

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE  
MATERIAIS

HEITOR HATWIG

CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO EM ARAMES DE AÇO SAE 1070 EMPREGADOS NA  
ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS: EFEITO DE DEFEITOS SUPERFICIAIS INDUZIDOS

PORTO ALEGRE

2023

HEITOR HATWIG

CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO EM ARAMES DE AÇO SAE 1070 EMPREGADOS NA  
ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS: EFEITO DE DEFEITOS SUPERFICIAIS INDUZIDOS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.  
Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Célia de Fraga Malfatti

PORTO ALEGRE

2023

HEITOR HATWIG

CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO EM ARAMES DE AÇO SAE 1070 EMPREGADOS NA  
ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS: EFEITO DE DEFEITOS SUPERFICIAIS INDUZIDOS

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela bancada examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Célia de Fraga Malfatti

---

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni – Coordenador PPGE3M

Aprovado em: 18/12/2023

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Joel da Silva Rodrigues

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvia Margonei Mesquita Tamborim

Prof. Dr. Tobias Eduardo Schmitzhaus

Prof. Dr. Victor Velho de Castro

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais Irvando e Cirlei, que nunca mediram esforços para fazer com que seus três filhos conseguissem estudar em universidades públicas e de excelência como a UFRGS.

Dedico aos meus avós, já falecidos, Afonso Guilherme Hatwig e Anita Carolina Hatwig, que sempre incentivaram seus filhos e netos a estudar e nunca ter medo de trabalhar.

Dedico para a minha companheira Janaína, que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis e que me apoiou a retomar o mestrado após cinco anos que eu já havia deixado a universidade.

Dedico aos amigos, familiares e a todos que me deram força para a conclusão do mestrado.

## AGRADECIMENTOS

A professora Célia de Fraga Malfatti do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) pela orientação, acolhimento e paciência, que diante da minha situação momentânea, aceitou o desafio de me orientar. Isso pois, além de eu não ter dedicação exclusiva à dissertação, não havia ideia definida de trabalho e muito menos material para testar.

Ao pesquisador do LAPEC, Roberto Moreira Schroeder pela inestimável ajuda e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho. Sempre respondendo prontamente os e-mails com dicas, dúvidas, correções e sugestões, agregando um enorme conhecimento e fazendo com que o trabalho fosse sendo moldado da forma mais adequada possível.

Ao pesquisador do LAPEC, Victor Velho Castro por todo auxílio, principalmente na composição dos artigos acadêmicos.

A direção da Sourtec por permitir usar a estrutura e os insumos da empresa.

Aos vários colegas da Sourtec que de alguma forma me auxiliaram para que este trabalho pudesse ser realizado.

## RESUMO

Os dutos flexíveis *unbonded* (camadas não aderentes) podem ser caracterizados como uma estrutura tubular de multicamadas de materiais metálicos e não metálicos, cada qual desempenhando uma função específica para garantir seu desempenho e sua integridade estrutural. Sua função é fazer a conexão entre o poço no fundo do mar à plataforma. Portanto, estão sujeitos a esforços mecânicos somados à ambientes corrosivos. Nesse sentido, é essencial o conhecimento dos limites suportados pelos materiais que estão sendo utilizados para a confecção dos dutos flexíveis. Com as reservas de petróleo e gás diminuindo, juntamente com o elevado consumo de combustíveis fósseis no mundo, a indústria de petróleo e gás necessita transitar para ambientes de extração cada vez mais agressivos, ricos em sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e cloretos somados a níveis elevados de pressão. Com isso, novos requisitos de projeto exigem materiais de maior resistência mecânica que, em geral, particularmente os metálicos, são mais suscetíveis ao fenômeno da Corrosão sob Tensão por Sulfeto, nos ambientes acima citados, comparados aos materiais de menor resistência mecânica. Portanto, é importante a seleção de materiais resistentes à corrosão associada e a esforços mecânicos, visando minimizar os riscos de falhas catastróficas. Defeitos superficiais podem surgir durante etapas de produção do arame, durante a confecção do duto, bem como, durante a instalação e operação. Neste trabalho, foi realizada a usinagem de entalhes que simulam defeitos na superfície de arames que compõem a armadura de tração do duto, na intenção de estudar os possíveis danos causados ao material em questão, por estes entalhes (com valores de 1,5 e 2,0 medidos pela variável  $K_t$  – “fator de concentração de tensões”). Foram realizados testes de flexão à quatro pontos, tendo como base as diretrizes da norma NACE TM0316-2016, em três diferentes concentrações de misturas gasosas para cada  $K_t$  (220, 700 e 1100 ppm - “partes por milhão” de  $H_2S$  com balanço de  $CO_2$ ). Os resultados mostraram que as amostras não romperam apenas para a concentração gasosa de 220 ppm  $H_2S/CO_2$ , em ambos os  $K_t$ 's. Porém, apenas o  $K_t$  de 1,5 mostrou resultado isento de falha, pois o  $K_t$  de 2,0 acabou apresentando fissuras no sentido longitudinal dos arames, surgindo a partir do entalhe usinado. Com isso, é possível dizer que foi encontrada uma condição limite, entre as variáveis impostas (2  $K_t$ 's e 3 misturas gasosas de  $H_2S/CO_2$ ), que não levou a armadura de tração à ruptura nas condições estudadas nesse trabalho.

Palavras - chave: Corrosão; Dutos flexíveis; Defeitos superficiais; NACE;  $H_2S$ .

## ABSTRACT

The flexible pipes with non-adherent layers (unbonded) can be characterized as a multi-layer tubular structure of metallic and non-metallic materials, each one performing a specific function to guarantee its performance and its structural integrity. Its function is to make the connection between the well at the bottom of the sea and the platform. Therefore, they are subject to mechanical efforts added to corrosive environments. In this sense, it is essential to know the limits supported by the materials that are being used for the manufacture of flexible pipes. With oil and gas reserves decreasing, along with the high consumption of fossil fuels in the world, the oil and gas industry needs to transition to increasingly aggressive extraction environments, rich in hydrogen sulfide, carbon dioxide and chlorides added to high levels of pressure. With this, new design requirements require materials with greater mechanical resistance which, in general, particularly metallic ones, are more susceptible to the phenomenon of Sulfide Stress Corrosion, in the environments mentioned above, compared to materials with lower mechanical resistance. Therefore, it is important to select materials that are resistant to associated corrosion and mechanical stress, aiming to minimize the risks of catastrophic failures. Surface defects can arise during wire production stages, during pipeline construction, as well as during installation and operation. In this work, the machining of notches that simulate defects on the surface of the wires that make up the traction reinforcement of the pipeline was carried out, with the intention of studying the possible damage caused to the material in question by these notches (with values of 1.5 and 2.0 measured by the variable  $K_t$  – “stress concentration factor”). Four-point bending tests were performed, based on the guidelines of the NACE TM0316-2016 standard, in three different concentrations of gaseous mixtures for each  $K_t$  (220, 700 and 1100 ppm - “parts per million” of  $H_2S$  with  $CO_2$  balance). The results showed that the samples did not break only for the gaseous concentration of 220 ppm  $H_2S/CO_2$ , in both  $K_t$ 's. However, only the  $K_t$  of 1.5 showed a failure-free result, as the  $K_t$  of 2.0 ended up showing cracks in the longitudinal direction of the wires, arising from the machined notch. With this, it is possible to say that a limit condition was found, among the imposed variables (2  $K_t$ 's and 3 gaseous mixtures of  $H_2S/CO_2$ ), which did not lead the tensile armor to rupture under the conditions studied in this work.

Keywords: Corrosion, Flexible ducts; Superficial defects; NACE;  $H_2S$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Plataforma elevatória P-I.....	20
Figura 2 - Anos importantes da produção <i>offshore</i> no Brasil.....	21
Figura 3 - Ranking dos maiores produtores de petróleo do mundo em 2021. A atualização foi em junho de 2022.....	22
Figura 4 - À esquerda, exemplo de tubo de camadas aderentes. À direita, exemplo de tubo de camadas não aderentes.....	24
Figura 5 - Classificação dos dutos flexíveis.....	24
Figura 6 - Exemplo de sistema de produção no mar, indicando a disposição dos <i>Risers</i> , <i>Flowlines</i> e <i>Jumpers</i> .....	25
Figura 7 – Duto flexível <i>unbonded</i> .....	26
Figura 8 - Exemplo da seção transversal do perfil estudado: 12 x 4 mm.....	29
Figura 9 – Montagem da armadura de tração na fábrica. ....	30
Figura 10 - Exemplo de disposição dos tramos. ....	31
Figura 11 - Exemplo de um conector com um enrijecedor de curvatura. ....	32
Figura 12 - Corte transversal de um conector “end fitting” mostrando seus componentes...32	
Figura 13 - Esquema para mostrar a região que compreende o espaço anular. Em destaque, a indicação da armadura de tração externa, que é a camada estudada neste trabalho. ....	33
Figura 14 - Esquema para mostrar como ocorre a permeação de fluídos para o espaço anular. ....	34
Figura 15 - Esquema para mostrar como é feito o alívio de pressão do anular. ....	35
Figura 16 - Exemplos de falhas ocorridas nas três regiões metálicas que compõe um tubo <i>unbonded</i> para extração de petróleo. <b>(a)</b> – Carcaça; <b>(b)</b> – Armadura de Pressão, perfil Zeta; <b>(c)</b> – Armadura de tração.....	37
Figura 17 - Gráfico mostrando o percentual de falhas ou incidentes ocorridos em <i>risers</i> . Em vermelho, destaque para situações relacionadas a este trabalho.....	37
Figura 18 - <b>(a)</b> Exemplo de dano na capa externa. <b>(b)</b> Falha típica da capa externa devido ao aumento da pressão no anular.....	39
Figura 19 - Exemplos de corrosão em arames da camada de tração.....	40
Figura 20 - Exemplos de flambagem em arames da camada de tração.....	43
Figura 21 - Esquema das linhas de fluxo de tensão. ....	44
Figura 22 - Variáveis para o cálculo do $K_t$ . ....	44
Figura 23 - Variáveis envolvidas no fenômeno da fragilização por Hidrogênio.....	47
Figura 24 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CCC e CFC. ....	51
Figura 25 - Imagem ilustrando os diferentes sítios de aprisionamento de hidrogênio. Em destaque um concentrador de tensão superficial sujeito a uma carga externa.....	53
Figura 26 - Representação esquemática do mecanismo da decoesão através do enfraquecimento das ligações metálicas por (a) hidrogênio no reticulado (b) hidrogênio adsorvido na ponta da trinca e (c) hidrogênio na interface partícula-matriz. ....	56
Figura 27 - Representação do mecanismo de plasticidade localizada – HELP. Há coalescência de micro vazios com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio.....	57

Figura 28 - Representação da propagação de trinca pelo mecanismo AIDE. ....	58
Figura 29 - À esquerda, a solubilidade do H <sub>2</sub> S em solução aquosa de Acetato de Sódio (4 mol/Kg); À direita, esquema da modelagem do equilíbrio “Vapor – Líquido – Líquido” em soluções aquosas de Sulfeto de Hidrogênio e Acetato de Sódio ou Amônio. ....	62
Figura 30 - Solubilidade do H <sub>2</sub> S em soluções aquosas de Acetato de Sódio e de Amônio a 40 °C.....	63
Figura 31 - Susceptibilidade ao HSC do aço de baixa liga C – Cr – Mo para corrente de permeação de hidrogênio com carregamento catódico em solução purgada com nitrogênio comparada com solução purgada com H <sub>2</sub> S.....	64
Figura 32 - Especificação de equilíbrio de Sulfeto de Hidrogênio em meio aquoso em função do pH.....	67
Figura 33 - Comumente conhecido como “diagrama de manutenção de H <sub>2</sub> S” mostra as condições de serviço com H <sub>2</sub> S úmido comumente encontradas, e demonstra a forte relação entre o pH e a pressão parcial do H <sub>2</sub> S ao avaliar a susceptibilidade ao CSTS para aço-C ou baixa liga. A região 3 é mais severa que a região 2, que é mais severa que as regiões 1 e 0 respectivamente. As setas vermelhas indicam as concentrações de H <sub>2</sub> S utilizadas neste trabalho, evidenciando que todas estão na região considerada fora de serviço <i>sour</i> . As setas alaranjadas indicam a faixa de pH (valor mínimo e máximo medidos) das soluções de teste. ....	68
Figura 34 - Fluxo máximo de permeação de hidrogênio ( $J_{max}$ ). Valores indicados para várias condições de pressões parciais de H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> em água do mar sintética.....	69
Figura 35 - Efeito da temperatura na susceptibilidade ao CSTS. ....	70
Figura 36 - Fluxograma com a metodologia utilizada para a realização do trabalho. ....	71
Figura 37 - Amostras com entalhe usinado de $K_t = 2,0$ .....	72
Figura 38 - Amostras com entalhe usinado de $K_t = 1,5$ . ....	72
Figura 39 - Indicação das regiões onde foi traçado o perfil dos entalhes.....	76
Figura 40 - Esquema para encontrar o raio $r$ do entalhe.....	76
Figura 41 – Amostra flexionada no dispositivo, além do dimensional do mesmo. T = Tensão Trativa e C = Tensão Compressiva. O dispositivo foi projetado para amostras de 140 mm de comprimento e as dimensões estão dentro dos valores que a norma NACE TM0316-1016 item 3.1 sugere.....	78
Figura 42 – Disposição da bancada onde foram realizados os testes.....	79
Figura 43 – Lavador de gases.....	80
Figura 44 – Imagens do interior e do exterior da cuba de teste. <b>(a)</b> Lado externo da cuba; <b>(b)</b> Lado interno da cuba exibindo os dispositivos de flexionamento e as “amostras de sacrifício” utilizadas para que a relação volume/área de metal exposta seja de 30 ml/cm <sup>2</sup> (+-10 ml/cm <sup>2</sup> ); <b>(c)</b> Lado interno da tampa. Pelo tubo é a entrada de gás, onde em sua ponta vai um “fragmentador de bolhas” (chamado difusor) para ter uma melhor solubilidade do gás na solução; <b>(d)</b> Lado externo da tampa.....	81
Figura 45 – Imagens da cromatografia. <b>(a)</b> Curva para a análise das misturas gasosas de 220 e 700 ppm de H <sub>2</sub> S; <b>(b)</b> Curva para a análise da mistura gasosa de 1100 ppm de H <sub>2</sub> S; <b>(c)</b> Exemplo de um sinal obtido no cromatógrafo para a concentração de 700 ppm de H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> . No eixo vertical está a “voltagem” em (mV) e no eixo horizontal o “tempo” em (min). A área é calculada pelo programa do equipamento. ....	85

Figura 46 – Imagens das etapas iniciais do ensaio de tração. <b>(a)</b> Amostras com aproximadamente 250 mm; <b>(b)</b> Amostras já traçadas; <b>(c)</b> Esquema mostrando como foram realizados os traços. ....	86
Figura 47 – Imagens das etapas finais do ensaio de tração. <b>(a)</b> Amostra instalada no equipamento. Os pontos brancos indicados são as referências para que a máquina faça a leitura da deformação; <b>(b)</b> Amostra já fraturada; <b>(c)</b> Amostra fraturada já disposta na base magnética para a realização da medida do comprimento final.....	87
Figura 48 – <b>(a)</b> Imagem realizada em estereoscópio com aumento de 6,7x; <b>(b)</b> Imagem da face editada, na qual foi realizada a leitura da área pelo programa ImageJ. ....	87
Figura 49 – Imagens da usinagem dos entalhes. <b>(a)</b> Imagem da fresadora; <b>(b)</b> Detalhe para o entalhe usinado (no caso $K_t = 2$ ) e para a ferramenta utilizada no processo. ....	88
Figura 50 – Imagem com o strain gauge e o terminal colados nas amostras. ....	89
Figura 51 – Imagens do flexionamento das amostras. À esquerda, amostras prontas para serem colocadas no dispositivo e tensionadas. Ao fundo o ADS e ao lado os dispositivos de tensionamento; À direita, amostras logo após o tensionamento. ....	90
Figura 52 – Imagens das etapas de iniciação dos testes. <b>(a)</b> Reator utilizado para desaeração da solução de teste com argônio; <b>(b)</b> Oxigênio dissolvido.....	91
Figura 53 – Curva Tensão x Deformação. ....	94
Figura 54 – Imagem das amostras após o término do teste 1 (220 ppm H <sub>2</sub> S). É possível observar a deposição de um filme escuro de sulfeto na superfície das amostras. ....	98
Figura 55 – Imagem realizada no estereoscópio. É possível observar a linha mais escurecida no centro da amostra, é a região de maior encruamento do arame. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 6,7x. ....	99
Figura 56 – Região da “Borda”, ver <b>Figura 55</b> . Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita. As setas indicam a ferrita “livre” (pró-eutetóide). Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x. ....	99
Figura 57 – Região do “Centro”, ver <b>Figura 55</b> . Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita, apresentando pronunciado encruamento. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x. ....	99
Figura 58 – Imagem realizada no estereoscópio. É possível visualizar a “cruz de laminação”, onde a microestrutura está mais encruada. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 6,7x. ....	101
Figura 59 – Região “A”, ver <b>Figura 58</b> . Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x.....	101
Figura 60 – Região do “Centro”, ver <b>Figura 58</b> . Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita, apresentando pronunciado encruamento. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x. ....	101
Figura 61 – Região “B”, ver <b>Figura 58</b> . As setas indicam a ferrita “livre” (pró-eutetóide). Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x. ....	101
Figura 62 – Região da “Borda”, ver <b>Figura 58</b> . Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x. ....	101
Figura 63 – Seção longitudinal. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 15x.....	102
Figura 64 -Seção transversal. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 6,7x.....	102

Figura 65 - É possível observar que o valor de micro dureza no centro da amostra (à 2 mm da borda) é consideravelmente maior, do que na região das bordas, o que está de acordo com a microestrutura mais encruada observada nesta região. Ver <b>Figura 63</b> .....	104
Figura 66 - Valor de micro dureza no centro da amostra (à 2 e 6 mm da borda, linha vertical e linha horizontal, respectivamente) é realmente maior, o que está de acordo com a microestrutura encruada da região. Ver <b>Figura 64</b> .....	104
Figura 67 – Amostra 19. Indicação do local dos cortes.....	105
Figura 68 – “C1= corte 1” e “C2 = corte 2”. As setas indicam as faces analisadas.....	105
Figura 69 – Obtenção do raio. As setas indicam apenas as rebarbas provenientes da usinagem. Ampliação: 100x.....	106
Figura 70 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x. ....	106
Figura 71 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na <b>Linha 01: 427</b> . Já na <b>Linha 02 é: 446</b> . Diferença de <b>4,2%</b> . Ampliação: 100x.....	106
Figura 72 – Obtenção do raio. As setas indicam apenas as rebarbas provenientes da usinagem. Ampliação: 100x.....	106
Figura 73 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x. ....	106
Figura 74 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na <b>Linha 01: 405</b> . Já na <b>Linha 02 é: 416</b> . Diferença de <b>2,6%</b> . Ampliação: 100x.....	106
Figura 75 – Obtenção do raio. As setas indicam apenas as rebarbas provenientes da usinagem. Ampliação: 100x.....	107
Figura 76 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x. ....	107
Figura 77 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na <b>Linha 01: 430</b> . Já na <b>Linha 02 é: 447</b> . Diferença de <b>3,7%</b> . Ampliação: 100x.....	107
Figura 78 – Amostra 20. Indicação do local dos cortes.....	108
Figura 79 – “C1= corte 1” e “C2 = corte 2”. As setas indicam as faces analisadas.....	108
Figura 80 – Obtenção do raio. Ampliação: 100x. ....	108
Figura 81 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x. ....	108
Figura 82 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na <b>Linha 01: 361</b> . Já na <b>Linha 02 é: 366</b> . Diferença de <b>1,5%</b> . Ampliação: 100x.....	108
Figura 83 – Obtenção do raio. Ampliação: 100x. ....	109
Figura 84 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x. ....	109
Figura 85 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na <b>Linha 01: 376</b> . Já na <b>Linha 02 é: 380</b> . Diferença de <b>1,0%</b> . Ampliação: 100x.....	109
Figura 86 – Obtenção do raio. Ampliação: 100x. ....	109
Figura 87 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x. ....	109
Figura 88 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na <b>Linha 01: 352</b> . Já na <b>Linha 02 é: 348</b> . Diferença de <b>1,1%</b> . Ampliação: 100x.....	109
Figura 89 – Ampliação: 500x. ....	112
Figura 90 – <b>(a)</b> Ampliação: 100x; <b>(b)</b> Ampliação: 100x.....	112
Figura 91 – <b>(a)</b> Ampliação: 500x; <b>(b)</b> Ampliação: 500x.....	112
Figura 92 – Ampliação: 100x. ....	112
Figura 93 – Ampliação: 200x. ....	113
Figura 94 – <b>(a)</b> Ampliação: 100x; <b>(b)</b> Ampliação: 100x.....	113
Figura 95 – Ampliação: 100x. ....	113

Figura 96 – (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Detalhe dos entalhes. Ampliação: 6,7x.....	116
Figura 97 – Cortes transversais ao entalhe em 1/3 e 2/3 da largura da amostra.....	116
Figura 98 – (a), (b) Danos tipo $D1_L^{(+)}$ . Ampliação: 100x; (c), (e) Lado A e Lado B do corte em 2/3 L, respectivamente. Ampliação: 500x; (d), (f) Lado A e Lado B do corte em 2/3 L, respectivamente. Ataque químico: Nital 2%. Ampliação: 1000x. ....	117
Figura 99 – (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. Ampliação 6,7x. ....	119
Figura 100 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada a análise no MEV. Amostra 14. ....	120
Figura 101 - Análise Fractográfica realizada no MEV. (a) Região do provável início da fratura, ver <b>Figura 100d</b> ; (b) Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver <b>Figura 100c</b> . ....	120
Figura 102 – (a) Amostra preparada para a análise. Ampliação: 10x. (b) Região do entalhe. É observado dano tipo “ $D1_T$ ”. Ampliação: 200x; (c) Região do entalhe. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x; (d) Dano tipo: “ $D3$ ”. Ampliação: 100x. ....	121
Figura 103 – (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. A amostra 09 não apresentou uma ruptura completa e, devido a isso, não foi realizado MEV nesta amostra. Ampliação 6,7x. ....	122
Figura 104 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada o MEV. Amostra 07.....	123
Figura 105 - Análise Fractográfica realizada no MEV. (a) Região do provável início da fratura, ver <b>Figura 104d</b> ; (c) Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver <b>Figura 104c</b> . ....	124
Figura 106 – (a) Amostra preparada para a análise. Ampliação: 10x; (b) Região do entalhe. São observados danos tipo “ $D1_T$ ” e “ $D1_L$ ”. Ampliação: 100x; (c) Região A. É observado dano tipo “ $D4$ ”. Ampliação: 100x; (d) Detalhe do dano “ $D1_T$ ” que se encontra no entalhe. Ampliação 500x; (e) Extremidade do dano “ $D4$ ”. Ampliação: 500x. ....	125
Figura 107 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. Amostra 09; (a) As setas indicam a provável região de início da fratura. Ampliação: 6,7x; (b) Corte realizado. A face analisada está indicada pelas setas. Ampliação: 6,7x; (c), (d) Imagem panorâmica da lateral da amostra, formada por duas imagens com aumento de 6,7x. ....	126
Figura 108 – Amostra já embutida e preparada para a análise; (a) Imagem panorâmica, formada por 4 imagens com ampliação de 6,7x; (b) Imagem panorâmica, formada por 2 imagens com ampliação de 15x. ....	127
Figura 109 – (a) Região A, ver <b>Figura 108a</b> . É observado dano tipo “ $D3$ ”. Ampliação:100x; (b) Região B, ver <b>Figura 108b</b> . É observado dano tipo “ $D2$ ”. Ampliação:200x; (c), (d) Extremidade do dano “ $D2$ ” apresentada na Região B, sem ataque e com ataque químico, respectivamente. Ataque químico: Nital 2%. Ampliação: 500x. ....	128
Figura 110 – (a) Região C, ver <b>Figura 108a</b> . É observado dano tipo “ $D4$ ”. Ampliação:100x; (b), (c) Imagens com ataque químico. Ataque químico: Nital 2%. Ampliação: 100x e 500x,	

respectivamente; <b>(d)</b> Região D, ver <b>Figura 108b</b> . É observado dano tipo: “ <b>D2</b> ”. Ampliação: 100x. ....	129
Figura 111 - <b>(a)</b> Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; <b>(b), (c), (d)</b> Detalhe dos entalhes. Ampliação: 6,7x.....	130
Figura 112 - Cortes transversais ao entalhe em 1/3 e 2/3 da largura da amostra. ....	131
Figura 113 - <b>(a)</b> Corte em 1/3 L. Ampliação:100x <b>(b), (c)</b> e <b>(d)</b> Corte em 2/3 L. Dano tipo “ <b>D1<sub>L</sub></b> ”. Ampliação: 100x, 500x e 1000x respectivamente. Ataque químico: Nital 2%.....	131
Figura 114 - <b>(a)</b> Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; <b>(b), (c), (d)</b> Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. Ampliação 6,7x. ...	133
Figura 115 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada a análise no MEV. Amostra 16. ....	134
Figura 116 - <b>(a)</b> Região do provável início da fratura, ver <b>Figura 115d</b> ; <b>(b)</b> Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver <b>Figura 115c</b> . ....	134
Figura 117 - <b>(a)</b> Amostra preparada para a análise. Ampliação: 10x; <b>(b)</b> Região do entalhe. São observados danos tipo “ <b>D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup></b> ”, “ <b>D3</b> ”, “ <b>D1<sub>T</sub></b> ” e “ <b>D1<sub>L</sub></b> ”. Ampliação: 100x; <b>(c), (d)</b> Em destaque o dano tipo “ <b>D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup></b> ” encontrado no entalhe. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x; <b>(e)</b> Dano tipo “ <b>D4</b> ”. Imagem panorâmica formada por duas imagens com aumento de 100x. .	136
Figura 118 - <b>(a)</b> Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; <b>(b), (c), (d)</b> Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. Ampliação 6,7x. ...	137
Figura 119 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada a análise no MEV. Amostra 10. ....	138
Figura 120 - <b>(a)</b> Região do provável início da fratura, ver <b>Figura 119b</b> ; <b>(b)</b> Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver <b>Figura 119a</b> . ....	138
Figura 121 – <b>(a)</b> Amostra já embutida e preparada para a análise. Ampliação: 10x; <b>(b)</b> Região de interesse para a análise. Ampliação 10x; <b>(c)</b> É observado danos tipo: “ <b>D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup></b> ”, “ <b>D1<sub>L</sub></b> ” e “ <b>D3</b> ”. Aumento: 100x; <b>(d)</b> Em destaque o dano “ <b>D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup></b> ”. Ampliação: 200x. <b>(e)</b> Extremidade do dano “ <b>D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup></b> ”. Ataque: Nital 2%. Aumento:1000x.....	139
Figura 122 – Níveis de trefilação à frio, crescentes conforme a numeração. É possível perceber comportamento isotrópico da fratura nos três primeiros níveis. Já nos três últimos temos um grande desvio no ângulo de propagação da fissura. ....	141
Figura 123 - Inspeção por LP nas amostras testadas com a mistura gasosa de 220 ppm de H <sub>2</sub> S. <b>(a), (b)</b> - Aplicação do penetrante. <b>(c), (d)</b> - Aplicação do revelador. Nenhum indício de fissura foi encontrado.....	141
Figura 124 – Score dos defeitos detectados. ....	146
Figura 125 - <b>(a)</b> Canais com a nomenclatura das amostras e a regulagem da leitura de tensão; <b>(b)</b> Aferição por Regressão Linear. ....	157
Figura 126 – <b>(a)</b> Valores de tensão obtidos para as amostras referentes aos testes 01 e 02. Ver <b>Tabela 14</b> ; <b>(b)</b> Gráficos de tensão para as amostras 01, 02 e 03. Referente ao Teste 01. Ver <b>Tabela 14</b> ; <b>(c)</b> Gráficos de tensão para as amostras 13, 14 e 15. Referente ao Teste 02. Ver <b>Tabela 14</b> . ....	158

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais danos na capa externa de tubos <i>unbonded</i> . .....	39
Tabela 2 – Comparativo entre os métodos de Peterson, Heywood e Neuber .....	46
Tabela 3 – Tamanho e número de sítios intersticiais das estruturas CFC e CCC.....	51
Tabela 4 – Tipos de sítios de aprisionamento (armadilhas) existentes nos materiais ferrosos. .....	54
Tabela 5 – Formas de trincamento ambiental em serviço com H <sub>2</sub> S úmido. ....	65
Tabela 6 – Valores mínimos para os níveis de severidade. ....	73
Tabela 7 – Parâmetros de espessura e diâmetro das inclusões.....	73
Tabela 8 – Valores de pH no início e no fim dos testes. ....	82
Tabela 9 – Valores teóricos de solubilidade encontrados através da lei de Henry. Em alaranjado, as concentrações abaixo das indicadas pela norma NACE TM0316-2016 (2,3 mg/L).....	84
Tabela 10 – Análise das misturas gasosas utilizadas para os testes .....	85
Tabela 11 - Composição química do material. ....	93
Tabela 12 – Classificação de inclusões pelo método A – pior campo. ....	93
Tabela 13 – Propriedades mecânicas obtidas nos testes de tração. ....	94
Tabela 14 – Valores das tensões aplicadas nas amostras. ....	95
Tabela 15 – Tabela com os valores das massas inicial e final, bem como a taxa de corrosão das amostras.....	97
Tabela 16 – Valores da concentração de H <sub>2</sub> S obtidos através da técnica “Azul de Metileno”	97
Tabela 17 – Valores de micro dureza (HV 0,05) encontrados para a seção longitudinal e transversal. Ver <b>Figura 63</b> e <b>Figura 64</b> . ....	103
Tabela 18 – Diferentes tipos de danos encontrados nas seções das amostras testadas. Para a ruptura parcial, foi atribuída a nota 10, e para a ruptura total foi atribuída a nota 15.....	112
Tabela 19 – Tabela com a explicação dos diferentes tipos de danos encontrados nos cortes das amostras após os testes.....	114
Tabela 20 – Valores encontrados através do perfil traçado transversalmente ao entalhe, para K <sub>t</sub> = 2,0. ....	142
Tabela 21 - Valores encontrados através do perfil traçado transversalmente ao entalhe, para K <sub>t</sub> = 1,5. ....	143
Tabela 22 – Média dos valores coletados durante o decorrer dos testes. Em parênteses a variação percentual dentre a média de todos os testes. ....	144
Tabela 23 - Resultado dos testes.....	145
Tabela 24 – Score dos tipos de defeitos.....	146

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADS – Aparelho de Aquisição de Sinais;  
AIDE – Adsorption Induced Dislocation Emission;  
AISI – American Iron and Steel Institute;  
ANM – Árvore de Natal Molhada;  
API – American Petroleum Institute;  
CCC – Cúbico de Corpo Centrado;  
CFC – Cúbico de Face Centrada;  
CLAT – Corrosão Localizada Assistida por Tensão;  
CRA – Corrosion Resistent Alloys;  
CST – Corrosão Sob Tensão;  
CSTS – Corrosão Sob Tensão por Sulfeto;  
EH – Empolamento por Hidrogênio;  
END – Ensaio Não Destrutivo;  
EPI – Equipamento de Proteção Individual;  
HEDE – Hydrogen Enhanced Decohesion;  
HELP – Hydrogen Enhanced Localized Plasticity;  
HIC – Hydrogen Induced Cracking;  
HRC – Hardness Rockwell C;  
HV – Hardness Vickers;  
LP – Líquido Penetrante;  
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;  
NIST – National Institute of Standards and Technology;  
OBS – Observação;  
OCTG – Oil Country Tubular Goods;  
OTC – Offshore Technology Conference;  
P&D – Pesquisa e Desenvolvimento;  
PPM – Parte Por Milhão;  
PU – Poliuretano;  
SCE – Eletrodo de Calomelano Saturado;  
SSC – Sulfide Stress Cracking;

TIH – Trincamento Induzido pelo Hidrogênio;

TIHOT – Trincamento Induzido por Hidrogênio e Orientado por Tensão;

TSTC – Trincamento induzido por Sulfeto, Tensão e Corrosão;

UEP – Unidade Estacionária de Produção.

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampére;

Ar – Argônio;

Bara – Indicação de pressão absoluta;

Barg – Indicação de pressão nanométrica;

Cp – Corpo de prova;

D1<sub>L</sub> – Tipo de dano encontrado;

D1<sub>L</sub><sup>(+)</sup> – Tipo de dano encontrado;

D1<sub>T</sub> – Tipo de dano encontrado;

D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup> – Tipo de dano encontrado;

D2 – Tipo de dano encontrado;

D3 – Tipo de dano encontrado;

D4 – Tipo de dano encontrado;

E – Módulo de elasticidade;

g – Grama;

h – Hora;

J – Joule;

K<sub>t</sub> – Fator de concentração de tensões;

L – Litro;

m – Metro;

$\bar{n}_i$  – molalidade total do componente “i” na célula de equilíbrio;

min - Minuto;

mL– Mililitro;

mm – Milímetro;

MPa – Mega Pascal;

mV – Milivolt;

PSI – Libras por polegada quadrada;

US\$ - Dólar Americano;

V – Volt.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
1.1	MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	18
1.2	OBJETIVOS DO TRABALHO .....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Dutos Flexíveis.....	20
2.1.1	História da Produção <i>Offshore</i> no Brasil .....	20
2.1.2	História dos Dutos Flexíveis no Brasil.....	22
2.1.3	Classificação de Dutos Flexíveis .....	24
2.1.4	Conceito de Duto Flexível de Camadas Não Aderentes .....	25
2.1.5	Armaduras de Tração .....	26
2.1.6	O Espaço Anular do Tubo Flexível de Camadas Não Aderentes .....	33
2.2	Falhas em Dutos Flexíveis .....	35
2.2.1	Danos na Capa Externa.....	38
2.2.2	Danos na Armadura de Tração.....	39
2.2.3	Danos por Hidrogênio .....	46
2.2.4	Fragilização por Hidrogênio.....	48
2.2.5	Difusão e Solubilidade do Hidrogênio .....	50
2.2.6	Mecanismos da Fragilização por Hidrogênio .....	54
2.2.7	Corrosão Sob Tensão por Sulfeto (CSTS).....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	71
3.1	Material .....	71
3.2	Procedimento Experimental .....	77
3.2.1	Descrição do Teste de Flexão .....	77
3.2.2	Montagem e Desmontagem dos Testes.....	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	93
4.1	Composição química .....	93
4.2	Teor de inclusões.....	93
4.3	Tração.....	94
4.4	Tensões Aplicadas.....	95
4.5	Perda de Massa .....	96
4.6	Análise Metalográfica e de Micro Dureza .....	99
4.6.1	Análise Metalográfica e de Micro Dureza Pré-teste .....	99
4.6.2	Análise Metalúrgica Pós-teste.....	111

4.7	Inspeção por Líquido Penetrante .....	141
4.8	Perfilometria de Contato.....	142
4.9	Dados dos testes .....	144
4.10	Resultados dos testes.....	145
4.11	Análise Estatística.....	145
5	CONCLUSÕES .....	148
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	150
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	151
	APÊNDICE A – Aquisição de sinais durante o flexionamento das amostras .....	157
	APÊNDICE B – Registro do Restante das Fractografias Realizadas em Estereoscópio.....	159
	APÊNDICE C – Registro das Fractografias Realizadas em MEV .....	162
	APÊNDICE D – Registro dos Perfis Realizados nas Amostras 19 e 20.....	165
	APÊNDICE E – Gráficos de Fluxo, Temperatura e Pressão.....	167

## 1 INTRODUÇÃO

Dutos flexíveis são amplamente utilizados na extração de petróleo em alto mar no Brasil. Em uma análise simplificada, o preço do metro (m) do duto tem uma vantagem significativa a favor do duto rígido. Porém, os dutos flexíveis são preferencialmente utilizados, pois se adequam melhor aos projetos de extração *offshore* de petróleo devido especialmente ao baixo custo de instalação. Eles podem ser estocados e transportados em carretéis, onde essa facilidade de manuseio diminui o prazo entre a descoberta de um poço e o início da produção. Além disso, o duto flexível pode ser recuperado e reutilizado em outro local quando o poço em operação não for mais econômico. Neste sentido, buscando o aperfeiçoamento dos projetos atuais e o desenvolvimento de novas ideias de projeto para dutos flexíveis, a indústria investe milhões de dólares em pesquisa e desenvolvimento (P&D) dessas tubulações. (TECPETRO, 2015; CAMPELLO, 2014)

Desde as primeiras descobertas de petróleo em águas profundas no Brasil, nos anos 70, até hoje com a descoberta do pré-sal, há um crescente aprimoramento das tecnologias existentes e desenvolvimento de novas soluções que visam aumentar a produção e a segurança das operações de extração. Junto com esse aprimoramento estão os dutos flexíveis que, assim como diversos outros componentes existentes para a operação, necessitam passar por testes que simulam as condições de serviço a fim de estarem aptos a operar com um alto fator de segurança. (CAMPELLO, 2014)

Na indústria petrolífera, a falha de um componente está associada à: desastres ambientais, perdas humanas, parada na produção e perdas patrimoniais. Todos esses fatores citados causam um prejuízo imenso não só para a empresa responsável, mas para com todo o meio ambiente atingido, muitas vezes com danos irreversíveis. (MARTINS, 2008)

## 1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

A maior parte das reservas de petróleo do Brasil está em campos marítimos e que, com o passar do tempo, tem levado as atividades de perfuração a atingirem profundidades cada vez maiores (lâmina d'água, até o momento, pode chegar a 3.000 m), além de buscar novas fronteiras de exploração para atender a demanda crescente de energia. Como exemplo, atualmente, entre os estados do Amapá e Rio Grande do Norte, temos a chamada “Margem Equatorial”, que apresenta um potencial petrolífero relevante (devido às características do óleo e estimativa de volumes existentes). A Petrobras prevê um investimento de US\$ 2.9 bi entre os anos de 2023 e 2027 nessa região. (PETROBRAS, 2023)

No ano de 2021, 95% da produção total do Brasil foi gerada através de atividades focadas em reservatórios de petróleo em águas profundas e ultra profundas. A Petrobras é liderança em exploração de petróleo em águas profundas e ultra profundas, onde recebeu em 2021, pela quarta vez, o prêmio *Offshore Technology Conference – OTC, 2021* em reconhecimento ao conjunto de inovações desenvolvidas para viabilizar a produção em Búzios, o maior campo de petróleo em águas profundas do mundo, no pré-sal da Bacia de Santos. (PETROBRAS, 2023)

A incessante busca por novos materiais, capazes de atender os requisitos de projeto determinados pelas indústrias de produção de petróleo exigem de seus fornecedores materiais de maior resistência mecânica que, em geral, são mais suscetíveis à trincamentos do que as ligas de menor resistência mecânica. Para o material atender esses requisitos e, ao mesmo tempo ser viável economicamente, é necessário bastante tempo de desenvolvimento e elevado investimento financeiro para obter ligas mais resistentes. Ao mesmo tempo, os materiais presentes hoje no mercado estão cada vez mais sendo levados próximos aos seus limites mecânicos. (ANSI/NACE TM0177, 2016)

Defeitos superficiais podem surgir a partir de diferentes fontes, como por exemplo, durante etapas de produção do arame, durante a confecção do duto flexível, bem como durante a instalação e operação do duto. Aliado a isso, eventos externos podem causar avarias na camada mais externa do duto, alagando o espaço anular que, por consequência, se torna um ambiente corrosivo. (FERGESTAD, 2014)

Um defeito superficial, gerado nessas condições agressivas, em um arame de alta resistência, com tensão trativa atuante somado à um ambiente corrosivo na presença de cloretos, Gás Sulfídrico ( $H_2S$ ) e Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) pode concentrar uma tensão suficiente para o surgimento de trincamentos por Corrosão sob Tensão ou fragilização pelo Hidrogênio, mesmo para baixas concentrações de  $H_2S$ . (ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2, 2015)

Portanto, em um projeto é importante ser levado em consideração a presença de concentradores de tensões, sejam advindos do próprio projeto e geometria da peça ou de defeitos que possam ser gerados na superfície do componente durante as diversas etapas de fabricação, instalação ou por processos e mecanismos associados ao seu emprego, como fadiga ou corrosão superficial, se fazendo assim necessário, avaliar o comportamento do material frente a presença desses tipos de defeitos superficiais.

## 1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

### Objetivo geral:

O objetivo geral do trabalho é estudar o efeito de defeitos superficiais em arames que compõem a armadura de tração de um duto flexível em contato com misturas de  $H_2S/CO_2$ .

### Objetivos específicos:

- Avaliar o efeito de danos controlados causados por entalhes usinados (simulando defeitos superficiais) em arames que compõem a armadura de tração de um duto flexível.
- Definir os parâmetros  $k_t$  e concentrações de misturas gasosas de  $H_2S/CO_2$ , para avaliar o efeito dos danos causados pelos entalhes usinados em arames que compõem a armadura de tração de um duto flexível.
- Encontrar uma condição limite, entre as variáveis impostas (2  $K_t$ 's e 3 misturas gasosas de  $H_2S/CO_2$ ), que não promova a ruptura da armadura de tração em serviço nas condições estudadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Dutos Flexíveis

#### 2.1.1 História da Produção *Offshore* no Brasil

Para iniciar a exploração *offshore* a Petrobras encomendou em dezembro de 1966, a construção no Brasil da plataforma de perfuração P-I, para explorações em lâmina d'água de até 30 m de profundidade. Ver **Figura 1**.

Figura 1 - Plataforma elevatória P-I.

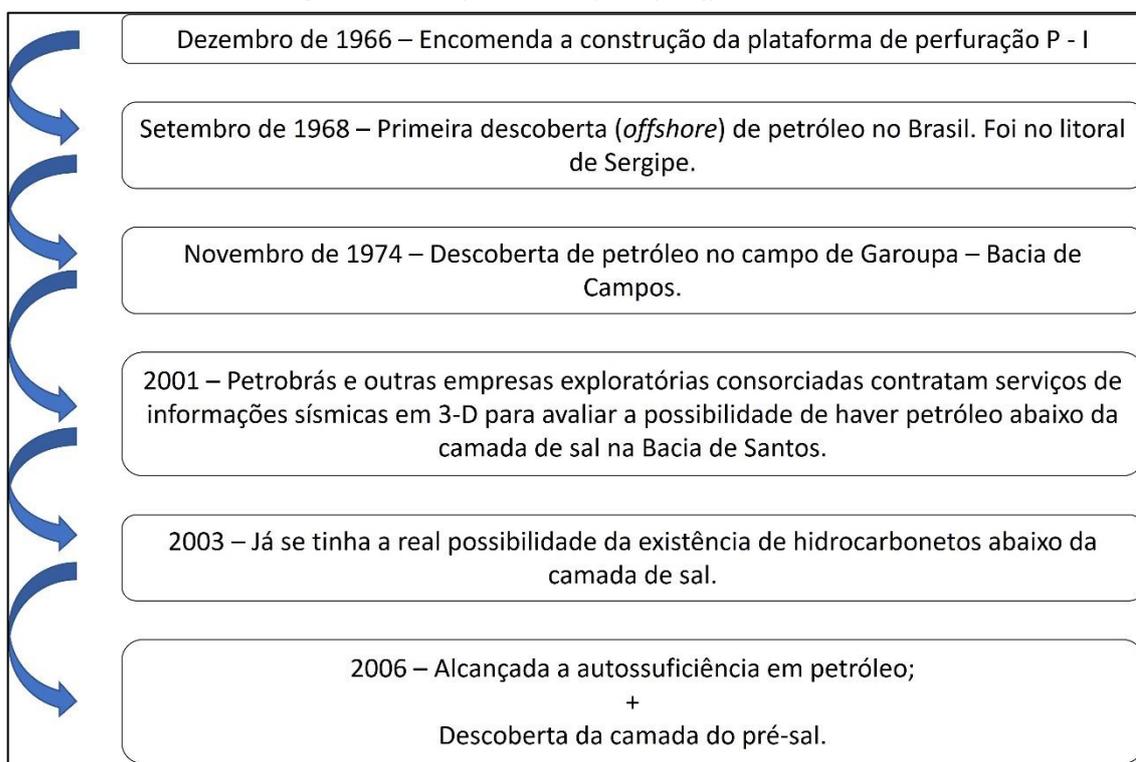


Fonte: FRANCISCO (2011).

MORAIS (2013) traz em seu livro: “Petróleo em Águas Profundas – Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção *offshore*” uma riqueza de detalhes da interessante história do petróleo no Brasil. Desde o início da procura por petróleo no país na década de 1860 até os dias atuais com a produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas.

A **Figura 2** traz as datas dos considerados “mais importantes” marcos na história da produção *offshore* de petróleo no Brasil.

Também precisa ser mencionada nessa revisão histórica, o grave acidente ocorrido em 2001 com a plataforma P-36 (considerada a maior plataforma móvel do mundo), no qual 11 pessoas morreram. Esta plataforma era operada pela Petrobras no campo de Roncador e produzia 84.000 barris de petróleo por dia. Em 2007 a P – 36 foi substituída pela P – 52. (FRANCISCO, 2011)

Figura 2 - Anos importantes da produção *offshore* no Brasil.

Fonte: O AUTOR (2023).

O ano de 2006 pode ser considerado um marco na história do petróleo no Brasil, pois foi alcançada a autossuficiência do Petróleo (com o início das operações da P-50 no campo de Albacora Leste, na Bacia de Campos (Rio de Janeiro), a Petrobras alcançou a marca de 2 milhões de barris por dia, o suficiente para cobrir o consumo do mercado interno de 1,8 milhões de barris por dia) e, aliado a isso, a descoberta da camada do pré-sal. (MARTINS, 2008)

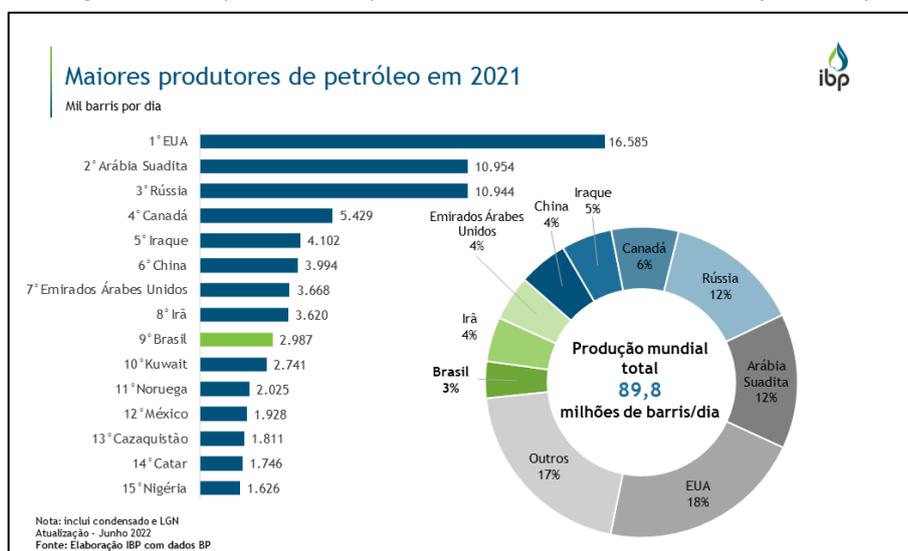
Com isso, a Petrobras tem trilhado um caminho de inúmeras descobertas, e o título de líder mundial em tecnologia de exploração de petróleo em águas profundas e ultra profundas. Atualmente o Brasil se encontra na 9ª posição entre os maiores produtores de petróleo no mundo. Ver **Figura 3** (IBP, 2021). A Petrobrás está produzindo mais e cada vez mais rápido. A produção diária de petróleo no pré-sal quadruplicou em 6 anos, passando de 500 mil barris por dia, em 2014, para o patamar de 2,2 milhões de barris por dia a partir de 2020. (PETROBRAS, 2023)

É importante ressaltar que a autossuficiência de petróleo dita acima, refere-se ao petróleo bruto e não aos seus derivados processados como Diesel, por exemplo. Ou seja, o Brasil ainda não alcançou a autossuficiência na cadeia de produção de um produto refinado.

Resumidamente, o Brasil exporta derivados de menor custo e petróleo bruto e importa petróleo mais refinado e outros derivados de maior custo para compor o “blend” (que é a mistura do petróleo brasileiro com outros tipos que possibilita o refino aqui no Brasil). (VASCONCELLOS, 2023). Como exemplo disso podemos citar a elevação no preço do Óleo Diesel com a questão da guerra no leste europeu, onde o Brasil até então importava uma parte do Diesel dos EUA. Este, por sua vez, também passou a vender combustíveis para países da Europa (devido ao boicote realizado por países europeus para com a Rússia), diminuindo a oferta e aumentando os custos de importação para o Brasil. “Ser autossuficiente, todavia, não significa parar de importar, mas sim deixar de depender dessas importações para conseguir produzir ou comercializar produtos melhores”. (VIDAL, 2021)

Como pode ser observado na **Figura 3**, devido a atual crise econômica que vem passando, a Venezuela não figura mais entre os maiores produtores de petróleo, onde em 1999 produzia mais que 3 milhões de barris por dia e hoje a produção diminuiu pela metade. (BBC News Brasil, 2019)

Figura 3 - Ranking dos maiores produtores de petróleo do mundo em 2021. A atualização foi em junho de 2022.



Fonte: IBP (2021).

### 2.1.2 História dos Dutos Flexíveis no Brasil

A utilização de dutos flexíveis no Brasil começou em 1976, no campo de Enchova. A Petrobras lançou dutos flexíveis através de empresas especializadas. A profundidade

aproximada era de 100 m (CHAVES, 2011). Nos campos de Garoupa e Namorado, em 1979, dutos flexíveis do tipo *flowlines* da Coflexip (atual TechnipFMC), foram instalados no solo marinho para transportar os fluidos extraídos até os tubos rígidos junto à torre conectada ao navio de processamento. (Denomina-se *flowline* o trecho horizontal da linha, de uso estático, onde a flexibilidade está relacionada com o transporte e a instalação). No mesmo ano, foi realizada a sequência de operações com objetivo de preparar o poço para a produção, após a sua perfuração chamada “Completação submarina” do Campo de Enchova Leste, onde foi instalada uma Árvore de Natal Molhada (ANM), à 189 m de lâmina d’água, surgiu a alternativa de utilização do duto flexível, isto é, a linha de fluxo, na seção vertical, em substituição aos tubos rígidos, para evitar possíveis rompimentos causados pelos movimentos da plataforma flutuante. Para isso, foi utilizada a linha flexível Coflexip como *riser*, do leito marinho até a plataforma, permitindo absorver os movimentos da plataforma e realizar a operação com diversos poços subjacentes. (Denomina-se *riser* o trecho vertical da linha, projetado para uso dinâmico pois interligam as linhas estáticas, *flowlines*, ao sistema flutuante de produção). Foram apenas realizados alguns reforços nas conexões bem como na curvatura no fundo do mar, no ponto da passagem da seção horizontal para a seção vertical. O aumento das profundidades do mar, a partir de então, ampliou o uso de dutos flexíveis na condução dos hidrocarbonetos, acompanhado de reforços em sua estrutura. (MORAIS, 2013) Devido a esse intenso desenvolvimento de novas estruturas de flexíveis, foi criada a norma API Spec17J, onde é adotada como padrão para especificação, projeto, fabricação, seleção de materiais e teste destes produtos. (CHAVES, 2011)

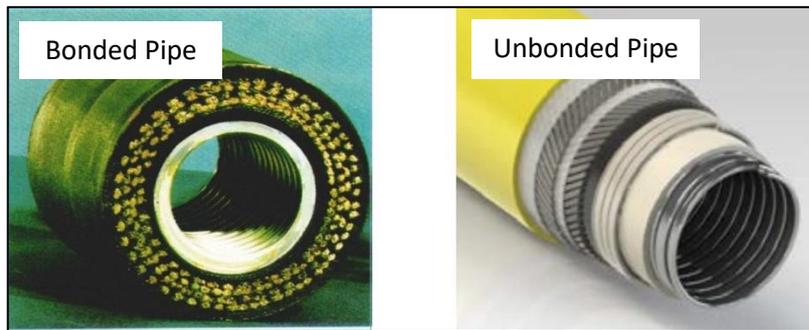
Portanto, a Petrobras foi de extrema importância para o desenvolvimento dos *risers* flexíveis, ao experimentar seu uso em novas condições no mar e em águas cada vez mais profundas. Desde então, o mercado brasileiro vem impulsionando a tecnologia e aprimoramento dos dutos flexíveis. (MORAIS, 2013) Nenhum lugar do mundo tem uma rede e dutos flexíveis como à instalada na bacia de Campos. (CHAVES, T. C.)

Denomina-se *Jumpers* pequenos tramos estáticos da linha, que interligam equipamentos submarinos, onde a conexão entre o jumper e os equipamentos se dá na vertical. Sua flexibilidade está relacionada preferencialmente a instalação. Ver **Figura 6**.

2.1.3 Classificação de Dutos Flexíveis

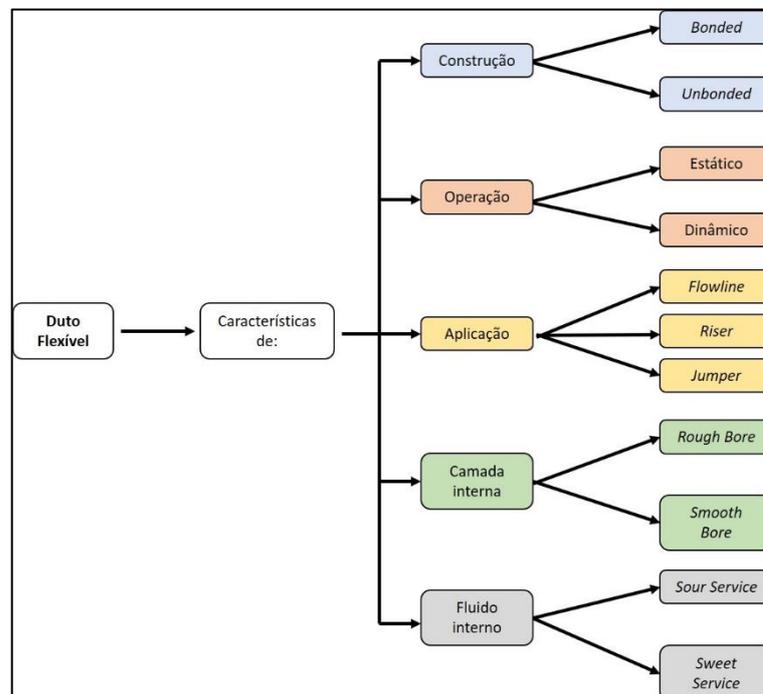
Em sistemas marítimos de produção existem basicamente dois tipos de dutos flexíveis: *Bonded pipe* e *Unbonded pipe* (Figura 4), onde são classificados segundo alguns critérios, ver Figura 5.

Figura 4 - À esquerda, exemplo de tubo de camadas aderentes. À direita, exemplo de tubo de camadas não aderentes.



Fonte: adaptado de: FACHINI (2014) à esquerda e PRYSMIAN (2017) à direita.

Figura 5 - Classificação dos dutos flexíveis.

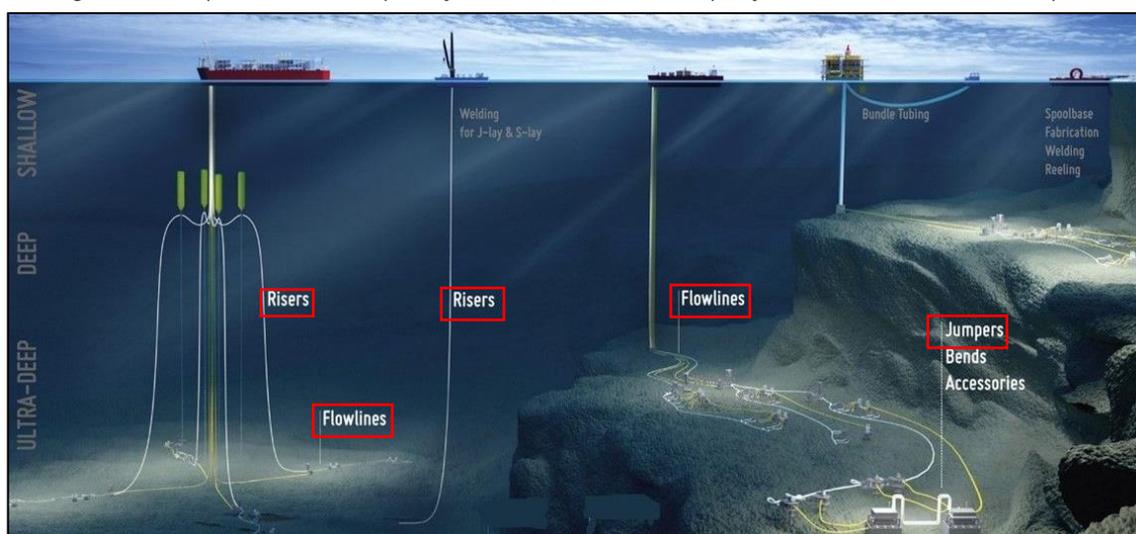


Fonte: O AUTOR (2023).

Devido a este trabalho estar relacionado com dutos flexíveis de camadas não aderentes, será realizada apenas a descrição das camadas desse tipo de duto flexível, dando ênfase à

camada de tração que é o objeto deste trabalho. Informações mais detalhadas sobre as diferentes características dos dutos flexíveis (expostas na **Figura 5** e na **Figura 6**), assim como as diversas camadas que compõe os dutos flexíveis de camadas não aderentes (expostas na **Figura 7**), podem ser encontradas, entre tantos outros, nos trabalhos de: (NEGREIROS, 2016; XAVIER, 2009; MARTINS, 2008; CAMPELLO, 2014; BUENO, 2010).

