

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM MONTAGEM INDUSTRIAL

VICTOR PESSANHA TAMY

EFEITOS DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM ARAMES
LAMINADOS DE AISI 1060 EMPREGADOS NA ARMADURA DE TRAÇÃO DE
DUTOS FLEXÍVEIS

Niterói, RJ

2021

VICTOR PESSANHA TAMY

**EFEITOS DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM ARAMES
LAMINADOS DE AISI 1060 EMPREGADOS NA ARMADURA DE TRAÇÃO DE
DUTOS FLEXÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Orientador:
Prof. Dr. Juan Manuel Pardal

Niterói, RJ

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE
Gerada com informações fornecidas pelo autor

T153e Tamy, Victor Pessanha
Efeitos da Fragilização pelo Hidrogênio em Arames
Laminados de AISI1060 Empregados na Armadura de Tração de
Dutos Flexíveis. / Victor Pessanha Tamy ; Juan Manoel Pardal,
orientador. Niterói, 2021.
110 f. : il.

Dissertação (mestrado profissional)-Universidade Federal
Fluminense, Niterói, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PMI.2021.mp.11370536747>

1. Dutos Flexíveis. 2. HIC e SSC. 3. Pré Sal. 4. Inclusões
Não Metálicas. 5. Produção intelectual. I. Pardal, Juan
Manoel, orientador. II. Universidade Federal Fluminense.
Escola de Engenharia. III. Título.

CDD -

VICTOR PESSANHA TAMY

**EFEITOS DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM ARAMES LAMINADOS
DE AISI 1060 EMPREGADOS NA ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS
FLEXÍVEIS**

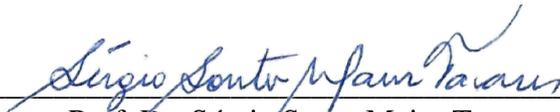
Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Aprovada em 08 de julho de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Juan Manuel Pardal - Orientador
Universidade Federal Fluminense (UFF)



Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense (UFF)



Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Javier Alejandro Carreno Velasco
Instituto Nacional de Tecnologia (INT)



Dr. José Adailson de Souza
Petrobras

Niterói, RJ
2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Mariana.

EPÍGRAFE

“O silêncio fala muito, e não comete erros. Para cada sofrimento seu, para cada dor, lembre-se: você é mais forte tendo fé. Felizes aqueles que acreditam de verdade... Eles nunca estarão sozinhos.”

Guilherme de Sá

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, a Nossa Senhora por sempre interceder por mim ,à minha esposa Mariana, que mesmo distante na maioria do tempo me apoiou nesta caminhada, a minha mãe Clenilma, uma professora apaixonada em lecionar que me ensinou a procurar conhecimento sempre, ao meu pai João que em sua simplicidade me ensinou os valores da vida, ao meu irmão Wagner pelas noites de conversas e incentivo. Ao professor Juan Pardal, pelos ensinamentos e, principalmente pela ajuda e paciência durante este trabalho. Ao Guilherme Zeeman e todos da TECMETAL, pelo ajuda nas análises, e a todos que direta ou inderetamente participaram desta conquista.

RESUMO

Os dutos flexíveis são componentes amplamente utilizados na indústria *offshore* de óleo e gás, onde sua utilização torna-se exequível em regiões com corrente marinha e ações de onda principalmente em águas profundas. Assim, os dutos flexíveis estão sendo utilizados em campos de petróleo de grande profundidade de lâmina d'água associados a ambientes severos intrínsecos nesses campos, tais como o pré-sal brasileiro. Neste caso, o petróleo extraído apresenta altos índices de gases CO₂ e H₂S afetando, deste modo, os materiais utilizados na fabricação desses equipamentos. Assim sendo, esses gases podem permear no espaço anular do duto flexível dando lugar a reações que podem originar hidrogênio atômico, fragilização por hidrogênio dos arames metálicos da armadura de tração e, conseqüentemente, afetar as condições de serviço destes dutos. Portanto, este trabalho visa avaliar a influência da microestrutura, assim como o teor de inclusões presentes em arames da armadura de tração fabricados em aço AISI 1060 laminados perante processos de corrosão sob tensão em ambiente com sulfetos (*SSC – Sulfide Stress Cracking*) e trincamento induzida pelo hidrogênio (*HIC – Hydrogen Induced Cracking*). Essas avaliações foram levadas em consideração através de procedimentos de acordo com as normas, API17J, NACE TM0316 (*Four Point Bend Test*) NACE TM0177 (*SSC*) e NACE TM 0284 (*HIC*), em que as amostras foram inspecionadas visualmente, assim como por ensaios ultrassônicos e por microscopia. Com base nos resultados dessas análises, além de se observar uma influência importante da deformação plástica, assim como valores de dureza excessivos, atenta-se principalmente que o teor e morfologia das inclusões não metálicas concentradas no centro do arames constituem em um fator condicionante no processo de fabricação levando esses arames a falharem por *SSC* e *HIC* durante ensaios praticados previamente à fabricação do duto flexível.

Palavras-Chave: *Pré Sal, Dutos, flexíveis, Microestrutura, Inclusões não Metálicas, H₂S, HIC, SSC,*

ABSTRACT

Flexible pipelines are widely used components in the offshore oil and gas industry, where their use becomes feasible in regions with sea current and wave action mainly in deep waters. Thus, flexible pipelines are currently being used in high water depth oil fields associated with the harsh environments intrinsic to these fields, such as the Brazilian pre-salt. In this case, the extracted oil has high levels of CO₂ and H₂S gases, thus affecting the materials used in the manufacture of this equipment. Therefore, these gases can permeate the annular space of the flexible pipe giving rise to reactions that can originate atomic hydrogen, promoting hydrogen embrittlement of the metallic wires of the *tensile armour* and, consequently, affecting the service conditions of these pipe. Therefore, this work aims to evaluate the influence of microstructure, as well as the content of inclusions present in *tensile armour* wires made of rolled AISI 1060 steel against *Sulfide Stress Cracking* (SSC) and *Hydrogen Induced Cracking* (HIC) processes. These evaluations were taken into consideration through procedures according to API17J, NACE TM0316 (*Four Point Bend Test*), NACE TM0177 (SSC) and NACE TM 0284 (HIC) standards, where the samples were inspected visually, as well as by ultrasonic and microscopic tests. Based on the results of these analyses, besides observing an important influence of plastic deformation, as well as excessive hardness values, it is important to note that the content and morphology of the non-metallic inclusions concentrated in the center of the wires constitute a conditioning factor in the manufacturing process, leading these wires to fail by SSC and HIC during tests performed preliminarily before the manufacturing of the flexible pipes.

Key-Words: *Pre-salt, Flexible Pipes; Microstructure; Non Metallic Inclusions; H₂S; HIC, SSC*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1: Esquema da locação da camada pré-sal (TEIXEIRA 2018).</i>	17
<i>Figura 2: Esquema das camadas de um duto flexível (POLOPONSKY, 2013).</i>	18
<i>Figura 3: Espaço Anular de um duto flexível (POLOPONSKY, 2013).</i>	20
<i>Figura 4: Diagrama Fe-Fe₃C mostrando as microestruturas de equilíbrio que podem ser encontradas nos aços (KWIETNIEWSKI et al. 2010)</i>	24
<i>Figura 5: Representação da microestrutura de uma liga hipoeutetóide durante o resfriamento desde a região Austenítica até abaixo da temperatura eutetóide.</i>	25
<i>Figura 6: Redução da fração volumétrica da ferrita com o aumento da taxa de resfriamento (°C/min.). Representação: α, γ e P, como ferrita, austenita e perlita respectivamente (SILVA & MEI, 2010).</i>	26
<i>Figura 7: Esquema de Fabricação do arame na indústria (Waelzholz, 2020)</i>	27
<i>Figura 8: Mudança microestrutural para um aço 0.76%C deformado a frio (IBL = Irregularly Bent Lamella; CLS = Coarse Lamella with shear bend; FL = Fine Lamella) (TAGASHIRA 2000)</i>	29
<i>Figura 9: Seção de cisalhamento macroscópico (Shear Bend) (KAZEMINEZHAD, 2006)</i>	30
<i>Figura 10: Interação hidrogênio-metal, adsorção, dissociação, absorção e difusão. (TORRES, 2011)</i>	32
<i>Figura 11: Esquema da distribuição de energia de potencial hidrogênio-metal</i>	33
<i>Figura 12: Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica (TORRES, 2011)</i>	34
<i>Figura 13: Efeito da Exposição da trinca ao Hidrogênio (Brazil Sour Service ISO Workshop, 2010)</i>	36
<i>Figura 14: Esquema das trincas se ligando (Brazil Sour Service ISO Workshop, 2010)</i>	37
<i>Figura 15: Resumo dos mecanismos de falhas, associados às aplicações (ZEEMANN et al. 2010)</i>	40
<i>Figura 16: Desenho do perfil do arame da armadura de tração.</i>	42
<i>Figura 17: Coil de arame laminado conforme recebido</i>	42
<i>Figura 18: Amostras de Teste após corte e limpeza.</i>	45
<i>Figura 19: Amostras com extremidades protegidas com epoxi 2014.</i>	45
<i>Figura 20: Esquema do dispositivo de tensionamento por 4 pontos - NACE TM0316</i>	46
<i>Figura 21: Amostras no dispositivo de tensionamento com Strain Gage colados.</i>	46
<i>Figura 22: Detalhe do parafuso para aplicação do tensionamento nas amostras de teste.</i>	47
<i>Figura 23: Sistema de aquisição de sinais para aplicação da deformação nas amostras.</i>	48
<i>Figura 24: Autoclave de Teste</i>	48
<i>Figura 25: Região de análise superficial.</i>	49
<i>Figura 26: Região inspecionada pelo Ultrassom</i>	50
<i>Figura 27: Região do corte metalográfico para verificação de SSC e HIC</i>	50
<i>Figura 28: Esquema 3D de uma amostra e a seção longitudinal de um corte.</i>	50
<i>Figura 29: Micrografia com filtro de Nitidez, amostra BB10x5-2-1</i>	52
<i>Figura 30: Micrografia com ajuste vermelho nas inclusões, amostra BB10x5-2-1</i>	53
<i>Figura 31: Micrografia em 8 bits, amostra BB10x5-2-1</i>	54
<i>Figura 32: Micrografia em 8 bits com inclusões contatas, amostra BB10x5-2-1</i>	54
<i>Figura 33: Posicionamento das medições de microdureza Vickers 1Kg na seção transversal da amostra.</i>	55
<i>Figura 34: Durômetro Vickers HVS-10</i>	55
<i>Figura 35: Mapa de cores para análise de microdureza amostra CD8x4-1-1</i>	56
<i>Figura 36: Posicionamento das medições de dureza Vickers 50g na seção transversal da amostra. T é a espessura da amostra.</i>	57
<i>Figura 37: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6460LV</i>	57
<i>Figura 38: Fluxograma do teste de corrosão e ensaios realizados.</i>	58
<i>Figura 39: Imagem resumo Materiais e Métodos</i>	58
<i>Figura 40: Imagem da amostra CD10x5-2-1 com resultado satisfatório na inspeção visual.</i>	60
<i>Figura 41: Detalhe da Amostra BB10x5-1-3 denotando a fratura decorrente do ensaio.</i>	60
<i>Figura 42: Superfície da amostra BB10x5-1-1 analisada por microscópio estereo. (a) Aspecto geral do arame. (b) Detalhe das marcas produto da deformação a frio. Em ambas as imagens não se evidenciam trincas superficiais.</i>	61
<i>Figura 43: Inspeção metalográfica amostra CD10x5-1-3 corte transversal região tensionada</i>	63
<i>Figura 44: Inspeção metalográfica amostra CD10x5-1-1 corte transversal região tensionada</i>	63
<i>Figura 45: Inspeção metalográfica amostra CD10x5-1-3 corte longitudinal região tensionada</i>	63
<i>Figura 46: Mapa de cores microdureza Vickers carga 1Kg lote 607865 CD10x5-1-2</i>	65
<i>Figura 47: Localização microdureza CD10x5-1-2</i>	65
<i>Figura 48: Seção transversal da amostra CD10x5-1-2</i>	66

<i>Figura 49: Aspecto microscópico da amostra CD10x5-1-2 seção longitudinal central</i>	67
<i>Figura 50: Aspecto da seção transversal central da amostra CD10x5-1-2</i>	67
<i>Figura 51: Aspecto MEV amostra CD10x5-1-2 região central</i>	68
<i>Figura 52: Aspecto MEV amostra CD10x5-1-2 região T/4</i>	68
<i>Figura 53: Aspecto MEV/EDS amostra CD10x5-1-2 seção transversal, região A e B</i>	69
<i>Figura 54: Aspecto MEV/EDS CD10x5-1-2 seção transversal, região C e D</i>	70
<i>Figura 55: Seção longitudinal da amostra CD10x5-1-3 com detalhe da trinca</i>	71
<i>Figura 56: Mapa de cores microdureza Vickers carga 1Kg lote 607867 CD10x5-2-1</i>	72
<i>Figura 57: Medidas microdureza Vickers carga 50g lote 607867 CD10x5-2-1</i>	72
<i>Figura 58: Seção transversal da amostra CD10x5-2-1</i>	73
<i>Figura 59: Seção longitudinal da amostra CD10x5-2-1 trinca e inclusões no detalhe</i>	74
<i>Figura 60: Aspecto MEV amostra CD10x5-2-1 região central</i>	75
<i>Figura 61: Aspecto MEV amostra CD10x5-2-1 região T/4</i>	75
<i>Figura 62: Aspecto MEV/EDS amostra CD10x5-2-1 seção transversal, região A, B, C</i>	76
<i>Figura 63: Mapa de cores microdureza amostra lote H2599 BB10x5-1-3</i>	77
<i>Figura 64: Medidas microdureza Vickers carga 50g BB10x5-1-3</i>	77
<i>Figura 65 : Microdureza Vickers carga 50g amostra BB10x5-1-3 na região da fratura</i>	78
<i>Figura 66: Aspecto macroscópico da fratura amostra BB10x5-1-3</i>	78
<i>Figura 67: Análises microscópicas da amostra BB10x5-1-3</i>	79
<i>Figura 68: Análise MEV da superfície de fratura amostra BB10x5-1-3 evidência regiões analisadas</i>	80
<i>Figura 69: Mapa de cores microdureza amostra BB10x5-2-1</i>	81
<i>Figura 70: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra BB10x5-2-1</i>	81
<i>Figura 71: Microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra lote H2906 BB10x5-2-1 na região da fratura</i>	82
<i>Figura 72: Aspecto macroscópico da fratura amostra lote H2906 BB10x5-2-1</i>	82
<i>Figura 73: Análises microscópicas da amostra BB10x5-2-1</i>	83
<i>Figura 74: Análise MEV da superfície de fratura amostra BB10x5-2-1 evidência regiões analisadas</i>	84
<i>Figura 75: Mapa de cores microdureza amostra CD8x4-1-1</i>	85
<i>Figura 76: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg CD8x4-1-1</i>	86
<i>Figura 77: Seção transversal amostra CD8x4-1-1</i>	87
<i>Figura 78: Seção longitudinal amostra CD8x4-1-1</i>	88
<i>Figura 79: Aspecto MEV amostra CD8x4-1-1 região central</i>	88
<i>Figura 80: Aspecto MEV amostra CD8x4-1-1 região T/4</i>	89
<i>Figura 81: Aspecto MEV/EDS amostra CD8x4-1-1 região transversal centro</i>	89
<i>Figura 82: Mapa de cores microdureza amostra CD8x4-5-1</i>	90
<i>Figura 83: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra CD8x4-5-1</i>	90
<i>Figura 84: Seção transversal amostra CD8x4-2-1</i>	91
<i>Figura 85: Seção longitudinal amostra lote 607865-1 CD8x4-2-1</i>	92
<i>Figura 86: Aspecto MEV amostra CD8x4-2-1 região central</i>	92
<i>Figura 87: Aspecto MEV amostra CD8x4-2-1 região T/4</i>	93
<i>Figura 88: Aspecto MEV/EDS amostra CD8x4-2-1 região transversal centro</i>	93
<i>Figura 89: Mapa de cores microdureza amostra CD8x4-3-1</i>	94
<i>Figura 90: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra CD8x4-3-1</i>	94
<i>Figura 91: Seção transversal amostra CD8x4-3-1</i>	95
<i>Figura 92: Aspecto MEV amostra lote 607867-1 CD8x4-3-1 região central</i>	96
<i>Figura 93: Aspecto MEV amostra lote 607867-1 CD8x4-3-1 região T/4</i>	96
<i>Figura 94: Aspecto MEV/EDS amostra 1 CD8x4-3-1 região transversal centro</i>	97
<i>Figura 95: Mapa de cores microdureza amostra BB8x4-1-2</i>	98
<i>Figura 96: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra BB8x4-1-2</i>	98
<i>Figura 97: Seção transversal amostra lote 963301 BB8x4-1-2</i>	99
<i>Figura 98: Aspecto MEV amostra lote 963301 BB8x4-1-2 região central</i>	100
<i>Figura 99: Aspecto MEV amostra lote 963301 BB8x4-1-2 região T/4</i>	100
<i>Figura 100: Esquemático trincamento pelo Hidrogênio</i>	103

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Composições Químicas dos Aços UNS G10600 e UNS G10650 (Fe% balanço).</i>	22
<i>Tabela 2: Classificação das Armadilhas de Hidrogênio</i>	35
<i>Tabela 3: Tabela Geral de Informações</i>	51
<i>Tabela 4: Escala de microdureza</i>	56
<i>Tabela 5: Resultado Inspeção Visual</i>	59
<i>Tabela 6: Resultados microscopia ótica</i>	62
<i>Tabela 7: Resultados x Análises Complementares</i>	64
<i>Tabela 8: Comparativo de Resultados</i>	102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

- 2.1 O PRÉ SAL 16
- 2.2 DUTOS FLEXÍVEIS 17
- 2.3 O ESPAÇO ANULAR 19
- 2.4 MATERIAIS PARA FABRICAÇÃO DOS DUTOS FLEXÍVEIS 21
 - 2.4.1 MATERIAL PARA FABRICAÇÃO DA ARMADURA DE TRAÇÃO 22
 - 2.4.2 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DOS ARAMES 26
 - 2.4.3 BANDAS DE DEFORMAÇÃO (*SHEAR BAND*) 29
- 2.5 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO – METAL 30
 - 2.5.1 DIFUSÃO E SOLUBILIZAÇÃO DO HIDROGÊNIO 31
 - 2.5.2 APRISIONADORES DO HIDROGÊNIO 32
- 2.6 HIC (HYDROGEN INDUCED CRACKING) – TRINCA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO 35
- 2.7 SCC (STRESS CORROSION CRACKING) – CORROSÃO SOB TENSÃO 37
 - 2.7.1 SSC (*SULFIDE STRESS CRACKING*) – CORROSÃO SOB TENSÃO COM SULFETOS 38
- 2.8 ANÁLISE METALÚRGICA DE FALHA 38

3 MATERIAIS E MÉTODOS 42

- 3.1 MATERIAIS 42
- 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DE 4 PONTOS 44
- 3.3 ENSAIO DE FLEXÃO POR 4 PONTOS 46
- 3.4 TÉCNICAS DE INSPEÇÃO 49
 - 3.4.1 INSPEÇÃO VISUAL E MICROSCÓPIO ESTEREO 49
 - 3.4.2 INSPEÇÃO POR ULTRASSOM 49
 - 3.4.3 INSPEÇÃO POR ESTEREO MICROSCÓPIO 50
 - 3.4.4 MICROSCOPIA ÓPTICA E ANÁLISE DE INCLUSÕES 52
 - 3.4.5 MICRODUREZA VICKERS 54
 - 3.4.6 MEV E EDS 57
 - 3.4.7 FLUXOGRAMA E IMAGEM RESUMINDO AS ETAPAS DE TESTE 57

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 59

- 4.1 INSPEÇÃO VISUAL 59
- 4.2 INSPEÇÃO POR MICROSCÓPIO ESTEREOSCÓPIO 60
- 4.3 INSPEÇÃO POR ULTRASSOM 61
- 4.4 INSPEÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA 61
- 4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES 64
 - 4.5.1 ANÁLISES LOTE 607865 AMOSTRA 64
 - 4.5.2 ANÁLISES LOTE 607867 71
 - 4.5.3 ANÁLISES LOTE H2599 76
 - 4.5.4 ANÁLISES LOTE H2906 81
 - 4.5.5 ANÁLISES LOTE 607864 85
 - 4.5.6 ANÁLISES LOTE 607865-1 90
 - 4.5.7 ANÁLISES LOTE 607867-1 94
 - 4.5.8 ANÁLISES LOTE 963301 97
- 4.6 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS 101

5 CONCLUSÕES 104

6 SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS 105

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 106

1 INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo no mar teve início no Brasil nos meados da década de 70. No período compreendido entre 1977 a 1985, foram colocados em operação 15 campos de petróleo com 345 poços exploratórios, com uma profundidade de até 383 metros, na qual a maioria dos poços eram de águas rasas (até 300 metros de lâmina d'água). Os desafios tecnológicos começaram em 1984, com o campo de Albacora e em 1985, com o campo de Marlim, pois a lâmina d'água entre 400 e 1000 metros de profundidade trouxe um novo desafio para exploração de águas profundas, visto que as tecnologias existentes por aqueles anos eram apropriadas para profundidades de até 400 metros. A fim de viabilizar a produção nos novos campos de águas profundas, a Petrobras formulou, em 1986, o Programa de Capacitação Tecnológica em Águas Profundas (PROCAP), para desenvolvimento de equipamentos e sistemas a serem aplicados em profundidades de até 1000 metros de lâmina d'água. O PROCAP foi relançado em duas edições seguintes, em 1992 e em 2000, para possibilitar a produção de petróleo em águas com até 2000 metros e até 3000 metros de profundidade, respectivamente (MORAIS, 2013).

Em 2006, a Petrobras perfurou o primeiro poço no campo de Tupi. O poço RJS-628A foi perfurado com sucesso através de uma espessa camada de sal. Este poço com 2126 metros de lâmina d'água, possui cerca de 1000 metros de camada supra-sal, seguida de 2000 metros de sal, na qual logo se detectou um reservatório rico em carbonatos. Além da perfuração bem-sucedida, o poço revelou um enorme potencial de produção de petróleo e iniciou uma nova era na exploração no Brasil (BELTRÃO *et al.* 2009).

Apesar do enorme potencial de produção, o campo do pré-sal também trouxe grandes desafios, principalmente para a seleção dos materiais destinados aos equipamentos e a tubulação, pois a produção de petróleo e gás requer conhecimento das características químicas e físicas do ambiente corrosivo que os materiais se encontram expostos, a fim de garantir que as instalações apresentarão um bom desempenho durante a vida operacional (BELTRÃO *et al.* 2009).

Entretanto, nas áreas do pré-sal, foi detectada a presença de contaminantes no fluido produzido. O ácido carbônico (H_2CO_3) advindo do CO_2 na presença de água torna-se um ambiente propício com baixo pH na corrosão uniforme e localizada para o aço carbono. Associado a este fato, a presença de H_2S torna-se ainda mais crítica para o material em questão,

pois além de corrosão localizada, também pode causar falhas no material devido à corrosão sob tensão em ambientes contendo sulfetos (SSC) (BELTRÃO *et al.*2009).

Assim, o objetivo desse trabalho é realizar em laboratório uma caracterização de arames da camada de tração de AISI 1060 laminados a frio utilizados em dutos flexíveis após os ensaios de corrosão sob tensão em ambiente com sulfetos (SSC) e trincas induzidas pelo hidrogênio (HIC). Nestas análises foram praticados ensaios de micrografia e microdureza em diversas regiões do arame, sendo também avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fazendo uso em casos determinados de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). É esperado que após utilizar a metodologia de teste desenvolvida neste trabalho que inclui uma análise detalhada da falha, se tenha subsídios para especificar materiais que sejam resistentes a esses mecanismos de falhas e assim poder utilizá-los na fabricação dos dutos flexíveis que serão utilizados no pré-sal ou em campos de petróleo com severidade similar.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PRÉ SAL

O pré-sal é uma formação geológica, que possui essa nomenclatura devido a sua cobertura com uma camada de sal marinho, de aproximadamente 2.000 metros, depositado no leito oceânico. É possível encontrar o pré-sal sob três bacias petrolíferas: Campos, Espírito Santo e Santos. A província do pré-sal é composta por grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial, uma realidade que coloca o Brasil em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial, com uma área total de 149.000 quilômetros quadrados. A província do pré-sal constitui-se como uma das maiores descobertas de reservas de petróleo em todo o mundo (SEABRA, 2011).

Estas reservas se formaram há, aproximadamente, 100 milhões de anos, a partir da decomposição de materiais orgânicos. Estima-se que o volume recuperável, apenas com Campos de Lula e Sapinhoá, somando-se ao volume contratado na Cessão Onerosa, equivale a todo o volume de petróleo e gás já produzido pela Petrobras, desde a sua fundação, até 2011. O volume declarado até setembro de 2012 pela Petrobras para a região do pré-sal é bem expressivo: 6,5 bilhões de barris para o campo de Lula; 1,8 bilhões de barris para o campo de Cernambi; e 2,1 bilhões de barris para o campo de Sapinhoá (POLOPONSKY, 2013).

A província petrolífera do pré-sal representa um verdadeiro tesouro energético, equivalente a 50 bilhões de barris de petróleo. A principal descoberta, até o momento, é protagonizada pelo gigantesco poço de Libra, situado a 183 quilômetros da costa do Rio de Janeiro, com um volume recuperável de óleo que pode variar entre 3,7 e 15 bilhões de barris, sendo a estimativa mais provável de 7,9 bilhões de barris (SEABRA, 2011).

A exploração do pré-sal em larga escala ainda enfrenta desafios, principalmente pela difícil localização da camada pré-sal. Por isso, a indústria tem buscado novas tecnologias para os sistemas de perfuração e materiais utilizados para extração. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático da localização da camada do pré-sal.

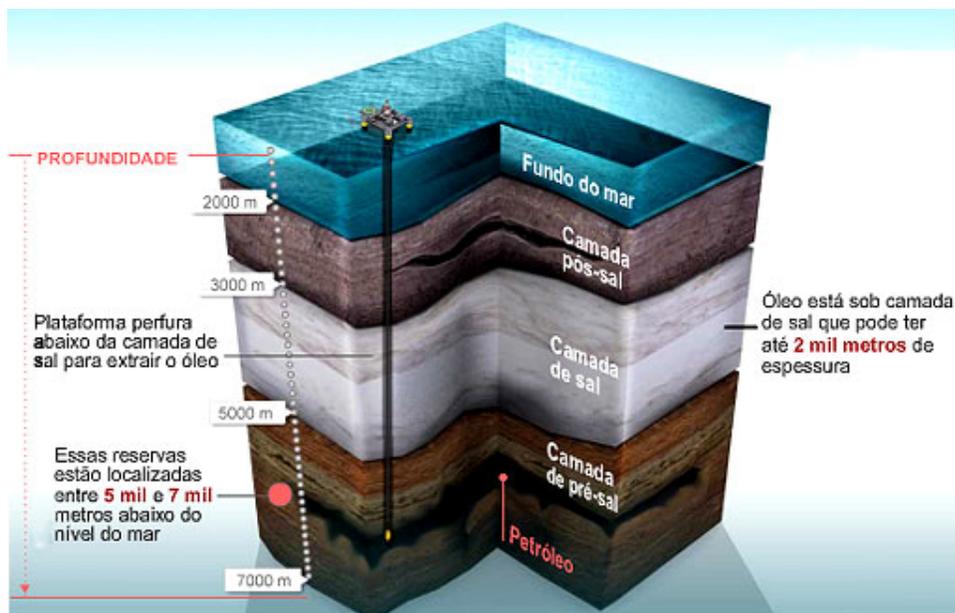


Figura 1: Esquema da locação da camada pré-sal (TEIXEIRA 2018).

O petróleo dos reservatórios do pré-sal apresenta alto grau API, uma escala arbitrária utilizada para medir a densidade de fluidos derivados do petróleo. Sendo assim, o grau API mede a densidade relativa de óleos e derivados. Deste modo, o grau API permite classificar o petróleo como leve (grau API entre 35-45), médio (grau API entre 25-35), pesado (grau API entre 15-25) e extrapesado (grau API menor que 15), (API GRAVITY, 2020). O petróleo do pré-sal na bacia de campos é classificado com grau API 28,5, sendo considerado quase um petróleo leve, ou seja, de fácil processamento.

2.2 DUTOS FLEXÍVEIS

Os dutos flexíveis são componentes utilizados pela indústria na exploração de petróleo. Estes possuem a finalidade de interligar os poços petrolíferos com as plataformas, promovendo o transporte de fluidos como óleo, fluidos de injeção, de gás ou de água. Os dutos flexíveis possuem algumas características, que podem ser consideradas como vantagens quando comparadas aos sistemas convencionais de dutos rígidos. O processo de instalação dos dutos flexíveis ocorre de forma mais rápida do que a dos sistemas de dutos rígidos, utilizando embarcações com menor custo e viabilizando a produção de óleo e gás em um período mais curto (POLOPONSKY, 2013).

Os dutos flexíveis são classificados em dois tipos, *flowlines* e *risers*, o primeiro deles é caracterizado por estar assentado no leito marinho, assim como para serviços estáticos interligando o poço a equipamentos submarinos. Já os *risers* fazem a interligação entre a plataforma ou navio a equipamentos submarinos ou à *flowline*, experimentando carregamentos dinâmicos.

A composição e as camadas de duto flexível dependem das variáveis de cada projeto, como por exemplo: profundidade do poço, temperatura externa, tipo e temperatura do fluido que será transportado, pressão de serviço, entre outros. A Figura 2 apresenta as camadas típicas de um duto flexível.

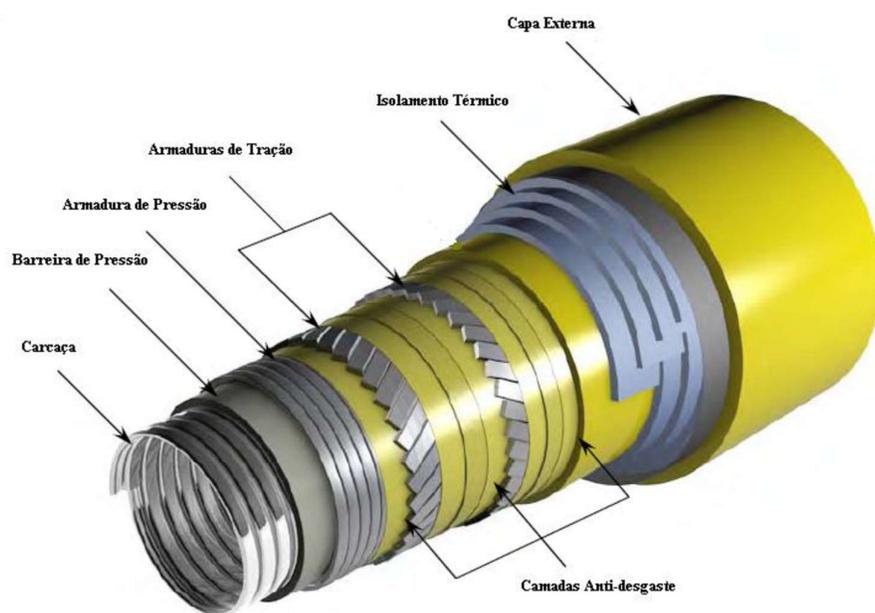


Figura 2: Esquema das camadas de um duto flexível (POLOPONSKY, 2013).

Cada camada do duto possui funções específicas, descritas sucintamente a continuação:

- **Carcaça** – É uma estrutura metálica intertravada fabricada em aço inoxidável, projetada para suportar a pressão externa, evitando o colapso do duto.
- **Barreira de pressão interna** – É uma camada polimérica de selagem da carcaça, possui resistência química ao fluido e às condições de operação.

- **Armadura de pressão** – Consiste em uma camada metálica intertravada helicoidal com perfil em forma de “Z”, fabricada em aço carbono, que oferece resistência ao efeito radial da pressão interna.
- **Camada antidesgaste** – São fitas poliméricas, cuja aplicação evita danos por atrito entre as camadas metálicas, não apresentando grande contribuição à resistência do duto.
- **Armaduras de tração** – Estas armaduras, fabricadas em aço carbono, possuem perfis com características geométricas retangulares, sendo acrescentadas de modo helicoidal ao duto. Sua principal característica consiste em garantir a resistência do duto aos carregamentos axiais. São utilizadas em pares de camadas com os arames aplicados em sentidos opostos, a fim de evitar a torção da estrutura devido às cargas trativas.
- **Isolamento térmico** – É constituído por camadas de fita de espuma de polipropileno com microesferas de vidro. Tem como objetivo limitar a troca de calor com o ambiente;
- **Capa externa** – Consiste em uma camada polimérica extrudada, com a finalidade de proteger o duto flexível do meio externo, garantindo a estanqueidade dele. Em um duto flexível, o espaço contido entre a barreira de pressão polimérica e a capa externa é denominado anular. No espaço anular encontram-se as armaduras de tração e as armaduras de pressão, ambas constituídas por arames fabricados em aço carbono (POLOPONSKY, 2013).

2.3 O ESPAÇO ANULAR

O espaço anular é definido como a região do duto flexível representado entre a sua camada mais interna (carcaça) e a mais externa (capa externa). A acumulação de CO₂, H₂S, CH₄, e outros gases presentes na composição do fluido de processo, permeiam através da barreira polimérica podendo chegar a ocupar o espaço anular do duto conforme mostrado esquematicamente na Figura 3. (POLOPONSKY, 2013).

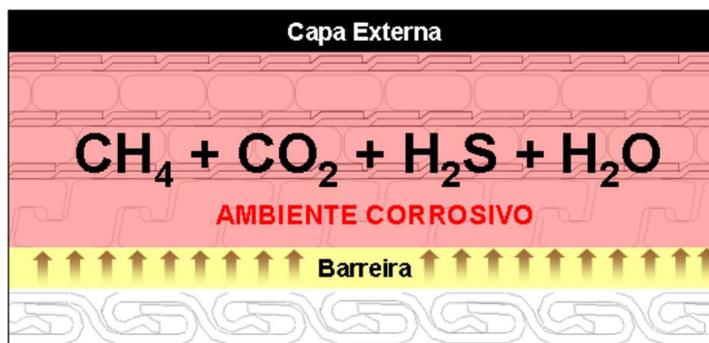


Figura 3: Espaço Anular de um duto flexível (POLOPONSKY, 2013).

