogênio (TIH), mas agora estão obsoletos. Dessa maneira, nesse trabalho defeitos como empolamento e a TIH serão tratados apenas como TIH.

Esse tipo de defeito causado pelo hidrogênio pode causar a formação de pequenas bolhas na superfície ou de trincas internas paralelas ao sentido de laminação. Nos defeitos internos, depois de nucleados, trincas em níveis diferentes podem se ligar formando um aspecto escalonado quando visto lateralmente (EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS, 2009). Os sítios de nucleação preferencial para o hidrogênio serão discutidos nas próximas páginas, assim como os mecanismos de nucleação e propagação de trinca.

2.2.1. A entrada do hidrogênio

O hidrogênio que ingressa no material retículo cristalino do material pode ser proveniente do processos de fabricação do aço e da exposição a um meio corrosivo (ANGUS, 2014). Outras fontes comuns de hidrogênio são decorrentes de tratamentos superficiais, proteção catódica e decapagem química (JONES, 1996).

No caso da exploração de petróleo e gás, alguns poços que podem conter, junto do material explorado, gás sulfeto de hidrogênio e/ou outras impurezas que contem enxofre. Na indústria do petróleo, há dois termos que descrevem a característica do ambiente quanto a quantidade de hidrogênio ao qual equipamentos são expostos. Esses termos são “*sour*” e “*sweet*”. A classificação de poços de exploração de petróleo e gás difere quanto a quantidade de enxofre. Para poços de gás, um ambiente é considerado “*sour*” quando teores de enxofre são maiores que 5,7 miligramas por metro cúbico de gás natural, enquanto, para poços de petróleo, um poço é considerado “*sour*” quando os teores de enxofre passam de 0,5% em peso.

Para teores inferiores a esses demonstrados, o ambiente é considerado “*sweet*” (ANGUS, 2014).

Contudo, para esse trabalho se usará o gráfico (Figura 3) de fragilização causada pelo sulfeto (Stress Corrosion Cracking, em inglês), pois trata-se de uma maneira mais tangível de determinar regiões “*sweet*” ou “*sour*”.

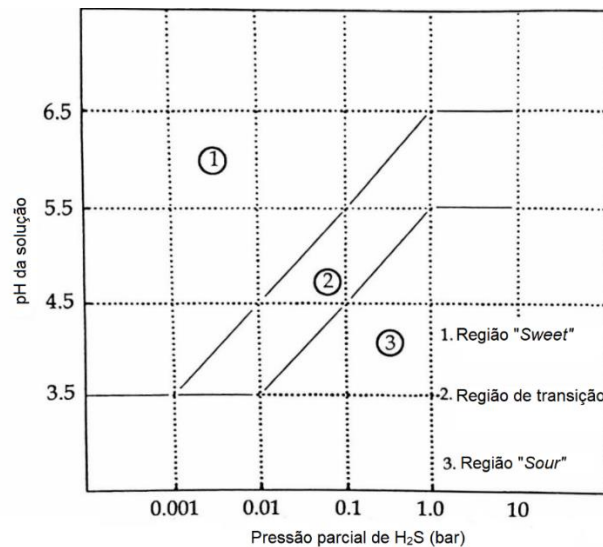


Figura 3. Domínios de SSC como uma função de pH e pressão parcial de H₂S (EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS, 2009)

As regiões 1, 2 e 3 são respectivamente as regiões onde a falha provavelmente não irá acontecer, pode acontecer ou provavelmente irá acontecer.

O motivo de se ter utilizado esse gráfico como guia é que os aspectos microestruturais, metalúrgicos e de processamento têm mais influência na capacidade do material em resistir aos defeitos da classe da TIH. Logo, para cada tipo de material, mesmo que de mesma composição química, uma região de provável ou não-provável trinca pode diferir completamente (EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS, 2009). Desse modo, o gráfico foi apenas utilizado para se ter uma pequena ideia das regiões a serem escolhidas para o processo de caracterização e não serão absolutas quanto a probabilidade do defeito.

A produção de hidrogênio, interação com o aço e subsequentes defeitos está demonstrado na Figura 4.

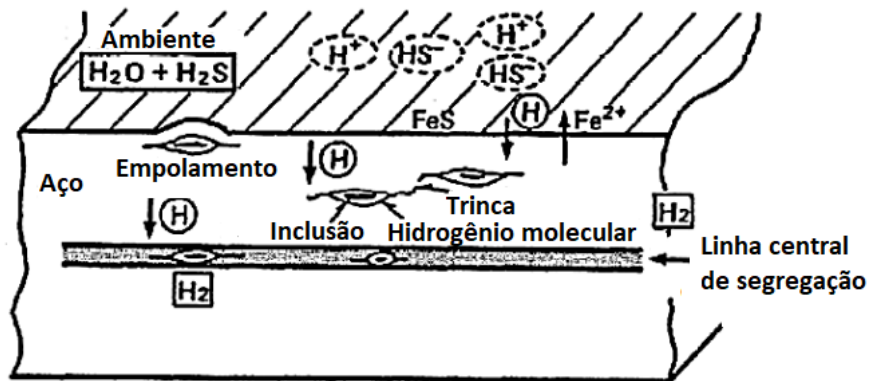


Figura 4. Representação esquemática da produção, interação e subsequentes defeitos causados ao aço (Adaptado de SHINOHARA; HARA, 2012).

As equações seguintes demonstram as principais reações que correm dentro do ânulo do duto flexível e causam a formação e entrada do hidrogênio no aço:



Reação anódica:



Reações catódicas:



É digno de se mencionar que a precipitação de carbonato de ferro é relativamente lenta. Isso significa que a sua deposição não consome todo o ferro em solução, logo, em determinado momento haverá a supersaturação do ferro em solução (HAAHR *et al.*, 2016).

Quando o ambiente possui quantidades significativas de H_2S , dependendo do pH, esse gás irá se dissociar em HS^- ou S^{2-} :



O Fe^{2+} , que se encontra supersaturado na solução, irá reagir com o sulfeto íon em solução gerando precipitado de sulfeto de ferro e hidrogênio íon:



A reação direta de íon sulfeto com íon ferro também ocorre:



A precipitação de sulfeto de ferro irá exigir o consumo de S^{2-} e HS^- , por isso haverá a produção contínua de hidrogênio que irá difundir para dentro do material prejudicando suas propriedades mecânicas.

O hidrogênio formado irá adsorver na superfície do metal onde ele poderá se recombinar formando bolhas ou se difundir para dentro do aço (ESKANDARI; MOHTADI-BONAB; SZPUNAR, 2016). A reação de recombinação e aborbulhamento do hidrogênio a partir da superfície normalmente tem uma cinética muito maior que a absorção do hidrogênio pelo metal, contudo a presença de “venenos”, como o H_2S , causa o retardo da cinética da reação de aborbulhamento favorecendo a captação do hidrogênio pela matriz (ANGUS, 2014).

A movimentação do hidrogênio dentro da matriz pode se dar de duas maneiras: por difusão ou pelo movimento de discordâncias. Contudo, em função da alta difusividade no aço, a difusão acaba sendo o mecanismo de transporte mais comum (NORONHA, 2014).

2.2.2. Aprisionamento do hidrogênio

Uma vez que o hidrogênio ingressou no retículo cristalino, ele irá difundir e se acumular em sítios específicos dentro material chamados de armadilhas. Ao passo que a concentração de hidrogênio nesses sítios aumenta, o efeito de redução de tensão máxima aumenta. Dessa maneira, pode haver a nucleação e/ou crescimento de defeitos como trinca ou o que, em operação, podem levar a falhas catastróficas (MEDALIST, 1980).

Essas armadilhas são sítios específicos dentro da rede cristalina, onde a entalpia de dissolução do hidrogênio é mais energeticamente favorável do que em outros sítios dentro da matriz (ORIANI, 1970). Dependendo da força da interação do hidrogênio com esses sítios, o aprisionamento do hidrogênio pode ser reversível, ou irreversível (JONES, 1996).

Em função da relação das armadilhas com descontinuidades metalúrgicas, a fabricação e processamento do aço se tornam de vital importância para a interação do hidrogênio com a matriz metálica (JONES, 1996). De acordo com a teoria de Pressouyre e Bernstein (1981), armadilhas irreversíveis ou profundas reduzem a

concentração de hidrogênio na ponta da trinca e muitas vezes aumentam a resistência a TIH. As armadilhas reversíveis ou rasas, no entanto, permitem o transporte mais rápido de hidrogênio o que permite que alguns sítios cheguem até uma concentração crítica de hidrogênio levando a iniciação de trincas (BERNSTEIN, 1985). Na Tabela 1, pode-se observar alguns tipos de descontinuidade e sua classificação quanto sua interação com o hidrogênio.

Tabela 1. Classificação das armadilhas de hidrogênio (Adaptado de PRESSOUYRE, 1979)

Classe da armadilha	Tipo de descontinuidade	Tipo de armadilha
Pontual	Átomos de solutos	Geralmente são reversíveis, mas depende do caso
	Vacâncias	Reversíveis
Linear	Discordâncias	Reversíveis
	Intersecção de três contornos de grão	Depende da coerência
Planar ou bidimensional	Interfaces entre partícula e matriz (Fe ₃ C, TiC, MnS e etc.)	Irreversíveis, mas ficam mais reversíveis ao passo que a coerência aumenta
	Contorno de grão	Reversíveis
	Maclas	Reversíveis
	Superfícies internas (vazios)	Reversíveis
Volumétricas	Vazios	Reversíveis
	Trincas	Reversíveis
	Partículas	Reversíveis

2.2.3. Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio

Em função dos diferentes tipos de defeitos que a entrada de hidrogênio pode causar em um material, diversas teorias a respeito dos mecanismos envolvidos no processo de falha foram desenvolvidas. Dependendo das condições de serviço e das características metalúrgicas do material, diferentes mecanismos podem atuar concomitantemente (CHENG FRANK, 2013). A seguir serão demonstradas as principais teorias a respeito dos mecanismos de fragilização pelo hidrogênio:

Modelo da decoesão: Esse é um dos modelos mais antigos usados para explicar a redução nas propriedades mecânicas de um material em função da entrada do hidrogênio. Ele se baseia na teoria de que a solubilidade na ponta de uma trinca

submetida a um campo tri-axial de tensões aumenta. Dessa maneira, o hidrogênio acumulado resulta em um enfraquecimento das ligações interatômicas dos átomos da matriz metálica. Como resultado de uma tensão aplicada, haverá fratura frágil ao longo do contorno de grão (clivagem intergranular) , ou através do grão (clivagem transgranular)(ORIANI, 1990).

Esse mecanismo é principalmente suportado pelo fato de se observar a fragilização pelo hidrogênio em casos onde não a formação de hidretos, contudo nenhuma evidencia concreta que prove esse modelo foi encontrada (CHENG FRANK, 2013).

Modelo da formação de hidretos: Esse modelo explica o mecanismo de fragilização através da formação de pequenos hidretos próximo da ponta da trinca. Segundo essa teoria, hidretos nucleiam no campo de tensões da trinca e então crescem através de um efeito “bola de neve”. Quando um hidreto nucleia próximo a ponta da trinca, o campo de tensões formado por esse hidreto permite a nucleação de outro hidreto. Dessa forma, os pequenos hidretos crescem juntos formando precipitados maiores (PARKINS, 1992).

Apesar de esse modelo ser bem estabelecido e documentado, ele não explica o mecanismo de fragilização em sistemas onde não é identificada a formação de hidretos.

Modelo da pressão interna: Esse modelo se baseia na teoria de que hidrogênio se acumula em defeitos como inclusões ou vazios e, então, trincas crescem em função da pressão exercida pelo gás hidrogênio recombinado. A pressão gerada pelo gás que se forma nesses defeitos causa a redução relativa da tensão necessária para fraturar o material. Esse modelo, todavia, não pode ser utilizado para todos os casos, pois só ocorre em ambientes de alta fugacidade e a propagação de trincas em baixa pressão é recorrentemente observada (CHENG FRANK, 2013).

Modelo da plasticidade localizada: O pré-requisito para esse mecanismo é que o hidrogênio se acumule em campos de tensão (próximo a ponta da trinca, em regiões com alta concentração de discordâncias ou na interface inclusões com a matriz). O hidrogênio então passa a reduzir a energia necessária para o movimento de discordâncias fazendo com que haja deformação plástica em níveis inferiores de tensão de cisalhamento (BEACHEM, 1972).

Angus (2014) afirma que esse mecanismo é um dos mais aceitos para descrever a fragilização pelo hidrogênio e o descreve como um combinado da teoria da pressão interna e da plasticidade localizada. Para Angus (2014), o processo se divide em dois estágios. No primeiro, o hidrogênio se difunde para a interface da inclusão com a matriz e, em função do acúmulo e recombinação, começa a exercer uma pressão que causa uma separação das duas superfícies. Após a separação das interfaces, entra o mecanismo onde o hidrogênio passa a reduzir a energia necessária para o movimento das discordâncias e, por consequência, a deformação plástica (fragilização). No segundo estágio, a trinca começa a se propagar através das regiões fragilizadas em uma direção normal ao do defeito formado interligando, caso haja, outras trincas causadas por esse mecanismo. Uma representação esquemática pode ser vista na Figura 5.