Figura 6 - Exemplo de sistema de produção no mar, indicando a disposição dos *Risers*, *Flowlines* e *Jumpers*.



Fonte: adaptado de FAIRTEX (2023).

#### 2.1.4 Conceito de Duto Flexível de Camadas Não Aderentes

O duto flexível *unbonded* (camadas não aderentes umas com as outras), é composto por camadas metálicas e poliméricas que, trabalhando conjuntamente, propiciam além da estanqueidade e da resistência mecânica necessária, a flexibilidade da tubulação para o transporte de hidrocarbonetos, que é uma propriedade bastante desejável na prospecção *offshore*. Há, portanto, uma baixa rigidez à flexão e uma alta rigidez axial. Ver **Figura 7**. (XAVIER, 2009; CAMPELLO, 2014)

Os diâmetros dos dutos flexíveis variam de 2" a 19", tendo como referência o seu diâmetro interno, ao contrário dos dutos rígidos que são referenciados pelo diâmetro externo. As temperaturas de operação podem chegar a 130 °C e as pressões internas podem variar de 70 a 700 bar, dependendo do seu diâmetro e profundidade em que ele está operando. (XAVIER, 2009)

Figura 7 – Duto flexível *unbonded*.

Fonte: adaptado de PRYSMIAN (2017).

### 2.1.5 Armaduras de Tração

São camadas metálicas feitas em aço carbono, onde o teor de carbono dependerá das condições de serviço às quais esses arames serão expostos. São compostas por pares de camadas (normalmente duas) enroladas em sentidos opostos em forma helicoidal, só que com um passo de hélice longo (como se fosse uma mola esticada). Por ter um ângulo de assentamento baixo, entre 20° e 55°, este tipo de montagem não compromete a alta flexibilidade do duto. Essas armaduras têm a função de resistir às cargas axiais estáticas e dinâmicas que são geradas pelo peso próprio, pressão interna e movimentação Unidade Flutuante de Produção (FPSO - Floating, Production, Storage and Offloading). As camadas são formadas por arames com seção transversal retangular e são conformadas sobre a camada que lhes dá suporte. A camada mais interna é chamada de “armadura de tração interna” e a camada mais externa é chamada de “armadura de tração externa”. (XAVIER, 2009)

Para operar em ambiente rico em H<sub>2</sub>S (*sour*), é necessário ter descrito e documentado as tolerâncias e o desempenho do material em meios contendo H<sub>2</sub>S (ANSI/NACE MR0175/151516-2, 2015). Abaixo seguem alguns fatores que geralmente são levados em conta ao avaliar o desempenho de um material em ambiente ácido:

- Resistência do material;

Obtém-se através do teste de tração, onde será determinada a tensão máxima de ruptura, tensão de escoamento, alongamento e redução de área transversal.

- Dureza e/ou micro dureza;

Com a micro dureza é possível fazer um mapeamento detalhado da dureza na superfície desejada. Como um perfil de dureza entre a superfície e o núcleo, interessante também para avaliar as propriedades mecânicas de uma solda, entre outras aplicações.

- Teor de inclusões não metálicas;

É importante ter o controle do nível de inclusões, pois elas servem como pontos preferenciais onde ocorre o acúmulo de hidrogênio, podendo induzir ao surgimento de fissuras.

- Microestrutura;

É imprescindível avaliar a microestrutura do material, para ver se algum processamento (eventualmente necessário) foi adequado. Como exemplo, no caso de tratamentos térmicos, e se há a presença de descarbonetação superficial, como consequência desse tratamento, e se as estruturas metalúrgicas previstas foram alcançadas.

- Desempenho em fadiga e/ou corrosão-fadiga;

Ensaio em corrosão-fadiga nos materiais, principalmente utilizados em *risers*, para se ter uma ideia de quantos ciclos de carregamento o material suporta em variáveis diversas como por exemplo: pressão, temperatura, tensão aplicada, solução, pH e gás de teste. Os *risers* estão sujeitos aos movimentos das marés, sendo estruturas potencialmente sujeitas a corrosão-fadiga.

- Composição química;

Para verificar se os teores estão dentro das especificações informadas por quem produz os arames. Percentuais de C, Mn, P, Si, S e Cu são importantes componentes a serem controlados no processo de fabricação do aço para a fabricação dos arames. (API RP 17B, 2014)

- Tamanho de grão;

Em arames da camada de tração, que sofreram trabalho mecânico à frio, muitas vezes não é uma tarefa fácil analisar o tamanho dos grãos. Devido à deformação sofrida, é complicado encontrar com precisão os contornos dos grãos. Mas quando se faz necessário, há ataques químicos específicos que facilitam a visualização dos contornos dos grãos.

- Testes em pequena escala (testes NACE);

São vários tipos de testes, cada qual com um objetivo específico, a fim de simular um ambiente agressivo para ter uma resposta mais rápida do comportamento do material frente a um meio agressivo ao qual ele poderá estar exposto. Como exemplo podemos citar a norma NACE

TM0177 que é utilizada para avaliar a resistência dos metais com relação ao CSTS e ao CST, a norma NACE TM0284 que é utilizada para testar a resistência das tubulações e vasos de pressão de aço para com o surgimento de TIH. Além da norma NACE TM0316 que é também utilizada para avaliar a resistência dos metais com relação ao CSTS e CST porém empregando um esforço de flexão, com a aplicação de carregamento em quatro pontos.

- Testes em escala real, chamados “*Full Scale*”

Geralmente são testes onde propositalmente o anular é alagado com uma solução e mistura gasosa específica. Além disso, às vezes é gerado um gradiente de pressão entre o anular e o bore. Posteriormente são “dissecados” para avaliação. Esses testes podem ser estáticos ou dinâmicos.

- Perfil e acabamento superficial do arame;

Principalmente no caso dos *risers* o acabamento superficial é muito importante pois caso exista algum entalhe superficial, esse é um fator que concentra tensões no defeito, afetando de forma considerável a resistência à fadiga do metal, entre outros tipos de solicitações mecânicas.

- Quantidade de trabalho a frio;

Remete à questão da aplicação que se quer do material. O trabalho a frio é destinado a melhorar propriedades mecânicas, onde pode ser realizado sob condições variadas de temperatura e taxas de deformação que induzem o endurecimento por deformação. Ele não necessariamente é conduzido à temperatura ambiente. (ANSI/NACE MR0175/ 151516-2, 2015).

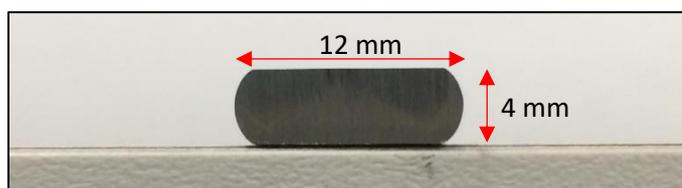
Utiliza-se aços com médio ou alto teor de carbono, em armaduras de tração, quando há exigência de elevada resistência mecânica em um ambiente onde há muito baixa concentração de H<sub>2</sub>S (*Sweet service*). Já para ambientes onde há maiores concentrações de H<sub>2</sub>S (*Sour service*), utiliza-se aços de médio ou baixo teor de carbono, no entanto, para a mesma carga, com maior seção resistente, pois possuem menor dureza e maior ductilidade, sendo menos suscetíveis aos processos de fissuração. Porém, na prática muitas vezes não é possível aumentar a seção resistente e o peso, onde é necessário um material de elevada resistência mecânica em ambientes que contenham H<sub>2</sub>S. Ou seja, estarão sensíveis à CSTS e/ou TIH se as condições forem favoráveis. Por isso as empresas que fabricam tubos flexíveis realizam diversos ensaios, como: testes NACE, corrosão-fadiga e outros testes, inclusive em

escala real, como em curtos tramos, para verificar os limites aos quais o material poderá ser exposto em ambiente ácido para que possa operar com margem de segurança em relação a operação como um todo. (EEMUA, 1999)

Cada fabricante de tubos flexíveis possui suas próprias especificações pois não há uma padronização de limites de resistência mecânica. Sabe-se que para arames utilizados em serviços na presença de  $H_2S$ , deve-se ter aproximadamente 900 MPa de limite de resistência mecânica e para arames utilizados em serviços na ausência de quantidades apreciáveis de  $H_2S$ , aproximadamente 1500 MPa de limite de resistência mecânica. Para ambientes contendo  $H_2S$ , mas em teor intermediário, é possível utilizar aço com limite de resistência intermediário (1200 MPa). (FERGESTAD, 2014)

Os arames utilizados nas armaduras de tração possuem perfil retangular ou próximo disto (com os lados menores abaulados), e são produzidos por laminação a frio a partir de arames trefilados de aço carbono ou baixa liga. Tratamentos térmicos são aplicados conforme necessário para reduzir a resistência ao escoamento e, em consequência, sua suscetibilidade à fissuração (FERGESTAD, 2014). Sua nomenclatura se dá pela largura x espessura. Exemplo: 12 x 4 mm, perfil estudado neste trabalho, ver **Figura 8**. O design dos arames irá depender das condições do anular (ver item **2.1.6**) como: pH, temperatura, gases corrosivos e das cargas impostas ao tubo. (MIYAZAKI, 2015)

Figura 8 - Exemplo da seção transversal do perfil estudado: 12 x 4 mm.



Fonte: O AUTOR (2023).

A **Figura 9** mostra a máquina responsável pelo processo de disposição dos arames da armadura de tração do tubo flexível. O processo consiste em alimentar um tambor rotatório com arames oriundos de bobinas. O tambor rotatório, por sua vez, é responsável pela disposição dos arames em forma helicoidal ao longo do corpo do tubo. Após várias rotações do tambor, o processo é interrompido para a troca das bobinas. A união entre os arames é feita por soldagem, onde se tem o cuidado de ter apenas um arame soldado por passo de

enrolamento. Normalmente duas máquinas são utilizadas para esse processo, uma para assentar a camada interna e a outra para a camada externa (na direção oposta). (MIYAZAKI, 2015; WALLAUER, 2015)

Figura 9 – Montagem da armadura de tração na fábrica.

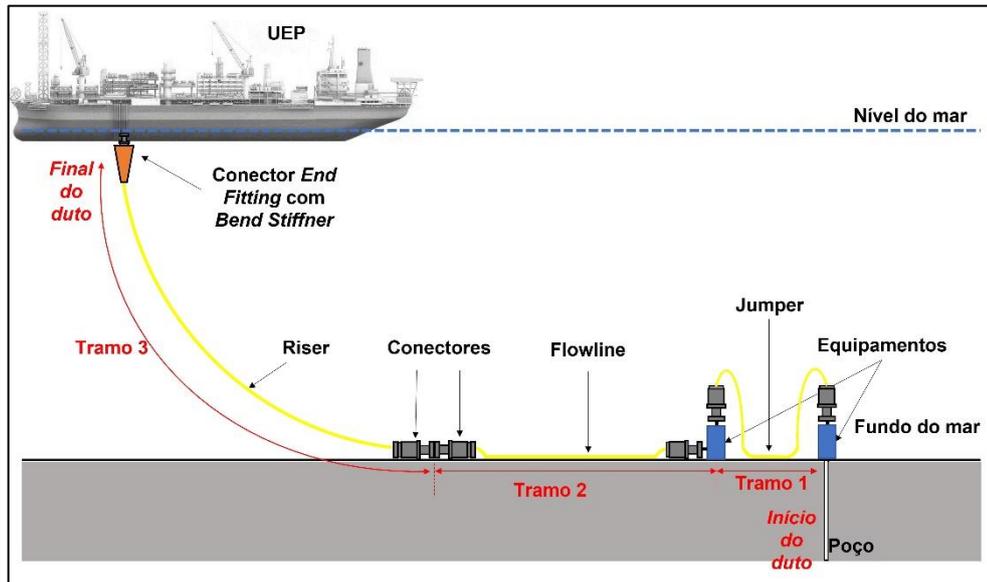


Fonte: adaptado de MIYAZAKI (2015).

#### 2.1.5.1 Terminações dos Dutos Flexíveis

O conceito de “duto flexível” ou “linha flexível” pode ser explicado como um conjunto de “tramos” conectados entre si, ver **Figura 10**. A função dos dutos flexíveis é interligar dois pontos específicos para o transporte dos fluídos de: exportação (plataforma de produção até o navio tanque), injeção (de fluidos no poço para melhor produção), serviço (comandos hidráulicos da plataforma até as árvores de Natal) e produção (extração do petróleo do poço até a plataforma). Os tramos flexíveis são pré-fabricados, sendo compostos pelo corpo tubular (o tubo flexível) e pelos dois conectores, um em cada extremidade. Os pontos específicos ligados pelo duto flexível podem ser entre equipamentos, entre plataformas e entre dutos (ligação de um duto rígido a outro). (NEGREIROS, 2016)

Figura 10 - Exemplo de disposição dos tramos.



Fonte: O AUTOR (2023).

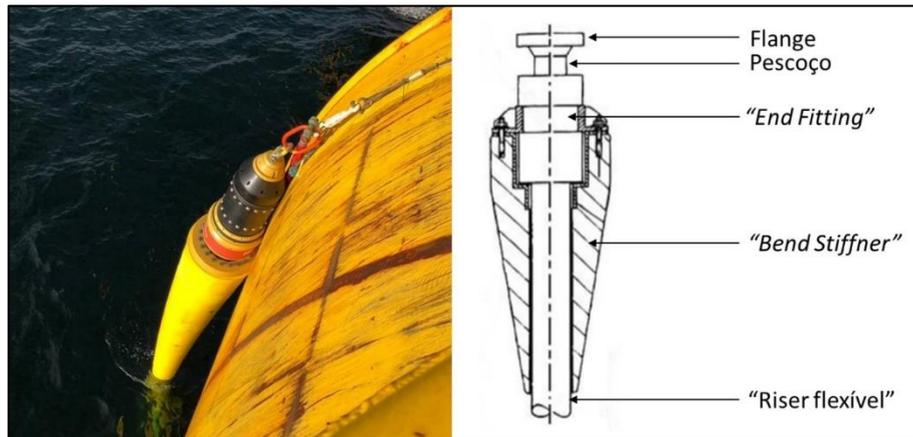
As conexões do duto flexível às estruturas adjacentes bem como a própria formação da linha (*riser*, *flowline* e *jumper*) são feitas através de terminações especiais. Para tomar de exemplo para este trabalho, será mostrada a terminação de topo dos *risers* flexíveis (ou seja, junto à UEP). Esta terminação recebe o nome de “*end fitting*” ou simplesmente “conector”, ver **Figura 12**. É responsável por receber os esforços axiais e momentos de flexão da linha e então, transmiti-los à UEP (faz a interface entre o sistema flexível e a plataforma rígida) além de garantir a estanqueidade entre o fluido interno e o ambiente externo. (CAMPELLO, 2014)

O conceito de *end fitting*, usualmente utilizado pelos fabricantes de dutos flexíveis, é apresentado pela norma API 17B. Onde o conector é formado por um corpo metálico forjado e uma jaqueta externa. Em seu interior se dá a terminação das camadas do duto flexível. Internamente possui um perfil cônico (como se fosse uma seção do tronco de um cone) onde sobre ele é feito o assentamento das armaduras de tração. Para dar aderência das armaduras com o corpo metálico do conector, é utilizada uma resina epóxi. (CAMPELLO, 2014)

No conector também há tubulações internas e válvulas, e será feita a explicação de suas funções após a descrição do que é o “espaço anular” (ver item **2.1.6**).

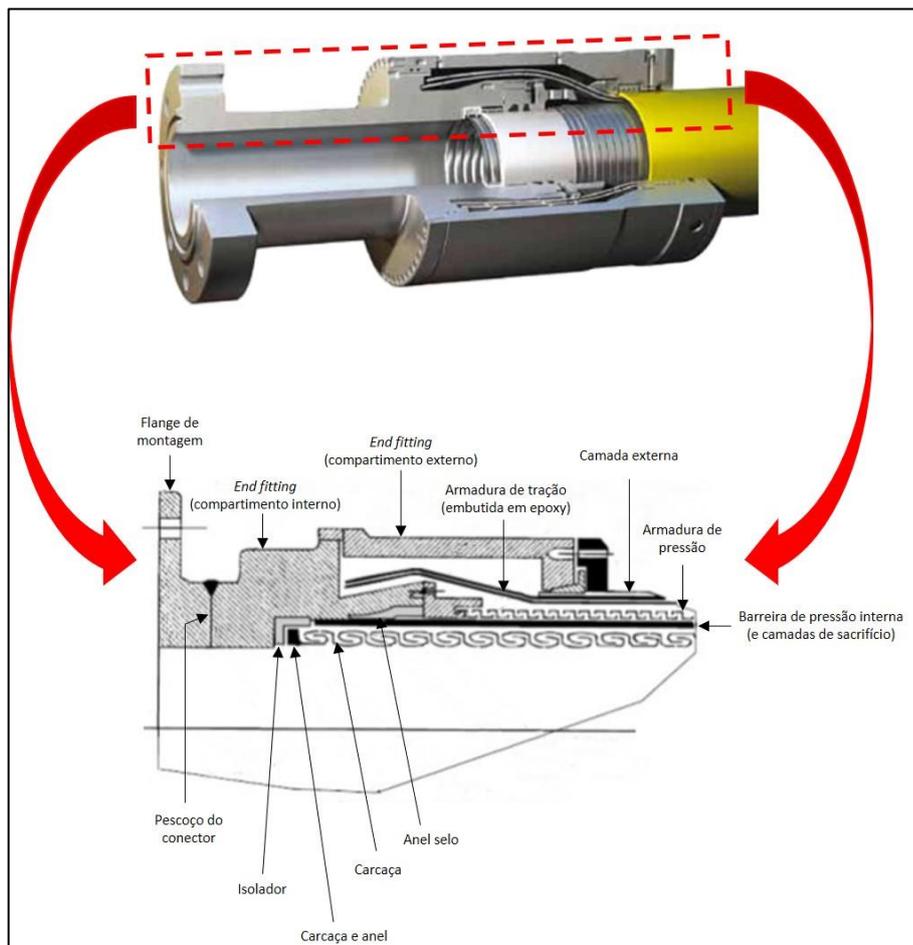
Para completar este sistema, junta-se o chamado “*Bend Stiffner*” conhecido como “enrijecedor de curvatura” em português, servindo como redutor de esforços dinâmicos para essa conexão. Ver **Figura 11**. (MARTINS, 2008)

Figura 11 - Exemplo de um conector com um enrijecedor de curvatura.



Fonte: à esquerda (OFFSHORE ENGINEER, 2019) e à direita (XAVIER, 2009).

Figura 12 - Corte transversal de um conector "end fitting" mostrando seus componentes.

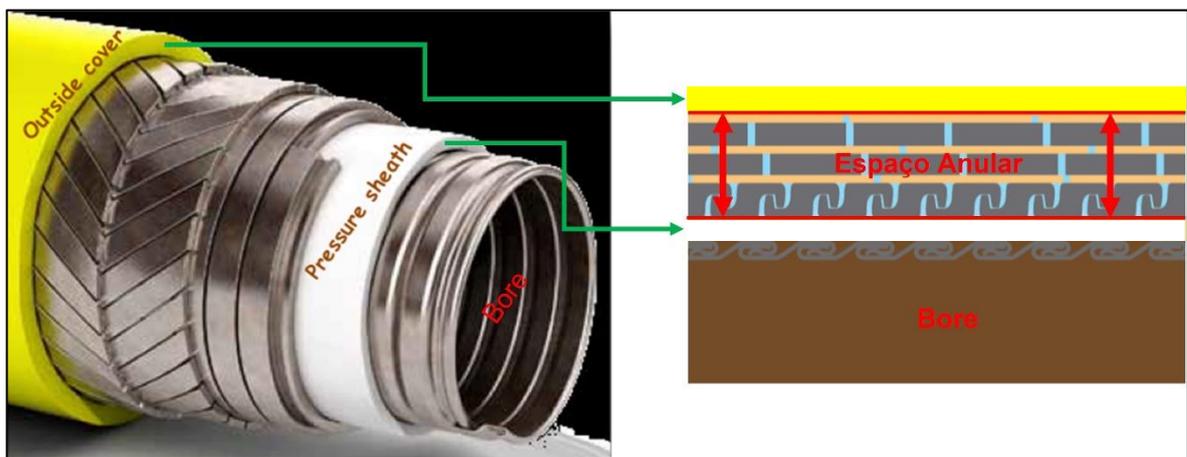


Fonte: adaptado de: SÍMEROS (2017) acima e API RP 17B (2014) abaixo.

### 2.1.6 O Espaço Anular do Tubo Flexível de Camadas Não Aderentes

Entende-se por “espaço anular”, o volume compreendido entre as camadas poliméricas responsáveis por promover a vedação nos conectores. Então, normalmente é o volume entre a camada polimérica interna e externa do tubo. A pequena quantidade de vazios neste espaço, gera uma região de confinamento entre as camadas. As camadas poliméricas e metálicas presentes no espaço anular ocupam de 85 a 95% do volume, ficando apenas de 5 a 15% do volume para ser preenchido por fluidos. Portanto, a razão (volume/área metálica exposta) é de  $0,03 \text{ ml/cm}^2$ , caracterizando um ambiente confinado. Ver **Figura 13**. (NEGREIROS, 2016)

Figura 13 - Esquema para mostrar a região que compreende o espaço anular. Em destaque, a indicação da armadura de tração externa, que é a camada estudada neste trabalho.



Fonte: adaptado de FERGESTAD (2014).

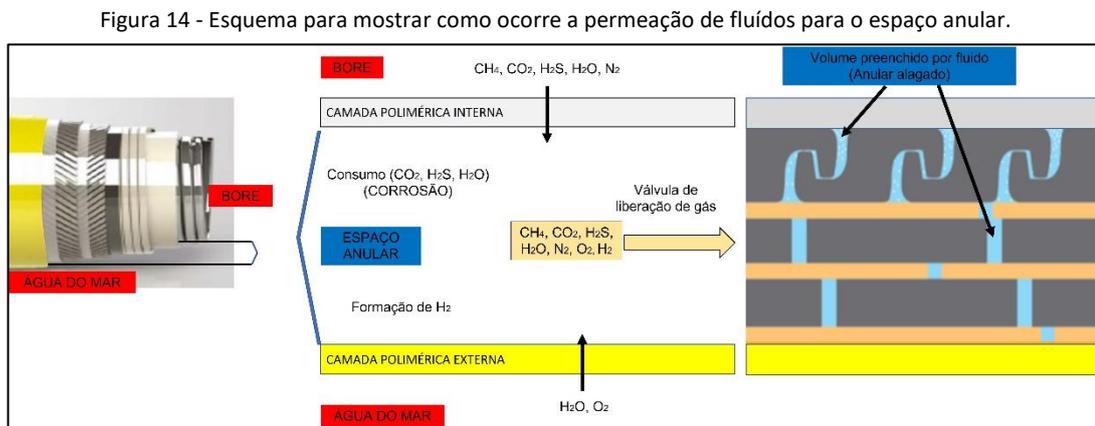
Em dutos que transportam fluidos de produção (provenientes do poço até a plataforma) gases como: Metano ( $\text{CH}_4$ ), Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), Gás Sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) contidos no fluido podem permear pela camada polimérica interna (barreira de pressão). Moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) que também se fazem presentes durante a extração também podem permear pelo polímero. Então, as camadas metálicas dentro do anular (armadura de pressão e armaduras de tração) podem entrar em contato com esses elementos agressivos que, quando em um ambiente confinado, tendem a se tornarem mais corrosivos facilitando o desenvolvimento de corrosão localizada. (NEGREIROS, 2016)

Já pela camada polimérica externa, pode ocorrer a permeação de água e oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Essa permeação é considerada baixa pois há pouca diferença entre as pressões parciais e

baixas temperaturas nas duas faces dessa camada. Esta é uma das formas previstas de entrada de água no anular e sabe-se que estes fenômenos podem levar a formação de um ambiente corrosivo (consumo de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). (FACHINI, 2014; NEGREIROS, 2016)

A outra forma de entrar água no anular é quando ocorre algum dano na camada polimérica externa, alagando o anular de água do mar (presença de cloretos). Os vazios do espaço anular não são distribuídos de forma ordenada durante todo o comprimento do tramo. As camadas anti-atrito influenciam na distribuição do fluido no espaço anular pois percorre preferencialmente as regiões onde há o espaçamento entre as hélices da fita, permitindo que o fluido passe para as demais camadas e corra ao longo do tramo. Isso propicia o processo de corrosão por frestas entre outras formas de corrosão. (NEGREIROS, 2016)

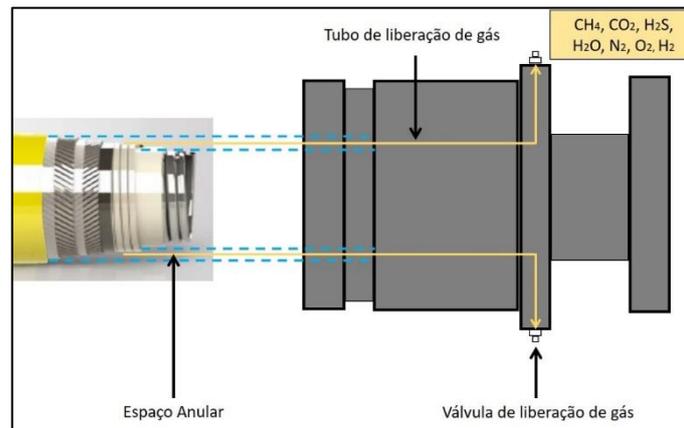
A **Figura 14** exhibe como se dá a permeação de fluidos para o espaço anular.



Fonte: O AUTOR (2023).

No conector também há válvulas e tubulações, por onde o espaço anular pode ser pressurizado (para testar a estanqueidade com  $\text{N}_2$ ) ou despressurizado. Normalmente utiliza-se para a despressurização, onde uma válvula de alívio é instalada, e sua operação é de forma automática. Seu correto funcionamento é de fundamental importância pois pode ocasionar a explosão da capa externa devido à uma sobre pressão caso ela travar. Essa sobre pressão é devido à permeação de gases do fluido interno. Ver **Figura 15**.

Figura 15 - Esquema para mostrar como é feito o alívio de pressão do anular.



Fonte: O AUTOR (2023).

## 2.2 Falhas em Dutos Flexíveis

Conforme mostrado até aqui, os dutos flexíveis *unbonded* utilizados na indústria *offshore* de extração de petróleo, são estruturas bastante complexas. São formados por diferentes tipos de camadas que interagem entre si, que possibilitam vários modos de falha. A **Figura 16** traz exemplos. Um defeito pré-existente ou a degradação das camadas que compõem o duto não são caracterizadas como um modo de falha, mas diminuem a integridade estrutural do duto. É a evolução dos defeitos prévios e da degradação que normalmente causam a perda da integridade do duto, que pode ser entendida como: a perda da função do duto, diminuição significativa da produção ou pelo aumento do risco de acidente. (NEGREIROS, 2016)

A **Figura 17** mostra o percentual de falhas ou incidentes ocorridos em *risers*, onde é nítido que dano à capa externa é situação que mais ocorre.

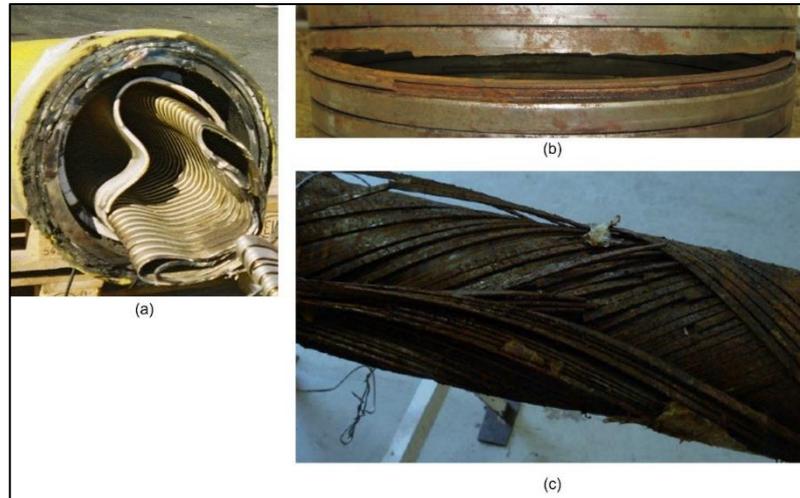
Em dutos flexíveis, a perda da integridade estrutural geralmente está relacionada à ruptura de arames da armadura de tração, ou por colapso hidrostático, impossibilitando o transporte de fluidos pela linha. São modos de falha críticos pois impossibilitam dar sequência na produção (perdas econômicas) e podem causar sérios riscos ao meio ambiente. (WALLAUER, 2015)

Diversos tipos de modo de falha final podem ocorrer, dentre eles:

- Falha por fadiga: Em *risers*, principalmente nas regiões dos conectores e nas armaduras de tração, por ser uma região de maior concentração de tensão ao longo do tramo.
- Colapso hidrostático: Quando a pressão interna da linha cai (principalmente de forma abrupta), toda a pressão externa atuante sobre a tubulação pode provocar um esmagamento dela, impossibilitando o transporte de fluídos pela linha. A erosão na carcaça, ocasionada pelo arrasto de partículas sólidas junto com o fluído extraído, faz com que ocorra a diminuição da espessura da carcaça, podendo então facilitar a ocorrência do colapso.
- Corrosão: A corrosão pode atuar como concentrador de tensão com a formação de um pite, por exemplo, ou então diminuir a espessura dos arames através da corrosão generalizada, diminuindo sua resistência mecânica. Aqui também se enquadra a fragilização causada pela ação do hidrogênio, onde o hidrogênio é responsável por alguns mecanismos de fissuração que podem ocorrer em aços que compõe os dutos. Fatores anteriormente já comentados, como permeação de água do mar e gases como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> para o espaço anular, criam um ambiente que é propício para a falha dos arames que compõe a tubulação, fazendo com que ela, aos poucos ou rapidamente, perca sua integridade estrutural.
- Sobrecarga: Falha em compressão, falha em torção e falha em tração ocasionadas por carregamentos excessivos nas camadas metálicas.
- Curvatura excessiva: Pode ocorrer durante o manuseio e instalação da linha.

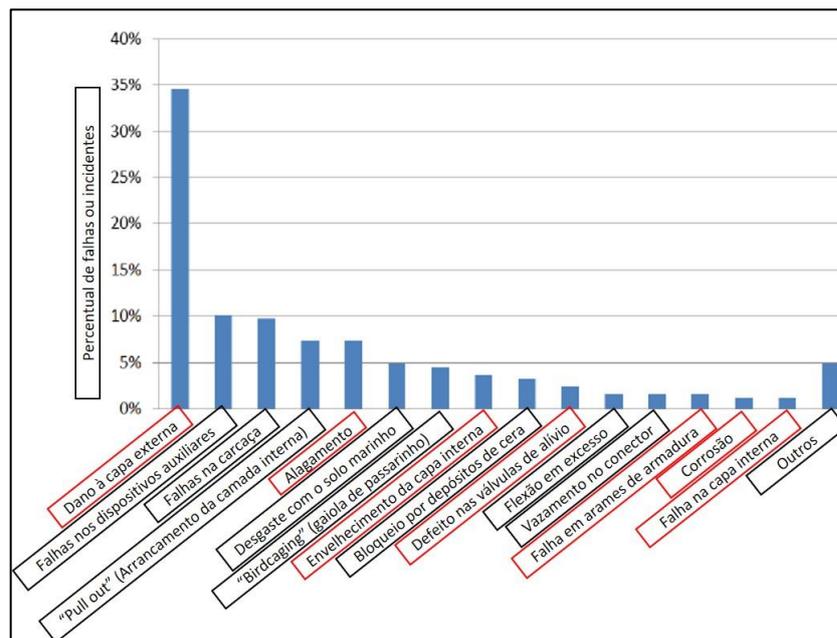
O canal no YouTube “Mat Integrity” traz uma ótima explicação, em um vídeo de 6 min, sobre o que ocorre nos arames na região do anular com o rompimento da camada polimérica externa. Ver link <<https://www.youtube.com/watch?v=5cOZBtIPEBw&t=79s>>.

Figura 16 - Exemplos de falhas ocorridas nas três regiões metálicas que compõe um tubo *unbonded* para extração de petróleo. **(a)** – Carcaça; **(b)** – Armadura de Pressão, perfil Zeta; **(c)** – Armadura de tração.



Fonte: (a) MUREN (2007); (b) O AUTOR (2023); (c) BUENO (2010).

Figura 17 - Gráfico mostrando o percentual de falhas ou incidentes ocorridos em *risers*. Em vermelho, destaque para situações relacionadas a este trabalho.



Fonte: adaptado de FERGESTAD (2014).

Como esse trabalho está relacionado à comparação do efeito deletério de concentradores de tensão (em arame de armadura de tração) frente a concentrações de  $H_2S$ , tensão trativa e ambiente corrosivo, apenas assuntos relacionados a esses temas serão abordados mais detalhadamente. São eles: Danos na capa externa e Danos na armadura de tração.

### 2.2.1 Danos na Capa Externa

Segundo FERGESTAD (2014), na norma API RP 17B (2014), as causas (defeitos prévios e mecanismos de degradação) dos danos na capa externa são:

- Impacto acidental;  
Pode acontecer na instalação e no transporte da tubulação.
- Desgaste ou abrasão;  
Com o leito marinho, na região da conexão entre o *flowline* e o *riser* devido a movimentação da linha.
- Excesso de pressão no *anular*;  
Pode acontecer das válvulas de liberação de pressão falharem, causando a ruptura da capa externa devido ao excesso de pressão. Ver **Figura 18b**.
- Degradação e fragilidade;  
Devido ao envelhecimento da tubulação.

Os danos na capa externa podem ser buracos, rasgos, desgaste, enrugamento, ruptura ou trinca. A **Tabela 1** mostra, de maneira mais simplificada, as principais formas de avaria na capa externa e suas possíveis causas, e a **Figura 18a** exhibe exemplos reais de danos à capa externa.

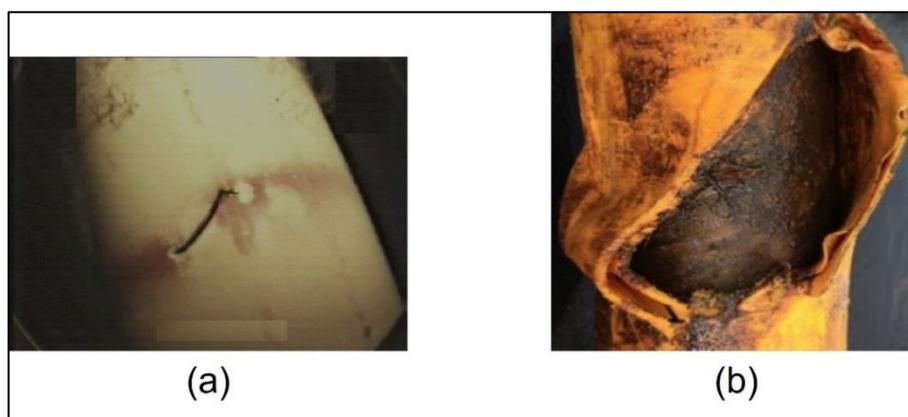
Dano ou ruptura na capa externa não caracteriza um modo de falha, porém, um dano na capa externa possibilita a entrada de água do mar no espaço anular, que por consequência, faz aumentar a corrosão das armaduras. É comum a ocorrência de corrosão generalizada e de corrosão localizada (pites e frestas) que desempenham papel de concentradores de tensão, podendo levar ao desenvolvimento de corrosão sob tensão por sulfeto ou fragilização pelo hidrogênio.

Tabela 1 – Principais danos na capa externa de tubos *unbonded*.

Danos	Possíveis causas
Buraco	Impacto com ferramenta, Defeito na fabricação
Rasgo	Defeito na fabricação somado à curvatura excessiva, Cisalhamento durante o manuseio
Desgaste	Abrasão em contato com o solo marinho
Enrugamento	Durante movimentação no tensionador (instalação)
Trinca	Fadiga, Envelhecimento
Ruptura	Falha na válvula de alívio, ocasionando o aumento da pressão no anular

Fonte: adaptado de API RP 17B (2014).

Figura 18 - (a) Exemplo de dano na capa externa. (b) Falha típica da capa externa devido ao aumento da pressão no anular.



Fonte: (a) MUREN (2007); (b) 4SUBSEA (2013).

### 2.2.2 Danos na Armadura de Tração

Segundo FERGESTAD (2014), na norma API RP 17B (2014), as causas (defeitos prévios e mecanismos de degradação) das falhas em armaduras de tração são: **(A) - Corrosão; (B) - Excesso de pressão no anular; (C) - Fadiga e corrosão-fadiga; (D) - Deformações causadas por impacto; (E) - Desgaste entre as camadas de aço e demais camadas; (F) - Compressão axial excessiva; (G) - Torção excessiva; (H) - Erro de projeto; (I) - Erro na fabricação; (J) - Erro na instalação.**

Mais abaixo segue um breve comentário sobre cada uma das causas citadas, dando ênfase para a **corrosão**, pois é um dos focos do presente trabalho.

- **(A) - Corrosão;**

O entendimento da corrosão nas armaduras de tração é de elevada importância, pois as consequências de uma falha nessas camadas poderão ter forte impacto na segurança das operações, no financeiro das empresas envolvidas e o meio ambiente também pode ser afetado. Ver **Figura 19**. (4SUBSEA, 2013)

Segundo FERGESTAD (2014), em *flowlines*, pelo menos 7 tubos com arames de alta resistência falharam através de mecanismos que se acredita serem devido ao H<sub>2</sub>S. Essas falhas ocorreram no Mar do Norte, na África Ocidental e no Golfo Árabe.

Figura 19 - Exemplos de corrosão em arames da camada de tração.



Fonte: adaptado de FERGESTAD (2014).

Os três tipos de **mecanismos de corrosão** associados à armadura de tração são:

- **(A 01) - Corrosão generalizada;**

É conhecida como a perda de espessura com o tempo. Ocorre devido à fatores como: gases como CO<sub>2</sub> que difundem do bore para o anular que contém água e corrosão causada pelo oxigênio, resultante da entrada de água do mar e sua renovação combinada com uma proteção catódica inadequada.

- **(A 02) - Corrosão localizada e ruptura de filme protetor presente na superfície do material;**

O filme protetor é uma barreira física e pode estar relacionado ao material ou a reações do meio onde o material se encontra (por exemplo a reação de precipitação de FeCO<sub>3</sub>). (FERGESTAD, 2014)

➤ **(A 03) - Fragilização do material;**

Devido à entrada de hidrogênio atômico (por diversas origens, entre elas um processo de soldagem, ou um simples processo de corrosão generalizada), que podem causar trincas induzidas pelo hidrogênio (TIH) e trincas geradas pela combinação entre sulfeto (veneno da reação catódica do hidrogênio), tensão trativa e corrosão (TSTC). Níveis de H<sub>2</sub>S altos para o material e simplesmente a utilização de material que não tem as propriedades adequadas para serviço ácido, também são fatores a serem levados em conta, entre outros, quando ocorrem falhas deste tipo.

Conforme mencionado, diferentes mecanismos de corrosão podem ocorrer, e dependerão da aplicação do projeto e dos cenários associados, são eles:

**Cenário 01 - Avárias na capa externa (já comentado anteriormente);**

**Cenário 02 - H<sub>2</sub>S em tubulações flexíveis com armaduras de aço de alta resistência;**

A pressão total no anular de *flowlines* com a capa externa intacta e sem vazamentos é a soma da pressão hidrostática na entrada da válvula de ventilação e a pressão de liberação diferencial das válvulas de ventilação. Já para tubos com a capa externa danificada, a pressão total no anular é apenas a pressão hidrostática ao qual o duto está exposto. Quando a pressão total é alta, haverá pressões parciais correspondentemente altas para gases ácidos, como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Isto, em particular para o H<sub>2</sub>S, aumentará a susceptibilidade do aço ao TSTC e ao TIH. Em armaduras de tração de *flowlines*, falhas causadas por TSTC ou TIH geram folgas onde a barreira de pressão irá ser extrudada devido à pressão interna, causando um buraco na mesma. Isso permite que os fluídos do bore passem para o anular e que, com o tempo, irão provocar também a ruptura da capa externa, gerando uma falha grave de estanqueidade ou até mesmo a ruptura total do duto.

**Cenário 03 - Casos com outros vazamentos de oxigênio no anular;**

Casos com condensação de água repetidamente (em tubos de ventilação e outros locais frios em regiões onde o anular está cheio de gás).

Os demais casos de defeitos citados abaixo, apesar de não serem foco principal desse estudo, são ocorrências que podem levar à aceleração dos processos corrosivos comentados acima, mas de maneira indireta.

- **(B) - Excesso de pressão no anular;**

Faz com que a pressão parcial dos gases que difundem para o anular aumente, ver **Figura 14**, ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), com isso a sua solubilidade no líquido que ali está, aumenta proporcionalmente.

- **(C) - Fadiga e corrosão-fadiga;**

Como já mencionado anteriormente, no caso dos *risers*, principalmente nas regiões próximas dos conectores, que é onde o material mais sofre com os carregamentos cíclicos.

- **(D) - Deformações causadas por impacto;**

Acarretam principalmente a diminuição da vida em fadiga (no caso dos *risers*) pois atuam como concentradores de tensão, e aumentam as chances do surgimento de CSTS nos *flowlines*.

- **(E) - Desgaste entre as camadas de aço e demais camadas;**

Desgaste prematuro da fita anti-atrito ou a tubulação está sendo empregada em uma condição à qual não foi projetada.

- **(F) - Compressão axial excessiva;**

Causa flambagem do tubo, ver **Figura 20**.

- **(G) - Torção excessiva;**

Causa o travamento dos arames, formando o “*Birdcaging*”

- **(H) - Erro de projeto;**

Projeto que estima a atuação do material muito próximo dos seus limites mecânicos.

- **(I) - Erro na fabricação;**

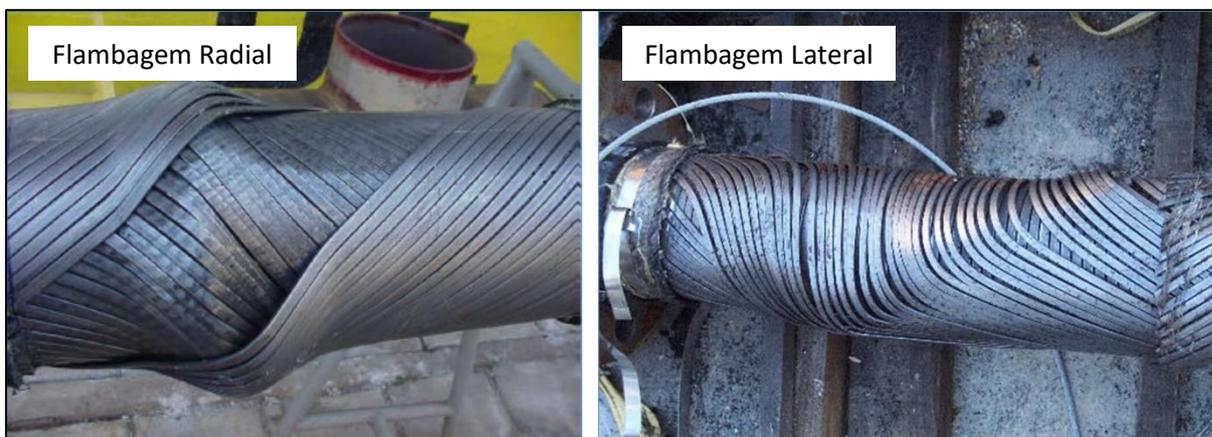
Na aciaria ou na laminação, causando um acabamento superficial ruim, que pode atuar como concentrador de tensão.

- **(J) - Erro na instalação.**

No manuseio a bordo do navio ou colisão antes da ligação submarina.

A consequência da perda da funcionalidade da camada está ligada com a identificação de mecanismos que causam a falha final do tubo.

Figura 20 - Exemplos de flambagem em arames da camada de tração.



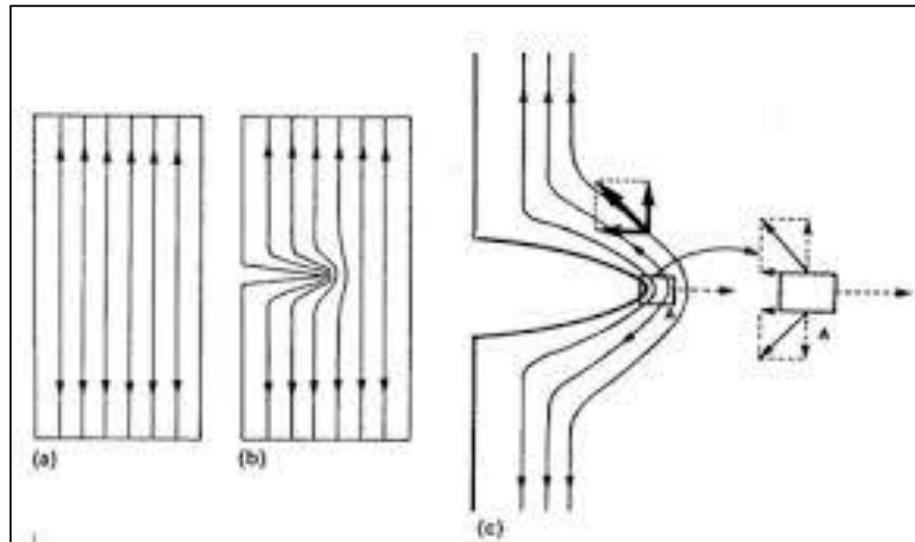
Fonte: adaptado de FACHINI (2014).

#### 2.2.2.1 Fator de Concentração de Tensões ( $K_t$ )

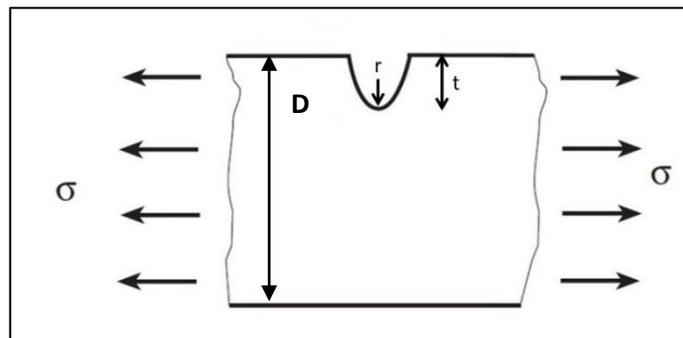
A presença de um entalhe na superfície de um arame gera um estado triaxial de tensões e, portanto, uma perturbação das tensões no seu entorno. Associada a essa descontinuidade geométrica está o fator de concentração de tensões ( $K_t$ ). Este valor, multiplicado pela tensão nominal (tensão aplicada, medida por célula de carga), indica o nível de tensões efetivo na ponta do entalhe ou defeito, com isso já se tem uma referência para estipular um fator de segurança para o projeto. (STROHAECKER, 2012)

A redistribuição das tensões no entorno da descontinuidade é complexa, chama-se estado triaxial de tensões, conforme citado acima. Junto ao entalhe surgem novas componentes de tensão, que restringem a deformação, deixando o material mais frágil. Ou seja, há um aumento na resistência do material ao alongamento, por exemplo na tração, no entanto comprometendo a sua ductilidade. Ver **Figura 21**. (STROHAECKER, 2012)

Figura 21 - Esquema das linhas de fluxo de tensão.



Fonte: STROHAECKER (2012).

Figura 22 - Variáveis para o cálculo do  $K_t$ .

Fonte: adaptado de *PILKEY, W. D.*

Neste trabalho, serão citadas três diferentes fórmulas para o cálculo do fator de concentração de tensões. São elas: Fórmula de Peterson, Fórmula de Heywood e Fórmula de Neuber, onde todas elas estão baseadas nas variáveis da **Figura 22**.

**Fórmula de Peterson:** Segundo *PILKEY* (2008), mais conhecido por "*Peterson*", o fator de concentração de tensões para um entalhe superficial "*Shallow Groove*" semiesférico ou semi-elíptico com tensão uniaxial pode ser calculado através da equação descrita na equação abaixo, onde "*t*" é a profundidade do entalhe e "*r*" é o raio no fundo do entalhe. "*D*" é a espessura da amostra, no caso 4 mm ou 4000  $\mu\text{m}$ .

O foco será nesse modelo pois é o mais amplamente utilizado na literatura para entalhes rasos e é o que se enquadra na proposta deste trabalho. Além disso os modelos de *Peterson* em geral, são os mais comumente utilizados em projetos mecânicos. (WU, 2010)

$$K_t = 1 + 2\sqrt{t/r}$$

Outras possibilidades de cálculo de  $K_t$  que se enquadram ao estudo (nos quesitos de aplicabilidade em termos das dimensões dos entalhes nas amostras) é utilizando a fórmula de *Heywood* e a fórmula de *Neuber* para a flexão pura. (MEDEIROS, 1984)

**Fórmula de Heywood:** *Heywood* deduziu empiricamente a fórmula para o cálculo do fator de concentração de tensões numa chapa de largura finita com entalhes na forma de “U” – simétricos, submetida à flexão no seu próprio plano;

$$K_t = 1 + \left[ \frac{\frac{t}{r}}{\frac{4,27}{\left(1 - 2\frac{t}{D}\right)} - 4}} \right]^{0,85}$$

**Fórmula de Neuber:** A fórmula de *Neuber* tem dedução puramente teórica, onde é realizada a combinação suposta entre o fator de concentração de tensões para o entalhe elíptico pouco profundo (Foi denominado de “ $K_a$ ”, que inclusive é o mesmo adotado por *Peterson*) e o fator de concentração de tensões para o entalhe hiperbólico profundo (denominado de “ $K_b$ ”), em peças infinitamente largas e identicamente solicitadas. Nenhum limite sobre o entalhe ou geometria da peça é indicado para a aplicação dessas equações;

$$K_t = 1 + \frac{(K_a - 1)(K_b - 1)}{\sqrt{(K_a - 1)^2 + (K_b - 1)^2}}$$

Onde:

$$Ka = 1 + 2\sqrt{t/r}$$

$$Kb = \frac{4\left\{\left(\frac{t}{r}\right)\left(\frac{1}{2\frac{t}{D}}-1\right)\right\}\left\{\left(\frac{t}{r}\right)\left(\frac{1}{2\frac{t}{D}}-1\right)\right\}^{\frac{1}{2}}}{3\left\{\left[\left(\frac{t}{r}\right)\left(\frac{1}{2\frac{t}{D}}-1\right)-1\right] * \tan^{-1}\left[\left(\frac{t}{r}\right)\left(\frac{1}{2\frac{t}{D}}-1\right)\right]^{\frac{1}{2}} + \left[\left(\frac{t}{r}\right)\left(\frac{1}{2\frac{t}{D}}-1\right)\right]^{\frac{1}{2}}\right\}}$$

A fim de comparar os três modelos, foi tomado como exemplo o dimensional nominal dos entalhes usinados para este trabalho. Portanto para o entalhe de  $K_t = 2$  (profundidade de 100  $\mu\text{m}$  e raio de 400  $\mu\text{m}$ ) e para o entalhe de  $K_t = 1,5$  (profundidade de 70  $\mu\text{m}$  e raio de 1000  $\mu\text{m}$ ). A **Tabela 2** traz o resultado comparativo entre os três modelos. Nota-se que o que mais se afasta do  $K_t$  nominal é o modelo de Heywood, sendo que os métodos de Peterson e de Neuber apresentam uma ótima convergência.

Tabela 2 – Comparativo entre os métodos de Peterson, Heywood e Neuber

$K_t$ Nominal	$K_t$ (PETERSON)	$K_t$ (HEYWOOD)	$K_t$ (NEUBER)	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Raio ( $\mu\text{m}$ )
1,50	1,53	1,22	1,53	70	1000
2,00	2,00	1,56	2,00	100	400

Fonte: O AUTOR (2023).

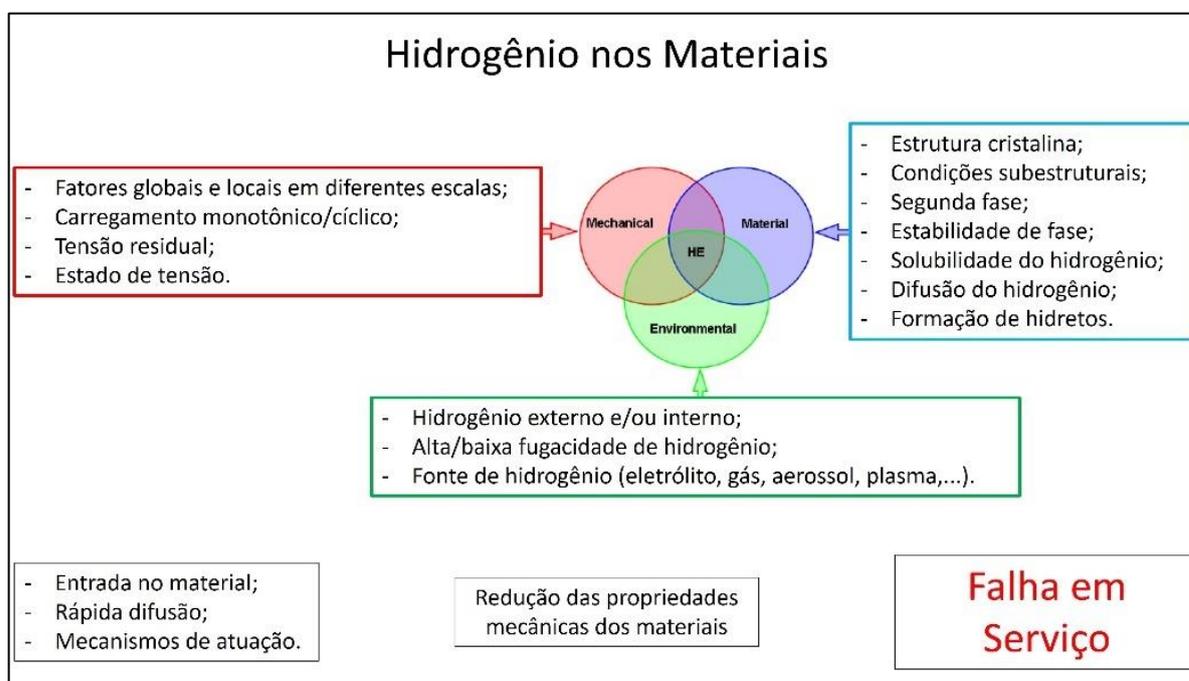
### 2.2.3 Danos por Hidrogênio

O termo “dano por hidrogênio” é usado para estabelecer os vários fenômenos degradantes que ocorrem nos metais que estão associados à presença de hidrogênio no reticulado. Estes fenômenos degradantes manifestam-se macroscopicamente de forma semelhante, mas essencialmente são diferentes, já que estão baseados em mecanismos distintos. Cada manifestação da presença do hidrogênio é a combinação de vários fatores que são inerentes ao mecanismo de degradação envolvido para cada tipo de atuação desse elemento. A cinética e o tipo de interação do hidrogênio com a microestrutura e com as inclusões nos materiais, e os tipos e intensidade das tensões na estrutura, estando a sua

ocorrência, condicionada pelo ambiente de trabalho e pela liga metálica envolvida, concentradores de tensões presentes, entre outros possíveis fatores. (SILVA, 2018)

A **Figura 23** apresenta as variáveis envolvidas no fenômeno da fragilização por Hidrogênio. São elas: O material, a condição de carregamento na qual ele se encontra e o ambiente envolvido. Observa-se também, que inserido em cada uma das três variáveis principais, estão embutidos inúmeros outros parâmetros específicos de cada sistema, mostrando a complexidade do fenômeno e a dificuldade em se estabelecer um mecanismo único que explique os diversos papéis e interações do hidrogênio no interior dos materiais.

Figura 23 - Variáveis envolvidas no fenômeno da fragilização por Hidrogênio.



Fonte: adaptado de BARNOUSH (2007).

Estes fenômenos degradantes, mesmo não apresentando fissuras típicas de um processo de fragilização, também são denominados por “fragilização por hidrogênio”, mesmo para aqueles fenômenos que não apresentam as características clássicas de fragilização, como exemplo, fratura em carga abaixo da tensão de escoamento. (ASM HANDBOOK, 2003) Segundo CARRASCO (2013), essa denominação causa uma dificuldade para o pesquisador entender os conceitos empregados, sendo então, indevidamente utilizada.

Mecanismos reativos podem danificar um material metálico sem provocar fissuras (GEMELLI, 2001):

- Dano por reação com fases não-metálicas;

Quando a temperatura ultrapassa 200 °C a 300 °C o hidrogênio pode reagir com o carbeto de ferro presente nos aços-C e formar metano. Essa descarbonetação (redução de carbetos) associada a pressão interna exercida pelo metano formado na estrutura do aço reduz, portanto, a resistência mecânica do material.

- Dano por empolamento ou *Hydrogen Blistering*.

Ocorre quando há a recombinação de hidrogênios no estado atômico em hidrogênio molecular, acompanhado de aumento de volume, nos sítios de aprisionamento do hidrogênio no material ou quando o hidrogênio dissolvido reage com fases não-metálicas, gerando gás na cavidade. A pressão do gás na cavidade pode ser elevada caso não se tenha uma condição de equilíbrio de pressões. Ocorre em materiais dúcteis, e é menos danosa que outros tipos de fragilização pelo H já que não causa fissuras mas sim deformações localizadas.