Adicionalmente, sob certas condições de serviço pode haver presença de água neste espaço atribuído a danos acidentais na capa externa, assim como à deterioração desta camada ao longo do tempo de serviço. Além disso, pode ocorrer a falha na vedação do conector, o que possibilita o ingresso de gases no espaço anular, ou então devido à condensação de vapor de água. Como resultado da combinação desses fatores, o espaço anular deixa de ser um ambiente seco e torna-se agressivo, com valores de pH na ordem de 4,0 (POLOPONSKY, 2013).

Os gases permeiam facilmente no espaço anular, devido seu baixo peso molecular, além de serem altamente corrosivos, em função do caráter ácido de seus componentes, que somados ao pequeno espaço livre e a grande superfície de blindagem de aço, levam rapidamente à supersaturação da água no anular com íons de ferro, decorrentes dos processos de corrosão da armadura. A presença de H₂S a este sistema influencia o pH, a taxa de corrosão e, além disso, aumenta o risco de corrosão em ambiente pela presença de sulfetos nos arames da armadura de tração (HAAHR, 2016).

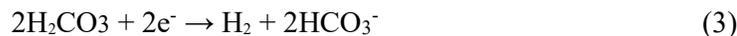
As equações de 1 a 6 contêm as principais reações químicas no espaço anular que contém CO₂ (HAAHR, 2016):



Reação Anódica:



Reações Catódicas:



A precipitação do Carbonato de Ferro é um processo relativamente lento, o que significa que uma supersaturação relativamente grande com íons de ferro pode se formar no eletrólito.

Quando o H₂S entra em cena, mesmo em pequenas concentrações, este dissocia-se para HS⁻ e S²⁻, dependendo do pH:



A concentração supersaturada de Fe²⁺ gerada no processo de corrosão do CO₂ reage com os íons de sulfetos, para formar sulfeto de ferro (FeS) de baixa solubilidade ou outros sulfatos de ferro, de acordo com (8) e (9).



A precipitação de FeS, de acordo com as equações (8) e (9), é contínua, pois a sua formação é advinda dos sulfetos em solução, conforme a equação (7) (HAAHR, 2016).

A agressividade do ambiente da região anular está relacionada a fatores como composição do fluido, polímero utilizado, temperatura externa e interna, pressão de operação, permeabilidade do fluido, dentre outros. Esses fatores variam a cada projeto, o que proporciona uma maior complexidade ao se estudar o comportamento do material das armaduras em relação ao ambiente de serviço.

2.4 MATERIAIS PARA FABRICAÇÃO DOS DUTOS FLEXÍVEIS

Na seleção dos materiais de fabricação de dutos flexíveis devem ser levados em consideração diversos fatores, como, por exemplo, as características do fluido produzido pelo

poço, temperatura de operação, cargas que o duto estará submetido durante a sua operação, vida em serviço ou tempo de operação, assim como características do ambiente externo (DNVOS-F201, 2010). Assim sendo, existem normas que auxiliam nesta análise para seleção dos materiais de fabricação de dutos flexíveis. Neste contexto, a API 17B especifica os materiais a serem utilizados na fabricação de *risers* em termos de propriedades gerais, temperaturas de operação, fluidos e, entretanto, a norma API 17J, especifica os materiais para uso em ambiente submarino (API 17J, 2008) e (API 17B, 2002). A seguir, serão descritos os materiais que normalmente são utilizados para fabricação das armaduras de tração, que é o material de análise deste trabalho.

2.4.1 Material para fabricação da Armadura de Tração

Na fabricação das armaduras de tração de aço carbono, o teor de carbono vai depender do requisito do projeto (API 17B, 2002). Na indústria estes aços podem ser especificados como UNS G10600 ou UNS G10650, de acordo com a norma ASTM DS67A, (ASTM DS67A, 2002), cuja composições químicas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Composições Químicas dos Aços UNS G10600 e UNS G10650 (Fe% balanço).

Elemento Químico	UNS G10600 AISI 1060 (%)	UNS G10650 AISI 1065 (%)
Carbono	0,55 – 0,65	0,60 – 0,70
Manganês	0,60 – 0,90	0,60 – 0,90
Silício	0,15 – 0,35	0,15 – 0,35
Enxofre máx.	0,050	0,050
Fósforo máx.	0,040	0,040

Os elementos químicos carbono, manganês e silício, influenciam no controle de resistência mecânica e ductibilidade dos aços carbono supracitados, embora pequenas quantidades de outros elementos de liga também podem ser empregadas para melhorar as suas propriedades. Por outra parte, o fósforo e enxofre são elementos residuais e nocivos, que devem ser controlados e mantidos em níveis muito baixos. O teor de fósforo deve ser em níveis inferiores a 0,035% (COELHO, 2011), ou seja, inferior aos valores específicos demonstrados na tabela 1, que é normalmente utilizado nos arames da armadura de tração, para evitar principalmente fragilização intergranular, diminuindo a tenacidade da liga. Já o teor de enxofre deve ser inferior a 0,037%, para minimizar a formação de inclusões, como o sulfeto de manganês (MnS), que podem levar à redução da tenacidade e resistência à fadiga do aço (COELHO, 2011). No entanto, segundo os dados observados na tabela 1, o teor de enxofre utilizado nestes aços é um pouco maior, 0,050%. Contudo, a presença de sulfeto de manganês pode prejudicar o desempenho do aço, quando utilizado em ambientes ácidos ricos em hidrogênio, pois quando ocorre a dissolução do hidrogênio em H^+ , como resultado da dissolução anódica do ferro em meios ácidos, ou seja, meios com pH ácidos, tem-se a recombinação deste hidrogênio em certas armadilhas no interior do aço, como as inclusões de sulfetos de manganês (MnS), gerando trincas internas, que não requerem grandes tensões. Essas trincas são denominadas HIC (*Hydrogen Induced Cracking*), (KITTEL *et al.* 2008). Os teores de carbono e silício também devem ser especificados pelo fabricante, bem como a aplicação do material para serviço doce, sem presença de H_2S ou ácido com presença de H_2S , também denominado *Sour Service*, que de acordo com a norma NACE MR0175/ISO 15156 é a exposição a ambientes de campos petrolíferos, que contêm H_2S suficiente para causar trincas nos materiais pelos mecanismos de corrosão em ambientes com sulfetos. Neste trabalho os arames foram expostos a ambientes *sour*.

No processo de fabricação do aço carbono para utilização nas armaduras de tração, podem ser obtidas diversas microestruturas decorrentes dos processos envolvidos. Assim como suas relações com o diagrama de fases ferro-carbono de ferro se desenvolvem, dependendo tanto do teor de carbono, quanto do tratamento térmico, ligas com teores de carbono que resultam em composições à esquerda do ponto onde temos 0,76%p C, chamado de ponto eutetóide, são conhecidas como hipoeutetóides constituídas de perlita e ferrita. Já os pontos à direita, até 2,14%p C, são conhecidas como hipereutetóides, e são constituídas de perlita e cementita. A figura 4, representa as microestruturas que podem ser encontradas nestes aços.

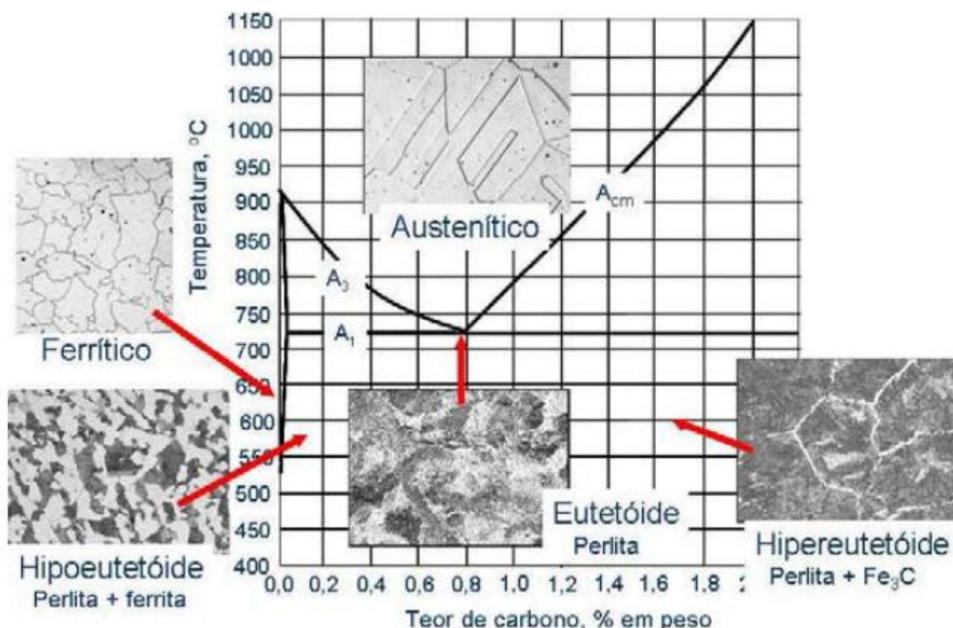


Figura 4: Diagrama Fe-Fe₃C mostrando as microestruturas de equilíbrio que podem ser encontradas nos aços (KWIETNIEWSKI *et al.* 2010)

A formação da microestrutura dos aços hipoeutetóides pode ser entendida analisando a figura 5, considerando uma composição C0, à esquerda do eutetóide (0,76 %p C), ou seja, se ela estiver entre 0,022 %p C e 0,76 %p C, é denominada liga hipoeutetóide. Considerando um resfriamento, representado no eixo vertical pela linha yy', podemos ver que em aproximadamente 875°C, ponto c, a liga é inteiramente formada por grãos da fase γ , resfriando até o ponto d, aproximadamente 775°C, se encontra na região das fases $\alpha + \gamma$. A maioria dos grãos de α se formarão no contorno de grão da fase γ , continuando o resfriamento através da região de fase $\alpha + \gamma$ (mudança do ponto d para e) fase ferrita, muda de composição de acordo com a curva MN, pois se torna mais rica em carbono. Já a mudança na austenita ocorre seguindo a fronteira MO na medida em que a temperatura é reduzida, Diminuindo ainda mais a temperatura, até chegar no ponto f, atravessando a temperatura eutetóide, toda a fase γ se transforma em perlita e a fase α estará presente na forma de matriz continua ao redor das perlitas (CALLISTER, 2016).

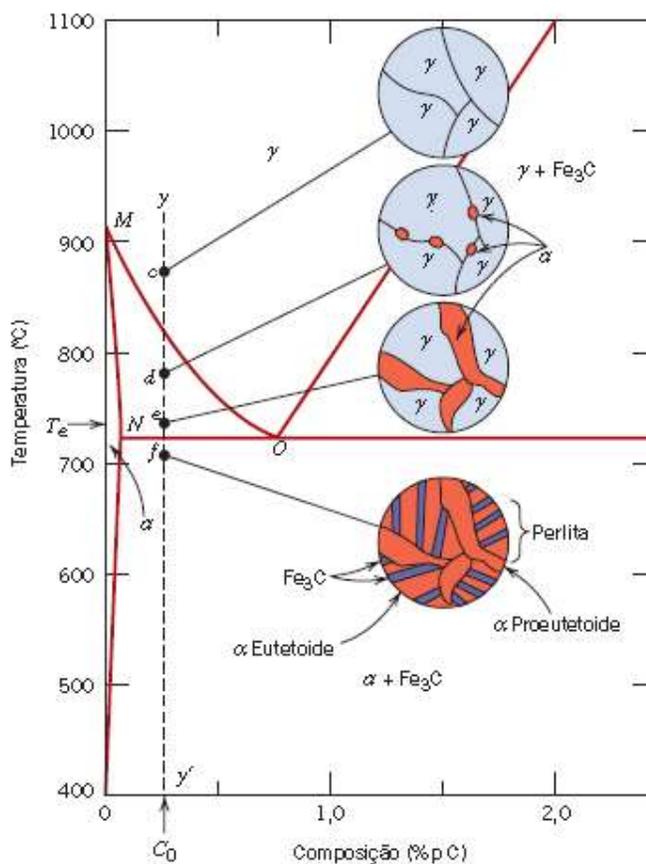


Figura 5: Representação da microestrutura de uma liga hipoeutetóide durante o resfriamento desde a região Austenítica até abaixo da temperatura eutetóide.

Fonte: (CALLISTER, 2016)

No resfriamento lento, temos a formação natural de perlita e ferrita em seu contorno, pois os átomos se movimentam por difusão através da austenita. Já no resfriamento rápido existe uma tendência de redução do teor de ferrita, pois não haverá tempo suficiente para uma completa difusão dos átomos, fazendo com que novas microestruturas sejam formadas, como por exemplo bainita e martensita. A figura 6 mostra essa diferença na fração volumétrica de ferrita quando se tem um aumento da taxa de resfriamento.

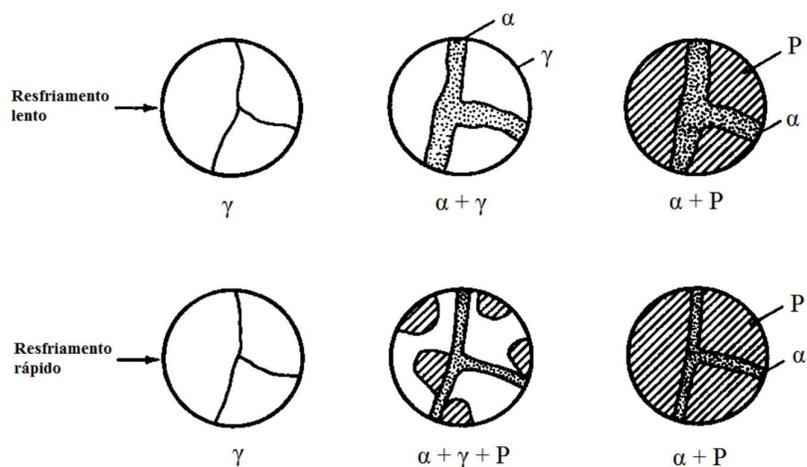


Figura 6: Redução da fração volumétrica da ferrita com o aumento da taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$).
Representação: α , γ e P, como ferrita, austenita e perlita respectivamente (SILVA & MEI, 2010).

2.4.2 Conformação Mecânica dos Arames

Após a fabricação do aço carbono com a composição química desejada para aplicação em ambiente *off shore*, o mesmo deve ser processado para atingir propriedades mecânicas e dimensões desejadas. Os fabricantes de arames para tubos flexíveis combinam a composição química, conformações mecânicas e tratamentos térmicos a fim de atingir uma determinada especificação e requisito para atender determinado cliente. Neste caso, tratando-se de aço com alto teor de carbono e sem elementos de liga, que não seja as impurezas do processo de fundição no estado líquido, o mais usual é utilizar as operações de conformação mecânica para aumento das propriedades mecânicas do aço. Por exemplo, o forjamento é utilizado na fabricação de peças para equipamentos submarinos, para a fabricação de dutos flexíveis usa-se o processo de laminação, com a finalidade de atingir as dimensões de arame desejadas para aplicação no tubo e as propriedades mecânicas que atendam o projeto (MEXIMIEUX *et al.* 2016).

O processo de conformação de um arame na fábrica passa por diversas etapas desde o recebimento do fio máquina, que é a matéria prima vinda da usina. A figura 11 representa o caminho até o produto final, desde o recebimento até o envio para o cliente, conforme descrito abaixo:

1 – Tem-se o recebimento do fio máquina proveniente da usina siderúrgica e posterior decapagem química do material, para garantir que entrará em produção sem nenhuma impureza do processo de fabricação;

2 – Trefilação à frio, onde ocorre a pré-deformação do arame;

3 – Tem-se o processo de laminação à frio do arame para o perfil final desejado. Essa laminação é realizada após o arame passar por um determinado número de rolos laminadores;

4 - Ocorre a inspeção por corrente parasita (*Eddy Current*), para garantir que não existam defeitos na superfície do arame após a laminação e, ao final desta etapa, ocorre uma verificação do dimensional do perfil do arame, que é feita através da remoção de um pedaço do arame no início e no fim da laminação;

5 - Tendo estas inspeções aprovadas, o arame é bobinado e recebe um banho de óleo antes de ser embalado e estocado para envio ao cliente final.

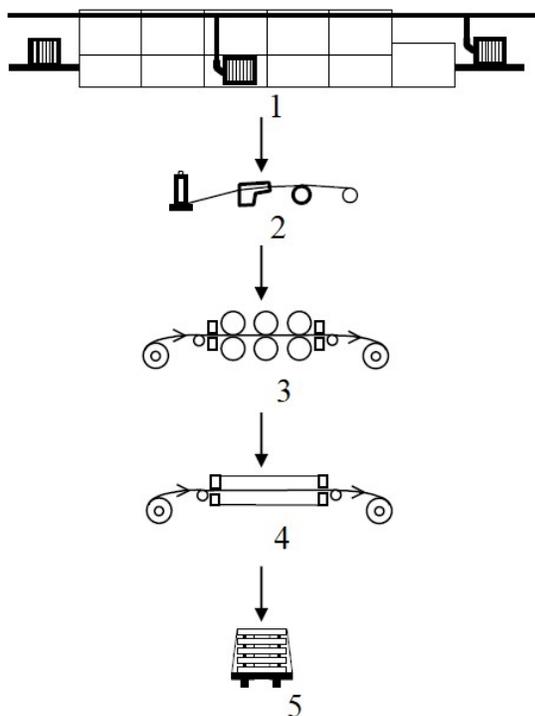


Figura 7: Esquema de Fabricação do arame na indústria (Waelzholz, 2020)

No caso do arame utilizado na camada de tração durante o seu processo de fabricação, o aço é obtido a partir de uma haste laminada quente e resfriada até temperatura ambiente e depois tem o diâmetro reduzido, através de tratamento termomecânico, para preparar o fio máquina para as etapas seguintes de conformação, a fim de garantir as dimensões desejada (MEXIMIEUX *et al.* 2016).

A laminação é um processo de deformação amplamente utilizado para a fabricação de arames com perfis, se passa um arame com perfil circular (também chamado de fio máquina), entre dois ou mais cilindros com o perfil desejado. Esse conjunto de cilindros é chamado de cabeçote de laminação. O processo de laminação normalmente é executado em mais de uma etapa, ou seja, mais de um conjunto de cilindros pode ser utilizado para que a redução e o perfil desejado sejam executados por etapas, pois a redução na espessura resulta das tensões de compressão exercidas pelos cilindros. De acordo com Calistter (2016), a laminação pode ser a quente ou a frio, sendo a última empregada na produção de chapas, tiras e folhas, com elevada qualidade de acabamento superficial. Formas circulares, vigas “I” e trilhos ferroviários são fabricados usando cilindros com perfis.

Além de garantir o dimensional de projeto para utilização do arame, o processo de laminação a frio é realizado para obtenção de propriedades mecânicas. Para o aço perlítico observa-se que a resistência à tração aumenta com o aumento da deformação e grau de redução aplicado no de processamento a frio. Tagashira (2000) observou também que quanto maior o grau de deformação, maior será a formação de lamelas finas de perlita (FL). Isso foi observado utilizando diferentes graus de redução na conformação a frio de um aço com 0.76%C, onde gradualmente, as lamelas irregulares (IBL) e lamelas grosseiras (CLS) se transformam em lamelas finas.

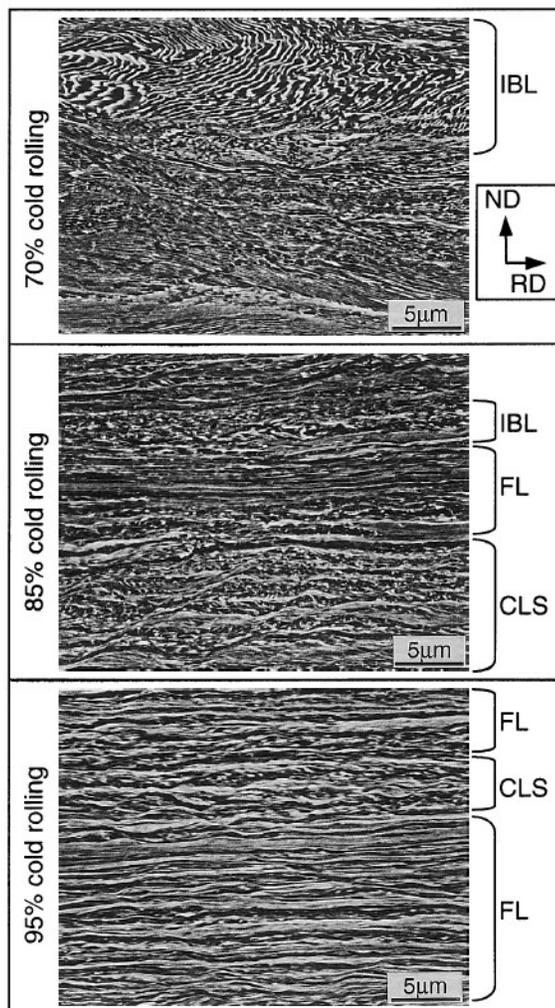


Figura 8: Mudança microestrutural para um aço 0.76%C deformado a frio (IBL = Irregularly Bent Lamella; CLS = Coarse Lamella with shear bend; FL = Fine Lamella) (TAGASHIRA 2000)

2.4.3 Bandas de Deformação (*Shear Band*)

Após a etapa de laminação a frio do arame da camada de tração, tem-se um arame chato. De acordo com Kazeminezhad (2006), a avaliação dos parâmetros de processamento mecânico por laminação de fios tem sido de grande importância nos projetos dos produtos, pois o campo de tensões desenvolvido durante a laminação pode influenciar muito no serviço e desempenho desses arames. Para avaliar o campo de tensão efetivo previsto na seção transversal do arame, Kazeminezhad (2006) utilizou um fio chato de cobre e realizou medidas de microdureza *vickers* em toda a face da seção transversal. Após as medições de microdureza e posterior análise do resultado utilizando elementos finitos, foi verificado que a deformação efetiva indica duas faixas de tensão máxima efetiva em cruz chamada seção de cisalhamento macroscópico

(*Macroscopic Shear Bands*), conforme mostrado na figura 9. Esta seção de cisalhamento macroscópico é similar em laminação de aços ferro-carbono com perfil chato, evidenciando assim que esta deformação é característica deste tipo de perfil laminado à frio.

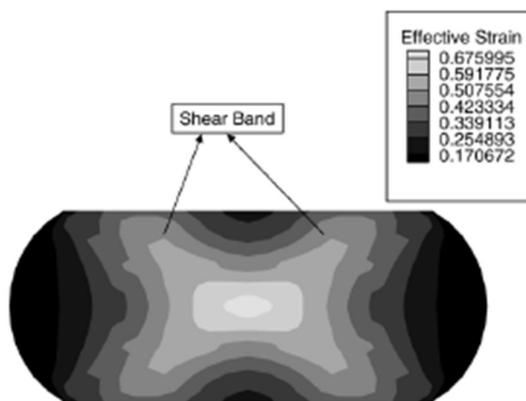


Figura 9: Seção de cisalhamento macroscópico (Shear Bend) (KAZEMINEZHAD, 2006)

2.5 INTERAÇÃO HIDROGÊNIO – METAL

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e a presença de hidrogênio nos aços pode provocar vários fenômenos de fragilização. O hidrogênio pode entrar em contato com os aços em diversas formas, como, por exemplo, dissolvido intersticialmente como hidrogênio atômico (H), recombinado internamente como hidrogênio molecular (H₂) e precipitado na forma de diferentes compostos (CH₄, H₂O, H₂S) (ROSADO, 2011).

O termo fragilização pelo hidrogênio é associado às falhas que ocorrem nos metais e ligas metálicas induzidas por ele, devido às consequências deletérias na ductibilidade do material (OHAERI, et. al). A fragilização pelo hidrogênio se manifesta como a falha de um componente estático e que contém algum teor de hidrogênio. O hidrogênio atômico, que pode ser proveniente de diversas fontes, é absorvido na superfície do material e se difunde pela microestrutura, como será visto no item seguinte, e pode levar à degradação de suas propriedades mecânicas.

Na indústria petrolífera, o fator mais preocupante no que diz respeito a fragilização por hidrogênio é a presença de H₂S, sendo este um dos principais agentes corrosivos. Este aspecto é dado em consequência das características determinantes do H₂S: sua natureza ácida e sua

capacidade hidrogenante. Esta última possui extrema importância, pois uma vez formado o hidrogênio, sua permeação através da estrutura de determinados materiais metálicos poderá originar danos internos irreversíveis (RADKEVYCH, 2001). Para os dutos flexíveis os fenômenos que ocorrem no espaço anular são muito importantes quando se refere a fragilização pelo hidrogênio. As reações catódicas que ocorrem na superfície do aço durante o processo de corrosão são responsáveis pela geração de hidrogênio.

2.5.1 Difusão e Solubilização do Hidrogênio

O hidrogênio apresenta uma elevada capacidade de se difundir pela microestrutura dos metais e suas ligas, mesmo em temperatura ambiente. Em aço, ele pode se dissolver como hidrogênio atômico nos interstícios da estrutura metálica e essa capacidade de se mover está associada ao seu pequeno tamanho.

A taxa de permeação do hidrogênio por unidade de área dependerá da temperatura e pressão do sistema e dos materiais de construção do componente e classicamente, a permeação de qualquer gás diatômico, como o hidrogênio, através de um material sólido e isotrópico, envolvem várias etapas, que constituem o processo de permeação, adsorção das moléculas de gás na superfície do metal, dissociação de moléculas diatômicas em moléculas atômicas, difusão dos átomos dissociados através do sólido e a recombinação de espécies atômicas em diatômica espécies na superfície externa (BHATTACHARYYA, 1981).

Quando o hidrogênio está disponível em forma molecular, a primeira etapa neste processo é a adsorção destas moléculas na superfície do metal. Esta interação depende da taxa de colisão das moléculas de gás com a superfície, e da temperatura e pressão do sistema. As moléculas adsorvidas se dissociam em átomos, que são absorvidos na região subsuperficial do metal. Uma vez absorvidos, os átomos de hidrogênio se acumulam, se estabelece uma concentração inicial e a sua movimentação pela rede acontece através de difusão. No caso em que os átomos dissociados se recombinaem, formando novamente moléculas, não ocorrerá a absorção e nem a permeação (TORRES, 2011).

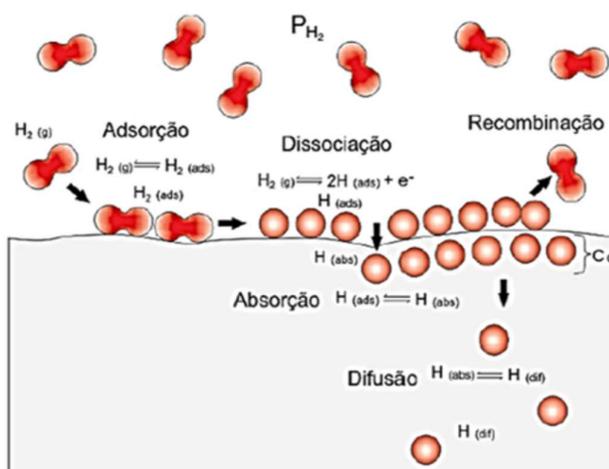


Figura 10: Interação hidrogênio-metal, adsorção, dissociação, absorção e difusão. (TORRES, 2011)

2.5.2 Aprisionadores do Hidrogênio

Ao se difundir pela rede cristalina do material, o hidrogênio irá ocupar posições intersticiais e será atraído para regiões de distorções na rede e se acumular em regiões preferenciais, conhecidas como sítios de aprisionamentos dentro do material, também chamados de armadilhas. Isso se deve ao fato de que estes defeitos possuem maior energia livre em relação aos interstícios. Com o aumento da concentração de hidrogênio nesses sítios pode haver a nucleação e o crescimento de defeitos como trinca, pois a redução de tensão máxima aumenta (PEREIRA, 2017). Dependendo da força da interação do hidrogênio com esses sítios, o aprisionamento do hidrogênio pode ser reversível ou irreversível (JONES, 1996).

A figura 11 ilustra uma configuração da energia potencial do hidrogênio, na qual a energia necessária para que o hidrogênio seja aprisionado é a mesma para que ele salte para outro interstício. Além disso, é possível perceber que uma vez aprisionado, a energia necessária para liberação do hidrogênio é muito maior do que a necessária à difusão.

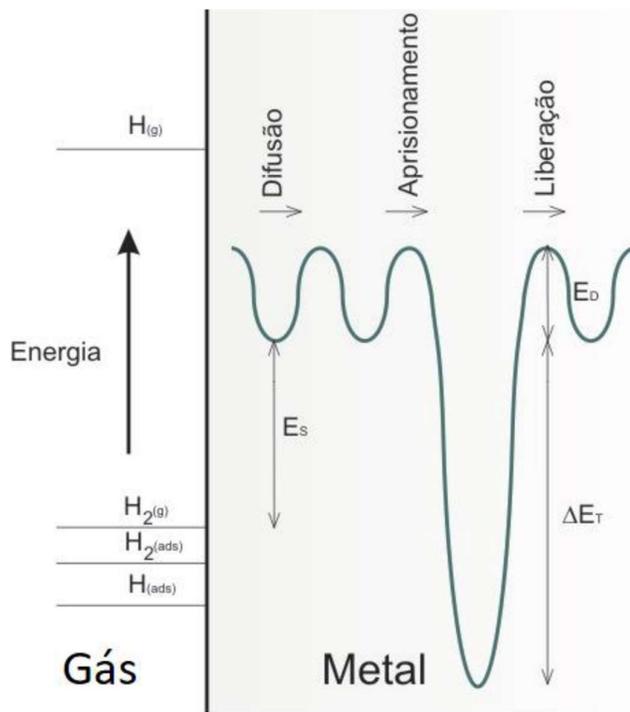


Figura 11: Esquema da distribuição de energia de potencial hidrogênio-metal

Fonte: (KROM *et al.* 2000)

A própria rede cristalina, o contorno de grão, os precipitados coerentes e incoerentes, os vazios e as discordâncias são exemplos de sítios que agem como aprisionadores de hidrogênio. A figura 12 apresenta um desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica onde (1) adsorvido, (2) absorvido, (3) em uma discordância, (4) interface precipitado-matriz, (5) sítio intersticial, (6) recombinado em uma cavidade, (7) contorno de grão, (8) formando uma fase coerente, (9) em uma lacuna e (10) formando metano em uma cavidade.

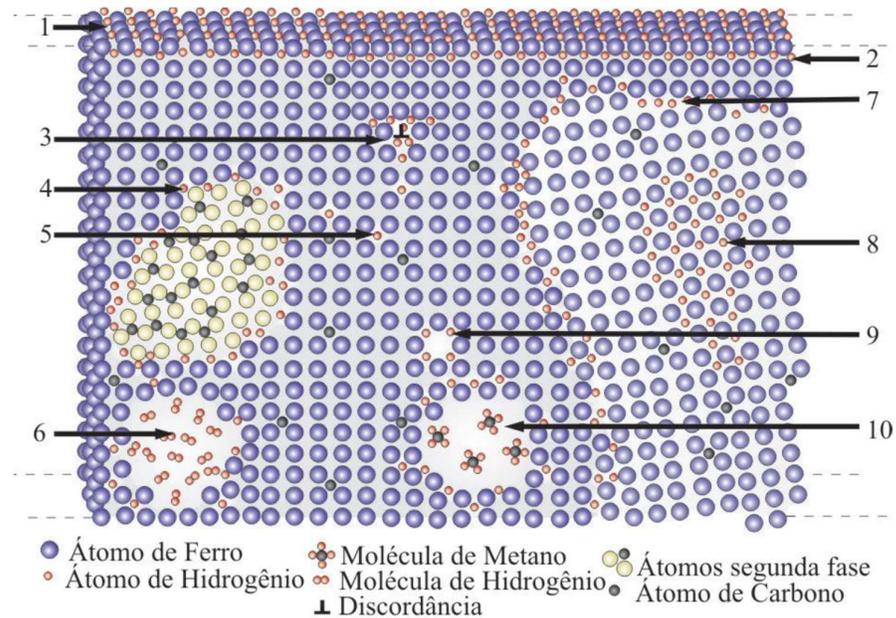


Figura 12: Desenho esquemático da interação do hidrogênio com a microestrutura metálica (TORRES, 2011)

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, as armadilhas irreversíveis ou profundas reduzem a concentração de hidrogênio na ponta da trinca e muitas vezes aumentam a resistência a trinca por hidrogênio (JONES, 1996). 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. Na tabela 2, pode-se observar alguns tipos de descontinuidade e sua classificação quanto sua interação com o hidrogênio.

Tabela 2: Classificação das Armadilhas de Hidrogênio

Classe da Armadilha	Tipo de Descontinuidade	Tipo de Armadilha
Pontual	Vacâncias	Reversíveis
Linear	Discordâncias	Reversíveis
Planar ou Bidimensional	Interfaces entre partícula e matriz (Fe ₃ C, MnS, etc.)	Irreversíveis, mas ficam mais reversíveis ao passo que a coerência aumenta
	Contorno de Grão	Reversíveis
Volumétricas	Vazios	Reversíveis
	Trincas	Reversíveis
	Partículas	Reversíveis

Fonte: Adaptada de Pereira (2017).

De acordo com Haahr (2016), as armadilhas de hidrogênio são de grande importância para o fenômeno de trinca por hidrogênio, pois como os átomos de hidrogênio se difundem através do aço e alcançam essas armadilhas, como inclusões, trincas e locais de deslocamento, a recombinação para H₂ é facilitada e uma pressão se acumula. Se a pressão exceder a resistência à fissuração do material, isso causará trincas internas no aço. Este é o modo de falha como trinca induzida pelo hidrogênio (HIC). Em geral, o ambiente torna-se mais agressivo e a tendência de formação de trinca em ambiente *sour* aumenta com concentração de H₂S, pH mais baixo e materiais com maiores resistências mecânicas.