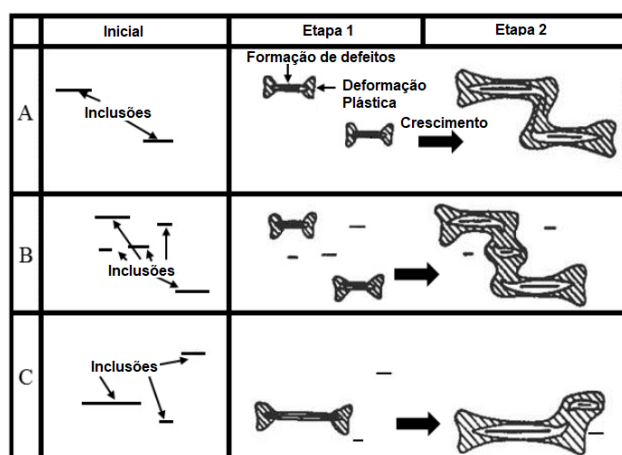


Figura 5. Representação esquemática do modelo de plasticidade localizada. As situações A,B e C representam três diferentes microestruturas no que diz respeito à distribuição de inclusões.(BIEFER, 1996).

2.2.4. Variáveis metalúrgicas, microestruturais e de processo

Para a utilização de aço na aplicação em ambientes corrosivos (principalmente na presença de H_2S), existem diferentes materiais que podem ser selecionados. O fator que mais influi na seleção do material é a agressividade do meio corrosivo (pH, pressão parcial de H_2S e etc.). Com o objetivo de atenuar os danos causados por um meio agressivo, parâmetros como microestrutura, quantidade e morfologia de inclusões, tamanho de grão, e composição química podem ser alterados.

Existem quatro principais grupos de aços utilizados em ambientes corrosivos contendo H_2S : convencionais, convencionais baixo enxofre, aços resistentes a TIH e aços avançados *ultra-low* enxofre (CAYARD; KANE, 1996). Os dois primeiros grupos são praticamente idênticos a não ser pelo conteúdo de enxofre; todos são aços laminados a quente ou normalizados. A partir dos aços resistentes a TIH, algumas características específicas começam a aparecer. Nos aços resistentes a TIH, há a adição de cálcio durante a fabricação para auxiliar o controle da morfologia de inclusões e, após a laminação, há uma normalização para homogeneizar a microestrutura e promover a resistência a fragilização. Nos aços *ultra-low*, se emprega um processo termomecanicamente controlado a fim de se obter uma microestrutura final bainítica-ferrítica supostamente mais benéfica que a estrutura e com baixo nível de bandeamento e resistência mecânica similar e teor de carbono equivalente menor aos aços convencionais (CAYARD; KANE, 1996). Mesmo as características de aços com maior controle de enxofre e/ou processos adicionais sejam interessantes, os arames que compõe a armadura de pressão e de tração de dutos flexíveis são quase sempre de aço ao carbono convencional (DOLINSKI, 2009).

É recomendado pela *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) que, para o uso em ambiente *sour service*, a dureza de aços laminados não deve passar da faixa de 22-25 HRC. Baseando-se nesses dados, aços com tensão máxima maior que 800MPa não deveriam ser utilizados em ambientes com alta concentração de H_2S . Contudo, Tae *et al.* (2008) demonstraram que, com mesmos níveis de resistência mecânica, dois aços com diferentes rotas de processamento e, por conseguinte, microestruturas (e.g. ferrita acicular e ferrita poligonal), possuem tolerâncias diferentes em relação a quantidade de hidrogênio necessário para induzir dano. Tae *et al.* (2008) compararam a suscetibilidade à TIH de quatro microestruturas diferentes variando apenas o processamento de um material. Ele descobriu que a ordem da eficiência de aprisionamento do hidrogênio das microestruturas testadas, do menor para o maior, é a seguinte: perlita degenerada, bainita e ferrita acicular. Outro fato digno de se comentar é que foi constada que, quando a microestrutura mudou de ferrita-ferrita acicular para ferrita-bainita, a suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio aumentou. Isso aconteceu em função da existência de aglomerados de martensita-austenita retida e da tenacidade inferior da microestrutura contendo bainita (TAE *et al.*, 2008).

Em aços carbono convencionais, como os usados na armadura de tração de dutos flexíveis, a estrutura mais comum é a ferrítica-perlítica. A cementita contida na perlita, diferente da ferrita, tem um efeito retardante na difusão de hidrogênio. Esse efeito, somado a um grau baixo de bandeamento, resulta em uma microestrutura mais eficiente em barrar o movimento do hidrogênio o aprisionando irreversivelmente na interface entre a ferrita e a cementita (perlita) (BIEFER, 1996). A Figura 6 mostra o caminho percorrido pelo hidrogênio em estruturas ferrítica-perlíticas com diferentes graus de bandeamento.

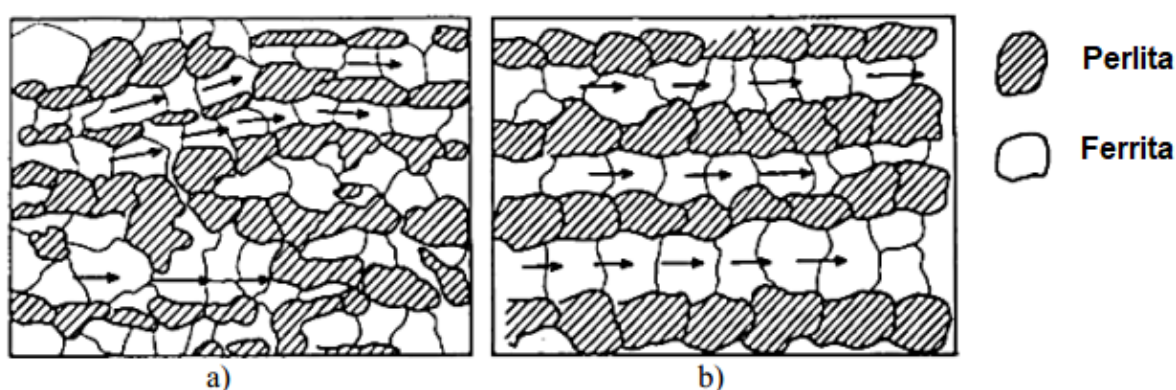


Figura 6. Representação esquemática da difusão do hidrogênio através de duas estruturas perlítica-ferríticas com diferentes graus de bandeamento (LEE; CHAN, 1991)

Outro parâmetro que possui grande efeito na suscetibilidade do material a TIH é a quantidade, tipo e morfologia das inclusões encontrada na matriz metálica. A região ao redor das inclusões cria um local que favorece o aprisionamento de hidrogênio. Isso faz com que haja uma rápida acumulação de hidrogênio em um ponto específico favorecendo a nucleação de trincas. No que diz respeito a inclusões, o comprimento tem um efeito deletério maior que a espessura (TAE *et al.*, 2008).

A Figura 7, mostra um resumo dos tipos de inclusões mais comum em aços acalmados após o processo de lingotamento e de laminação.


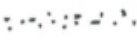






Tipo de Inclusão	Morfologia como lingotado	Morfologia como laminado
Al_2O_3		
$\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$		
MnS		
$12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ (Anel de sulfeto)		

Figura 7. Exemplos de inclusões encontradas em aços acalmados na suas condições como lingotado e após laminação (Adaptado de GHOSH, 2001)

As inclusões de alumina obtidas durante o processo de lingotamento tendem ser dendríticas, contudo, em função do processo de laminação elas são quebradas e espalhadas no sentido da laminação. Quando os teores de cal usados na desoxidação são maiores, a segunda inclusão na Figura 7 tende a formar. O processo de laminação surte pouco efeito em sua morfologia e tende a só a modificar a sua distribuição. As inclusões de sulfeto, todavia, tendem a ser globulares durante o processo de lingotamento e, durante a laminação, por terem menor ponto de fusão menor que a temperatura no qual o aço é laminado, elas tendem a ficar com uma morfologia alongada. Como explicado por Tae *et al.* (2008), o alongamento da inclusão causa um aumento na área superficial o que favorece a adsorção de hidrogênio aumentando o grau de trincamento observado na microestrutura. O último exemplo na imagem na figura 8 a cima tende a ser o que mais favorece a resistência à TIH. As inclusões de $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ se formam durante a produção de aço e então inclusões de CaS ou MnS formam um anel ao redor dela. Esse anel permite maior controle morfológico das inclusões assim como sua distribuição e tamanho na matriz.

O efeito de processamento também é importante para determinar a suscetibilidade à TIH. Após a laminação, diferentes temperaturas finais podem resultar em microestruturas com diferentes características. Temperaturas finais inferiores tendem a formar microestruturas com tensões residuais maiores e inclusões de MnS

mais alongadas. Isso resultará em uma microestrutura mais sensível aos efeitos fragilizadores do hidrogênio. Temperaturas maiores, contudo, tendem a formar grãos mais grosseiros que favorecem fratura transgranular, então deve-se levar em consideração as vantagens e desvantagens antes de decidir os parâmetros de processamento do aço.

A quantidade de redução a frio também tem grande efeito na sensibilidade do aço à TIH. Na Figura 8, pode se ver o efeito de redução a frio em três aços laminados testados através da norma NACE TM0284. Os aços A, B e C tem, respectivamente, as seguintes composições químicas: 0,04% C, 1,04% Mn, 0,004% S; 0,04% C, 1,24% Mn, 0,005% S; e 0,09% C, 1,01% Mn e 0,008% S (todos os valores em porcentagem de massa). Os aços A e C foram produzidos para *sour service* e o aço B era apenas baixo enxofre. Outra diferença entre os materiais que se pode destacar é que os aços A e B foram lingotado convencionalmente, enquanto o material C foi produzido por lingotamento contínuo. Isso se traduz na maior homogeneidade do material C que o garante menor sensibilidade ao efeito deletério da redução a frio no que diz respeito à TIH. Pode-se ver também que depois de 50% de redução a frio, há uma saturação do CLR (parâmetro avaliado pela norma TM0284 que considera o comprimento das trincas), logo reduções a frio posteriores terão pouco efeito no tamanho da trinca.

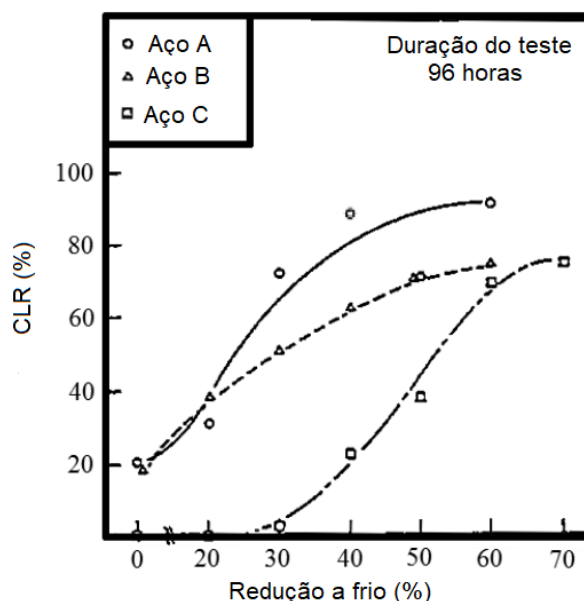


Figura 8. Efeito da redução a frio no parâmetro CLR para três aços de composições e rotas de fabricação diferentes (MIYOSHI *et al.*, 1996).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Aço SAE-AISI 1065

O material testado nesse trabalho foi um aço ao carbono que segue a classificação SAE-AISI 1065. Esse material foi processado a fim de se obter um perfil adequado para ser empregado na armadura de tração de um *riser* flexível. Parâmetros específicos de tratamento térmico e laminação não foram disponibilizados e, então, não serão discutidos nessa seção.

Os arames foram disponibilizados para o trabalho na forma endireitada e em segmentos de 0,5 metros. O perfil do arame era chato com as faces laterais arredondadas. Suas dimensões nominais são 6,5 mm de altura por 12,5 mm de largura. Além disso, os arames apresentaram uma leve curvatura fazendo com que o arame apresentasse uma face chata levemente convexa e uma face chata levemente côncava. Para futuras referências, a face convexa será tratada como 1 e a face côncava como 3 (a nomeação foi realizada a partir da face 1 até a 4 rotacionando o arame no sentido anti-horário).

A composição química de um aço SAE-AISI 1065 pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química de um aço SAE-AISI 1065 (% em massa)

C (%)	Mn (%)	P max (%)	S max (%)
0.60–0.70	0.60–0.90	0.040	0.050

3.1.2. Solução utilizada

A solução utilizada no teste de Fragilização pelo Hidrogênio, foi a solução C da norma NACE TM0284. Essa solução é composta de 5% em massa de NaCl, 0,4% em massa de acetato de sódio em água destilada. Todos os reagentes utilizados na

fabricação da solução foram pesados e a tolerância de $\pm 1\%$, como pede a norma (ANSI /NACE, 2016).

3.1.3. Cuba de teste e reator de transferência

As cubas de teste utilizadas no presente trabalho são cubas metálicas recobertas com material polimérico para evitar o contato da solução saturada com agentes corrosivos com o material da cuba. O objetivo principal é concentrar, o máximo possível, a interação dos agentes corrosivos com o material sendo ensaiado e, assim, obter o resultado do pior caso possível.

A cuba possui diversos acessos para acoplar os sensores necessários para realizar o controle constante de pH e temperatura.