#### 2.2.4 Fragilização por Hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno conhecido há muito tempo. Ela foi identificada inicialmente em 1817 por Daniels e reconhecida pela comunidade científica em 1880 (JAMBO, 2008). Mas os problemas relacionados à presença de hidrogênio tiveram grande aumento com o passar dos anos, principalmente nos aços, com o aumento do uso de aços com alta resistência e estruturas com soldas. A maioria dos metais interage com o hidrogênio por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e bastante danosas. O surgimento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e fabricação (por exemplo, tratamentos químicos ou eletroquímicos de superfície e eletrodeposição de metais) ou posteriormente, em serviço (como por exemplo, reações de corrosão em meio ácido). (HAGLUND, 2014; GENTIL, 1996; GEMELLI, 2001)

Ao contrário do Blister, a fissuração pode levar a uma ruptura localizada ou total do material metálico. Distinguem-se dois tipos de fissuras: (GEMELLI, 2001)

- Sob Tensão;  
Ocorre devido ao efeito combinado de hidrogênio e de tensões residuais e/ou tensões externas.
- Por Fadiga.  
Ocorre onde tem a presença de hidrogênio e tensão variável. O hidrogênio fragiliza o material e assim, facilita a propagação de trincas.

O hidrogênio penetra nos metais na forma atômica e, devido ao seu pequeno raio atômico, consegue se difundir rapidamente na malha cristalina. Então qualquer fonte de hidrogênio atômico gerado na superfície do metal poderá ocasionar a absorção desse elemento pelo material metálico. A maior parte do hidrogênio que está na superfície do metal tende, no entanto, a se combinar na forma molecular, escapando sob a forma de bolhas de gás. Já a presença de substâncias chamadas de “venenos” da reação de recombinação de hidrogênio gerando  $H_2$ , que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio, tais como cianeto e sulfeto, aumentando a quantidade de hidrogênio que irá penetrar no metal (GENTIL, 1996). O hidrogênio que difunde no metal tende a se acumular em defeitos e inclusões, principalmente em áreas com tensões triaxiais, onde ocorre uma taxa de difusão mais alta e um acúmulo maior desse elemento. (HAGLUND, 2014)

Na indústria de extração e refino de petróleo, é onde se tem a maior incidência de casos de corrosão ou deterioração associados ao hidrogênio, pois se tem a presença de gás sulfídrico ( $H_2S$ ). Esse gás reage com o ferro formando uma película protetora de sulfeto de ferro ( $FeS$ ) e hidrogênio atômico, além de possuir enxofre na sua molécula, que como vimos, é um dos venenos que impede a recombinação dos H a gás, acelerando a absorção de hidrogênio pelo aço: (GENTIL, 1996)



### 2.2.5 Difusão e Solubilidade do Hidrogênio

A difusão de átomos de hidrogênio em um metal depende de uma série de fatores como: (HAGLUND, 2014)

- Gradiente de concentração de hidrogênio;
- Gradiente de tensão;
- Espessura do material;
- Composição química e microestrutura do material;
- Tensões residuais ou processo de trabalho à frio (encruamento);
- Inclusões não metálicas, trincas e vazios;
- Contornos de grão e densidade de discordâncias.

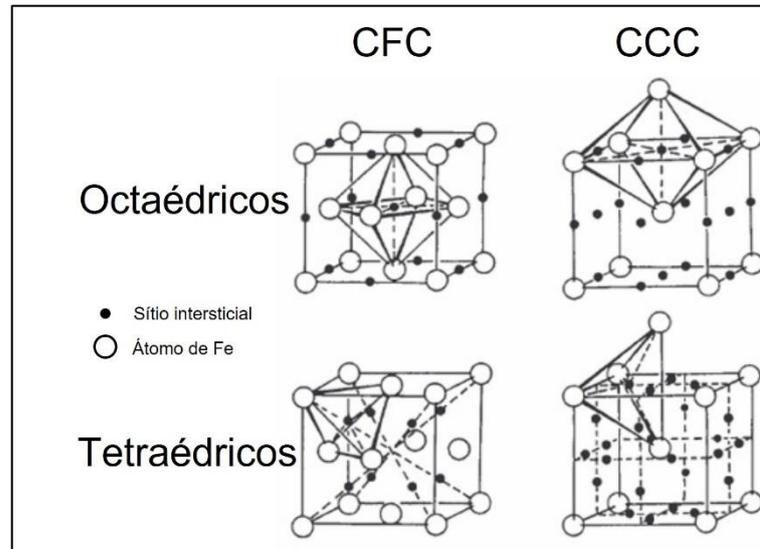
A solubilidade (ou capacidade de absorção) do hidrogênio nos metais pode ocorrer através de “formação de hidretos” ou “incorporação na malha cristalina”. O titânio, o vanádio, o zircônio e o paládio estão entre os que formam hidretos, onde a capacidade de absorção do hidrogênio é elevada (a fase hidreto possui elevada solubilidade sólida do hidrogênio e decresce com a elevação da temperatura) (LAGRECA, 2009). Já os metais que normalmente incorporam hidrogênio na rede cristalina são: o ferro, o cobre e a prata. Onde a capacidade de absorção é muito menor do que a que forma hidreto, mas cresce com a elevação da temperatura. (GENTIL, 1996)

O hidrogênio possui um raio atômico pequeno, e devido a isso, ele ocupa sítios intersticiais da rede cristalina dos metais (DIAS, 2009). Nos metais CCC o hidrogênio ocupa os sítios tetraédricos e nos metais CFC são os sítios octaédricos. A **Figura 24** mostra os sítios tetraédricos e octaédricos para os sistemas CCC e CFC, não informando onde o hidrogênio vai estar solubilizado em cada sistema. (LAGRECA, 2009)

Comparação entre os raios atômicos dos elementos: Fe (140 pm), C (70 pm) e H (25 pm). (DELAFOSSÉ, 2012)

Mobilidade do hidrogênio no aço à 20 °C: 1 mm/min. (DELAFOSSÉ, 2012)

Figura 24 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CCC e CFC.



Fonte: adaptado de LAGRECA (2009).

Tabela 3 – Tamanho e número de sítios intersticiais das estruturas CFC e CCC.

Estrutura cristalina	CFC		CCC	
	Octaédricos	Tetraédricos	Octaédricos	Tetraédricos
Sítios	1	2	3	6
Número <sup>a</sup>	1	2	3	6
Tamanho <sup>b</sup>	<b>0,414*R</b>	<b>0,225*R</b>	<b>0,155*R</b>	<b>0,291*R</b>

<sup>a</sup> Número de sítios intersticiais para cada átomo da célula unitária.

<sup>b</sup> Tamanho da esfera de raio máximo da “impureza” para ser acomodada no espaço intersticial (formado pelos átomos do metal), em unidades do raio do átomo do metal “R”.

Fonte: adaptado de LAGRECA (2009).

Conforme se observa na **Tabela 3**, o hidrogênio tem preferência por ocupar os sítios maiores, visto que, desta forma a deformação na rede é menor, reduzindo a energia total do sistema. (LAGRECA, 2009)

Como a austenita (CFC) possui sítios intersticiais de maior volume que os da ferrita (CCC), a solubilidade do hidrogênio é maior na austenita, porém, o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na ferrita fazendo com que aços com a estrutura austenítica sejam menos suscetíveis à fragilização pelo hidrogênio. (ROSADO, 2011)

Em análises para determinar o conteúdo de hidrogênio nos aços, há uma classificação para o hidrogênio atômico, que é: hidrogênio total, residual e difusível. Ou seja, o hidrogênio residual permanece aprisionado no metal, enquanto o hidrogênio difusível é considerado móvel em temperatura ambiente, fazendo com que o hidrogênio total no aço seja a soma do hidrogênio residual e do hidrogênio difusível. Portanto, a concentração de hidrogênio no aço

não depende somente da concentração ao qual está exposto, mas também do histórico do material. Como exemplo, o grau de deformação plástica a frio (abaixo da temperatura de recristalização) que gera aumento de discordâncias e resulta em aumento de sítios de aprisionamento de hidrogênio no material. (ROSADO, 2011)

A difusão de hidrogênio nos metais pode ocorrer de três modos distintos:

- Difusão no reticulado cristalino;  
A difusão intersticial obedece a relações de Arrhenius e a lei de Fick, sendo termicamente ativada.
- Difusão por caminhos facilitados;  
Como o próprio nome diz, ela ocorre por caminhos facilitados, como contornos de grãos orientados. Ela é insignificante em metais que possuem uma rápida difusão intersticial, como é o caso da ferrita. Mas pode ter papel importante em metais CFC como nos aços inoxidáveis austeníticos.
- Transporte por movimento de discordâncias.  
O transporte de hidrogênio durante a deformação plástica é uma importante forma de difusão na qual as discordâncias móveis transportam uma “atmosfera” de hidrogênio, o que leva à uma rápida difusão localizada.

Sítios de aprisionamento ou Armadilhas, do inglês *trap sites*, são heterogeneidades no reticulado cristalino, em relação à matriz, que tem facilidade em reter hidrogênio. São classificadas como reversíveis e irreversíveis, ver **Figura 25**. O caráter dos sítios de aprisionamento é importante pois determinam sua reversibilidade. Se a energia necessária para que o hidrogênio saia de um sítio de aprisionamento for muito elevada, o hidrogênio fica aprisionado irreversivelmente e o sítio atua como um sorvedouro de hidrogênio (DIAS, 2009; GENTIL, 1996). Existem também sítios de antiaprisionamento, nos quais a ocupação pelo hidrogênio desses sítios faz com que a energia interna do cristal aumente, o que seria termodinamicamente muito improvável (comportamento oposto aos sítios de aprisionamento). Portanto, os sítios de aprisionamento atraem os solutos intersticiais e, é pouco provável, que os sítios antiaprisionamento sejam ocupados pelos solutos intersticiais, exceto em altas temperaturas. (LAGRECA, 2009)

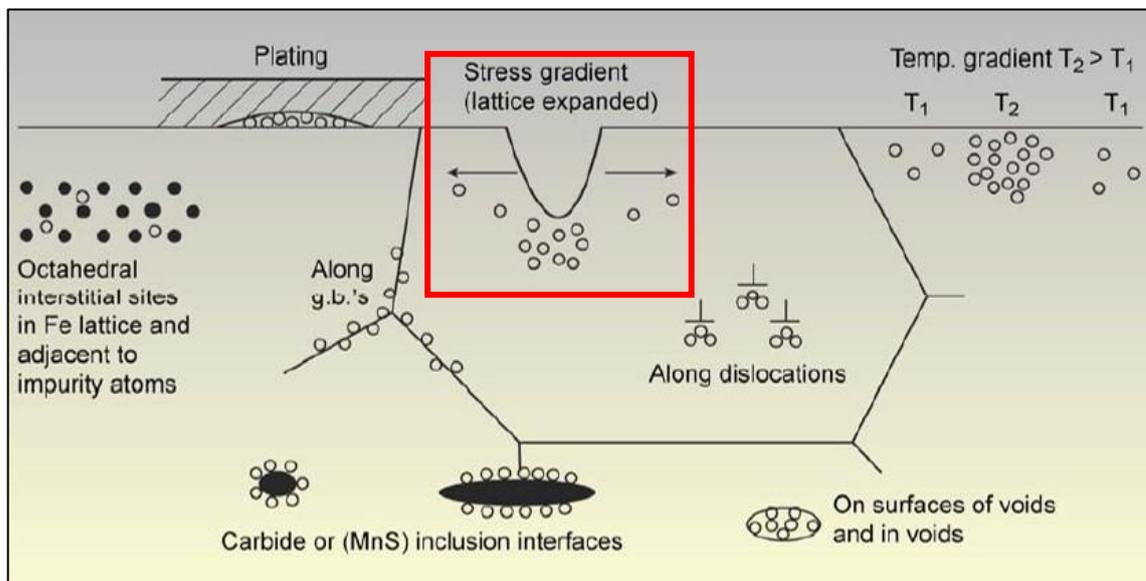
- Armadilhas reversíveis:

Onde átomos de hidrogênio estão sujeitos a uma força de atração, que pode ser criada por campos elétricos, campos de tensões, gradientes de temperatura e gradientes de potencial químico (DIAS, 2009). Caracteriza-se então, por exigir a presença simultânea de tensões e de hidrogênio. (GENTIL, 1996)

- Armadilhas irreversíveis:

São regiões onde há mudança na estrutura do reticulado, onde energeticamente são favoráveis ao hidrogênio. Podem ser contornos de grão de alto ângulo, vazios no reticulado e interfaces incoerentes entre precipitados e a matriz (DIAS, 2009). As armadilhas irreversíveis em geral dificultam e retardam a fragilização. Elas se chamam *irreversíveis* porque o hidrogênio não sai dessas armadilhas (alta energia envolvida) a não ser em altas temperaturas, ou seja, se o hidrogênio está preso e solubilizado ele não fragiliza, ver **Tabela 4**.

Figura 25 - Imagem ilustrando os diferentes sítios de aprisionamento de hidrogênio. Em destaque um concentrador de tensão superficial sujeito a uma carga externa.



Fonte: adaptado de WANHILL (2011).

Tabela 4 – Tipos de sítios de aprisionamento (armadilhas) existentes nos materiais ferrosos.

Armadilhas	Energia de ligação (KJ / mol)	Temperatura de degaseificação (°C)	Material
Matriz	6,9	Temperatura ambiente	Fe
Contornos de grão	17,15	112	Fe
Descontinuidades	20 – 26	200 – 215	Fe
		272	AISI 4340 Aço 0,39% C
Micro cavidades	35 – 48	338	AISI 4340
		305	Fe
		480	Aço 0,47% C
Inclusões de MnS	72	495	AISI 4340
Interfaces de carbeto	96,6	723	Fe

Fonte: STROE (2006).

O hidrogênio se difunde e se concentra em regiões de alta triaxialidade de tensões pois a rede cristalina, portanto também os interstícios, são ligeiramente expandidos por estas tensões, desde que sejam de tração. Limites de grão da austenita primária em uma região de triaxialidade de tensões são caminhos facilitados para os trincamentos pois são planos e interconectados. (WANHILL, 2011)

#### 2.2.6 Mecanismos da Fragilização por Hidrogênio

As várias teorias propostas para a fragilização por hidrogênio têm sido amplamente estudadas, mas ainda não completamente entendidas e nem comprovadas. A teoria, que atende um caso específico de dano, aceita pela comunidade científica de forma quase unânime, é a da pressão, responsável pelo empolamento (blisters em inglês), que está associado ao aumento de volume causado pela formação de hidrogênio molecular a partir da combinação de 2 hidrogênios atômicos. Para as demais formas mais agressivas de degradação que o empolamento, há um consenso, entre os pesquisadores, de que não há uma teoria única que possa explicar especificamente o fenômeno da fragilização por hidrogênio, uma vez que, em virtude das condições ambientais ao qual um material está exposto e das características

estruturais do material, diferentes mecanismos podem atuar. Portanto, quando se trata de fragilização por hidrogênio devemos levar o sistema como um todo, e as variáveis operacionais dependem: do material, das condições de carregamento de hidrogênio, das tensões presentes entre outras. (SILVA, 2018; SOUZA 2016; NN SERGEEV, 2019)

Atualmente dentre os mecanismos de fragilização por hidrogênio que geralmente são mencionados na literatura pela grande maioria dos pesquisadores, pode-se citar: 1) teoria da decoesão; 2) teoria da plasticidade localizada; 3) teoria da Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção; 4) teoria da formação de hidretos. Elas estão descritas logo abaixo, exceto a teoria da formação de hidretos, pois como já dito, ela não ocorre em materiais ferrosos, mas é bastante aceita para sistemas específicos como ligas de titânio, ligas de Zircônio, ligas de Nióbio e ligas de Vanádio. (SOUZA, 2016; ROSADO, 2011)

Uma observação importante é que havia também a teoria da pressão como sendo um mecanismo de fragilização por hidrogênio clássico, formador de fissuras através de tensão e hidrogênio. A teoria era de que a formação da molécula de hidrogênio, a partir dos átomos de hidrogênio que se difundiam até uma região onde já havia um defeito na microestrutura, gerava altas pressões internas que, por sua vez, juntamente com as tensões aplicadas, era a responsável pela iniciação e propagação de uma trinca. Porém, para aços de alta resistência, a pressão gerada é insuficiente para atingir a resistência à fratura desses aços (bem mais altas que a resistência ao escoamento dos aços dúcteis), portanto, não sendo uma explicação para esse tipo de fragilização. Atualmente ela é aceita apenas para a formação de “blisters” ou empolamentos, conforme já mencionado acima, no início do item **2.2.6** em ambientes de alta fugacidade em aços mais dúcteis e sem a dependência da atuação de tensão externa ao material. Na presença de tensão, a degradação pelo empolamento, em geral, é acelerada. (ASM HANDBOOK, 2003; CARRASCO, 2013)

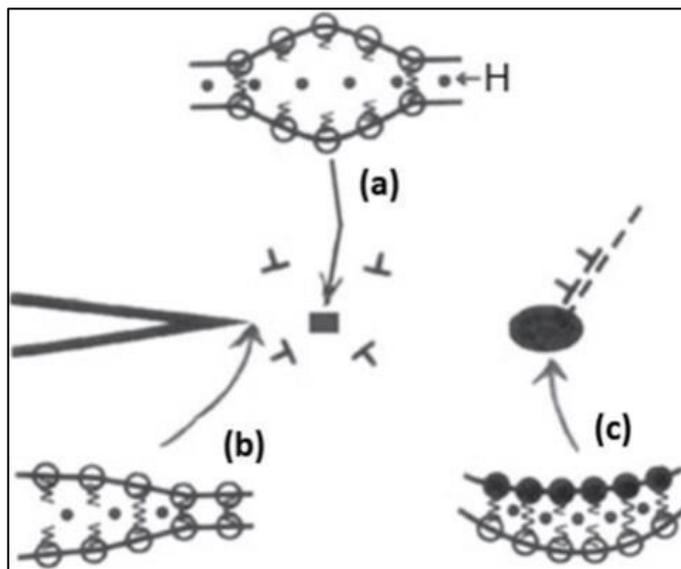
#### 2.2.6.1 Teoria da Decoesão – HEDE (*Hydrogen-Enhanced Decohesion*)

A teoria da decoesão é o mecanismo mais frequentemente citado e é baseado na hipótese de que o hidrogênio reduz localmente a força coesiva entre os átomos da estrutura cristalina pela redução da energia de ligação entre os átomos do reticulado atômico e, dessa forma, é

reduzida a energia necessária para a fratura do material. A teoria assume que o hidrogênio atômico difunde para a ponta da trinca, enfraquecendo as ligações metálicas nessa região, de modo que a decoesão ocorra em planos preferenciais (SOUZA, 2016). A decoesão é sustentada pelo fato de a fragilização ocorrer na ausência de zona plástica, por argumentos termodinâmicos e mecânicos. (STROE, 2006)

O ponto principal desta teoria, ver **Figura 26**, é descrever o efeito do hidrogênio na propagação de trincas e não na nucleação delas. Para que a propagação da trinca ocorra, uma tensão coesiva crítica deve ser excedida pela tensão externa aplicada (somada com tensões residuais e tensões provocadas pelo hidrogênio com base em outros mecanismos), onde a influência que o hidrogênio provoca na redução da tensão coesiva depende da sua concentração. (DIAS, 2009)

Figura 26 - Representação esquemática do mecanismo da decoesão através do enfraquecimento das ligações metálicas por (a) hidrogênio no reticulado (b) hidrogênio adsorvido na ponta da trinca e (c) hidrogênio na interface partícula-matriz.



Fonte: HAGLUND, 2014; NN SERGEEV, 2019.

STROE (2006) cita em seu trabalho três conclusões para o mecanismo da decoesão, são elas:

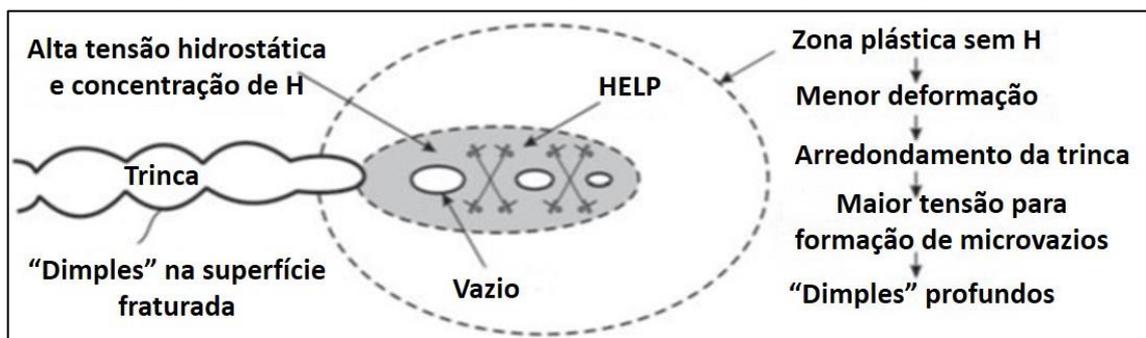
- Há uma concentração crítica necessária de átomos de hidrogênio na região tensionada do material, para que ocorra uma fratura frágil;
- A plasticidade associada à fratura não é compatível com o mecanismo da decoesão;

- Esse mecanismo pode ser aplicado para fraturas intergranulares, onde alta concentração de hidrogênio se acumula nos contornos dos grãos (alcançando assim, a concentração crítica para a fratura frágil)

### 2.2.6.2 Teoria da Plasticidade Localizada – HELP (*Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity*)

Esta teoria está baseada no aumento localizado da plasticidade em determinadas regiões do material. A presença do hidrogênio em solução sólida aumenta a mobilidade das discordâncias (devido ao relaxamento das tensões da própria discordância, facilitando seu movimento com tensões externas menores causado pela presença de hidrogênio, ao se localizar nos vértices das discordâncias) e, o aumento da densidade de discordâncias na ponta da trinca é responsável por criar regiões com alta deformação localizada, ver **Figura 27**. Essa deformação localizada do material resulta em trincamento por conta da coalescência de micro cavidades ao longo de planos cristalográficos preferenciais (SOUZA, 2016). Mesmo que em nível microscópico e localizado a plasticidade seja aumentada pelo hidrogênio, em nível macroscópico, o comportamento mecânico exibido pelo material é frágil. (STROE, 2006)

Figura 27 - Representação do mecanismo de plasticidade localizada – HELP. Há coalescência de micro vazios com plasticidade localizada e facilitada em regiões de alta concentração de hidrogênio.



Fonte: adaptado de: HAGLUND (2014); e NN SERGEEV (2019).

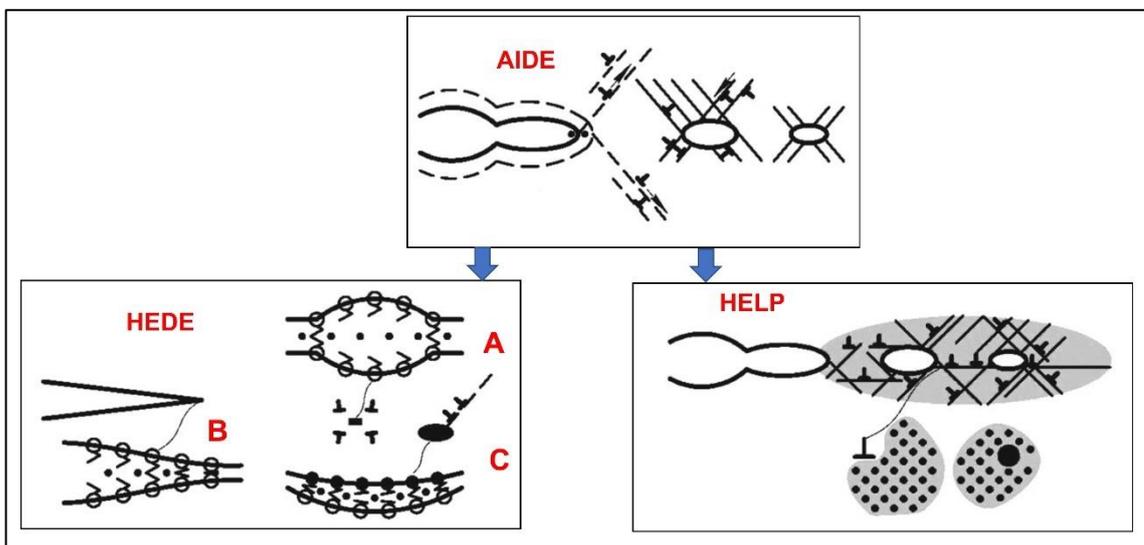
### 2.2.6.3 Teoria da Emissão de Discordâncias Induzida por Adsorção – AIDE (*Adsorption-Induced Dislocation Emission*)

Este mecanismo assume que ocorre o enfraquecimento das ligações interatômicas induzido pelo hidrogênio assim como no HEDE, mas com crescimento de trincas ocorrendo por deslizamento localizado, conforme proposto no HELP. No AIDE, o crescimento da trinca

ocorre principalmente por “emissão de discordâncias”, mas o movimento das discordâncias nas pontas das trincas e a formação de vazios à frente dos trincamentos também contribuem. A formação de vazios à frente das trincas também serve para manter pequenos raios e pequenos ângulos de trinca (ROBERGE, 2000). E é importante salientar que a nucleação de trincas é facilitada pela adsorção de hidrogênio. (SOUZA, 2016)

O mecanismo envolve crescimento de trincas por deslizamento alternado (caminho transgranular) partindo da ponta da trinca, ver **Figura 28**, facilitando a coalescência de micro cavidades (vazios) formados na zona plástica, à frente das trincas. (SOUZA, 2016)

Figura 28 - Representação da propagação de trinca pelo mecanismo AIDE.



Fonte: adaptado de NN SERGEEV (2019).

## 2.2.7 Corrosão Sob Tensão por Sulfeto (CSTS)

### 2.2.7.1 Introdução

“Corrosão Sob Tensão por Sulfeto” ou “Trincamento sob Tensão na Presença de Sulfeto” – CSTS (do inglês SSC), é apenas uma das várias formas de deterioração relacionada ao hidrogênio que pode ocorrer em dutos, tubulações e equipamentos expostos a condições de serviço “sour” (ambiente associado ao H<sub>2</sub>S úmido, ou seja, na presença de H<sub>2</sub>S e água) combinado com tensões tratativas residuais e/ou aplicadas. São ambientes encontrados na produção de petróleo e gás, processamento de gás e produtos químicos e refino de petróleo.

Como resultado dessa multiplicidade de mecanismos de trincamentos em ambiente *sour*, é essencial entender as diferenças entre o CSTS e as outras formas de trincamento que ocorrem nesse tipo de ambiente. O CSTS é um caso particular de CST, onde o “H” e o “S” têm uma participação principal no mecanismo de atuação, conforme já descrito acima. O CSTS pode ocorrer também em potenciais anódicos e no potencial de corrosão livre, ele apenas é, normalmente, mais intenso nos potenciais catódicos, normalmente. Apesar de os parâmetros que controlam todos os mecanismos de trincamento em ambiente com H<sub>2</sub>S úmido sejam geralmente os mesmos, a influência de ambientes específicos e parâmetros metalúrgicos pode variar dependendo do mecanismo de trincamento considerado. (KANE, 2015)

Embora a maioria dos engenheiros se preocupe e se concentre na obtenção de materiais que atendam aos requisitos mínimos de resistência ou dureza, os materiais que geralmente sofrem por falha de CSTS são aqueles que estão no limite máximo da especificação, e geralmente são deixados sem verificação (KANE, 2015). Tratamentos térmicos inadequados ou zona afetada pelo calor em soldas com baixo aporte de calor são causas frequentes de trincamentos por CSTS. (STROE, 2006)

#### 2.2.7.2 Descrição do processo de Corrosão Sob Tensão por Sulfeto (CSTS).

O CSTS é uma forma de trincamento sob tensão em que o hidrogênio tem um papel fundamental – HSC “*Hydrogen Stress Cracking*”, onde aços de alta resistência e zonas de dureza localizada (como áreas da solda em uma tubulação) estão sujeitas ao CSTS (IANNUZZI, 2011). As áreas da solda são propensas ao CSTS devido às rápidas taxas de resfriamento e das transformações metalúrgicas associadas, como as diferentes zonas que se formam na solda, além das altas tensões residuais, geralmente induzidas na região da soldagem (JAMBO, 2008). Na CSTS, a principal fonte de hidrogênio é o H<sub>2</sub>S, o que ajuda a diferenciar de outros mecanismos de fragilização por hidrogênio, sendo o sulfeto um agente acelerador do processo, conforme já comentado, por ser um veneno da reação de recombinação em H<sub>2</sub>, deixando mais H na forma atômica disponível na superfície, para ingresso no aço. (IANNUZZI, 2011)

Segundo STROE (2006), o trincamento por CSTS pode ser particularmente rápido e catastrófico, podendo levar à fragilização com perda de ductilidade e fratura frágil. Em condições severas, o CSTS pode resultar em altas taxas de crescimento estável de trinca (entre  $10^{-8}$  e  $10^{-5}$  mm/s) para aços de baixa liga e alta resistência e/ou dureza. (KANE, 2015)

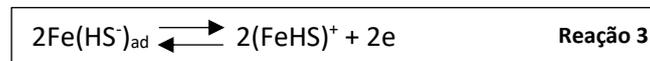
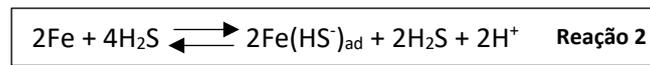
JAMBO (2008) representou as reações que ocorrem (no caso dos aços), as quais são as mostradas abaixo. Para os aços, a corrosão ocorre em condições geralmente ácidas pelas reações de corrosão por sulfeto. (KANE, 2015)

Na presença de água, o  $\text{H}_2\text{S}$  se dissocia segundo a **Reação 1**:

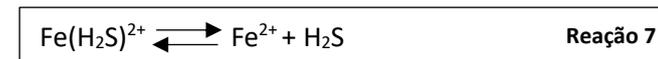
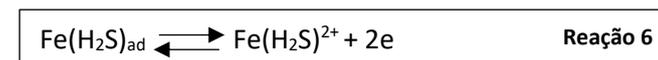
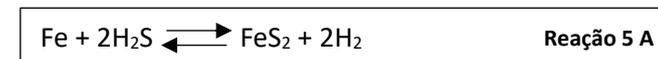
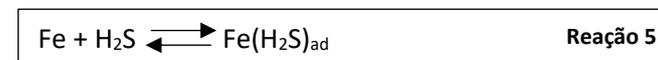


O **Ferro** em meio contendo  $\text{H}_2\text{S}$  sofrerá oxidação ou um complexo intermediário:

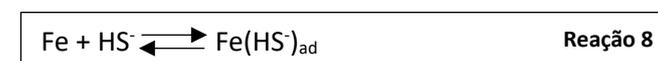
- Oxidação:

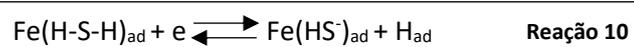
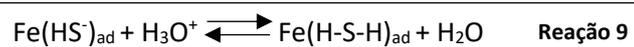


- Complexo intermediário: (OBS: De forma didática, a **Reação 5** pode ser reescrita como a **Reação 5 A**:

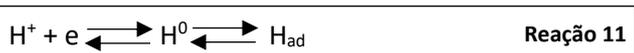


Nota-se, que o  $\text{H}_2\text{S}$  é regenerado agindo cataliticamente no processo de corrosão. O ferro, por sua vez, reagirá com o  $\text{HS}^-$  (da **Reação 1**):





O íon  $\text{H}^+$ , então, se reduzirá sobre a superfície do ferro, adquirindo um elétron, tornando-se um átomo neutro:



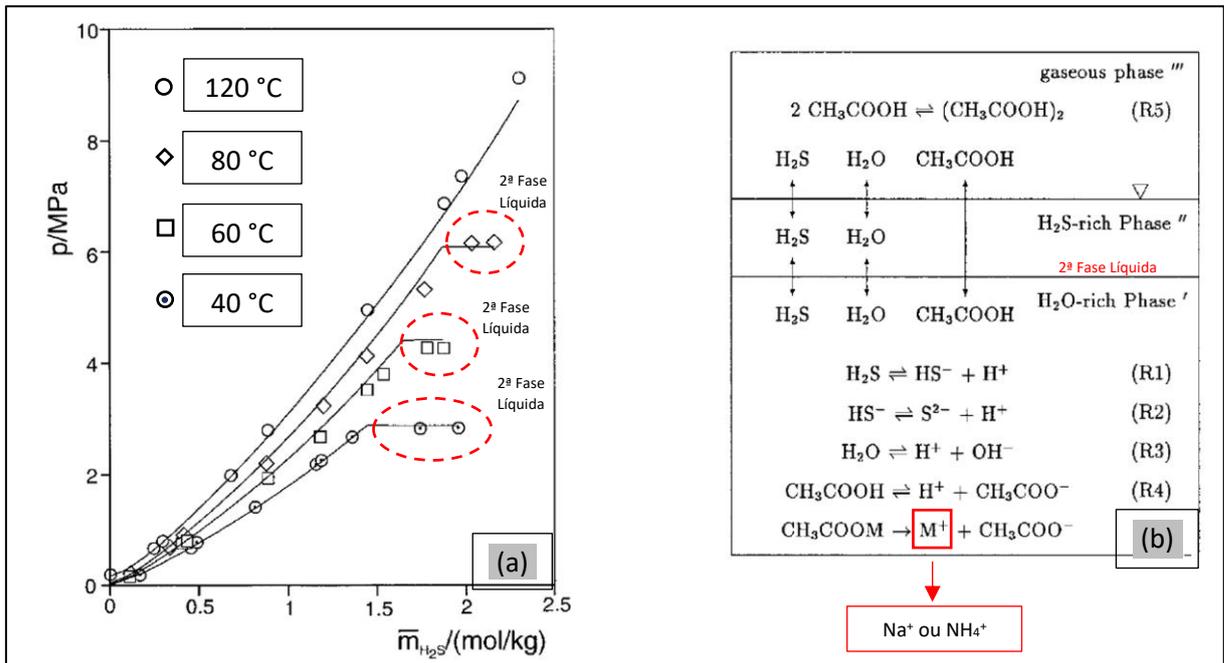
Na corrosão por sulfeto, o  $\text{FeS}$  é um composto sólido, insolúvel em soluções aquosas e geralmente precipita em superfícies metálicas expostas. Na prática, os produtos de corrosão podem assumir outras formas, como:  $\text{FeS}_2$  (pirita),  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ou  $\text{Fe}_8\text{S}_9$ , onde variam em sua morfologia e se terão capacidade passivadora ou não. Isso tudo vai depender das características do sistema metal-meio. (KANE, 2015; JAMBO, 2008)

Um dos subprodutos naturais das reações de corrosão por sulfeto, é o hidrogênio atômico ( $\text{H}^0$ ) que se forma na superfície catódica do material e, como já mencionado anteriormente neste trabalho, a tendência ou não de o átomo de hidrogênio penetrar no aço, ou formar o gás  $\text{H}_2$ , dependerá de vários fatores, como: O próprio material, pressões parciais de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , pH, teores de contaminantes como cianetos, entre outros. (JAMBO, 2008)

É importante comentar também sobre a solubilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  em soluções salinas aquosas. XIA (2000) realizou um estudo aprofundado da solubilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  em duas soluções aquosas contendo de 4 a 6 molares de  $(\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa})$  e de  $(\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONH}_4)$ , na faixa de temperatura entre  $40\text{ }^\circ\text{C}$  à  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão máxima de 10 Mpa. Valores de solubilidade foram determinados experimentalmente e modelados aplicando uma extensão da equação de Pitzer para o excesso da energia de Gibbs de uma solução eletrolítica aquosa. Esta equação leva em consideração os parâmetros de interação do gás com os ânions do eletrólito, dando assim o valor mais próximo da solubilidade do  $\text{H}_2\text{S}$ .

O resultado desse estudo mostrou que a molalidade máxima do  $\text{H}_2\text{S}$  na fase aquosa foi limitada pela aparição de uma segunda fase líquida (rica em  $\text{H}_2\text{S}$ ) em concentrações mais elevadas de  $\text{H}_2\text{S}$ . Ver **Figura 29**.

Figura 29 - À esquerda, a solubilidade do H<sub>2</sub>S em solução aquosa de Acetato de Sódio (4 mol/Kg); À direita, esquema da modelagem do equilíbrio “Vapor – Líquido – Líquido” em soluções aquosas de Sulfeto de Hidrogênio e Acetato de Sódio ou Amônio.

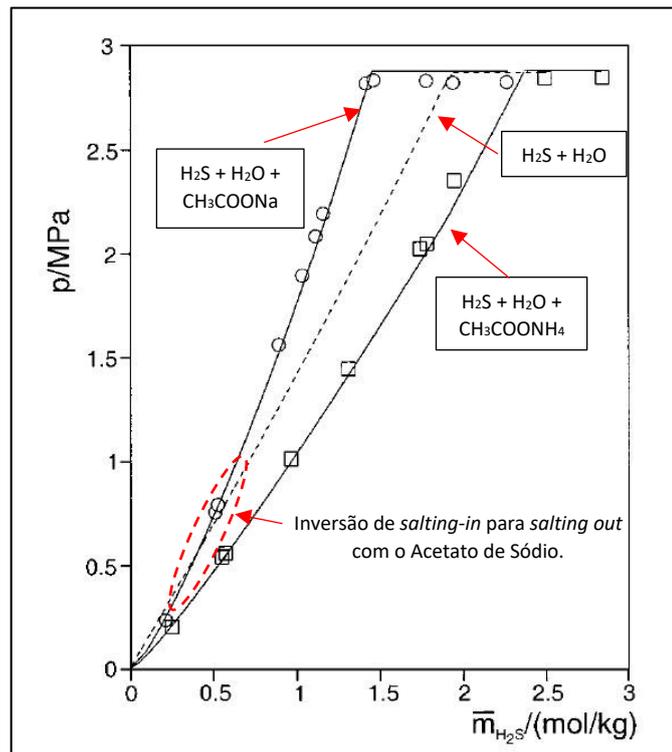


Fonte: adaptado de XIA (2000).

A **Figura 30** demonstra a influência do sal de acetato na solubilidade do H<sub>2</sub>S na fase aquosa. Embora a solubilidade do H<sub>2</sub>S em soluções aquosas é sempre reduzida pela presença de Sulfato de Sódio, Cloreto de Sódio e Nitrato de Sódio, ou seja, “*salting out*” é observado, o Acetato de Sódio tem uma influência um pouco diferente. Em baixas pressões parciais o Acetato de Sódio aumenta a solubilidade do H<sub>2</sub>S, mas à medida que a pressão aumenta, a solubilidade acaba diminuindo em comparação com o sistema “H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>O”, ocorrendo assim uma inversão de “*salting in*” para “*salting out*”.

A **Figura 30** também indica que a segunda fase aquosa formada não contém sal ou então muito pouco, pois os resultados para a pressão no equilíbrio trifásico são os mesmos.

Figura 30 - Solubilidade do H<sub>2</sub>S em soluções aquosas de Acetato de Sódio e de Amônio a 40 °C.



Fonte: adaptado de XIA (2000).

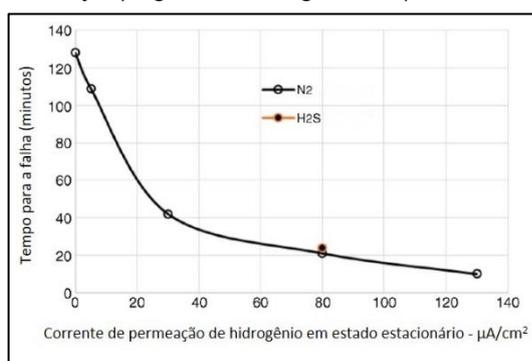
### 2.2.7.3 Papel do H<sub>2</sub>S no fenômeno CSTS.

O H<sub>2</sub>S, não participa ativamente no fenômeno do CSTS (EMERSON, 2021). No entanto, seu papel pode ser considerado duplo para facilitar o surgimento do CSTS:

- 1) Aumenta a taxa de corrosão do aço em soluções aquosas, por ter a propriedade de ser um gás ácido (assim como o CO<sub>2</sub>), onde tem a capacidade de formar uma solução ácida fraca quando dissolvido em água;
- 2) Retarda significativamente a reação de recombinação de hidrogênio atômico em hidrogênio molecular na superfície metálica, resultando em maior absorção de hidrogênio atômico pelo metal. Essa característica dos ambientes ácidos (auxílio do H<sub>2</sub>S, conforme informado acima) ocorre porque o enxofre é um “veneno” da reação de recombinação de hidrogênio, que age de maneira semelhante a espécimes como CN<sup>-</sup>, As, Sn, Pb, Sb e P, entre outros, que reduzem a recombinação e, portanto, aumentam a eficiência do carregamento de hidrogênio no metal. Ver item **2.2.4**.

Através de um estudo para identificar o mecanismo de CSTS no aço, testes de permeação que atinjam a mesma corrente de hidrogênio no estado estacionário, foram realizados com e sem a presença de  $H_2S$ , sob condições de potencial aplicado, para produzir correntes de permeação de hidrogênio equivalentes nos dois ambientes. A susceptibilidade ao CSTS está diretamente ligada à quantidade de hidrogênio disponível no interior do material, e não diretamente ao teor de  $H_2S$  presente no meio externo. Em um ambiente contendo  $H_2S$ , a absorção de hidrogênio atômico no metal é aumentada pelo efeito do “envenenamento” de espécies contendo enxofre (S) indicadas anteriormente. Portanto, condições específicas de carregamento de hidrogênio foram alcançadas mais rapidamente em ambiente contendo  $H_2S$ . Ver **Figura 31**. (KANE, 2015)

Figura 31 - Susceptibilidade ao HSC do aço de baixa liga C – Cr – Mo para corrente de permeação de hidrogênio com carregamento catódico em solução purgada com nitrogênio comparada com solução purgada com  $H_2S$ .



Fonte: adaptado de KANE (2015).

Uma vez no aço, o hidrogênio atômico difunde-se rapidamente à locais de alta tensão interna como: contornos de grão, inclusões e regiões de triaxialidade de tensões (como concentradores de tensão) internas ou superficiais. Na presença de tensão trativa, esses locais se tornam pontos preferenciais de fragilização e início então, de CSTS, como já comentado nos itens **2.2.4** e **2.2.5**.

#### 2.2.7.4 Comparação do CSTS com outros mecanismos de trincamento

Como já mencionado, o CSTS é apenas um dos mecanismos de trincamento em aços de dutos expostos a ambientes de serviço *sour*. Outros mecanismos são: Empolamento por Hidrogênio (EH), Trincamento Induzido por Hidrogênio (TIH), Trincamento Induzido por Hidrogênio Orientado por Tensão (TIHOT) e Corrosão Sob Tensão (CST). A **Tabela 5** resume os mecanismos de trincamento encontrados em ambientes *sour*.

Tabela 5 – Formas de trincamento ambiental em serviço com H<sub>2</sub>S úmido.

Mecanismo de trincamento	O fenômeno	Materiais suscetíveis	Requer tensão?	Métodos de prevenção
<b>CSTS</b>	Fragilização por hidrogênio atômico, proveniente em geral do gás sulfídrico, em áreas de alta tensão interna (Ex. contornos de grão) <b>ou defeito superficial (Ex. entalhes)</b>	Normalmente associada com materiais de <b>elevada resistência mecânica</b> (>550-690 MPa YS) ou <b>alta dureza</b> (>HRC 22). Quando o material passa por trabalho a frio pode ocorrer em durezas menores	Requer tensão tratativa	Limitando a tensão de escoamento ou a dureza; limitar a tensão de projeto
EH	Acúmulo de hidrogênio em interfaces internas fracas (Ex. inclusões) então a recombinação em H <sub>2</sub> (gás hidrogênio) forma as bolhas devido à pressão interna.	Aços de menor resistência para tubulação (<550 MPa YS; <HRC 22) com segregação na linha central ou nível alto de inclusões do tipo sulfeto	Não, mas piora na presença de tensões	Usar aços com baixo nível de impurezas (especialmente sulfeto)
TIH	É a ligação de blisters de hidrogênio internos, de tamanho pequeno a moderado no formato de trincas graduais	Aços de menor resistência para tubulação (<550 MPa YS; <HRC 22) com níveis intermediários de sulfeto especialmente fabricados com extensa laminação à quente	Não, mas piora na presença de tensões	Usar aços com baixo teor de impurezas (S<0,006%; P<0,015%) com tratamento de Ca para controlar o formato do sulfeto
<i>TIHOT (Stepwise cracking)</i>	São trincamentos pequenos, tipo TIH na direção da tensão, que se ligam por clivagem frágil sob a influência de alta tensão tratativa aplicada ou residual	Aços de menor resistência e frequentemente em aços com teor de enxofre acima de 0,002%; Aços resistentes ao TIH (<550 MPa YS; <HRC 22).	Normalmente requer condições de alto carregamento de hidrogênio e alta tensão tratativa (residual ou aplicada); acentuado por entalhes severos ou geometria da raiz da solda	Usar aços resistentes ao TIH com ultrabaixo teor de S (<0,002%) com tratamento de cálcio (para a esferoidização das inclusões de MnS.); Reduzir concentradores de tensão e a carga de hidrogênio; substituir por CRA-“Corrosion Resistant Alloys” (aço “Cladeado”)
CST	Trincamentos frágeis que se formam e se propagam através da <b>ação de pontos que sofrem dissolução anódica localizada</b> e tensão tratativa	Em aços que contém base de Ni (Impurezas como o P podem segregar para o contorno dos grãos causando uma diferença na taxa de corrosão localizada); Em aços inoxidáveis (A composição da liga pode ter o filme passivo afetado).	Requer tensão tratativa	Manter o teor de Ni nos aços <1%; Para aços inoxidáveis, ter suficiente teor de Cr, Ni, Mo, N para resistência à corrosão localizada, pitting e CST.

Fonte: adaptado de: KANE (2015); JAMBO (2008) e ASM HANDBOOK (2003).

Na literatura sobre o CSTS é feita a referência a dois tipos diferentes: **Tipo I** e **Tipo II**. (**KANE, R.D.**)

O **Tipo II** é a forma mais comum de CSTS, e está associado aos mecanismos de HSC – “*Hydrogen Stress Cracking*” como já mencionado anteriormente.

Já o **Tipo I** tem sido observado em aços de menor resistência e envolve dois estágios.

OBS: é o mesmo mecanismo descrito e definido na **Tabela 5** como *TIHOT*.

1º Estágio: é o início de pequenas trincas (TIH) paralelamente orientadas à tensão aplicada e à direção de laminação;

2º Estágio: é a ligação das trincas por pequenos segmentos de clivagem transgranular pelo mecanismo de fragilização por hidrogênio, também conhecido por *stepwise cracking*.

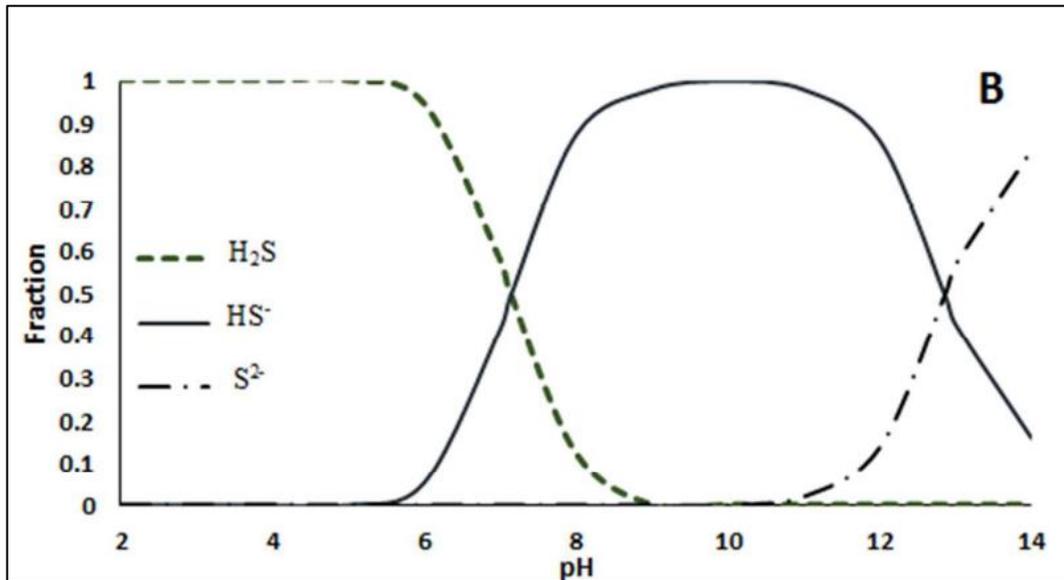
O **Tipo I** trata-se de um mecanismo híbrido, que envolve o TIH e o CSTS, em aços no formato de chapa. Portanto, tubos fabricados com chapas laminadas também podem apresentar esse mecanismo, principalmente na presença de tensão residual tratativa ou tensão aplicada em condições severas de serviço com alta carga de hidrogênio.

#### 2.2.7.5 Variáveis ambientais envolvidas no fenômeno CSTS

Presença de água no estado líquido: Como já mencionado na introdução **2.2.7.1**, para que ocorra CSTS, um dos primeiros requisitos é a existência de um eletrólito condutor que possa suportar as reações de corrosão eletroquímica. Conforme já mostrado nesse trabalho, ocorre a disposição de água no anular, seja através de dano na capa externa ou pela permeação no polímero (ver **Figura 14**).

Pressão parcial de H<sub>2</sub>S e pH: A **Figura 32** mostra as espécies estáveis de Sulfeto de Hidrogênio em meio aquoso com relação ao pH. A **Figura 29** mostra as reações que ocorrem no meio aquoso, sendo as reações nomeadas de “R1” e “R2” (à direita na figura), as reações de formação e dissociação do bissulfeto, respectivamente.

Figura 32 - Especificação de equilíbrio de Sulfeto de Hidrogênio em meio aquoso em função do pH.

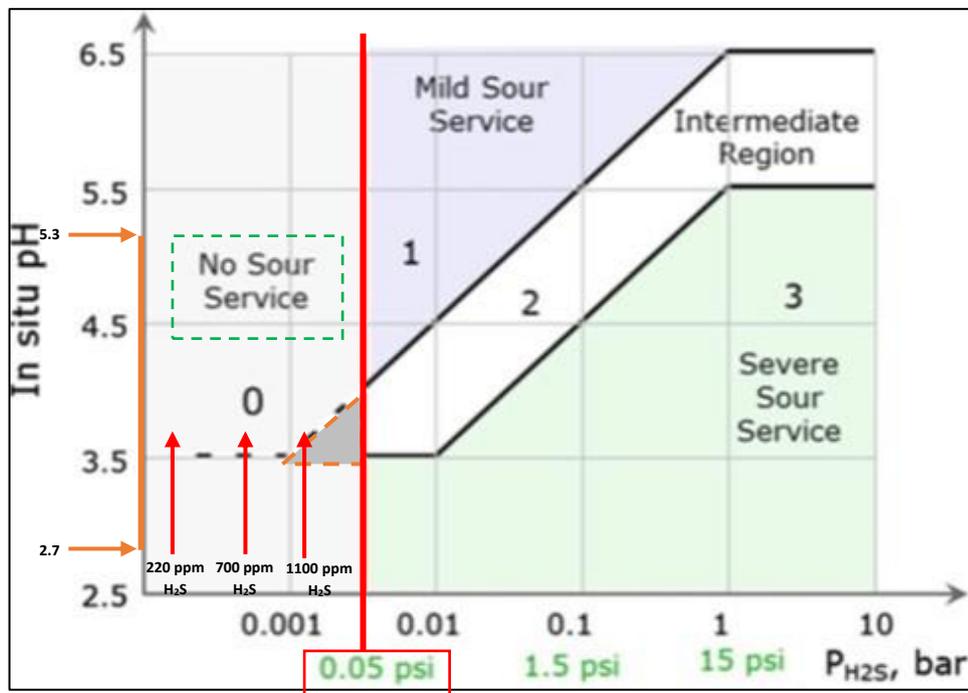


Fonte: FARAJ (2016).

Na maioria dos ambientes que envolvem a exposição ao H<sub>2</sub>S na presença de ambiente aquoso, a tendência ao CSTS em aços das tubulações geralmente aumentam com a diminuição do pH do meio aquoso entre 6,5 e 3. Isso ocorre em maiores pressões parciais de H<sub>2</sub>S, pois há maior disponibilidade de íons de hidrogênio no meio aquoso gerando valores mais baixos de pH na solução aquosa. Ver **Figura 33**. (KANE, 2015)

É necessário frisar que, o gráfico exposto pela **Figura 33** representa apenas regiões de pH e pressão parcial de H<sub>2</sub>S onde a tendência de ocorrer CSTS pode ser maior ou menor. Portanto, não se deve olhar o gráfico e imaginar que menores pressões de H<sub>2</sub>S reduzam o pH.

Figura 33 - Comumente conhecido como “diagrama de manutenção de H<sub>2</sub>S” mostra as condições de serviço com H<sub>2</sub>S úmido comumente encontradas, e demonstra a forte relação entre o pH e a pressão parcial do H<sub>2</sub>S ao avaliar a susceptibilidade ao CSTS para aço-C ou baixa liga. A região 3 é mais severa que a região 2, que é mais severa que as regiões 1 e 0 respectivamente. As setas vermelhas indicam as concentrações de H<sub>2</sub>S utilizadas neste trabalho, evidenciando que todas estão na região considerada fora de serviço *sour*. As setas alaranjadas indicam a faixa de pH (valor mínimo e máximo medidos) das soluções de teste.



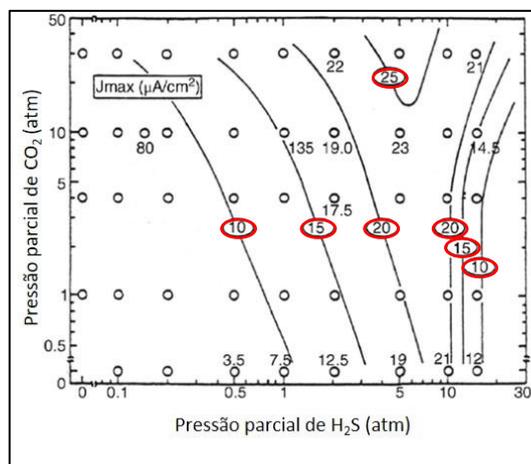
Fonte: adaptado de PEREZ (2013).

O diagrama evidenciado na **Figura 33** foi criado para materiais OCTG – “*Oil Country Tubular Goods*” (produtos tubulares de petróleo), até o grau p110. Espera-se que outros materiais de maior resistência ou com regiões não homogêneas sigam uma tendência semelhante, mas as posições precisas das linhas de limite das várias regiões podem ser diferentes e ainda não foram estabelecidas (EFC, 2009). Pode-se ver também, através da **Figura 33** que, apesar da resistência mecânica do material empregado (190.000 PSI) ser superior em relação aos materiais usualmente empregados em aplicações na indústria do petróleo em meios ácidos (ou seja são aços recomendados para petróleos de baixa acidez), em termos de meios agressivos, os teores de H<sub>2</sub>S utilizados nos testes dessa dissertação, são inferiores às pressões parciais habituais em serviços considerados “*sour*” (ácidos). Ou seja, pode-se encontrar situações particulares mais agressivas que as estudadas nesse trabalho, em outros tipos de petróleo, se houver necessidade do emprego de materiais de maior resistência mecânica.

O aumento (até certo ponto) da pressão parcial de H<sub>2</sub>S aumenta a tendência ao CSTS. Bem como, alta pressão de CO<sub>2</sub> combinada com H<sub>2</sub>S também gera essa tendência. Isso se dá, pois

esse aumento da pressão parcial de  $H_2S$  resulta em diminuição do pH do ambiente aquoso, aumentando o fluxo de hidrogênio no aço que, portanto, promove o CSTS. Como pode ser observado na **Figura 34**, os fluxos de permeação de hidrogênio podem diminuir, a partir dos níveis máximos, com o aumento da pressão parcial de  $H_2S$ . Isso ocorre nos casos em que um filme estável de sulfeto é formado na superfície do aço, reduzindo os fluxos de permeação de hidrogênio no interior do componente. (KANE, 2015)

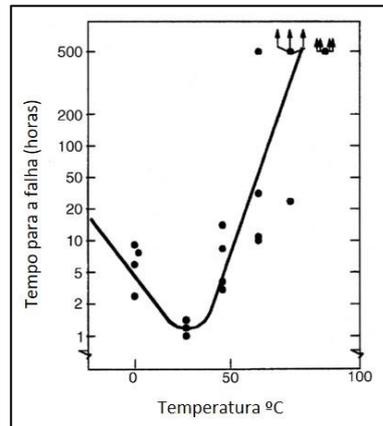
Figura 34 - Fluxo máximo de permeação de hidrogênio ( $J_{max}$ ). Valores indicados para várias condições de pressões parciais de  $H_2S$  e  $CO_2$  em água do mar sintética.



Fonte: adaptado de KANE (2015).

Influência da temperatura: O efeito da fragilização causada pelo hidrogênio é reduzido em temperaturas mais altas, ver **Figura 35**. Para materiais que estão continuamente expostos a temperaturas acima de  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante o serviço (por exemplo, tubulação, revestimento e outros equipamentos de fundo de poço), pode-se ampliar levemente os limites com as propriedades mecânicas requeridas para o serviço para evitar o CSTS, como exemplo, aumentar a dureza. Já isso não se aplica para instalações que podem esfriar durante as suas operações normais (por exemplo, por meio de desligamentos). (EFC, 2009)

Figura 35 - Efeito da temperatura na susceptibilidade ao CSTS.



Fonte: adaptado de KANE (2015).