2.6 HIC (HYDROGEN INDUCED CRACKING) – Trinca Induzida pelo Hidrogênio

A trinca induzida pelo hidrogênio é caracterizada por uma fratura frágil de uma liga normalmente dúctil, onde pode-se ou não ter uma carga abaixo do limite elástico do material

aplicada na presença de hidrogênio. Este mecanismo de trinca depende do volume de hidrogênio, do nível de resistência do material, microestrutura e temperatura (ASM HANDBOOK, 1992).

Jones (2003) diz que a fragilização pelo hidrogênio se trata de uma etapa precursora de todos os outros mecanismos de falha causados por essa substância. Os primeiros traços de hidrogênio dissolvidos no retículo cristalino produzem os efeitos geralmente classificados como fragilização pelo hidrogênio.

Esse tipo de defeito causado pelo hidrogênio pode ocasionar a formação de pequenas bolhas na superfície ou de trincas internas paralelas ao sentido de laminação. Nos defeitos internos, depois de nucleados, como podem ser vistos na Figura 13, trincas em níveis diferentes podem se ligar, formando um aspecto escalonado quando visto lateralmente e mostrado na Figura 14 (EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS, 2009).

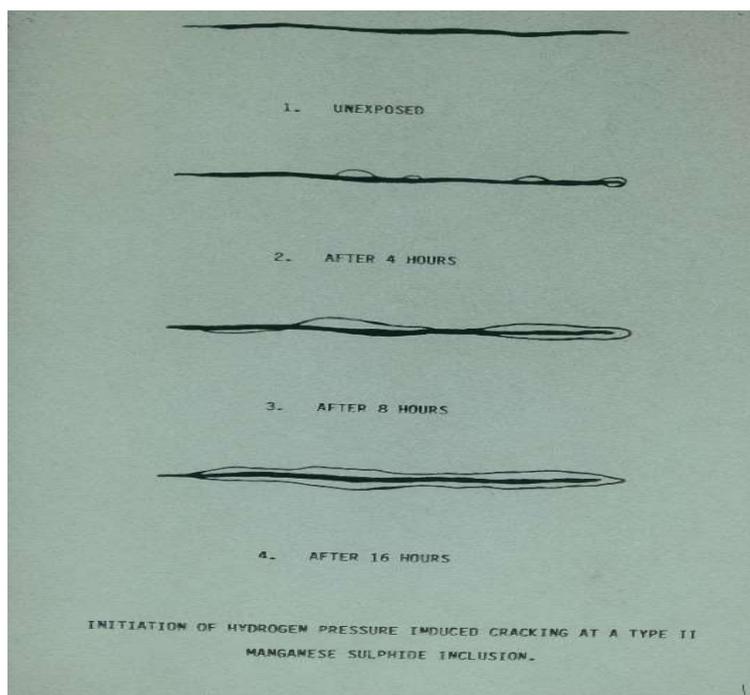


Figura 13: Efeito da Exposição da trinca ao Hidrogênio (Brazil Sour Service ISO Workshop, 2010)

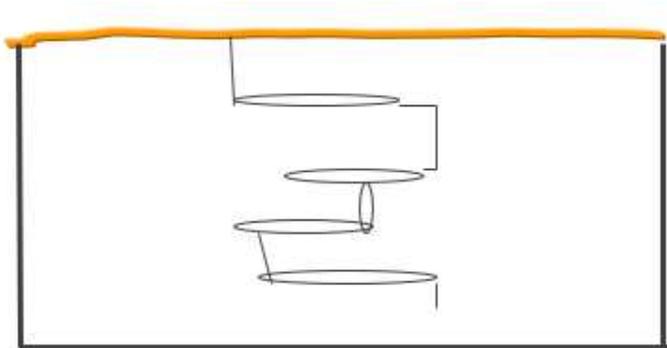


Figura 14: Esquema das trincas se ligando (Brazil Sour Service ISO Workshop, 2010)

Pode-se também associar a trinca induzida por hidrogênio a condição de serviço em ambiente corrosivo (*Sour*). Neste caso, os átomos de hidrogênio encontram inclusões não metálicas e se recombinam, formando hidrogênio molecular. O acúmulo do hidrogênio molecular dentro da matriz do aço resulta em um aumento da pressão interna que continua até que essa pressão seja suficiente para iniciar uma trinca (POLOPONSKY, 2013).

2.7 SCC (STRESS CORROSION CRACKING) – Corrosão sob Tensão

A corrosão sob tensão é um fenômeno de falha de materiais, que ocorre quando há a propagação de uma trinca resultante da ação combinada de um mecanismo mecânico em um ambiente corrosivo e das propriedades do material.

A sequência do evento envolvendo o SCC pode ser descrita em 3 estágios (JONES, 2003):

- Iniciação da Trinca ou estágio 1 de propagação;
- Estágio 2 ou propagação da trinca no estado estacionário;
- Propagação da trinca no estágio 3 ou falha final.

Para um melhor entendimento deste fenômeno, deve-se definir claramente o tipo de carga envolvida, os tipos de materiais utilizados, os tipos de ambiente que podem causar a propagação da trinca e a natureza das interações que resultam nesse fenômeno (JONES, 2003).

2.7.1 SSC (*Sulfide Stress Cracking*) – Corrosão sob Tensão com Sulfetos

Em um ambiente corrosivo, o H₂S é conhecido por promover a absorção do hidrogênio atômico no aço. O hidrogênio atômico se difunde rapidamente na rede de aço, a partir da superfície do aço. A concentração aumentada de hidrogênio atômico intersticialmente puxa e deforma a rede metálica, em um ponto na qual a ductilidade e capacidade de carga do aço é reduzida e aumenta o risco de fratura frágil repentina de aço carregado. Este fenômeno é conhecido como *cracking* de estresse de sulfeto (SSC) (HAAHR, 2016).

O SSC é uma forma de corrosão sob tensão, em que a fratura frágil se caracteriza pelo trincamento sob a combinação de uma tensão trativa e corrosão na presença de água contendo H₂S. É uma forma de corrosão por hidrogênio, onde o hidrogênio atômico absorvido pelo metal é resultante do processo de corrosão por sulfetos na superfície dele.

O mecanismo de iniciação e propagação da trinca por SSC, em metais de alta resistência, pode estar ligado ao mecanismo de trincas induzidas pelo hidrogênio e esse grau de fragilização deve ser atribuído a uma série de fatores que incluem (LOPEZ, 1996):

- Produção de filme de sulfeto na superfície do metal;
- Hidrogênio transportado para região de maior tensão;
- Acúmulo de hidrogênio em locais de captura, como por exemplo, inclusões;
- Iniciação da trinca;
- Propagação da trinca até o rompimento.

O desenvolvimento de trincas sob os efeitos combinados de um estado de estresse, ambiente corrosivo e uma microestrutura suscetível, reflete de perto as condições encontradas nos equipamentos submarinos.

2.8 ANÁLISE METALÚRGICA DE FALHA

O objetivo de uma análise de risco é antecipar possíveis problemas para evitá-los. Quando ocorre uma falha, de consequência maior ou menor, isto significa que a análise de risco não foi eficiente, mas não que o problema chegou ao final. Não analisar a causa de uma falha é

o maior risco que se pode correr, pois como a falha não foi evitada obviamente não foi possível prevê-la e, portanto, a probabilidade de voltar a ocorrer é muito grande caso nenhuma medida seja tomada. Zeemann (*et al.* 2010) diz que existem muitas técnicas para identificar as causas e ocorrências de uma falha, a chamada causa raiz, e uma análise global de falha vai desdobrar todos os topos de eventos e causas imediatas, mas uma análise de causa raiz deve ser multidisciplinar para avaliar o problema.

Quando falamos de uma falha de material em operação ou teste de qualificação, a análise metalúrgica pode contribuir para analisar a causa evidenciando a forma como o material reagiu as condições impostas durante a operação ou o teste de qualificação. Estas condições podem estar associadas às tensões (estáticas ou cíclicas), às temperaturas e ao meio ambiente, que pode ser mais ou menos corrosivo, promovendo algum tipo de fragilização.

A análise metalúrgica de falha auxíla em identificar os mecanismos de falha, Zeemann (*et al.* 2010) informa que para isso são necessárias análises laboratoriais separadas em duas etapas: na primeira se realiza a caracterização do material, que é normalmente realizada com base em análises químicas, microestruturais e análise de propriedades mecânicas. Já a segunda é a caracterização dos danos, que é normalmente realizada através de análises macroscópicas, fractográficas, análises microestruturais, por microscopia de emissão ótica (MO) ou por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas regiões dos danos, buscando entender de que forma falhou e qual a propriedade exigida que o material não tinha.

Em seu trabalho, Zeemann (*et al.* 2010) cita um resumo dos mecanismos de falha e quais as solitações estão associadas, auxiliando na análise de falha do material, podemos ilustrar melhor estes mecanismos (descritos abaixo) observando a figura 15.



Figura 15: Resumo dos mecanismos de falhas, associados às aplicações (ZEEMANN *et al.* 2010)

- As solicitações mecânicas exigem propriedades mecânicas.
- Uma tensão elevada exige que o material tenha alta resistência mecânica (em especial alta tensão limite de escoamento), esforços dinâmicos exigem tenacidade, esforços cíclicos exigem resistência à fadiga.
- Temperaturas muito baixas exigem materiais com tenacidade.
- Temperaturas muito elevadas exigem materiais resistentes ao calor.
- Ambientes corrosivos exigem materiais protegidos, seja pela metalurgia ou por proteções aplicadas (revestimentos ou proteção catódica).
- Condições de contato, com fluidos, partículas ou metais exigem materiais resistentes ao desgaste, principalmente quando existe movimento relativo.

- Ambientes que geram hidrogênio exigem materiais resistentes à fragilização pelo hidrogênio.

Quando se identifica os principais danos e conseguimos associar a propriedade ausente no material, consegue-se saber qual a solicitação foi imposta ao material que não resistiu. Assim é possível avaliar se a causa foi um problema relacionado à etapa de projeto, à etapa de fabricação ou à etapa de operação (ZEEMANN *et al.* 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os arames da armadura de tração a serem utilizados em linhas flexíveis correspondentes a diversos fabricantes foram recebidos para estudo. Os referidos arames possuem uma seção retangular com bordas arredondadas, tal como observado na Figura 16. Nesta figura as cotas W e T são as referidas dimensões nominais do arame, comumente denominados arames de perfil chato. A especificação dos arames em relação a composição química foi descrita na Tabela 1, no item 2.4.1. Para este trabalho foram analisados arames com perfil 10x5 e 8x4 ($W \times T$).

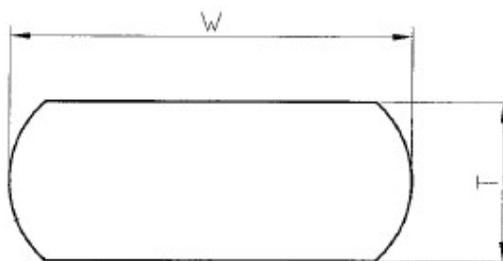


Figura 16: Desenho do perfil do arame da armadura de tração.

Os lotes dos arames foram recebidos em bobinas “*coils*” de aproximadamente 2 toneladas cada. Foram recebidos 8 *coils* de 8 lotes diferentes onde em cada *coil* foram extraídas 10 amostras de 400mm de extensão para realização deste estudo. A Figura 17 representa a foto de um *coil* de arame conforme recebido.



Figura 17: Coil de arame laminado conforme recebido

A Tabela 3 descreve a identificação de cada amostra a ser estudada com base ao fornecedor, dimensões do arame e o seu correspondente lote. Além disso, a composição química de cada amostra de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante foi comparada com aqueles valores da designação UNS (*Unified Numbering System*). Finalmente, a Tabela 4 informa as propriedades mecânicas de cada amostra estudadas.

Tabela 3: Composição das amostras a serem estudadas.

Identificação		Percentual do elemento em peso (Fe bal.)								
Amostra	Lote	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
CD10x5-1	607865	0,68	0,28	0,65	0,008	0,003	0,03	0,03	<0,002	0,012
CD10x5-2	607867	0,67	0,27	0,58	0,013	0,008	0,03	0,04	0,005	0,01
BB10x5-1	H2599	0,61	0,21	0,64	0,012	0,002	0,04	0,04	0,003	0,009
BB10x5-2	H2906	0,54	0,22	0,64	0,010	0,003	0,04	0,04	0,002	0,010
CD8x4-1	607864	0,65	0,28	0,61	0,014	0,011	0,03	0,04	0,006	0,01
CD8x4-2	607865-1	0,66	0,28	0,61	0,013	0,007	0,03	0,03	0,005	0,01
CD8x4-3	607867-1	0,62	0,24	0,58	0,012	0,008	0,03	0,04	0,007	0,01
BB8x4-1	963301	0,62	0,21	0,62	0,013	0,004	0,03	0,04	0,003	0,009
<i>UNS G10600</i>		<i>0,55 – 0,65</i>	<i>0,15 – 0,35</i>	<i>0,60 – 0,70</i>	<i>0,020 max.</i>	<i>0,020 max.</i>	---	---	---	---
<i>UNS G10650</i>		<i>0,60 – 0,70</i>	<i>0,15 – 0,35</i>	<i>0,60 – 0,70</i>	<i>0,020 max.</i>	<i>0,020 max.</i>	---	---	---	---

Tabela 4: Propriedades mecânicas das amostras conforme recebidas.

AMOSTRA	LOTE	Resistência à Tração KSi (MPa)	Alongamento em 2" (51mm)
CD10x5-1	607865	201	10%
CD10x5-2	607867	203	12%
BB10x5-1	H2599	210	9%
BB10x5-2	H2906	205	10%
CD8x4-1	607864	212	9%
CD8x4-2	607865-1	214	7%
CD8x4-3	607867-1	211	11%
BB8x4-1	963301	215	9%

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DE 4 PONTOS

Com base em informações da engenharia da empresa de fabricação de dutos fleíveis Baker Hughes, utilizando a experiência na determinação de um ambiente contendo fluidos no espaço anular da linha flexível, determinou-se que a solução a ser utilizada no teste seria a solução B da norma NACE TM177, ou seja 5.0wt% de cloreto de sódio (NaCl), 2.5wt% ácido acético glacial (CH₃COOH) e 0.41wt% de acetato de sódio, dissolvido em água destilada e desionizada é aquela apropriada para ser testada nas condições de pH que simula o de serviço, visto que essa solução é estável, pois não ocorre grande variação de pH durante o teste. Foi determinado também a concentração de H₂S de 1500ppm com balanço de CO₂, essa composição foi garantida na botija de gás adquirida com essa mistura diretamente do fabricante.

As condições de ensaios foram baseadas de acordo com a norma NACE TM0177 para solução e tempo de teste, com a norma NACE TM0316 para o dispositivo de tensionamento das amostras e a norma TM0284 para análises metalográficas das amostras no pós teste, com isso baseamos as análises na avaliação do comportamento do *HIC* e *SSC*, descritos no item 2.6 e 2.7, efetuando-se um teste de flexão de quatro pontos em um autoclave com a solução de teste. Neste ensaio foram utilizadas três amostras de arame de cada lote, cujo o comprimento é de

200mm. Vale ressaltar que neste caso os cortes foram realizados com uma cortadeira metalográfica. Após o corte, as amostras foram limpas utilizando lixa 600mesh e lavadas com detergente para remoção de óleo e gordura do processo de manuseio, tal qual podemos ver na Figura 18.



Figura 18: Amostras de Teste após corte e limpeza.

Após a limpeza, as extremidades das amostras foram pintadas com tinta Epóxi 2014 a fim de isolar as mesmas de possíveis contato elétricos que interfiram no ensaio. Cabe ressaltar que o processo de cura ao aplicar o revestimento epoxi foi de 12h empregando-se uma estufa de secagem com 100°C de temperatura, a Figura 19 mostra as amostras após aplicação e cura da tinta epoxi.

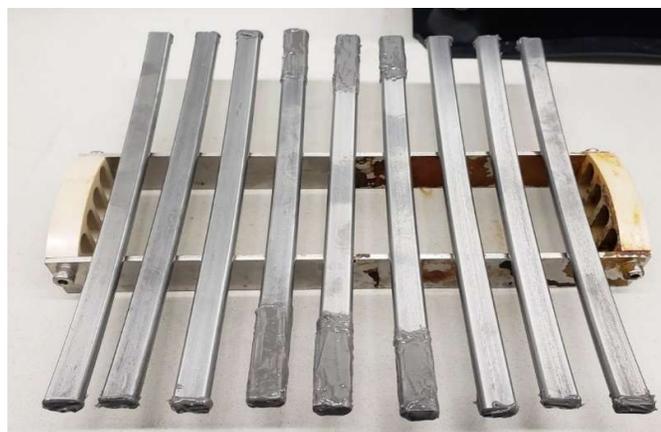


Figura 19: Amostras com extremidades protegidas com epoxi 2014.

3.3 ENSAIO DE FLEXÃO POR 4 PONTOS

As amostras foram alocadas em um dispositivo de tensionamento por 4 pontos, tal como comentado ou cujo o desenho esquemático se observa na Figura 20.

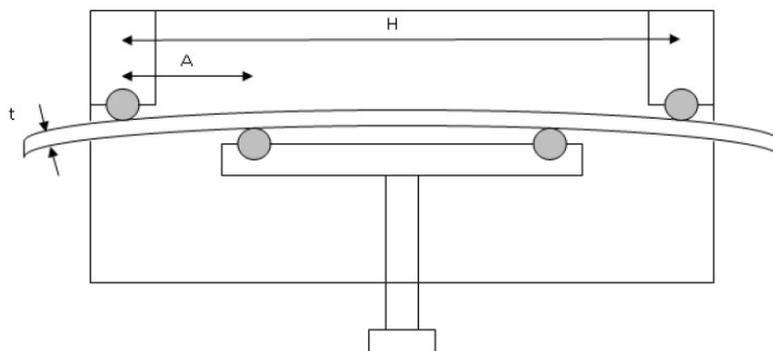


Figura 20: Esquema do dispositivo de tensionamento por 4 pontos - NACE TM0316

Complementarmente, a Figura 21 mostra o dispositivo empregado com as amostras posicionadas. No processo de posicionamento das amostras no dispositivo foram utilizados *Strain Gauges* uniaxiais da marca KYOWA, Type KFEL-2-120. Os *Strain Gauges* são medidores de deformação no qual um filamento com liga a base de prata e cobre se deforma plásticamente, e com isso tem-se uma mudança de resistividade, esses *Strain Gauges* foram diretamente colados na superfície das amostras por uma fina camada de resina épxi (cola) e quando a carga foi aplicada na amostra a deformação da superfície foi comunicada com o fio (resistência) e a tensão correspondente foi medida em termos de resistência elétrica do fio, que varia linearmente com a tensão aplicada.

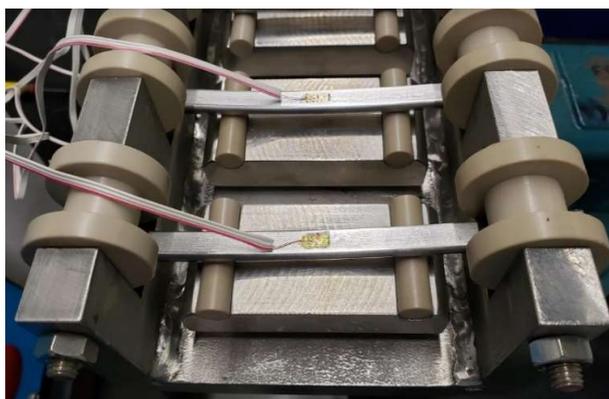


Figura 21: Amostras no dispositivo de tensionamento com *Strain Gage* colados.

O tensionamento foi realizado de forma manual mediante o aperto dos parafusos, tal como destacado na Figura 22. Assim sendo, pela aquisição de dados obtidos dos referidos extensômetros, possibilitou tensionar os arames com um valor de tensão limite de escoamento acima de 90% do valor nominal, conforme indicado pela API 17J. Cabe ressaltar que o sinal obtido pelo “*Strain Gauges*” foi previamente amplificado por meio do amplificador universal ADS1800, da marca LYNX, este sistema de aquisição de dados com entradas analógicas universais tem uma taxa de aquisição de 96000 amostras por segundo. Como complemento, a Figura 23 mostra o sistema de aquisição de dados.

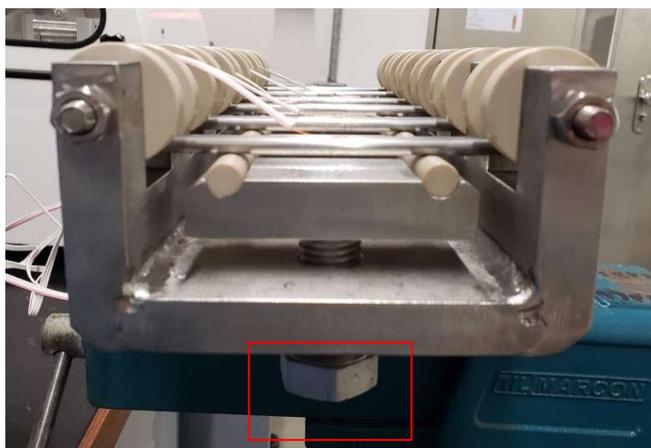


Figura 22: Detalhe do parafuso para aplicação do tensionamento nas amostras de teste.

Durante o processo de tensionamento foi possível a leitura de deformação específica longitudinal por meio do uso da Equação 10. A deformação é calculada dividindo-se a deformação total do comprimento original pelo comprimento original (L).

$$\text{Strain } (\varepsilon) = (\Delta L)/L \quad (10)$$

Como os valores típicos de deformação são inferiores a 0,005 inch/inch, eles são frequentemente expressos em unidades de microstrain.

$$\text{Micro-Strain} = \text{Strain} \times 10^6 \quad (11)$$

A tensão aplicada para os testes deste trabalho foi de $5000\mu\epsilon$, garantindo assim o requisito indicado no API17J.

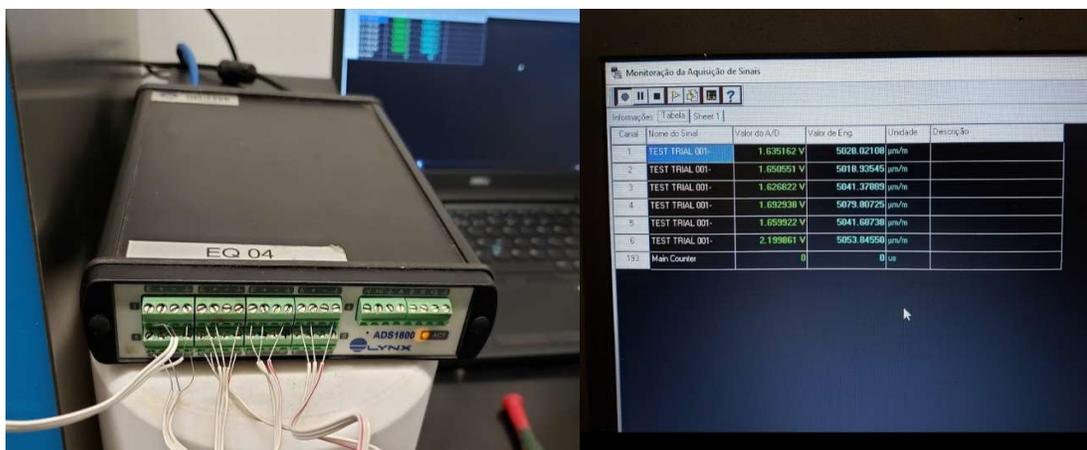


Figura 23: Sistema de aquisição de sinais para aplicação da deformação nas amostras.

A solução de teste mencionada, foi rigorosamente preparada conforme mencionado anteriormente, onde o pH foi controlado mediante balanço apropriado entre HCL e NaOH de modo ajustar o seu valor em torno de 4.8 de pH, propiciando um meio ácido, para os testes realizados neste trabalho foram utilizados 1 litro de NaOH para cada 50 Litros de solução, fazendo com que o pH padrão da solução que fica entre 3.4 e 3.6 foi ajustado para 4.8. Finalmente, a solução preparada e com pH ajustado foi transferida por pressão do reator para o autoclave contendo as amostras já tensionadas, vale ressaltar que o autoclave contendo as amostras tensionadas foi previamente desarado com Argônio por 12 horas antes da transferência da solução, e após o recebimento da solução o mesmo foi desaerado novamente por meio de borbulhamento do gás argônio, até o valor de Oxigênio atingir 10ppb sendo controlado por oxímetro. O autoclave apresentado na Figura 24.



Figura 24: Autoclave de Teste

Finalmente, após efetuada a desaeração e a transferência, a solução é borbulhada com gás contendo 1500ppm (0.15%) de H₂S. Assim que a solução atingiu os 1500ppm após 24 horas de borbulhamento foi iniciada a contagem do tempo de teste de 720 horas (30 dias), logo o controle de pH foi feito por um peagâmetro digital que ficou acoplado no autoclave, já o controle de H₂S dissolvido foi realizado através de remoção de alicotas semanalmente e verificadas por espectrofotômetro, por fim a pressão de teste foi atmosférica em temperatura ambiente com relação volume da solução x área expostas das amostras de 30+/-10 ml/cm².

3.4 TÉCNICAS DE INSPEÇÃO

Finalizado o processo as amostras foram retiradas do autoclave. E logo foram cuidadosamente limpas com água destilada e sabão neutro. Assim sendo as amostras ensaiadas foram logo inspecionadas por diversas metodologias.

3.4.1 Inspeção Visual e Microscópio Estereo

A inspeção visual foi realizada em todas as amostras na face trativa, onde a componente de tensão promoveu a máxima deformação da amostra. Dessa forma foi estabelecido um critério no qual se baseia na ocorrência de indicações, que foram registradas fotograficamente.

Finalizada a inspeção visual todas as amostras foram examinadas por meio de uso de microscópio estéreo. A Figura 25 mostra a região inspecionada.

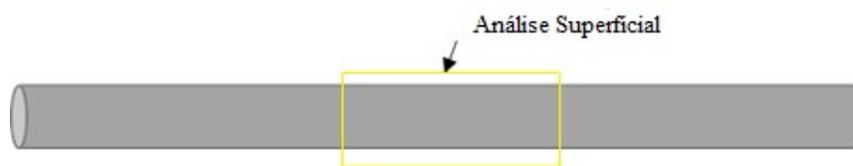


Figura 25: Região de análise superficial.

3.4.2 Inspeção por Ultrassom

A inspeção por ultrassom utilizando o equipamento USM Go+ e o método Pulso Eco com cabeçote angular de 70° frequência de 5MHz e 6mm (0.25”) foi realizada na área da amostra que ficou entre os rolos tensionadores durante o teste, pois o objetivo da inspeção nesta região foi detectar a presença de SSC. Pode-se verificar a região inspecionada na Figura 26.

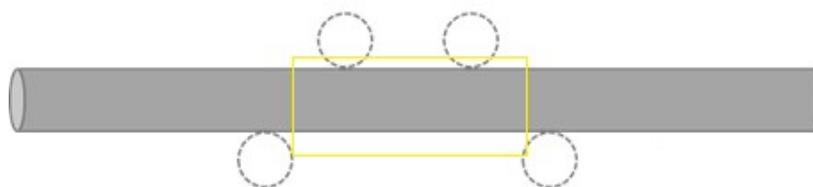


Figura 26: Região inspecionada pelo Ultrassom

3.4.3 Inspeção por Estereo Microscópio

As amostras foram inspecionadas por estereo microscópio após os cortes longitudinais e transversais na região tensionada para verificação de SSC e transversais para verificação de HIC, este último realizado na região não submetidas à tensão durante o teste, as posições dos cortes podem ser vistos nas Figuras 27.

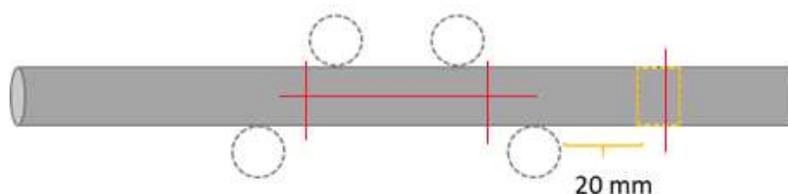


Figura 27: Região do corte metalográfico para verificação de SSC e HIC

A figura 28 apresenta uma ilustração em 3D de uma amostra e um corte “L”, onde pode ser observada uma trinca, facilitando assim o entendimento de como foi realizado o corte e posterior análise.



Figura 28: Esquema 3D de uma amostra e a seção longitudinal de um corte.

Como critério de falha foi estabelecido que o teste está reprovado quando encontradas trincas na análise visual da superfície, no ensaio não destrutivo de US e/ou se o corte metalográfico revelou alguma trincas. Embora se houver algum pite sobre a superfície examinada, não considera-se a ocorrência de falha. O teste foi considerado reprovado quando uma ou mais amostras apresentaram falhas.

A Tabela 3 mostra as informações gerais do teste.

Tabela 3: Tabela Geral de Informações

Amostras	Lote	Perfil (WxT)	Fabricante	H ₂ S (ppm)	Tensão	pH
CD10x5-1-1 CD10x5-1-2 CD10x5-1-3	607865	10X5	CD	1500	5000μE	4,8
CD10x5-2-1 CD10x5-2-2 CD10x5-2-3	607867	10X5	CD	1500	5000μE	4,8
BB10x5-1-1 BB10x5-1-2 BB10x5-1-3	H2599	10X5	BB	1500	5000μE	4,8
BB10x5-2-1 BB10x5-2-2 BB10x5-2-3	H2906	10X5	BB	1500	5000μE	4,8
CD8x4-1-1 CD8x4-1-2 CD8x4-1-3	607864	8x4	CD	1500	5000μE	4,8
CD8x4-2-1 CD8x4-2-2 CD8x4-2-3	607865-1	8x4	CD	1500	5000μE	4,8
CD8x4-3-1 CD8x4-3-2 CD8x4-3-3	607867-1	8x4	CD	1500	5000μE	4,8
BB8x4-1-1 BB8x4-1-2 BB8x4-1-3	963301	8x4	BB	1500	5000μE	4,8

Após a análise dos resultados das inspeções pós-teste, as amostras que apresentaram falhas foram analisadas metalurgicamente. Estas análises foram realizadas para confirmar o

mecanismo de falha, SSC ou HIC, e também apontar melhorias no material, a fim de garantir uma fabricação conforme requisitos de projeto. Para entender os mecanismos de falha foram realizadas análises de caracterização do material e caracterização do dano, conforme já citados no item 2.8.

3.4.4 Microscopia Óptica e Análise de Inclusões

A análise metalográfica das superfícies de falha foram realizadas por microscopia ótica utilizando microscópio óptico Zeiss AXIOSKOP. Onde o preparo das amostras consistiu inicialmente com o embutimento a quente das mesmas, sendo que após embutimento as amostras passaram por lixamento sequencial até lixa #600, posteriormente efetuou-se o polimento com pasta de diamante até ter uma superfície completamente polida, finalmente foi realizado ataque metalográfico com Nital 2%, feito por imersão na superfície polida.

Foram selecionadas algumas imagens da seção transversal, região central para análise de inclusões, assim utilizou -se o *software* de tratamento de imagens *ImageJ* (ImageJ 1.8.0_172), onde a primeira etapa da análise de inclusões consiste em passar um filtro de nitidez na imagem para deixar mais evidente as inclusões, isso pode ser visto na Figura 29.

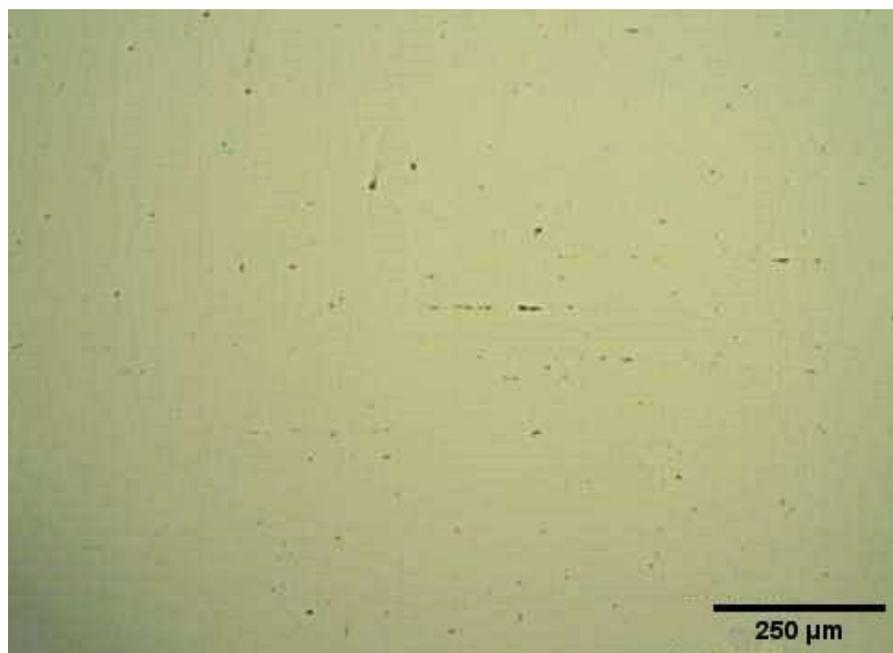


Figura 29: Micrografia com filtro de Nitidez, amostra BB10x5-2-1

Após o filtro de nitidez, utilizou-se a função *Color threshold* de modo distinguir as inclusões em relação à matriz, neste caso pela cor vermelha e, assim auxiliar na análise da quantificação das imagens, tal como pode-se observar na Figura 30.