O reator de transferência foi feito de material metálico e tem a função de receber a solução para uma desaeração inicial e, depois, transferir a solução para a cuba de teste. A transferência é feita se introduzindo uma pressão no reator utilizando gás inerte que fara com que a solução saia do reator e entre na cuba de teste pela sua parte inferior.

A Figura 9 apresenta uma visão geral dos dispositivos utilizados.

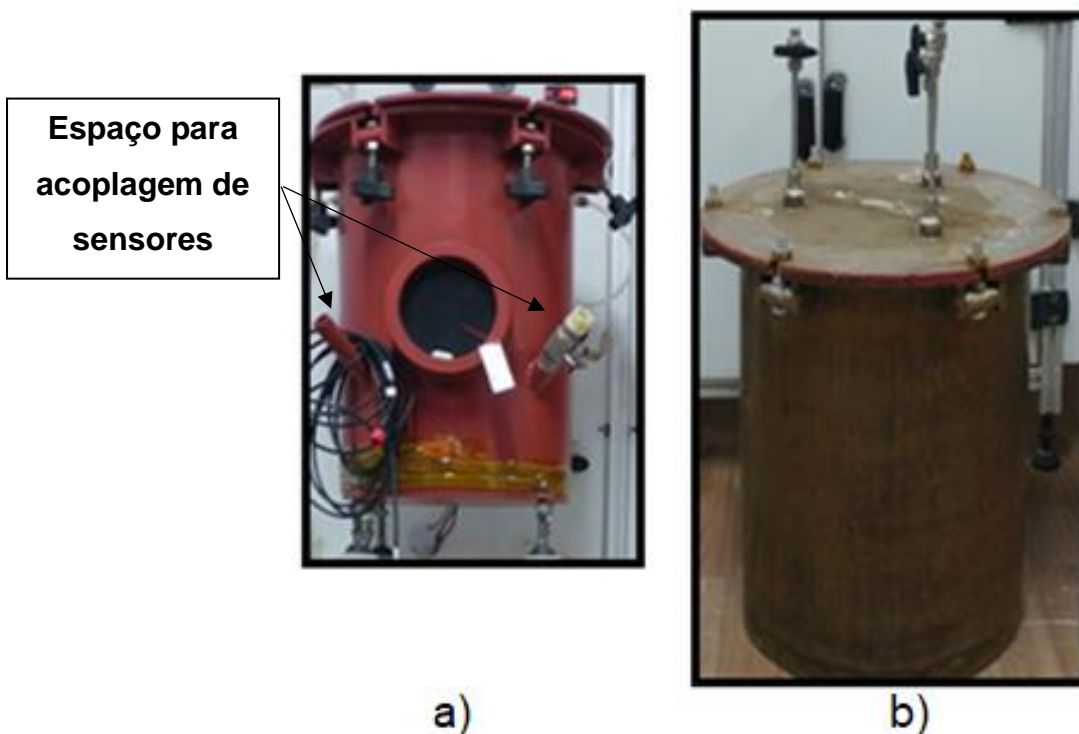


Figura 9. Visão geral dos dispositivos utilizados. (a) cuba de teste e (b) reator de transferência.

3.1.4. Misturas gasosa

As misturas gasosas utilizadas no trabalho para saturar a solução de teste foram de 1000 ppm de H₂S em CO₂ e 6050 ppm de H₂S em CO₂. Ambas foram compradas com as concentrações finais utilizadas nos ensaios e foram todas utilizadas dentro do prazo de validade estipulado pelo fabricante.

3.2. Métodos aplicados

3.2.1. Análise química

A análise química do material foi realizada em um Espectrômetro de centelha SPECTRO, localizado no Grupo de análise de falha (GAF) no LAMEF. O ensaio foi realizado a uma temperatura de 23,1°C e com umidade parcial de 50%.

3.2.2. Análises metalográficas

As análises metalográficas foram realizadas na empresa Sourtec, localizada em Viamão, Brasil. Como o material foi laminado, foram feitos dois cortes: um transversal e outro longitudinal. Esse método foi empregado para se ter uma maior noção do grau de bandejamento da microestrutura do arame nos seus dois principais sentidos.

Além da metalografia para revelar a microestrutura, foi feito o procedimento segundo a norma ASTM E45 para determinar o conteúdo inclusionário no arame. Isso foi realizado, pois, como foi mostrado previamente, inclusões são sítios favoráveis para a adsorção de hidrogênio e nucleação de defeitos. Portanto, a severidade do conteúdo inclusionário tem um impacto direto na sensibilidade de um material aos defeitos causados pelo hidrogênio. O método da norma ASTM E45 utilizado para realizar o controle inclusionário foi o Método de Comparação do Pior Campo. Nesse método é realizado uma varredura em uma área mínima de 160mm² e, no pior campo para cada um dos 4 tipos de inclusões, é realizado a contagem das inclusões através da qual é calculado a severidade para cada um dos tipos.

Além da metalografia usando microscopia ótica, foi utilizado MEV com auxílio de EDS para verificar a morfologia e composição química de inclusões.

3.2.3. Análise de tensões residuais

Com a intenção de determinar o perfil de tensões residuais, foi realizado, em uma das amostras, o ensaio de difração de raios-X para cálculo de tensões a partir do método $\text{sen}^2\psi$. Foram realizadas três medições no sentido transversal e longitudinal nas quatro faces do arame. Os parâmetros utilizados foram os seguintes:

Elemento do tubo de raios-X: Cr

- Comprimento de onda k-a: 2.2897Å
- Tensão do tubo: 30 kV
- Corrente: 50 mA
- Detector usado: Meteor 1D
- Ângulos utilizados no sentido tangencial e longitudinal: [-60° até +60°],
Chi (ψ) = 13
- Tempo de escaneamento tangencial e longitudinal: 15s
- Passo: 0,05°
- Tempo de ensaio: uma medição em uma direção (Longitudinal) ~ 15 minutos.
- Pico de difração utilizado: $\{2\ 1\ 1\}$ $\{h\ k\ l\}$ 2-Ângulo teta [156,08°]
- Variação do ângulo de difração: [147°-166°]
- Colimador 2 mm

Constantes elásticas:

- $1/2S_2$: $5.810 \cdot 10^{-6}$ MPa⁻¹
- -S1: $1.270 \cdot 10^{-6}$ MPa⁻¹
- Módulo de Young: $220.264 \cdot 10^3$ MPa
- Coeficiente de Poison: 0.280

3.2.4. Análise de microdureza

Também foram realizados, em uma secção transversal da amostra, dois perfis de microdureza. Em função do processo de laminação, cria-se um perfil de dureza no material laminado. Esse perfil significa que há também uma concentração diferencial de discordâncias ao longo da espessura do material. Como regiões de maior dureza

estão relacionadas a maiores suscetibilidades à TIH, é de interesse traçar um perfil que demonstre a dureza ao longo da espessura do arame.

O ensaio de microdureza foi executado em um microdurômetro automático com carga de 0,5kgf e tempo de aplicação de carga de 10 segundos. As endentações foram realizadas a cada 0,2 mm de distância. Na diagonal menor, da face 1 à face 3 e na diagonal maior da face 4 à face 2.

3.2.5. Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova a serem empregados no ensaio foram fabricados segundo a norma NACE TM0284. Contudo, como a norma mencionada contempla apenas materiais usados em dutos rígidos, algumas adaptações tiveram que ser feitas. A norma exige que os corpos de prova tenham: 100 ± 1 mm de comprimento, 20 ± 1 mm de largura e espessura de no máximo 30 mm (ANSI /NACE, 2016). O comprimento do material exposto foi mantido como 100 mm, contudo, como arames de dutos flexíveis normalmente tem larguras e espessuras inferiores às citadas, a espessura ficou dentro estipulado pela norma, mas a largura do corpo de prova foi mantida como a largura nominal do arame.

Outra limitação foi a disposição dos arames nos apoios dentro da cuba. Segundo a norma, a menor face dos arames deve ficar apoiados em roletes de material inerte (polímero, cerâmico e etc.). Todavia, em função da menor face dos arames ter um perfil arredondado, estes foram dispostos apoiado na sua maior face. A solução que se encontrou para evitar a obstrução de áreas da maior face causada pelo apoio nos cavaletes, foi cortar os corpos de prova com 120mm, pintar 10mm de cada extremidade com tinta PU e apoiar a região pintada nos cavaletes. A Figura 10 apresenta uma visão geral dos corpos de prova na cuba de ensaios.



Figura 10. Corpos de prova dentro da cuba de teste.

Foram cortados 4 grupos (um para cada condição testada) de 5 arames cada. Todos foram identificados e tiveram suas extremidades pintadas com a tinta mencionada. Uma imagem dos corpos de prova cortados e identificados pode ser visto na figura 12.



Figura 11. Corpos de prova cortados e identificados

3.2.6. Ensaio de caracterização à suscetibilidade à TIH em via úmida

Para esse teste foi adotado uma adaptação da norma NACE TM0284 para materiais de dutos rígidos. Em função da diferença na bitola dos materiais testados e dos ambientes aos quais as camadas metálicas dos dutos flexíveis são expostas

algumas mudanças foram propostas. A norma prevê que, para diferentes concentrações de H_2S diferentes durações do teste devem ser empregadas. Contudo, a prática atual para avaliar a suscetibilidade a TIH em materiais de dutos flexíveis se baseia na aplicação do ensaio previsto na norma NACE TM0284 durante 30 dias independentemente da concentração de H_2S .

A primeira etapa do teste foi a fabricação da solução e dos corpos de prova. Após essa etapa, a solução foi introduzida no reator (Figura 9-b) no qual a solução foi desaerada usando um fluxo de 100ml/min de gás Argônio (o qual foi o fluxo empregado em todos os processos de desaeração) durante 24 horas. Durante a última hora da desaeração da célula, os corpos de prova foram posicionados dentro da cuba a qual foi fechada e também desaerada (Figura 10). Passada as 24 horas, iniciou-se o processo de transferência da solução do reator para a cuba de teste pelo fundo da cuba. Esse processo foi possível em função da pressurização do reator pelo gás inerte usado na desaeração. Solução suficiente foi utilizada para que se garantisse o mínimo de 5 ml de solução por cm^2 de área de corpo de prova exposto. Após a finalização da transferência, foi medido o pH de todas as cubas usando um sensor embutido na cuba.

Depois de o pH ter sido registrado, a cuba, com a solução e os corpos de prova, foi desaerada por mais 24 horas para garantir a baixa concentração de Oxigênio (máximo 50ppb). A baixa concentração de oxigênio é necessária, pois contaminação de oxigênio em soluções salinas aumenta a taxa de corrosão em duas ordens de magnitude.

Após as 24 horas finais, o oxigênio é verificado usando um sensor apropriado e, uma vez que atingido a quantidade desejada de oxigênio dissolvido, o pH é registrado novamente.

A próxima etapa consiste na saturação da solução com a mistura gasosa desejada durante 24 horas usando um fluxo de 200 ml/minuto. Para a caracterização desse material, foram escolhidas duas misturas gasosas e dois pHs (a matriz de teste pode ser vista na Tabela 3).

Tabela 3. Matriz de teste empregada no trabalho

Número do teste	Concentração H ₂ S em CO ₂ (%)	pH
1	0,100	4,5
2	0,100	4,0
3	0,605	4,5
4	0,605	4,0

Finalizadas as 24 horas, uma alíquota de cada cuba foi retirada para a medição de H₂S dissolvido usando um espectrofotômetro. O mínimo de H₂S dissolvido na solução pode ser calculado usando a seguinte equação (ANSI /NACE, 2016):

$$c_{H_2S} = 2300 * \frac{x_{H_2S}}{100} \quad (10)$$

Onde:

c_{H_2S} é a concentração de H₂S na solução (mg/L)

e x_{H_2S} é a fração molar de H₂S no gás (%)

Logo, para os gases de 0,1% e 0,605%, é preciso atingir respectivamente uma concentração mínima de 2,3 mg/L e 13,91 mg/L.

Atingida a saturação das soluções, os pHs foram ajustados até o pH desejado através da adição de HCl e NaOH. Uma vez que os pHs desejados foram atingidos o teste tem início.

Todos os dias as temperaturas e os pHs foram medidos e registrados usando termopares e sensores apropriados. Quando necessário, HCl foi adicionado para manter o pH dentro da faixa desejada (pH alvo $\pm 0,2$).

No fim do teste, o pH, temperatura foram registrados e então a cuba foi desareada novamente por 24 horas para garantir que não haja risco de contaminação com H₂S remanescente do teste. Depois da abertura, as amostras foram removidas e separadas para serem caracterizadas.

3.2.7. Preparação de amostra e caracterização de TIH

Antes de realizar a caracterização, a tinta à base de poliuretano, nas pontas dos corpos de prova, foi removida com acetona e então as amostras foram limpas com o auxílio de uma escova e água para remover os produtos de corrosão.

Uma vez limpas, as amostras foram levadas até o equipamento de ultrassom *C-scan* via úmida para determinar a existência de trincas. Usou-se água como meio acoplante para reduzir o efeito da zona morta aumentando a sensibilidade a defeitos subsuperficiais. Esse método de ultrassom fornece um mapa da peça, o qual será utilizado para se obter o valor de CAR (*crack area ratio*, em português, relação de área de trinca).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise química

A composição química do aço estudado é apresentada na Tabela 4 sendo este valor uma média de três análises.