Existem dois fenômenos concorrentes dependentes da temperatura. O coeficiente de difusão, que diminui exponencialmente com a diminuição da temperatura reduzindo a mobilidade e a fragilização por H. Por outro lado, a solubilidade do H na rede aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura, reduzindo a fragilização pelo H (o H solúvel na rede não causa fragilização). A combinação desses dois efeitos atinge um máximo de fragilização, por volta de 25 °C. Esse máximo varia com o tipo de aço, em geral quanto mais carbono e elementos de liga, mais alta é a temperatura do ponto máximo de fragilização. Em temperaturas mais baixas, a produção e a mobilidade de hidrogênio atômico diminuem, impedindo a difusão. Já em temperaturas mais altas, a energia térmica supera com mais facilidade a energia de retenção de hidrogênio onde o CSTS inicia, diminuindo a tendência de formar CSTS. (EMERSON, 2021)

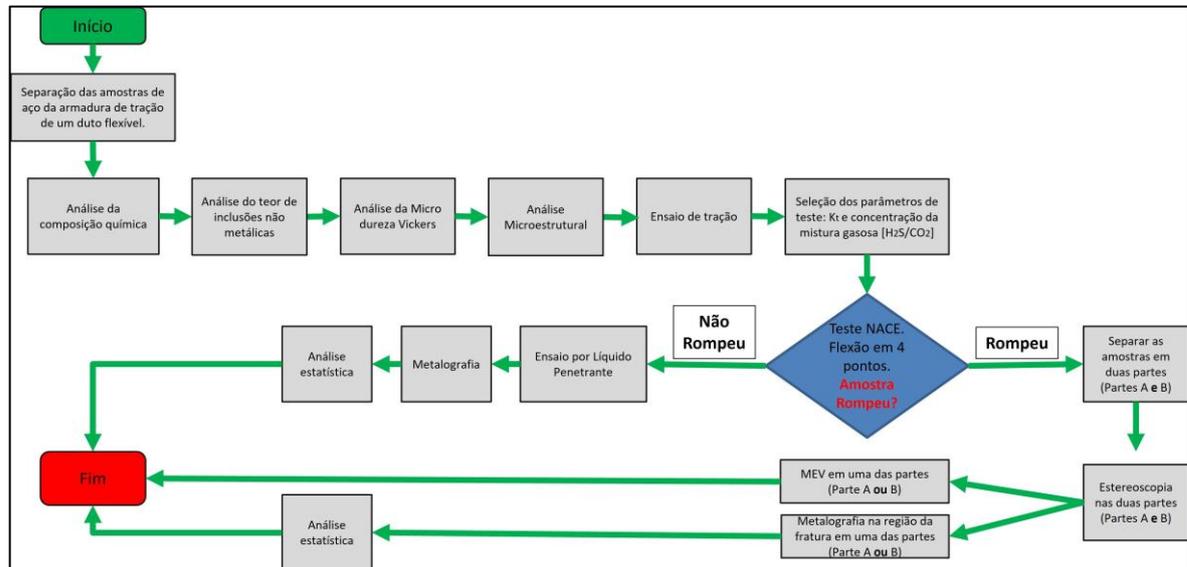
#### 2.2.7.6 Variáveis metalúrgicas envolvidas no fenômeno CSTS

A principal variável utilizada para prever se um material suscetível ao CSTS é a resistência do material, caracterizada pela dureza dos aços. A dureza geralmente serve como uma medida empírica de resistência mecânica, através da correlação com a resistência à tração. Em geral, utiliza-se os limites máximos de 22 HRC para serviços na indústria do petróleo e 36 HRC para aplicações relacionadas a parafusos e fixadores de aço inox duplex (ANSI/NACE MR0175/151516-2, 2015). Geralmente, com o aumento da dureza, maior a susceptibilidade ao CSTS. Como alternativa, ainda tem a resistência ao escoamento que pode ser utilizada para uma estimativa. (KANE, 2015)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para dar uma visão geral do que foi realizado no trabalho, ver o fluxograma da **Figura 36**.

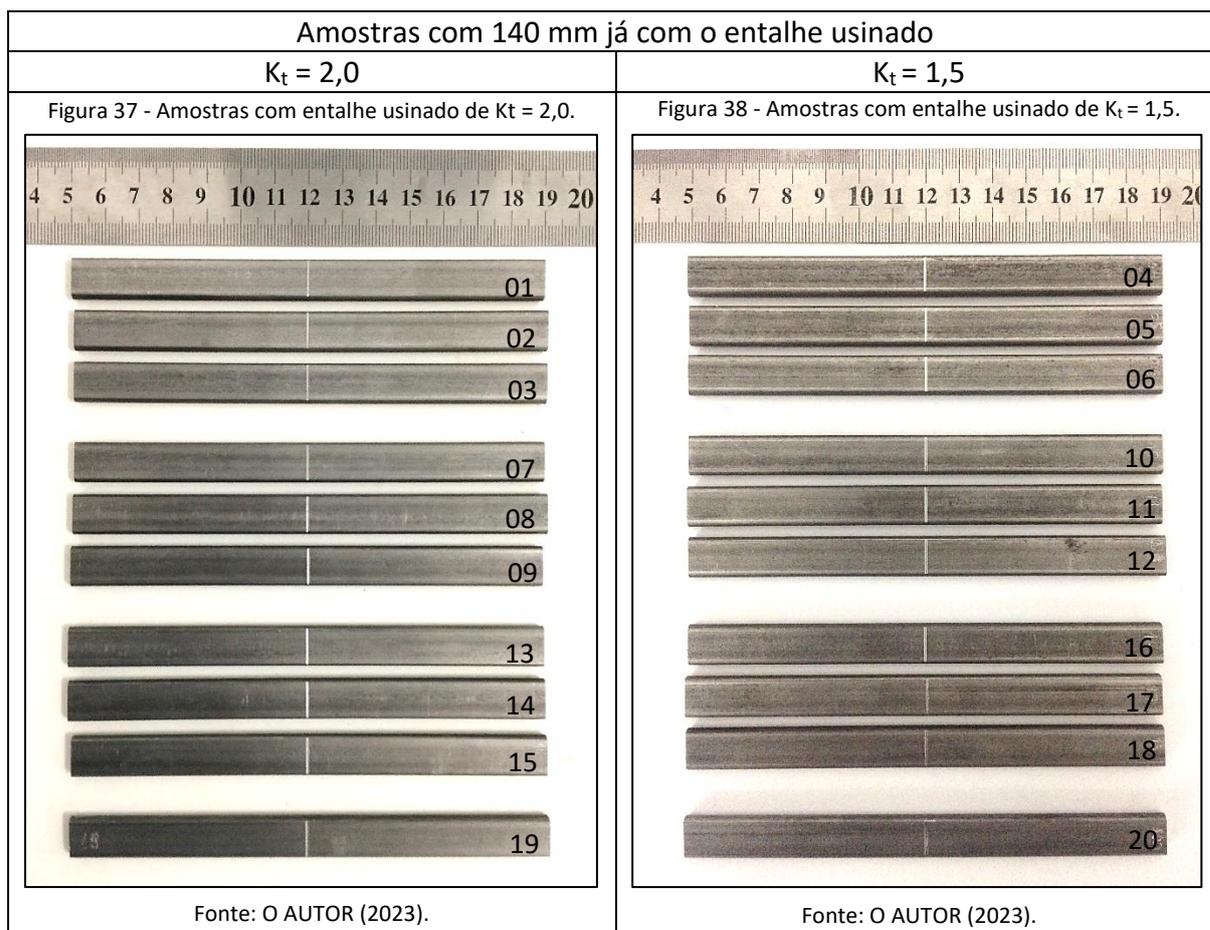
Figura 36 - Fluxograma com a metodologia utilizada para a realização do trabalho.



Fonte: O AUTOR (2023).

#### 3.1 Material

O material utilizado no presente estudo foi um arame de aço carbono, perfil 12 x 4 mm, que compõe armadura de tração de um duto flexível. Diante da possibilidade de utilizar esse material, juntamente com a sua elevada resistência (190.000 psi), ele foi escolhido para o trabalho. Devido a questões de sigilo, não podemos passar informações como: fabricante e lote. Também, não temos informações do processo de confecção do arame, apenas que compõe a armadura de tração (*Flexensile*) e que a indicação da sua resistência é de 190.000 psi. A **Figura 37** e a **Figura 38** mostram as amostras com o entalhe usado.



**Composição Química:** A composição química do material foi realizada por espectroscopia de emissão óptica, utilizando um espectrômetro AMETEK – Spectro MAX X e seguindo a norma ASTM E 415. Foram realizadas 8 medidas, e a **Tabela 11** traz a média dos valores encontrados dos elementos mais comumente adicionados ao aço.

**Análise de Inclusões:** A análise de inclusões não metálicas foi realizada em duas amostras longitudinais, que somadas possuem área mínima de 160 mm<sup>2</sup> conforme solicita a norma ASTM E45 2018a. O preparo das amostras, após o embutimento, consistiu em preparo metalográfico padrão, com lixamento (granulometria inicial de 80 e final de 1200) onde posteriormente as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1 µm. Para a análise foi utilizado o “Método A” da norma (método dos piores campos). Este método consiste em classificar o “pior campo” para cada tipo de inclusão não metálica encontrada. Entende-se como “pior campo” aquele que, em 0,5 mm<sup>2</sup> (que é o tamanho do campo a ser avaliado), possuir a maior densidade de inclusões para cada tipo de inclusão separadamente, bem como

se as inclusões são “finas” ou “grossas”. A norma classifica as inclusões não metálicas em quatro categorias, são elas: Tipo “A” – Sulfetos; Tipo “B” – Aluminatos; Tipo “C” – Silicatos e Tipo “D” – Óxidos globulares. E, cada categoria tem a série “fina” e a série “grossa” onde é tabelado valores de espessura e diâmetro (no caso dos óxidos globulares) máximos e mínimos para a classificação, ver **Tabela 7**. Há também um valor mínimo de comprimento total somado em um campo, que deve ser alcançado para a classificação, ver **Tabela 6**. Na **Tabela 12** estão os resultados obtidos na análise.

Tabela 6 – Valores mínimos para os níveis de severidade.

Níveis de Severidade	Tipo A ( $\mu\text{m}$ )	Tipo B ( $\mu\text{m}$ )	Tipo C ( $\mu\text{m}$ )	*Tipo D (N°)
0,5	37,0	17,2	17,8	1
1	127,0	76,8	75,6	4
1,5	261,0	184,2	176,0	9
2	436,1	342,7	320,5	16
2,5	649,0	554,7	510,3	25
3	898,0	822,2	746,1	36
3,5	1181,0	1147,0	1029,0	49
4	1498,0	1530,0	1359,0	64
4,5	1898,0	1973,0	1737,0	81
5	2230,0	2476,0	2163,0	100

\*N° = Número de óxidos globulares.

Fonte: ASTM E45 – 18a (2018).

Tabela 7 – Parâmetros de espessura e diâmetro das inclusões.

Tipo de Inclusão	Série Fina		Série Grossa	
	Espessura mín. ( $\mu\text{m}$ )	Espessura máx. ( $\mu\text{m}$ )	Espessura mín. ( $\mu\text{m}$ )	Espessura máx. ( $\mu\text{m}$ )
A	2	4	>4	12
B	2	9	>9	15
C	2	5	>5	12
D	2	8	>8	13

Fonte: ASTM E45 – 18a (2018).

**Análise Metalográfica:** A análise metalográfica para a caracterização microestrutural pré-teste do material foi realizada tanto na seção longitudinal quanto na seção transversal do arame. Além disso, duas amostras com entalhes usinados na superfície, com geometria tal que represente um  $K_t$  igual a 2 e outra um  $K_t$  igual a 1,5 foram avaliadas na região dos vértices dos entalhes através de dois cortes transversais em aproximadamente 1/3 e 2/3 da largura da

amostra, para verificar se não houve alteração na microestrutura devido a usinagem e tomar as medidas dos entalhes, a fim de verificar se há coerência com a análise dos perfis realizados nas amostras.

Para as amostras pós-teste, que não apresentaram fratura, as amostras também foram avaliadas na região dos defeitos usinados com dois cortes em aproximadamente 1/3 e 2/3 da largura da amostra.

Já para as amostras pós-teste, que apresentaram fratura, foi realizado um corte transversal à fratura (em apenas um dos lados da fratura), na intenção de avaliar, junto à microestrutura, a direção de propagação das fissuras.

As amostras foram cortadas na cortadora metalográfica “Teclago CM60”. Após os cortes, foram realizadas as etapas de embutimento a quente com resina termofixa, lixamento e polimento, respectivamente. Com as amostras devidamente polidas, foi realizado o ataque químico com Nital 2%.

Para a caracterização metalográfica das amostras foi utilizado o microscópio óptico modelo Olympus BX 51M.

**Análise Fractográfica:** Após o teste, para as amostras que apresentaram ruptura, foi realizada a análise da fratura no estereoscópio e no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) onde nesse, as regiões de início da fratura e as regiões de transição entre os esforços trativos e compressivos foram avaliadas, a fim de verificar se o micro mecanismo de propagação da trinca é o mesmo em ambas as regiões. Para as análises, foram utilizados o estereoscópio (modelo Olympus SZ61), e o MEV que se encontra no LabCEEM da PUCRS.

**Análise de Micro dureza:** As análises de micro dureza foram realizadas em um Microdurômetro Vickers da marca Mitutoyo, onde foi utilizada a carga de 0,05 Kg (HV 0,05) com o objetivo de conseguir uma varredura mais detalhada do perfil realizado na caracterização do material. Foram realizados perfis de micro dureza na seção transversal, na seção longitudinal e em uma amostra com o entalhe (amostra 19) onde foram realizados pontos junto ao entalhe. A norma seguida foi a ASTM E384 -2017.

- **Inspeção por Líquido Penetrante:** Inspeção por líquido penetrante (LP), é um método de ensaio não destrutivo (END) que é utilizado para detecção de

descontinuidades superficiais como trincas, por exemplo. Foi realizada a inspeção por LP após os ensaios e após as amostras passarem por limpeza mecânica (com escova de cerdas macias, sabão neutro e água) e secagem com acetona para eliminar quaisquer resquícios de sujeira. OBS: foi realizado a inspeção por LP apenas em amostras que não apresentaram fratura.

Os passos para a inspeção foram:

- Limpeza mecânica com escova de cerdas macias, sabão neutro e água;
- Limpeza com acetona e secagem;
- Aplicação do penetrante;
- Remoção do penetrante com água corrente e secagem;
- Aplicação do revelador;
- Inspeção;
- Limpeza.

Após a aplicação do penetrante, foi aguardado 20 min para a aplicação do revelador. Ambos foram aplicados por pulverização e após a inspeção as amostras foram lavadas com água corrente e secadas com álcool para a remoção completa do material utilizado no END.

**Inspeção por Estereoscopia:** Antes de iniciar a preparação das amostras com a colagem dos *strain gauges* para o tensionamento, foi realizada a inspeção visual em 10x de aumento na região central das amostras, tanto no lado trativo quanto no lado compressivo. Essa inspeção foi realizada, a fim de verificar se, durante a usinagem dos entalhes, houve algum tipo de dano às amostras como quedas e mordeduras causadas por morsas, por exemplo. Quando encontrada alguma descontinuidade, foi realizado o registro. Já para as amostras que saíram do teste, com ou sem fratura, foi realizada uma inspeção com aumento mínimo de 10x, para analisar o aspecto geral da superfície e para ver se houve mais um ponto de iniciação de trincas, por exemplo, para amostras fraturadas. Para a inspeção, foi utilizado o estereoscópio modelo Olympus SZ61.

**Perfilometria de Contato:** Em todos os entalhes foi traçado o perfil (tipo “*R-Motif*”) utilizando um rugosímetro da marca Mitutoyo, modelo SJ 210, onde foram realizados três perfis transversais ao entalhe para avaliar se houve mudança significativa do raio e da

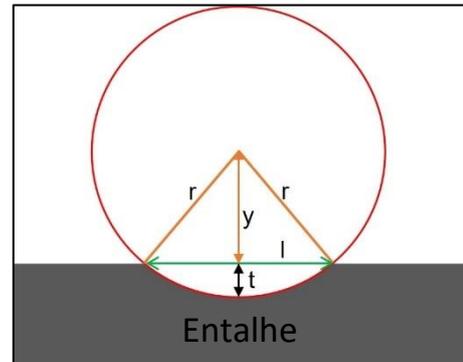
profundidade ao longo do entalhe. A norma selecionada no equipamento foi a ISO 1997. A **Figura 39** mostra os locais onde o perfil foi realizado.

Figura 39 - Indicação das regiões onde foi traçado o perfil dos entalhes.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 40 - Esquema para encontrar o raio  $r$  do entalhe.



Fonte: O AUTOR (2023).

Através da medida de profundidade ( $t$ ) e da abertura do entalhe ( $l$ ), é possível encontrar também o raio do entalhe ( $r$ ), ver **Figura 40**. Sabendo que  $y + t = r$  e que  $r^2 = (l/2)^2 + y^2$ , é possível isolar o  $r$ , pois através da perfilometria, é obtido o valor da profundidade e da abertura do entalhe. Tomando como exemplo, um defeito que tenha **100  $\mu\text{m}$**  de profundidade e largura de **525  $\mu\text{m}$**  para encontrar o raio  $r$ :

$$y + 100 = r$$

$$r^2 = \left(\frac{525}{2}\right)^2 + (r - 100)^2$$

$$r^2 = 68906,25 + r^2 - 200r + 10000$$

$$200r = 78906,25$$

$$r = 394,53 \mu\text{m}$$

Para encontrar o  $K_t$ , foi inserido na fórmula de *Peterson* para defeito raso:

$$Kt = 1 + 2\sqrt{t/r}$$

$$Kt = 1 + 2\sqrt{100/394,53}$$

$$Kt = 2$$

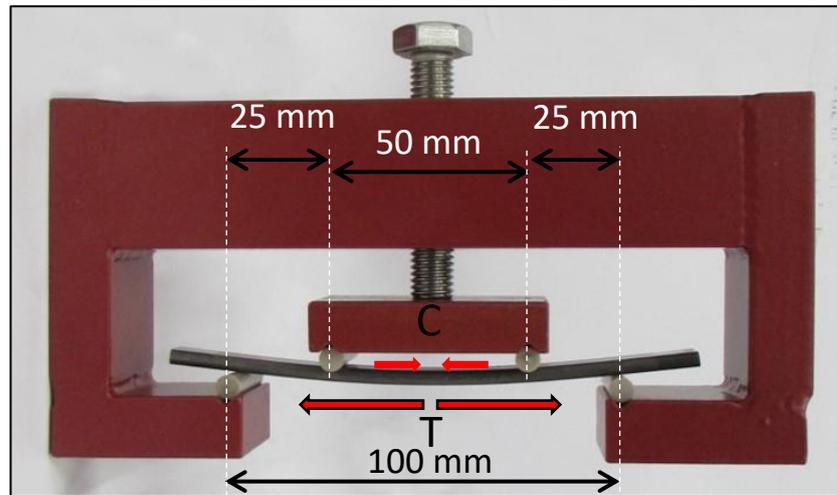
## 3.2 Procedimento Experimental

### 3.2.1 Descrição do Teste de Flexão

O teste de flexão apoiado em 04 pontos, consiste em flexionar (e manter constantemente flexionada) uma amostra através de um dispositivo compacto, onde há quatro pontos de apoio entre a amostra e o dispositivo. Um lado da amostra sofre tensão trativa (uniformemente tensionada entre os roletes internos) e o outro lado sofre tensão compressiva, sendo ambas máximas nas respectivas superfícies, ver a **Figura 41**. Na espessura média da amostra (chamada *linha neutra de tensão*) a tensão é zero e, devido a isso, caso surjam trincas, elas podem: parar de propagar, reduzir a taxa de crescimento mais para o centro da amostra (pela redução da tensão de flexão em direção à linha neutra), ou ela passa a ser uma região de tensão trativa quando o trincamento inicial cessa no centro da amostra. Isso acontece quando uma nova superfície (fissura longitudinal de grande extensão) surge na região central, passando a ser a nova superfície de tração, deslocando a zona neutra para o centro do ligamento restante. Essa fissura longitudinal gerando uma superfície nova na linha neutra da amostra ocorreu em todas as amostras que apresentaram fratura.

A metodologia do teste foi baseada na norma NACE TM0316-2016, pois a flexão em quatro pontos é a ênfase desta norma, sendo amplamente utilizada na indústria de petróleo e gás para avaliar a resistência dos metais, incluindo aço carbono, aços de baixa liga e ligas resistentes à corrosão (CRA<sub>s</sub>) para forçar o material quanto ao surgimento de CTS e CST.

Figura 41 – Amostra flexionada no dispositivo, além do dimensional do mesmo. T = Tensão Trativa e C = Tensão Compressiva. O dispositivo foi projetado para amostras de 140 mm de comprimento e as dimensões estão dentro dos valores que a norma NACE TM0316-1016 item 3.1 sugere.



Fonte: O AUTOR (2023).

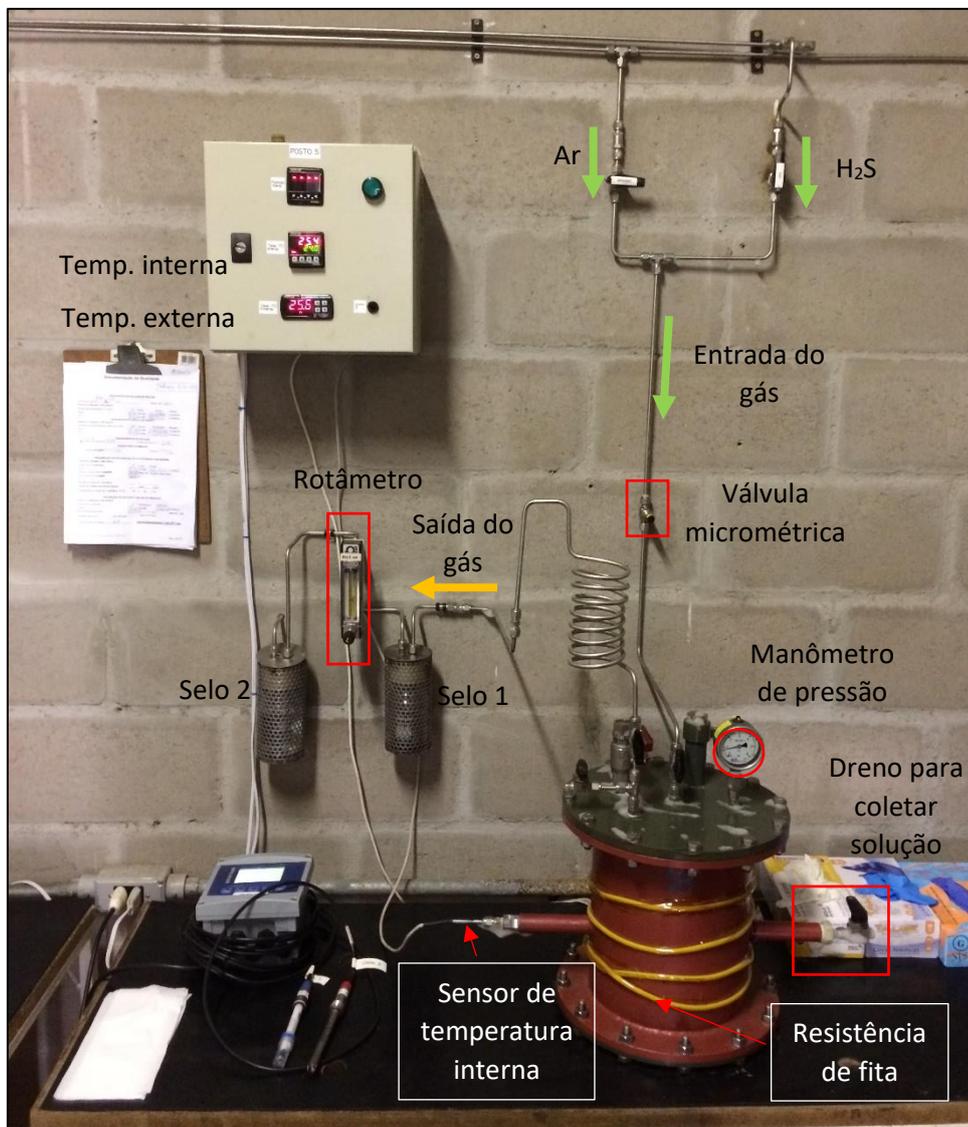
Após o flexionamento, o conjunto (dispositivo e amostra) é colocado em uma cuba de teste onde é mantido por um período de 720 h. Os parâmetros de teste como: solução de teste, relação volume/área de material exposto, misturas gasosas utilizadas, fluxo de gás, pressão e temperatura são definidos em norma, mas podem ser variados de acordo com a necessidade específica do ensaio em questão, desde que, sempre relatadas as alterações dos valores indicados na norma quando realizados.

Uma observação importante a ser feita, é de que a norma NACE TM0316-2016 serve para classificar materiais, avaliar a agressividade de ambientes e servir como uma base para qualificação de metais para aplicação em serviço. Para isso, ela especifica a retirada e usinagem de um corpo de prova (Cp) de um tubo ou uma chapa que serão utilizados para a confecção de uma tubulação rígida. Como a norma NACE TM0316-2016 não é restritiva quanto ao procedimento ou materiais empregados neste trabalho, a norma foi empregada em arames da armadura de tração de um duto flexível, especificamente para simular um tubo que sofreu um dano na capa externa e que também causou um entalhe na armadura de tração mais externa da tubulação.

O sistema de controle e segurança para o borbulhamento de gás sulfídrico foi realizado nas dependências da Sourtec. A exaustão seria acionada automaticamente caso o sensor de gás detectasse vazamentos. O cilindro com a mistura gasosa para o teste ficava atrás da sala, em ambiente ventilado e preso por correntes para evitar quaisquer tipos de queda. A sala

ficou sempre com a porta fechada e com avisos sobre o ambiente conter gás tóxico e os EPI's necessários para acesso. A purga, por onde saíam os gases do teste, passava por dois “selos” (recipiente selado de vidro transparente) ver **Figura 42**. O primeiro selo era para evitar que a umidade gerada pela condensação de vapor na tubulação fosse até o rotâmetro, podendo causar erro na leitura do fluxo e, o segundo selo (com água) era para evidenciar o borbulhamento do gás antes de ir para o lavador. Entre os selos havia um rotâmetro para monitorar o fluxo de gás e controlar a pressão interna da cuba. Por fim, o gás do teste chegando ao lavador (ver **Figura 43**) tem sua concentração reduzida por água pulverizada através de bicos pressurizados.

Figura 42 – Disposição da bancada onde foram realizados os testes.



Fonte: O AUTOR (2023).

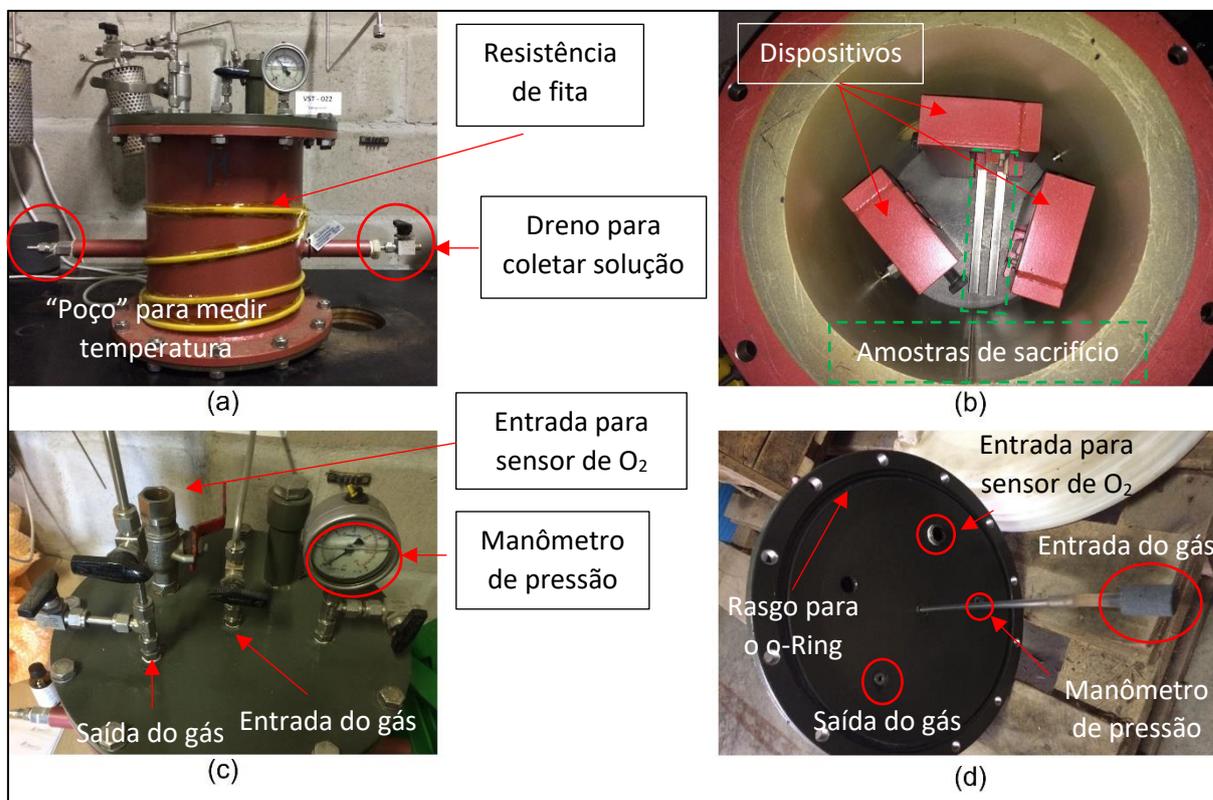
Figura 43 – Lavador de gases.



Fonte: O AUTOR (2023).

**Cuba de Testes:** A cuba de testes é feita de aço-C, revestida com teflon para que não ocorra nenhuma interação do material da cuba com o teste. Possui corpo cilíndrico e duas tampas com rasgo para o encaixe do O-Ring de vedação. Em sua lateral é colocado o dreno (para medida de sulfeto dissolvido e pH.) e o sensor de temperatura. Em sua tampa superior temos a entrada e a saída dos gases de teste, ver **Figura 44**.

Figura 44 – Imagens do interior e do exterior da cuba de teste. (a) Lado externo da cuba; (b) Lado interno da cuba exibindo os dispositivos de flexionamento e as “amostras de sacrifício” utilizadas para que a relação volume/área de metal exposta seja de 30 ml/cm<sup>2</sup> (+10 ml/cm<sup>2</sup>); (c) Lado interno da tampa. Pelo tubo é a entrada de gás, onde em sua ponta vai um “fragmentador de bolhas” (chamado difusor) para ter uma melhor solubilidade do gás na solução; (d) Lado externo da tampa.



Fonte: O AUTOR (2023).

**Sensores e Controladores de Temperatura:** Foram monitoradas e controladas as temperaturas internas e externas das cubas, bem como a temperatura ambiente da sala. Para medir a temperatura interna, foi confeccionado o chamado “poço” com uma tubulação de aço inox 316L (a mesma utilizada para a passagem dos gases), que protege o sensor pt100 da ação agressiva do teste. Através do “poço”, o sensor de temperatura alcançou o interior da cuba, conseguindo uma leitura no local onde se encontravam as amostras. Para a medida da temperatura externa, um pt100 com haste curta foi preso junto à resistência de fita. Já o controle da temperatura (tanto interna quanto externa) era feito por controladores da marca NOVUS que acionavam ou desligavam o relé. A temperatura da sala era controlada pelo ar condicionado em 23 °C. Os sensores de temperatura do tipo pt100 estavam devidamente calibrados e dentro do prazo de validade da calibração.

**Dispositivo de Tensionamento:** O dispositivo para o tensionamento, assim como a cuba de teste, é feito com aço carbono e revestido com teflon. Os roletes são fabricados de “PEEK

– *Poli(éter-éter-cetona)*” que é um polímero termoplástico orgânico que confere ótimas características como: rigidez (para não ocorrer, ou minimamente ocorrer, deformação durante a aplicação da carga na flexão), durabilidade, resistência química e mecânica, necessárias para a execução do teste e manter isolamento entre a amostra e o dispositivo de tensionamento, ver **Figura 41**. Já o parafuso de aplicação da carga é de aço inoxidável. O diâmetro dos roletes é de 6 mm.

**Solução Utilizada:** A solução escolhida para o teste foi a “solução de teste A” da norma NACE TM0177-2016. (a norma NACE TM0316-1016 item 7.1.1 permite o seu uso). A “solução de teste A” consiste em 5,0% em peso de cloreto de sódio e 0,5% em peso de ácido acético glacial dissolvido em água destilada e deionizada.

O pH não foi ajustado durante o teste, apenas foi realizada a medida após a transferência da solução de teste para a cuba (antes da saturação com o gás de teste) e no final do teste, ver **Tabela 8**. Segundo a norma NACE TM0177-2016. Item 6.2.3, o pH da solução, antes do início da saturação, deve estar entre 2,6 e 2,8. Este valor de pH inicial está associado à adição de 0,5% (em peso) de ácido acético glacial na solução (levando o pH inicial para valores em torno de 2,8), já que nesta faixa de pH, a espécie estável é o gás sulfídrico. (Ver **Figura 32**). Após 720 h de teste, novas medições indicaram aumento dos pH's para valores próximos a 5,2. Este aumento deve estar associado à presença massiva de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa utilizada. Ao entrar em contato com a água, a presença de CO<sub>2</sub> gera ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que, por ser um ácido fraco, eleva os valores de pH das soluções. Além disso, o consumo de H<sup>+</sup> pela reação catódica de redução do hidrogênio associada à corrosão do Fe e a consequente formação de sulfeto de ferro também podem ter contribuído para o aumento dos valores de pH.

Tabela 8 – Valores de pH no início e no fim dos testes.

Teste	K <sub>t</sub>	Concentração de H <sub>2</sub> S (ppm)	pH - Início do teste	pH - Final do teste
1	2	220	2,80	5,15
2		1100	2,80	5,21
3		700	2,81	5,33
4	1,5	220	2,78	5,27
5		1100	2,80	5,14
6		700	2,70	4,92

Fonte: O AUTOR (2023).

O volume total da cuba é 8 L, segundo recomenda a norma NACE TM0177-2016 item 7.7.2, o volume de solução deve ser inferior a 75% do volume total da cuba de teste. Isso é para evitar que a expansão da solução (durante um possível superaquecimento) cause uma explosão da cuba. A norma também especifica que essa regra seja aplicada para testes em temperatura ambiente. Sendo assim, foi utilizado aproximadamente 6 L de solução para o teste.

**Cálculo da Área de Metal Exposta:** As amostras possuem 140 mm de comprimento, mas o comprimento com o metal exposto é de 120 mm, pois 10 mm de cada ponta foi pintado com resina de poliuretano (PU) a fim de evitar absorção de hidrogênio através das seções transversais, bem como evitar dissolução anódica.

Seguindo o que a norma indica:  $30 \text{ ml/cm}^2$  ( $\pm 10 \text{ ml/cm}^2$ ) tínhamos que, para 6L de solução, ter  $200 \text{ cm}^2$  de área exposta. Assumindo que o perímetro é de 30,64 mm (ver **Figura 48**), as três amostras do teste possuem (somadas)  $110,3 \text{ cm}^2$ , faltando assim:  $89,7 \text{ cm}^2$  de área exposta que deve ser adicionada ao teste para que o confinamento fique de acordo com a norma. Realizando os cálculos, deve ser adicionado ao teste dois pedaços do mesmo material e perfil, com aproximadamente 14,34 cm de comprimento.

**Misturas Gasosas Utilizadas:** Foram selecionadas misturas gasosas de  $\text{H}_2\text{S}$  e balanço de  $\text{CO}_2$  com baixa concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  devido a dois fatores:

1º Fator: por questão de segurança, já que o lavador de gases em questão não foi dimensionado para concentrações mais elevadas de  $\text{H}_2\text{S}$  (concentração  $> 3000 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ );

2º Fator: para que o teste tivesse a sensibilidade suficiente para indicar a participação dos 2  $K_t$ 's escolhidos no desenvolvimento de fissuras por CSTS nesse estudo.

A norma NACE TM0316-2016 item 8.9 traz em nota que: **“ensaio com solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  à temperatura e pressão ambiente, a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  deve exceder  $2,3 \text{ mg/L}$  ao se usar a solução de teste A”**. (OBS: A norma não deixa claro se abaixo desse valor não ocorrem fissuras, apenas solicita esse mínimo de solubilidade para o teste nesta solução). Por isso optou-se por realizar o teste em uma concentração de  $220 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  que, segundo a norma, não consegue saturar a solução com no mínimo  $2,3 \text{ mg/L}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  na pressão

aproximada de 1 bara, ver **Tabela 9**. Já a concentração de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> foi selecionada pois com ela se consegue saturar a solução com no mínimo 2,3 mg/L de H<sub>2</sub>S na pressão aproximada de 1 bara, conseguindo chegar em uma “Região intermediária” do gráfico mostrado na **F**. Já o gás de 700 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> foi selecionado para termos um gradiente crescente de concentrações (200→700→1100 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>).

Utilizando a Lei de Henry [(S = P<sub>p</sub> \* K<sub>H</sub>) onde S = solubilidade, P<sub>p</sub> = pressão parcial do gás em questão e K<sub>H</sub> = constante de Henry], que trata da solubilidade de gases em líquidos, foi realizado os cálculos da solubilidade do H<sub>2</sub>S na água, nas temperaturas de 21 °C, 24 °C e 27 °C (faixa aceitável para os testes) e nas concentrações utilizadas: 220, 700 e 1100 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Foi simulada a condição de 1; 1,1 e 1,2 bara pois foi a faixa de pressão mantida nos testes. Pela lei de Henry, a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido, é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido, mas conforme mencionado no item **2.2.7.2**, nem sempre isso ocorre. (Ver a **Figura 30**, que mostra o comportamento do acetato de sódio). Na **Tabela 9**, seguem os valores calculados a partir de dados de referência do padrão NIST – Método “M”.

Tabela 9 – Valores teóricos de solubilidade encontrados através da lei de Henry. Em alaranjado, as concentrações abaixo das indicadas pela norma NACE TM0316-2016 (2,3 mg/L).

Concentração de H <sub>2</sub> S (ppm)	T (°C)	Solubilidade (mg/L)		
		1 bara	1,1 bara	1,2 bara
220	21	0,7179	0,7897	0,8615
	24	0,6680	0,7348	0,8015
	27	0,6224	0,6846	0,7469
700	21	2,2842	2,5126	2,7410
	24	2,1253	2,3378	2,5504
	27	1,9804	2,1784	2,3764
1100	21	3,5894	3,9483	4,3073
	24	3,3398	3,6738	4,0077
	27	3,1120	3,4232	3,7344

Fonte: O AUTOR (2023).

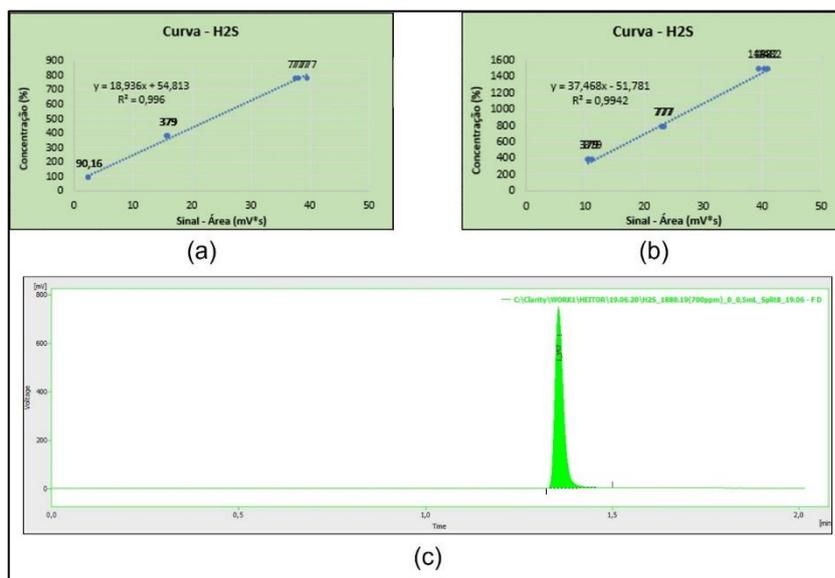
A solubilidade do H<sub>2</sub>S foi medida em todos os testes, logo após o período de duas horas do início da saturação com a mistura gasosa e ao final do teste. Os resultados estão disponibilizados na **Tabela 16**.

As misturas gasosas também foram analisadas no cromatógrafo. Para a análise das misturas gasosas de 220 e 700 ppm de H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub> foi utilizada uma curva padrão obtida entre

as concentrações de 90 até 784 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Já para a análise da mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub> foi utilizada uma curva padrão obtida entre as concentrações de 375 até 1500 ppm de H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>. As curvas padrão obtidas por regressão linear estão indicadas na **Figura 45a** e **Figura 45b** onde o “Y” representa a concentração de H<sub>2</sub>S em ppm e o “X” é a raiz da área (sinal obtido em mV\*V) ver **Figura 45c**.

- **Y=18,936\*X + 54,813** (R<sup>2</sup> = 0,996): para concentrações de 90 até 784 ppm de H<sub>2</sub>S;
- **Y=37,468\*X – 51,781** (R<sup>2</sup> = 0,994): para concentrações de 375 até 1500 ppm de H<sub>2</sub>S;

Figura 45 – Imagens da cromatografia. **(a)** Curva para a análise das misturas gasosas de 220 e 700 ppm de H<sub>2</sub>S; **(b)** Curva para a análise da mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S; **(c)** Exemplo de um sinal obtido no cromatógrafo para a concentração de 700 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. No eixo vertical está a “voltagem” em (mV) e no eixo horizontal o “tempo” em (min). A área é calculada pelo programa do equipamento.



Fonte: O AUTOR (2023).

De forma resumida, para saber a concentração de H<sub>2</sub>S da mistura, basta fazer a raiz da área do pico encontrado na análise, e substituir na curva padrão que contempla o gás. A **Tabela 10** traz os valores obtidos.

Tabela 10 – Análise das misturas gasosas utilizadas para os testes

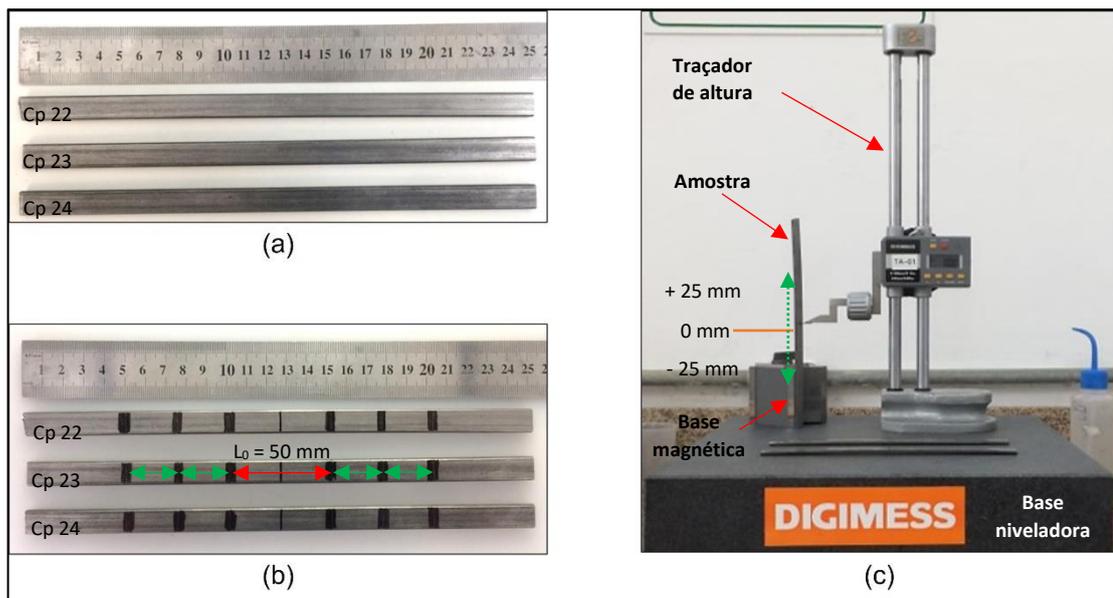
Comparativo entre os valores das concentrações de H <sub>2</sub> S informadas pelos fabricantes e os valores obtidos na Sourtec.			
Fabricante	220 ppm	700 ppm	1100 ppm
Sourtec	251 ppm	703 ppm	1258 ppm
Diferença	31 ppm	3 ppm	158 ppm

Fonte: O AUTOR (2023).

**Ensaio de Tração:** Para o teste de tração, a fim apenas de caracterizar as propriedades mecânicas, foram utilizados três arames com comprimento aproximado de 250 mm, sem realizar nenhuma usinagem neles. O teste foi realizado em uma máquina universal de testes “INSTRON EMIC 23-300” de 300 KN. O equipamento estava devidamente alinhado onde a célula de carga e o vídeo extensômetro estavam com a calibração conforme. O teste de tração foi realizado conforme a norma ASTM E8 - 2016a. Ver **Figura 47**.

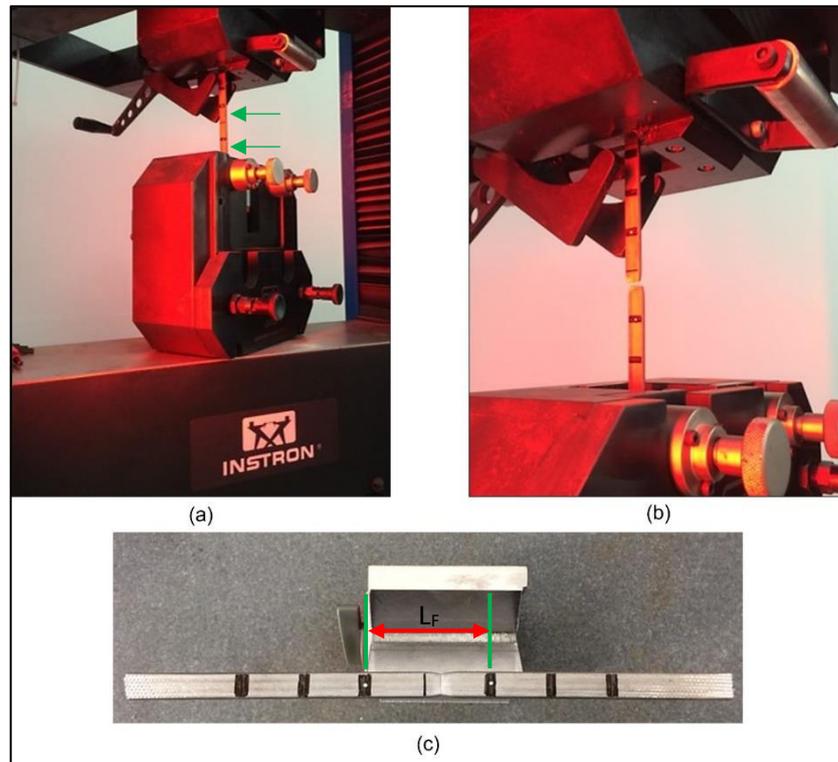
A base de medida ( $L_0$ ) tomada para o teste foi de 50 mm. As amostras foram traçadas com um traçador de altura, em intervalos de 25 mm, a fim de obter o alongamento final, ver **Figura 46**. A velocidade de deslocamento da máquina foi de 4 mm/min.

Figura 46 – Imagens das etapas iniciais do ensaio de tração. **(a)** Amostras com aproximadamente 250 mm; **(b)** Amostras já traçadas; **(c)** Esquema mostrando como foram realizados os traços.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 47 – Imagens das etapas finais do ensaio de tração. **(a)** Amostra instalada no equipamento. Os pontos brancos indicados são as referências para que a máquina faça a leitura da deformação; **(b)** Amostra já fraturada; **(c)** Amostra fraturada já disposta na base magnética para a realização da medida do comprimento final.

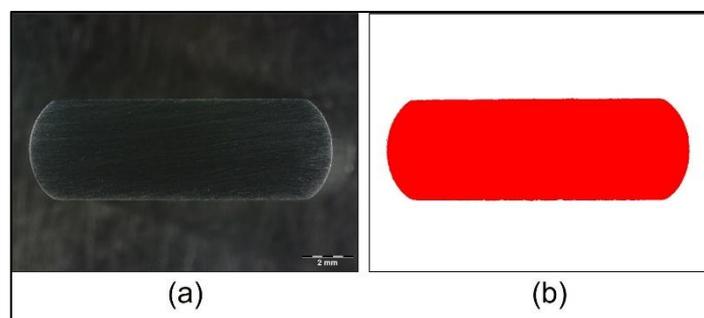


Fonte: O AUTOR (2023).

A área transversal (inicial) do arame foi calculada através do programa *ImageJ* (ver **Figura 48**) e através da densidade do aço, isso para comparar se os valores utilizados no teste estão próximos do que foi encontrado. Os valores tomados para as trações estão na **Tabela 13**.

Pelo *ImageJ*:

Figura 48 – **(a)** Imagem realizada em estereoscópio com aumento de 6,7x; **(b)** Imagem da face editada, na qual foi realizada a leitura da área pelo programa *ImageJ*.



Fonte: O AUTOR (2023).

**Área transversal: 45,04 mm<sup>2</sup>**

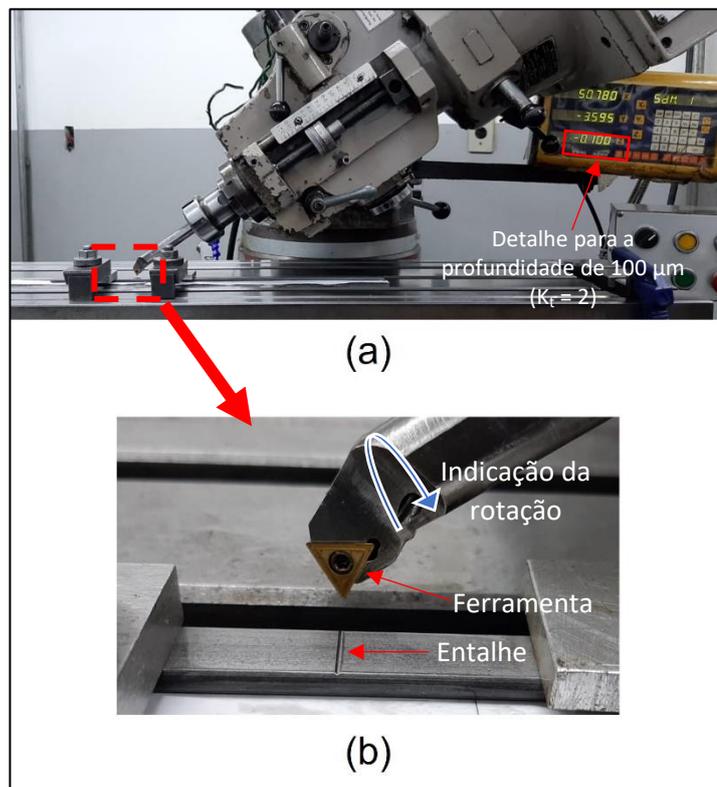
**Perímetro: 30,64 mm**

Pela densidade do aço (utilizando o valor de 7,86 g/cm<sup>3</sup>):

**Área transversal: 44,85 mm<sup>2</sup>.**

**Usinagem dos Entalhes:** Para o trabalho, foi definido usinar entalhes com geometria tal que represente um  $K_t = 2$  e um  $K_t = 1,5$ . Isso para simular situações próximas a realidade (que seria a de um entalhe causado por impacto de ferramenta, na camada externa da armadura de tração). Como já informado no item **2.2.2.1**, utilizando a equação de Peterson, temos para o  $K_t = 2$ , a profundidade máxima do defeito foi definida como sendo 100  $\mu\text{m}$  e o raio no fundo do defeito sendo 400  $\mu\text{m}$  e, para o  $K_t = 1,5$ , a profundidade máxima do defeito foi definida como sendo 70  $\mu\text{m}$  e o raio no fundo do defeito sendo 1000  $\mu\text{m}$ . Na prática não se conseguiu exatamente esses valores, mas sim valores aproximados conforme a análise dos perfis realizada. A usinagem dos defeitos foi realizada através de fresagem mecânica, onde o avanço da máquina foi de 110 mm/min com a rotação de 2000 RPM. Ver **Figura 49**.

Figura 49 – Imagens da usinagem dos entalhes. **(a)** Imagem da fresadora; **(b)** Detalhe para o entalhe usinado (no caso  $K_t = 2$ ) e para a ferramenta utilizada no processo.



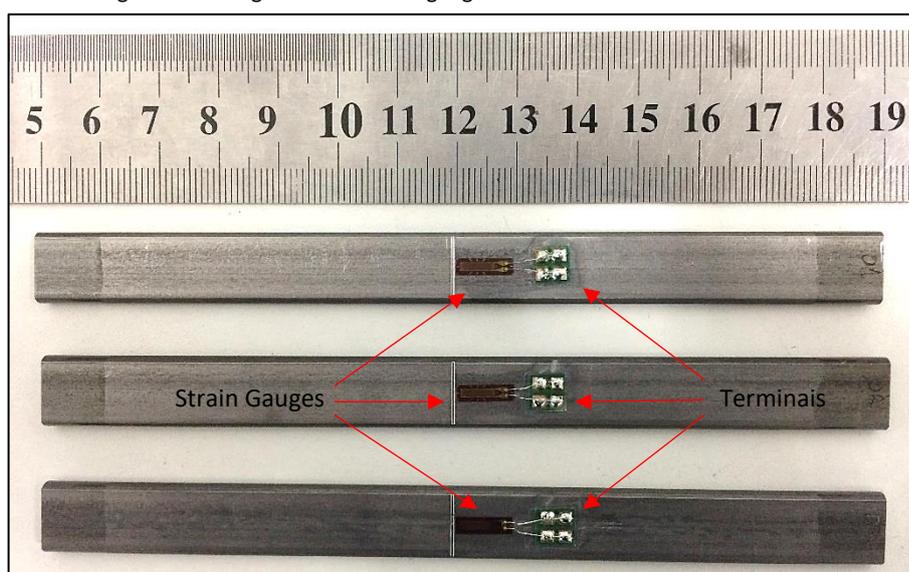
Fonte: O AUTOR (2023).

**Perda de Massa:** Foram realizadas as medidas das massas das amostras antes e depois do teste para verificar se houve perda significativa de massa, provavelmente por corrosão generalizada durante o ensaio. Foram registradas três medidas para cada amostra a fim de minimizar erros. Foi utilizada uma balança de precisão, com quatro casas depois da vírgula, em ambiente controlado de temperatura e umidade.

Para as medidas antes do teste, as amostras foram limpas e desengorduradas com acetona e depois pesadas. Após o término do teste, as amostras foram limpas com uma escova de cerdas macias com detergente neutro e enxaguadas com água. Em sequência, foram deixadas por uma hora em banho ultrassônico de acetona, depois enxaguadas com álcool e secadas com soprador de ar quente. Feito esse processo, as amostras foram pesadas.

**Colagem do Strain Gauge:** O *strain gauge* foi colado o mais próximo possível do entalhe, ver **Figura 50**. Para a colagem, se fez necessário um leve lixamento da região com lixa de granulometria 600 para obter aderência da cola na amostra. O procedimento para a colagem foi o mesmo adotado pela Sourtec, e realizado por técnico qualificado da empresa. Foi utilizado um *strain gauge* da marca Kyowa, modelo KFGS-5-120-C1-11.

Figura 50 – Imagem com o strain gauge e o terminal colados nas amostras.

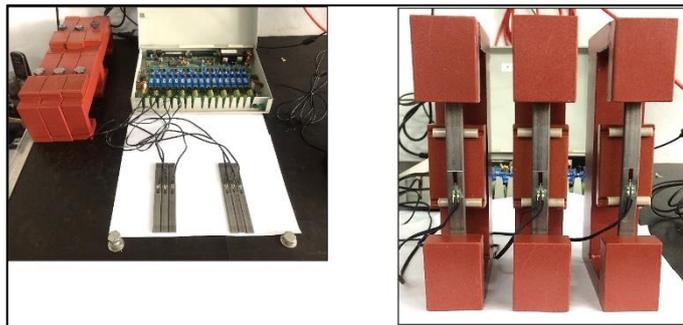


Fonte: O AUTOR (2023).

**Flexionamento no dispositivo:** A tensão aplicada nas amostras foi de 90% da tensão de escoamento (à 0,2% da deformação). Para o  $K_t = 2$ , a tensão no fundo do entalhe é 2x a tensão

aplicada e para o  $K_t = 1,5$ , a tensão no fundo do entalhe é  $1,5x$  a tensão aplicada (ver os valores obtidos na **Tabela 14**). A leitura da tensão foi feita através de um aparelho da marca: “Lynx”, modelo: “ADS 0500”. As amostras foram tensionadas seguindo a norma ASTM G39-99. Conforme mostra a **Figura 51**, para o tensionamento foi tomado o devido cuidado de deixar as amostras posicionadas simetricamente no dispositivo de teste.

Figura 51 – Imagens do flexionamento das amostras. À esquerda, amostras prontas para serem colocadas no dispositivo e tensionadas. Ao fundo o ADS e ao lado os dispositivos de tensionamento; À direita, amostras logo após o tensionamento.