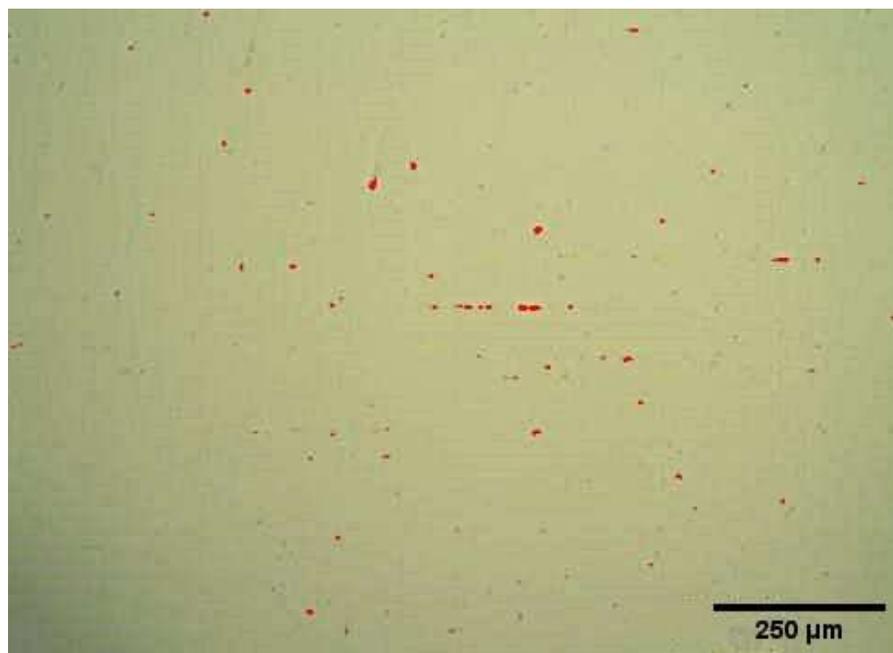


Figura 30: Micrografia com ajuste vermelho nas inclusões, amostra BB10x5-2-1

Para o software de imagens realizar a medição de forma mais precisa foi-se necessário modificar a imagem para 8 bits e assim realizar a contagem das inclusões e o perfil, conforme vê-se na Figura 31. Complementarmente a Figura 32 apresenta as inclusões contadas. Com estas análises foi possível verificar a quantidade média de inclusões, a área e a circularidade.

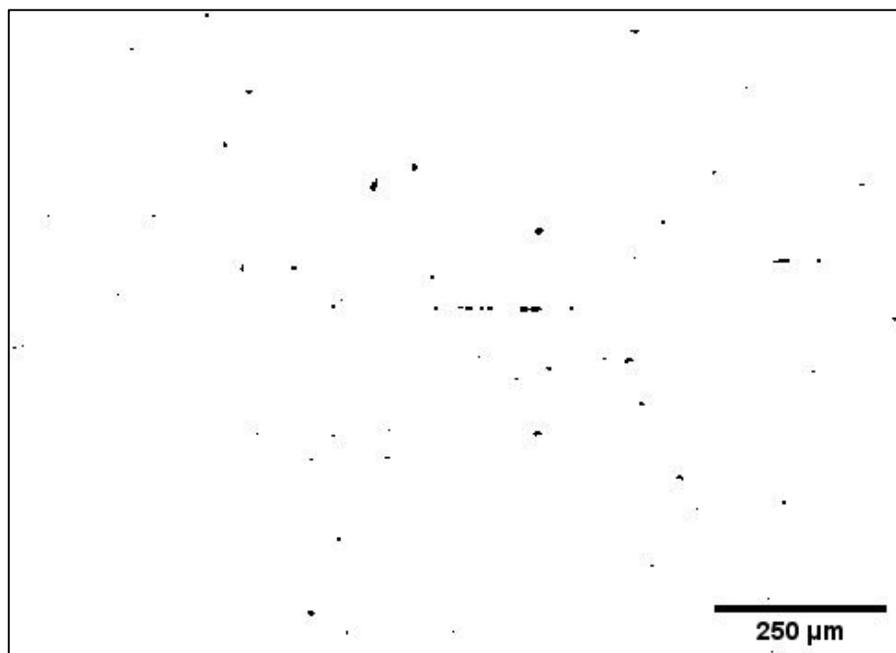


Figura 31: Micrografia em 8 bits, amostra BB10x5-2-1

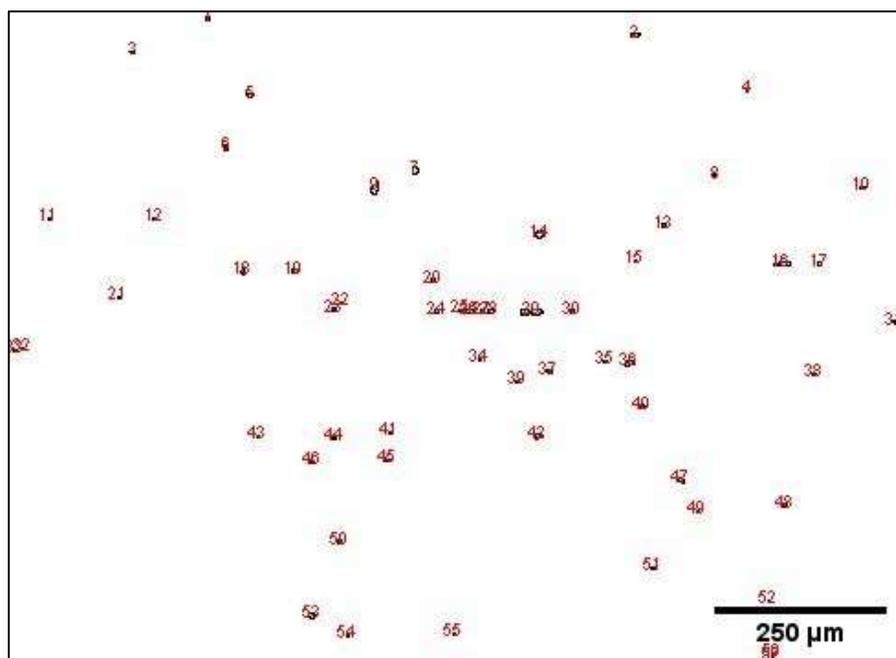


Figura 32: Micrografia em 8 bits com inclusões contatas, amostra BB10x5-2-1

3.4.5 Microdureza Vickers

Foram praticados ensaios de microdureza *Vickers* na seção transversal da amostra conforme representado na Figura 33, o passo entre as medições foram de 2,5 mm e 0,8 mm nas

direções cartesianas X e Y, respectivamente para as amostras cujo perfil é 10x5, já para o perfil 8x4 o passo entre as medições foram de 2,0 mm e 0,65 mm nas direções cartesianas X e Y, respectivamente.

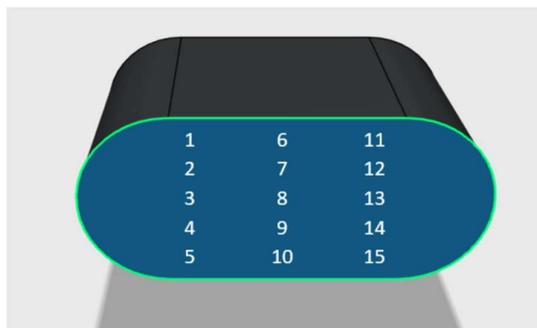


Figura 33: Posicionamento das medições de microdureza *Vickers* 1Kg na seção transversal da amostra.

As medidas de microdureza foram realizadas com penetrador *Vickers* utilizando carga de 1kgf durante 15 segundos, lembrando que a preparação metalográfica realizada nestas amostras foi a mesma informada anteriormente (SEÇÃO 3.4.4). A Figura 34 mostra o durômetro empregado para as medições com carga de 1kgf.

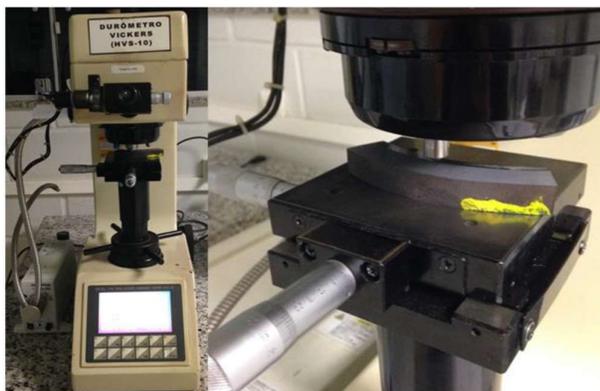


Figura 34: Durômetro *Vickers* HVS-10

Após as medições de microdureza *Vickers* HV1, foi criado um mapa de cores para melhor análise e comparativo entre as amostras testadas, as cores foram escolhidas conforme Tabela 4.

Tabela 4: Escala de microdureza

Faixa de Microdureza	Cores
368-380	Azul
380-410	Verde
410-430	Amarelo
430-450	Vermelho
450-520	Vermelho intenso

O programa utilizado foi o *Origin 9.0®*, onde foi levado em consideração o perfil do arame e o posicionamento dos pontos de medição de microdureza na seção transversal, a Figura 35 representa o mapa de cores para microdureza gerado para cada amostras analisada.

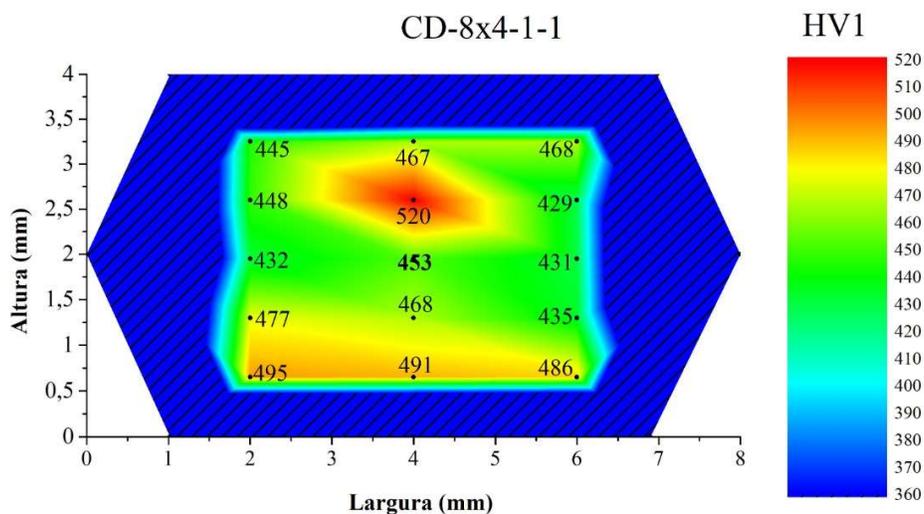


Figura 35: Mapa de cores para análise de microdureza amostra CD8x4-1-1

Análise complementar de microdureza *Vickers* com carga de 50g foram realizadas nas amostras que apresentaram falhas, as análises foram realizadas próxima a região de falha e na seção transversal conforme Figura 36. A preparação das amostras foi realizada conforme descrito anteriormente nesta seção. Para esta análise foi utilizado o Microdurometro Zeiss EPTYPG II.

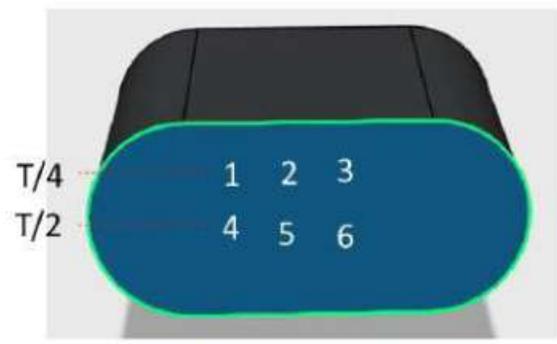


Figura 36: Posicionamento das medições de dureza *Vickers* 50g na seção transversal da amostra. T é a espessura da amostra.

3.4.6 MEV e EDS

As superfícies de fratura das amostras que romperam durante o teste foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura, assim como foram analisadas seções transversais das demais amostras afim de analisar a superfície de falha para melhor entendimento, utilizou-se para análise complementar espectroscopia por dispersão de energia. Estas análises foram realizadas utilizando o equipamento Jeol JSM 6460 LV da COPPE – UFRJ, conforme mostrado na Figura 37.



Figura 37: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6460LV

3.4.7 Fluxograma e Imagem Resumindo as Etapas de Teste

Finalmente é apresentando um fluxograma do teste de corrosão para melhor entendimento da metodologia experimental aplicada e dos ensaios realizados nos materiais de estudo.

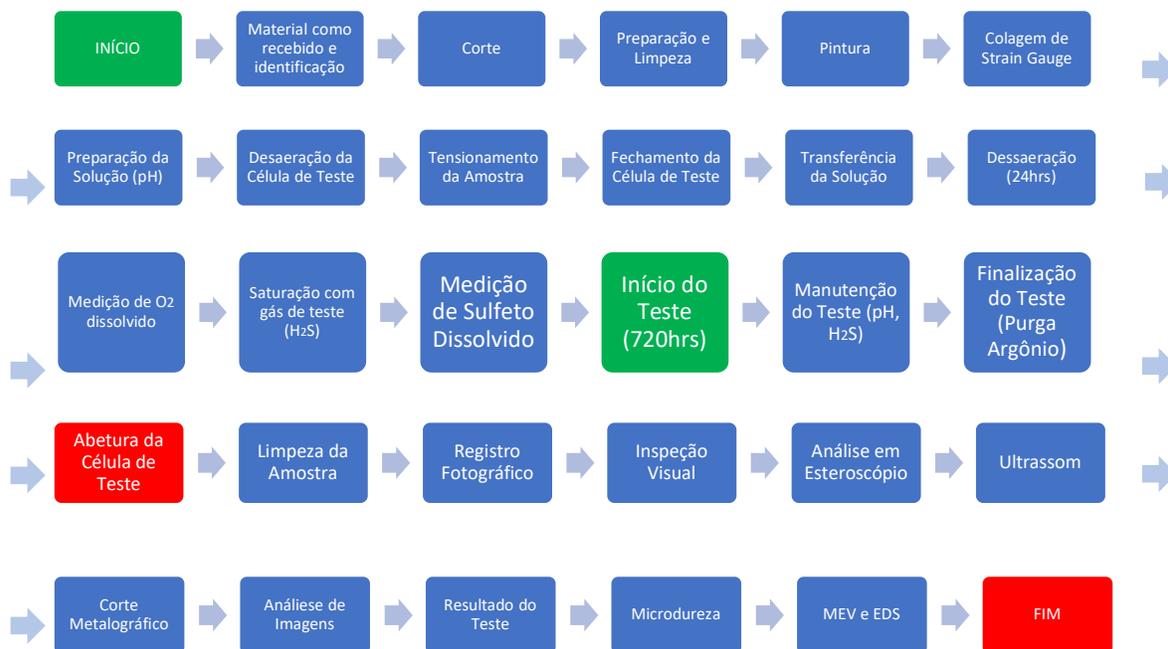


Figura 38: Fluxograma do teste de corrosão e ensaios realizados

Com o intuito de resumir o trabalho em uma só imagem, a Figura 39 resume os testes e análises realizadas durante esse trabalho.

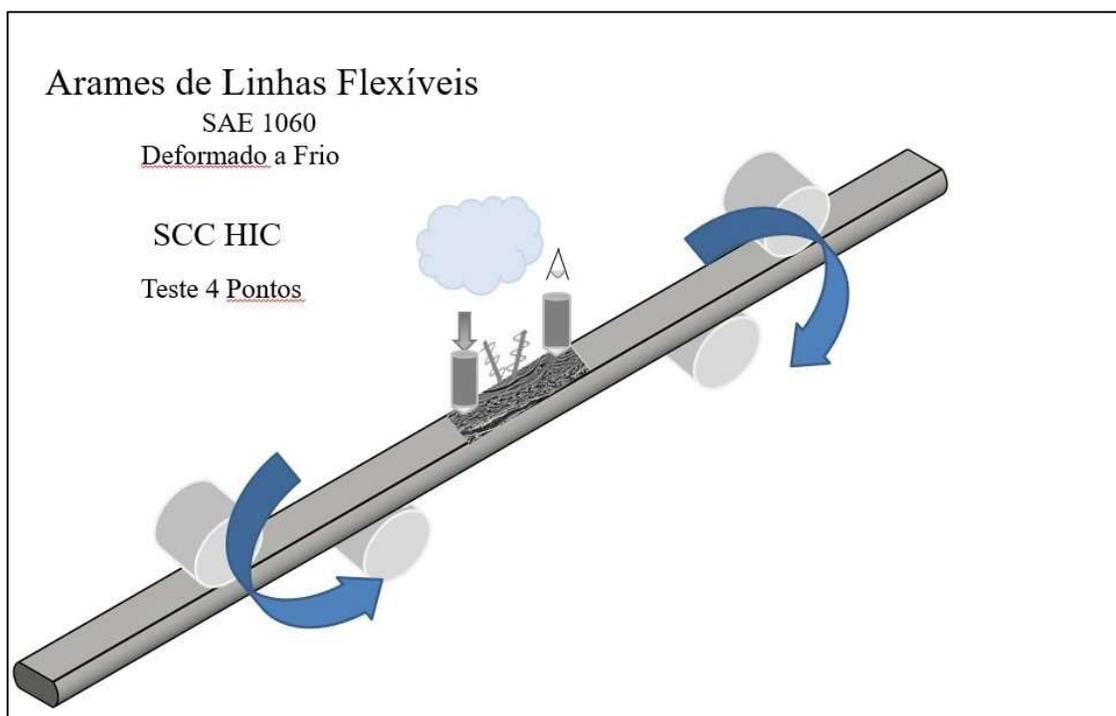


Figura 39: Imagem resumo Materiais e Métodos

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INSPEÇÃO VISUAL

O resultado da inspeção visual não detectou trincas nas amostras, mas as amostras BB10x5-1-3 e BB10x5-2-1 dos lotes H2599 e H2906 sofreram fratura durante o ensaio, as fraturas foram evidenciadas quando o autoclave foi aberto. A Tabela 5 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 5: Resultado Inspeção Visual

Lote	Amostras x Resultados		
	Trinca	Fratura	Aprovada
607865	-	-	CD10x5-1-1 CD10x5-1-2 CD10x5-1-3
607867	-	-	CD10x5-2-1 CD10x5-2-2 CD10x5-2-3
H2599	-	BB10x5-1-3	BB10x5-1-1 BB10x5-1-2
H2906	-	BB10x5-2-1	BB10x5-2-2 BB10x5-2-3
607864	-	-	CD8x4-1-1 CD8x4-1-2 CD8x4-1-3
607865-1	-	-	CD8x4-2-1 CD8x4-2-2 CD8x4-2-3
607867-1	-	-	CD8x4-3-1 CD8x4-3-2 CD8x4-3-3
963301	-	-	BB8x4-1-1 BB8x4-1-2 BB8x4-1-3

Pode-se observar na Figura 40 a amostra CD10x5-2-1 obtendo-se resultado satisfatório mediante a inspeção visual realizada. Porém, a Figura 41 apresenta a amostra BB10x5-1-3 fraturada durante o ensaio.

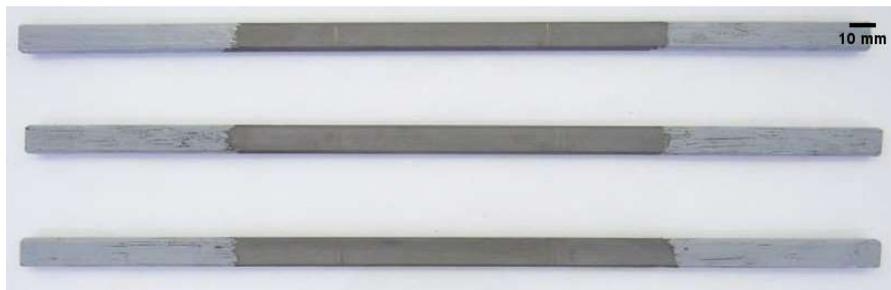


Figura 40: Imagem da amostra CD10x5-2-1 com resultado satisfatório na inspeção visual.



Figura 41: Detalhe da Amostra BB10x5-1-3 denotando a fratura decorrente do ensaio.

4.2 INSPEÇÃO POR MICROSCÓPIO ESTEREOSCÓPIO

O resultado da inspeção por estereoscópio não revelou trincas superficiais nas amostras, embora as condições BB10x5-1-3 e BB10x5-2-1 que experimentaram fraturas não foram inspecionadas por esta metodologia. A Figura 42 revela a caracterização da superfície da amostra BB10x5-1-1 na região do arame solicitada por esforço de tração logo da realização do ensaio de 4 pontos. Nessas imagens apenas são evidenciados sinais de algumas regiões denotando marcas de deformação a frio, como indicada na Figura 42 (a), assim como regiões que produto deste processo podem ter originado regiões com pequenas crateras contendo carepas e/ou óxidos decorrentes de processos anteriores ou de lubrificantes, como observado na Figura 42 (b).

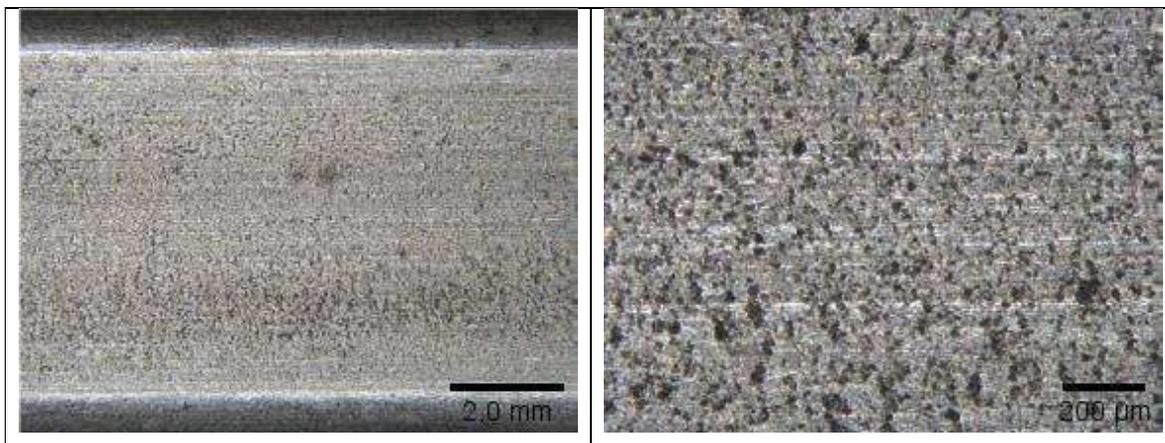


Figura 42: Superfície da amostra BB10x5-1-1 analisada por microscópio estereo. (a) Aspecto geral do arame. (b) Detalhe das marcas produto da deformação a frio. Em ambas as imagens não se evidenciam trincas superficiais.

4.3 INSPEÇÃO POR ULTRASSOM

O resultado da inspeção por ultrassom empregando-se conforme descrito no item 3.4.2 não revelou trincas nas amostras, ressaltando-se que as amostras que experimentaram processo de fratura não foram inspecionadas por esta metodologia.

4.4 INSPEÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA

O resultado da inspeção metalográfica por microscopia ótica detectou trincas em diversas amostras conforme verifica-se na Tabela 8.

Tabela 6: Resultados microscopia ótica

Lote	Região Tensionada (SSC)		Região Não Tensionada (HIC)	Aprovada
	Trinca Transversal	Trinca Longitudinal	Trinca Transversal	
607865	CD10x5-1-1 CD10x5-1-2	CD10x5-1-3	-	-
607867	CD10x5-2-1 CD10x5-2-2 CD10x5-2-3	CD10x5-2-1 CD10x5-2-2 CD10x5-2-3	-	-
H2599	-	-	-	BB10x5-1-1 BB10x5-1-2
H2906	-	-	-	BB10x5-2-3 BB10x5-2-2
607864	CD8x4-1-1	CD8x4-1-1	-	CD8x4-1-2 CD8x4-1-3
607865-1	CD8x4-2-1	-	-	CD8x4-2-2 CD8x4-2-3
607867-1	-	-	-	CD8x4-3-1 CD8x4-3-2 CD8x4-3-3
963301	-	-	-	BB8x4-1-1 BB8x4-1-2 BB8x4-1-3

A Figura 43 uma inspeção metalográfica aprovada, assim como a Figura 44 apresenta uma inspeção reprovada com uma trinca na seção transversal da amostra e a Figura 45 uma trinca na seção longitudinal.

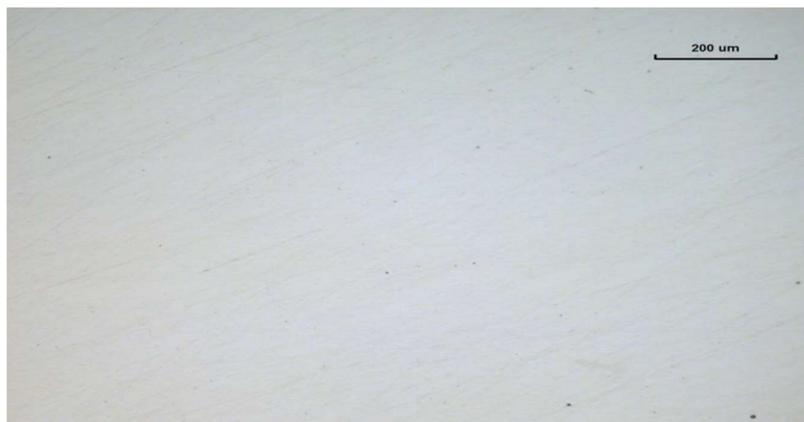


Figura 43: Inspeção metalográfica amostra CD10x5-1-3 corte transversal região tensionada



Figura 44: Inspeção metalográfica amostra CD10x5-1-1 corte transversal região tensionada



Figura 45: Inspeção metalográfica amostra CD10x5-1-3 corte longitudinal região tensionada

4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTARES

Após as análises realizadas e informadas nos itens anteriores, foram escolhidas algumas amostras para as análises complementares conforme mostrado na Tabela 7 onde-se têm um resumo dos resultados informados anteriormente.

Tabela 7: Resultados x Análises Complementares

Lote	Resultado	Amostras Análisadas			
		HV1	HV0,5	Metalografia	MEV/EDS
607865	Trinca em todas amostras	CD10x5-1-2	CD10x5-1-2	CD10x5-1-2	CD10x5-1-2
607867	Trinca em todas amostras	CD10x5-2-1	CD10x5-2-1	CD10x5-2-1	CD10x5-2-1
H2599	Ruptura amostra BB10x5-1-3	BB10x5-1-3	BB10x5-1-3	BB10x5-1-3	BB10x5-1-3
H2906	Ruptura amostra BB10x5-2-1	BB10x5-2-1	BB10x5-2-1	BB10x5-2-1	BB10x5-2-1
607864	Trinca amostra CD8x4-1-1	CD8x4-1-1	CD8x4-1-1	CD8x4-1-1	CD8x4-1-1
607865-1	Trinca amostra CD8x4-2-1	CD8x4-2-1	CD8x4-2-1	CD8x4-2-1	CD8x4-2-1
607867-1	Aprovado	CD8x4-3-1	CD8x4-3-1	CD8x4-3-1	CD8x4-3-1
963301	Aprovado	BB8x4-1-2	BB8x4-1-2	BB8x4-1-2	BB8x4-1-2

4.5.1 Análises Lote 607865 Amostra

Pode-se observar no corpo de prova CD10x5-1-2 uma tendência de dureza elevada na região central do arame, isso fica evidente quando analisamos o resultado representado nas Figura 46.

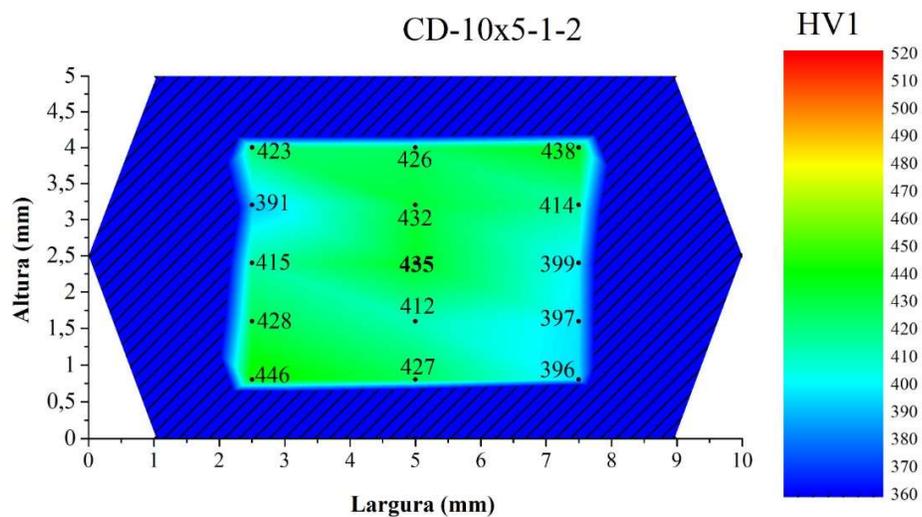


Figura 46: Mapa de cores microdureza Vickers carga 1Kg lote 607865 CD10x5-1-2

A Figura 47 apresenta a micrografia com as medidas de microdureza HV0.05, pode-se observar que próximo a trinca, na região central do arame, os valores de microdureza são maiores, evidência que a trinca ocorreu em uma região de maior deformação plástica do arame.

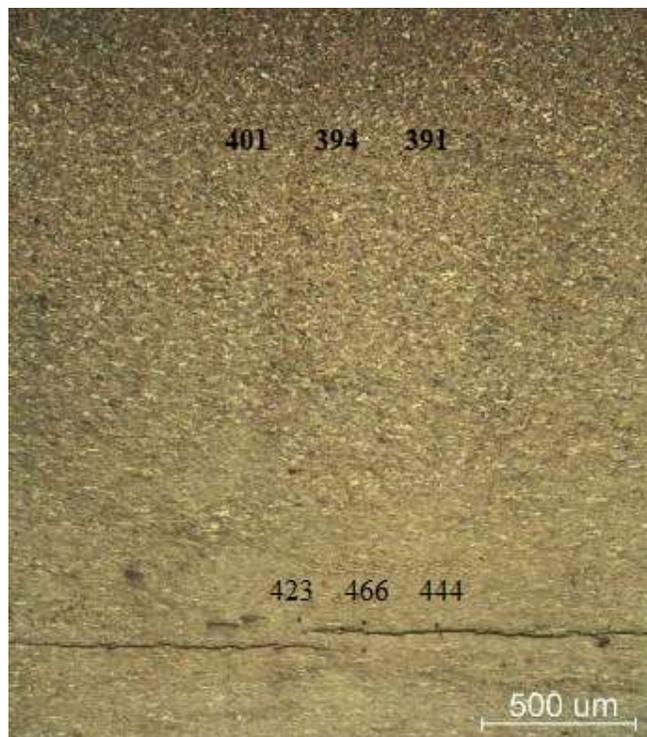


Figura 47: Localização microdureza CD10x5-1-2

A Figura 48 exibe uma macrografia da seção transversal onde é possível observar uma maior deformação plástica na região central do arame com as marcas leves da banda de deformação, observa-se também as trincas sem ataque químico onde se vê inclusões e com ataque químico onde se observa deformação plástica próxima a trinca.

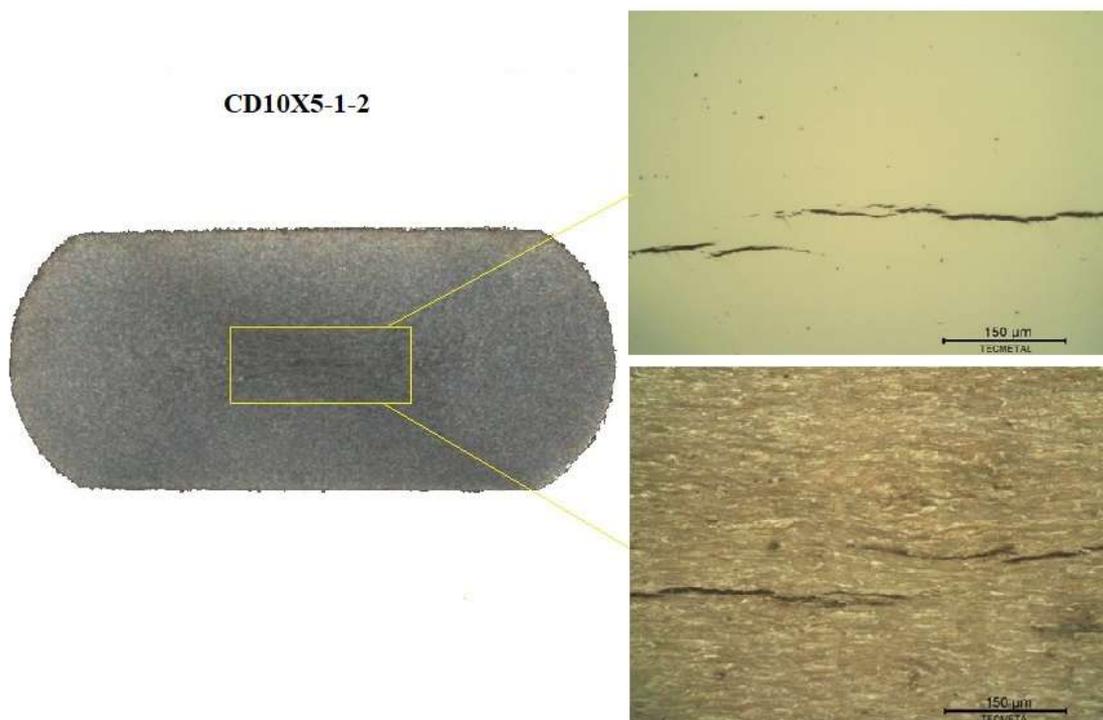


Figura 48: Seção transversal da amostra CD10x5-1-2

A análise metalográfica na seção longitudinal não evidenciou alterações microestruturais, conforme vê-se na Figuras 49. Quando se analisa a seção transversal sem ataque químico, observa-se a presença de inclusões não metálicas como pode se ver na Figura 50, essas inclusões foram analisadas conforme descrito na seção 3.4.4. e verifica-se inclusões alongadas produto do processo de fabricação do arame.