Tabela 4. Composição química do aço estudado.

Elemento	% em massa
C	0,673
Si	0,253
Mn	0,717
P	0,0116
S	0,00710
Cr	0,0315
Mo	<0,00500
Ni	0,00710
Al	<0,00100
Co	<0,0100
Cu	<0,0100
Nb	<0,00100
Ti	<0,00100
V	<0,00100
W	<0,0100
Pb	<0,00200
Sn	<0,00100
Mg	<0,00200
B	0,0148
Fe	98,3

Comparando os valores obtidos com os valores da Tabela 2, pode-se ver que o material ensaiado está de acordo com a norma AISI-SAE 1065. É digno de apontar

que os valores de enxofre e de fósforo obtidos são aproximadamente 10 e 5 vezes menores que os valores máximos estimulados pela norma respectivamente. Essa composição se encaixa na classificação de aços convencionais baixo enxofre. Logo, esse aço possui um potencial menor para formar inclusões de sulfetos, o que resultará em um aço mais limpo (CAYARD; KANE, 1996). Essa suposição foi reafirmada durante a análise de controle inclusionário e de microscopia eletrônica de varredura, pois a grande maioria das inclusões encontradas era pequena demais para serem consideradas.

4.2. Análises metalográficas

As análises metalográficas realizadas com o intuito de revelar a microestrutura foram realizadas nos sentidos transversal e longitudinal do arame. Como se trata de um produto laminado, existe um gradiente no bandeamento da microestrutura a medida que se varre a microestrutura da borda do arame até o centro. Como o centro do arame fica bem no centro da cruz de laminação, é de se esperar que o maior grau de bandeamento seja encontrado no centro.

Como pode ser visto nas Figura 12 a 16, a microestrutura é consideravelmente mais bandada no centro, por conseguinte haverá mais facilidade para o hidrogênio se difundir na região central do material (LEE; CHAN, 1991). O efeito do bandeamento dos grãos associado ao fato de que inclusões, como as de MnS, ficam mais alongadas nas regiões centrais, contribuirá para a nucleação e propagação de trincas na região central da peça.

A microestrutura geral observada é perlítica-ferrítica como é de se esperar de um aço proeutetóide. De uma maneira geral, as finas lamelas de compõe a perlita foram quebradas pelo processo de laminação e, então, pouco da morfologia original delas consegue ser observado nas metalografias (salvo algumas exceções). A fase branca e alongada que pode ser visto fazendo uma espécie de contorno é a ferrita proeutetóide que nucleia no contorno de grão durante a transformação de fase da microestrutura austenítica para perlítica-ferrítica.

Foi observado, antes do ataque químico, que, no sentido longitudinal próximo à interface aço/baquelite (Figura 16 Figura 17), houve trincamento muito

provavelmente pelo relaxamento de tensões residuais trativas que tenham sido introduzidas na região central da peça em função do processo de laminação. Essas tensões trativas, somadas à pressão do hidrogênio recombinado em interfaces de armadilhas como inclusões ou micro defeitos, causará uma mais fácil nucleação e crescimento de trinca no interior do material (KRAEGELOH *et al.*, 2011).

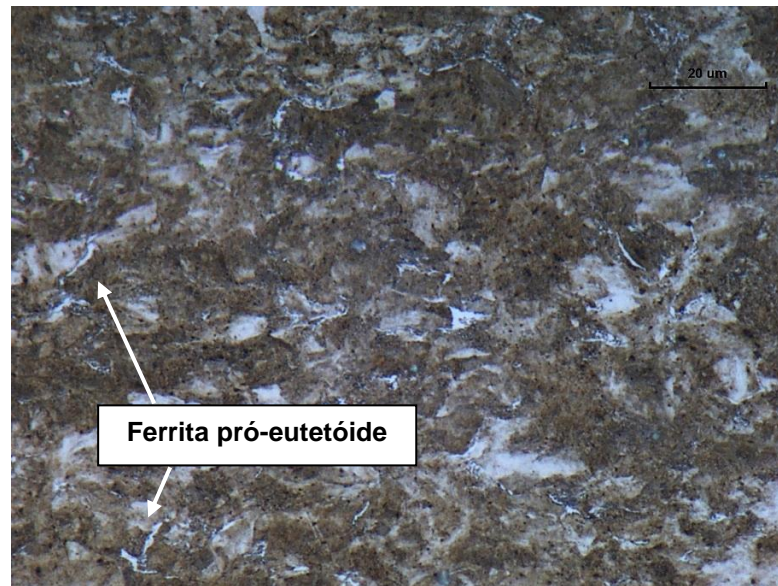


Figura 12. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido transversal do arame e próximo à borda com ataque Nital 2%.

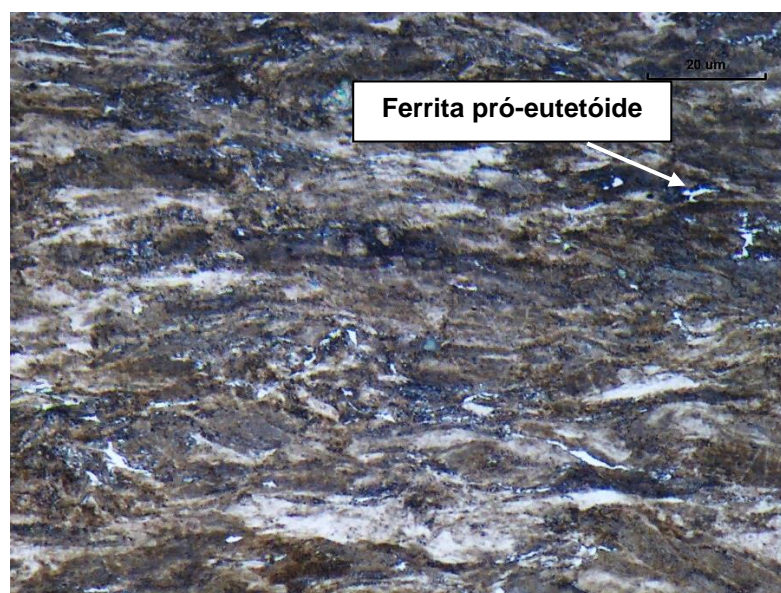


Figura 13. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido transversal do arame e próximo ao centro com ataque Nital 2%.

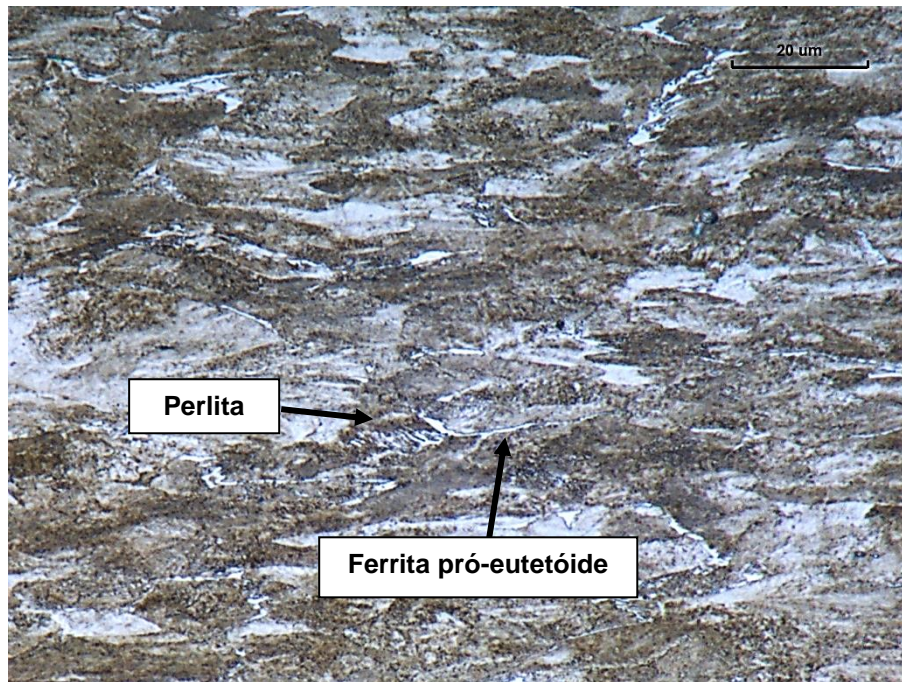


Figura 14. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido longitudinal do arame e próximo à borda com ataque Nital 2%.

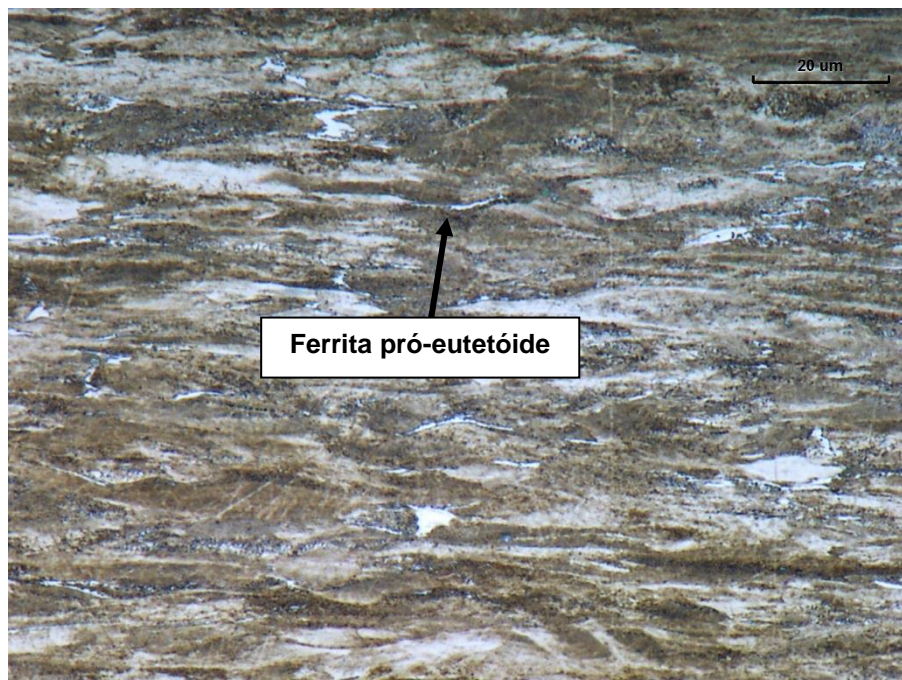


Figura 15. Microestrutura do aço AISI-SAE 1065 no sentido longitudinal do arame e próximo ao centro com ataque Nital 2%.

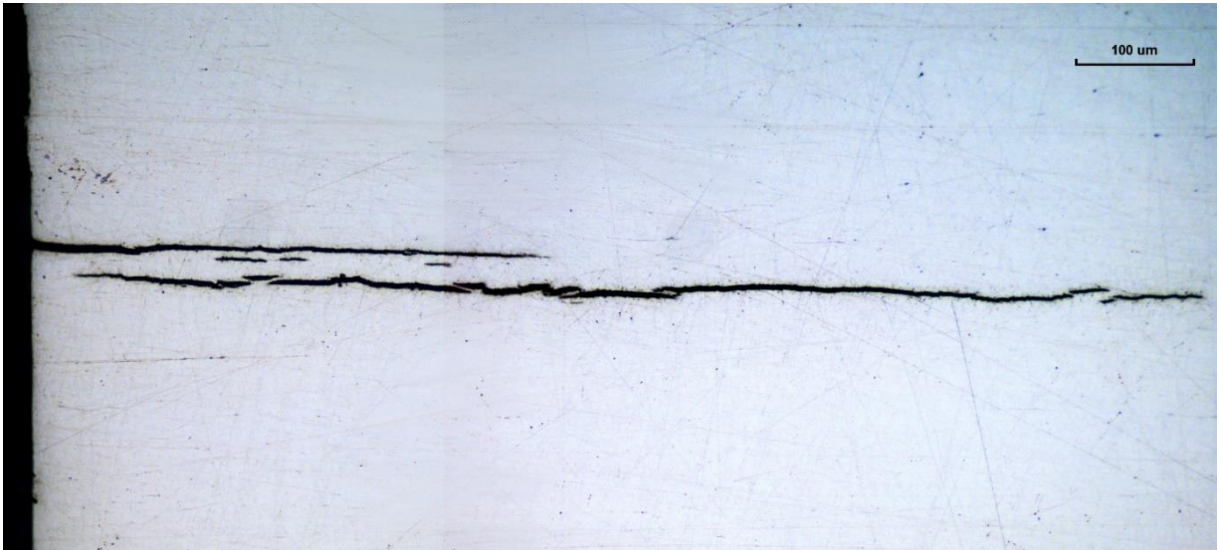


Figura 16. Trinca formada no sentido longitudinal do arame e próximo ao centro na borda esquerda.