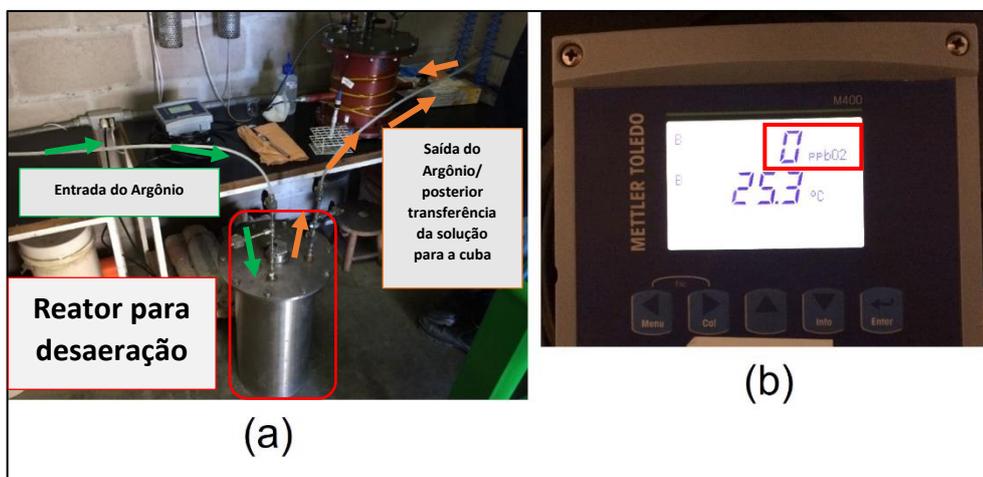
Fonte: O AUTOR (2023).

Para a aquisição dos sinais e a correta leitura das tensões que se deseja aplicar, existe um procedimento bastante detalhado que não será exposto neste trabalho por questões de confidencialidade da empresa. **No APÊNDICE A – Aquisição de sinais durante o flexionamento das amostras**, é informado alguns dos passos para a aquisição dos sinais.

### 3.2.2 Montagem e Desmontagem dos Testes

Antes de colocar os dispositivos com as amostras na cuba de teste, foi realizado um teste de estanqueidade com a pressão de 1,5 barg, a fim de certificar que as cubas não apresentassem nenhum ponto de vazamento. As cubas demonstraram estanqueidade e, sendo assim, prosseguimos com a montagem dos testes.

Figura 52 – Imagens das etapas de iniciação dos testes. **(a)** Reator utilizado para desaeração da solução de teste com argônio; **(b)** Oxigênio dissolvido.



Fonte: O AUTOR (2023).

A explicação da montagem dos testes será feita de forma cronológica, pelas etapas executadas, são elas:

**1ª Etapa:** Separadamente à cuba de teste, foi utilizado um reator para desaerar a solução do teste com Argônio (Ar). O reator foi devidamente limpo e nele foram colocados 6,5 L da solução de teste (o desejado para o teste é 6,0 L, mas ocorrem perdas na transferência de solução, medidas de pH e sulfeto dissolvido após a transferência, por isso se faz necessário colocar mais solução). Apesar da norma pedir 1 h/L de solução, foi deixado desaerar, através do borbulhamento de Argônio, de um dia para o outro, a fim de garantir uma completa desaeração da solução, ver **Figura 52a**. Na entrada do Argônio, há um tubo com um difusor de gás na ponta, que vai até o fundo do reator para que ocorra um borbulhamento mais homogêneo do Argônio na solução. O máximo de oxigênio dissolvido para iniciar o teste com o gás de trabalho é de 10 ppb pois há suspeitas de que a contaminação da solução por O<sub>2</sub> pode

afetar o resultado dos testes com H<sub>2</sub>S. Estudos ainda estão sendo realizados para condições aproximadas às aplicadas neste trabalho. Ver (MENDIBIDE, 2019);

2ª Etapa: Com as cubas limpas, foi inserido em cada cuba três dispositivos (cada um com uma amostra) devidamente distribuídos e as amostras de sacrifício, ver **Figura 44b**. Os cuidados tomados foram para que as amostras de sacrifício não tocassem as amostras de teste e que o difusor de gás Argônio ficasse bem centralizado evitando assim que o gás Argônio entrasse em contato direto com as amostras. Na sequência, a cuba de teste foi fechada aplicando o torque de 2 Nm nos parafusos da tampa;

3ª Etapa: A cuba de testes também foi desaerada por aproximadamente 20 min.;

4ª Etapa: A solução desaerada foi transferida do reator para a cuba, pressurizando o reator e assim, forçando a solução a ir para a cuba. Acabada a transferência, foi verificado o quanto sobrou de solução no reator para saber o quanto foi realmente transferido para a cuba;

5ª Etapa: Foi realizada a medição e posterior registro fotográfico do oxigênio dissolvido na cuba de teste, ver **Figura 52b**;

6ª Etapa: Foi realizada a medida do pH antes de começar a borbulhar a mistura gasosa de trabalho;

7ª Etapa: A resistência (que fica na lateral externa da cuba) foi ligada para o aquecimento, onde foi verificado se a leitura das temperaturas estava conforme;

8ª Etapa: O teste foi iniciado com a mistura gasosa desejada (gás Sulfídrico e gás Carbônico) no fluxo de 100 ml/min. Este fluxo permanece durante as 720 h do teste;

9ª Etapa: Após o mínimo de duas horas após o do início do teste, foi realizada a medida do teor de sulfeto dissolvido e novamente foi medido o pH.

Concluídas estas etapas, a montagem do teste foi concluída. Duas vezes ao dia foram realizadas as verificações do fluxo, da temperatura e da pressão. Por norma, após 720 h o teste precisa ser finalizado. Para isso, apenas foi fechada a entrada do gás de teste e aberta a válvula para a entrada do Argônio. O Argônio purgou a mistura gasosa do teste para fora da cuba, por cerca de 3 h, dando segurança para abrir a tampa e retirar os dispositivos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição química

O teor de carbono de 0,7% indica que se trata de um aço hipoeutetóide considerando o diagrama de fases Fe – Fe<sub>3</sub>C. De acordo com a norma AISI, o material é classificado como AISI 1070.

Tabela 11 - Composição química do material.

Medida	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
	%	%	%	%	%	%	%
	Conc.						
<b>Média</b>	<b>0,7008</b>	<b>0,2015</b>	<b>0,8651</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0081</b>	<b>0,0197</b>	<b>0,0000</b>
<b>Desvio absoluto</b>	0,0183	0,0051	0,0072	0,0000	0,0020	0,0010	0,0000
<b>Desvio relativo</b>	2,6155	2,5305	0,8345	0,0000	24,6325	4,9190	0,0000
Medida	Ni	Al	Co	Cu	V	Ti	Fe
	%	%	%	%	%	%	%
	Conc.						
<b>Média</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0383</b>	<b>0,0043</b>	<b>0,0157</b>	<b>0,0031</b>	<b>0,0011</b>	<b>98,1</b>
<b>Desvio absoluto</b>	0,0000	0,0512	0,0002	0,0025	0,00021	0,0002	0,0535
<b>Desvio relativo</b>	0,0000	133,6475	4,5436	15,9426	6,5845	16,6378	0,0545

Fonte: O AUTOR (2023).

### 4.2 Teor de inclusões

Vale ressaltar que foram encontradas inclusões do Tipo A – Sulfetos, porém segundo a norma ASTM E 45 – 18a, devido a espessura não ter chegado ao valor mínimo para classificação (2 µm) elas não puderam ser classificadas.

Tabela 12 – Classificação de inclusões pelo método A – pior campo.

Amostra	*Tipo A (Sulfeto de Manganês)		Tipo B (Aluminato)		Tipo C (Silicato)		Tipo D (Óxido globular)	
	Fina	Grossa	Fina	Grossa	Fina	Grossa	Fina	Grossa
21	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>

\*Foram encontradas inclusões do tipo Sulfeto, porém não puderam ser classificadas devido à espessura ser menor que 2,0 µm.

Fonte: O AUTOR (2023).

### 4.3 Tração

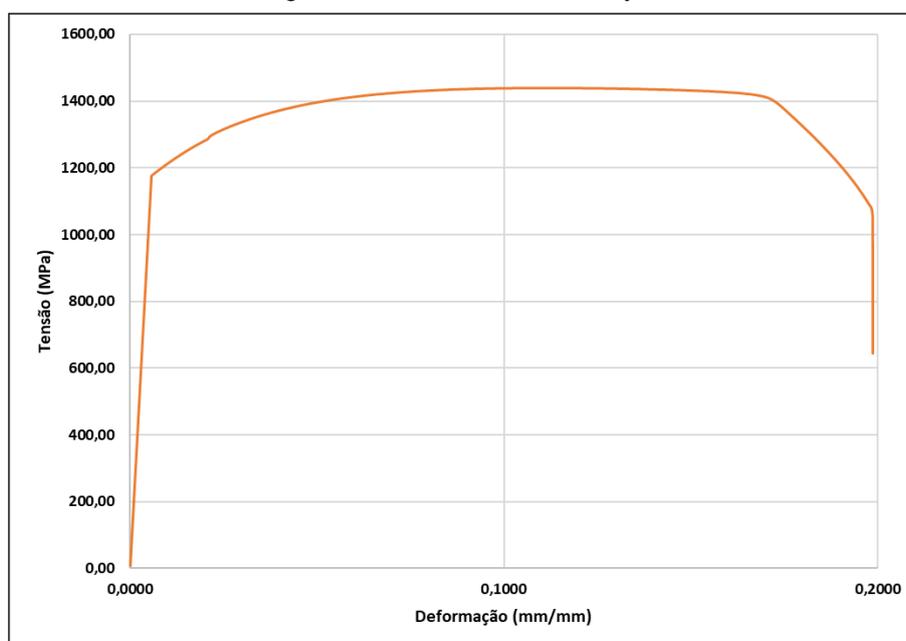
Para o teste em tração, em cada amostra foi realizada a medida da massa e a medida do seu comprimento, para poder lançar no programa o valor da área transversal, obtida através da densidade do aço. Conforme explicado no **item 3.2.1**.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas obtidas nos testes de tração.

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Tensão de escoamento – deformação em 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Área transversal inicial (mm <sup>2</sup> )	Redução na área transversal (%)
<b>Média</b>	<b>1442,00</b>	<b>1169,29</b>	<b>12,75</b>	<b>44,75</b>	<b>46,29</b>

Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 53 – Curva Tensão x Deformação.



Fonte: O AUTOR (2023).

O percentual de alongamento foi definido através da medida do comprimento final da base de medida da amostra menos o valor inicial da base de medida (50 mm). Como exemplo, para a amostra 22 foi medido um comprimento final de 56,09 mm, então ocorreu um alongamento de 6,09 mm (aumento de 12,18%). O comprimento final foi medido com um paquímetro calibrado, onde as duas partes das amostras foram encaixadas e então realizada a medida. A **Figura 53** apresenta a curva Tensão x Deformação gerada para uma amostra.

O material, portanto, apresenta uma elevada resistência mecânica, mostrando a importância da realização de testes em situações de ambiente considerado “*non sour*” conforme indicado na F. Autores como: CAMPELLO (2014); WALLAUER (2015); NEGREIROS (2016) e COSER (2016), que realizaram os seus trabalhos em materiais utilizados em armadura de tração de dutos flexíveis também encontraram valores altos de tensão de escoamento e limite de resistência à tração. Os valores médios da tensão de escoamento e limite de resistência à tração foram, respectivamente: 1331 MPa e 1550 MPa por CAMPELLO (2014); 1290 MPa e 1507 MPa por WALLAUER (2015); 1284 MPa e 1528 MPa por NEGREIROS (2016) e 1261 MPa e 1488 MPa por COSER (2016)

#### 4.4 Tensões Aplicadas.

A **Tabela 14** traz a relação das tensões aplicadas nas amostras com as tensões geradas no fundo do entalhe.

Tabela 14 – Valores das tensões aplicadas nas amostras.

Teste	Amostras	90% da Tensão de Escoamento (em 0,2% de deformação) (MPa)	E (GPa)	Concentração de H <sub>2</sub> S na mistura gasosa utilizada (ppm)	Tensão aplicada (MPa)	K <sub>t</sub> médio da amostra. Ver <b>Tabela 20</b> e <b>Tabela 21</b> .	Tensão no fundo do defeito (MPa)		
Teste 01	Amostra 01	1052,4	207	220	1053,8	2,00	2108,8		
	Amostra 02				1054,3	2,01	2115,6		
	Amostra 03				1053,5	2,01	2114,2		
Teste 04	Amostra 04				1053,7	1,51	1591,7		
	Amostra 05				1054,3	1,49	1568,8		
	Amostra 06				1054,5	1,55	1637,6		
Teste 03	Amostra 07			700	1054,0	2,00	2105,4		
	Amostra 08				1054,5	2,01	2124,6		
	Amostra 09				1053,3	2,03	2141,7		
Teste 06	Amostra 10				1053,6	1,49	1570,5		
	Amostra 11				1055,1	1,51	1589,6		
	Amostra 12				1053,9	1,51	1593,3		
Teste 02	Amostra 13				1100	1054,1	2,03	2136,3	
	Amostra 14					1054,4	2,05	2159,7	
	Amostra 15					1053,7	2,00	2103,0	
Teste 05	Amostra 16					1053,0	1,45	1526,4	
	Amostra 17					1054,9	1,43	1506,9	
	Amostra 18					1053,4	1,55	1635,4	
-	Amostra 19			-		-	-	-	-
-	Amostra 20			-		-	-	-	-

Fonte: O AUTOR (2023).

A tensão aplicada foi averiguada 1 h depois da aplicação da carga para ver se houve relaxamento do carregamento, onde se constatou que não houve alívio de tensão em nenhuma amostra. Este procedimento foi realizado para todas as amostras ensaiadas.

#### 4.5 Perda de Massa

Apesar de que a corrosão generalizada não seja o foco desse trabalho, olhando a **Tabela 15**, a maior perda de massa ocorreu no Teste 02 e a menor perda de massa se deu para o Teste 03. É possível observar que, os valores da taxa de corrosão de todos os ensaios foram muito próximos, com uma leve tendencia de aumento a medida que o teor de  $H_2S$  aumenta, no caso, ocorreu apenas com o gás de 1100 ppm de  $H_2S$ . Isso seria de se esperar, já que o meio torna-se mais ácido, e se tem mais enxofre para reagir com o ferro facilitando a corrosão e a formação de sulfeto. Porém, é possível observar que, para as misturas gasosas de 220 e 700 ppm de  $H_2S$ , não houve mudanças significativas com relação à taxa de corrosão. Isso possivelmente ocorreu pois o percentual de  $H_2S$  é muito pequeno comparado ao do  $CO_2$ . Assim sendo, o  $H_2S$  em concentrações muito baixas, tem pouco ou simplesmente não tem efeito significativo na perda de massa do material. A mesma situação ocorreu com o pH dos testes, onde o  $CO_2$  foi o responsável pelo efeito tamponante da solução, como já explicado anteriormente. Ver **Tabela 8**.

Ressaltando que essa análise se deu apenas com a limpeza das amostras com escova de cerdas macias, sabão neutro e água (resumidamente chamada neste trabalho de “limpeza mecânica”). Foi realizado o cálculo da taxa de corrosão para todas as amostras seguindo a ASTM G1, ver **Tabela 15**.

Tabela 15 – Tabela com os valores das massas inicial e final, bem como a taxa de corrosão das amostras.

Teste	Amostra	Concentração de H <sub>2</sub> S na mistura gasosa utilizada (ppm)	Massa inicial – M <sub>i</sub> (g)	Massa final – M <sub>f</sub> (g)	M <sub>i</sub> – M <sub>f</sub> (g)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Média da taxa de corrosão (mm/ano)	Desvio padrão da taxa de corrosão
Teste 01 (K <sub>t</sub> = 2,0)	01	220	49,2846	46,7070	2,5776	1,09	1,10	0,018
	02		49,5101	46,8732	2,6369	1,11		
	03		49,4452	46,7868	2,6584	1,12		
Teste 04 (K <sub>t</sub> = 1,5)	04	220	49,6116	46,9265	2,6851	1,13	1,18	0,054
	05		49,4635	46,5230	2,9404	1,24		
	06		49,5631	46,7738	2,7893	1,17		
Teste 03 (K <sub>t</sub> = 2,0)	07	700	49,1769	47,0910	2,0859	0,88	0,92	0,036
	08		49,6644	47,4084	2,2560	0,95		
	09		49,3979	47,2013	2,1966	0,92		
Teste 06 (K <sub>t</sub> = 1,5)	10	700	49,1350	46,4409	2,6941	1,13	1,15	0,036
	11		49,5308	46,8443	2,6865	1,13		
	12		49,4212	46,5813	2,8399	1,20		
Teste 02 (K <sub>t</sub> = 2,0)	13	1100	49,6461	46,6134	3,0327	1,28	1,31	0,053
	14		49,7066	46,4570	3,2496	1,37		
	15		49,4854	46,4565	3,0289	1,28		
Teste 05 (K <sub>t</sub> = 1,5)	16	1100	48,6892	45,9993	2,6899	1,13	1,20	0,104
	17		48,9028	45,7663	3,1366	1,32		
	18		49,0315	46,2974	2,7341	1,15		

Fonte: O AUTOR (2023).

Tabela 16 – Valores da concentração de H<sub>2</sub>S obtidos através da técnica “Azul de Metileno”

Concentração do H <sub>2</sub> S nas pressões entre (1 e 1,2 bara) e temperaturas entre (23 e 26 °C)						
Teste	K <sub>t</sub>	Concentração de H <sub>2</sub> S (ppm)	Variação da concentração de H <sub>2</sub> S (mg/L)			
			Início do teste	Final do teste	Diferença (mg/L)	Diferença (%)
1	2	220	1,29	0,16	-1,13	Diminuição de 87,6 %
2		1100	2,58	2,82	0,24	Aumento de 9,30 %
3		700	2,02	1,07	-0,95	Diminuição de 47,03 %
4	1,5	220	0,6	0,13	-0,47	Diminuição de 78,34 %
5		1100	3,09	3,27	0,18	Aumento de 5,82 %
6		700	1,95	1,65	-0,3	Diminuição de 15,39 %

Fonte: O AUTOR (2023).

Como pode ser observado na **Tabela 16**, houve um pequeno aumento na solubilidade do H<sub>2</sub>S apenas para a mistura gasosa com concentração de 1100 ppm H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>. Em contrapartida, constatou-se uma grande diminuição na solubilidade do H<sub>2</sub>S para a mistura gasosa com concentração de 220 ppm H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub>. Esta diminuição do teor de H<sub>2</sub>S dissolvido na solução,

possivelmente se deve ao fato de que a maior parte do Enxofre reagiu com o Ferro, formando filmes de Sulfeto de Ferro (FeS). Conforme já mencionado no item **2.2.7.2**: *“na corrosão por sulfeto, o FeS é um composto sólido, insolúvel em soluções aquosas e geralmente precipita em superfícies metálicas expostas. Na prática, os produtos de corrosão podem assumir outras formas, como: FeS<sub>2</sub> (pirita), Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> ou Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub>, onde variam em sua morfologia e se terão capacidade passivadora ou não. Isso tudo vai depender das características do meio”*. O Ferro, portanto, atua como um “agente sequestrante” de Enxofre. Devido à concentração da mistura gasosa ser baixa, a maior parte do H<sub>2</sub>S que está solubilizando acaba por transformar-se em Sulfeto de Ferro, deixando o meio com baixo teor de H<sub>2</sub>S. Esses filmes escuros de sulfeto foram observados na superfície das amostras no final dos testes, ver **Figura 54**.

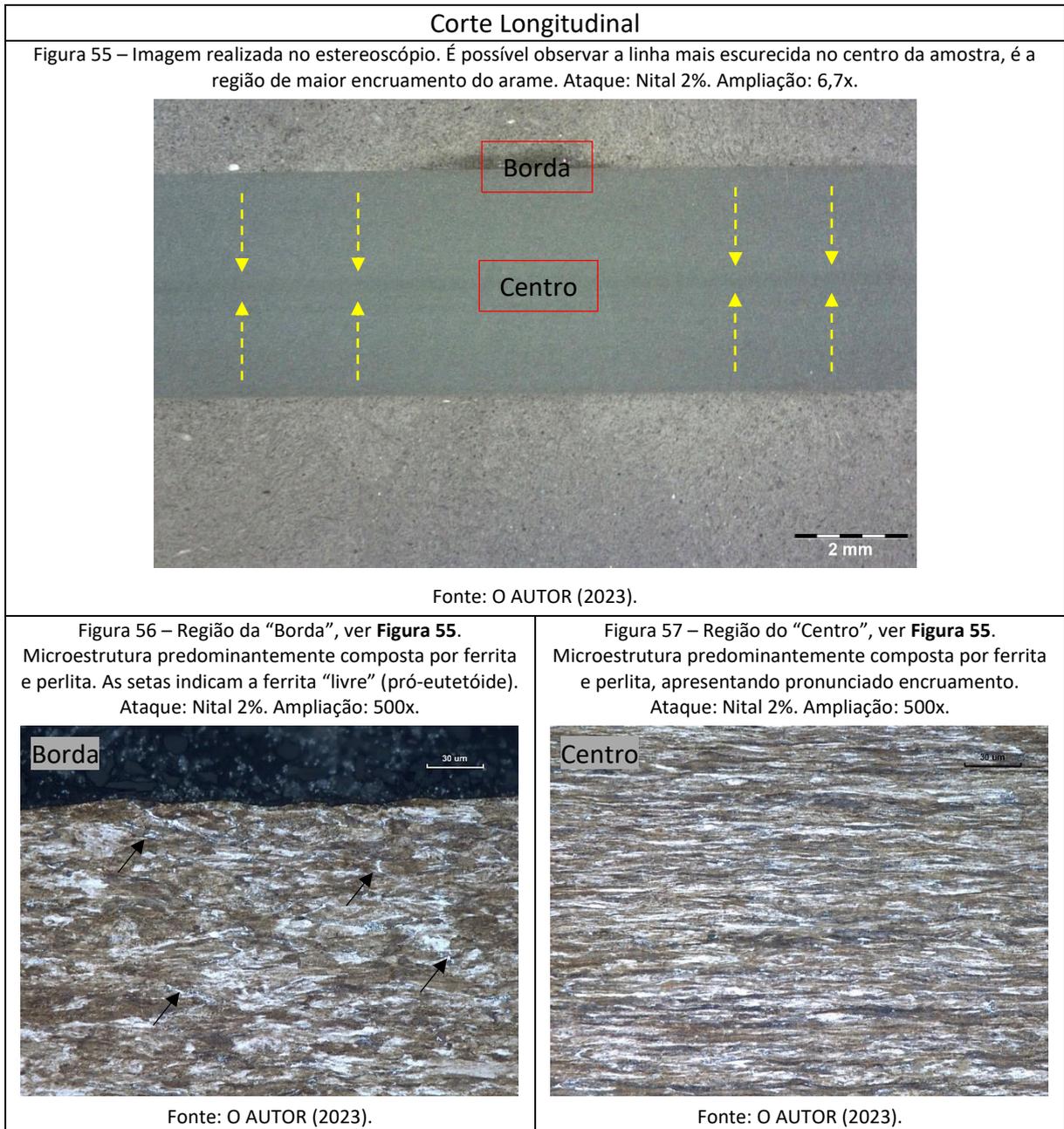
Figura 54 – Imagem das amostras após o término do teste 1 (220 ppm H<sub>2</sub>S). É possível observar a deposição de um filme escuro de sulfeto na superfície das amostras.



Fonte: O AUTOR (2023).

#### 4.6 Análise Metalográfica e de Micro Dureza

##### 4.6.1 Análise Metalográfica e de Micro Dureza Pré-teste



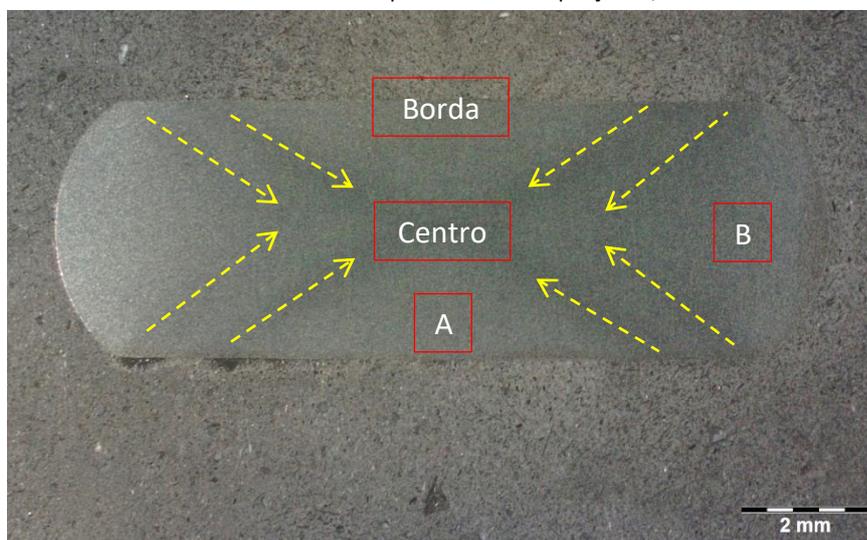
A microestrutura encontrada está de acordo com os valores apresentados nos testes de tração (**Tabela 13**), e com a análise da composição química (**Tabela 11**). Portanto, um aço hipoeutetóide com um teor de carbono elevado (0,7%), pois apresenta pouca ferrita primária em sua microestrutura, ver **Figura 56**. Na **Figura 57**, nitidamente se percebe o elevado grau de

encruamento que o material apresenta principalmente na região mais central, e em menor escala nas superfícies laterais da amostra (Essa forte orientação microestrutural gera uma condição de anisotropia no material). Olhando no estereoscópio as amostras, dá a impressão de que ocorre um “empacotamento” de material na região central, formado pelos diversos passes de conformação mecânica em diferentes temperaturas, ver **Figura 55** e **Figura 58**. O alto grau de encruamento que o material apresenta, principalmente na região mais central, sugere que o material sofreu um alto grau de deformação a frio. Segundo NEGREIROS (2016), as etapas de fabricação dos fios de alta resistência são: 1º - laminação a quente; 2º - tratamento térmico de “patenteamento”; 3º - decapagem em banho ácido; 4º - trefilação a frio; 5º - laminação a frio para moldar o perfil; 6º - tratamento térmico para alívio de tensões.

Possivelmente, a última etapa da produção do fio é a responsável por reduzir o endurecimento do material à medida em que se afasta do centro da espessura do fio. Pela borda ser a região que fica exposta a temperaturas mais elevadas e por mais tempo, permite assim, que o grão se recristalize moderadamente em comparação com o centro do fio. Ver **Figura 59** à **Figura 62**. Segundo NEGREIROS (2016) essas temperaturas podem variar de 400 a 710 °C, dependendo da patente de fabricação utilizada. No centro dos arames é onde também ocorre a maior segregação de impurezas como inclusões não metálicas, reforçando a ideia de “empacotamento”. Esta microestrutura também foi encontrada por WALLAUER (2015); NEGREIROS (2016) e COSER (2016).

## Corte Transversal

Figura 58 – Imagem realizada no estereoscópio. É possível visualizar a “cruz de laminação”, onde a microestrutura está mais encruada. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 6,7x.



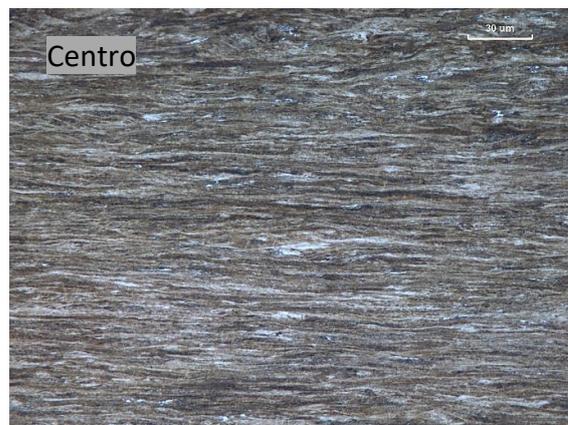
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 59 – Região “A”, ver Figura 58. Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 60 – Região do “Centro”, ver Figura 58. Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita, apresentando pronunciado encruamento. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x.



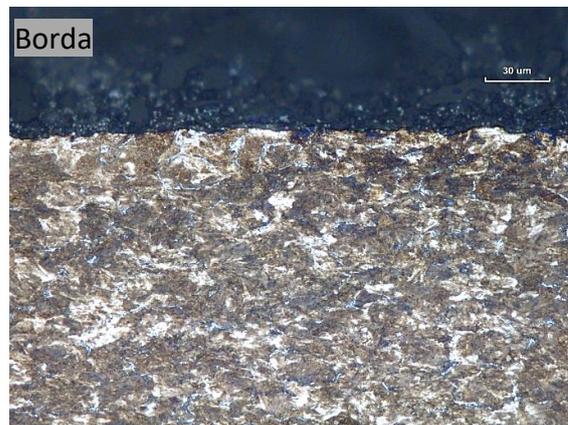
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 61 – Região “B”, ver Figura 58. As setas indicam a ferrita “livre” (pró-eutetóide). Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x.



Fonte: O AUTOR (2023).

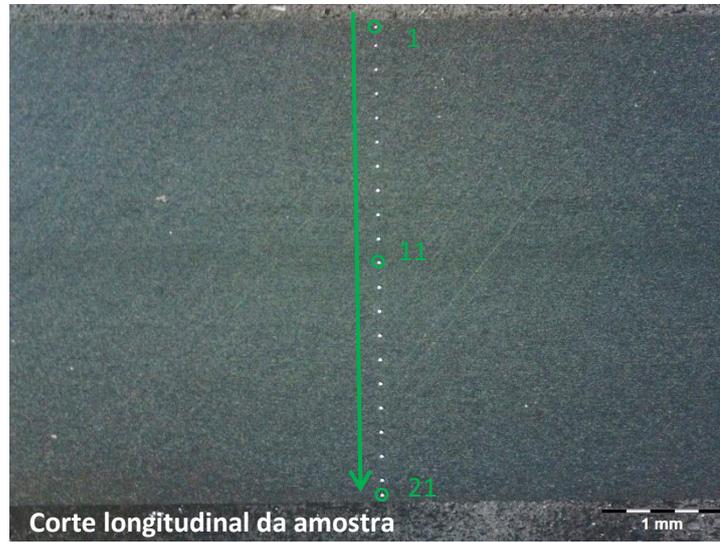
Figura 62 – Região da “Borda”, ver Figura 58. Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x.



Fonte: O AUTOR (2023).

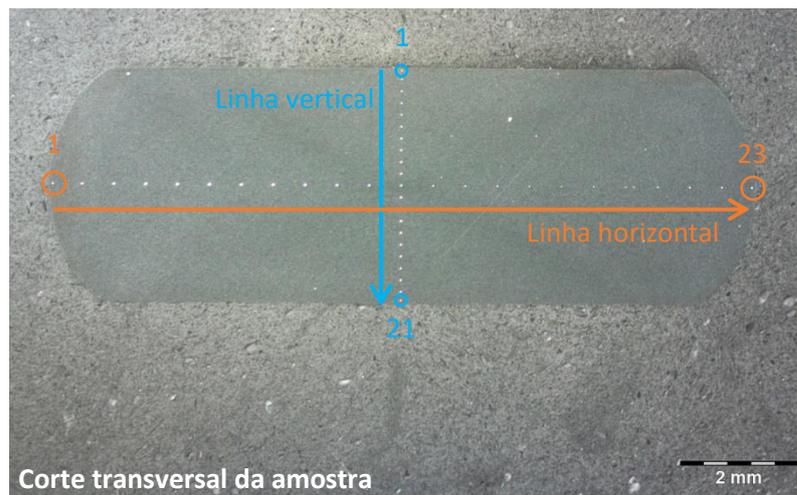
**Microdureza (HV0,05)**

Figura 63 – Seção longitudinal. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 15x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 64 -Seção transversal. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 6,7x.



Fonte: O AUTOR (2023).

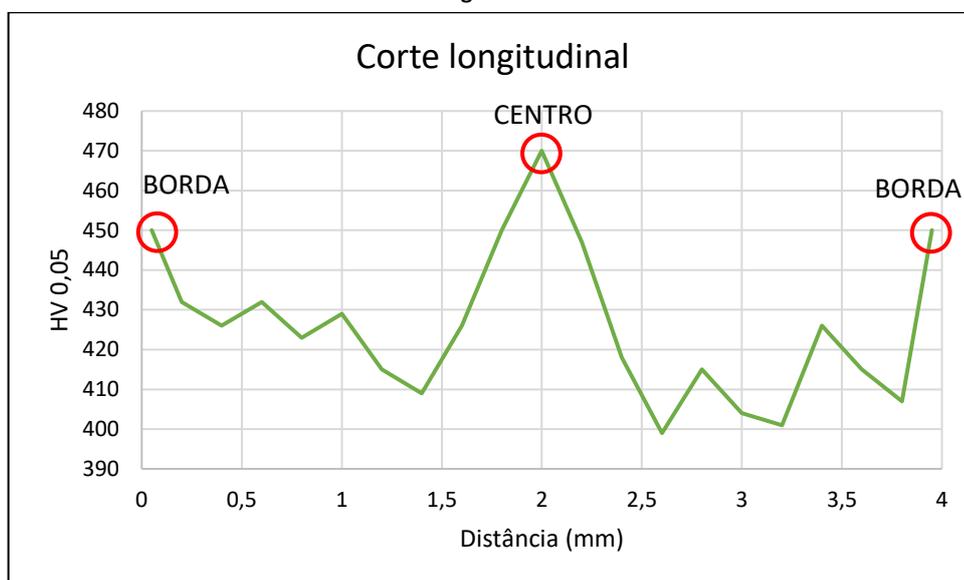
Tabela 17 – Valores de micro dureza (HV 0,05) encontrados para a seção longitudinal e transversal. Ver **Figura 63** e **Figura 64**.

Corte Longitudinal ( <b>Figura 63</b> ).			Corte ( <b>Figura 64</b> )					
			Linha vertical			Linha horizontal		
Ponto	Distância (mm)	Valores	Ponto	Distância (mm)	Valores	Ponto	Distância (mm)	Valores
01	0,05	450	01	0,05	407	01	0,065	412
02	0,2	432	02	0,2	441	02	0,555	420
03	0,4	426	03	0,4	441	03	1,095	409
04	0,6	432	04	0,6	450	04	1,635	401
05	0,8	423	05	0,8	415	05	2,175	388
06	1	429	06	1	407	06	2,715	386
07	1,2	415	07	1,2	423	07	3,255	420
08	1,4	409	08	1,4	396	08	3,795	438
09	1,6	426	09	1,6	415	09	4,335	426
10	1,8	450	10	1,8	407	10	4,875	453
11	2	470	11	2	476	11	5,415	473
12	2,2	447	12	2,2	418	12	5,955	476
13	2,4	418	13	2,4	396	13	6,495	435
14	2,6	399	14	2,6	450	14	7,035	423
15	2,8	415	15	2,8	401	15	7,575	420
16	3	404	16	3	426	16	8,115	418
17	3,2	401	17	3,2	404	17	8,655	420
18	3,4	426	18	3,4	420	18	9,195	394
19	3,6	415	19	3,6	407	19	9,735	418
20	3,8	407	20	3,8	429	20	10,275	401
21	3,95	450	21	3,95	415	21	10,815	369
#	#	#	#	#	#	22	11,355	386
#	#	#	#	#	#	23	11,83	401
<b>Média</b>		<b>426</b>	<b>Média</b>		<b>421</b>	<b>Média</b>		<b>417</b>
Valor máximo		470	Valor máximo		476	Valor máximo		476
Valor mínimo		399	Valor mínimo		396	Valor mínimo		369
Desvio		18,854	Desvio		20,543	Desvio		26,359

Fonte: O AUTOR (2023).

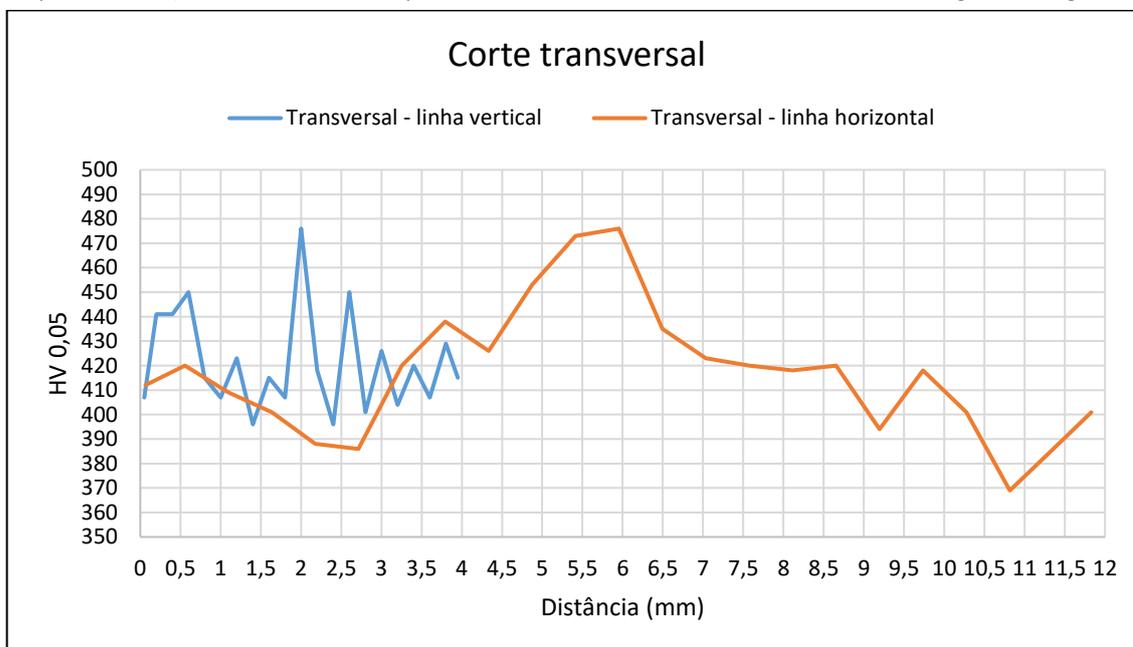
As figuras com perfis de micro dureza (**Figura 65** e **Figura 66**) deixam bem nítidas as diferenças de dureza entre o centro e a borda nesses arames, onde o processo de conformação durante a fabricação desse material, através do encruamento heterogêneo, certamente contribui para esta diferença. Os resultados dos ensaios de micro dureza apresentados por outros autores também apresentam resultados próximos aos encontrados neste trabalho, principalmente WALLAUER (2015), que encontrou o valor médio de 415,7 HV no estudo do material perlítico. Já NEGREIROS (2016), encontrou o valor médio de 444 HV. Tomando a média dos valores encontrados neste trabalho, chegamos ao valor de 421 HV.

Figura 65 - É possível observar que o valor de micro dureza no centro da amostra (à 2 mm da borda) é consideravelmente maior, do que na região das bordas, o que está de acordo com a microestrutura mais encruada observada nesta região. Ver **Figura 63**.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 66 - Valor de micro dureza no centro da amostra (à 2 e 6 mm da borda, linha vertical e linha horizontal, respectivamente) é realmente maior, o que está de acordo com a microestrutura encruada da região. Ver **Figura 64**.

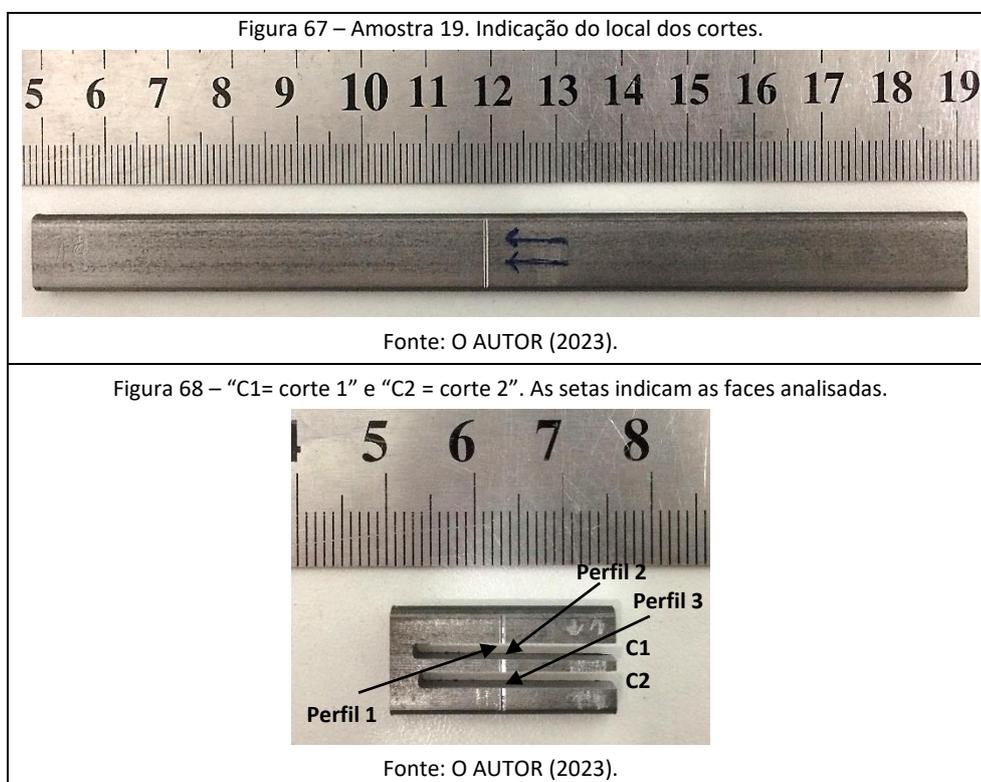


Fonte: O AUTOR (2023).

#### 4.6.1.1 Análise pré-teste dos entalhes

Abaixo seguem imagens das amostras 19 e 20, as quais foram selecionadas respectivamente para a análise metalográfica pré-teste do entalhe com  $K_t = 2$ , e do entalhe com  $K_t = 1,5$  a fim de comparar as dimensões de cada entalhe com os valores obtidos na perfilometria, ver **APÊNDICE D – Registro dos Perfis Realizados nas Amostras 19 e 20.**

#### Amostra 19 - Entalhe com $K_t = 2$ :



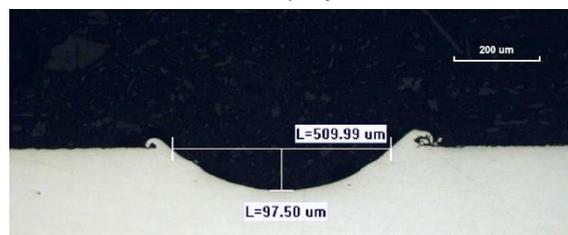
### Imagens do corte transversal ao entalhe – Corte 1 – Região do perfil 1.

Figura 69 – Obtenção do raio. As setas indicam apenas as rebarbas provenientes da usinagem. Ampliação: 100x.



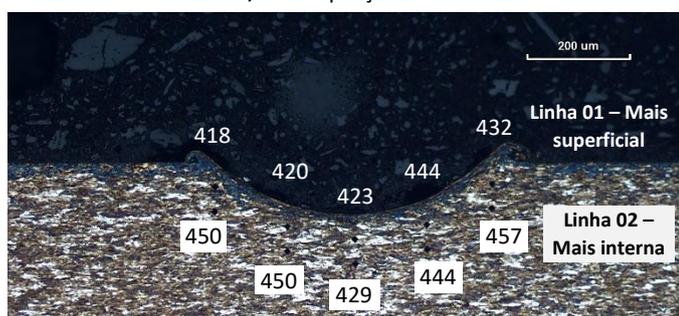
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 70 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 71 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na **Linha 01**: 427. Já na **Linha 02** é: 446. Diferença de 4,2%. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

### Imagens do corte transversal ao entalhe – Corte 1 – Região do perfil 2.

Figura 72 – Obtenção do raio. As setas indicam apenas as rebarbas provenientes da usinagem. Ampliação: 100x.



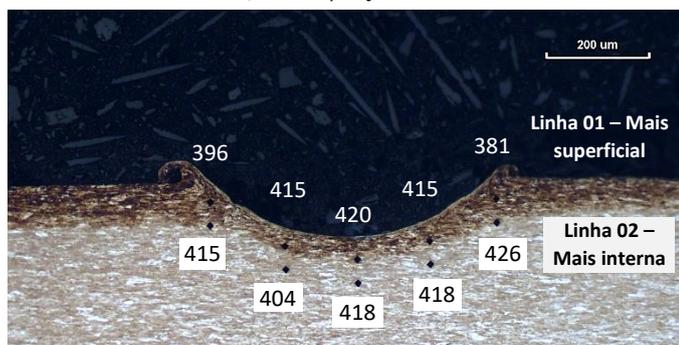
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 73 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

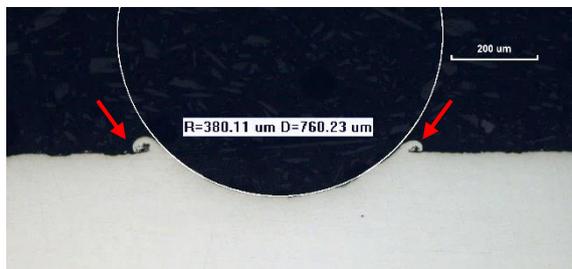
Figura 74 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na **Linha 01**: 405. Já na **Linha 02** é: 416. Diferença de 2,6%. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

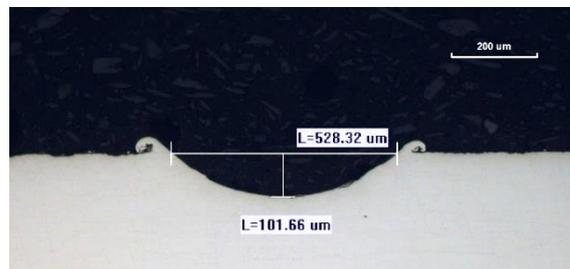
### Imagens do corte transversal ao entalhe – Corte 2 – Região do perfil 3.

Figura 75 – Obtenção do raio. As setas indicam apenas as rebarbas provenientes da usinagem. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 76 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 77 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na **Linha 01: 430**. Já na **Linha 02 é: 447**. Diferença de **3,7%**. Ampliação: 100x.



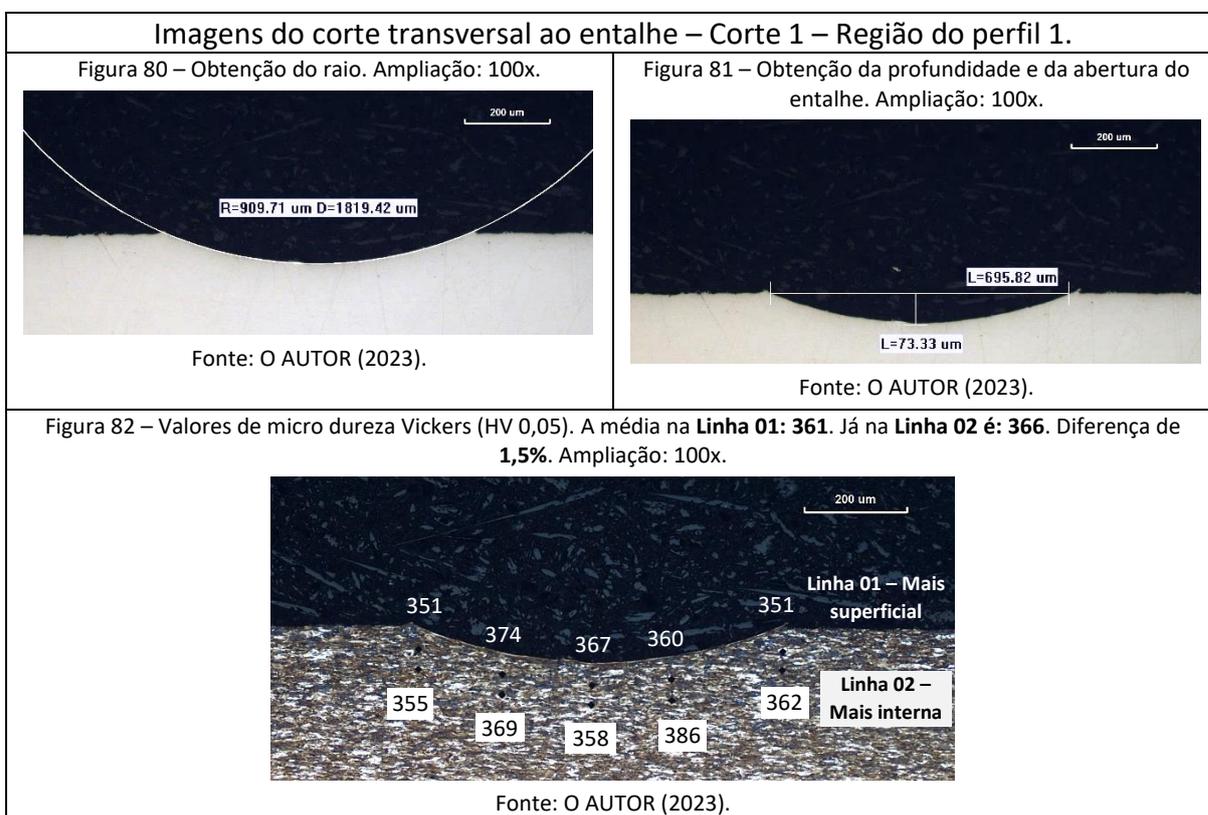
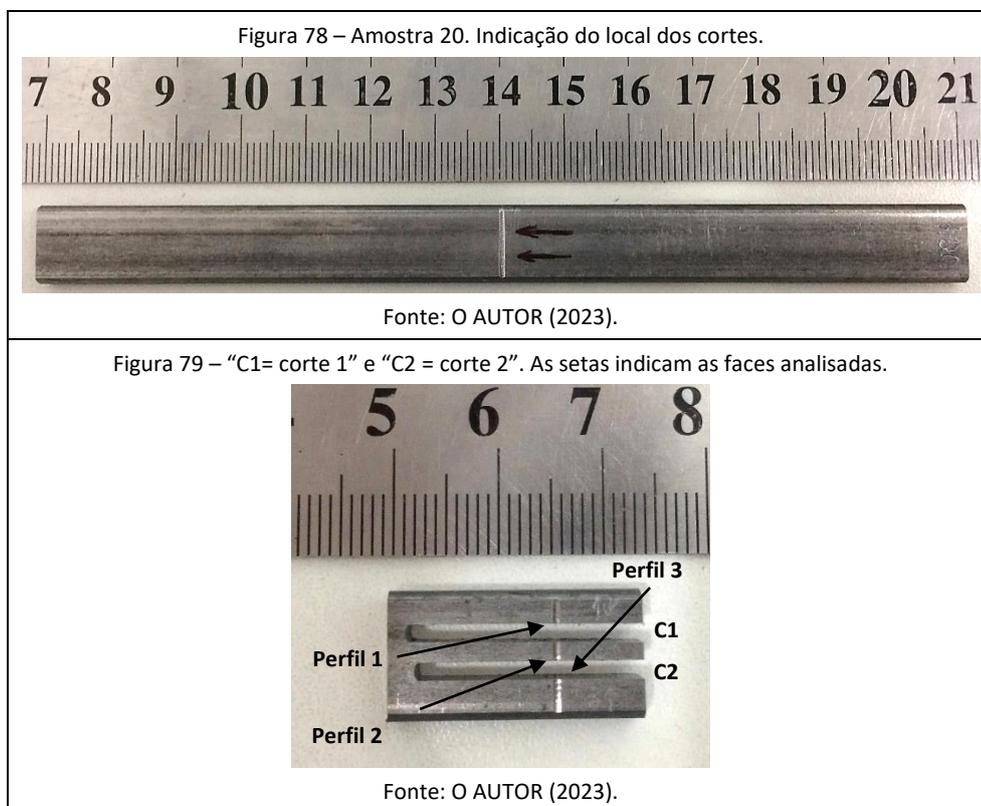
Fonte: O AUTOR (2023).

Analisando os pontos de micro dureza, na média de cada linha, temos uma maior dureza na Linha 02, sempre acima de 2,5% entre os valores. Essa diferença é pequena pois está dentro do desvio padrão, assim podemos considerar paridade entre os valores.

Na comparação entre os valores de profundidade e abertura do entalhe encontrados por metalografia e por perfilometria, temos:

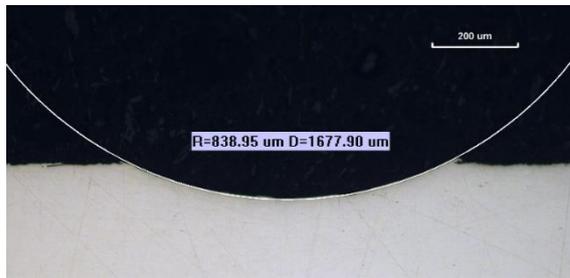
- Para o perfil 01 – Diferença na profundidade: **0,32%**; Diferença na abertura: **0,68%**;
- Para o perfil 02 – Diferença na profundidade: **2,82%**; Diferença na abertura: **3,53%**;
- Para o perfil 03 – Diferença na profundidade: **1,63%**; Diferença na abertura: **0,59%**.

### Amostra 20 - Entalhe com $K_t = 1,5$ :



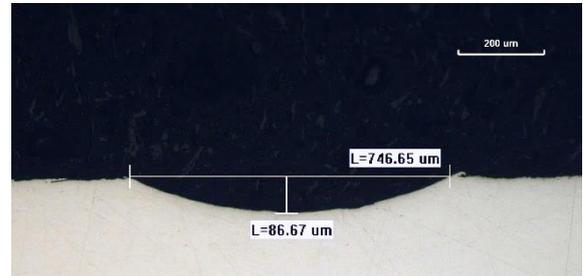
Imagens do corte transversal ao entalhe – Corte 2 – Região do perfil 2.

Figura 83 – Obtenção do raio. Ampliação: 100x.



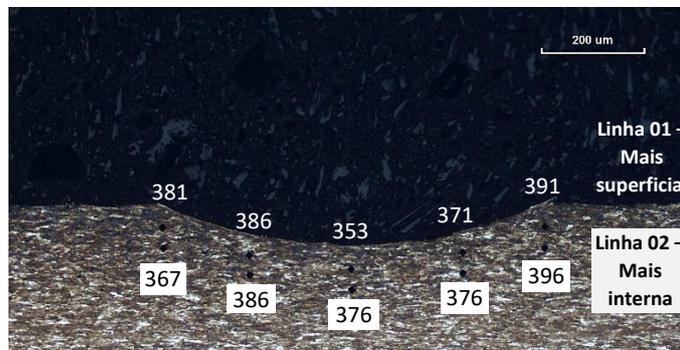
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 84 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 85 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na **Linha 01**: **376**. Já na **Linha 02** é: **380**. Diferença de **1,0%**. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Imagens do corte transversal ao entalhe – Corte 2 – Região do perfil 3.

Figura 86 – Obtenção do raio. Ampliação: 100x.



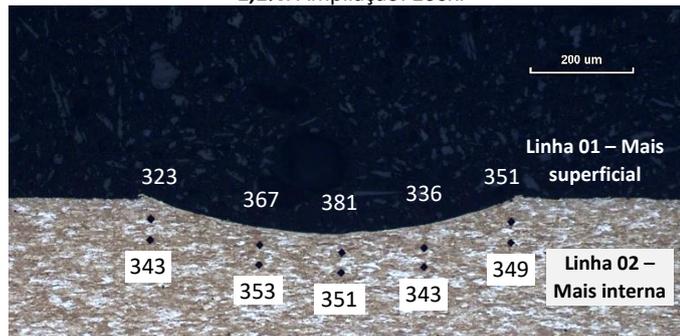
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 87 – Obtenção da profundidade e da abertura do entalhe. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 88 – Valores de micro dureza Vickers (HV 0,05). A média na **Linha 01**: **352**. Já na **Linha 02** é: **348**. Diferença de **1,1%**. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Analisando os pontos de micro dureza, na média de cada linha, temos pouca diferença entre elas, todas abaixo de 1,5% de diferença entre elas. Assim como para a amostra 19, podemos considerar paridade entre os valores.

Na comparação entre os valores de profundidade e abertura do entalhe encontrados por metalografia e por perfilometria, temos:

- Para o perfil 01 – Diferença na profundidade: **16,73%**; Diferença na abertura: **3,28%**;
- Para o perfil 02 – Diferença na profundidade: **10,45%**; Diferença na abertura: **0,38%**;
- Para o perfil 03 – Diferença na profundidade: **2,54%**; Diferença na abertura: **1,45%**.

Não foi observada nenhuma alteração na microestrutura das amostras devido a usinagem dos entalhes. O que se observou é que a dureza média medida na amostra com o entalhe mais raso (amostra 20 – 364 HV) é menor do que a dureza média na amostra com o entalhe mais profundo (amostra 19 – 429 HV). Ou seja, a diferença encontrada foi maior do que 60 HV, onde os valores encontrados na amostra 20 não condizem com os valores encontrados na realização dos perfis de micro dureza, ver **Tabela 17**. Com isso, podemos concluir que ocorre uma variação significativa (15%) na dureza superficial entre os arames desse mesmo lote. A discrepância na dureza pode ter relação, por exemplo, com o fato da **Amostra 09 do Teste 03** não ter rompido por completo como as outras do mesmo teste. Essa diferença realmente mostra uma grande heterogeneidade de comportamento mecânico entre os Cp's, que podem influenciar nos resultados.