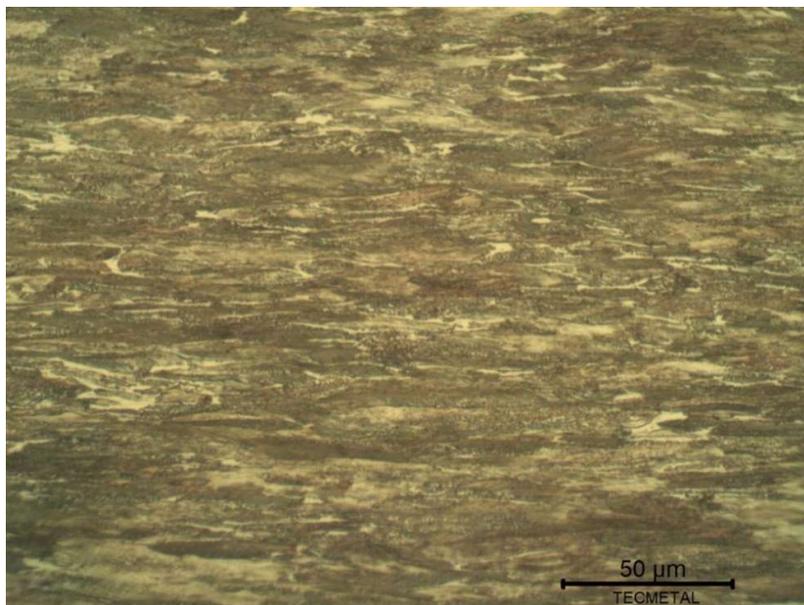


Figura 49: Aspecto microscópico da amostra CD10x5-1-2 seção longitudinal central.

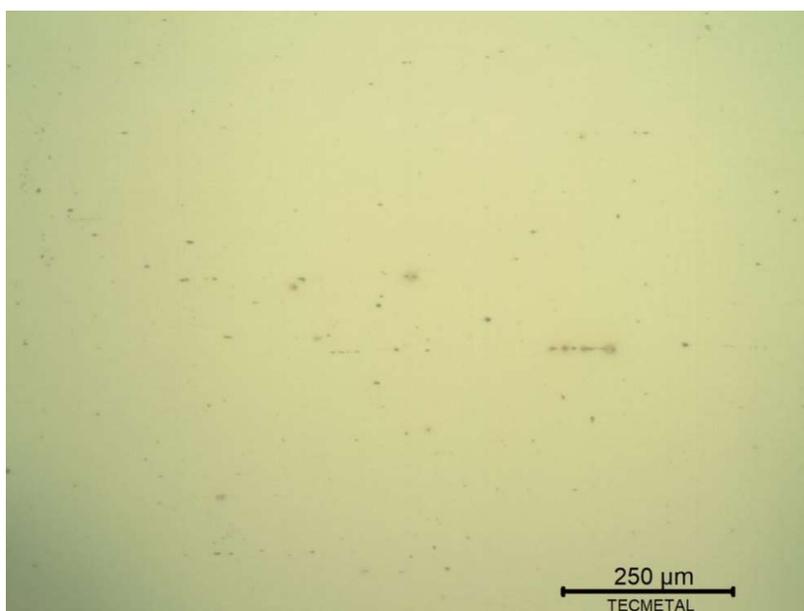


Figura 50: Aspecto da seção transversal central da amostra CD10x5-1-2

Na análise por MEV pode-se observar na Figura 51 uma região central mais deformada evidenciado pela perlita deformada proveniente do trabalho a frio na fabricação dos perfis chatos, conforme descreve a seção 2.4.2. Complementarmente a Figura 52 apresenta a análise em T/4 onde observa-se a mesma tendência da região central.

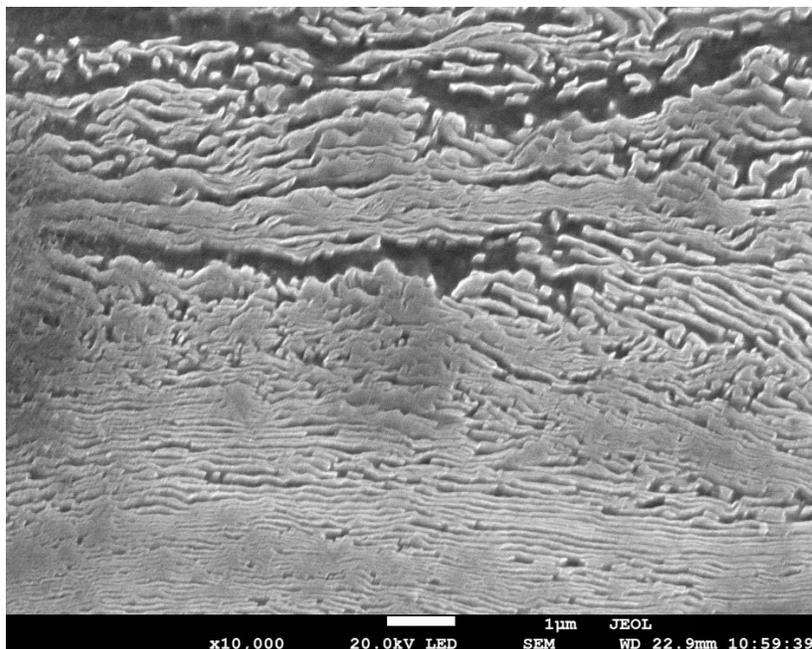


Figura 51: Aspecto MEV amostra CD10x5-1-2 região central

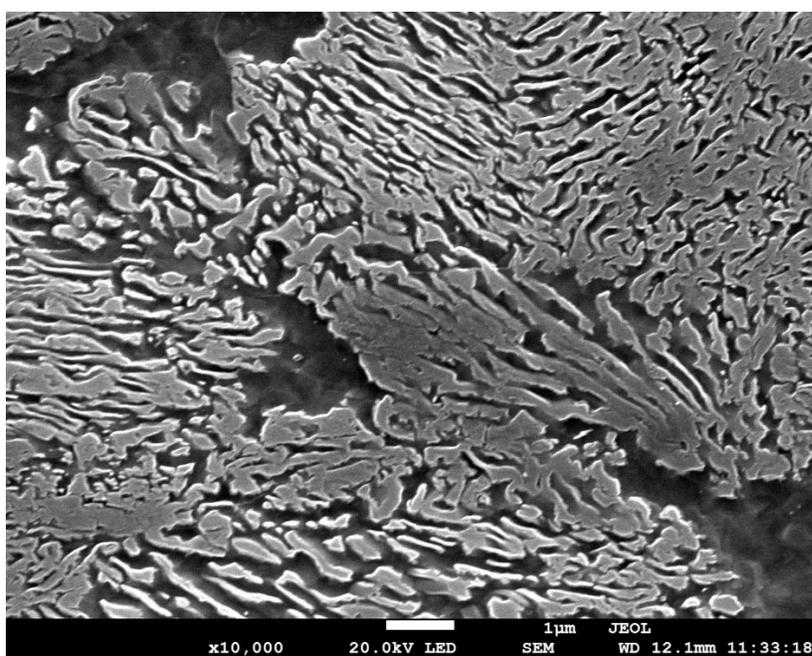


Figura 52: Aspecto MEV amostra CD10x5-1-2 região T/4

As análises por EDS apresentaram teores de silício, enxofre e manganês que podem estar diretamente ligados a formação de inclusões não metálicas que servem de armadilha para o hidrogênio atômico conforme citado na seção 2.5.1. As Figura 53 e 54 apresentam as regiões que foram analisadas por EDS.

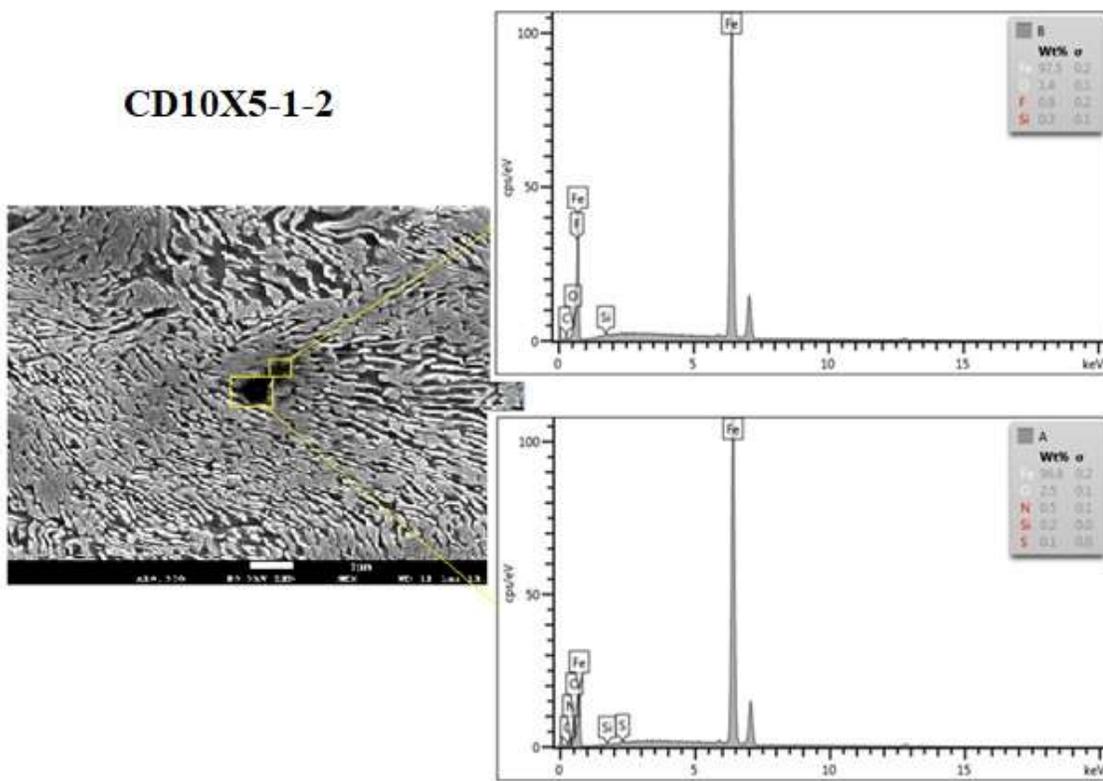


Figura 53: Aspecto MEV/EDS amostra CD10x5-1-2 seção transversal, região A e B

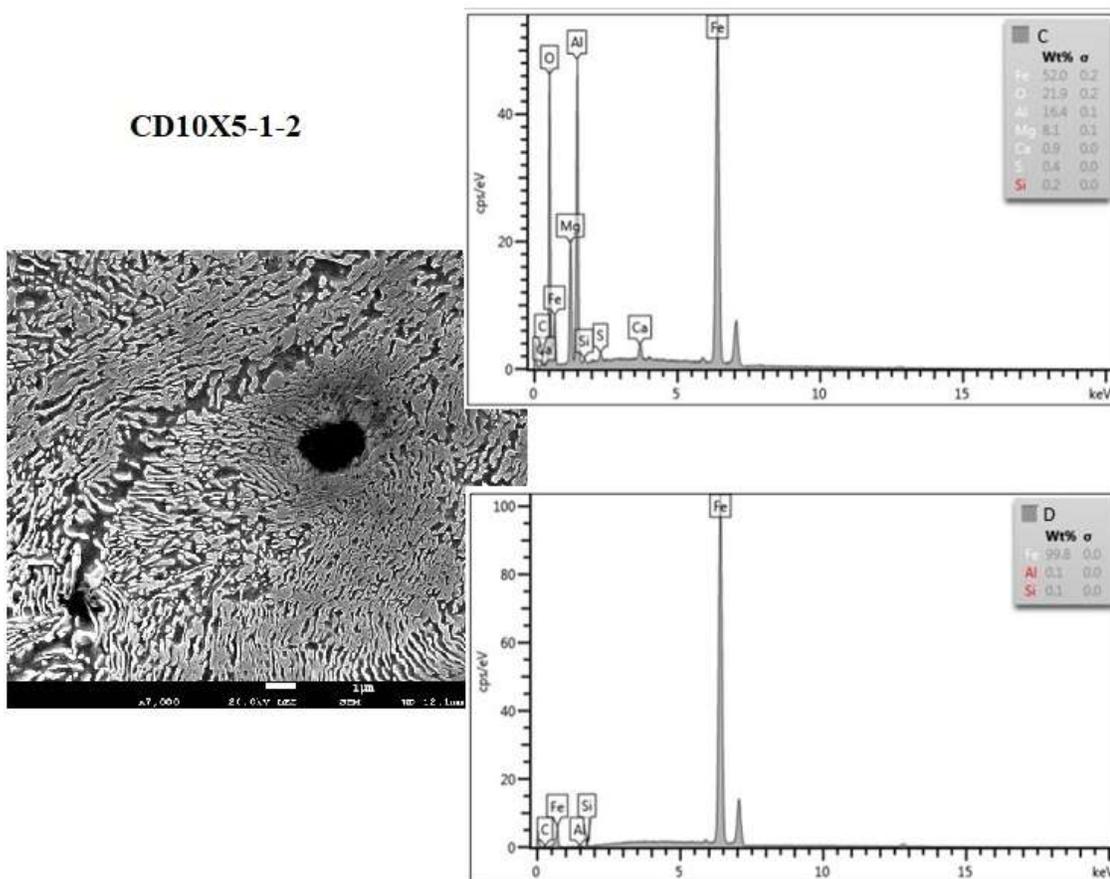


Figura 54: Aspecto MEV/EDS CD10x5-1-2 seção transversal, região C e D

As demais amostras deste lote apresentaram comportamento similar durante as análises, somente a amostra CD10x5-1-3 apresentou trinca longitudinal. Como pode ser visto na Figura 55 a amostra apresenta tendência de deformação plástica na região central, fruto do processo de fabricação do arame, verifica-se a propagação da trinca e inclusões alongadas.

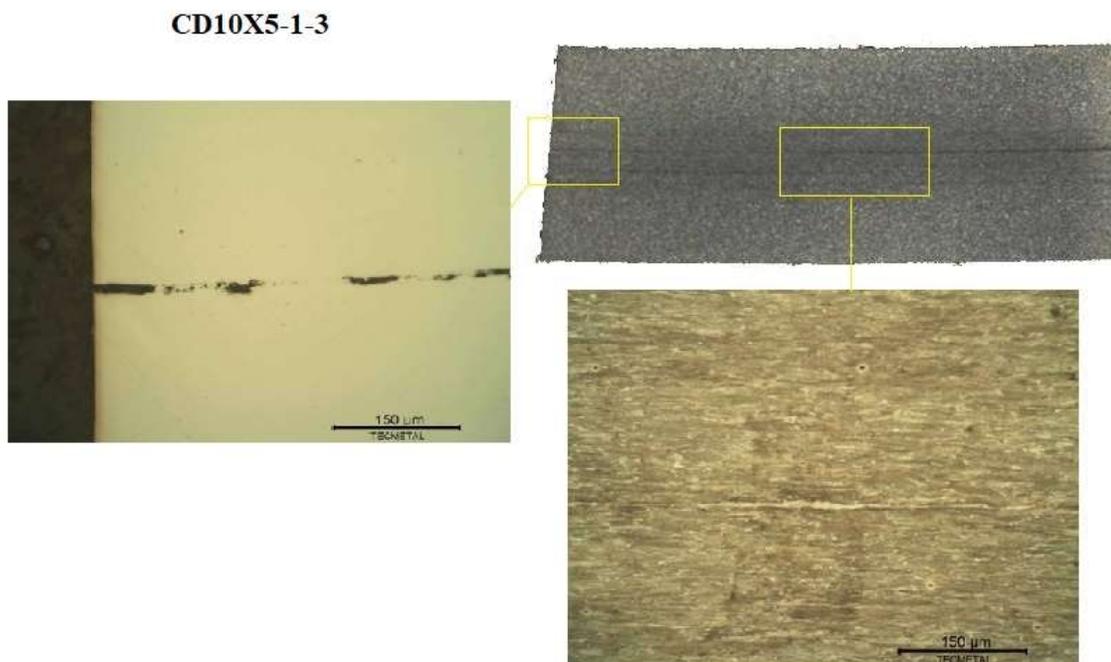


Figura 55: Seção longitudinal da amostra CD10x5-1-3 com detalhe da trinca

4.5.2 Análises Lote 607867

Na Figura 56, verifica-se o perfil de dureza HV1 com valores mais elevados na região central da amostra, essa análise fica evidente quando analisada a microdureza HV0,5 na Figura 57, onde se confirma a tendência de valores de durezas mais elevados na região central.

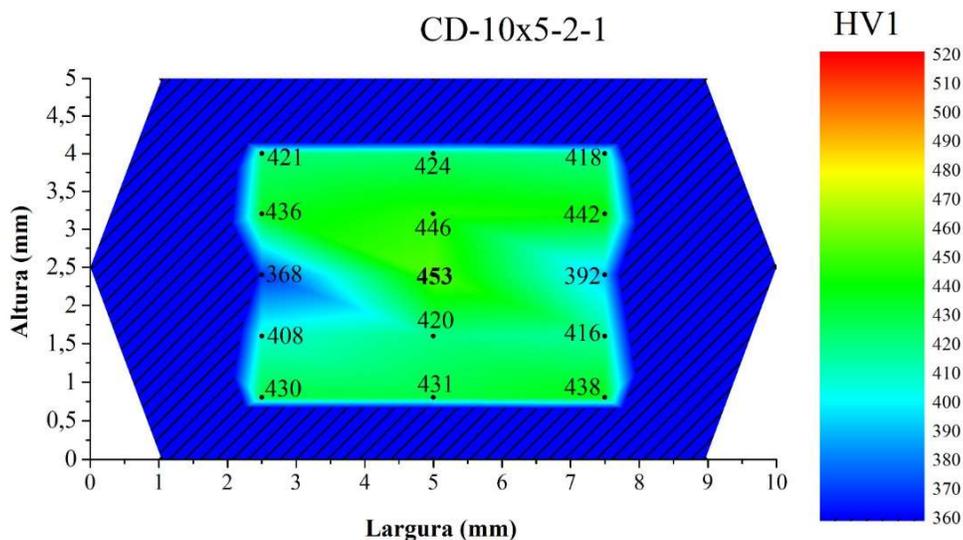


Figura 56: Mapa de cores microdureza Vickers carga 1Kg lote 607867 CD10x5-2-1

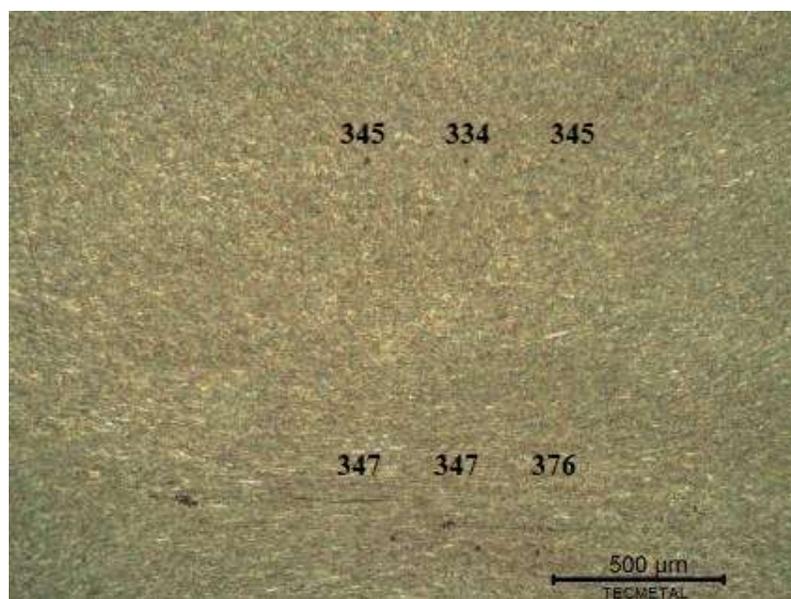


Figura 57: Medidas microdureza Vickers carga 50g lote 607867 CD10x5-2-1

Observa-se na Figura 58 as bandas de deformação no centro da seção transversal da amostra, no detalhe observa-se a trinca em uma imagem sem ataque químico evidenciando a presença de inclusões e também com ataque químico onde pode-se observar o comportamento de propagação por pequenos degraus conforme exposto na seção 2.6. A formação de bandas de deformação no centro do arame fica evidente no centro da seção longitudinal, região também onde ocorreu a propagação da trinca conforme pode-se ser visto na Figura 59.

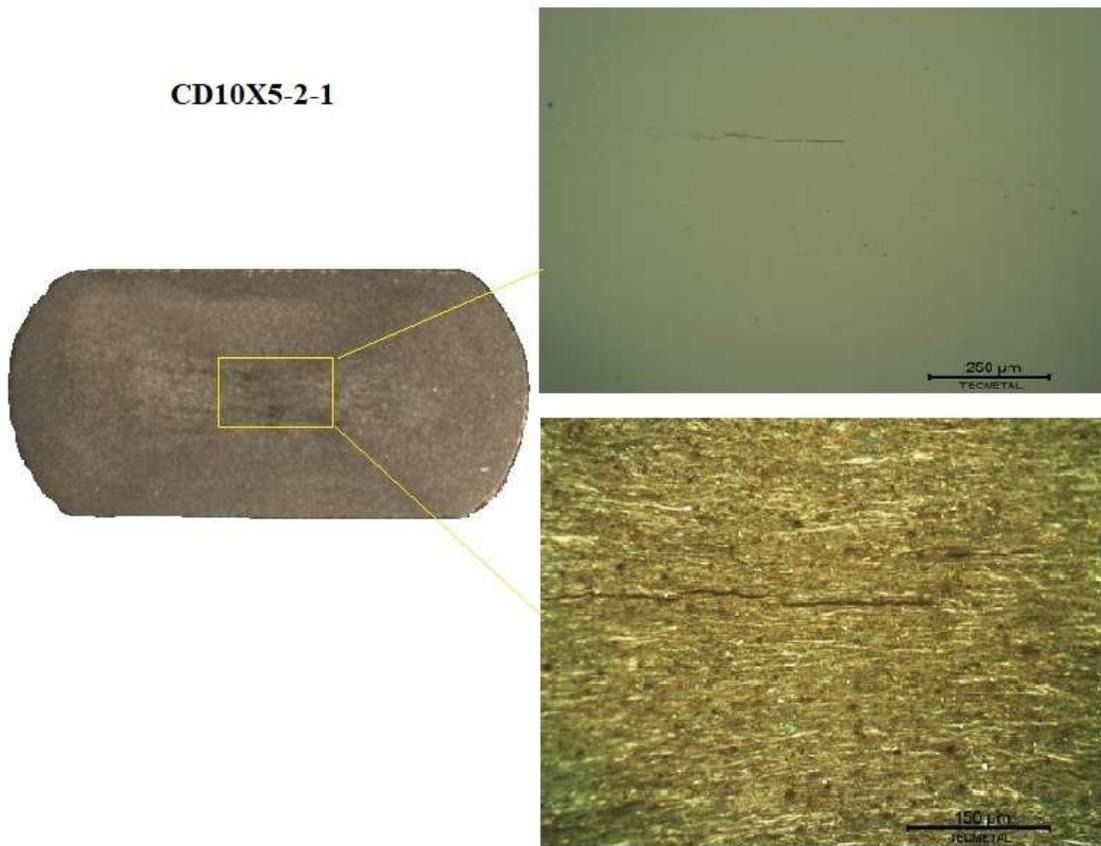


Figura 58: Seção transversal da amostra CD10x5-2-1

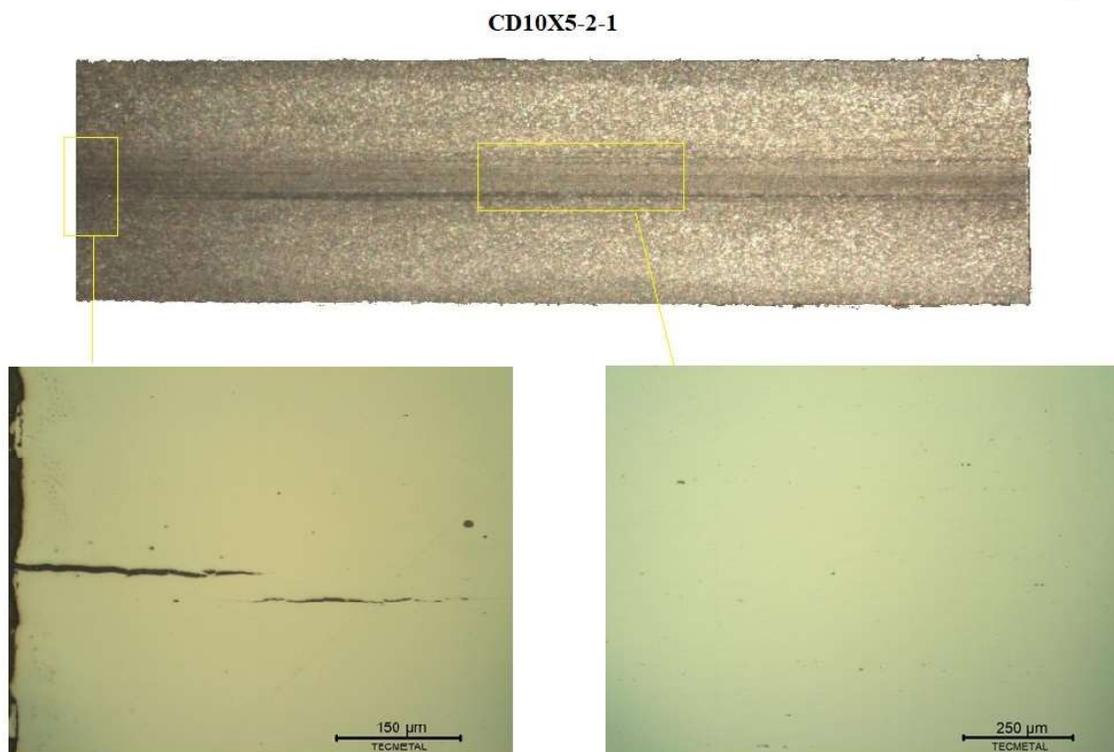


Figura 59: Seção longitudinal da amostra CD10x5-2-1 trinca e inclusões no detalhe

Como pode-se observar nas figuras 60 e 61, a análise por MEV realizada na amostra CD10x5-2-1 apresenta na região central do arame uma microestrutura perlítica deformada o que esta diretamente ligada ao aumento de dureza. Realizou-se também avaliação por EDS conforme pode ser visto na Figura 63, as análises evidenciaram que a amostra apresentou inclusões não metálicas principalmente por incidência de Manganês, Silício e Enxofre, formando assim armadilhas que aumentando a possibilidade deste tipo de mecanismo de falha por hidrogênio conforme já descrito por COELHO, 2011.

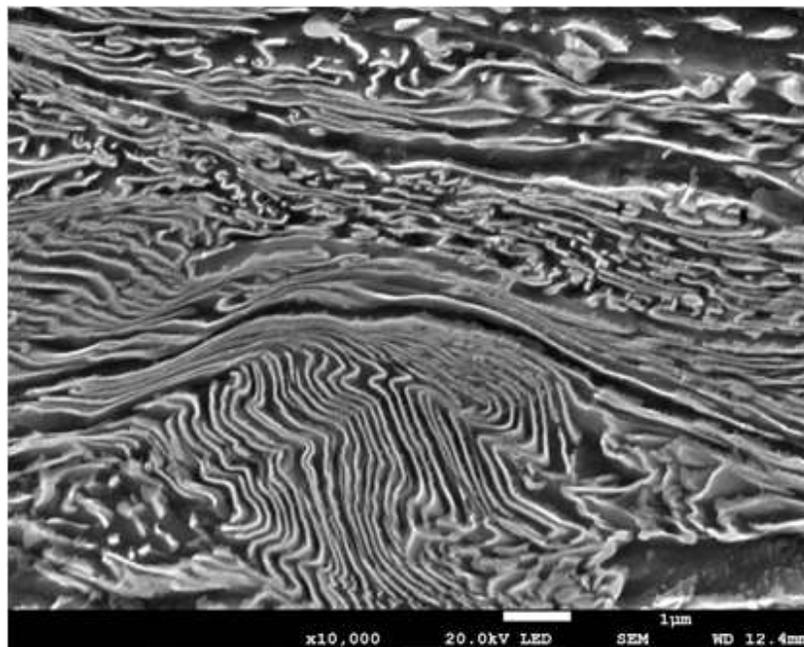


Figura 60: Aspecto MEV amostra CD10x5-2-1 região central

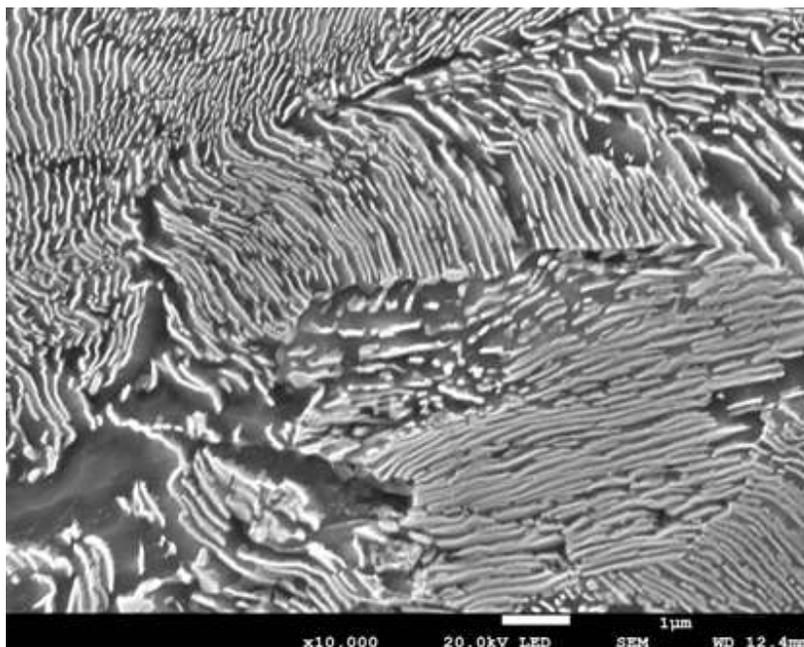


Figura 61: Aspecto MEV amostra CD10x5-2-1 região T/4

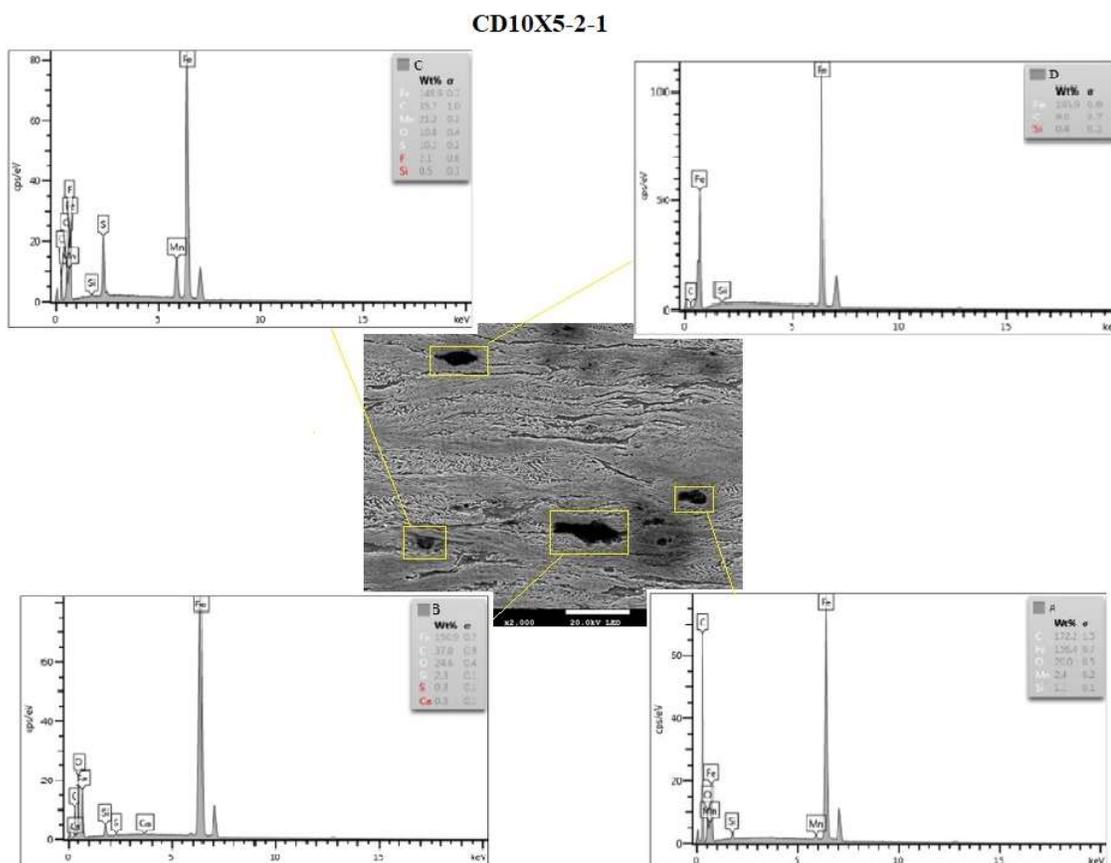


Figura 62: Aspecto MEV/EDS amostra CD10x5-2-1 seção transversal, região A, B, C

4.5.3 Análises Lote H2599

Foi analisada a amostra BB10x5-1-3 que fraturou durante o teste. Os valores máximos de microdureza foram encontrados na região central do arame conforme observa-se na Figura 63, de acordo com a seção 2.4.3 a região central apresenta maior deformação durante o processo de fabricação do arame, sendo assim tem-se maiores valores de microdureza, nas regiões mais deformadas. Observa-se na Figura 64 que a microdureza *Vickers* HV0,5 apresentam os valores mais elevados na linha central, corroborando com a análise anterior.