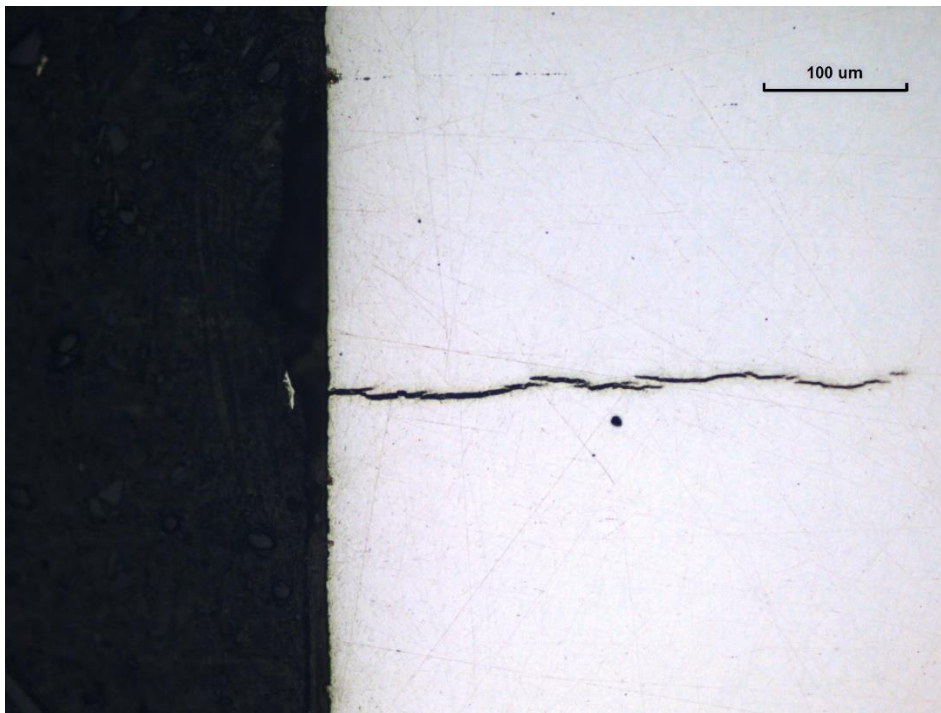


Figura 17. Trinca formada no sentido longitudinal do arame e próximo ao centro na borda direita.

Como parte da caracterização desse material, havia a intenção de fazer o controle inclusionário da microestrutura desse aço através da norma ASTM E45. Para isso, 160 mm² de uma secção longitudinal do arame foram inspecionados a fim de se fazer a contagem dos tipos de inclusão (A, B, C e D). Todavia, o nível de limpeza

desse aço era é tão grande que as únicas inclusões encontradas não tinham tamanho suficiente para serem consideradas na contagem. Na Figura 18, pode se ver uma imagem de uma das maiores inclusões de classe “A” encontrada na área analisada.

Os altos níveis de enxofre e manganês indica que se trata de uma inclusão de sulfeto de manganês. Por causa da espessura da inclusão, houve influência do sinal emitido pela matriz e, por essa razão, foi detectado grande quantidade de ferro. Como nenhuma inclusão dos outros grupos foi encontrada e essa inclusão de sulfeto se trata de uma das maiores encontrada na microestrutura analisada e, mesmo assim, tem espessura inferior a 2 micrometros foi determinado nível 0 de severidade para todos os grupos de inclusões.

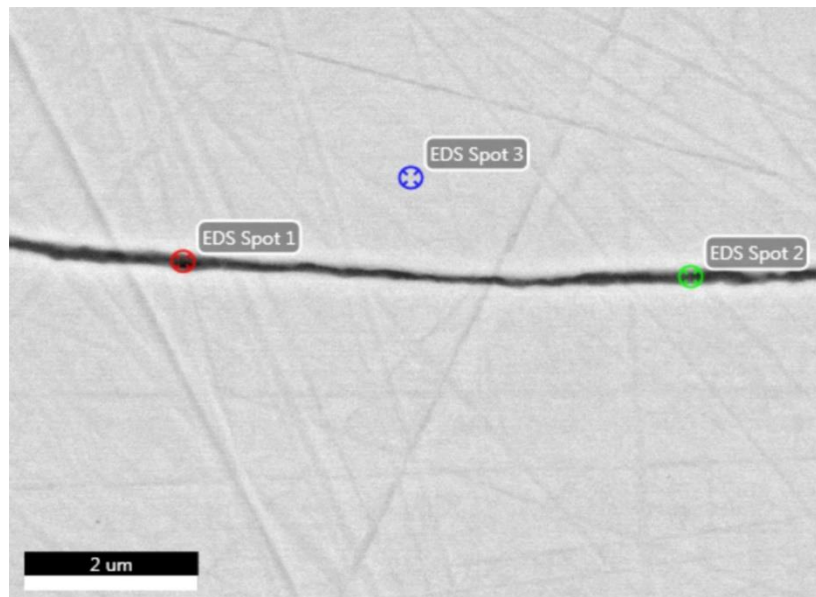


Figura 18. Inclusão de sulfato de manganês observada no microscópio eletrônico de varredura utilizando detector de elétrons retroespalhados

A composição observada nos pontos 1,2 e 3 pode ser vista na Tabela 5:

Tabela 5. Composição nos pontos 1,2 e 3 obtidos por EDS:

Elemento	Porcentagem em massa nos pontos 1,2 e 3		
	1	2	3
C	2,12	2,70	2,95
S	10,53	8,74	-
Mn	21,32	18,65	0,75
Fe	66,03	69,90	96,30

4.3. Análise de tensões residuais

Na Tabela 6, são mostrados os valores obtidos na análise de tensões residuais por difração de raio-X. Também, na Figura 19, são demonstradas as médias dos valores obtidos nas 4 faces do arame:

Tabela 6. Resultados da análise de tensões residuais nas faces do arame

Pontos	Tensões residuais nas faces (MPa)							
	Face 1		Face 2		Face 3		Face 4	
	Transv.	Long.	Transv.	Long.	Transv.	Long.	Transv.	Long.
1	-249.6	-99.7	-186.6	-440	-410.2	-152.2	-167.8	-395.3
2	-273.1	-111	-178.9	-436.9	-397.7	-153.9	-196.7	-425.4
3	-254.6	-82.1	-201.8	-429.1	-405.6	-156.5	-179	-410.6

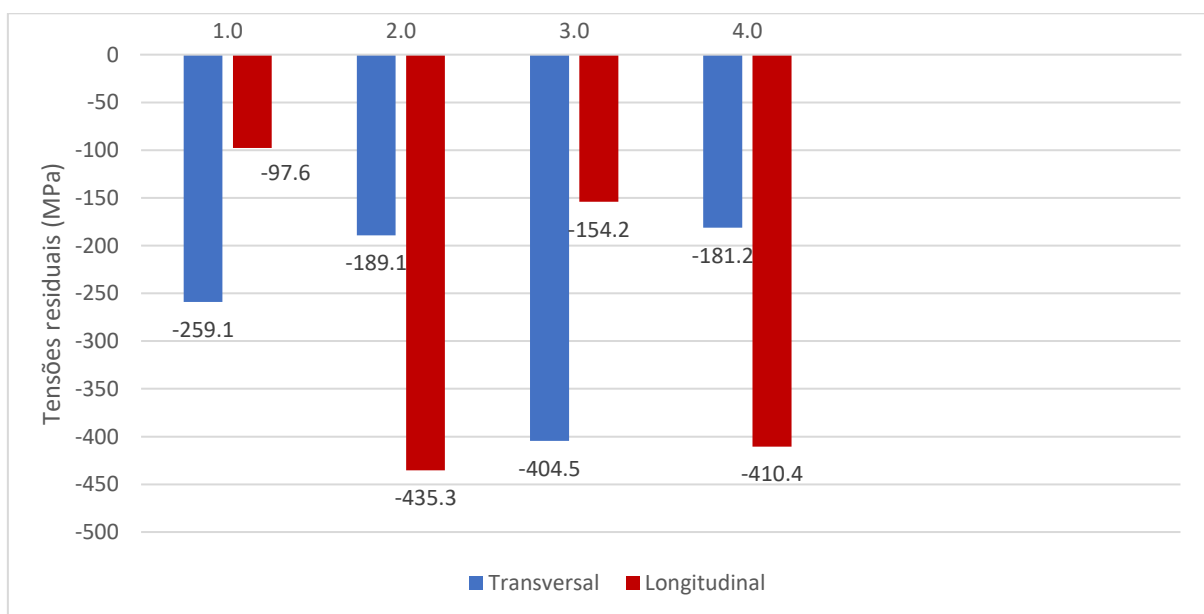


Figura 19. Média das análises de tensões residuais nas faces dos arames

Como pode ser visto na Figura 19, o fato de terem sido encontradas tensões residuais compressivas nas duas faces opostas (1 e 3, por exemplo) significa que, para manter o balanço de tensões residuais, o centro deve estar sob carregamento trativo. Essa suposição é apoiada pelo fato de ter ocorrido trincamento na região central do corte longitudinal apresentado nas Figura 16 e Figura 17. Por ter ocorrido o surgimento dessa trinca, durante a preparação da amostra, é aceitável inferir que o

fato ocorreu em virtude de um relaxamento das tensões residuais trativas que foi possível pelo corte longitudinal do arame.

A face 1 (convexa) apresentou tensões compressivas aproximadamente 56% menores nos dois sentidos testados como pode ser visto na comparação das faces que está demonstrada na Figura 19. Essa informação será relevante durante a análise de defeitos na 4.6, pois será visto que, independentemente de como foram posicionados os arames (face 1 para cima ou para baixo), o trincamento sempre ocorreu na face 1.

4.4. Análise de microdureza

Os resultados da análise de microdureza podem ser vistos nas Figura 20 Figura 21. Como pode ser inferido dos dados, se trata de um aço altamente encruado devido ao trabalho a frio imposto sobre ele, uma vez que a dureza esperada para um aço dessa composição química laminado a quente é de 201 HV. A média calculada para ambos perfis traçados é de 415HV para a diagonal menor e 404HV para a diagonal maior. A diferença nas médias de dureza é decorrente da diferença no gradiente de deformação imposto ao material no processo de laminação. Como o arame é fabricado a partir de uma barra cilíndrica, a diagonal maior (que sofre maior deformação plástica) acaba ficando com o maior grau de encruamento e, dessa forma, maior dureza média.

Outro resultado interessante, que se observada a Figura 20, é que há uma leve diferença entre a dureza encontrada nas faces chatas. Se traçada uma linha de tendência pode-se observar que a dureza cresce à medida que se aproxima da outra face. A face chata que tendeu a apresentar maior dureza foi também a face que apresentou, de uma maneira geral, os maiores níveis de tensões compressivas (face 3). Apesar da maior dureza indicar maior grau de encruamento e, por essa razão, maior densidade de discordâncias, o trincamento induzido pelo hidrogênio tendeu a aparecer na face de menor dureza. Considerando que as trincas surgiram sempre na face 1, independentemente de como foram posicionadas dentro da cuba de teste, isso significa que a diferença de dureza nas duas faces não foi suficiente para induzir o trincamento na face 1.

O alto grau de encruamento na região central do arame fica muito evidente no gráfico do perfil de dureza da diagonal maior. Isso acontece, pois se passa por mais material ao qual foram impostos diferentes gradientes de deformação a frio e, por isso, tem durezas diferentes. Como pode ser visto, no centro é atingida o maior grau de encruamento com durezas chegando a 450HV.

Infelizmente, por se tratar de uma técnica que sofre bastante influência da microestrutura do local da indentação, há bastante variação na dureza analisada apesar dos diferentes graus de deformação.

Apesar de apresentar alta dureza e, provavelmente, alta tensão de escoamento, esse material não seria apropriado para o uso na presença de H₂S. A *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) não recomenda o uso de aços laminados, em ambientes “sour”, com durezas superiores a 241-255 HV (BIEFER, 1996).