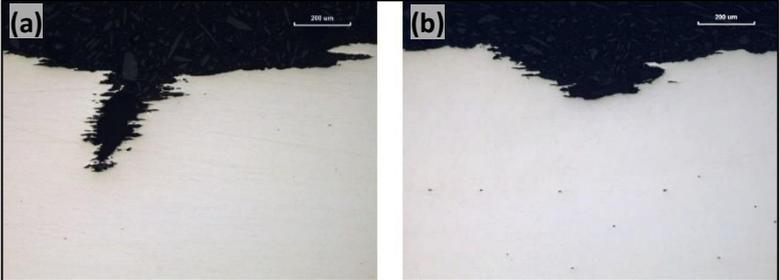
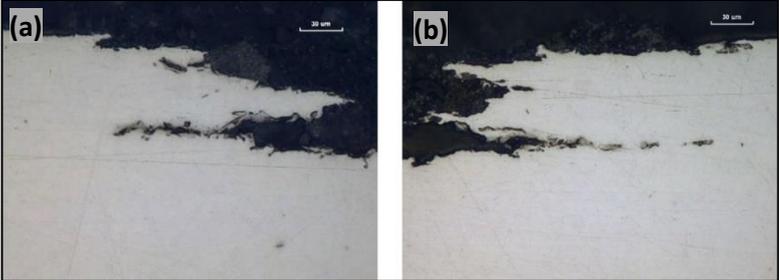
#### 4.6.2 Análise Metalúrgica Pós-teste

A análise metalúrgica pós-teste foi realizada em todas as amostras testadas (18 amostras). Porém, para o trabalho não ficar muito extenso e repetitivo (já que o comportamento nas amostras repetidas com os mesmos parâmetros foram muito semelhantes, ou seja, muitas imagens trazem o mesmo tipo de informação) foram selecionadas apenas amostras que melhor representam os danos listados na **Tabela 18** e na **Tabela 19**. As amostras selecionadas para integrar o corpo da dissertação são:

- Para o **Teste 01: Amostra 03**;
- Para o **Teste 02: Amostra 14**;
- Para o **Teste 03: Amostra 07 e Amostra 09**;
- Para o **Teste 04: Amostra 04**.
- Para o **Teste 05: Amostra 16**.
- Para o **Teste 06: Amostra 10**.

A norma NACE TM0316 fornece pouca informação sobre como caracterizar e classificar as fissuras que possam vir a surgir nas amostras testadas. Como exemplos podemos citar: tamanho máximo de fissura aceitável (em percentual) com relação à espessura do arame, formato e tipos de fissuras, direção de propagação em relação ao carregamento aplicado e relação profundidade/abertura da fissura que seja tolerável. Enfim, é pouca informação que a norma nos dá sobre como podem ser classificadas essas fissuras. Devido à isso, a **Tabela 18** e a **Tabela 19** foram geradas, a fim de padronizar para essa dissertação a nomenclatura para cada tipo de defeito encontrado, na intenção de facilitar a compreensão e auxiliar também na disposição das legendas nas imagens. A nomenclatura é particular desse trabalho, visando classificar a agressividade dos diversos defeitos gerados pelo teste de flexão encontrados no material específico desse estudo. Para cada tipo de defeito encontrado, foi designado um valor entre 1 e 10, baseado no potencial gerador de fratura em serviço de cada dano existente. Ao índice foi adicionado o valor 15 para ruptura total e 10 para ruptura parcial. Essa padronização serve de base para a apresentação de uma análise estatística (**item 4.11**), mostrando a relevância de cada parâmetro (teor de Gás Sulfídrico e valor do  $K_t$ ) empregado nos ensaios de flexão.

Tabela 18 – Diferentes tipos de danos encontrados nas seções das amostras testadas. Para a ruptura parcial, foi atribuída a nota 10, e para a ruptura total foi atribuída a nota 15.

Tipo de dano	Índices de agressividade	Definição do dano	Exemplos
"D1 <sub>L</sub> "	2	Corrosão Localizada Assistida por Tensão, <b>PARALELA</b> à aplicação da carga ( <b>CLAT L</b> ).	<p data-bbox="938 479 1222 506">Figura 89 – Ampliação: 500x.</p>  <p data-bbox="963 801 1198 828">Fonte: O AUTOR (2023).</p>
"D1 <sub>T</sub> "	6	Corrosão Localizada Assistida por Tensão, <b>TRANSVERSAL</b> à aplicação da carga ( <b>CLAT T</b> ). Possui fissuras longitudinais paralelas à aplicação da carga, partindo da superfície lateral da " <b>CLAT T</b> ".	<p data-bbox="820 943 1342 969">Figura 90 – (a) Ampliação: 100x; (b) Ampliação: 100x.</p>  <p data-bbox="963 1272 1198 1299">Fonte: O AUTOR (2023).</p>
"D1 <sub>L</sub> (+)"	4	Fissuras longitudinais paralelas à aplicação da carga, partindo de uma " <b>CLAT L</b> ".	<p data-bbox="820 1426 1342 1453">Figura 91 – (a) Ampliação: 500x; (b) Ampliação: 500x.</p>  <p data-bbox="963 1756 1198 1783">Fonte: O AUTOR (2023).</p>
"D1 <sub>T</sub> (+)"	10	Fissuras transversais perpendiculares à aplicação da carga, partindo de uma " <b>CLAT T</b> ".	<p data-bbox="938 1800 1222 1827">Figura 92 – Ampliação: 100x.</p> 

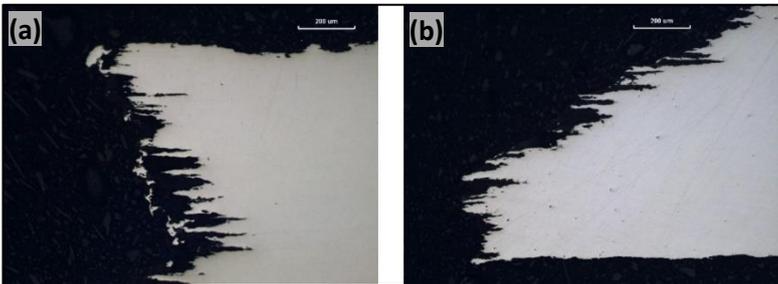
			Fonte: O AUTOR (2023).
<b>"D2"</b>	10	Fissuras transversais perpendiculares à aplicação da carga	<p>Fonte: O AUTOR (2023).</p> <p>Figura 93 – Ampliação: 200x.</p>  <p>Fonte: O AUTOR (2023).</p>
<b>"D3"</b>	3	Fissuras longitudinais paralelas à aplicação da carga, partindo da superfície de fratura	<p>Fonte: O AUTOR (2023).</p> <p>Figura 94 – (a) Ampliação: 100x; (b) Ampliação: 100x.</p>  <p>Fonte: O AUTOR (2023).</p>
<b>"D4"</b>	5	Fissura longitudinal no centro da espessura da amostra	<p>Fonte: O AUTOR (2023).</p> <p>Figura 95 – Ampliação: 100x.</p>  <p>Fonte: O AUTOR (2023).</p>

Tabela 19 – Tabela com a explicação dos diferentes tipos de danos encontrados nos cortes das amostras após os testes.

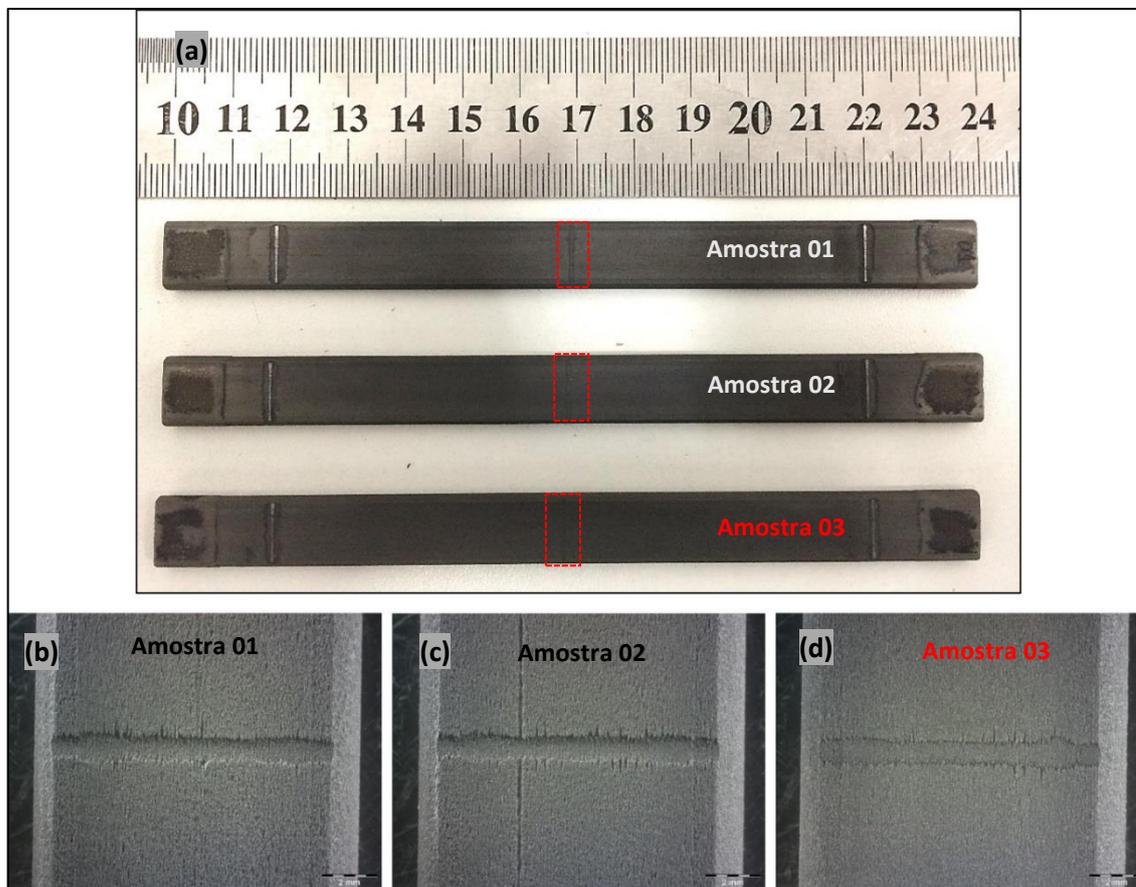
Tipo de dano	Definição do dano	Explicação do dano
<b>“D1<sub>L</sub>”</b>	Corrosão Localizada Assistida por Tensão, <b>PARALELA</b> à aplicação da carga ( <b>CLAT L</b> ).	Este tipo de dano ocorre na região dos entalhes usinados. Trata-se de uma corrosão localizada formada na presença de tensão trativa (a aparência é de pites aguçados pelo carregamento). Por apresentar vértices arredondados, é bem menos danoso para o material.
<b>“D1<sub>T</sub>”</b>	Corrosão Localizada Assistida por Tensão, <b>TRANSVERSAL</b> à aplicação da carga ( <b>CLAT T</b> ). Possui fissuras longitudinais paralelas à aplicação da carga, partindo da superfície lateral da <b>“CLAT T”</b>	É simplesmente o dano <b>“D3”</b> (explicação abaixo) que surge na região dos entalhes, nucleando a partir de uma <b>“CLAT T”</b> .
<b>“D1<sub>L</sub>(+)”</b>	Fissuras longitudinais paralelas à aplicação da carga, partindo de uma <b>“CLAT L”</b>	Este tipo de dano ocorre na região dos entalhes usinados, onde fissuras agudas e longitudinais (paralelas à tensão aplicada), nucleiam dos vértices de uma <b>“CLAT L”</b> . Não são danos muito perigosos, pois não seguem no sentido transversal à aplicação da carga, onde não tem a tendência de romper a amostra, já que a concentração de tensões na ponta das fissuras longitudinais, e paralela as tensões, não aumenta à medida que ela propaga. Mas é um dano mais perigoso que o <b>“D1<sub>L</sub>”</b> (descrito acima) pois trata-se de trincamento agudo, que podem delaminar a amostra em um caso mais extremo.
<b>“D1<sub>T</sub>(+)”</b>	Fissuras transversais perpendiculares à aplicação da carga, partindo de uma <b>“CLAT T”</b>	É simplesmente o dano <b>“D2”</b> (explicação abaixo) que surge na região dos entalhes, nucleando a partir de uma <b>“CLAT T”</b> .
<b>“D2”</b>	Fissuras transversais perpendiculares à aplicação da carga	Dentre os locais analisados, este tipo de dano foi encontrado apenas na amostra 09, onde a nucleação das fissuras iniciou a partir da superfície na região onde inicialmente era a linha neutra. São os danos mais perigosos pois ocorrem no sentido transversal à espessura, mas perpendicular à tensão aplicada, tendo a tendência de reduzir a seção transversal e facilitar o rompimento da amostra, já que a concentração de tensões na ponta da fissura aumenta à medida que ela propaga.

<p><b>“D3”</b></p>	<p>Fissuras longitudinais paralelas à aplicação da carga, partindo da superfície de fratura</p>	<p>Esse tipo de dano muito possivelmente surgiu após a fratura da amostra já ter ocorrido, pois ela ocorre tanto para a região que sofreu carregamento trativo quanto para a região que sofreu o carregamento compressivo. Com a exposição da superfície de fratura ao meio, a região do contorno de grão, onde os grãos estão extremamente alongados pelo encruamento, sofre dissolução anódica. Por serem paralelas à aplicação da carga, e não apresentarem vértices agudos, são menos danosas ao material. <u>OBS: Justamente para evitar a ocorrência de dissolução anódica no material que as amostras são pintadas nas pontas, evitando assim que a seção transversal fique exposta à corrosão.</u></p>
<p><b>“D4”</b></p>	<p>Fissura longitudinal no centro da espessura da amostra</p>	<p>Dano que ocorre na região central da amostra, que é o local onde a microestrutura apresenta maior encruamento. A fissura, quando atinge a linha neutra, tende a propagar-se longitudinalmente. Isso possivelmente ocorre devido à facilidade de propagação no sentido da laminação e na elevada dureza do material nesta região.</p>

#### 4.6.2.1 Análise Metalúrgica Pós-teste para Entalhes com $K_t = 2,0$

##### 4.6.2.1.1 Teste 01 – Mistura gasosa de 220 ppm $H_2S/CO_2$

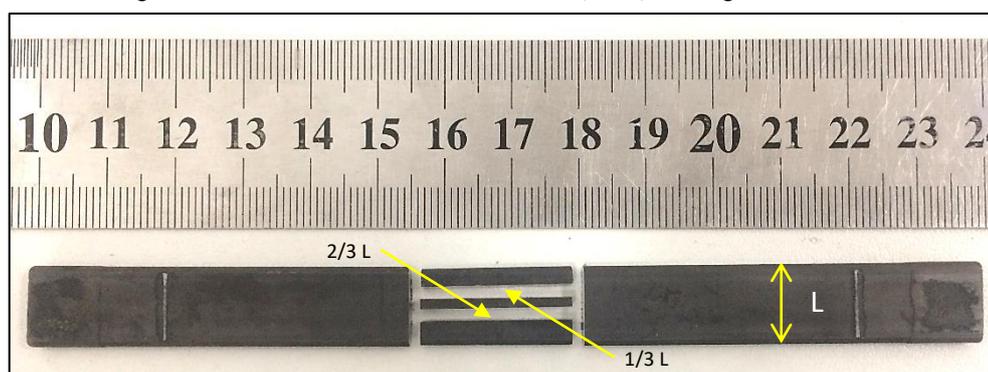
Figura 96 – (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Detalhe dos entalhes. Ampliação: 6,7x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Devido ao fato de as amostras não apresentarem fraturas, a análise se deu através de dois cortes transversais ao entalhe, realizados aproximadamente em  $1/3$  e  $2/3$  da largura da amostra (amostra 03), conforme exemplifica a **Figura 97**.

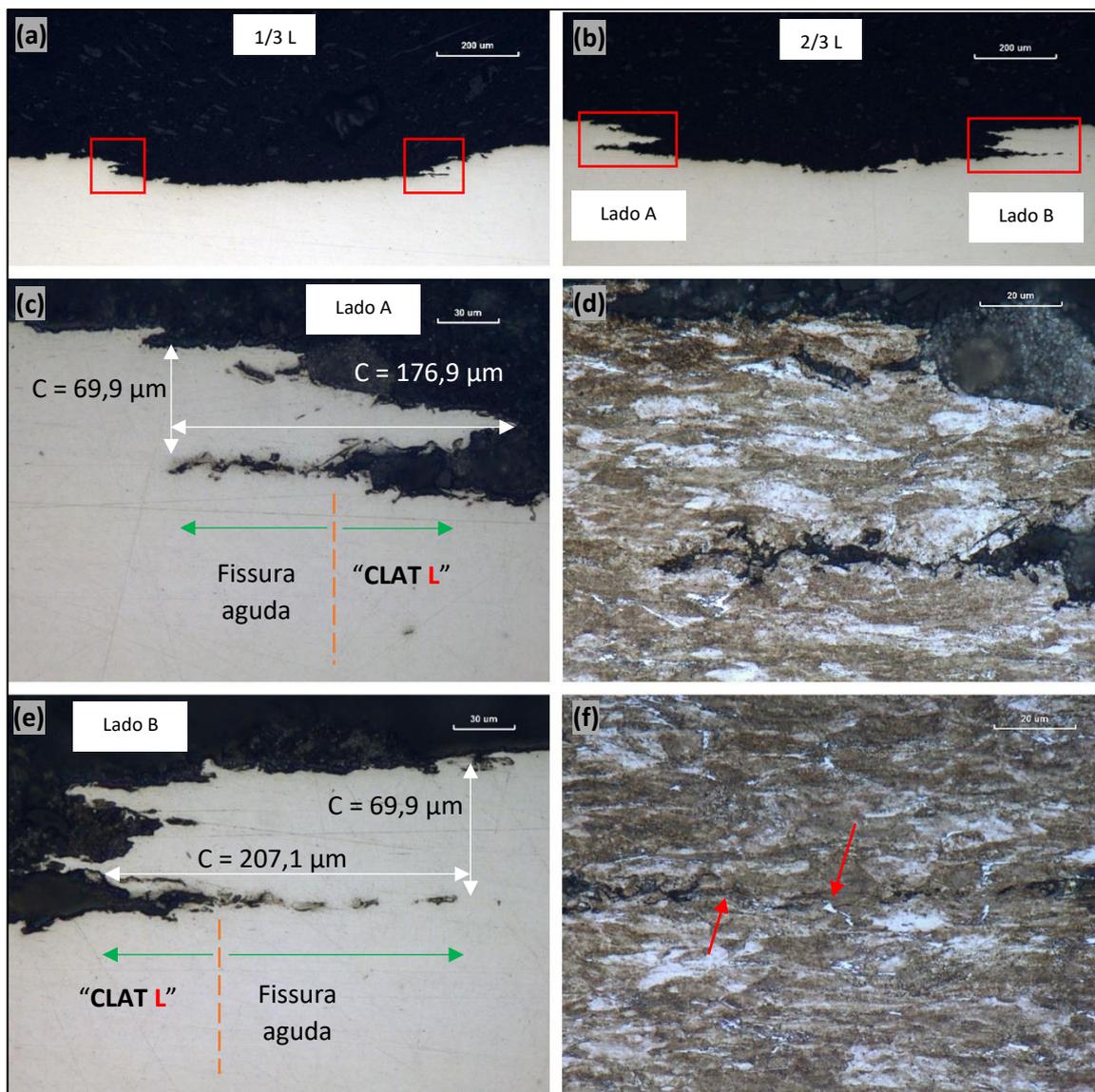
Figura 97 – Cortes transversais ao entalhe em  $1/3$  e  $2/3$  da largura da amostra.



Fonte: O AUTOR (2023).

### Análise da Amostra 03

Figura 98 – (a), (b) Danos tipo  $D1_L^{(+)}$ . Ampliação: 100x; (c), (e) Lado A e Lado B do corte em 2/3 L, respectivamente. Ampliação: 500x; (d), (f) Lado A e Lado B do corte em 2/3 L, respectivamente. Ataque químico: Nital 2%. Ampliação: 1000x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 98** temos em (a) e (b) Corte transversal ao entalhe em 1/3 e 2/3 da largura da amostra, respectivamente. Em destaque, danos tipo: " $D1_L^{(+)}$ ". Os danos encontrados no corte em 2/3 da largura foram selecionados para serem analisados pois são mais representativos para a análise. (c) e (e) Medida do comprimento total do dano (paralelo à tensão aplicada) e profundidade com relação à superfície. Não é observado inclusões de sulfeto de Mn por onde a fissura poderia estar seguindo. (d) e (f) Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita. Não é possível notar se há uma fase preferencial por onde ocorre a

propagação da fissura, já que parece ter havido uma dissolução por corrosão no interior dela, comprometendo essa análise.

Como as micrografias em MEV das zonas de ruptura (onde houve propagação estável das fissuras) indicam micro mecanismo de quase-clivagem, ver **4.6.2.1.3**. Pode-se supor assim, que as fissuras seguem caminho de propagação transgranular.

Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**.

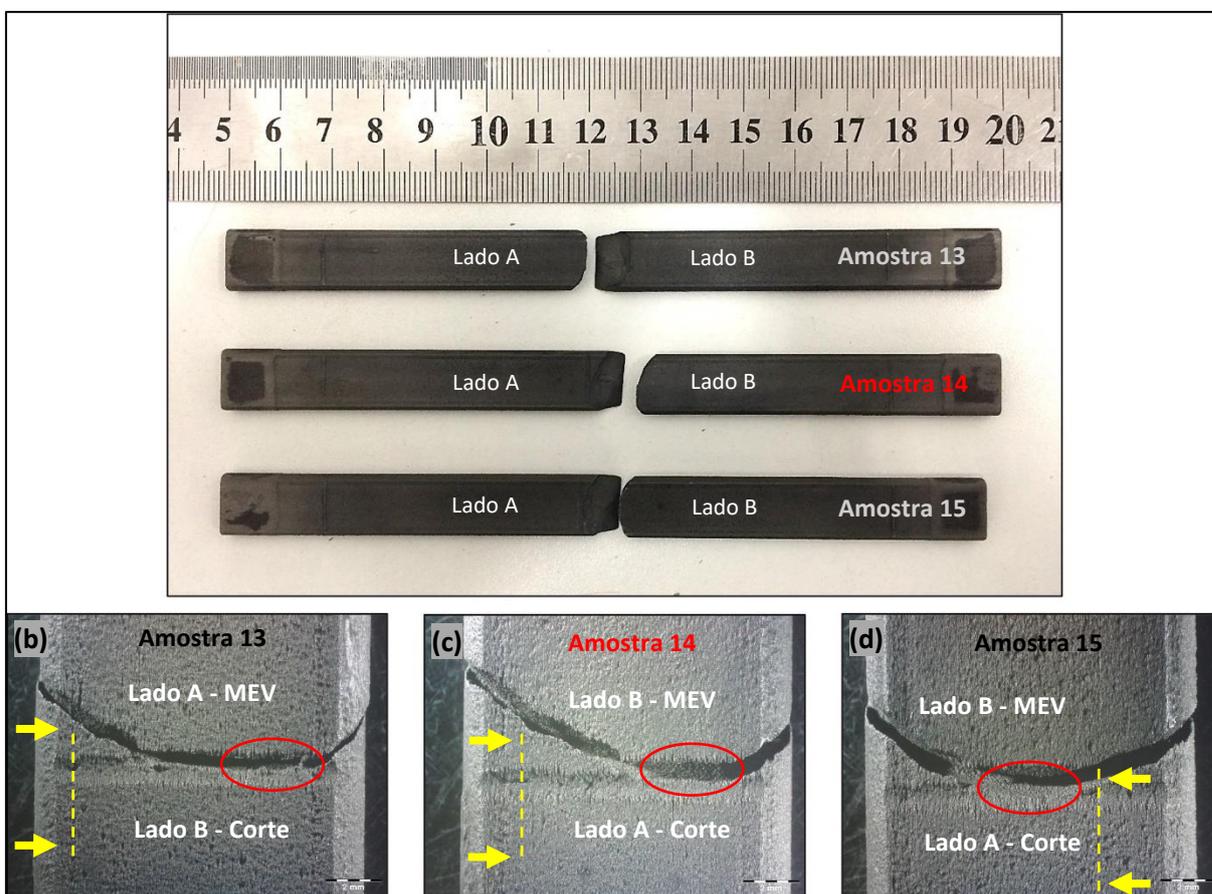
### **Comentários gerais sobre o Teste 01 – Mistura gasosa de 220 ppm H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>**

Através da análise metalográfica realizada nas amostras do **Teste 01**, podemos analisar que fissuras agudas surgiram na região do entalhe para a **Amostra 02** e para a **Amostra 03**, mas o sentido de propagação delas (sentido longitudinal, mesmo sentido da deformação microestrutural) às torna muito menos danosas ao material pois não seguem a tendência de romper o material, já que a concentração de tensões na ponta das fissuras longitudinais e paralela as tensões, não aumenta à medida que ela propaga.

Por serem fissuras agudas, pode-se assumir que há a ação fragilizante do hidrogênio, onde possivelmente há mais do que um micro mecanismo de fragilização atuando e preferencialmente na direção longitudinal. TORIBIO (2007) em seu estudo percebeu que as colônias perlíticas e as lamelas perlíticas tendem a se alinhar paralelamente à direção de trefilação a frio no decorrer da fabricação dos arames, assim como o alongamento dos grãos. O mecanismo predominante do trincamento assistido por hidrogênio em aços perlíticos e de elevado grau de trefilação à frio, é a delaminação na interface ferrita/cementita (onde o hidrogênio se localiza e enfraquece a interface entre a ferrita e a cementita) ou a decoesão entre duas colônias perlíticas adjacentes (onde alta concentração de hidrogênio se acumula nos contornos dos grãos, alcançando a concentração crítica para a fratura frágil). O item **2.2.6.1** traz maiores detalhes sobre este mecanismo de fragilização pelo hidrogênio.

4.6.2.1.2 Teste 02 – Mistura Gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S

Figura 99 – (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. Ampliação 6,7x.

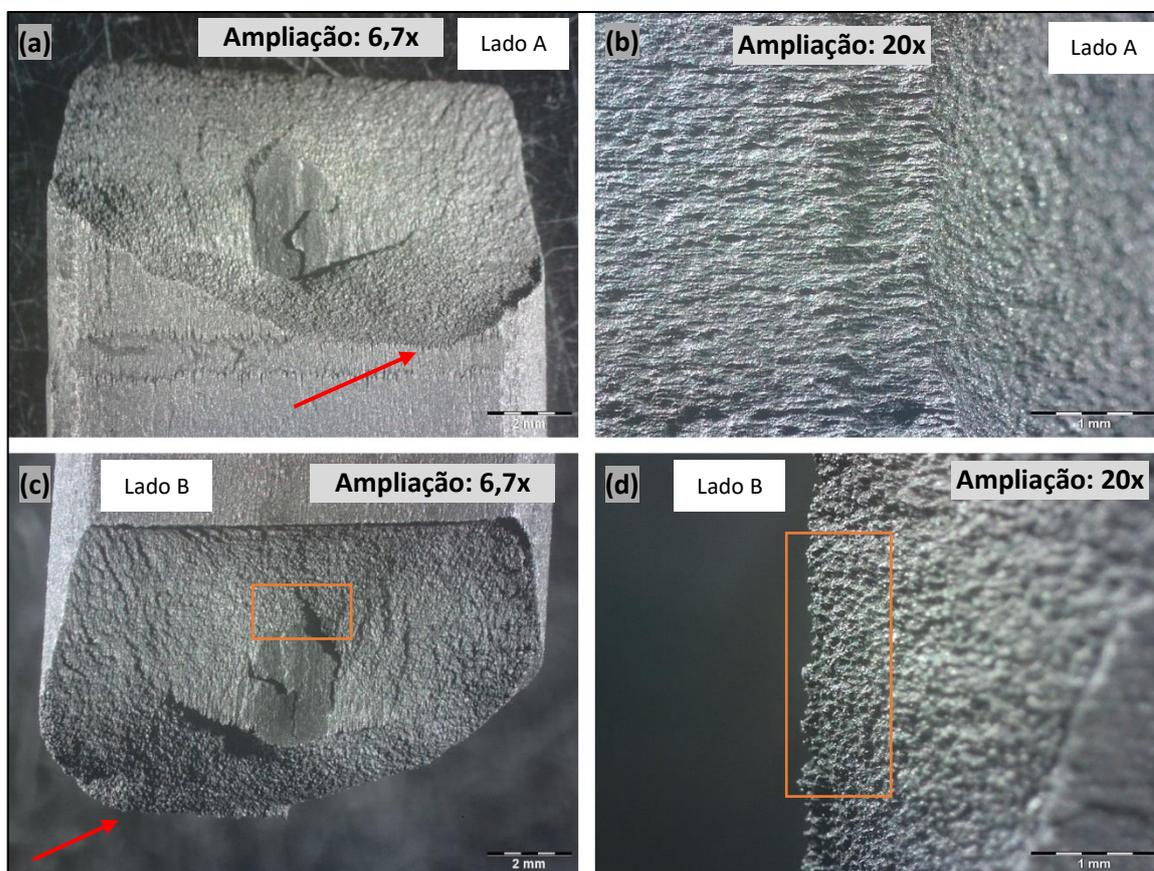


Fonte: O AUTOR (2023).

Como pode ser visto na **Figura 99**, todas as amostras romperam por completo. Em **(b)**, **(c)**, **(d)** a elipse indica a provável região de início da fratura, e o tracejado indica o local do corte longitudinal.

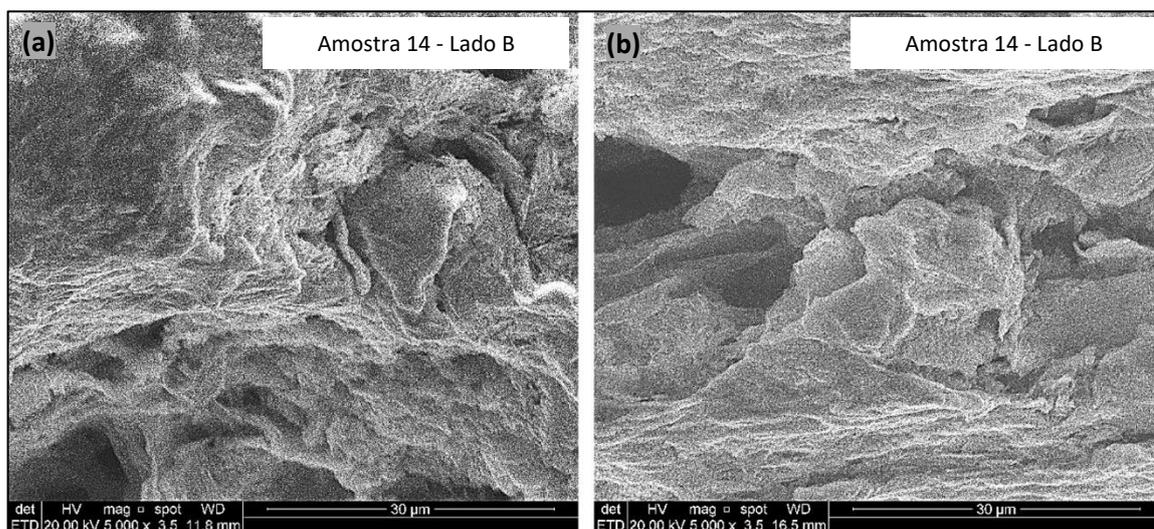
### Análise da Amostra 14

Figura 100 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada a análise no MEV. Amostra 14.



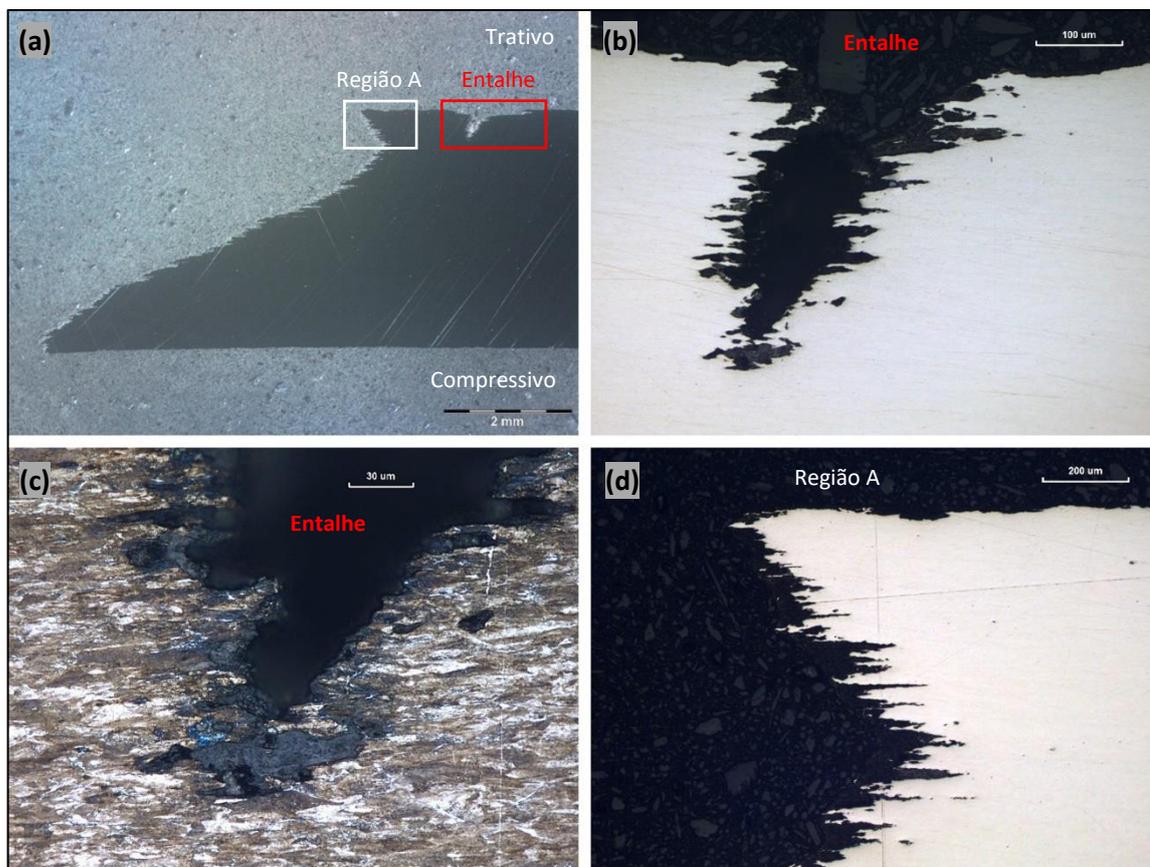
Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 101 - Análise Fractográfica realizada no MEV. (a) Região do provável início da fratura, ver **Figura 100d**; (b) Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver **Figura 100c**.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 102 – (a) Amostra preparada para a análise. Ampliação: 10x. (b) Região do entalhe. É observado dano tipo “D1<sub>T</sub>”. Ampliação: 200x; (c) Região do entalhe. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x; (d) Dano tipo: “D3”. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 102b** as fissuras apresentam vértices arredondados, não ocorrendo nucleação de fissuras agudas a partir delas. Não ocorre influência de inclusões na propagação. (c) Microestrutura predominantemente composta de perlita e ferrita. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x.

Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver Tabela 18 e Tabela 19.

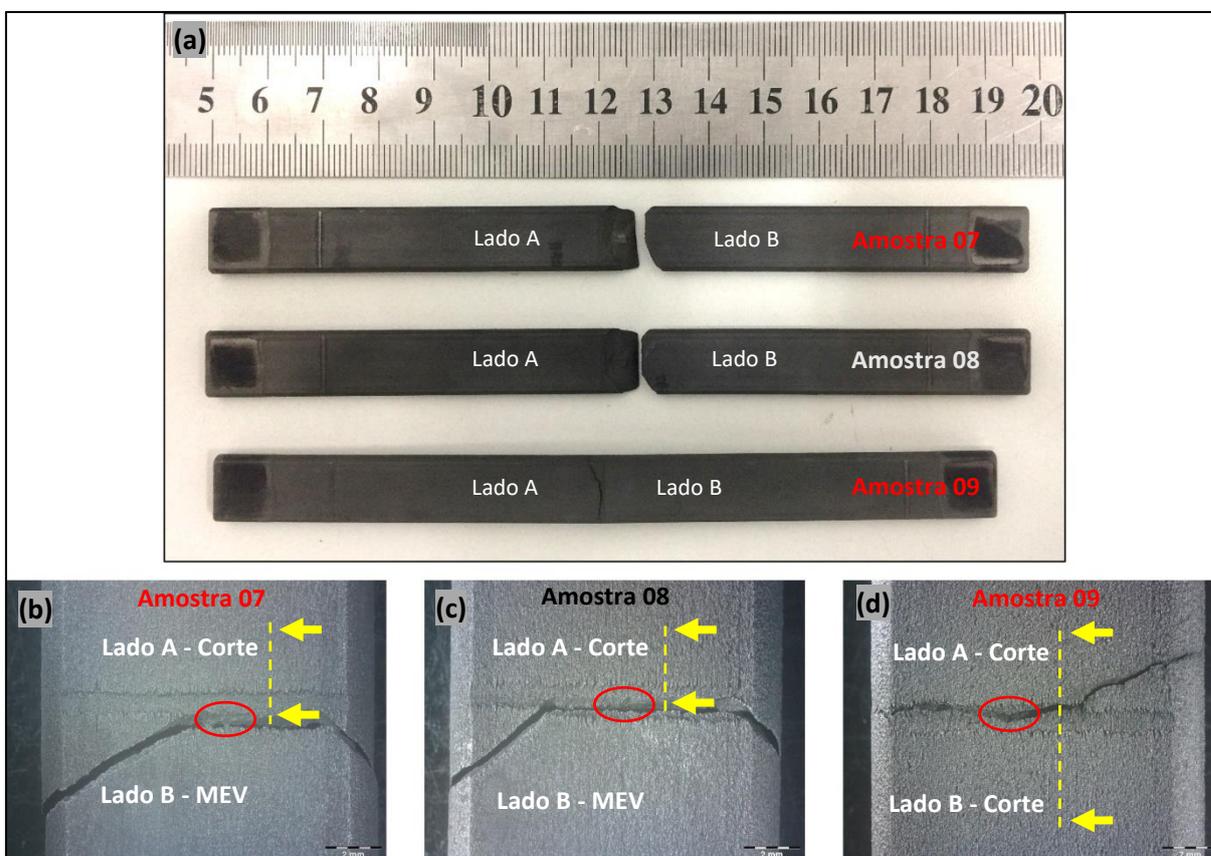
### Comentários gerais sobre o Teste 02 – Mistura Gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S

Em um primeiro momento, foi realizado o MEV na superfície de fratura onde até então havia sido realizada apenas a limpeza com escova de cerdas macias, detergente e posteriormente banho ultrassônico com Acetona. Percebeu-se então que, aparentemente permanecia uma película (possivelmente de Sulfeto de Ferro) depositada na superfície de fratura, que dificultava a análise da fratura em maiores aumentos. Então, para tentar melhorar

a análise no MEV, a superfície de fratura foi exposta por aproximadamente 90 segundos à uma solução de limpeza química composta por HCl e Hexametilenotetramina (Solução C.3.5 da ASTM G1). Com a limpeza química, as imagens melhoraram em relação à primeira análise, mas não é possível dar certeza sobre o(s) micro mecanismo(s) de fratura que atuaram pois não apresentam as características “clássicas” de clivagem ou fratura intergranular exibidas na literatura, reforçando a hipótese de as amostras terem rompido cedo, onde a superfície de fratura ficou muito tempo exposta ao meio, possibilitando que ocorresse o depósito de Sulfeto de Ferro e consumo do metal exposto, descaracterizando as superfícies fraturadas. O que se pode concluir é que ela não apresentou características de plasticidade, tanto na análise por estereoscópio quanto por MEV.

#### 4.6.2.1.3 Teste 03 - Mistura Gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S

Figura 103 – (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. A amostra 09 não apresentou uma ruptura completa e, devido a isso, não foi realizado MEV nesta amostra. Ampliação 6,7x.

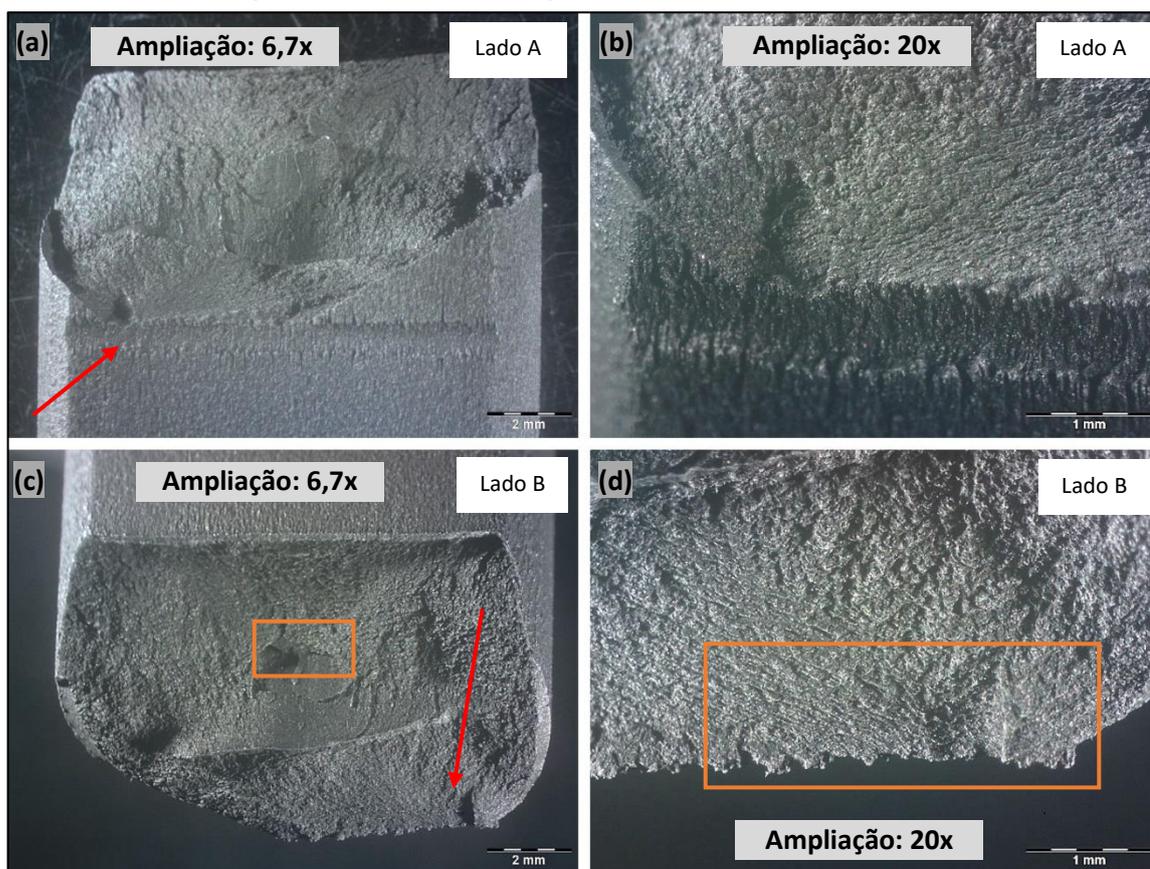


Fonte: O AUTOR (2023).

Como pode ser visto na **Figura 103**, todas as amostras romperam, mas apenas a amostra 09 não apresentou ruptura completa. Em **(b)**, **(c)**, **(d)** a elipse indica a provável região de início da fratura, e o tracejado indica o local do corte longitudinal.

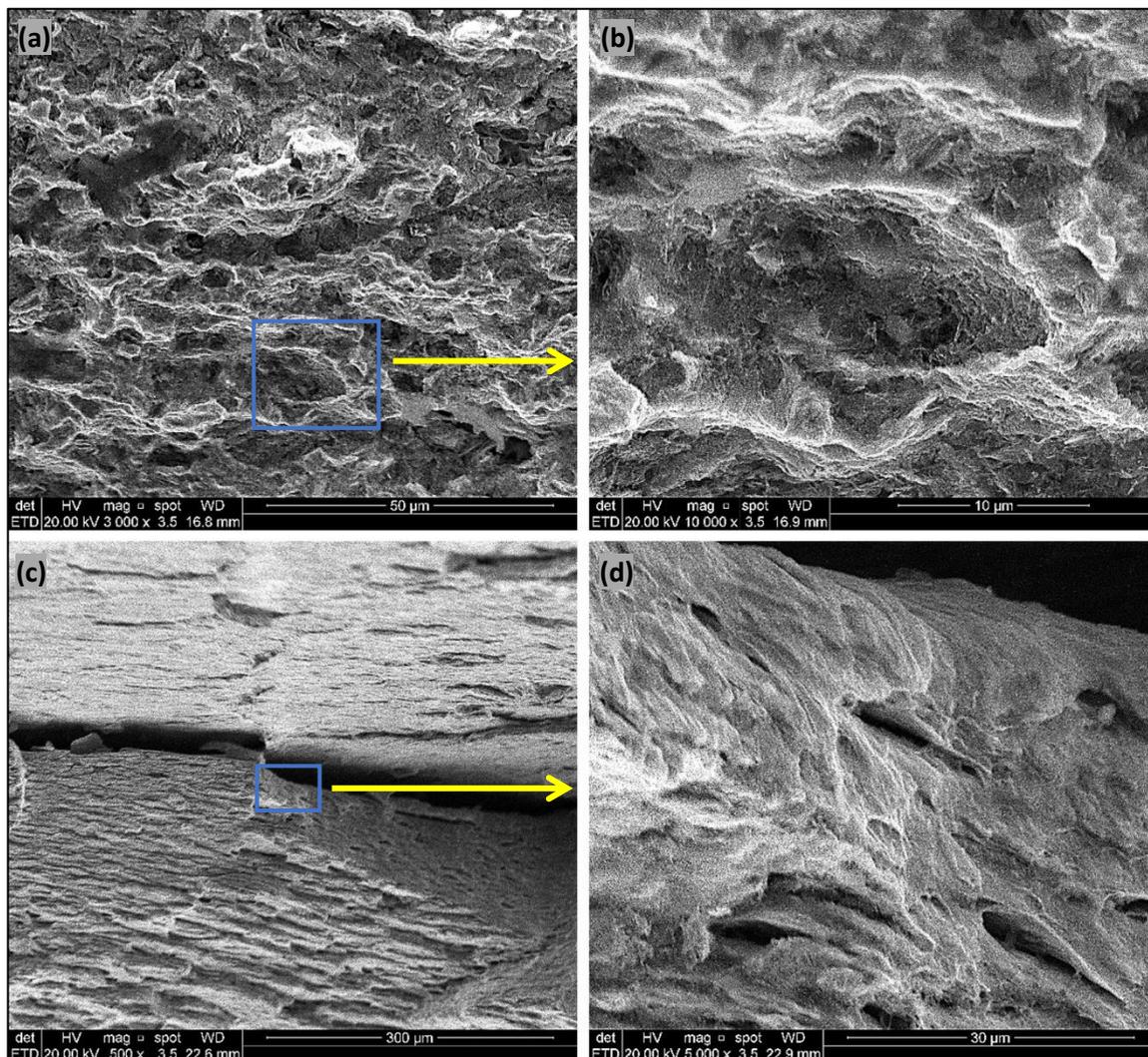
### Análise da Amostra 07

Figura 104 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada o MEV. Amostra 07.



Fonte: O AUTOR (2023).

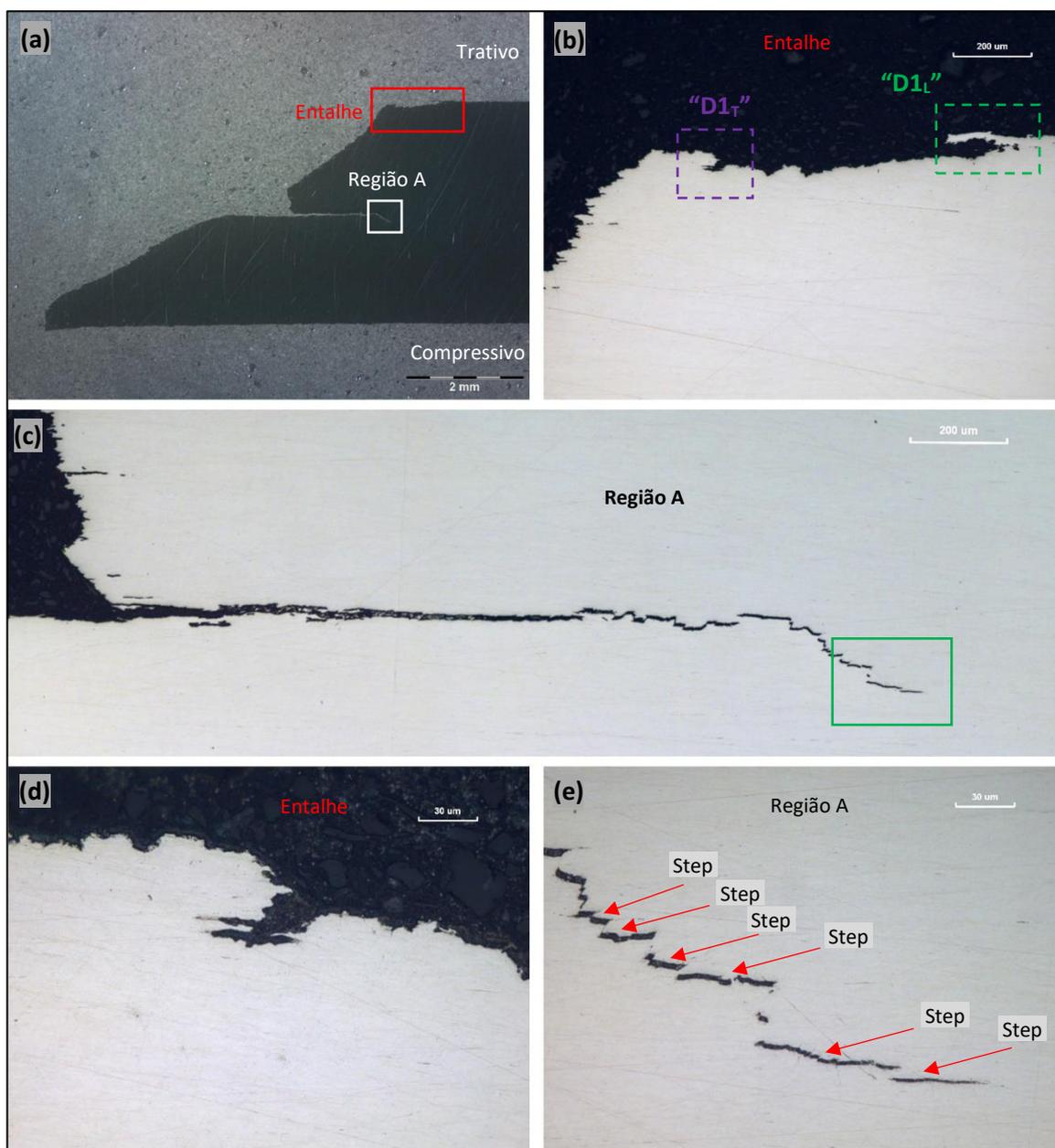
Figura 105 - Análise Fractográfica realizada no MEV. (a) Região do provável início da fratura, ver Figura 104d; (c) Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver Figura 104c.



Fonte: O AUTOR (2023).

Observando a **Figura 105b** parece ter parcialmente um aspecto de quase-clivagem. Podemos notar (comparando com fraturas causadas pelo hidrogênio em aços no ASM HANDBOOK) o que parece ser facetas de quase-clivagem.

Figura 106 – (a) Amostra preparada para a análise. Ampliação: 10x; (b) Região do entalhe. São observados danos tipo “D1<sub>T</sub>” e “D1<sub>L</sub>”. Ampliação: 100x; (c) Região A. É observado dano tipo “D4”. Ampliação: 100x; (d) Detalhe do dano “D1<sub>T</sub>” que se encontra no entalhe. Ampliação 500x; (e) Extremidade do dano “D4”. Ampliação: 500x.



Fonte: O AUTOR (2023).

A **Figura 106c** trata-se de uma imagem panorâmica, formada por duas imagens com aumento de 100x. Observando a **Figura 106e** não encontra-se inclusões não metálicas. A aparência da fissura nesse local é de *stepwise cracking* devido à sua propagação em degraus. Pode-se dizer que é um CSTS do tipo I (ou TIHOT) onde o trincamento ocorre em dois estágios, ver explicação detalhada no item **2.2.7.4**.

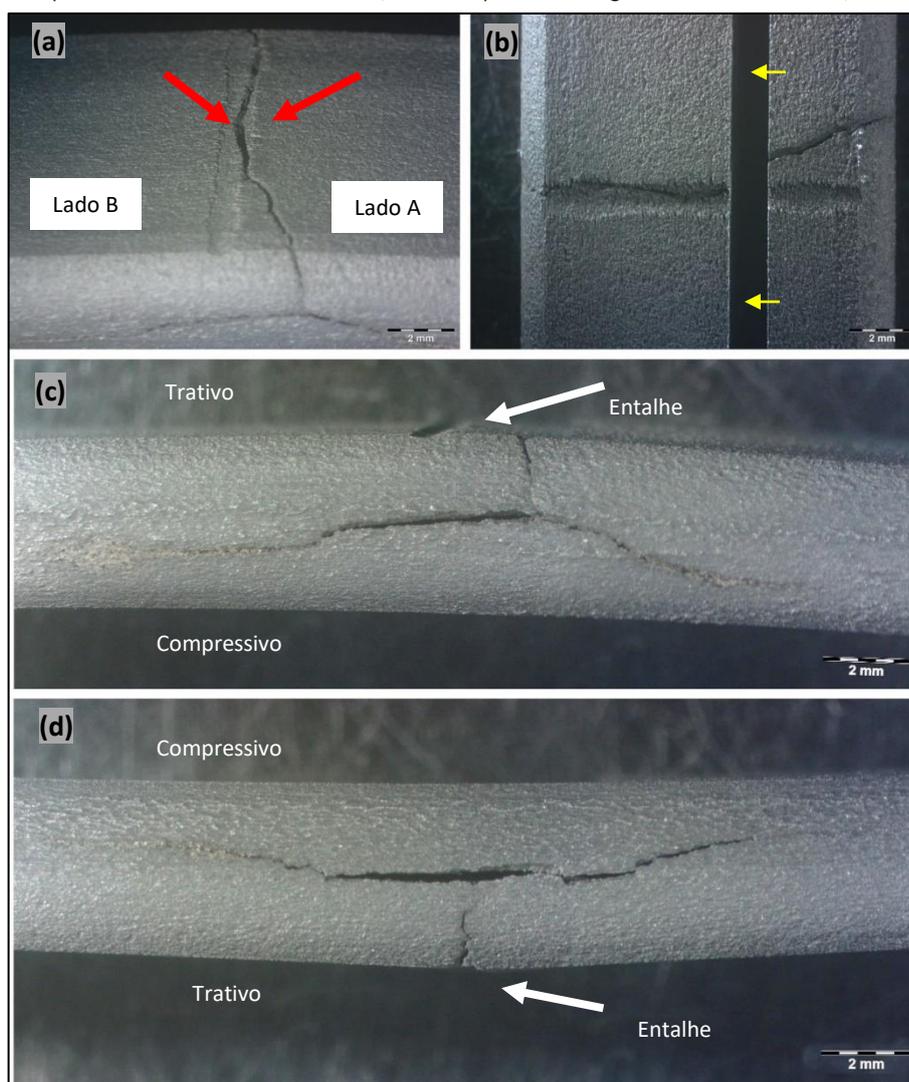
Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**.

### Comentários gerais sobre as amostras 07 e 08 do Teste 03 - Mistura Gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S

Assim como foi realizado para o Teste 02, foi realizada também a limpeza química das superfícies de fratura para todos os testes. Para este teste foi possível tirar melhores conclusões da superfície fraturada no MEV em comparação com o Teste 02, possivelmente devido a concentração de H<sub>2</sub>S ser menor, fazendo com que as amostras rompessem mais tardiamente, não ocorrendo tanta agressão à superfície fraturada em comparação com o Teste 02.

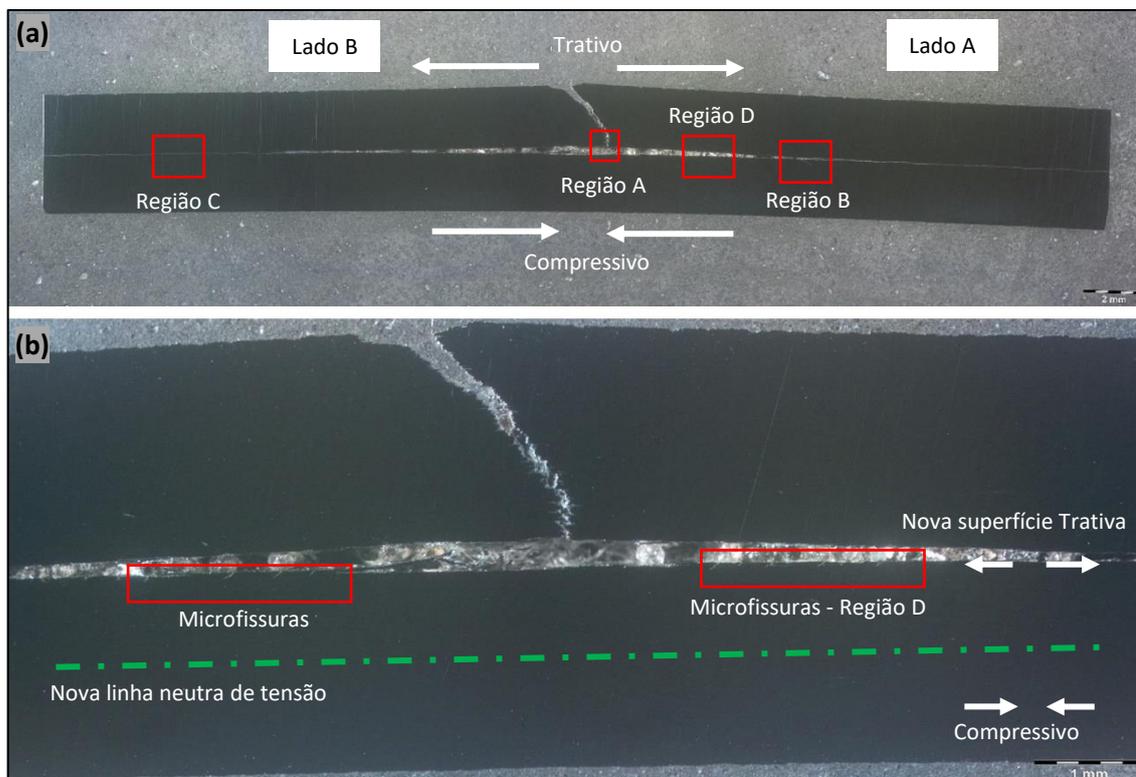
### Análise da Amostra 09

Figura 107 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. Amostra 09; **(a)** As setas indicam a provável região de início da fratura. Ampliação: 6,7x; **(b)** Corte realizado. A face analisada está indicada pelas setas. Ampliação: 6,7x; **(c), (d)** Imagem panorâmica da lateral da amostra, formada por duas imagens com aumento de 6,7x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 108 – Amostra já embutida e preparada para a análise; (a) Imagem panorâmica, formada por 4 imagens com ampliação de 6,7x; (b) Imagem panorâmica, formada por 2 imagens com ampliação de 15x.