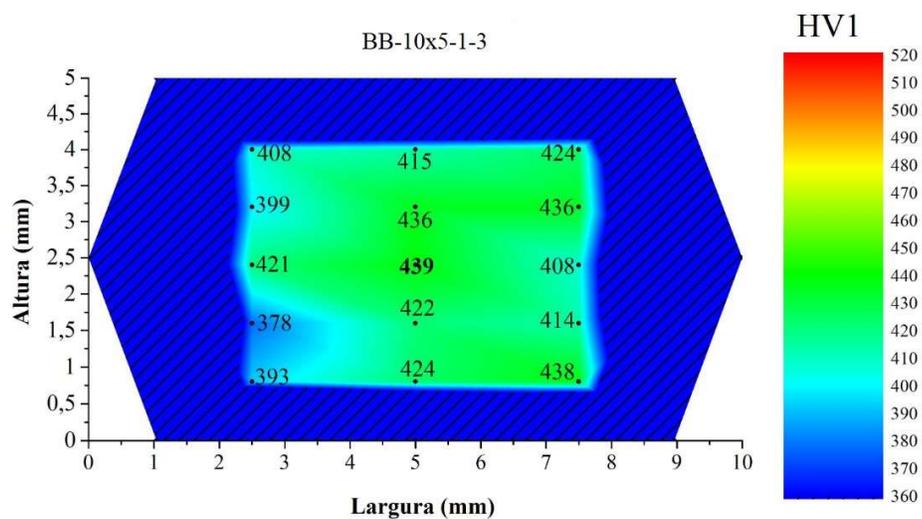


Figura 63: Mapa de cores microdureza amostra lote H2599 BB10x5-1-3

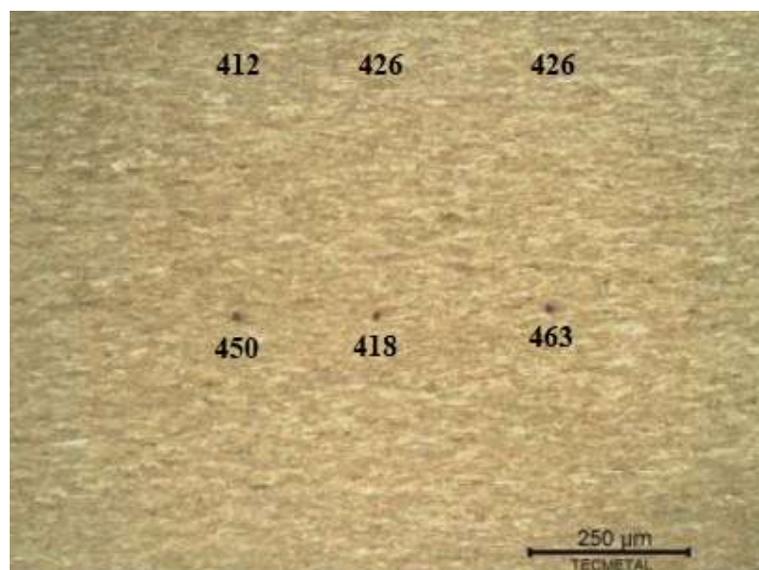


Figura 64: Medidas microdureza Vickers carga 50g BB10x5-1-3

Observa-se uma tendência de microdureza acima de 400HV0.03 na região próxima da fratura, onde, conforme pode ser visto na Figura 65.

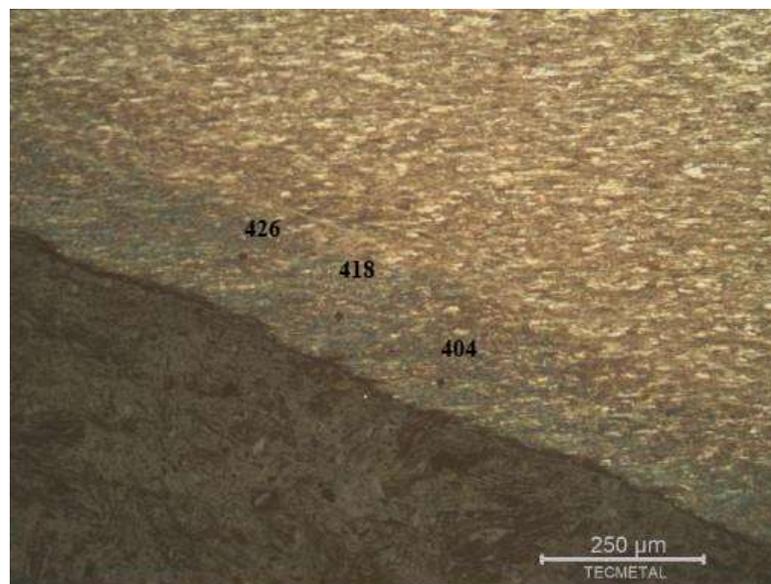


Figura 65 : Microdureza Vickers carga 50g amostra BB10x5-1-3 na região da fratura

A Figura 66 apresenta o aspecto macroscópico da superfície de falha, evidenciando trinca na superfície, mostrando um comportamento frágil do arame, pois não se observa deformação plástica.

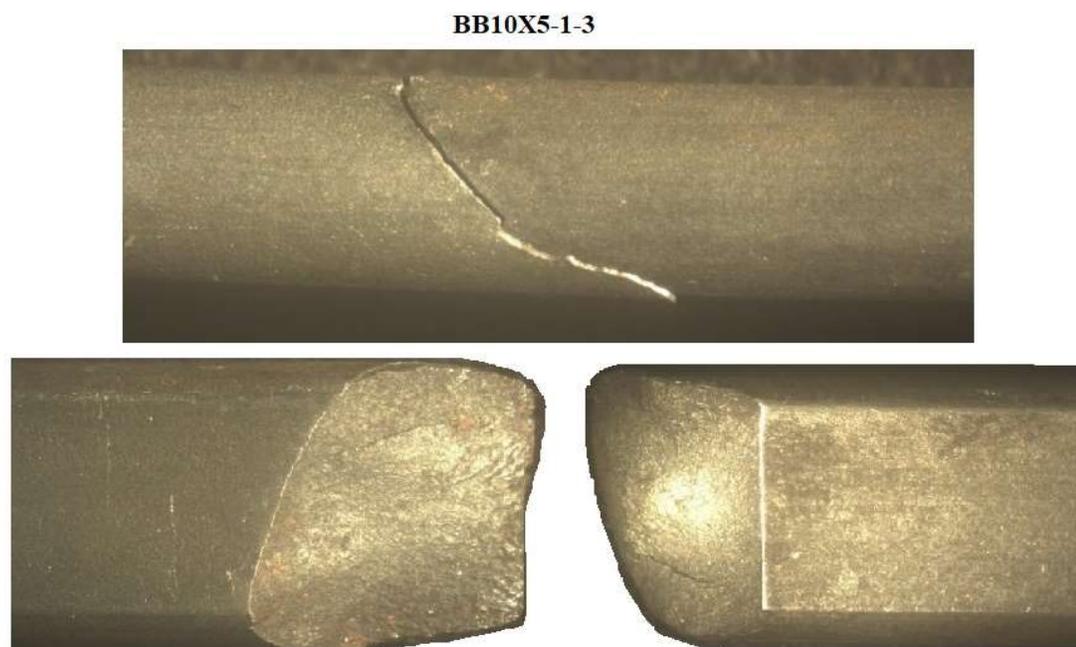


Figura 66: Aspecto macroscópico da fratura amostra BB10x5-1-3

Na análise metalográfica não foram evidenciadas alterações microestruturais, tais como regiões martensíticas ou regiões descarbonetadas, que pudessem estar diretamente associadas à falha, levando a análises mais detalhadas para se entender a fratura. A Figura 67 apresenta as micrografias de regiões da superfície de falha, observa-se uma trinca na região central do arame, mesma região onde se tem os valores de microdureza mais elevados, análise de inclusões foram realizadas conforme descrito no item 3.4.4 e os resultados serão discutidos mais a frente neste trabalho.

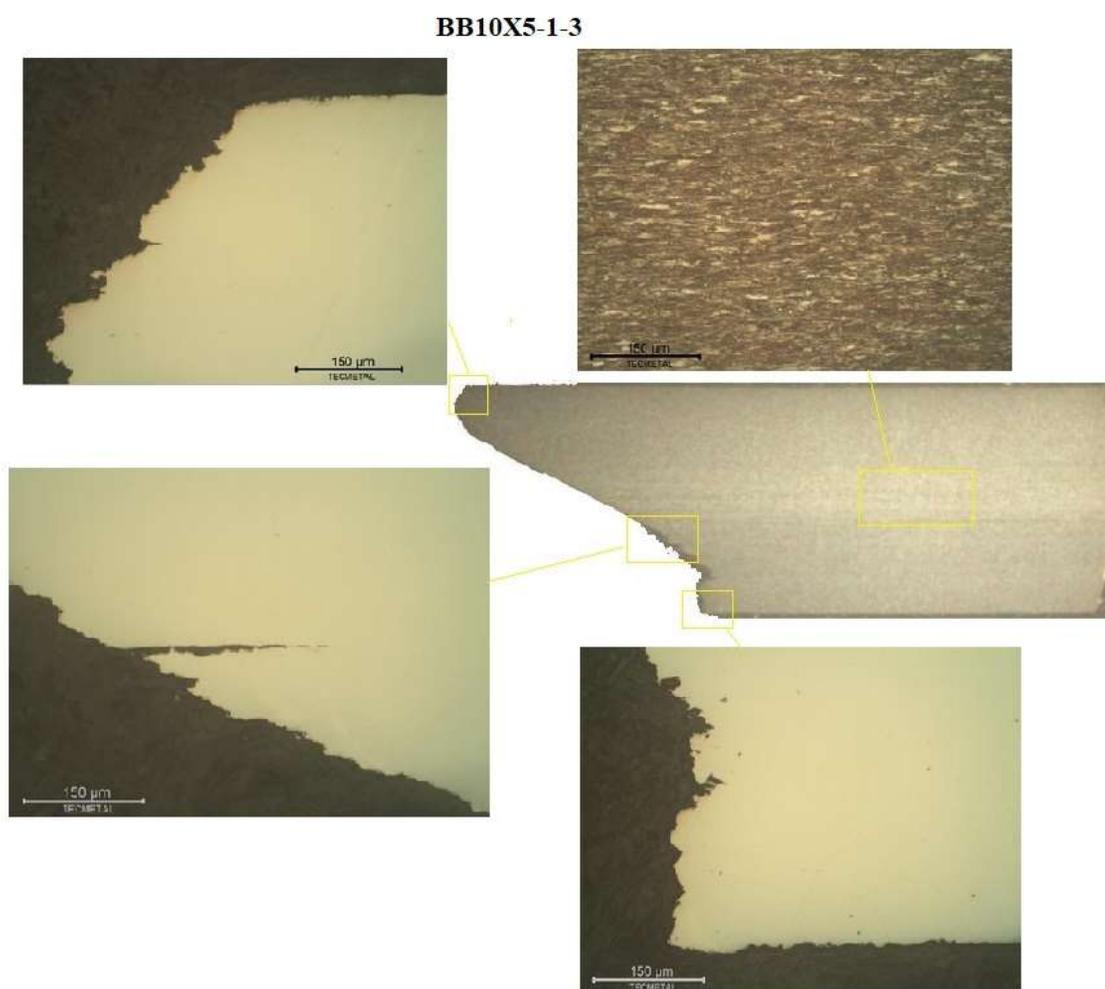


Figura 67: Análises microscópicas da amostra BB10x5-1-3

Pode-se verificar na Figura 68 a análise realizada por MEV na superfície da fratura, observa-se aspecto frágil no centro do arame, e um comportamento dúctil próximo a superfície,

caracterizados pelas microcavidades, esse comportamento indica a ação de hidrogênio na parte central da fratura, onde pode-se observar microtrincas características desse comportamento.

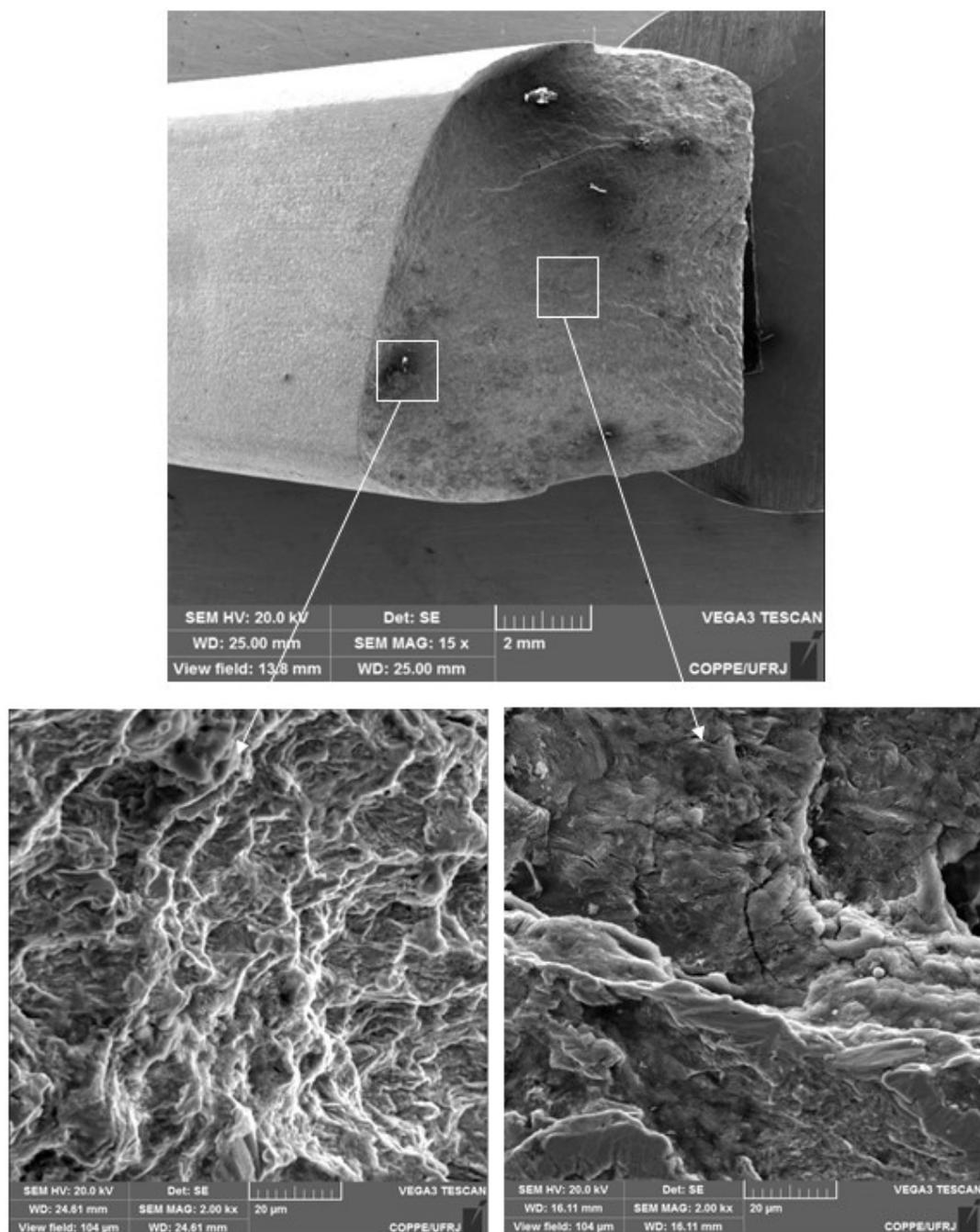


Figura 68: Análise MEV da superfície de fratura amostra BB10x5-1-3 evidência regiões analisadas.

4.5.4 Análises Lote H2906

Durante a análise de microdureza pode-se observar na Figura 69 que a região de dureza mais elevada é a região central da amostra. O mesmo comportamento se repete para as análise de dureza *Vickers* com carga 0.05kg, visto na Figura 70.

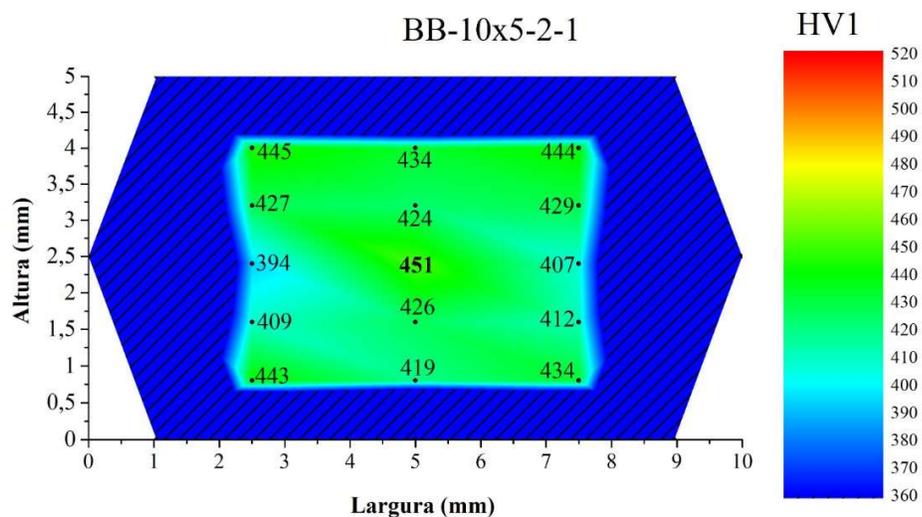


Figura 69: Mapa de cores microdureza amostra BB10x5-2-1

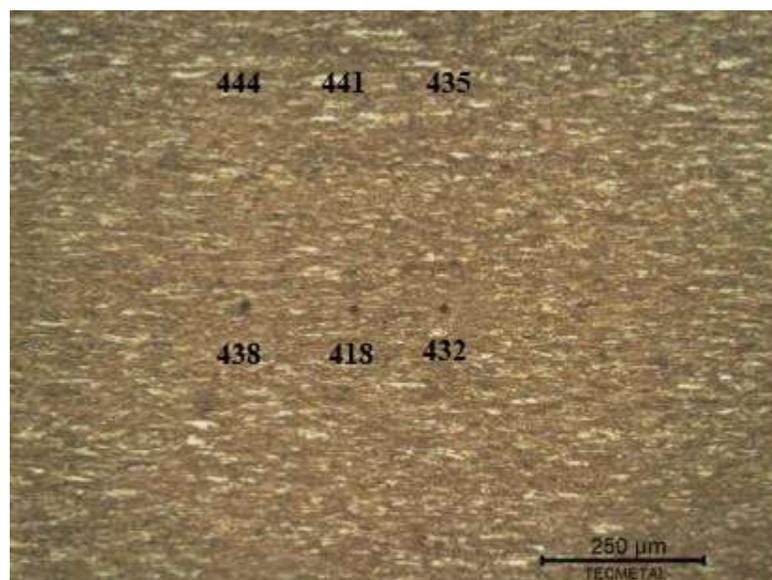


Figura 70: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra BB10x5-2-1

A Figura 71 apresenta os valores de microdureza próxima a região da falha, observa-se valores elevados, maiores que os valores encontrados na região central.

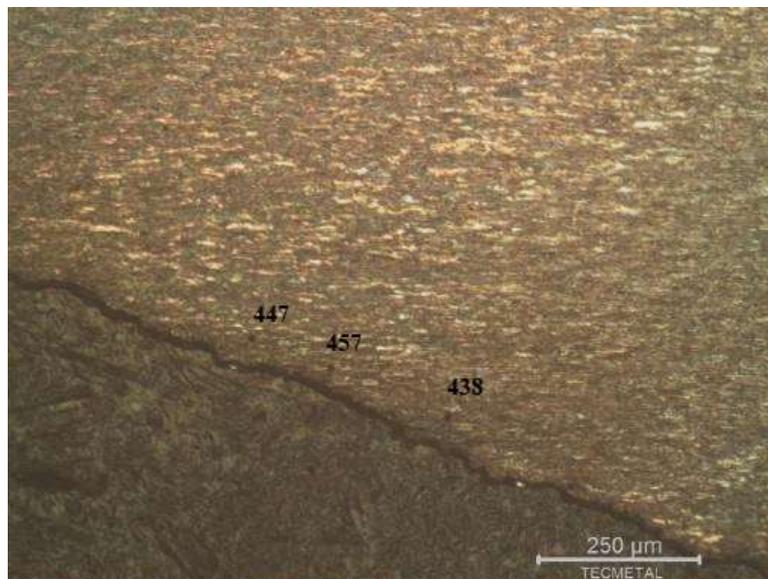


Figura 71: Microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra lote H2906 BB10x5-2-1 na região da fratura

A Figura 72 apresenta o aspecto macroscópico da superfície de falha onde pode-se observar que não ocorreu deformação antes da fratura.

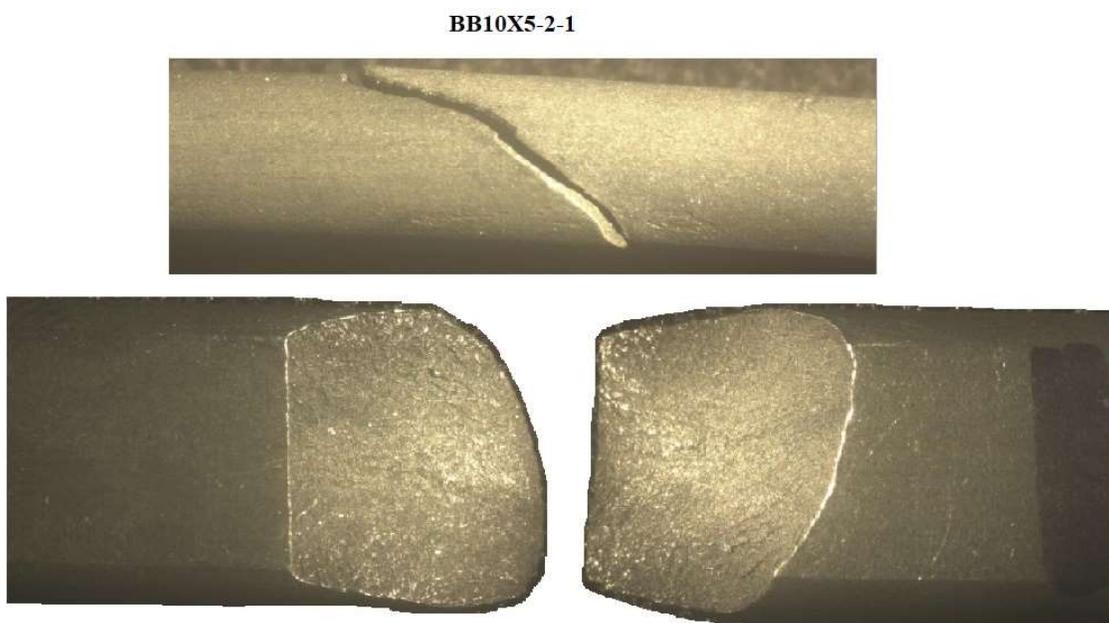


Figura 72: Aspecto macroscópico da fratura amostra lote H2906 BB10x5-2-1

Não foram evidenciadas alterações microestruturais na análise metalográfica das superfícies de falhas, mas se mantém a incidência de trincas na região central da amostra, onde têm-se valores mais elevados de microdureza.

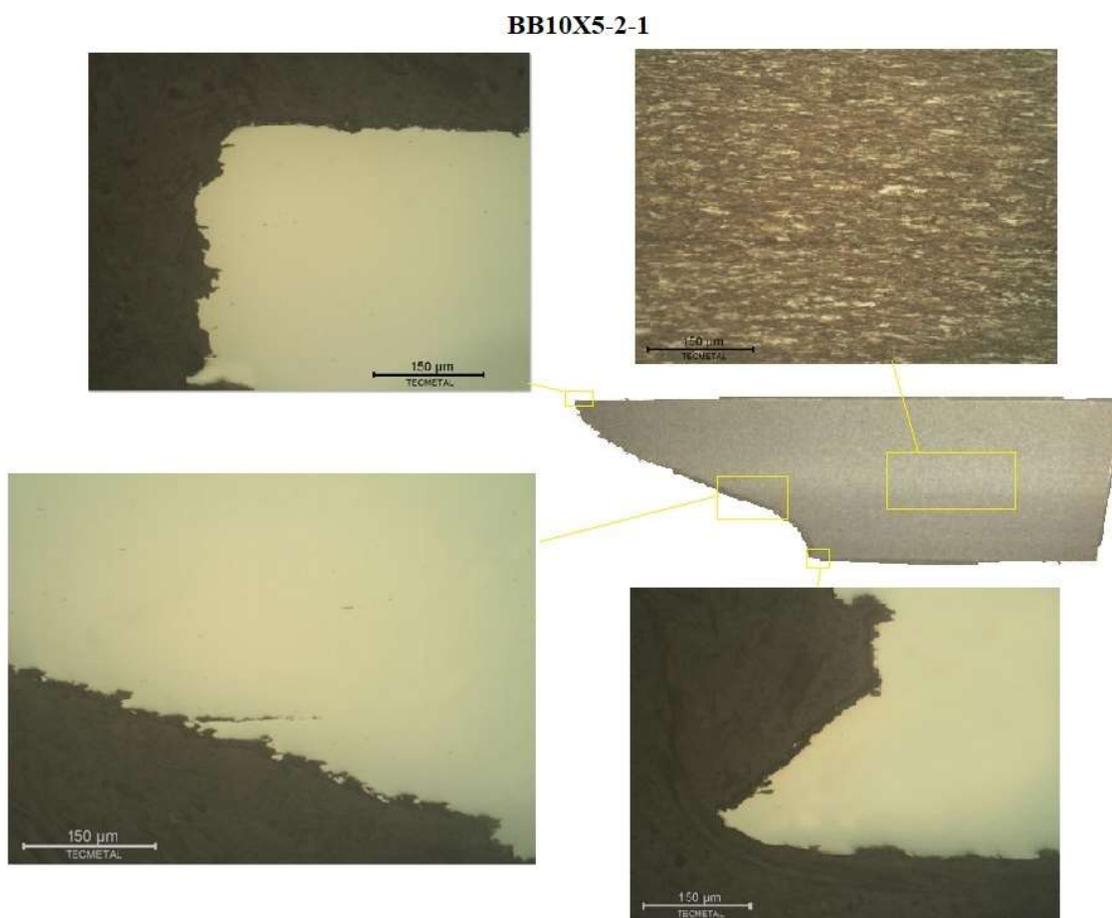


Figura 73: Análises microscópicas da amostra BB10x5-2-1

A análise por MEV foi realizada em duas regiões da superfície de falha conforme pode-se observar na Figura 74, uma análise mais detalhada evidenciou superfície de fratura com aspecto frágil na região central, e parcialmente dúctil próximo a superfície do arame, logo pode-se concluir que a trinca propagou do centro do arame para superfície.

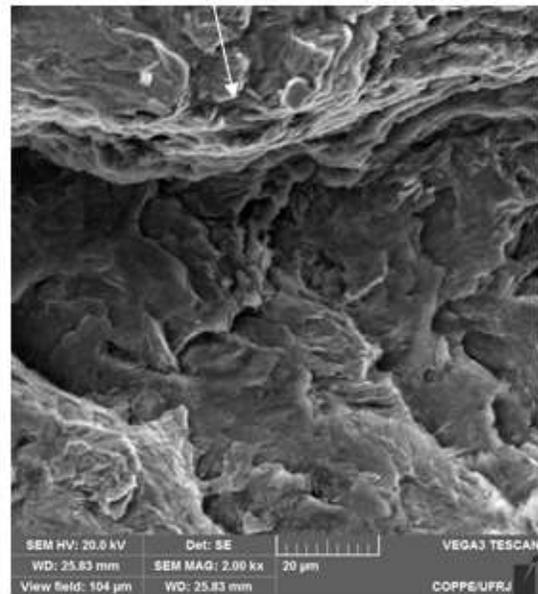
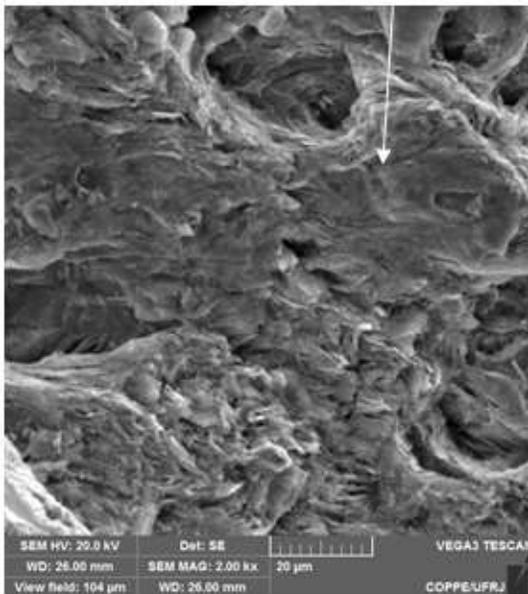
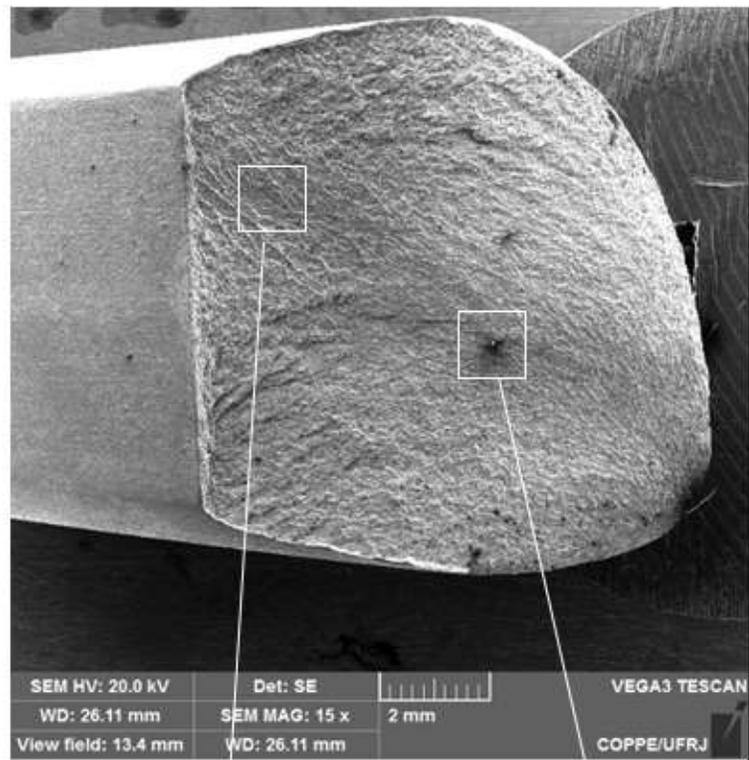


Figura 74: Análise MEV da superfície de fratura amostra BB10x5-2-1 evidência regiões analisadas.

4.5.5 Análises Lote 607864

A amostra CD8x4-1-1 apresentou trinca transversal e longitudinal durante inspeção por microscopia ótica, nas verificações complementares foi analisada uma região próxima a região que apresentou trinca, onde não foram observadas outras trincas.

A Figura 75 evidencia a análise de dureza *Vickers* com carga de 1kg, pode-se observar que a região central tem maior incidência de dureza elevada. Observa-se na Figura 76 os valores de microdureza HV0,05 apresentando valores altos com banda de deformação bem evidente no centro do arame.

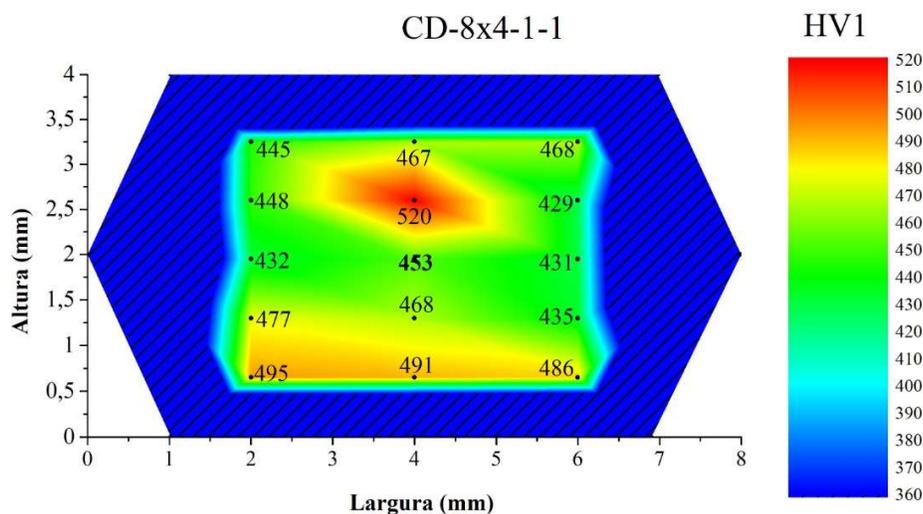


Figura 75: Mapa de cores microdureza amostra CD8x4-1-1

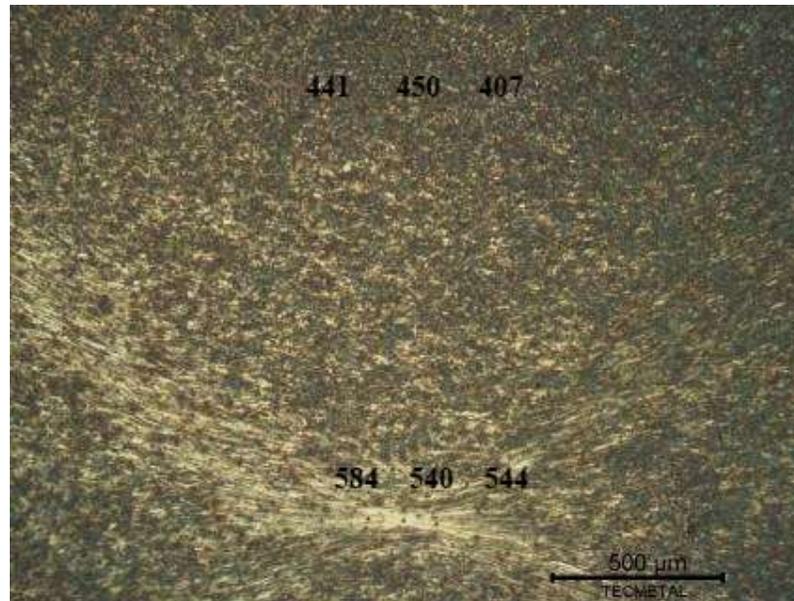


Figura 76: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg CD8x4-1-1

Na Figura 77 observa-se as bandas de deformação em X conforme citado por Kazeminezhad (2013) na seção 2.4.3, verifica-se a deformação plástica no centro do arame, e como o processo de fabricação destes arames não contempla alívio de tensões pode-se dizer que uma tensão residual excessiva pode contribuir para as trincas no teste de corrosão.