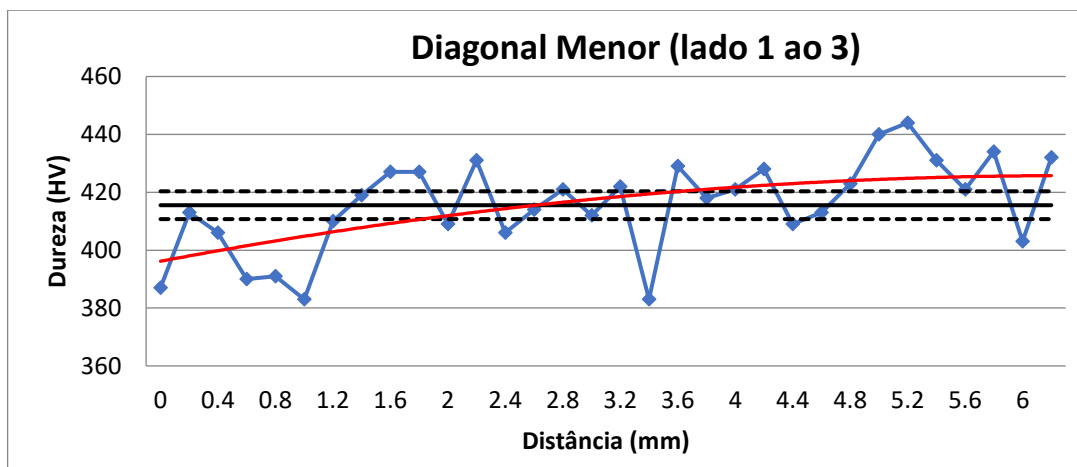


Figura 20. Perfil de dureza traçado na diagonal menor e média em um intervalo com 90% de confiança

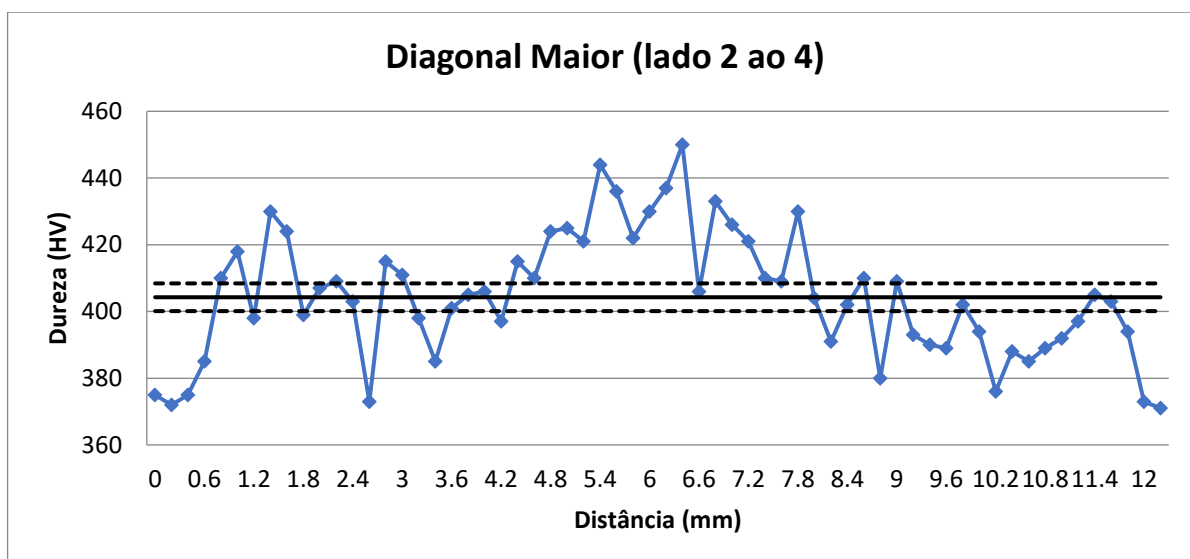


Figura 21. Perfil de dureza traçado na diagonal maior e média em um intervalo com 90% de confiança

4.5. Ensaio de caracterização à suscetibilidade à TIH em via úmida

Após os corpos terem sido posicionados dentro da cuba, a solução ter sido transferida e a última desaeração ter sido realizada, o teor de oxigênio foi medido com o auxílio de um sensor propriamente calibrado. Quando o sensor de oxigênio estabilizou foi constatado que a quantidade de oxigênio dissolvido estava em torno de 40ppb de oxigênio e, por isso, a saturação pode ter início.

Após o período de saturação, uma alíquota de cada cuba foi retirada para avaliar a quantidade de H₂S dissolvido. Como as concentrações atingiram as quantidades mínimas pré-estabelecidas e o pH foi ajustado com HCl, o teste teve início. As quantidades podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7. Concentrações de H₂S dissolvido após o período de saturação

Condição	Concentração de H ₂ S (ppm)
1	2,85
2	2,70
3	14,00
4	19,50

Durante 30 dias, os parâmetros de pH, temperatura e concentração de H₂S dissolvidos foram controlados. Os dados estão apresentados nas Figura 23 à 26 e na tabela 8.

Como um resultado do processo de corrosão uniforme causado pelas espécies oxidantes dissolvidas na solução de teste (CO₂, H₂S e traços de O₂) os pHs nas cubas das condições 2 e 4 (condições mais ácidas) subiram até passar da tolerância de 0,2. Por isso, eles tiveram que ser ajustadas 1 vez durante o teste.

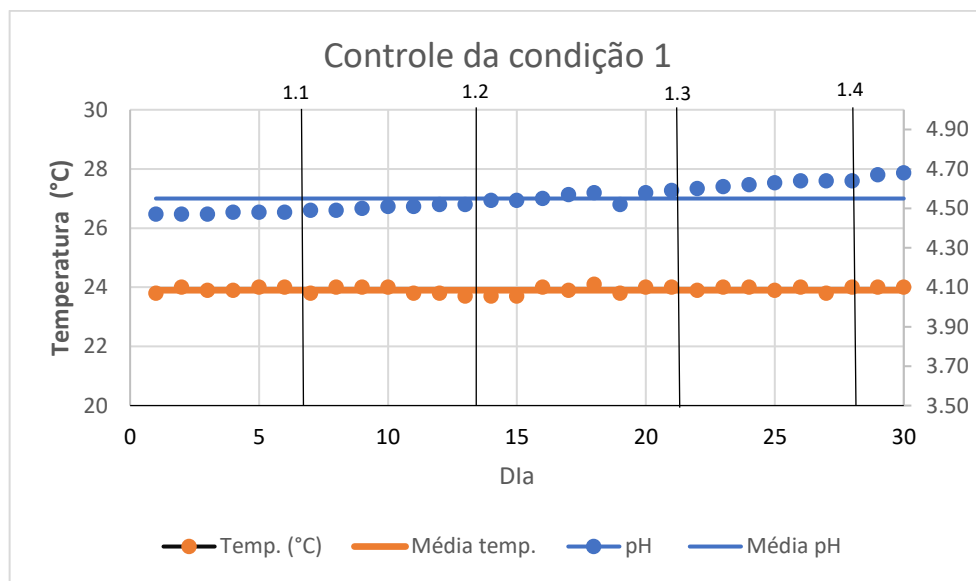


Figura 22. Controle de pH e temperatura da condição 1

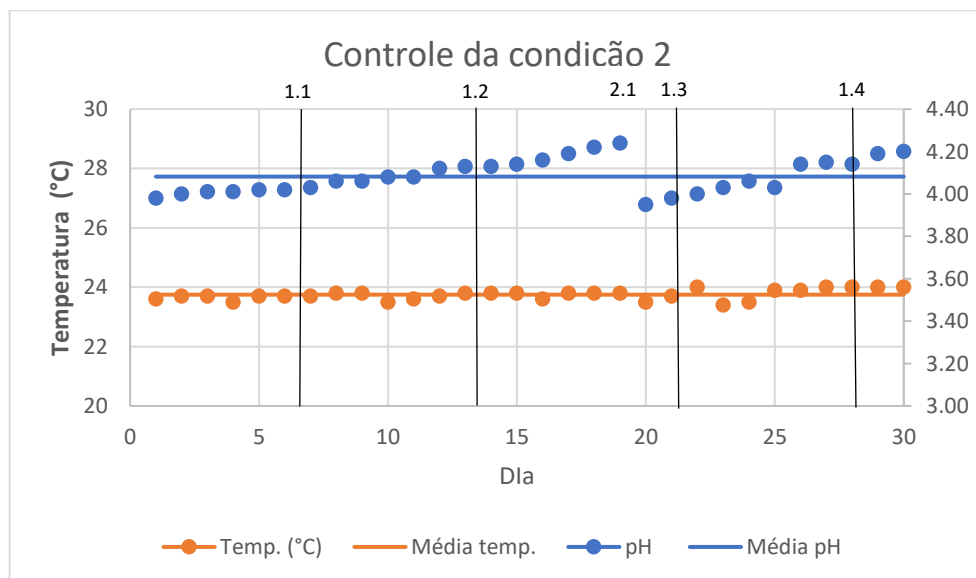


Figura 23. Controle de pH e temperatura da condição 2

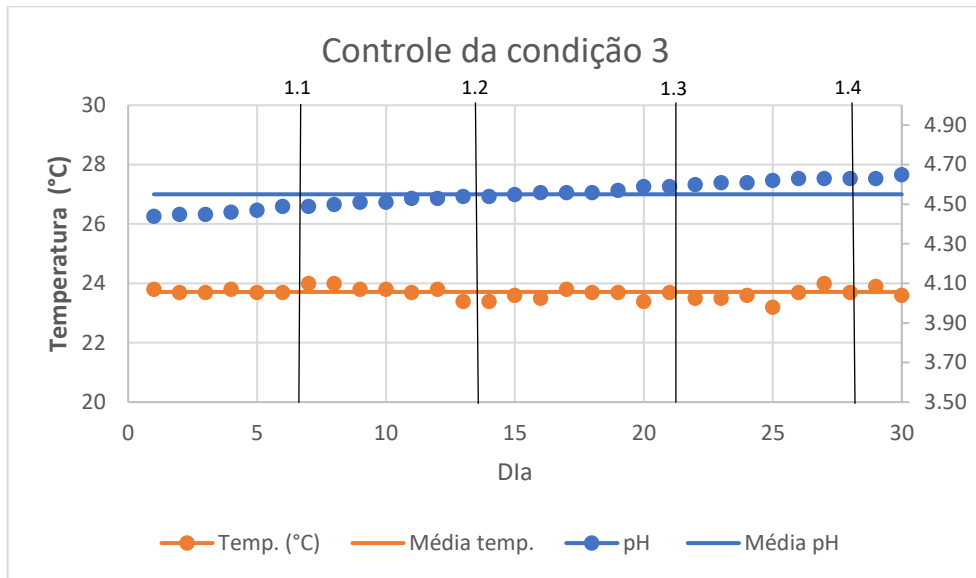


Figura 24 Controle de pH e temperatura da condição 3

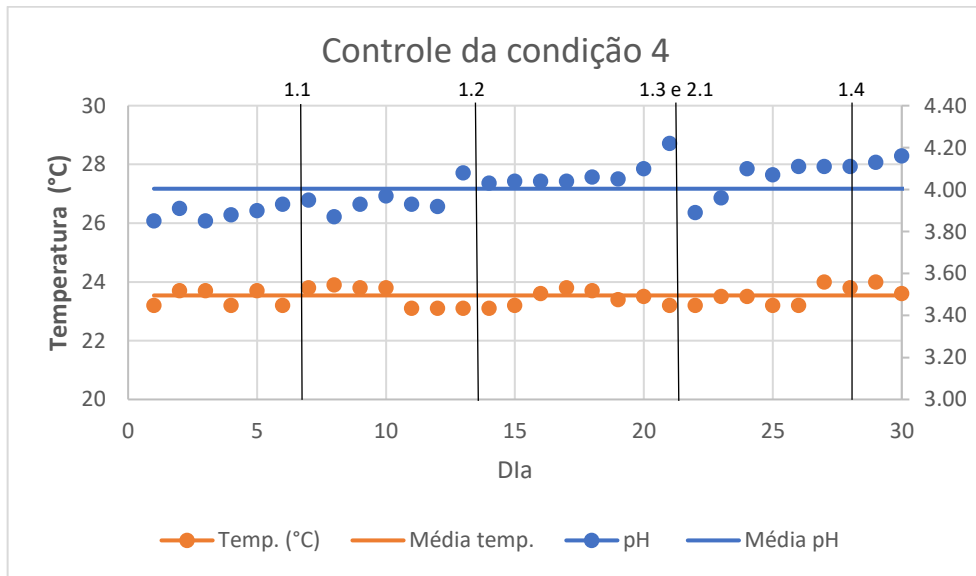


Figura 25. Controle de pH e temperatura da condição 4

Tabela 8. Controle de saturação da solução e de intervenções

Condição	Controle de saturação (ppm)			
	1.1	1.2	1.3	1.4
1	2,11	2,16	2,33	2,24
2	2,73	2,09	2,21	2,22
3	20,53	21,31	17,51	16,48
4	20,85	25,28	18,73	18,52
	Intervenções (adição de ml de HCl)			
	2.1			
2	15			
4	10			

4.6. Preparação de amostra e caracterização de TIH

Depois de retiradas da cuba, as amostras foram limpas e fotografadas. As figuras 27 a 30 apresentam o aspecto visual das amostras após os ensaios em diferentes condições.