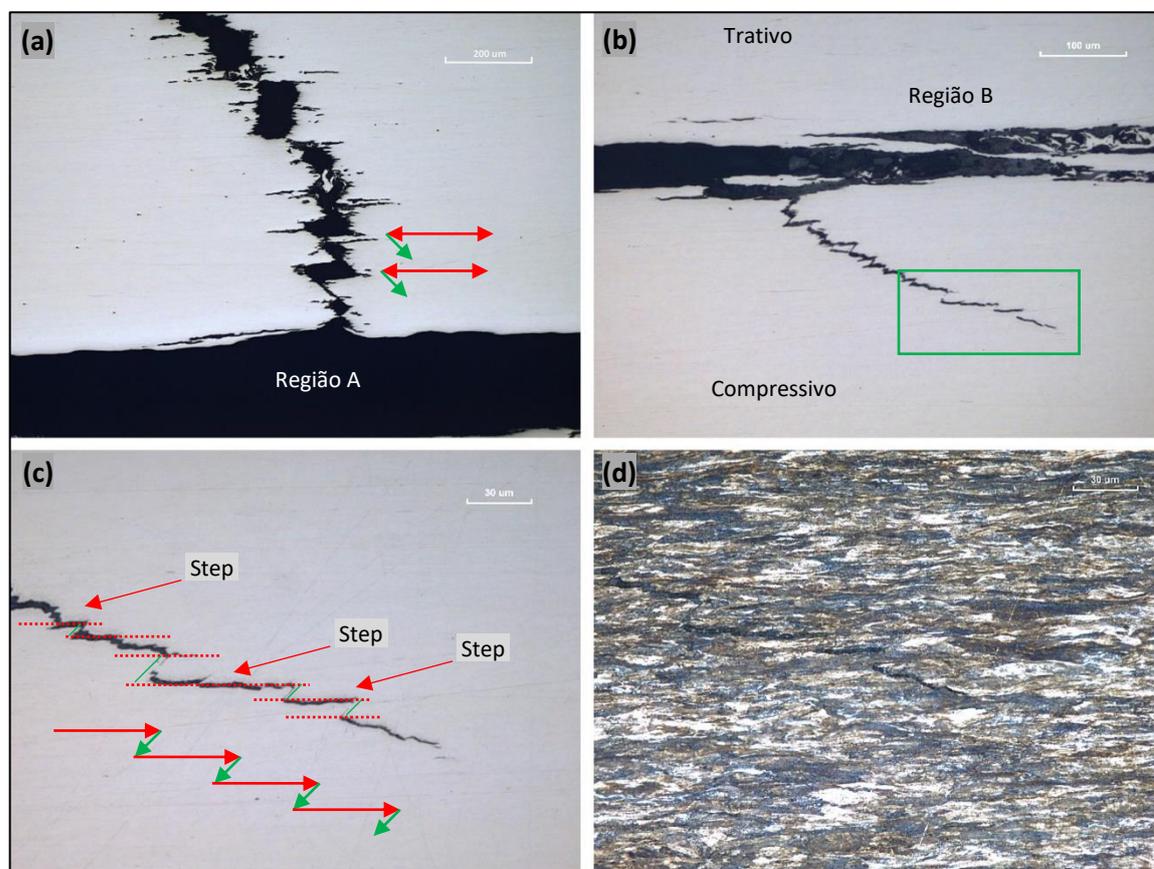


Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 108a** é apresentada a amostra já embutida e preparada para a análise. Há indicação de regiões onde foram realizadas as imagens com maiores aumentos. Nitidamente é observado que o trincamento segue até as bordas finais da amostra (para ambos os lados) na linha neutra, onde as tensões trativas e compressivas se anulam. Já na **Figura 108b** observamos algumas microfissuras que acabaram por não se propagar suficientemente para que houvesse a ruptura total da amostra.

A presença dessas microfissuras na região, aparentemente exposta a tensões de compressão, não seriam esperadas, já que em geral essas tensões não geram fissuras. No entanto, conforme brevemente comentado em **3.2.1**, pela presença da enorme fissura longitudinal na zona neutra, o equilíbrio original das tensões é desfeito, gerando um “novo” corpo de prova mais fino, e deslocando a zona neutra com tensão zero para a metade do ligamento remanescente. Dessa forma o local onde foram geradas as microfissuras, na verdade está exposto a tensões trativas e não compressivas como se poderia imaginar inicialmente.

Figura 109 – (a) Região A, ver Figura 108a. É observado dano tipo “D3”. Ampliação:100x; (b) Região B, ver Figura 108b. É observado dano tipo “D2”. Ampliação:200x; (c), (d) Extremidade do dano “D2” apresentada na Região B, sem ataque e com ataque químico, respectivamente. Ataque químico: Nital 2%. Ampliação: 500x.

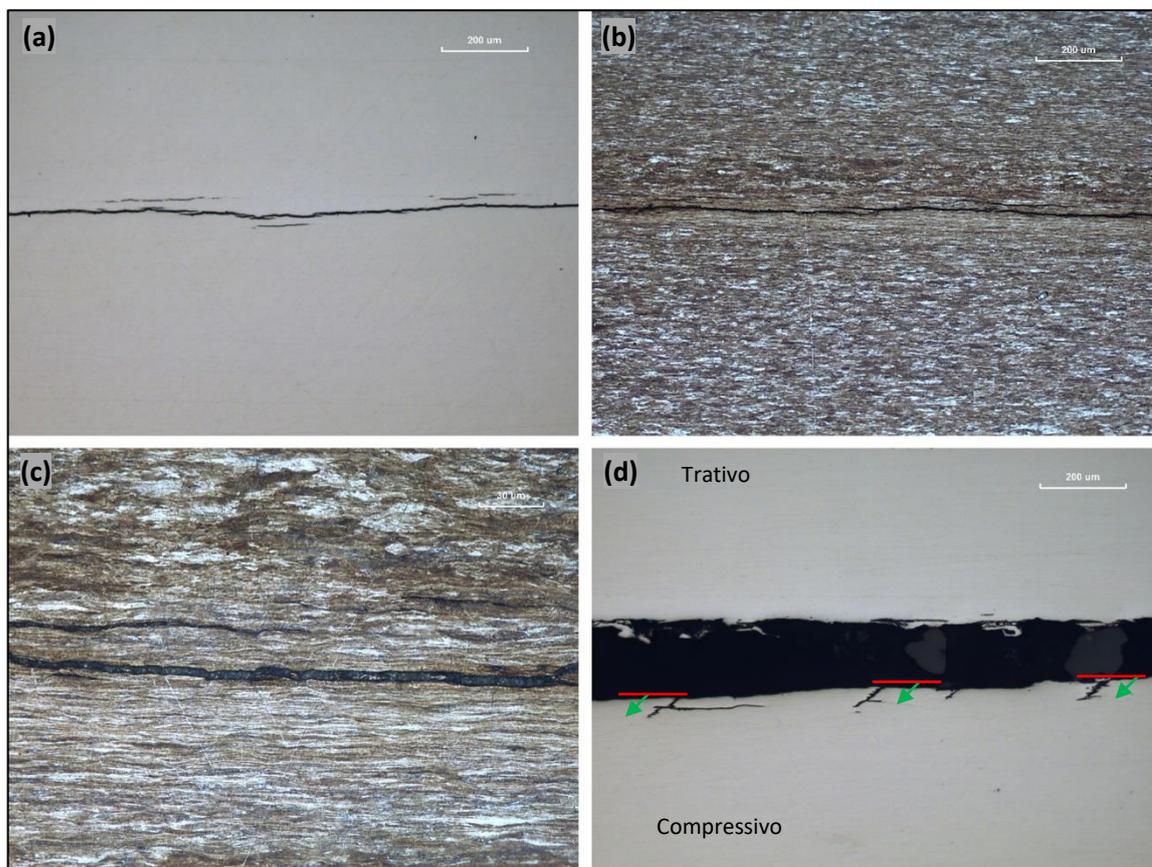


Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 109c** é observado que há uma tendência da fissura orientar-se no sentido da laminação (longitudinal), mas acaba apresentando um desvio de  $45^\circ$  dessa trajetória, onde pouco se propaga, até novamente seguir no sentido longitudinal. Assim como para a amostra 07, a aparência da fissura nesse local é de *stepwise cracking* devido à sua propagação em degraus. Pode-se dizer que é um CSTS do tipo I (mesmo mecanismo do TIHOT) onde o trincamento ocorre em dois estágios. Ver explicação detalhada no item **2.2.7.4**. Ampliação: 500x. Com o ataque químico, não se observa preferência por alguma fase durante a propagação (**Figura 109d**). Aparentemente a propagação se dá entre os contornos dos grãos alongados (os “Steps” indicados na figura), onde a ligação entre eles se dá possivelmente pela clivagem do grão em um ângulo aproximado de  $45^\circ$  da direção de aplicação da carga.

Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**.

Figura 110 – (a) Região C, ver **Figura 108a**. É observado dano tipo “D4”. Ampliação:100x; (b), (c) Imagens com ataque químico. Ataque químico: Nital 2%. Ampliação: 100x e 500x, respectivamente; (d) Região D, ver **Figura 108b**. É observado dano tipo: “D2”. Ampliação: 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 110a** é observado dano tipo: “D4”, que é a fissura na linha neutra da flexão (centro), região mais encruada da amostra. Ampliação: 100x. Nas **Figura 110b** e **Figura 110c**, claramente percebe-se a propagação da fissura na região onde a microestrutura apresenta maior encruamento. Na **Figura 110d** é observado dano tipo: “D2”. As setas estão indicando que as micro trincas estão à 45° da direção do carregamento.

Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**.

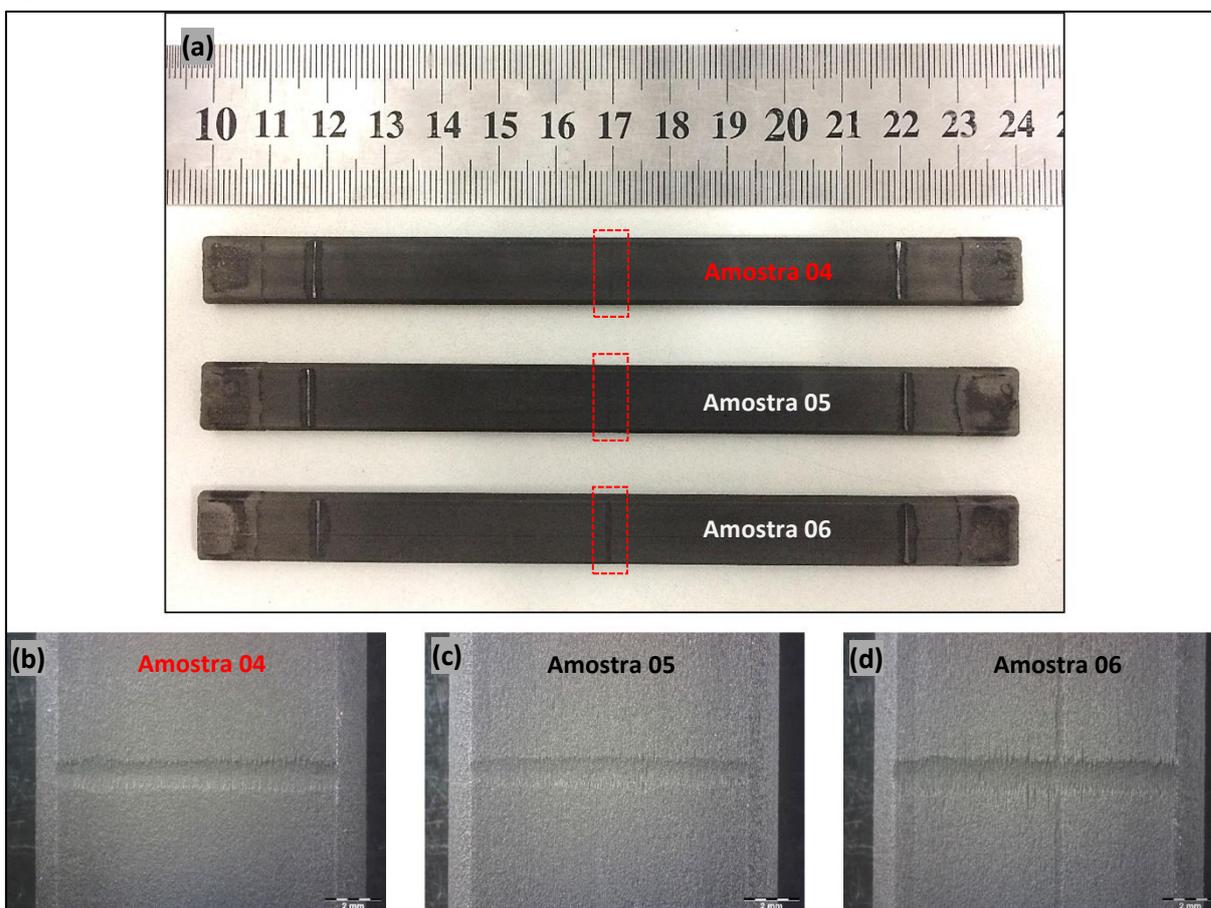
#### **Comentários gerais sobre a amostras 09 do Teste 03 - Mistura Gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S**

Esta amostra apresentou ruptura, mas não completa. A ruptura completa possivelmente não ocorreu por detalhe, já que a análise metalográfica apontou vários danos do tipo “D2”, sendo que um deles já apresentava tamanho considerável, ver **Figura 109b**. A variação da dureza vista na análise pré-teste das amostras pode ter influência nessa questão.

#### 4.6.2.2 Análise Metalúrgica Pós-teste para Entalhes com $K_t = 1,5$

##### 4.6.2.2.1 Teste 04 - Mistura Gasosa de 220 ppm de $H_2S$

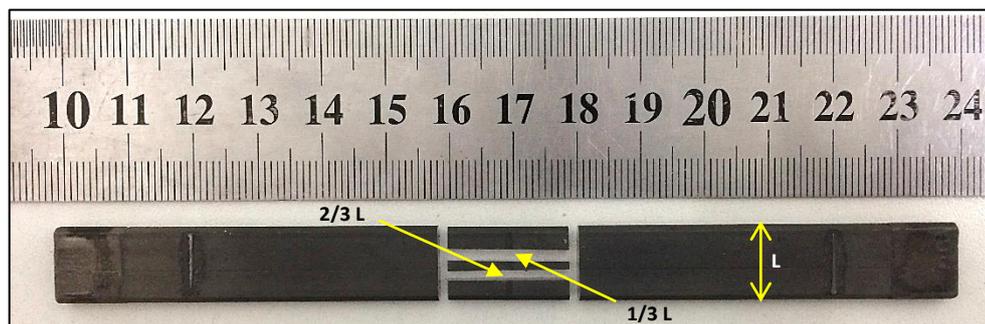
Figura 111 - (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Detalhe dos entalhes. Ampliação: 6,7x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Devido ao fato de as amostras não apresentarem fraturas, a análise se deu através de dois cortes transversais ao entalhe, realizados aproximadamente em 1/3 e 2/3 da largura da amostra (amostra 04), conforme exemplifica a **Figura 112**.

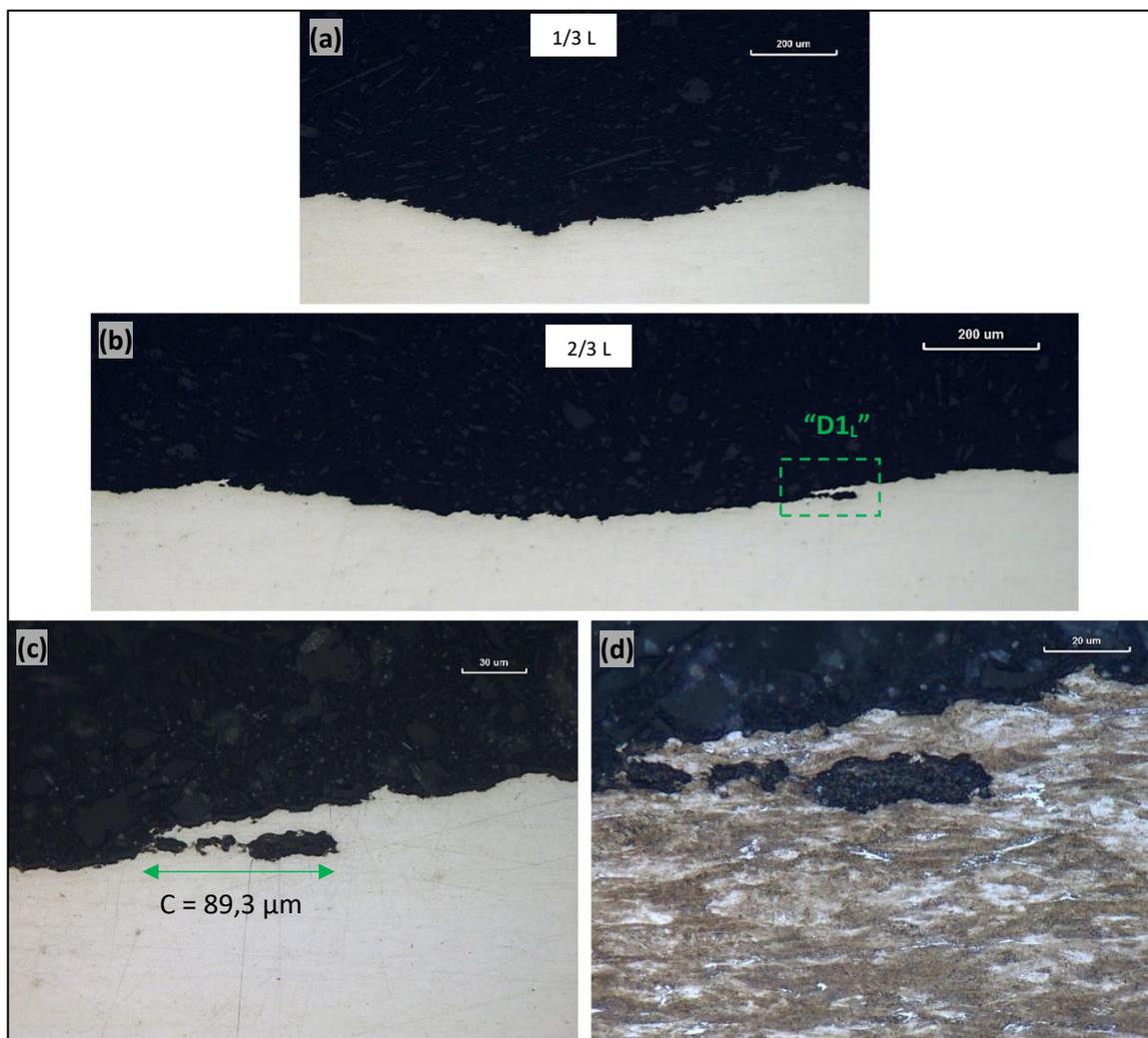
Figura 112 - Cortes transversais ao entalhe em 1/3 e 2/3 da largura da amostra.



Fonte: O AUTOR (2023).

### Análise da Amostra 04

Figura 113 - (a) Corte em 1/3 L. Ampliação: 100x (b), (c) e (d) Corte em 2/3 L. Dano tipo "D1". Ampliação: 100x, 500x e 1000x respectivamente. Ataque químico: Nital 2%.



Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 113** é apresentado em: **(a)** Corte transversal ao entalhe em 1/3 da largura da amostra. Não foi detectada a ocorrência de nenhum tipo de dano mais pronunciado. **(b)** Corte transversal ao entalhe em 2/3 da largura da amostra. Imagem panorâmica, formada por duas imagens com ampliação de 100x. Em destaque está o local da análise, onde o dano é mais pronunciado. **(c)** Medida do dano. Trata-se do dano tipo “D1<sub>L</sub>”. **(d)** Microestrutura predominantemente composta por ferrita e perlita.

Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**

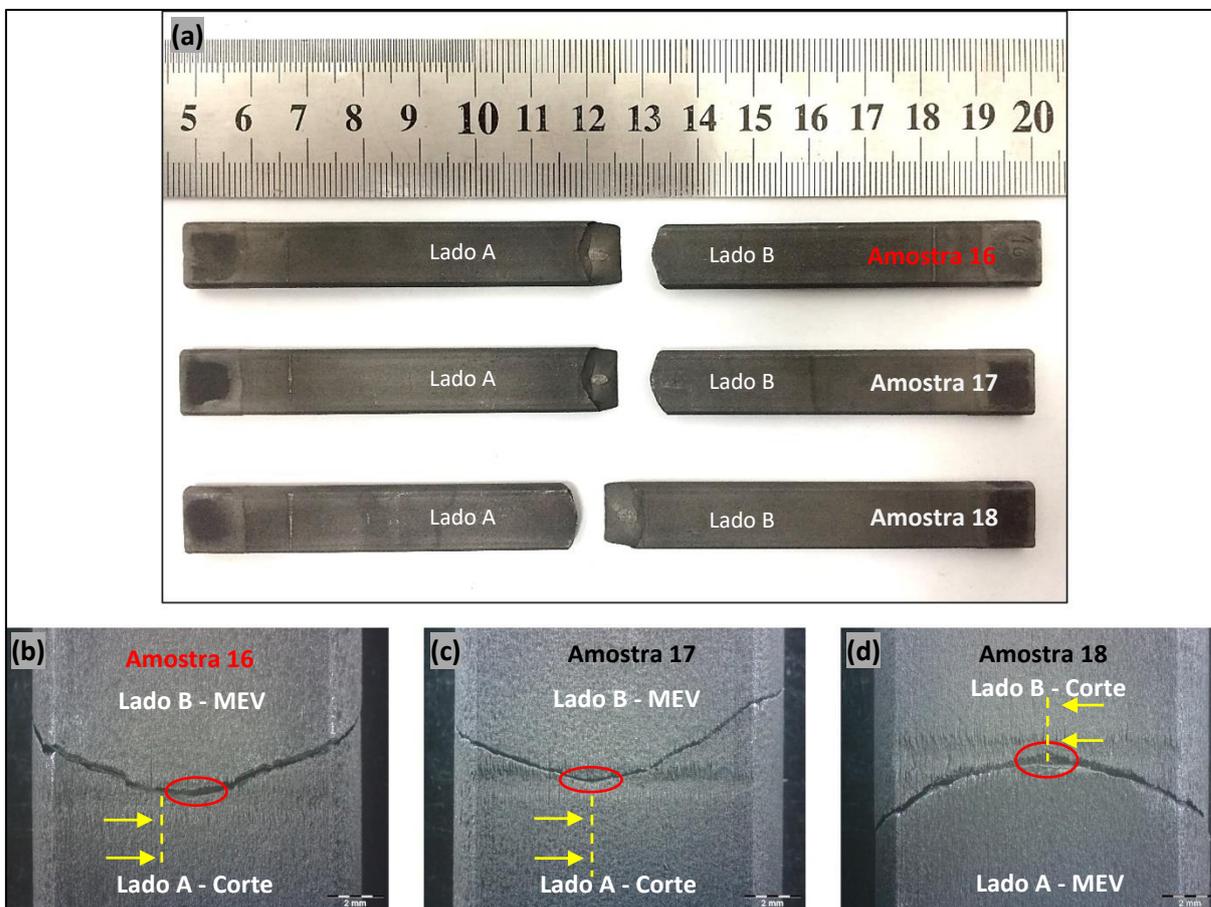
#### **Comentários gerais sobre o Teste 04 - Mistura Gasosa de 220 ppm de H<sub>2</sub>S**

Através da análise metalográfica realizada nas amostras do Teste 04, podemos verificar que não surgiram fissuras na região do entalhe para nenhuma das três amostras. Surgiram apenas danos do tipo “D1<sub>L</sub>”, que não representam perigo de ruptura da amostra. Porém, em caso de aumento de tensão trativa na amostra poderia servir como um concentrador de tensão sendo, portanto, um local mais propenso ao surgimento de fissuras do tipo CSTS que são muito mais danosas ao material.

Podemos dizer que essa é uma combinação de  $K_t$  e concentração de H<sub>2</sub>S que não causa fissuras ao material na região do entalhe, servindo como uma condição mínima de proteção a esse tipo de entalhe no material, sendo então essa condição um limite para manter a integridade da estrutura e do material.

4.6.2.2.2 Teste 05 - Mistura Gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S

Figura 114 - (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. Ampliação 6,7x.

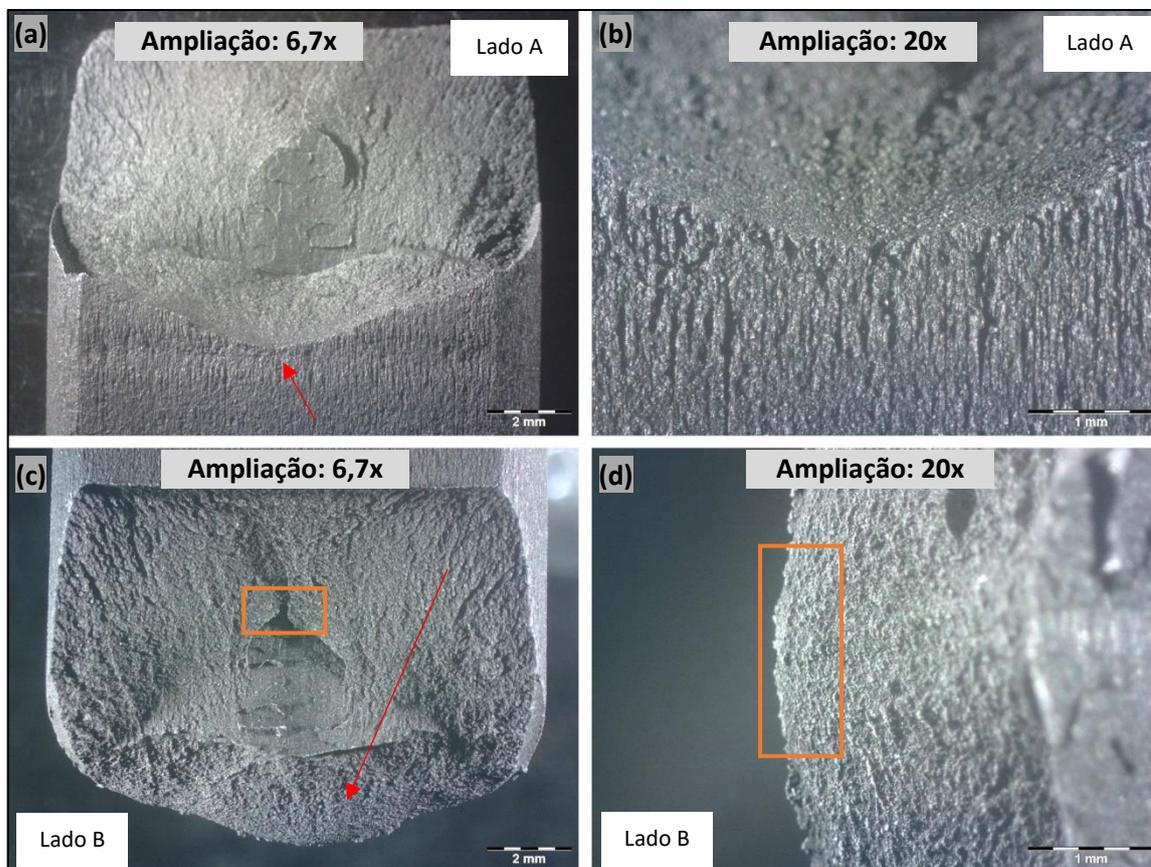


Fonte: O AUTOR (2023).

Como pode ser visto na **Figura 114** todas as amostras romperam por completo. Em (b), (c), (d) a elipse indica a provável região de início da fratura, e o tracejado indica o local do corte longitudinal.

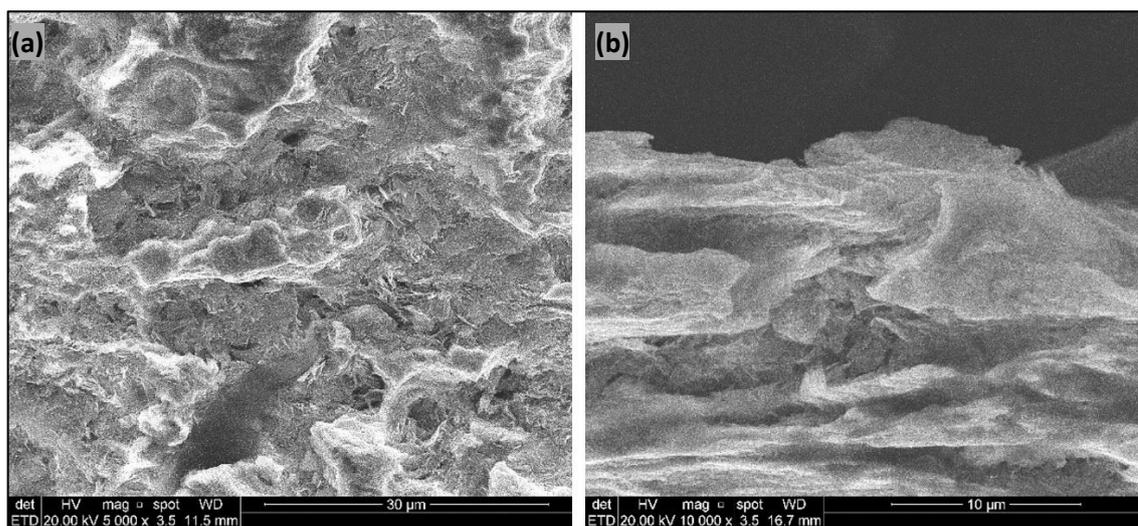
## Análise da Amostra 16

Figura 115 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada a análise no MEV. Amostra 16.



Fonte: O AUTOR (2023).

Figura 116 - (a) Região do provável início da fratura, ver **Figura 115d**; (b) Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver **Figura 115c**.



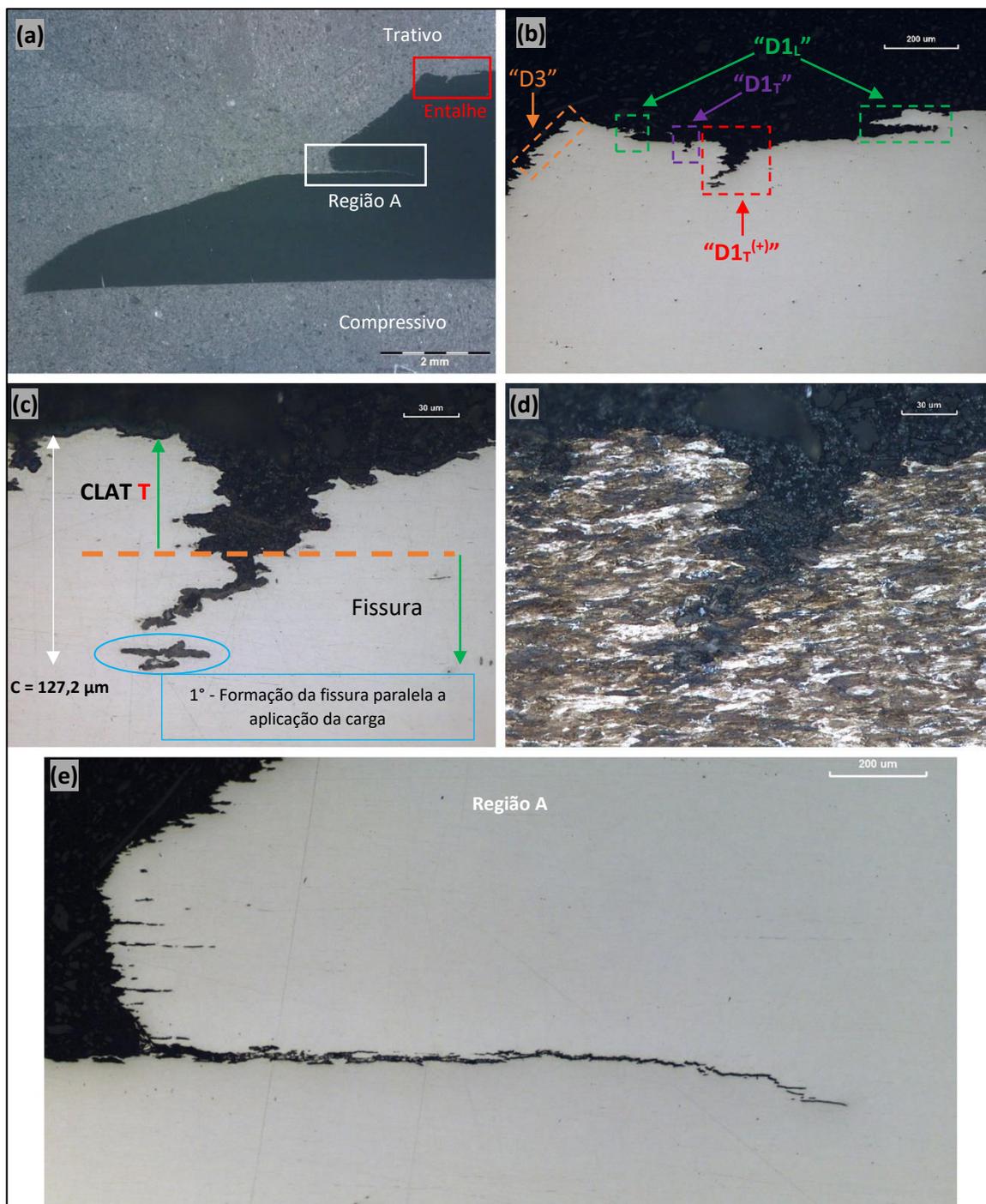
Fonte: O AUTOR (2023).

Observando a **Figura 116a** parece ter parcialmente um aspecto de quase-clivagem. Em **(b)** não é possível verificar indícios de *dimples* ou de fratura intergranular. Devido à aparência distinta da fratura, onde não temos a representação clássica da clivagem (facetas de clivagem com marcas de rios), podemos classificá-la como quase-clivagem.

Na **Figura 117** é apresentado em: **(c)** Em destaque, a fissura nucleando no fundo do “**CLAT T**”. Esta fissura possivelmente iria propagar na forma de *steps*, pois como é explicado no item **2.2.7.4**, o primeiro estágio é o início de pequenas trincas paralelamente orientadas à tensão aplicada. É o que já ocorreu neste caso. **(d)** Microestrutura predominantemente composta de perlita e ferrita.

Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**.

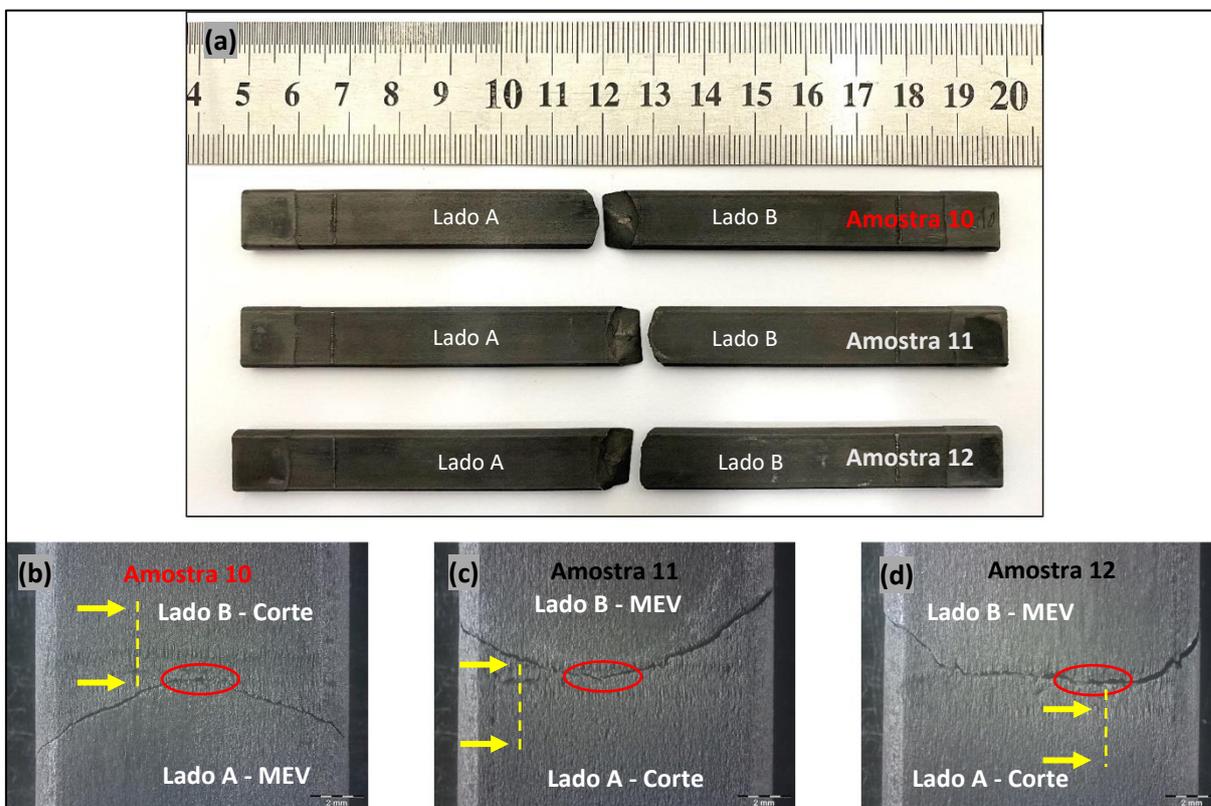
Figura 117 - (a) Amostra preparada para a análise. Ampliação: 10x; (b) Região do entalhe. São observados danos tipo “D1<sub>T(+)</sub>”, “D3”, “D1<sub>T</sub>” e “D1<sub>L</sub>”. Ampliação: 100x; (c), (d) Em destaque o dano tipo “D1<sub>T(+)</sub>” encontrado no entalhe. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 500x; (e) Dano tipo “D4”. Imagem panorâmica formada por duas imagens com aumento de 100x.



Fonte: O AUTOR (2023).

4.6.2.2.3 Teste 06 - Mistura Gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S

Figura 118 - (a) Imagem realizada após a limpeza mecânica das amostras; (b), (c), (d) Em cada uma das partes há a indicação se foi realizado “MEV” ou “Corte”. Ampliação 6,7x.

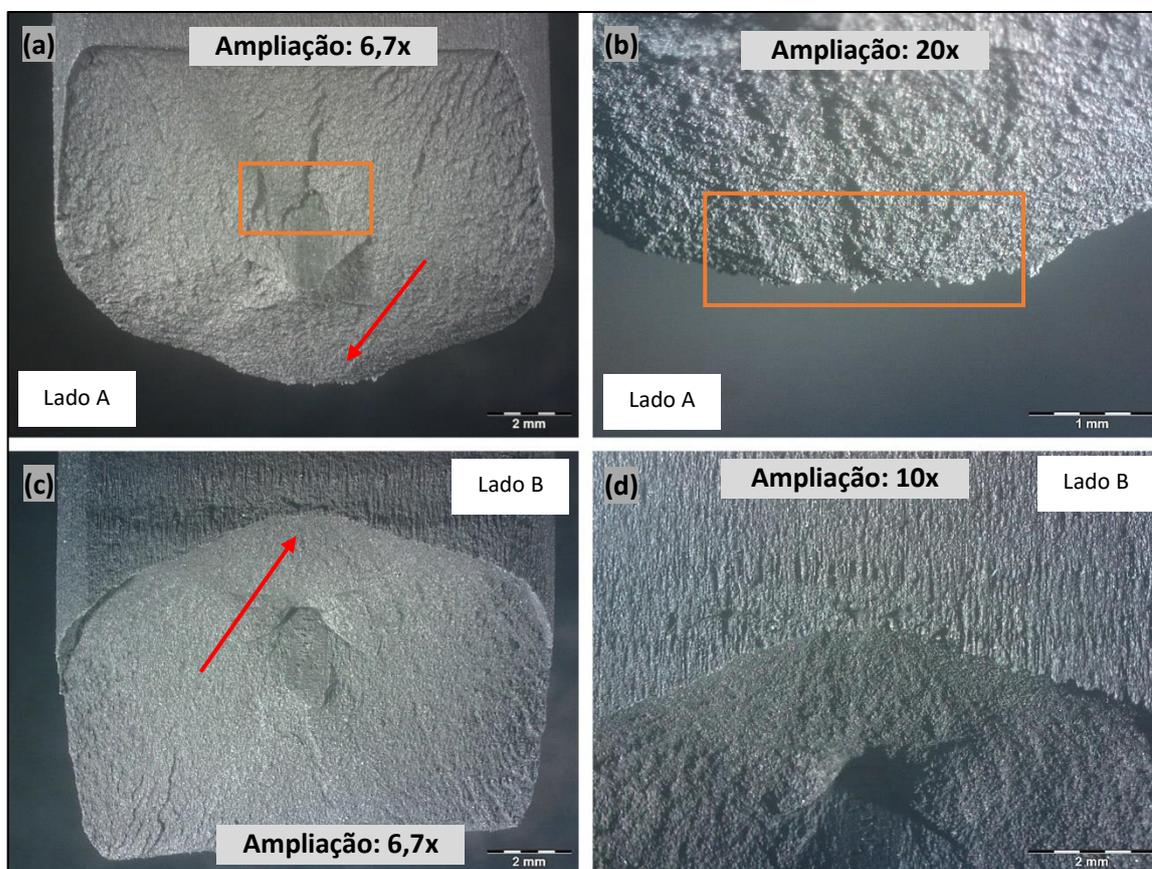


Fonte: O AUTOR (2023).

Como pode ser visto na **Figura 118**, todas as amostras romperam por completo. Em (b), (c), (d) a elipse indica a provável região de início da fratura, e o tracejado indica o local do corte longitudinal.

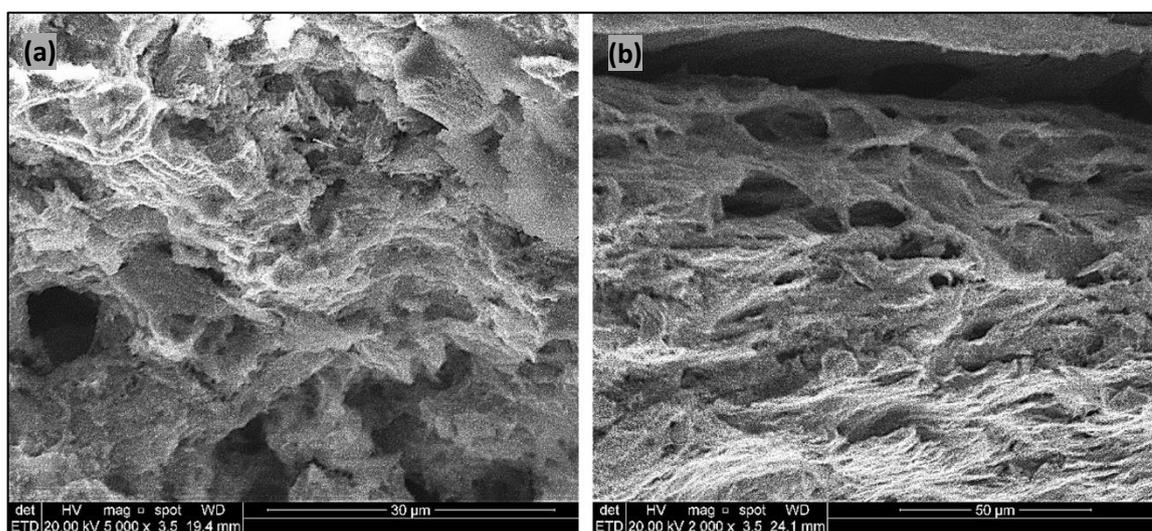
### Análise da Amostra 10

Figura 119 - Análise Fractográfica realizada no estereoscópio. As setas indicam a provável região de início da fratura e os retângulos indicam os locais na imagem onde foi realizada a análise no MEV. Amostra 10.



Fonte: O AUTOR (2023).

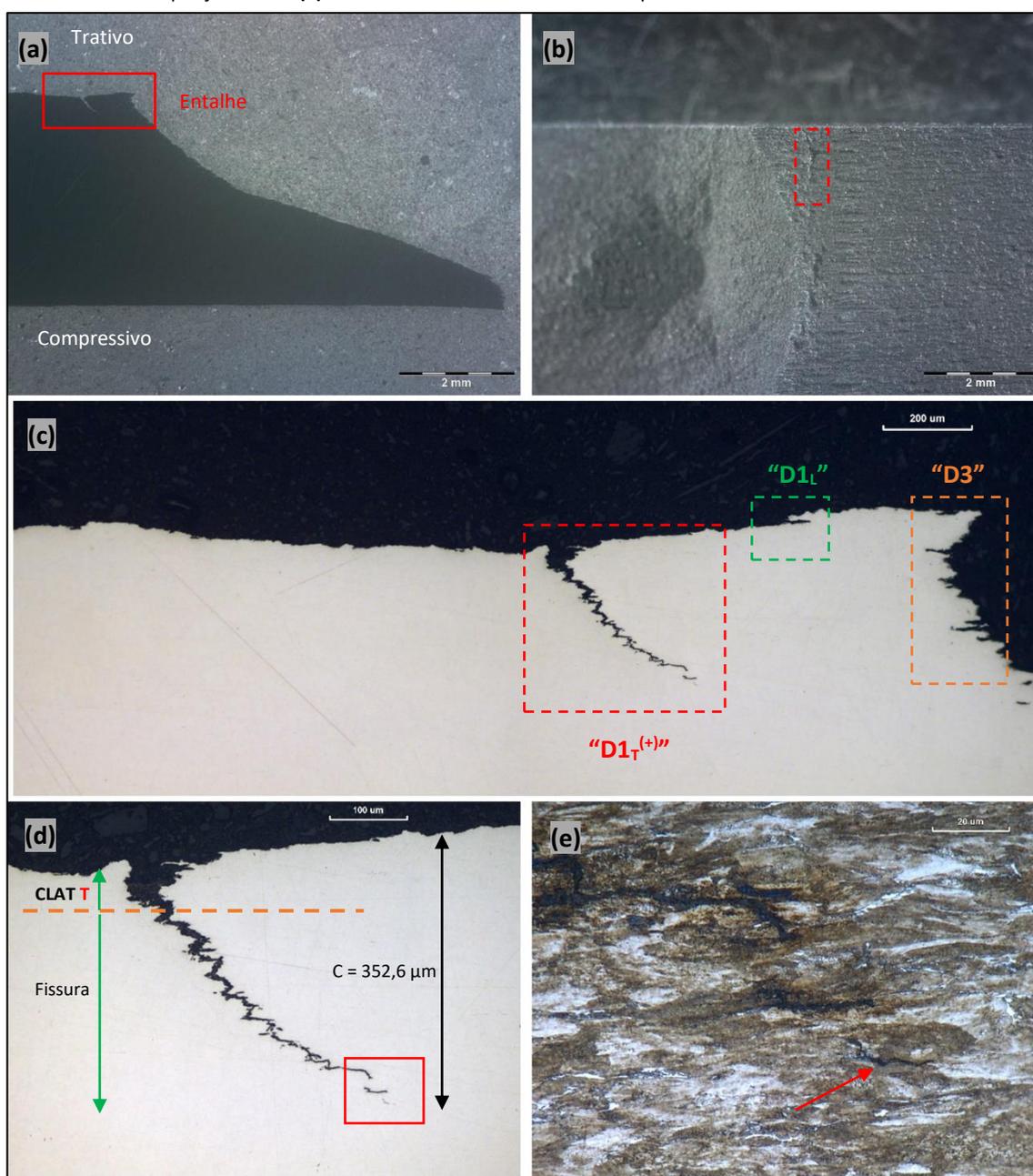
Figura 120 - (a) Região do provável início da fratura, ver **Figura 119b**; (b) Imagem contemplando o início da fratura na região onde inicialmente estava sob ação de tensões compressivas, ver **Figura 119a**.



Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 120a** parece ter parcialmente um aspecto de quase-clivagem. Em **(b)** não é possível verificar indícios de *dimples* ou de fratura intergranular. Devido à aparência distinta da fratura, onde não temos a representação clássica da clivagem (facetas de clivagem com marcas de rios), podemos classificá-la como quase-clivagem.

Figura 121 – **(a)** Amostra já embutida e preparada para a análise. Ampliação: 10x; **(b)** Região de interesse para a análise. Ampliação 10x; **(c)** É observado danos tipo: “D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup>”, “D1<sub>L</sub>” e “D3”. Aumento: 100x; **(d)** Em destaque o dano “D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup>”. Ampliação: 200x. **(e)** Extremidade do dano “D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup>”. Ataque: Nital 2%. Aumento:1000x.



Fonte: O AUTOR (2023).

Na **Figura 121** é apresentado em: **(b)** Após os processos de corte e lixamento para a remoção de material, se conseguiu chegar até próximo da região de interesse para a análise. O retângulo vermelho indica a região de maior interesse pois aparentemente há um trincamento no fundo do entalhe neste local. Ampliação: 10x. **(c)** Região do entalhe. É observado danos tipo: “**D1<sub>T</sub><sup>(+)</sup>**”, “**D1<sub>L</sub>**” e “**D3**”. Imagem panorâmica formada por duas imagens com aumento de 100x. **(d)** Medida do comprimento total do dano (maior e mais perigoso pois é perpendicular à tensão aplicada). A aparência da fissura nesse local é de *stepwise cracking* devido à sua propagação em degraus. Pode-se dizer que é um CSTS do tipo I (mesmo mecanismo do TIHOT) onde o trincamento ocorre em dois estágios. Ver explicação detalhada no item **2.2.7.4**. Ampliação: 200x. **(e)** Não se observa preferência por alguma fase da estrutura do aço durante a propagação. Ataque: Nital 2%. Ampliação: 1000x.

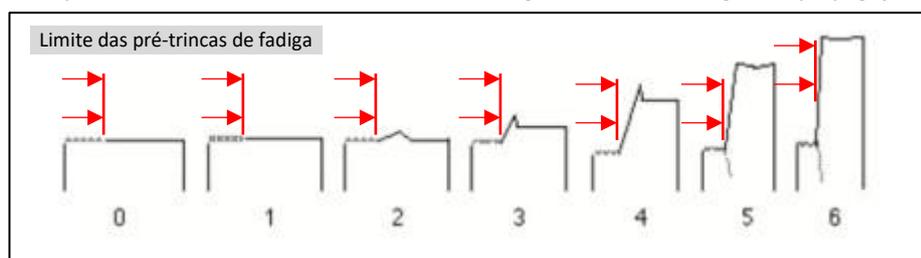
Para analisar o formato e a explicação dos danos, ver **Tabela 18** e **Tabela 19**.

#### 4.6.2.3 Considerações sobre a análise metalúrgica pós teste

Segundo **TORIBIO, J.** que realizou um estudo analisando o comportamento da fissuração assistida por hidrogênio de aços eutetóides, trefilados à frio e com diferentes graus de trefilação, mostrou um comportamento progressivo no ângulo de desvio da fissura em relação à direção original de propagação (sentido transversal da amostra, na direção da espessura da amostra). Ou seja, quanto maior o grau de deformação da microestrutura, maior o ângulo de desvio da fissura no sentido da deformação da microestrutura (comportamento anisotrópico da fratura). Ver **Figura 122**. É bem possível que, devido a isso, as fissuras apresentaram este mesmo padrão de comportamento, ainda mais na região central do arame, que é a região que apresenta o maior grau de encruamento. As amostras foram pré-trincadas por fadiga axial, ao ar, para produzir uma pré-trinca transversal. Após o pré-trincamento, as amostras foram colocadas em uma célula de corrosão, contendo uma solução aquosa de 1g/L de Ca(OH)<sub>2</sub> mais 0,1g/L de NaCl. Com o uso de um Potenciostato, foi aplicado o potencial de -1200 mV na amostra (eletrodo de trabalho) utilizando um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Esse potencial aplicado faz com que o hidrogênio

seja muito adsorvido na superfície das amostras e, conseqüentemente sendo absorvido, causando fragilização.

Figura 122 – Níveis de trefilação à frio, crescentes conforme a numeração. É possível perceber comportamento isotrópico da fratura nos três primeiros níveis. Já nos três últimos temos um grande desvio no ângulo de propagação da fissura.

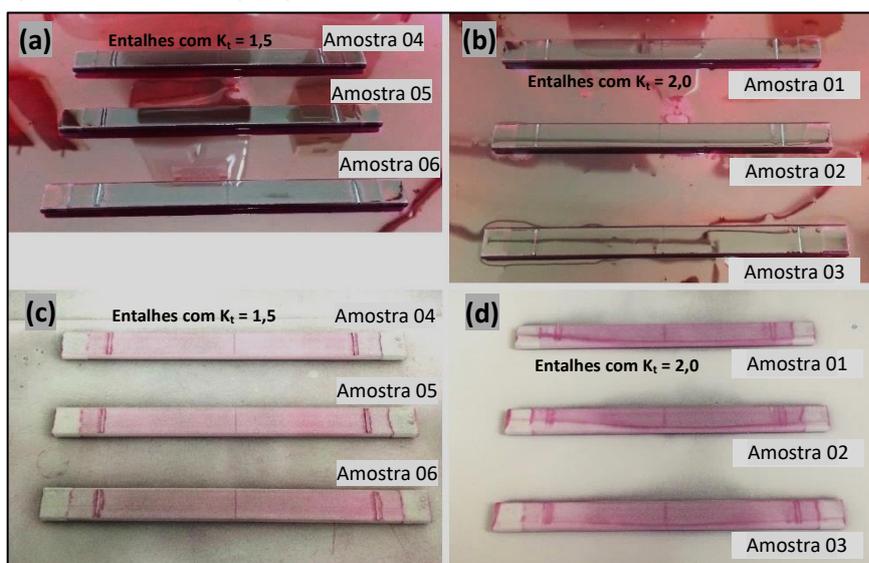


Fonte: adaptado de TORIBIO (2007).

#### 4.7 Inspeção por Líquido Penetrante

Conforme mostra a **Figura 123**, nenhum indício de trincamento foi observado na inspeção por LP nas amostras que não apresentaram ruptura após os testes. OBS: Apenas o lado que sofreu tensão trativa foi inspecionado.

Figura 123 - Inspeção por LP nas amostras testadas com a mistura gasosa de 220 ppm de H<sub>2</sub>S. **(a), (b)** - Aplicação do penetrante. **(c), (d)** - Aplicação do revelador. Nenhum indício de fissura foi encontrado.



Fonte: O AUTOR (2023).

## 4.8 Perfilometria de Contato

Abaixo seguem as tabelas (**Tabela 20 e**

**Tabela 21**) com os valores encontrados através dos perfis traçados perpendicularmente ao entalhe, juntamente com os valores dos  $K_t$ 's calculados. O perfil realizado no centro do entalhe mostra que, nessa região ocorre uma maior profundidade do entalhe. Isso ocorreu devido às amostras serem levemente abauladas, onde no centro se encontra o patamar mais alto. Esse abaulamento só é perceptível com a utilização de um relógio comparador ou equipamento de maior precisão.

Tabela 20 – Valores encontrados através do perfil traçado transversalmente ao entalhe, para  $K_t = 2,0$ .

Amostra	Perfil	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Raio calculado ( $\mu\text{m}$ )	$K_t$ calculado	Média dos $K_t$ 's	Desvio Padrão dos $K_t$ 's
01	Perfil 01	87,94	477,23	367,70	1,98	2,00	0,04
	Perfil 02	99,5	502	366,34	2,04		
	Perfil 03	91,51	493,75	378,76	1,98		
02	Perfil 01	85,5	465,5	359,55	1,98	2,01	0,04
	Perfil 02	100	502,21	365,27	2,05		
	Perfil 03	90,62	480,6	363,92	2,00		
03	Perfil 01	85,71	470,53	365,74	1,97	2,01	0,04
	Perfil 02	103,88	517,22	373,85	2,05		
	Perfil 03	91,07	483,03	365,78	2,00		
07	Perfil 01	83	463	364,34	1,95	2,00	0,04
	Perfil 02	100	512,82	378,73	2,03		
	Perfil 03	94,58	494,58	370,57	2,01		
08	Perfil 01	90,5	491	378,23	1,98	2,01	0,05
	Perfil 02	103,5	503,3	357,68	2,08		
	Perfil 03	91,51	489,73	373,36	1,99		
09	Perfil 01	96,87	505,35	377,97	2,01	2,03	0,04
	Perfil 02	105,6	513,55	364,98	2,08		
	Perfil 03	95,32	497,66	372,44	2,01		
13	Perfil 01	92,5	487,5	367,41	2,00	2,03	0,03
	Perfil 02	102,96	508,47	365,37	2,06		
	Perfil 03	93,81	488,14	364,41	2,01		

14	Perfil 01	103,27	518,69	377,29	2,05	2,05	0,03
	Perfil 02	110,28	533,17	377,35	2,08		
	Perfil 03	98,67	511,94	381,35	2,02		
15	Perfil 01	92,08	496,25	380,35	1,98	2,00	0,02
	Perfil 02	101,12	520,78	385,82	2,02		
	Perfil 03	90,72	491,53	378,25	1,98		
19	<b>Perfil 01</b>	<b>97,82</b>	<b>513,47</b>	<b>385,82</b>	<b>2,01</b>	<b>2,03</b>	<b>0,03</b>
	<b>Perfil 02</b>	<b>106,08</b>	<b>521,73</b>	<b>373,79</b>	<b>2,07</b>		
	<b>Perfil 03</b>	<b>100</b>	<b>525,21</b>	<b>394,81</b>	<b>2,01</b>		

Tabela 21 - Valores encontrados através do perfil traçado transversalmente ao entalhe, para  $K_t = 1,5$ .