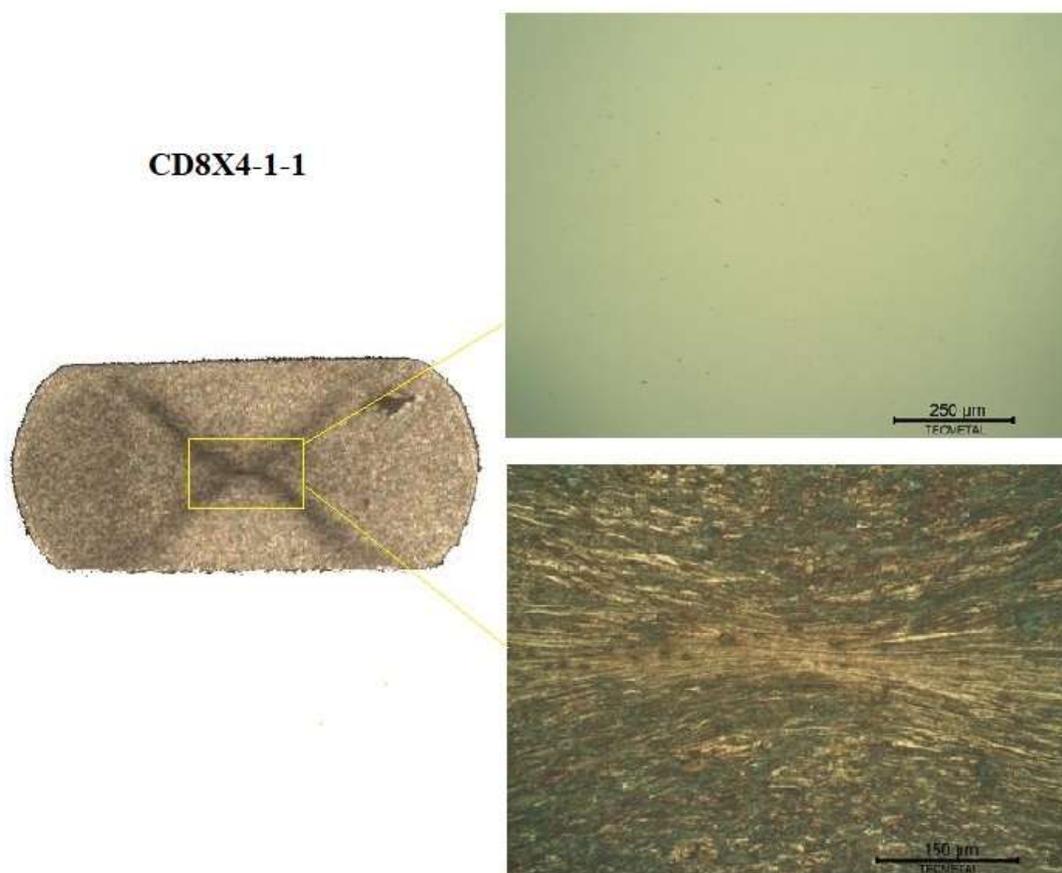


Figura 77: Seção transversal amostra CD8x4-1-1

Pode-se verificar na Figura 78 linha de deformação na região central da amostra, caracterizando deformação plástica, as análises metalográficas foram realizadas e constatou-se presença de inclusões não metálicas que foram analisadas conforme descrito na seção 3.4.4 e será discutido mais a frente neste trabalho.

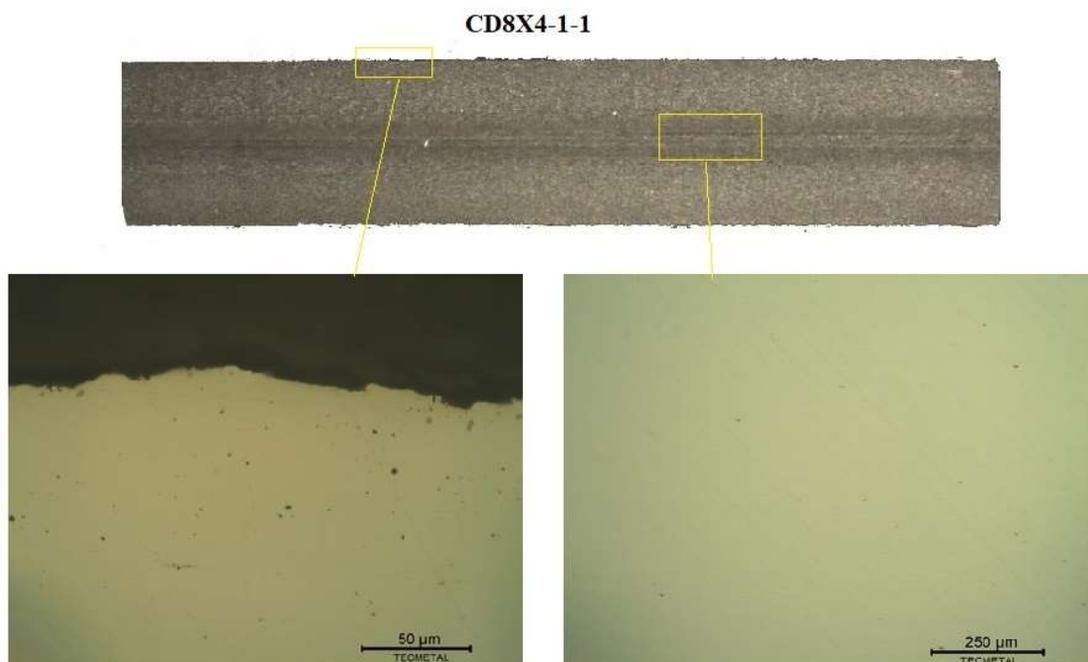


Figura 78: Seção longitudinal amostra CD8x4-1-1

As Figuras 79 e 80 apresentam a região central e T/4 da amostras analisada por MEV, onde a amostra apresenta uma microestrutura perlítica deformada pelo processo de fabricação do arame onde o mesmo sofre trabalho termomecânico. Na análise por EDS na Figura 81, pode-se observar incidência de elementos como manganês, silício e enxofre formadores de inclusões não metálicas.

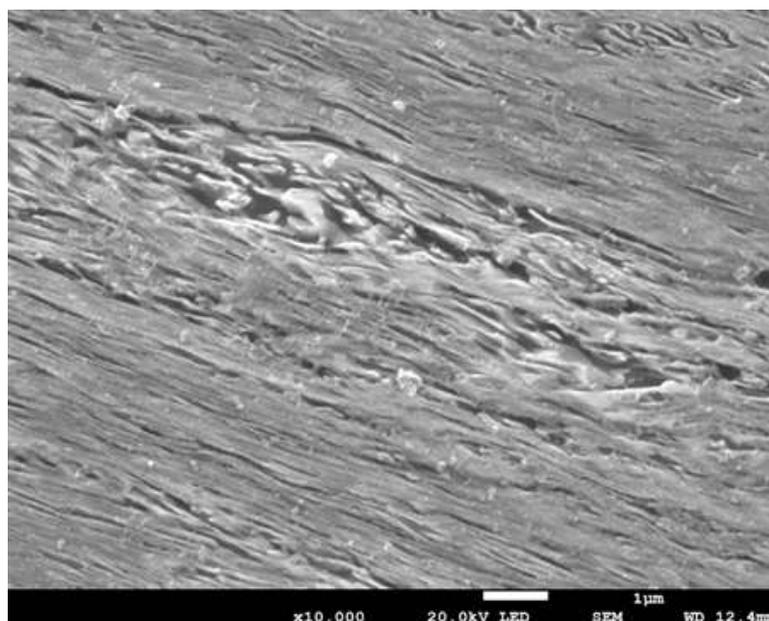


Figura 79: Aspecto MEV amostra CD8x4-1-1 região central

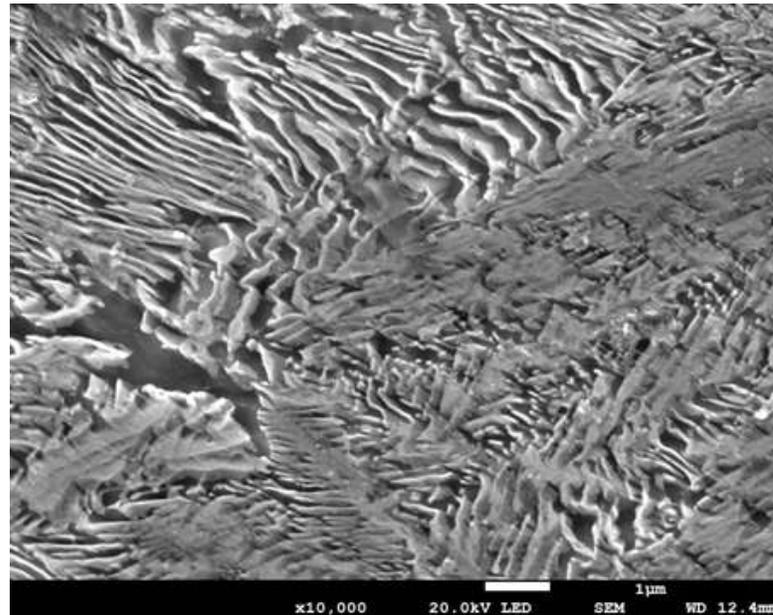


Figura 80: Aspecto MEV amostra CD8x4-1-1 região T/4

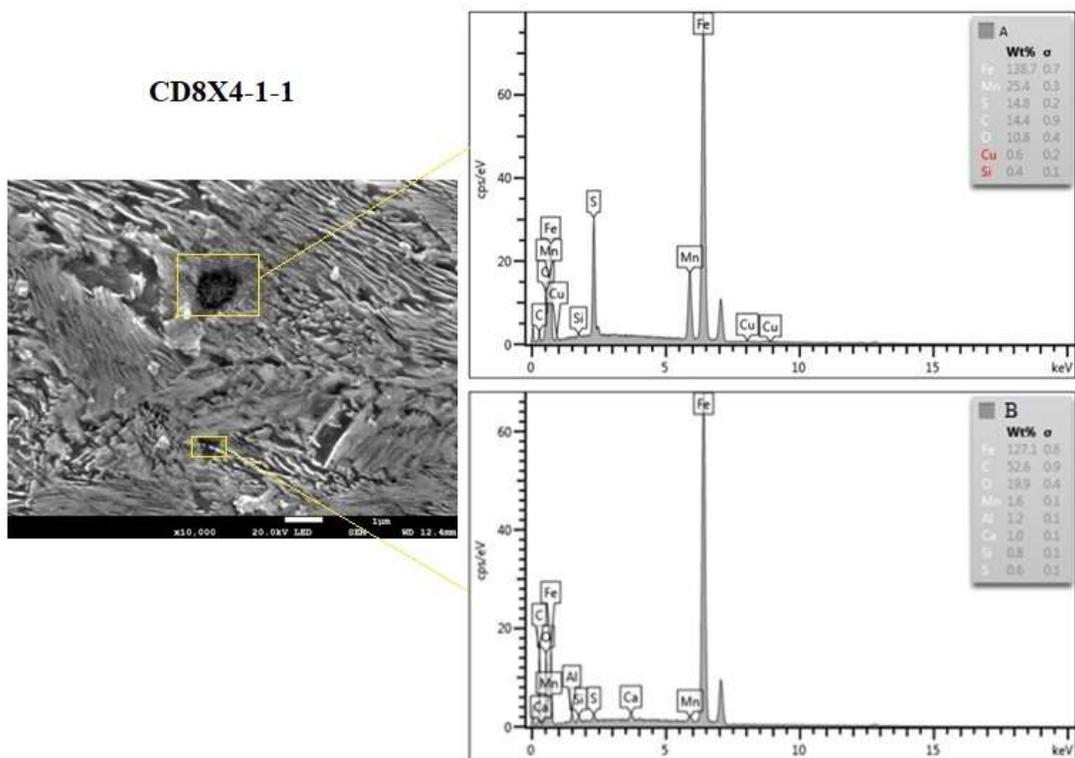


Figura 81: Aspecto MEV/EDS amostra CD8x4-1-1 região transversal centro

4.5.6 Análises Lote 607865-1

A amostra CD8x4-2-1 foi analisada e pode-se verificar na Figura 82 uma tendência de valores de microdureza mais elevador na região central do arame, ficando mais evidente quando observa-se a análise de microdureza *Vicker* com 0.05kg na Figura 83.

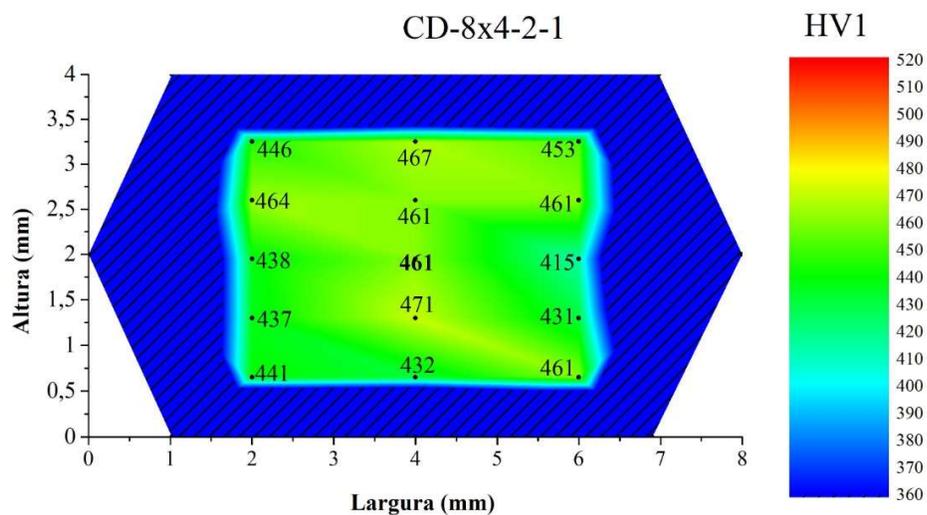


Figura 82: Mapa de cores microdureza amostra CD8x4-5-1

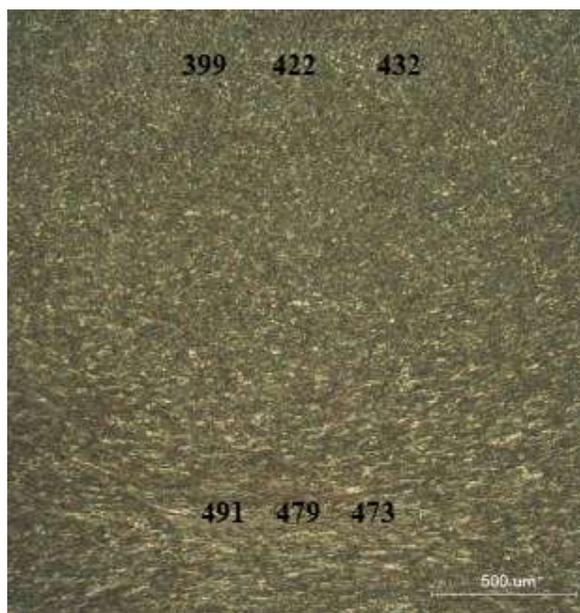


Figura 83: Médias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra CD8x4-5-1

A Figura 84 exibe uma macrografia da seção do perfil da amostra CD8x4-2-1, onde é possível observar bandas de deformação na região central. A análise metalográfica não encontrou nenhuma alteração microestrutural, mas pode-se avaliar de forma qualitativa a presença de inclusões não metálicas na imagem sem ataque químico.

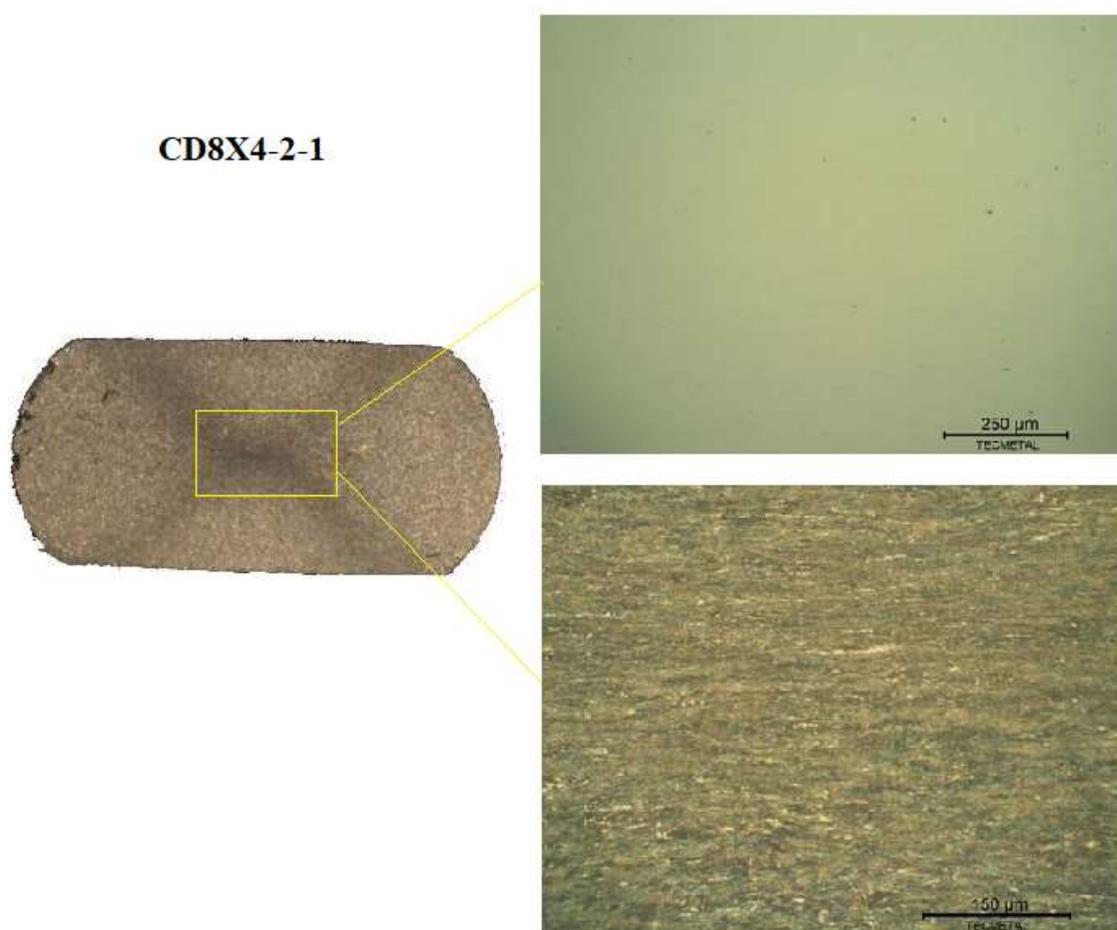


Figura 84: Seção transversal amostra CD8x4-2-1

A deformação plástica na região central também pode ser observada no centro da macrografia da seção longitudinal, conforme vê-se na Figura 85, mantendo a tendência de maior deformação na região central no arame.

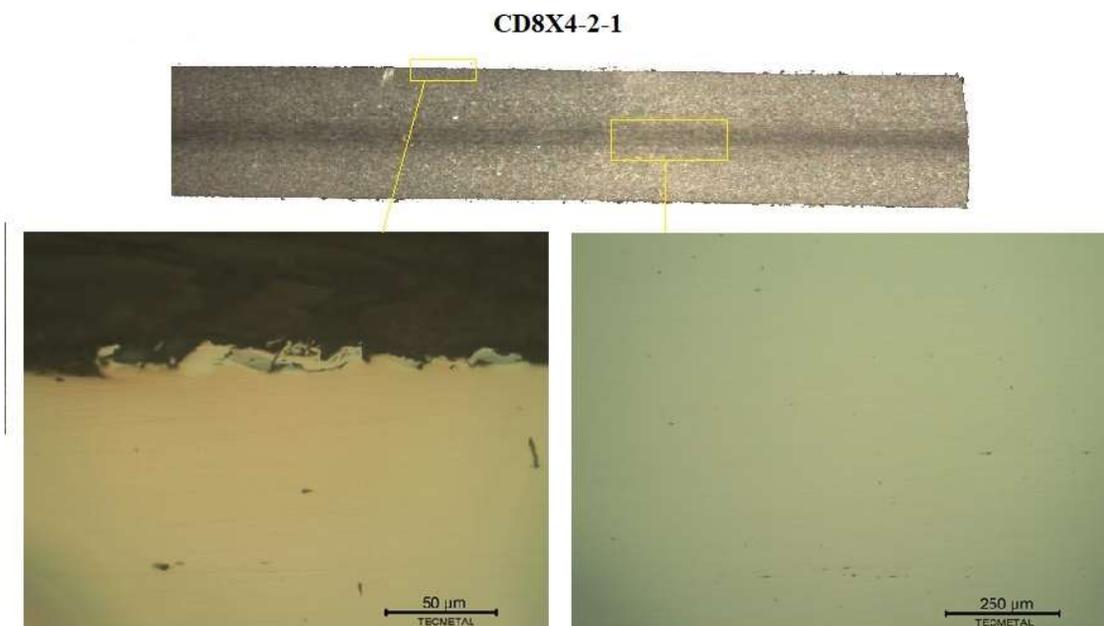


Figura 85: Seção longitudinal amostra lote 607865-1 CD8x4-2-1

A análise da seção transversal por MEV evidencia microestrutura perlítica deformada, que de acordo com a seção 2.4.2 é proveniente do processo de fabricação do arame. A análise por EDS pode ser analisada na Figura 88 onde se observa entre outros elementos, silício, enxofre e manganês.

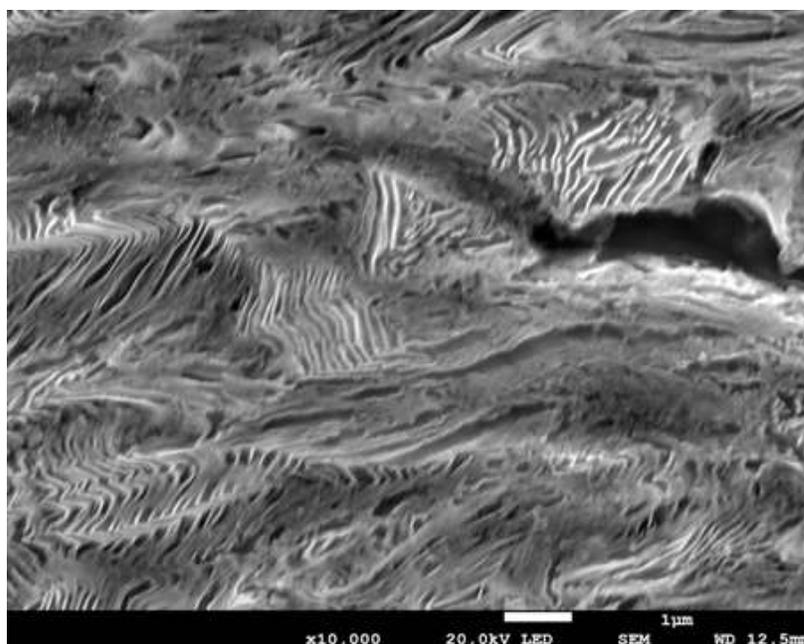


Figura 86: Aspecto MEV amostra CD8x4-2-1 região central

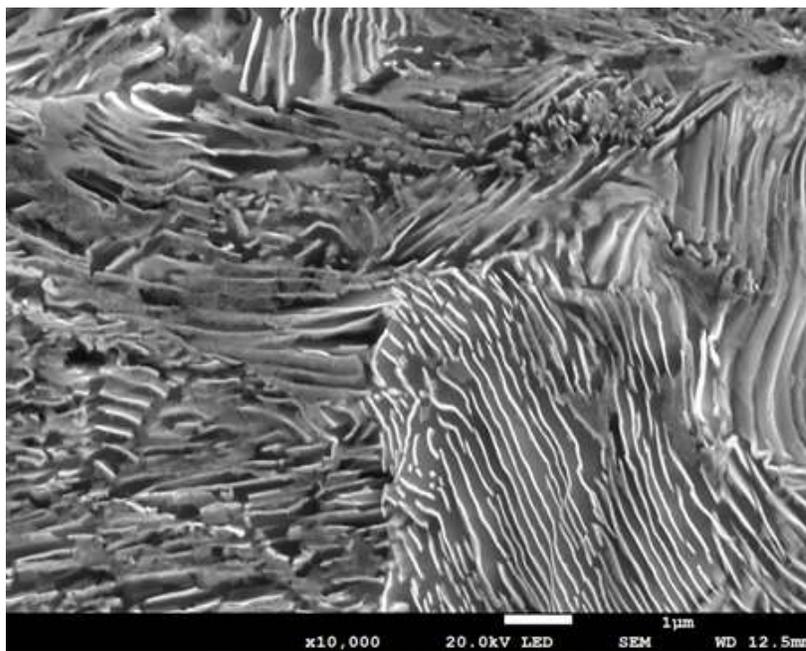


Figura 87: Aspecto MEV amostra CD8x4-2-1 região T/4

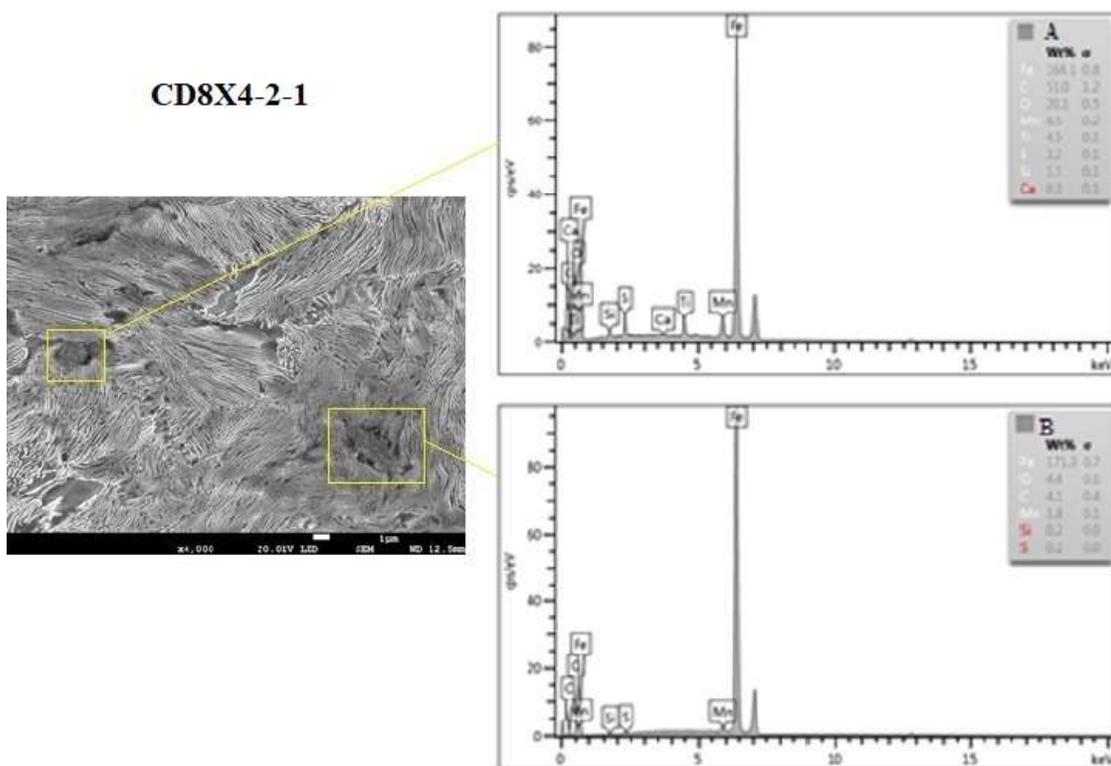


Figura 88: Aspecto MEV/EDS amostra CD8x4-2-1 região transversal centro

4.5.7 Análises Lote 607867-1

Foi escolhido de forma aleatória a amostra CD8x4-3-1, visto que esse lote não falhou durante o teste de corrosão.

Consegue-se verificar na Figura 89 com as análises de microdureza que a amostra apresenta valores mais elevados na região central, mas a dureza esta distribuida mais uniforme em toda seção transversal. A análise de microdureza apresentada na Figura 90 mantém o comportamento de uma dureza distribuida mais uniformemente na seção da amostra e não se observa deformação plástica no centro da amostra.

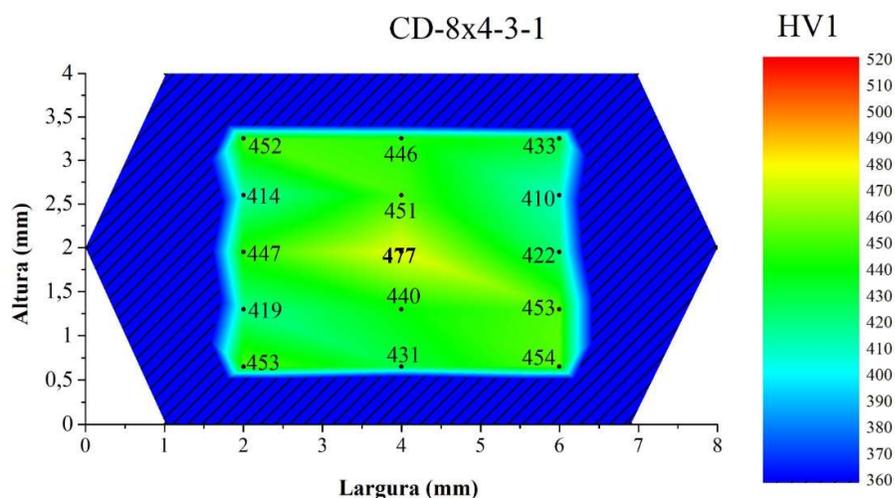


Figura 89: Mapa de cores microdureza amostra CD8x4-3-1

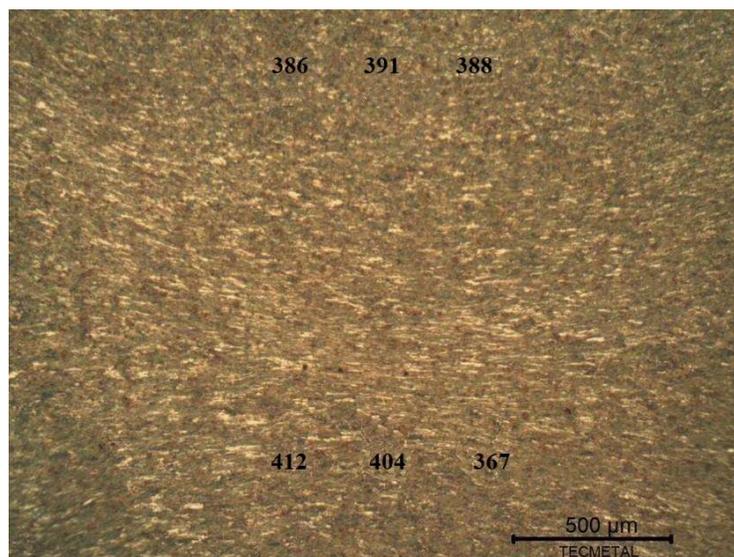


Figura 90: Medias microdureza Vickers carga 0.05Kg amostra CD8x4-3-1

Pode-se observar na Figura 91 a análise metalográfica não apresentou um alto índice de deformação em X (*Shear Band*) na seção transversal do arame conforme citado por KAZEMINEZHAD (2013). Na análise metalográfica a amostra CD8x4-3-1 não foram encontradas alterações microestruturais como, por exemplo, microestrutura martensítica e deformação excessiva conforme visto em outras amostras durante este estudo.

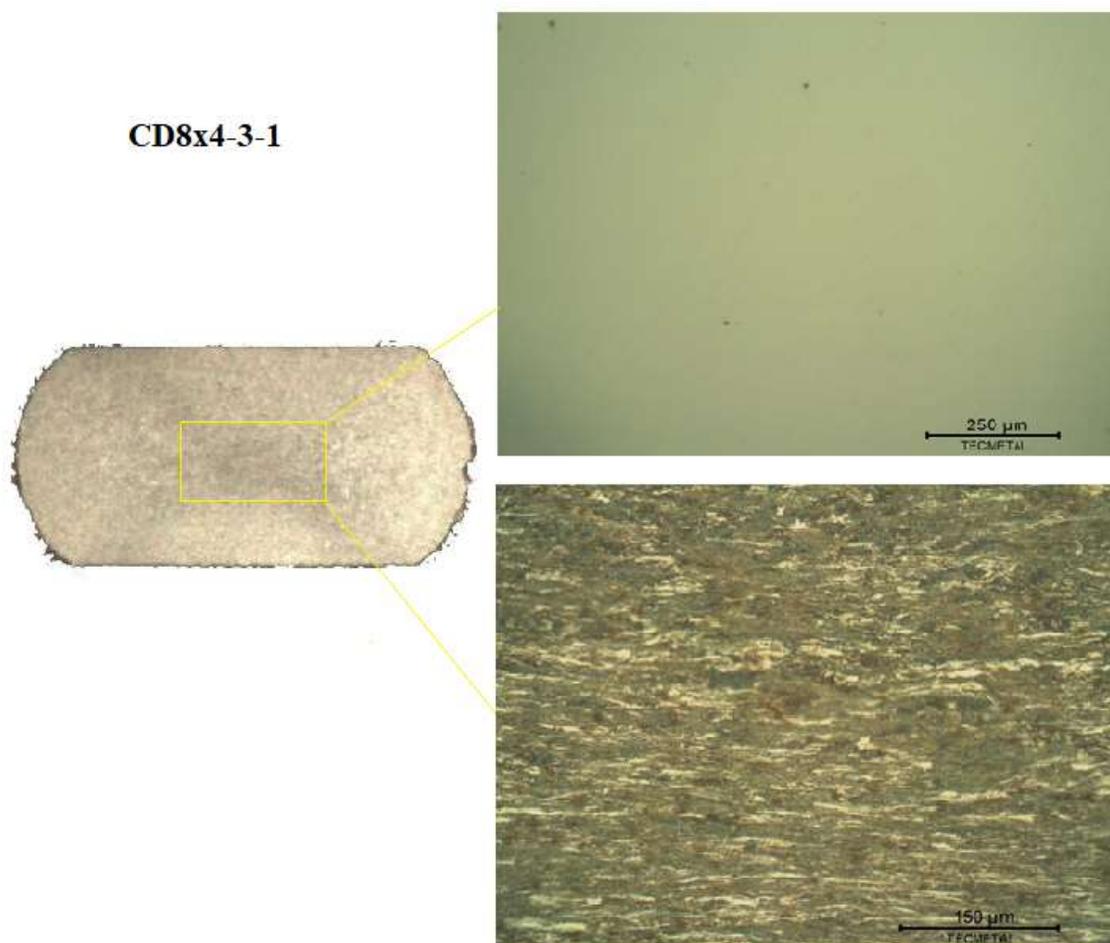


Figura 91: Seção transversal amostra CD8x4-3-1

Na análise por MEV/ EDS fica evidente a formação de inclusões principalmente por manganês, e como não temos a combinação de elevada dureza e deformação plástica na região de maior incidência de inclusões, que neste caso é a região central, podemos dizer que este pode ser um diferencial que levou a aprovação no teste de corrosão quando comparado com amostras que falharam.