Figura 26. Amostras da condição pH 4.5 e 1000 ppm de H₂S em CO₂ pós-teste

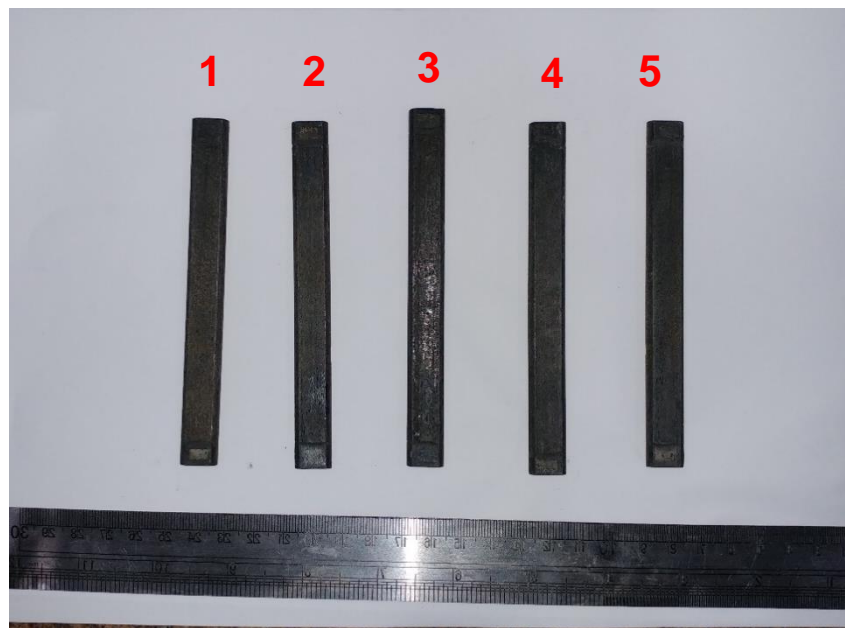


Figura 27. Amostras da condição pH 4 e 1000 ppm de H₂S em CO₂ pós-teste

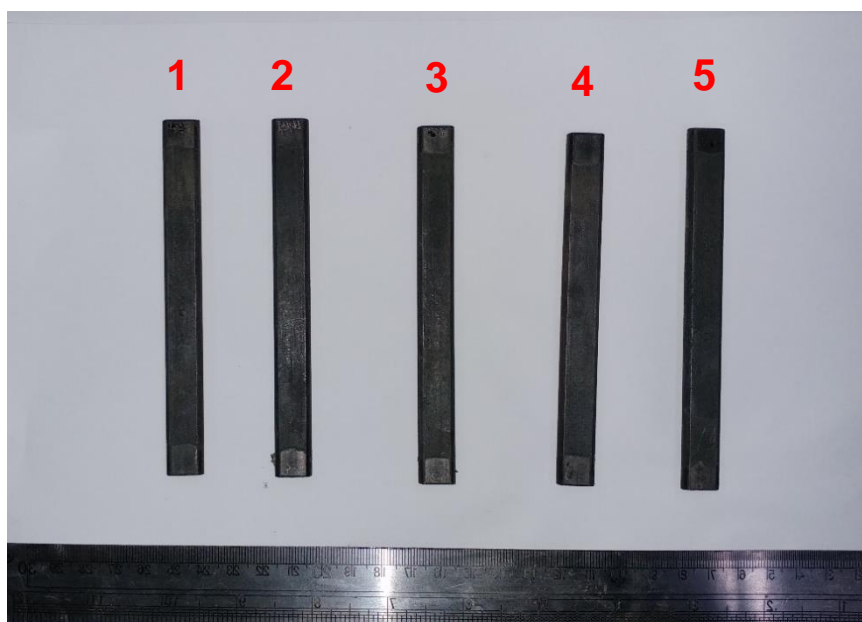


Figura 28. Amostras da condição pH 4.5 e 6050 ppm de H₂S em CO₂ pós-teste

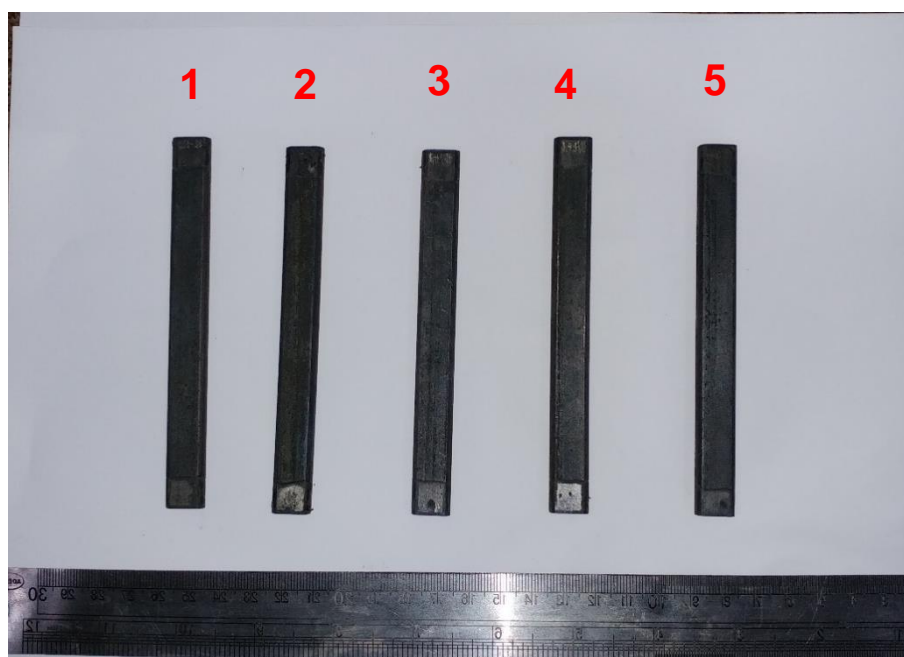


Figura 29. Amostras da condição pH 4 e 6050 ppm de H₂S em CO₂ pós-teste

Após a limpeza, as amostras foram levadas até o estereoscópio de baixa magnificação para realizar a inspeção visual das superfícies das peças. Foi observada grande quantidade de corrosão superficial. As taxas de corrosão não foram avaliadas, pois, por não fazerem parte do escopo do trabalho, as amostras não foram pesadas no início do teste.

Todos apresentaram cavidades que foram provocadas por processos corrosivos em todas as superfícies e principalmente na direção de laminação dos arames. De todos os grupos, o que apresentou a pior condição superficial foi o da condição 4. Rubin *et al.*, (2012), afirmaram que há um consenso que, para menores pHs e maiores concentrações de H₂S, há maiores taxas de corrosão.

Como pode ser visto na Figura 30 e as Figura 35 até 38, algumas das amostras dessa condição apresentaram marcas na superfície que, após seccionamento foram identificadas como defeitos induzidos pelo hidrogênio que nuclearam próximos a superfície e cresceram na forma de escada em direção ao centro das amostras, mas tendendo a alinhar com a orientação dos grãos.

Também foi constatado que as superfícies, que foram posicionadas voltadas para o fundo da cuba (Figura 32), apresentaram marcas circulares causadas por corrosão uniforme. Rubin *et al.*, (2012) também apresenta em seu trabalho que, as

amostras (ou superfícies) mais próximas da saída de gás, apresentam maiores taxas de corrosão.



Figura 30. Superfície 1 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.

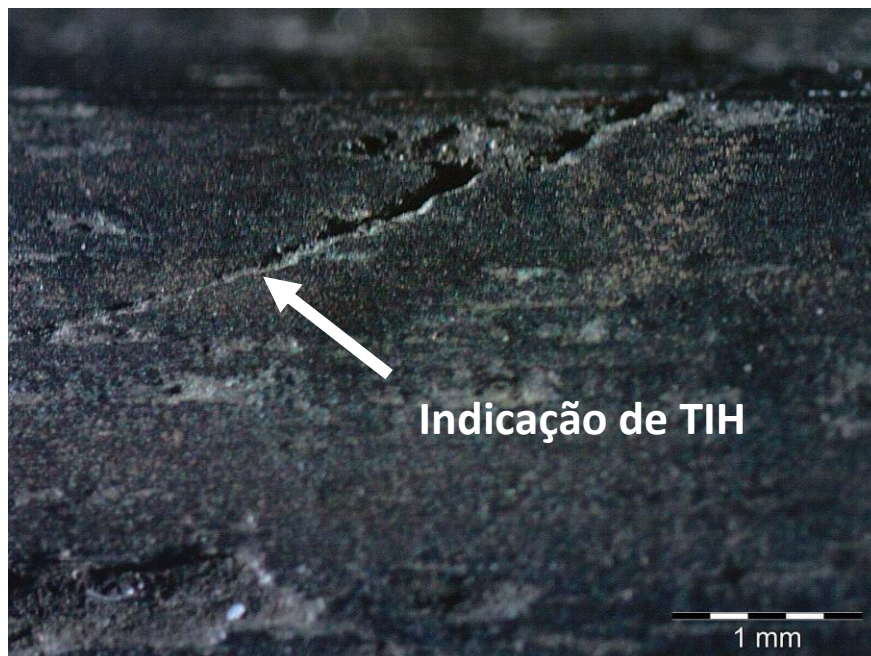


Figura 31. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.

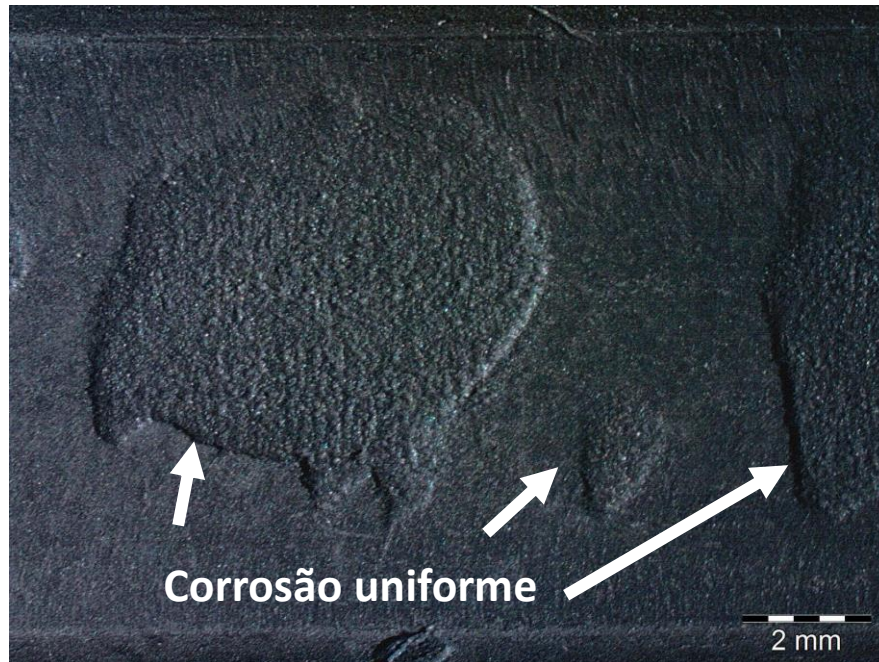


Figura 32. Superfície 3 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.

Com o objetivo de avaliar as amostras quantitativamente, foi realizado a análise dos defeitos usando o equipamento de ultrassom com acoplamento via úmida. As varreduras feitas nos 4 grupos de amostras podem ser vistas na figura 34.

Em virtude da orientação dos defeitos e das grandes taxas de corrosão, não foi possível realizar a quantificação do *CAR* das amostras. Como os defeitos nuclearam e cresceram praticamente no sentido transversal das peças, quase não foi possível identifica-los usando o método. Contudo, foram observadas na Figura 33-d, pequenas marcações semicirculares que, após análise metalográfica foram identificadas como defeitos.

Para realizar a análise da morfologia desses defeitos, foram seccionadas e embutidas amostras no sentido longitudinal que atravessassem os defeitos como os observados na figura 35. As figuras 35 a 38, demonstram um tipo de defeito comum no grupo de TIH'S: o escalonamento de trinca induzida pelo hidrogênio (*step-wise cracking*).

A razão destes defeitos terem essa forma é que, provavelmente, como há maior trabalho a frio e, por causa disso, maior encruamento e densidades de discordâncias na região central das superfícies chatas da peça, o primeiro defeito ocorreu lá. Com a

continua entrada de hidrogênio, o defeito continuou a crescer lateralmente (curvando na direção longitudinal) e verticalmente (curvando no sentido da laminação). Em outras palavras, o processo de formação desses defeitos foi proposto da seguinte maneira:

1. O encruamento em função do passe a frio aumentou a densidade de discordâncias no material;
2. A maior densidade de discordâncias permitiu o transporte facilitado do hidrogênio através da matriz;
3. O encontro do hidrogênio com armadilhas fez com que houvesse aumento da concentração de hidrogênio de maneira que houvesse pressão de hidrogênio e fragilização suficiente para vencer a tensão compressiva perto da superfície nucleando microtrinca;
4. Com o crescimento da trinca, tem o crescimento da zona plástica ao redor da ponta da trinca;
5. A zona plástica forma o núcleo para uma banda de cisalhamento transgranular a 45 graus;
6. Deformação plástica dentro da banda de cisalhamento causa o empilhamento de discordâncias no grão vizinho que, em função disso, causa o crescimento de uma trinca transgranular.

É digno de se salientar que essa foi o único grupo de amostras que apresentou esse tipo de defeito. Todos os outros grupos não apresentaram nenhum tipo de defeito induzido pelo hidrogênio. Por essa razão, é aceitável afirmar que, para concentrações de 6050 ppm de H₂S em pHs de até 4,5, esse tipo de material não sofre processos de indução de trincas pelo hidrogênio apesar de seu uso em condições "sour service" não ser aconselhada em função de suas propriedades mecânicas.