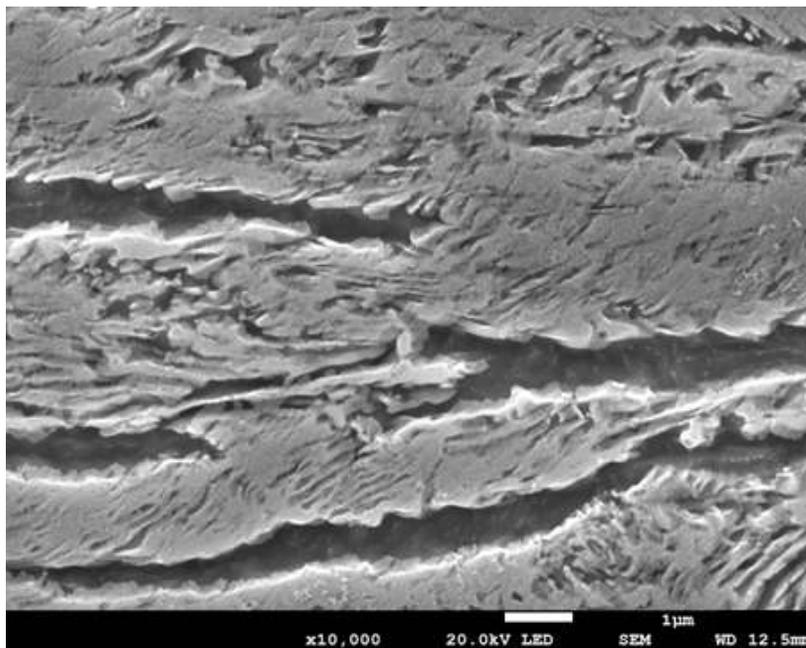


Figura 92: Aspecto MEV amostra lote 607867-1 CD8x4-3-1 região central

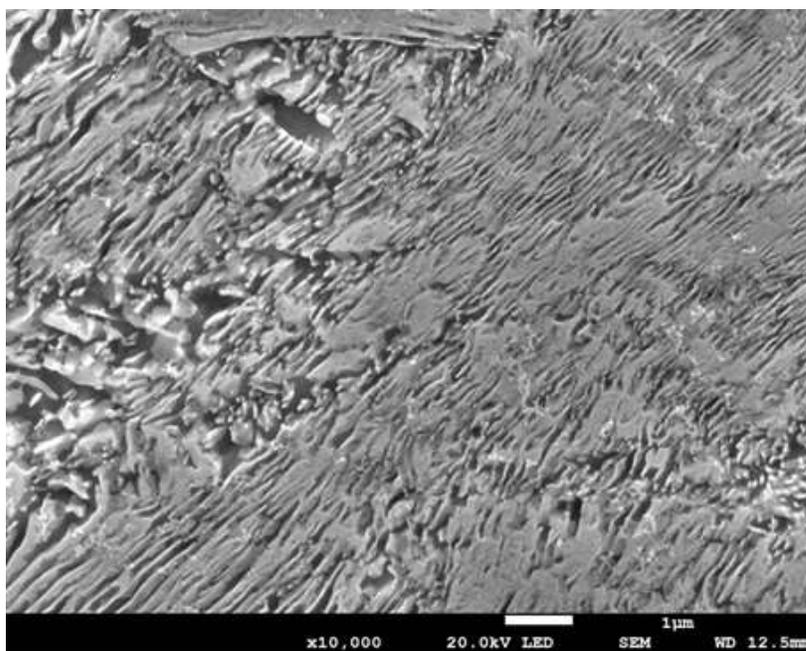


Figura 93: Aspecto MEV amostra lote 607867-1 CD8x4-3-1 região T/4

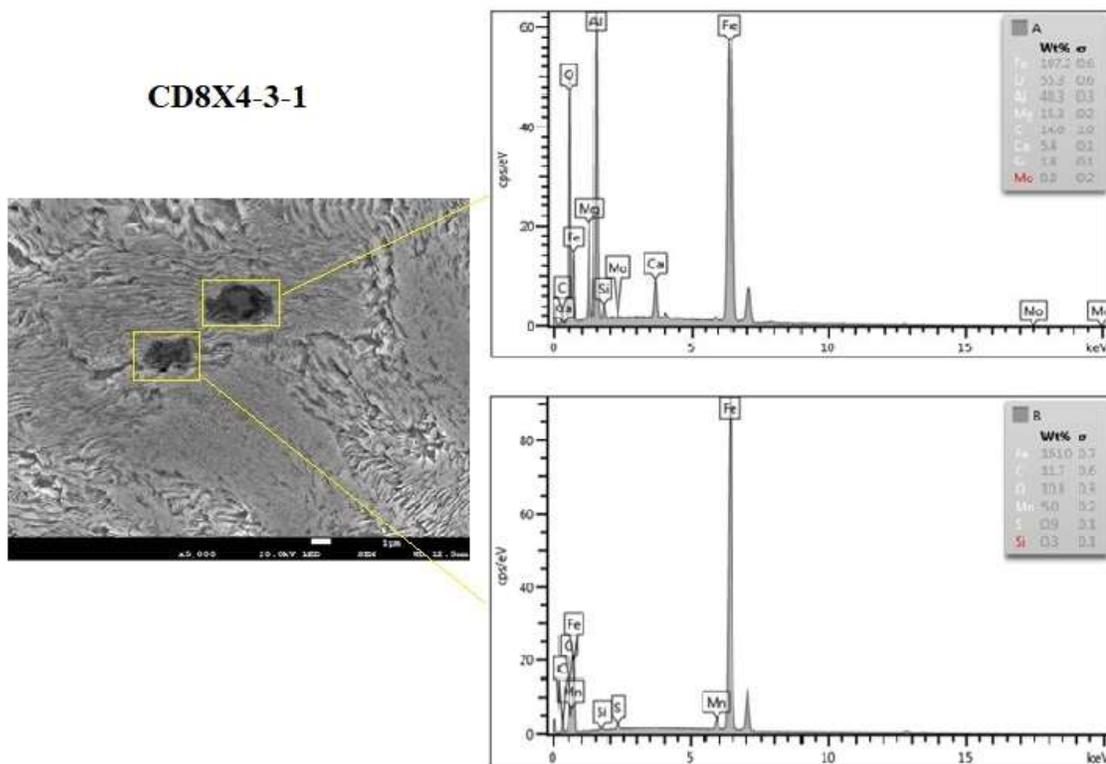
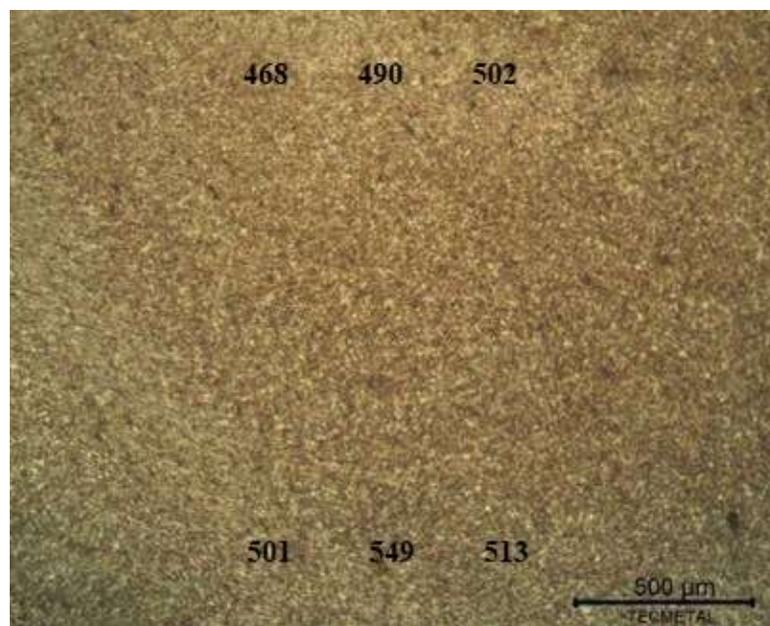
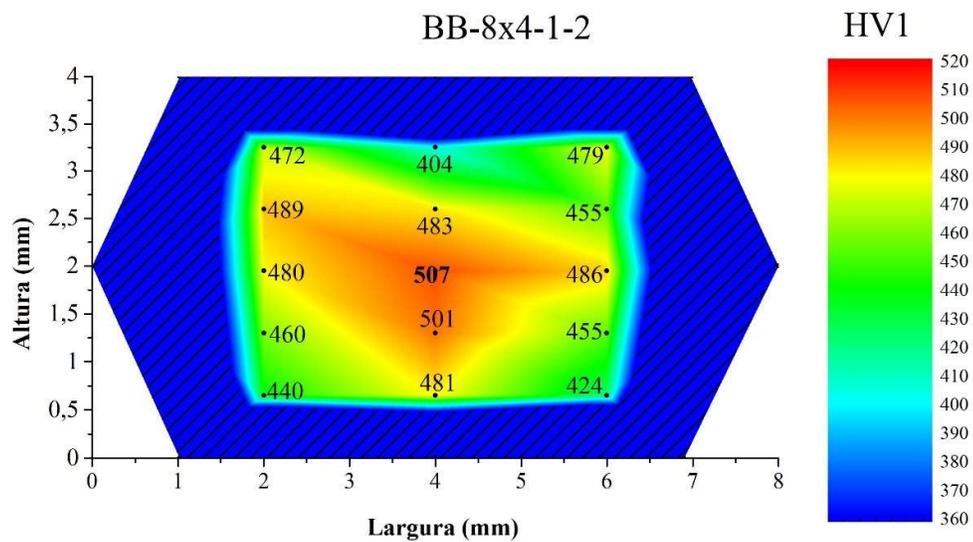


Figura 94: Aspecto MEV/EDS amostra 1 CD8x4-3-1 região transversal centro

4.5.8 Análises Lote 963301

Conforme já informado nesse trabalho, as amostras do lote 963301 testadas foram aprovadas no teste de corrosão, logo se escolheu de forma aleatória a amostra BB8x4-1-2, para realização das análises.

A análise de microdureza pode-se ser verificada na Figura 95, onde se observa de valores mais elevados na região central, podendo se confirmar quando se verifica a Figura 96 com os valores de *Vickers* 0.05kg.



Pode-se observar na Figura 97 a análise metalográfica uma banda de deformação não muito forte, não evidenciou-se inclusões alongadas proveniente do processo de fabricação do arame, um dos fatores principais que levam a falha no teste de corrosão.

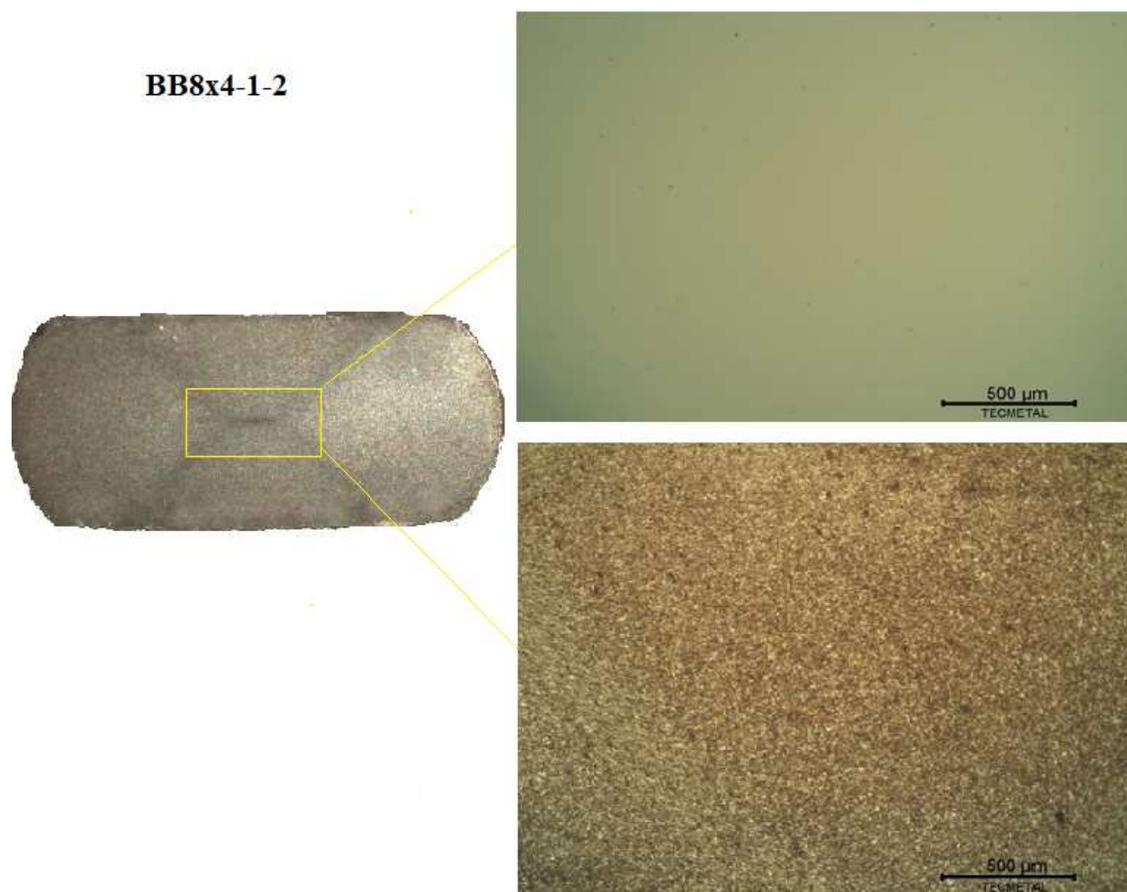


Figura 97: Seção transversal amostra lote 963301 BB8x4-1-2

Consegue-se observar na análise por MEV a microestrutura perlítica deformada na região central do arame e também em T/4, deformação que deixa evidente que o arame passou por um processo de fabricação com deformação à frio conforme descrito por TAGASHIRA (2000).

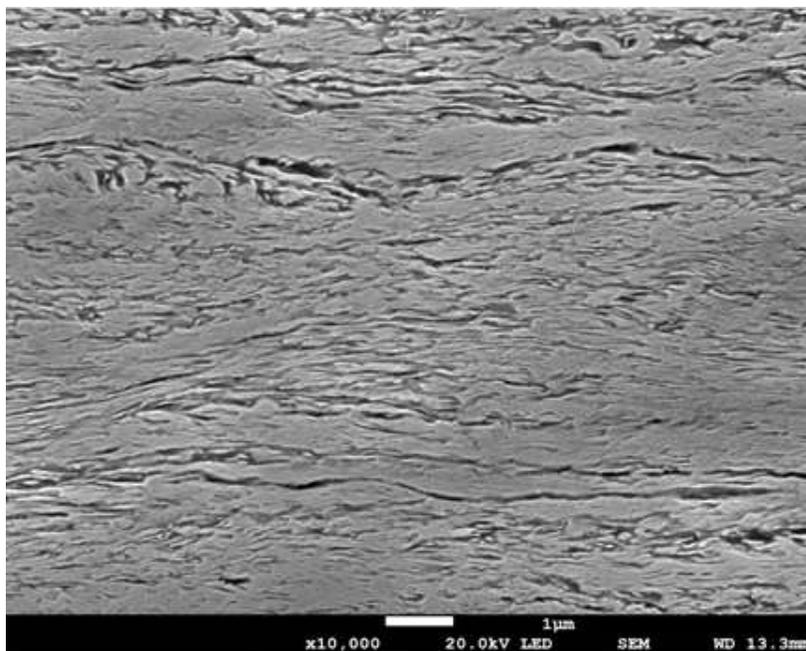


Figura 98: Aspecto MEV amostra lote 963301 BB8x4-1-2 região central

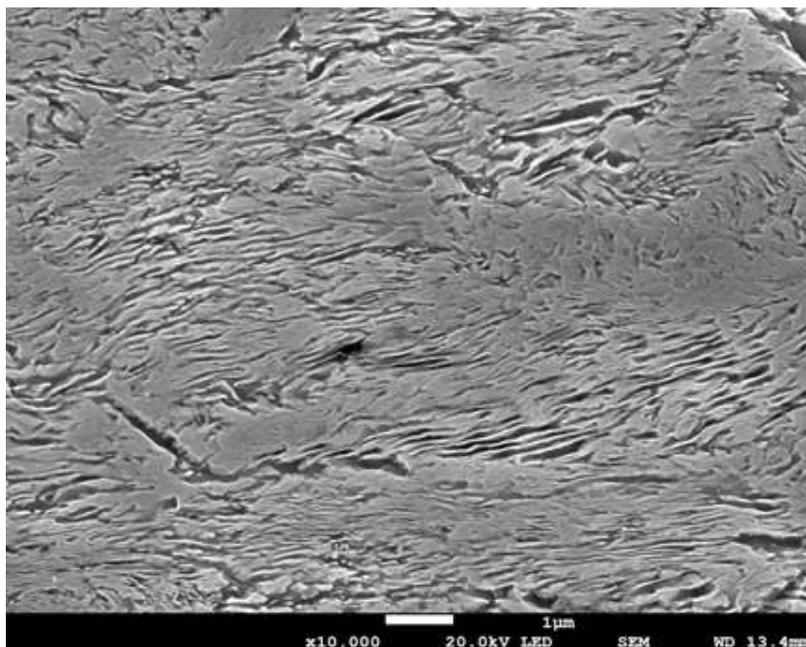


Figura 99: Aspecto MEV amostra lote 963301 BB8x4-1-2 região T/4

4.6 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS

Com base nos resultados das análises realizadas pode-se realizar uma comparação dos resultados afim de traçar um caminho para escolha do material a ser utilizado nas aramaduras de tração do duto flexível.

Apresenta-se na Tabela 8 um comparativo dos resultados das análises realizadas neste trabalho. Pode-se observar que os valores de microdureza são mais elevados para as amostras com perfil 8x4mm, estes valores podem estar relacionados a um maior grau de deformação durante a fabricação do arame, e os valores máximos de dureza estão situados na região central do arame. Pode-se verificar o comparativo das análises metalográficas realizadas nas amostras. onde nota-se que na maioria dos casos de falha, teve-se evidência de bandas de deformação plástica no centro do arame, chamado por KAZEMINEZHAD (2013) de deformação em X ou *shear band*, comum de acontecer durante o processo de fabricação de arames de perfil chato.

Observa-se na tabela 8 uma análise detalhada de inclusões conforme citada no (ITEM 3.4.4) deste trabalho, onde verifica-se que as amostras reprovadas no teste de corrosão apresentaram um maior teor de inclusões e em muito casos tendendo serem menos circulares, ou seja, inclusões mais alongadas na região central produto no trabalho mecânico prévio na produção do arame, pode-se citar como exemplo pode-se citar o lote 607865 onde todas as amostras trincaram durante o teste de corrosão e também é o lote com a maior quantidade de inclusões, com média 63 e área média de inclusões de 0.205%, assim como o lote 607867 com todas as amostras trincadas no teste, sua média de inclusões é de 64 e tem área média de 0.217%. Analisando as amostras aprovadas no teste, lotes 607867-1 e 963301 verifica-se que ambas apresentam uma quantidade de inclusões bem menores em comparação com as amostras que falharam e as inclusões tem tendência a serem mais circulares.

Tabela 8: Comparativo de Resultados

Amostras	Bandas de Deformação*	Trincas e Fratura			Inclusões ***			Teores (%)		Dureza máx		
	Intensidade	L	T	F	Teor %	Circ.	AL	P	S	HV1	HV0.05	Local ****
CD10x5-1-2	1	N	S	N	0.205	0.928	S	0.008	0.003	446	466	C
CD10x5-2-1	2	S	S	N	0.217	0.930	S	0.013	0.008	453	376	C
BB10x5-1-3	0	N	N	S	0.141	0.948	S	0.012	0.002	439	463	C
BB10x5-2-1	0	N	N	S	0.140	0.955	S	0.010	0.003	451	444	C
CD8x4-1-1	3	S	S	N	0.142	0.942	S	0.014	0.011	520	584	C
CD8x4-2-1	3	N	S	N	0.146	0.949	S	0.013	0.007	471	491	C
CD8x4-3-1	1	N	N	N	0.059	0.973	N	0.012	0.008	477	412	C
BB8x4-1-2	1	N	N	N	0.054	0.98	N	0.013	0.004	507	549	C

* 0 = Não observado / 1 = Leve / 2 = Médio / 3 = Intenso

** L = Longitudinal / T = Transversal / F = Fratura (S= Sim; N = Não)

*** AL = Alinhadas (S= Sim; N = Não)

*** C = Centro / B = Borda

Com baixos níveis de bandas de deformação porém com teor de inclusões de 1/3 do valor que provoca falha, não sendo elas de maneiras alinhadas e com certa circularidade, por mais que tenha-se uma dureza elevada não se observa presença de falhas, por isso conclui-se que há um efeito significativo do teor de inclusões e sua morfologia no centro da amostra, onde fatores secundários como dureza e presença de bandas de deformação, são fatores convidativos a presença de falhas, mas não tanto quanto a presença de inclusões.

Os lotes aprovados no teste apresentaram elevados teores de dureza mas não inclusões significativas, que neste caso servem de aprisionamento de hidrogênio como descreveu TORRES (2011) em seu trabalho. Levando-se em consideração que para a falha por corrosão sob tensão existe a necessidade de efeitos mecânicos, conforme JONES (2003) citou em seu trabalho, neste caso as deformações do processo de fabricação do arame, vinculado as susceptibilidade do material, que durante o acúmulo de hidrogênio pode levar a deformação da rede cristalina, em um ponto na qual a ductilidade e capacidade de carga do aço é reduzida e aumenta o risco de fratura frágil, conforme escreveu HAAHR (2016). Pode-se dizer que a

combinação destes fatores levam ao trincamento pelo hidrogênio durante o teste de corrosão, representado no esquemático da Figura 100.

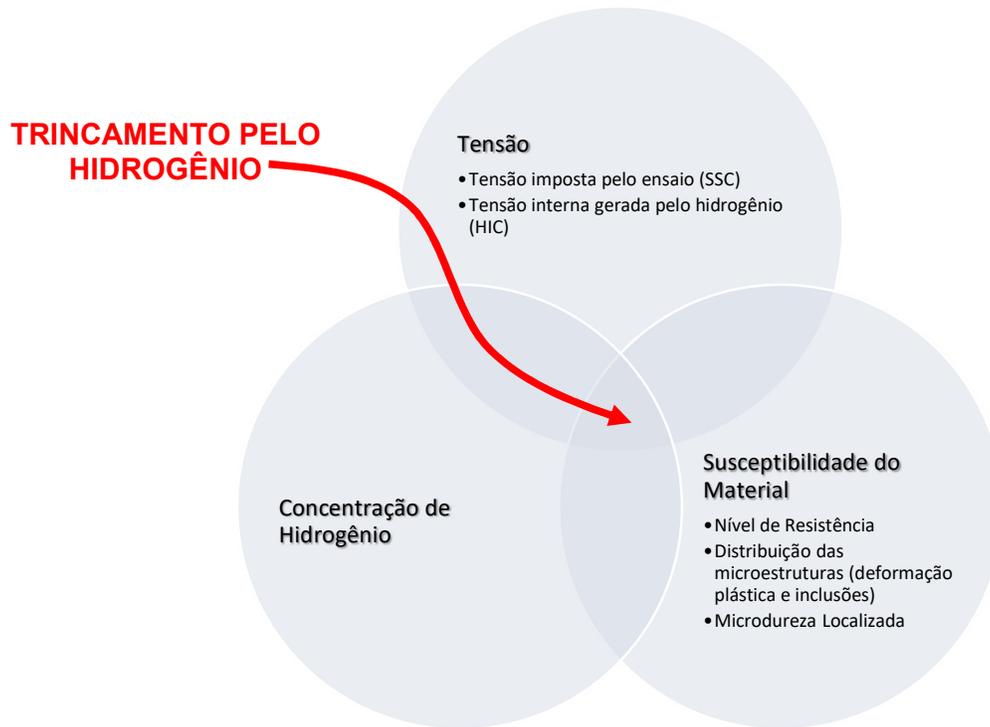


Figura 100: Esquemático trincamento pelo Hidrogênio.

5 CONCLUSÕES

A metodologia de análise desenvolvida neste trabalho garante uma análise detalhada de todas as principais características que influenciam o comportamento do material durante o teste de corrosão, visto que foram analisados aspectos macroscópicos e microscópicos, microestrutura, composição química, teor e composição de inclusões, microdureza, análise por MEV, conseguindo detalhar de tal forma as características de cada material testado a ponto de conseguir evidenciar uma tendência para aprovação e reprovação no teste de corrosão.

Logo com base nas análises realizadas neste estudo conclui-se que:

A região de maior deformação plástica dos arames da camada de tração é a região central, onde se observa as bandas de laminação, conforme o estudo de Kazeminezhad (2013) e bandas de laminação mais intensas podem ser um fator convidativo para falha.

Os valores mais elevados de microdureza são encontrados na região central do arame onde se tem maior deformação plástica, estes valores elevados de dureza quando combinados com outros fatores como inclusões não metálicas alongadas levam o material a falhar.

A incidência de inclusões não metálicas na microestrutura e sua morfologia alongada estão diretamente ligada as falhas conforme foi verificado nas análises comparativas dos resultados.

As análises por MEV confirmam perlita deformada, corroborando com o estudo de TAGASHIRA (2000), com isso pode-se concluir que as inclusões alongadas estão diretamente ligadas a deformação do material durante o próximo de conformação a frio.

6 SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS

Com base nos estudos são feitas as seguintes propostas para trabalhos futuros:

Limitar elementos químicos como enxofre e manganês afim de reduzir a formação de inclusões não metálicas na microestrutura do arame, realizar ensaios de corrosão e comparar com os arames atuais.

Estudo de rota de fabricação do arame de perfil chato com controle de grau de redução do fio máquina até o perfil final após laminação, visto que foi verificado um alto grau de deformação plástica da microestrutura, pode estar diretamente ligado ao processo de fabricação do arame sem controle de deformação e do grau de redução.

Análise do grau de deformação no centro do arame utilizando o software DEFORM seria um estudo importante.

Análise de tensões residuais oriundas do processo de fabricação e relacionar com o resultado dos testes de corrosão, pois durante a fabricação dos arames não é realizado tratamento térmico de alívio de tensões, logo esses podem chegar ao cliente final com uma tensão residual do processo de fabricação considerável influenciando na performance do arame para teste.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API 17J / ISO 13628 -2, 2008, Specification for Unbonded Flexible Pipe, 3 ed., Washington, American Petroleum Institute.

API 17B, 2002, Recommended Practice for Flexible Pipe, 3 ed, Washington, American Petroleum Institute.

ASM HANDBOOK, CORROSION - Vol 13: p1155, 1992

ASTM DS67A, 2002, Handbook of Comparative World Steel Standards, 2 ed. Jhon E. Bringas Editor.

API gravity “[BELTRÃO R.L.C., SOMBRA C.L., LAGE A.C.V.M. et al.. "Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil". Offshore Technology Conference - OTC, 19880. Houston, Texas, USA, 4-7 May 2009.](https://www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/apigravity/#:~:text=API%20gravity%20is%20a%20commonly,organization%20hat%20created%20this%20measure.&text=A%20crude%20oil%20will%20typically,ligter%20(lower%20density)%20crude.” Acesso em 20/07/2020.</p>
</div>
<div data-bbox=)

BOHNART, Edward R. “Welding: principles and practices”. 5ª ed. New York: McGraw-Hill Education, 2017

BHATTACHARYYA, S., VESSELY, E. J. and HILL, V. L. ‘Determination of hydrogen permeability in uncoated and coated superalloys interim report’. DOE/NASA/0006-1, NASA CR-165209, 1981.

Brazil Sour Service and ISO Workshop 2010. Sour Service Corrosion, Testing and ISO 15156. Dr Chris Fowler FIMMM Global Director Corrosion EXOVA President NACE International

CALLISTER, William D. ; RETHWISCH, David G. “Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução”. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

COELHO, P. P. D. S. “Estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão em atmosfera de H₂S das aramaduras de tração de dutos flexíveis”. 2011.

DNVGL – DNV-OS-F201, 2010, Dynamic Risers. DNVGL.

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.

GAMA, DANIEL. P.R. “Avaliação do ciclo térmico no revenido de arames de aço ao carbono soldados a topo por resistência elétrica”. Trabalho Conclusão de Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, 2015.

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

INFOMET. Aços & Ligas | Aços e Ferros Fundidos | Aços-carbono e Aços-liga – 02 – Inclusões não-metálicas. <https://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=5>. Acesso em: 21/05/2019.

JONES, R. H., “Stress-Corrosion Cracking”. ASM Handbook, Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, p346-366, 2003

JONES, D. “Principles and Prevention of corrosion”. 2nd. Ed.: Pearson, 1996.

J. KITTEL, F. ROPITAL, AND J. PELLIER, “Effect of Membrane Thickness on Hydrogen Permeation in Steels During Wet Hydrogen Sulfi de Exposure”. Nace International Corrosion-October 2008.

KWIETNIEWSKI, C.E.F., KISS F.J. Metalografia e Tratamento Térmico de aços e Ferros Fundidos. Porto Alegre: UFRGS, 2010.

MORAIS, JOSÉ MAURO DE. “Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore” Brasília, 2013, ipca.

LOPEZ, H.F., RAGHUNATH, R., ALBARRAN, J. L. and MARTINEZ, L., "Microstructural Aspects of Sulfide Stress Cracking in an API X-80 Pipeline Steel". Metallurgical and Materials Transactions, Volume 27A, p3601-3611. 1996.

LABMAT, LCMAI, Preparação de Amostras para análise microestrutural, UFSC.

MEXIMIEUX, S. F., VIRIAT, C. B., MOLLON, X. P. \United States Patent No US 9.249.486 B2 - Pro_led Steel Wire with high mechanical characteristics resistant to hydrogen embrittlement". 2016.

NACE TM0177, 2016, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.

NACE TM0316, 2016, Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications.

NACE MR0175/ISO 15156, 2015, Petroleum, petrochemical, and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production.

OFFSHORE STANDARD DNV - OS - F201. \Dynamic Risers", Det Norske Veritas, , n. October, 2010.

RADKEYVYCH, O. I., POKHMURS'KYI, V. I. "Influence of Hydrogen Sulfide on Serviceability of Materials of Gas Field Equipment". Materials Science, Vol. 37, No. 2, 2001.

PEREIRA, A. L. "Caracterização da Resistência à Trinca Induzida pelo Hidrogênio de um Aço SAE 1065 da Armadura de Tração de um Riser Flexível". Trabalho de Diplomação, Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017

PLENTZ, R. S. Otimização do Processo de Resfriamento do aço mola SAE 9254 durante a laminação. Dissertação de Mestrado, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

POLOPONSKY, I. B. Aspectos Metalúrgicos e de Resistência à Corrosão de Juntas Soldadas com Processo de Soldagem de Topo por Resistência. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2013.

ROSADO, D. B. Comparação do Efeito da Fragilização por Hidrogênio em Aços com Resistência à Tração Acima de 1000MPa. Dissertação de Mestrado, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SEABRA, A. ALOISE, A Promissora Província Petrolífera Do Pré-Sal. Artigo, Revista de Direito GV, São Paulo Janeiro-Junho 2011.

SILVA, André Luiz C. ; MEI, Paulo R. “Aços e Ligas Especiais”. 3ª ed. SP, Brasil: Eletrometal S.A Metais Especiais, 2010.

TEIXEIRA, T. S. Pré-sal. Disponível em: <<http://tallisson2011.blogspot.com/2011/05/pre-sal.html>>. Acesso em: 16 Jun 2018.

M. KAZEMINEZHAD AND, A. KARIMI TAHERI - The prediction of macroscopic shear bands in flat rolled wire using the finite and slab element method - Materials Letters 60 (2006) pp. 3265–3268

S. TAGASHIRA, K. SAKAI, T. FURUHARA and, T. MAKI – “Deformation Microstructure and Tensile Strength of Cold Rolled Pearlitic Steel Sheets”- ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 11, pp. 1149–1155

A.C.R. Duarte, R.S. Mendes, M. Fontana, F.R.F. da Silva, G.G.P. de Castro e J.F.C. Lins – “Microstructural Evolution of a Pearlitic Steel Subjected to Thermomechanical Processing” - Materials Research 2018; 21(2): e20161065 - DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1065>

OHAERI, E., EDUOK, U., SZPUNAR, J. “Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review”, International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 31, pp. 14584-14617, 2018.

SANTOS, G. A. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos a base de Ni e NiCo (liga eletrodepositada) para detecção de processos de fragilização por hidrogênio. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2011.

TORRES, L. F. L. Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido. Tese de Doutorado, Tese D. Sc.no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, 2011.

KROM, A.H. e BAKKER, A., "Hydrogen trapping models in steel", Metallurgical and materials transactions B, v. 31, n. 6, pp. 1475-1482, 2000.

OMEGA. "<https://www.omega.co.uk/literature/transactions/volume3/strain.html>"
Acessado em 03/02/2021

ZEEMANN, A. e ZEEMANN, G. Análise Metalúrgica de Falha, ABRISCO, N°2ET2-4, 2020

WAEZHOLZ, 2020, Material Fornecido pela Empresa C.D Waelzholz.