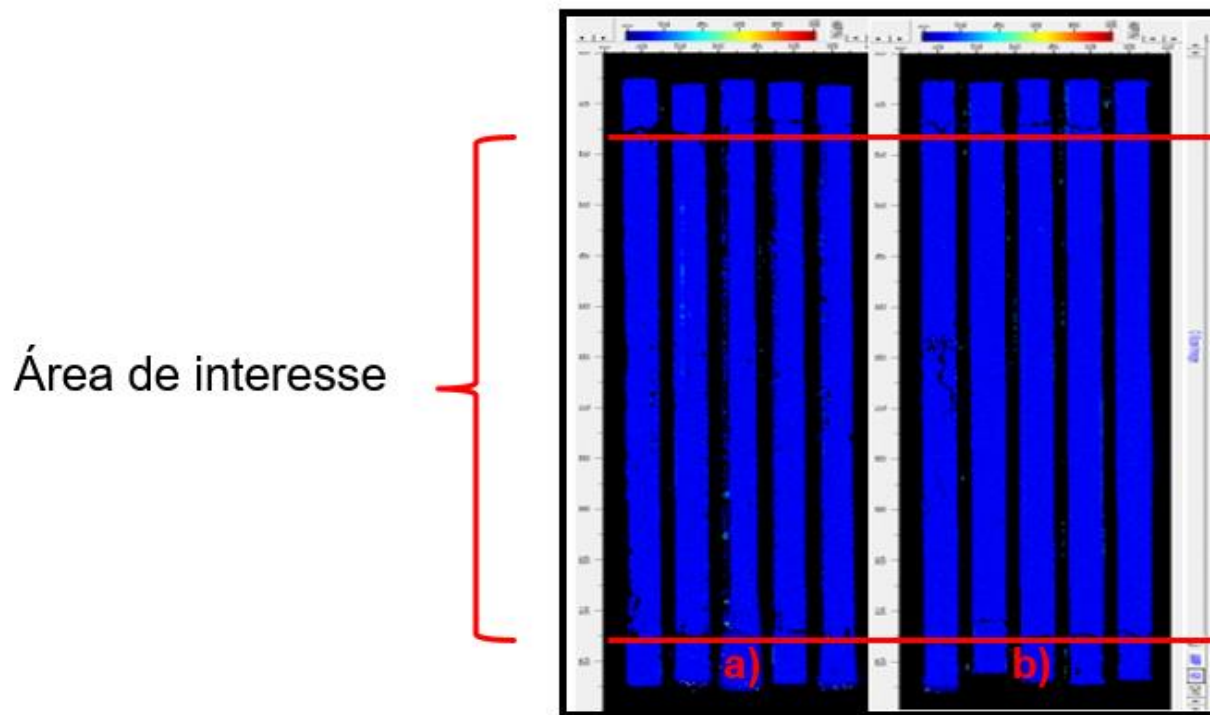


Figura 33. Resultado do ensaio de ultrassom *C-scan* com água como acoplante. A condição 1 é referente à imagem “a)” e a 2 é referente à imagem “b)”. As áreas de interesse estão delimitadas pelas linhas vermelhas.

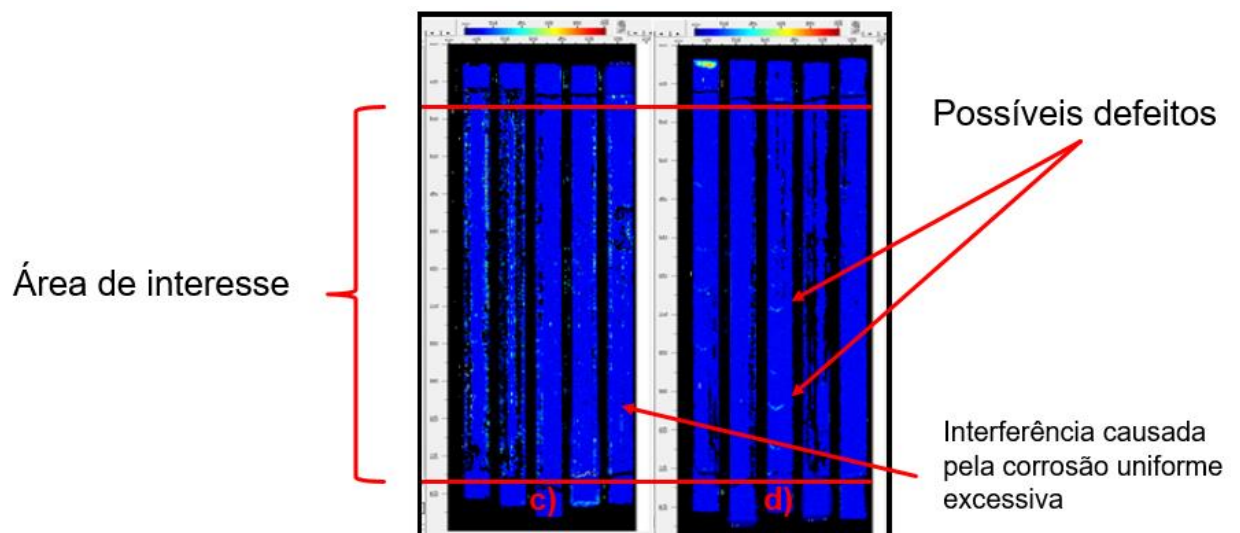


Figura 34 Resultado do ensaio de ultrassom *C-scan* com água como acoplante. A condição 3 é referente à imagem “c)” e a 4 é referente à imagem “d)”. As áreas de interesse estão delimitadas pelas linhas vermelhas.

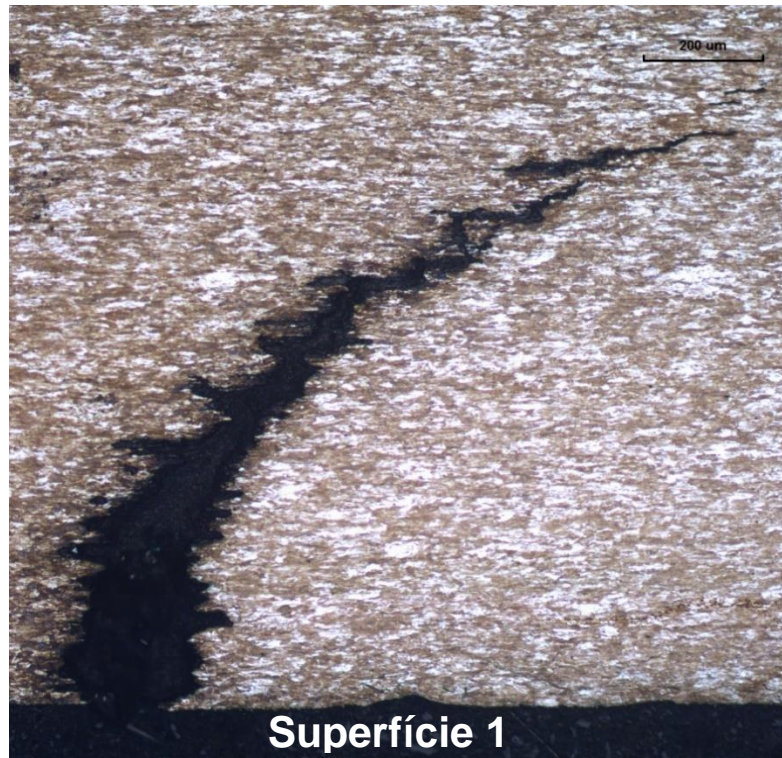


Figura 35. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.



Figura 36. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.



Figura 37. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.



Figura 38. Superfície 2 da amostra 4-1 avaliadas usando microscopia de baixa magnificação.

5. CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados e nos resultados apresentado neste trabalho, pode-se chegar nas seguintes conclusões:

- Os resultados das análises química e metalográfica apontaram um material com alto nível de limpeza no que diz respeito a inclusões que tem impacto crítico na resistência à TIH para aços de aplicação em ambientes “*sour service*”. Um nível extremamente baixo de inclusões foi encontrada nesse material e, quando foi observado a presença de fases como MnS, o tamanho era tão pequeno que elas não podiam ser consideradas na contagem de inclusões para atribuir um grau de severidade. Dessa maneira, o material consegue resistir a maiores níveis de H₂S sem apresentar defeitos induzidos pelo hidrogênio mesmo não tendo as propriedades mecânicas ideais.
- Os resultados dos testes de microdureza e de análise de tensões residuais revelaram um material com alto grau de encruamento e dureza considerando a microestrutura e classe do aço.
- Os defeitos induzidos pelo hidrogênio apresentados não foram os defeitos que geralmente se manifestam em materiais desenvolvidos para esse tipo de aplicação. As trincas normalmente se formaram na região central da amostra, onde há a presença de tensões residuais trativas, no sentido longitudinal do arame. A razão para essa diferença é provavelmente devido ao alto nível de dureza e encruamento apresentado por esse material.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de temas a serem aprofundados que poderiam complementar o assunto abordado nesse trabalho, podem se destacar as seguintes:

1. Estudo aprofundado da otimização de parâmetros a fim de reduzir a corrosão uniforme na superfície das amostras usando menores taxas de confinamento dentro da cuba de teste.
2. Estudo da influência da posição das amostras dentro da cuba em relação a processos corrosivos tanto relacionado à TIH quanto relacionado a processos de corrosão uniforme nas superfícies das peças.
3. Considerando que esse material sofre deformação durante o processo de fabricação do duto flexível, seria interessante conduzir os mesmos tipos de teste realizado nesse trabalho, mas introduzindo pré-deformação no material.
4. Realização de um maior número de testes para se poder estimar, com precisão, as regiões de operação em que o material não está suscetível à TIH.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGUS, G. R. **Hydrogen Induced Damage in Pipeline Steels**. [S.l.]: Colorado School of Mines, 2014.

ANSI /NACE. **TM0284-16 Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking**. [S.l.]: [s.n.], 2016.

API RP 17B. Recommended Practice for Flexible Pipes. **American Petroleum Institute**, 2014. n. 5ed, p. 263.

AUBRY, J. C. *et al.* Moldi(Tm): a Fluid Permeation Model to Calculate the Annulus Composition in Flexible Pipes. **Oil & Gas Science and Technology**, 1 mar. 2002. v. 57, n. 2, p. 177–192. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2516/ogst:2002014%5Cnhttp://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst:2002014>>.

BAI, Y.; BAI, Q. Subsea Production Risers. **Subsea Engineering Handbook**. [S.l.]: Elsevier, 2010, p. 853–890.

BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical Transactions**, 1972. v. 3, n. 2, p. 441–455.

BERNSTEIN, I. Environment Sensitive Fracture of Metals and Alloys. Arlington: Office of Naval Research, 1985.

BIEFER, G. The Stepwise Cracking of Line-Plate Steels in Sour Environments. *In*: KANE, R.; HORVATH, R. (Org.). **Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments**. [S.l.]: NACE International, 1996, p. 479–494.

CAYARD, M.; KANE, R. Characterization and Monitoring of Cracking of Steel Equipment in Wet H₂S Service. *In*: KANE, R.; HORVATH, R.; CAYARD, M. (Org.). **Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments**. [S.l.]: NACE International, 1996, p. 633–651.

CHENG FRANK, Y. **Stress Corrosion Cracking of Pipelines**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

DÉSAMAIS, N.; TARAVEL-CONDAT, C. n 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. p. 1–10.

DOLINSKI, A. Projetos de duto flexíveis para aplicação submarina. *In*: JOSÉ LUIZ DE FRANÇA FREIRE (Org.). **Engenharia de Dutos**. 1ª ed. Rio de Janeiro: ABCM, 2009, p. 17.1-17.31.

ESKANDARI, M.; MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A. Evolution of the

microstructure and texture of X70 pipeline steel during cold-rolling and annealing treatments. **JMADE**, 2016. v. 90, p. 618–627. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.015>>.

EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS. **Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S-Containing environments in Oil and Gas Production**. 3rd. ed. Leeds: The Institute of Materials, Minerals and Mining, 2009.

GHOSH, A. **Secondary steelmaking: Principles and Applications**. Boca Raton: [s.n.], 2001.

HAAHR, M. *et al.* H₂S Consumption and the Derivation of a New Annulus Prediction Model for Offshore Flexible Pipes. [S.I.]: ASME, 2016. p. 10. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1115/OMAE2016-54472>>. 10.1115/OMAE2016-54472.

JONES, D. **Principles and Prevention of corrosion**. 2nd. ed. [S.I.]: Pearson, 1996.

KRAEGELOH, J. *et al.* Effect of residual stresses on the HIC resistance of ERW pipes for line pipe applications. (NACE International, Org.). Houston, TX: [s.n.], 2011. p. 1–11.

LEE, H.; CHAN, S. L. Hydrogen embrittlement of AISI 4130 steel with an alternate ferrite / pearlite banded structure. 1991. v. 142, p. 193–201.

MEDALIST, R. F. M. Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. 1980. v. 11, n. June.

MIYOSHI, E. *et al.* Hydrogen-Induced Cracking of Steels Under Wet hydrogen Sulfide Environment. *In*: KANE, R.; HORVATH, R.; CAYARD, M. (Org.). **Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments**. [S.I.]: NACE International, 1996, p. 461 – 470.

MORAIS, J. M. De. **Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. 1ed. ed. Brasília: Ipea, Petrobras, 2013.

NORONHA, L. C. **Revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre aço API 5CT P110**. [S.I.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

ORIANI, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. **Acta Metallurgica**, 1970. v. 18, n. 1, p. 147–157.

ORIANI, R. A.. Hydrogen effects in high-strength steels. *In*: GANGLOFF, R. .; IVES, M. . (Org.). **Environment-Induced Cracking of Metals**. Houston, TX: NACE, 1990, p. 439–447.

PARKINS, R. Mechanistic aspects of stress corrosion cracking. Warrendale, PA:

Metallurgical Society, 1992.

PRESSOUYRE, G. A classification of hydrogen traps in steel. **Metallurgical Transactions A**, 1979. v. 10, n. 10, p. 1571–1573.

PRESSOUYRE, G; BERNSTEIN, I. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement. **Metallurgical Transactions A**, 1981. v. 12, n. 5, p. 835–844.

RUBIN, A. *et al.* Corrosion Rates of Carbon Steel in Confined Environments. Houston, TX: [s.n.], 2012. p. 18.

SHINOHARA, Y.; HARA, T. Metallurgical Design of UOE Line Plate for Sour Service. São Paulo: [s.n.], 2012.

TAE, G. *et al.* Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. 2008. v. 50, p. 1865–1871.