Amostra	Perfil	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Raio calculado ( $\mu\text{m}$ )	$K_t$ calculado	Média dos $K_t$ 's	Desvio Padrão dos $K_t$ 's
04	Perfil 01	64,34	706,08	1000,75	1,51	1,51	0,01
	Perfil 02	70,87	750,97	1030,14	1,52		
	Perfil 03	63,15	703,07	1010,01	1,50		
05	Perfil 01	51,16	631,78	1000,82	1,45	1,49	0,03
	Perfil 02	60,19	670,38	963,41	1,50		
	Perfil 03	56,99	619,23	869,53	1,51		
06	Perfil 01	68,22	705,14	945,17	1,54	1,55	0,02
	Perfil 02	77,83	755,15	954,78	1,57		
	Perfil 03	73,55	741,34	970,81	1,55		
10	Perfil 01	51,85	618,98	949,59	1,47	1,49	0,04
	Perfil 02	66,19	689,04	929,71	1,53		
	Perfil 03	52,13	617,52	940,44	1,47		
11	Perfil 01	55	626,15	918,55	1,49	1,51	0,03
	Perfil 02	65	667,08	888,26	1,54		
	Perfil 03	52,99	603,41	885,39	1,49		
12	Perfil 01	56,94	654,62	969,21	1,48	1,51	0,03
	Perfil 02	71,68	723,89	949,65	1,55		
	Perfil 03	58,57	650,47	932,29	1,50		
16	Perfil 01	48,7	621,55	1015,94	1,44	1,45	0,02
	Perfil 02	57,76	680,58	1031,28	1,47		
	Perfil 03	45,25	578,01	945,54	1,44		

17	Perfil 01	43,85	601,31	1052,64	1,41	1,43	0,02
	Perfil 02	52,91	652,91	1033,57	1,45		
	Perfil 03	43,8	576,66	970,92	1,42		
18	Perfil 01	77,94	785,29	1028,00	1,55	1,55	0,03
	Perfil 02	83,65	794,23	984,44	1,58		
	Perfil 03	69,9	741,74	1018,82	1,52		
20	<b>Perfil 01</b>	<b>61,06</b>	<b>672,95</b>	<b>957,61</b>	<b>1,51</b>	<b>1,54</b>	<b>0,03</b>
	<b>Perfil 02</b>	<b>77,61</b>	<b>749,52</b>	<b>943,62</b>	<b>1,57</b>		
	<b>Perfil 03</b>	<b>68,22</b>	<b>713,02</b>	<b>965,65</b>	<b>1,53</b>		

#### 4.9 Dados dos testes

Os gráficos contendo as informações coletadas durante a execução dos testes (temperatura média diária, fluxo médio diário da mistura gasosa H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> e pressão média diária) estão no **APÊNDICE E – Gráficos de Fluxo, Temperatura e Pressão**. A **Tabela 22** apresenta a média dos valores coletados.

Tabela 22 – Média dos valores coletados durante o decorrer dos testes. Em parênteses a variação percentual dentre a média de todos os testes.

Teste Nº	K <sub>t</sub>	Concentração da mistura gasosa (ppm H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> )	Temperatura Média (°C)	Fluxo Médio (ml/min)	Pressão Média (bara)
Teste 01	2,0	220	<b>24,8</b> (+1,7%)	<b>110</b> (+1,9%)	<b>1,11</b> (-0,6%)
Teste 02	2,0	1100	<b>25,3</b> (+3,7%)	<b>116</b> (+7,1%)	<b>1,15</b> (+2,9%)
Teste 03	2,0	700	<b>24,3</b> (-0,7%)	<b>110</b> (+2,1%)	<b>1,10</b> (-1,1%)
Teste 04	1,5	220	<b>23,9</b> (-2,1%)	<b>100</b> (-7,1%)	<b>1,12</b> (+0,4%)
Teste 05	1,5	1100	<b>24,2</b> (-1,0%)	<b>98</b> (-9,6%)	<b>1,09</b> (-2,6%)
Teste 06	1,5	700	<b>24,0</b> (-1,6%)	<b>114</b> (+5,6%)	<b>1,12</b> (+1,0%)

#### 4.10 Resultados dos testes

As amostras não romperam apenas para a concentração gasosa de 220 ppm H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, em ambos os K<sub>t</sub>'s. Porém, apenas o K<sub>t</sub> de 1,5 mostrou resultado isento de falha.

Tabela 23 - Resultado dos testes.

	K <sub>t</sub> = 1,5	K <sub>t</sub> = 2,0
	Amostras apresentaram fratura? ( <b>SIM</b> ou <b>NÃO</b> )	
220 ppm H <sub>2</sub> S	<b>NÃO</b>	<b>NÃO</b>
700 ppm H <sub>2</sub> S	<b>SIM</b>	<b>SIM</b>
1100 ppm H <sub>2</sub> S	<b>SIM</b>	<b>SIM</b>

#### 4.11 Análise Estatística

A partir das notas atribuídas a cada um dos defeitos detectados nas amostras submetidas aos ensaios de flexão, nas diferentes condições estudadas, foi calculado o somatório dos defeitos atribuídos a cada uma das amostras. Ver os índices de agressividade na **Tabela 18**. Ainda, foram atribuídas notas às situações de rompimento parcial da amostra e rompimento total da amostra, com índices de agressividade de 10 e 15, respectivamente.

Os índices de agressividade foram atribuídos a partir de critérios como:

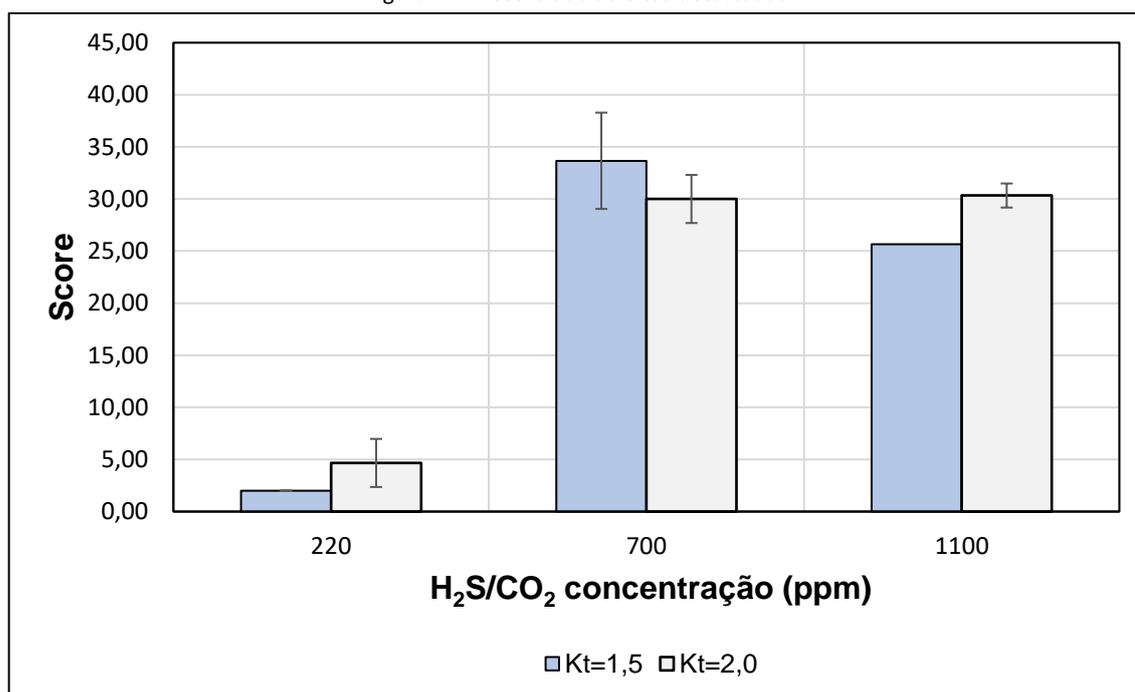
- Sentido de propagação do defeito;  
Se o defeito propagava-se no mesmo sentido da aplicação da carga.
- Formato do defeito;  
Se o defeito apresentava uma ponta aguda e qual o seu tamanho.
- De onde surgem os defeitos;  
Se o defeito parte de uma corrosão localizada, ou então da superfície de fratura exposta ao meio.

A média e o desvio padrão são apresentados na **Tabela 24** e **Figura 124**. Percebe-se que, nas concentrações de 700 ppm e 1100 ppm de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, o score foi substancialmente mais elevado que na concentração de 220 ppm, ou seja, foram detectados um maior número de defeitos e com uma maior severidade, conforme já comentado.

Tabela 24 – Score dos tipos de defeitos.

Condição	Média	Desvio Padrão
ppm = 220	2,00	0,00
Kt = 1,5		
ppm = 700	33,67	2,31
Kt = 1,5		
ppm = 1100	25,67	4,62
Kt = 1,5		
ppm = 220	4,67	2,31
Kt = 2,0		
ppm = 700	30,00	2,31
Kt = 2,0		
ppm = 1100	30,33	1,15
Kt = 2,0		

Figura 124 – Score dos defeitos detectados.



Fonte: O AUTOR (2023).

A análise de variância “ANOVA” detectou uma diferença significativa entre os níveis de H<sub>2</sub>S estudados (Pvalue = 0,0 <  $\alpha$  = 0,05). Além disso, o teste “Tukey” determinou que apesar dos resultados detectados entre 700 ppm e 1100 ppm serem muito próximos, todos os níveis de H<sub>2</sub>S apresentaram diferença estatística entre eles.

No entanto, quanto ao fator  $K_t$  dos entalhes, a análise de variância ANOVA não detectou diferença significativa entre os fatores 1,5 e 2,0 (Pvalue = 0,293 >  $\alpha$  = 0,05). Dessa forma, possivelmente o entalhe funciona como um nucleador de fissuras, mais do que na propagação delas durante o ensaio. Além disso, por não ter ocorrido o acompanhamento do tempo de rompimento, entre outras causas, método se tornou insensível às diferenças geradas entre os fatores  $K_t$  1,5 e 2,0.

Contudo, a técnica foi capaz de detectar a sinergia entre a quantidade de  $H_2S$  e o fator  $K_t$  (Pvalue = 0,025 <  $\alpha$  = 0,05). O valor de  $K_t = 2,0$  em conjunto com a concentração mais elevada de  $H_2S$  (1100 ppm) nuclearam uma quantidade mais elevada de fissuras e com uma severidade maior.

## 5 CONCLUSÕES

- Os resultados indicaram que o aço estudado é suscetível a fraturas na presença de um concentrador de tensões e dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Além de outras degradações, as amostras sofreram diversos tipos de fissuras: algumas transversais em relação a direção de aplicação do esforço (mais danosas) outras transversais, mas dependentes de uma corrosão localizada prévia (concentrador de tensões mais agudo que o entalhe) e outras fissuras longitudinais, menos danosas geradas no interior do material, ou a partir da superfície de fratura (iniciadas, portanto, após a fratura da amostra);
- Os ensaios de flexão em 4 pontos, mostraram que as amostras não romperam apenas para a concentração gasosa de 220 ppm  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ , em ambos os  $K_t$ 's. Porém, apesar dos resultados estatísticos indicarem que o  $K_t$  não teve efeito significativo, observou-se que apenas o  $K_t$  de 1,5 mostrou resultado isento de falha, pois o  $K_t$  de 2,0 acabou apresentando fissuras no sentido longitudinal dos arames, surgindo a partir do entalhe usinado. Com isso, baseados nas condições empregadas neste trabalho, pode-se dizer que foi encontrado uma combinação de  $K_t$  e concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  que não cause danos ao material na região do entalhe, servindo como uma condição mínima de proteção a esse tipo de dano no material, sendo então essa uma condição limite para manter a integridade da estrutura e do material;
- Baseado nas superfícies de fratura analisadas pode-se dizer que o modo de propagação parece ser por clivagem ou quase-clivagem em pequenas áreas. Um lado de cada fratura foi analisado no MEV, mas não foi possível obter com clareza informações sobre modo de propagação.
- Os danos encontrados nesse trabalho mostram que a presença de corrosão localizada assistida por tensão, pode contribuir fortemente no aparecimento de fissuras agudas a partir desse tipo de degradação, funcionando como um nucleador de fissuras, provavelmente por funcionarem como concentradores das tensões externas aplicadas.
- A ANOVA detectou o efeito significativo na quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  presente no meio, na geração de defeitos durante o ensaio de flexão. O fator  $K_t$  atuou em um efeito

sinérgico entre a capacidade do entalhe em nuclear defeitos e a quantidade de H<sub>2</sub>S.  
Esses resultados apresentam 95% de confiança.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- **Variar as tensões aplicadas em amostras que possuem diferentes  $K_t$ 's.** Tensionar amostras que possuem entalhes distintos (ou seja, que gerem  $K_t$ 's diferentes) para entrarem no teste com a mesma tensão (tensão teórica) no fundo do entalhe, validando assim o cálculo de  $K_t$  empregado.
- **Avaliar a influência da pressão de teste.** Realizar um teste com determinada pressão, utilizando um gás de menor concentração de  $H_2S$  (na mistura  $H_2S/CO_2$ ) a fim de avaliar se os resultados obtidos se equiparam com um teste realizado sem pressão, que utiliza gás de maior concentração de  $H_2S$ . A pressão a ser utilizada deve ser aquela que (em teoria) iguale os testes na solubilidade do gás na solução. Pois pela lei de Henry, a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido, é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido.
- **Analisar o tempo para que a falha ocorra.** Através da leitura do sinal vindo de um *strain-gauge* colado no lado compressivo da amostra, ou realizando o teste em uma cuba que possibilite a visualização e a filmagem das amostras durante o teste.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4SUBSEA. **Un - bonded Flexible Risers – Recent Field Experience and Actions for Increased Robustness**. Nesbru: 4Subsea AS, 2013. 78 p. Disponível em: <<https://www.ptil.no/contentassets/c2a5bd00e8214411ad5c4966009d6ade/un-bonded-flexible-risers--recent-field-experience-and-actions--for-increased-robustness.pdf>>. Acesso em: 28 Abril 2021.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NACE INTERNATIONAL INSTITUTE; INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ANSI/NACE MR0175/ISO 15156:2015**: Petroleum, Petrochemical, and Natural Gas Industries – Materials for Use in H<sub>2</sub>S-Containing Environments in Oil and Gas Production. NACE: Houston, TX. 2015.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NACE INTERNATIONAL INSTITUTE; **ANSI/NACE TM0177-2016**: Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. NACE: Houston, TX. 2016.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE; NACE INTERNATIONAL INSTITUTE; **ANSI/NACE TM0284-2016**: Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. NACE: Houston, TX. 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Recommended Practice 17B**: Recommended Practice for Flexible Pipe. Washington: API, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E384-17**: Standard Test Methods for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E45-18a**: Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. West Conshohocken: ASTM, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M-16a**: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03 (Reapproved 2017)**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G39-99 (Reapproved 2016)**: Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM, 2016.

ASM HANDBOOK. **Corrosion**. 9. Ed, Vol. 13A. Ohio, USA: ASM International, 2003. 1135 p. ISBN-13:978-0-87170-705-5.

BARNOUSH, A. Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Faculdade de Ciências Naturais e Tecnológicas III Química, Farmácia, Biociências e Ciência dos Materiais, Universidade de Saarlandes, Saarbrücken, 2007.

BBC News Brasil. **Como era a 'Venezuela saudita', um dos países mais ricos dos anos 50 e 80.** 2019. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/internacional-47423737>> Acesso em: 31 mai. 2023.

BUENO, A. F. B. **Avaliação das armaduras de tração de riser flexível durante ensaios axiais de tração e fadiga.** 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CAMPELLO, G. C. **Metodologia de projeto para o sistema de ancoragem de conectores de dutos flexíveis e preposição de nova tecnologia.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

CANAL MAT INTEGRITY. **Sub-sea flexible pipelines corrosion mechanism in Oil and Gas well.** Vídeo no YouTube. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=5cOZBtIPEBw>> Acesso em: 04 jan. 2023.

CARRASCO, J. A. P. **Acoplamento de modelos da mecânica do dano e da fratura para a avaliação da integridade de estruturas sob efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

CHAVES, T. C. **Operações de lançamento de dutos flexíveis.** 2011. Monografia (Para obtenção da carta de Capitão de Cabotagem) – Curso de Aperfeiçoamento para Oficiais de Náutica, Centro de Instrução Almirante Graça Aranha, Rio de Janeiro, 2011.

COSER, T. B. **Avaliação de revestimento protetor de alumínio aplicado a arames da armadura de tração de dutos flexíveis.** 2016. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DELAFOSSÉ, D. **Hydrogen Embrittlement of Steel.** 2012. 03 p. Apresentação em PowerPoint. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/gazelec/hydrogen-embrittlement-of-steels-11617928/3>>. Acesso em: 15 ago. 2022.

DIAS, G. P. **Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido à proteção catódica em água do mar.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

EMERSON. **Manual: Sulfide Stress Cracking – Fisher.** Disponível em: <<https://www.emerson.com/documents/automation/manual-sulfide-stress-cracking-fisher-en-140706.pdf>>. Acesso em: 08 jun. 2021

FACHINI, E. **Introdução: O Uso Offshore de Dutos Flexíveis no Brasil.** In: **Curso de Extensão Dutos Flexíveis e Umbilicais.** 2014. 85 p. Apresentação em PowerPoint.

FAIRTEX GROUP. **Umbilicais, risers e linhas de fluxo submarinos (SURF)**. 2023. Disponível em: <https://fairtex.com.ng/procurement.of/subsea-umbilicals-risers-and-flowlines-surf/129/>.

Acesso em: 02 mar. 2023.

FARAJ, S.H. E. **Absorption of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Water Based Nanofluids**, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 4682–4690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04816>>. Acesso em: 09 fev. 2024

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes**. 3 ed. Trondheim: Marintek, NTNU and 4Subsea, 2014. ISBN 978-82-7174-265-2.

FRANCISCO, M. L. Uma comparação entre os regimes de taxaço sobre o petróleo: concessão e partilha. 2011. Tese (Doutorado em engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=18565@1>>.

Cap. 4. Acessado em: 18 mai. 2021.

GEMELLI, E. **Corrosão sob solicitações mecânicas**. In: GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. Cap. I.6, p.66 – 89. ISBN 85-216-1290-7.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 1996. 373 p. ISBN 85-216-1055-6.

**GUIDELINES FOR MATERIALS SELECTION AND CORROSION CONTROL FOR SUBSEA OIL AND GAS PRODUCTION EQUIPMENT**. London: EEMUA - The Engineering Equipment and Materials Users Association, 1999, 194, 1999. ISBN 0-85931-096-5.

**GUIDELINES ON MATERIALS REQUIREMENTS FOR CARBON AND LOW ALLOY STEELS FOR H<sub>2</sub>S-CONTAINING ENVIRONMENTS IN OIL AND GAS PRODUCTION**. London: EFC – European Federation of Corrosion, 2009, 16, 2009. ISBN-13 978-1-90654-033-3.

HAGLUND, A. **Reduction of hydrogen embrittlement on Electrogalvanized ultra-high strength steels**. 2014. Trabalho de conclusão de curso (Projeto de graduação) Uppsala, SE. 2014.

IANNUZZI, M. **Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production**. In: Stress Corrosion Cracking. Theory and practice. ISBN: 978-1-84569-673-3. Cap. 15, p. 570 – 607, Det Norske Veritas, Norway, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS – IBP. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundiais-de-petroleo-em-2019/>>. Acessado em 21 mai. 2021

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **CORROSÃO - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Edição Revisada. Rio de Janeiro. Editora Ciência Moderna Ltda., 2008. 342 p. ISBN 978-85-7393-681-0.

KANE, R. D. **Sulfide Stress Cracking**. In: REVIE, R.W. **Oil and Gas Pipelines: Integrity and safety Handbook**. 1 ed. Hoboken, N. J.: John Wiley & Sons, Inc., 2015. cap. 24, p. 381 – 390.

LAGRECA, E. R. **Desenvolvimento de ligas a base de paládio para o uso com hidrogênio**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - COOPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

MARTINS, C. O. D. **Desenvolvimento de metodologias de inspeção e monitoramento de risers flexíveis através de técnicas micro magnéticas de análise de tensões**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MEDEIROS, R. J. **Concentração de Tensões em Entalhes - U**. 1984. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Abr.1984.

MENDIBIDE, C. AYAGOU, M. D. D. DURET-THUAL, C. KITTEL, J. **O<sub>2</sub> contamination in SSC/HIC test environments. Impact on test results and discussion on acceptable limits for high H<sub>2</sub>S content**. Corrosion 2019, Mar 2019, Nashville, United States. hal-02462524 <<https://hal-ifp.archives-ouvertes.fr/hal-02462524>> Acesso em: 27 abr. 2023.

MIYAZAKI, M. N. R. **Stress Analysis of Flexible pipe tensile armor wire during and after the end-fitting mounting**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - COOPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

MORAIS, J. M. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. 1. ed. Brasília: IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, Petrobras, 2013. ISBN 978-85-7811-159-5.

MUREN, J. **Failure modes, inspection, testing and monitoring**: Technical Report. Asker-NO: SEAFLEX, 2007. 30 p.

NACE INTERNATIONAL STANDARD TEST METHOD; **NACE TM0316-2016**: Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications. NACE: Houston, TX. 2016.

NEGREIROS, L. A. S. **Avaliação da resistência à fadiga e corrosão-fadiga da armadura de tração de um riser flexível retirado de operação**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

NN SERGEEV.; AN SERGEEV.; SN KUTEPOV.; AG KOLMAKOV.; AE GVOZDEV. **Mechanism of the Hydrogen Cracking of Metals and Alloys**. Inorganic Materials: Applied Research, Tula - Russia, 2019, Vol. 10, Nº 1, pp. 24 – 31 and 32 - 41. ISSN 2075-1133.

OFFSHORE ENGINEER. **First Subsea Wins Floating Wind Contract**. 2019. Disponível em: <https://www.oedigital.com/news/472756-first-subsea-wins-floating-wind-contract>. Acesso em 19 mai. 2021.

PEREZ, T. E. **Corrosion in the Oil and Gas Industry: An Increasing Challenge for Materials**. JOM - The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2013, 65, p. 1033 – 1042, 13 jul. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0675-3>> Acessado em 15 jun. 2021.

PETROBRAS. **Exploração e Produção de Petróleo e Gás** 2022. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/>>. Acessado em 17 mai. 2023.

PILKEY, W. D.; PILKEY, D. F. **Definitions and Design Relations: Local and Nonlocal Stress Concentration**. In: PILKEY, W. D.; PILKEY, D. F. **Peterson's stress concentration factors**. 3 ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2008. cap. 1.6, p. 19 – 20.

PRYSMIAN. **Exploration & Production - Flexible pipes**. 2017. Disponível em: <[https://www.prysmiangroup.com/sites/default/files/business\\_markets/markets/download/datasheets/Flexible\\_Pipes.pdf](https://www.prysmiangroup.com/sites/default/files/business_markets/markets/download/datasheets/Flexible_Pipes.pdf)>. Acessado em 19 mai. 2021.

ROBERGE, P. R. **Corrosion Failures: Mechanisms and Forms of Corrosion Failures**. In: ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2000. cap. 5, p. 279 – 350. ISBN 978-0-07-175037-0.

ROSADO, D. B. **Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000 MPa**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, R. S. **Influência do hidrogênio na tenacidade à fratura quase estática de juntas dissimilares amanteigadas e soldadas com ligas de níquel**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SÍMEROS. **End Fitting para dutos flexíveis unbonded**. 2017. Disponível em: <<http://simeros.com/end-fitting-para-dutos-flexiveis-unbonded/>>. Acessado em 19 mai. 2021.

SOUZA, D. E. F.; MARTINIANO, G. A.; FRANCO, S. D. **FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO NOS AÇOS**. POSMEC – 2016. Simpósio do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

STROE, M. E. **Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials**. 2006. Tese (Doutorado em engenharia) – Faculty of Applied Sciences – Université Libre de Bruxelles, 2006.

STROHAECKER, T. R. **Apostila (Disciplina “Mecânica Da Fratura – ENG06647”)** - Escola de Engenharia - Departamento de Metalurgia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

TECPETRO. **Dutos submarinos**. 14 dez. 2015. Disponível em: <<https://tecpetro.com.br/2015/12/14/dutos-submarinos/>>. Acesso em: 18 mai. 2021.

TORIBIO, J.; OVEJERO, E. **Hydrogen assisted cracking in progressively drawn pearlitic steel.** Corrosion Science, v. 49, n. 9, p. 3539–3556, Sept. 2007.

VASCONCELLOS, H. **Por que o Brasil importa combustíveis se é autossuficiente em petróleo?** Colaboração para o UOL. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/noticias/redacao/2021/04/17/por-que-o-brasil-importa-combustiveis-se-e-autossuficiente-em-petroleo.htm>>. Acesso em 04 jan. 2023.

VIDAL, E. **Afinal, por que o Brasil exporta e importa tanto petróleo e derivados de petróleo?** Artigo. Agência de notícias FUNCEX (Fundação Centro de Estudos do Comércio Exterior). Disponível em: <<https://funcex.org.br/info/rbce-148-julho-agosto-setembro-2021/afinal-por-que-o-brasil-exporta-e-importa-tanto-petroleo-e-derivados-de-petroleo>>. Acessado em 04 jan. 2023.

WALLAUER, F. A. **Materiais para aplicação em arames da armadura de tração de dutos flexíveis – Comportamento frente a entalhes.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

WANHILL, R. J. H.; BARTER, S.A.; LYNCH, S.P.; GERRARD, D. R. **Prevention of hydrogen embrittlement in high strength steels, with emphasis on reconditioned aircraft components.** In: RTO - RESEARCH AND TECHNOLOGY ORGANISATION; NATO - NORTH ATLANTIC TREATY ORGANISATION. **Corrosion Fatigue and Environmentally Assisted Cracking in Aging Military Vehicles.** 1 ed. Virginia, US: RTO/NATO, 2011. Cap. 20, p. 235 – 286. ISBN 978-92-837-0125-5.

WU, H.; IMAD, A.; BENSEDDIQ, N.; PINHO DE CASTRO, J. T.; MEGGIOLARO, M. A. **On the prediction of the residual fatigue life of cracked structures repaired by the stop-hole method.** International Journal of Fatigue, Amsterdã, 2010, 32, p. 670-677. Sep. 2009.

XAVIER, F. G. **Avaliação da vida em fadiga de um novo modelo de terminal conector para dutos flexíveis.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

XIA, J. **Solubility of H<sub>2</sub>S in (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>COONa) and (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) from 313 to 393 K and at Pressures up to 10 MPa.** Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 45, No. 2, 2000, p. 194 – 201.

## APÊNDICE A – Aquisição de sinais durante o flexionamento das amostras

Passos para a aquisição dos sinais:

1º) Abrir o programa referente ao condicionador de sinais e, na sequência, selecionar e nomear os canais de interesse (onde cada uma das amostras está conectada). Ver **Figura 125a**.

2º) Em seguida, a leitura das tensões deve ser zerada (canais regulados). Ver **Figura 125a**.

3º) Agora, deve-se calibrar a aquisição de sinais do aparelho através de regressão linear. No campo “Valor Engenharia” colocar 3x o valor “0” MPa (que será o primeiro ponto) Ver **Figura 125b**. Em seguida, devemos inserir mais 3 pontos para construir a **Reta de Calibração**. Então, novamente no campo “Valor Engenharia” colocar o valor de tensão simulada, (calculado levando em conta valores de deformação simulada \*E). Para o cálculo da deformação simulada, entram dados como:

- Resistência Equivalente (resistência medida entre os terminais do *strain gauge* após a colagem);
- Resistência Shunt (é a resistência conhecida de um resistor que é utilizado no canal do aparelho que faz a aquisição dos sinais);
- Gage Factor (vem escrito na embalagem do strain gauge);
- Gage Resistance (vem escrito na embalagem do strain gauge).

Figura 125 - (a) Canais com a nomenclatura das amostras e a regulagem da leitura de tensão; (b) Aferição por Regressão Linear.

(a)

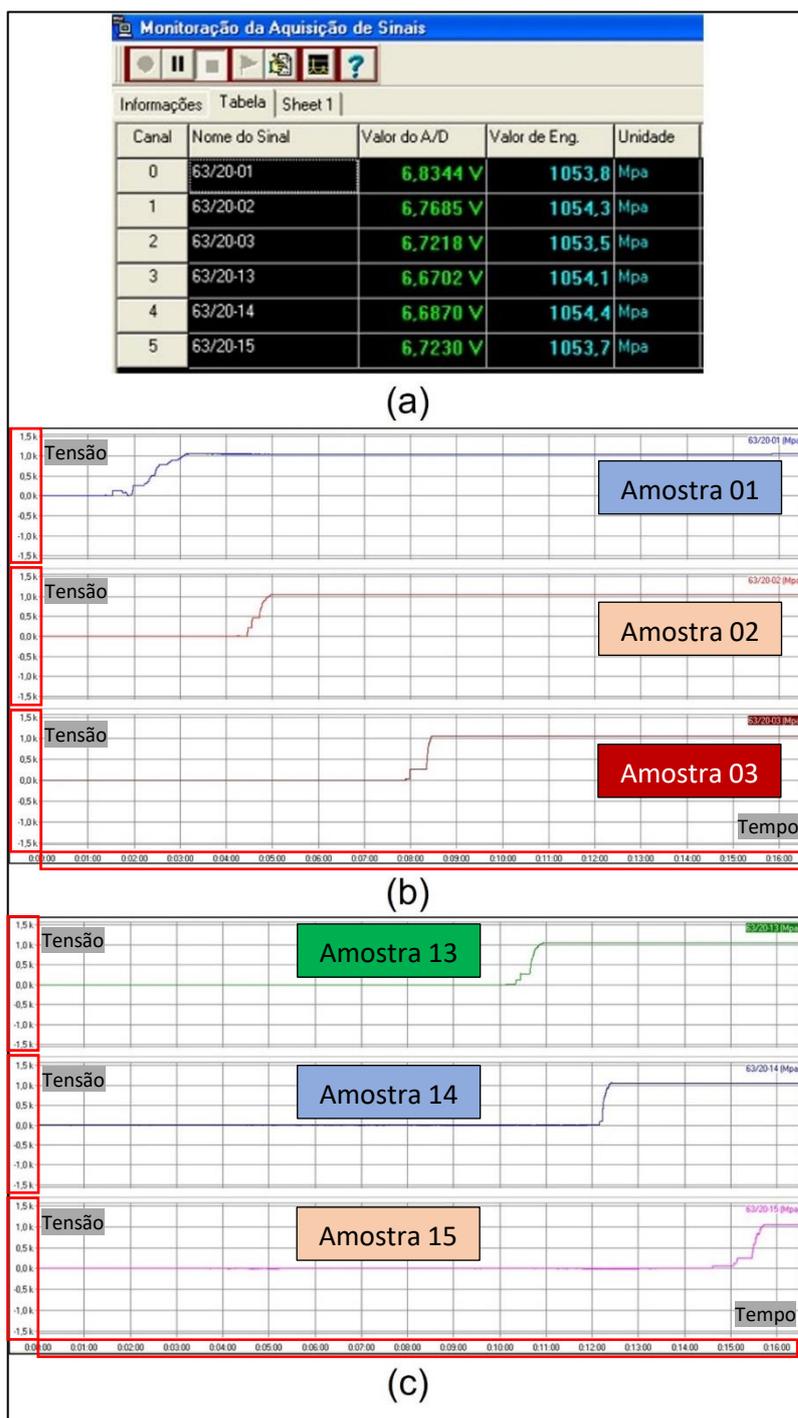
Canal	Nome do Sinal	Lim.	Valor no A/D	Valor Eng.	Unidade
0	63/20-01		0,026130	23,1	Mpa
1	63/20-02		0,0562	2,5	Mpa
2	63/20-03		-0,0241	-6,3	Mpa
3	63/20-13		-0,0278	-3,4	Mpa
4	63/20-14		-0,0058	-0,4	Mpa
5	63/20-15		0,0067	0,7	Mpa
6	0		9,9997	9,9997	Mpa
7	0		-9,9997	-1508,7	Mpa
8	0		9,9997	-1576,8	Mpa
9	0		-9,9997	-1566,2	Mpa
10	0		-9,9997	-1515,0	Mpa
11	0		-9,9997	-1502,4	Mpa
12	0		-9,9997	-1509,2	Mpa
13	0		-9,9997	-1508,8	Mpa
14	0		-9,9997	-1517,9	Mpa
15	0		9,9997	9,9997	Mpa
16	0		-1,8652	-1,8652	V

(b)

	V	Val. Eng.
1	0,0583	0
2	0,0583	0
3	0,0583	0
4	-1,1612	-191,6
5	-1,1612	-191,6
6	-1,1612	-191,6

4º) Com a **Reta de Calibração** configurada no aparelho responsável pela aquisição de sinais, o seguinte passo é ajustar as amostras adequadamente no dispositivo (ver **Figura 51**) e aplicar a tensão desejada, ver **Figura 126**.

Figura 126 – **(a)** Valores de tensão obtidos para as amostras referentes aos testes 01 e 02. Ver **Tabela 14**; **(b)** Gráficos de tensão para as amostras 01, 02 e 03. Referente ao Teste 01. Ver **Tabela 14**; **(c)** Gráficos de tensão para as amostras 13, 14 e 15. Referente ao Teste 02. Ver **Tabela 14**.

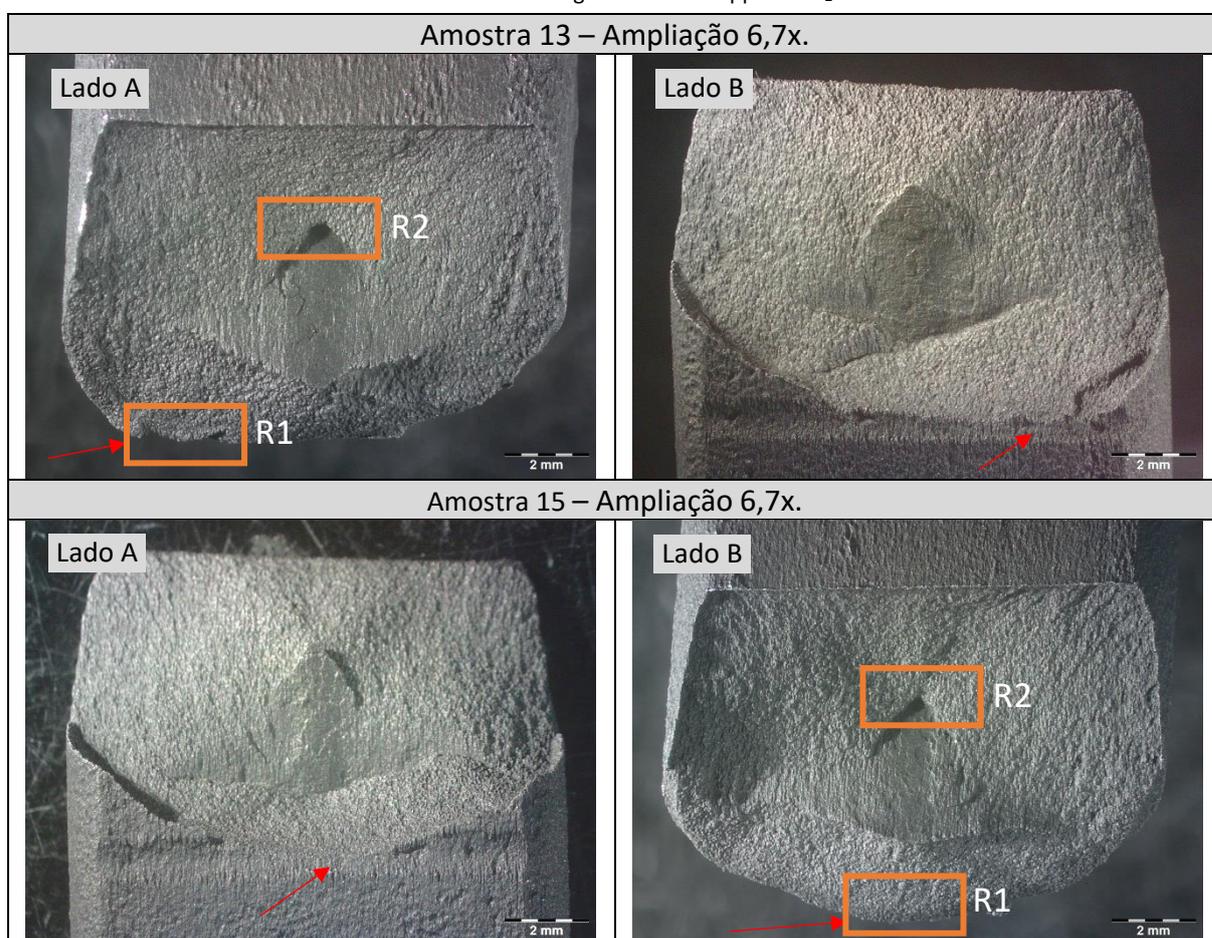


Fonte: O AUTOR (2023).

## APÊNDICE B – Registro do Restante das Fractografias Realizadas em Estereoscópio

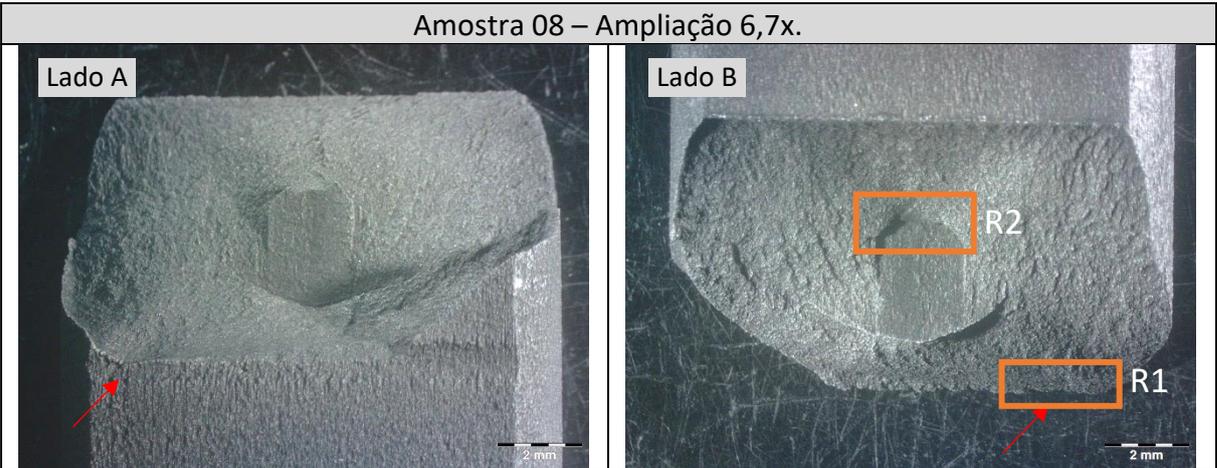
No intuito de apresentar a reprodutibilidade dos testes, abaixo seguem as demais fractografias realizadas em estereoscópio, nas amostras que não foram apresentadas na dissertação. É possível notar um padrão nas falhas, onde iniciam no entalhe e apresentam um patamar na região central. As setas vermelhas indicam os locais de início da falha e os retângulos alaranjados indicam o local onde foi realizada a imagem no MEV, sendo “R1” a região de início da falha e “R2” a região central da fratura.

Teste 02 – Mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S



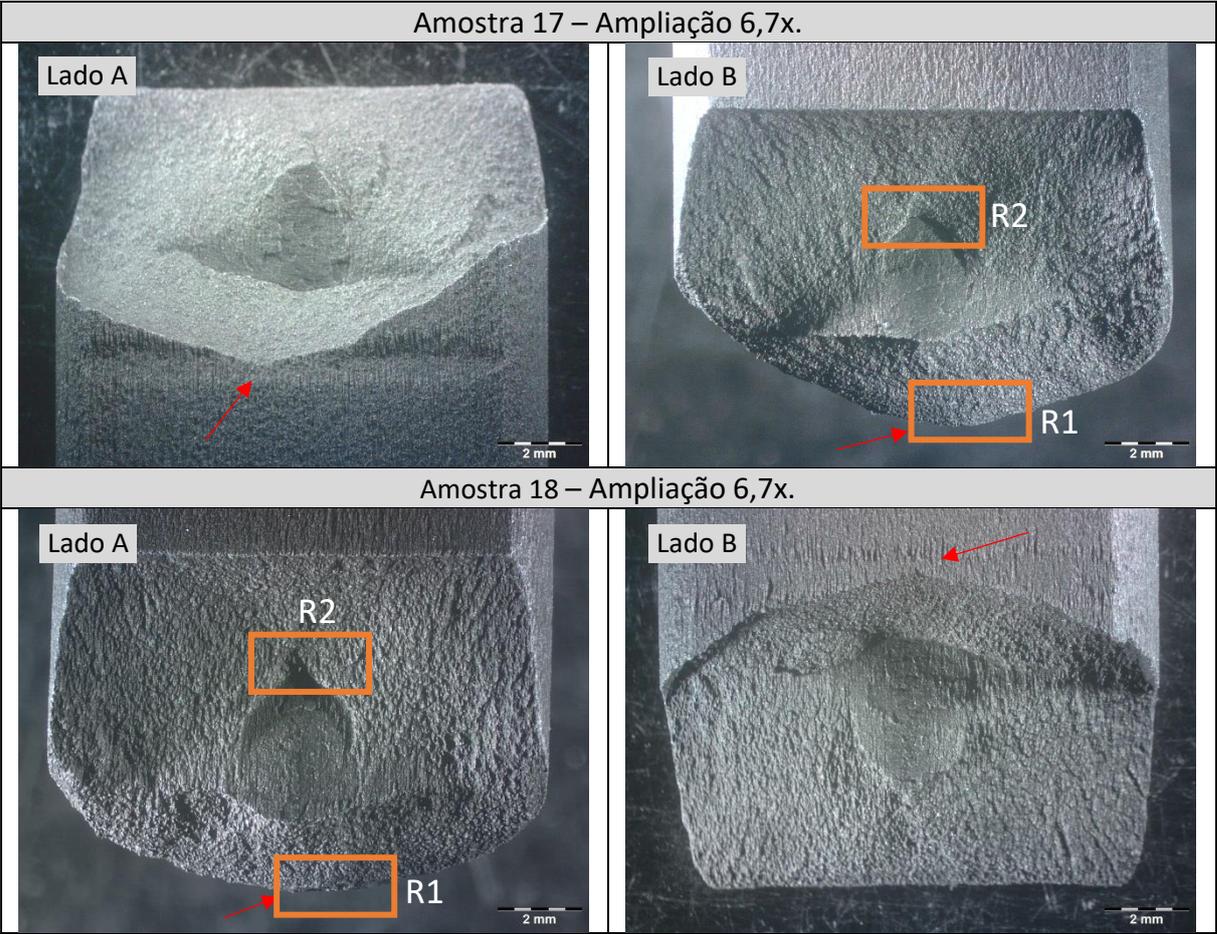
Fonte: O AUTOR (2023).

Teste 03 – Mistura gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S



Fonte: O AUTOR (2023).

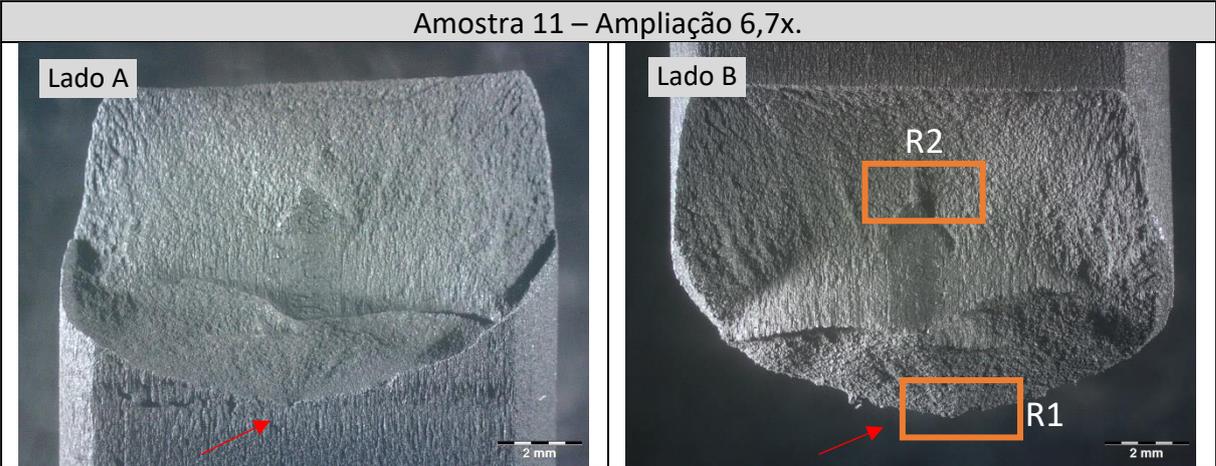
Teste 05 – Mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S



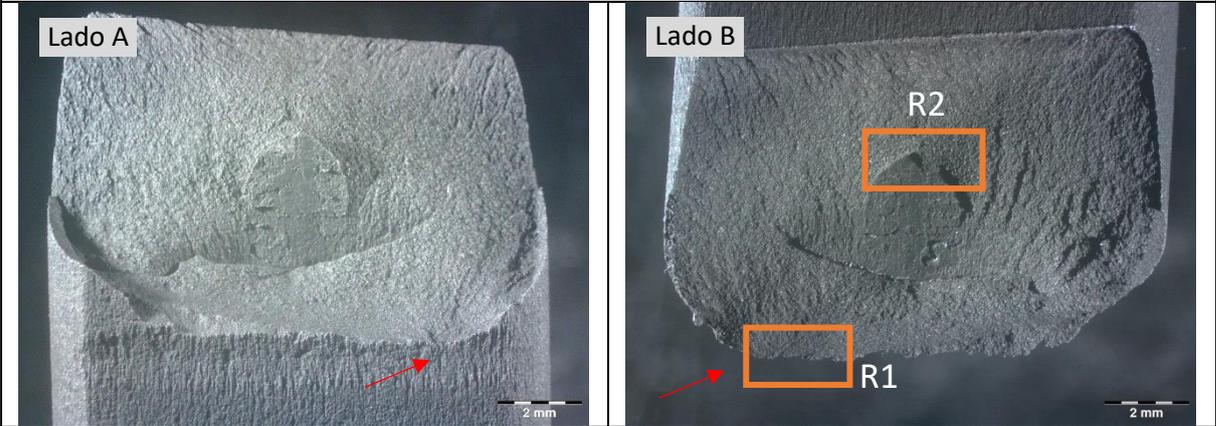
Fonte: O AUTOR (2023).

Teste 06 – Mistura gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S

Amostra 11 – Ampliação 6,7x.



Amostra 12 – Ampliação 6,7x.

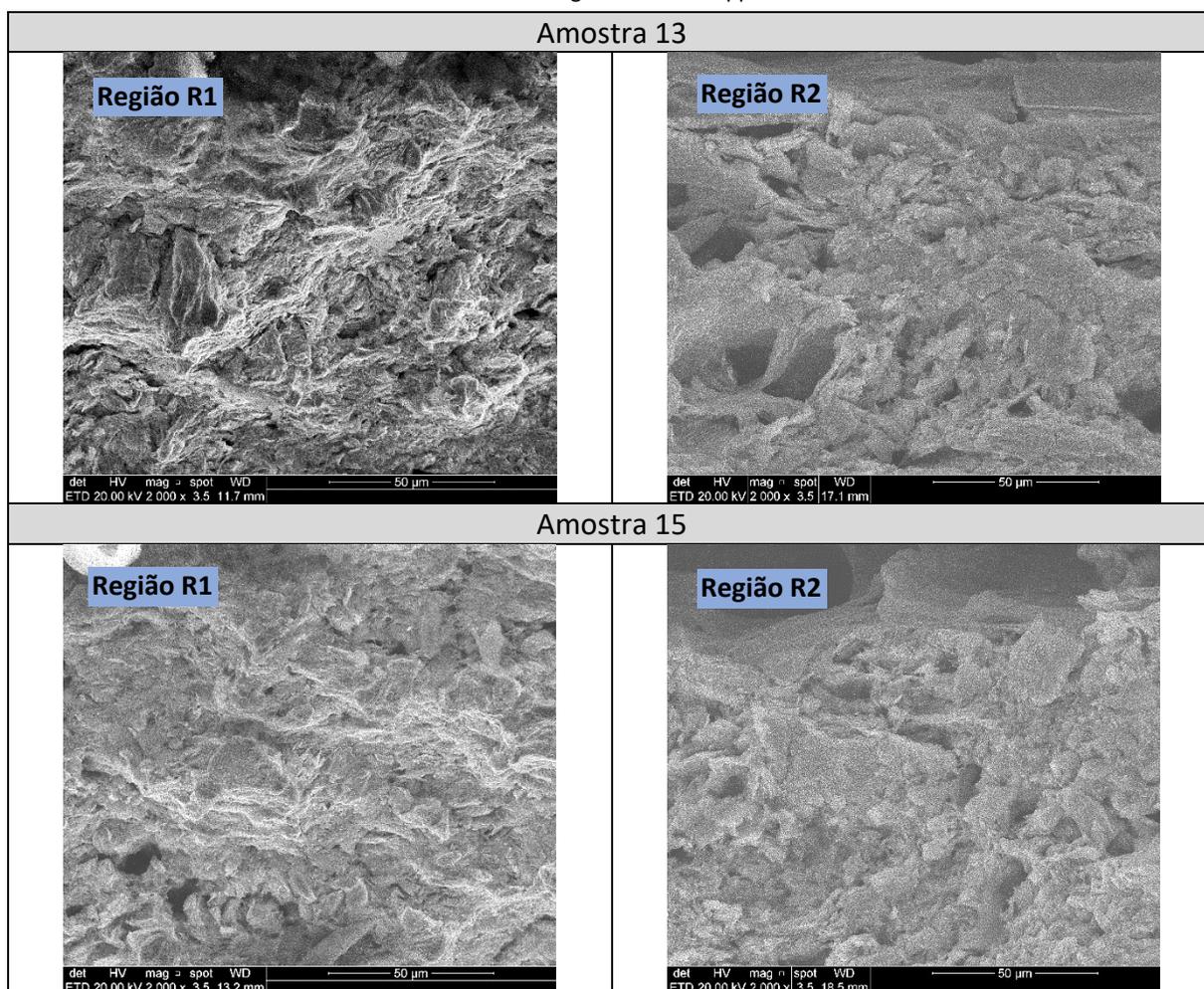


Fonte: O AUTOR (2023).

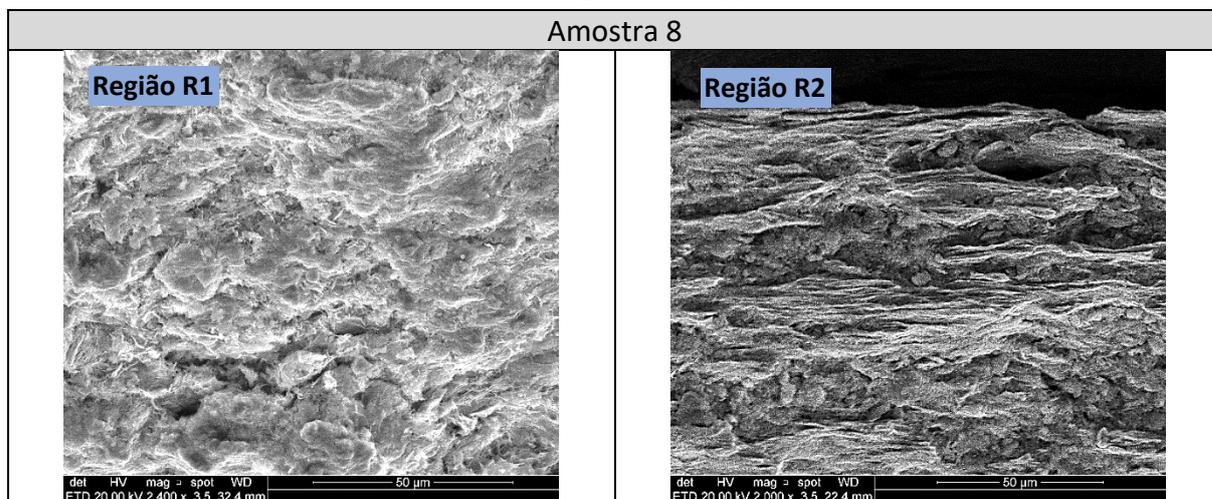
### APÊNDICE C – Registro das Fractografias Realizadas em MEV

Assim como apresentado no apêndice **acima**, abaixo seguem as fractografias realizadas em MEV nas amostras que não foram apresentadas na dissertação. As regiões R1 e R2 estão indicadas nas fractografias realizadas em Estereoscópio, no **Apêndice B acima**.

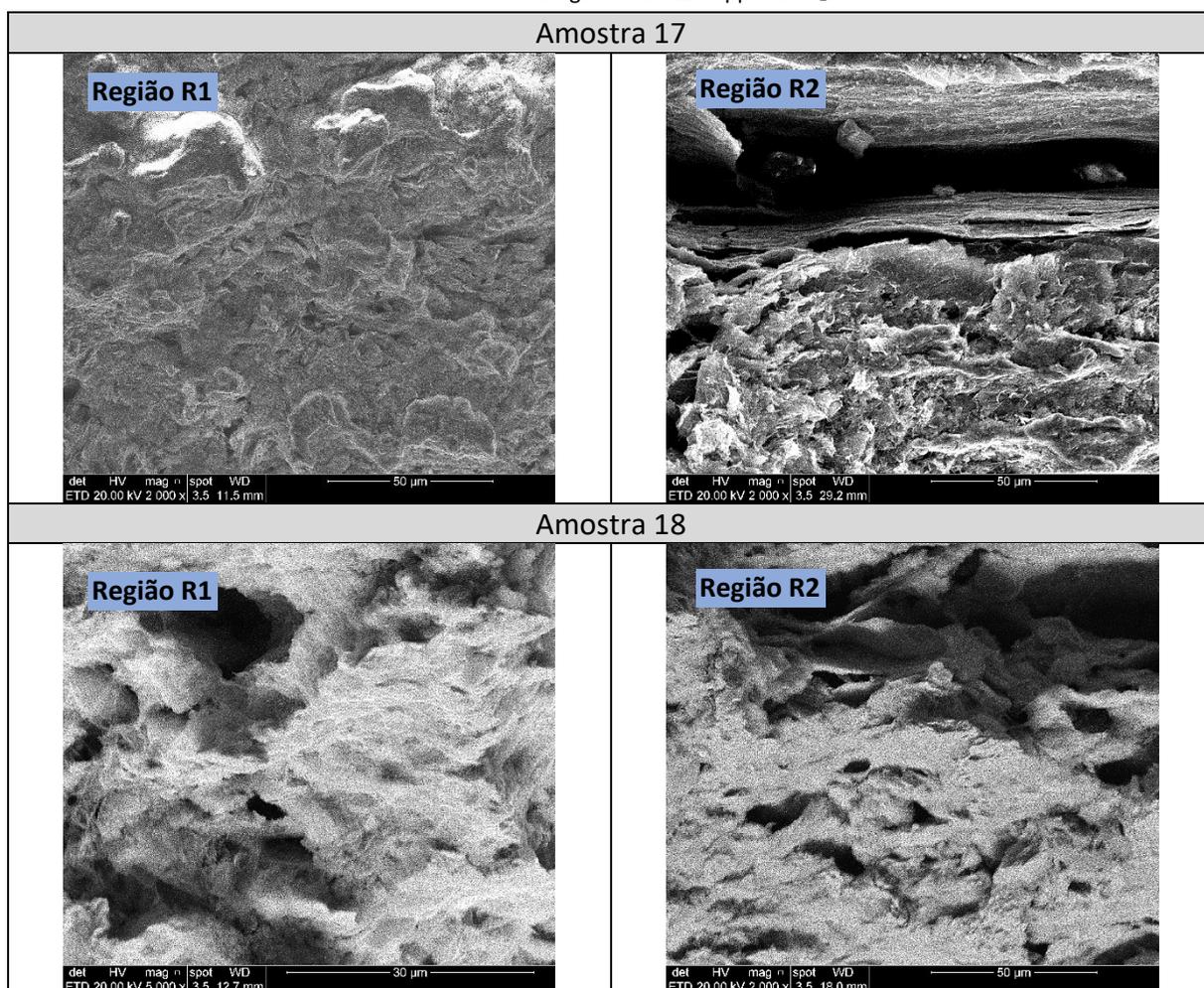
Teste 02 – Mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S



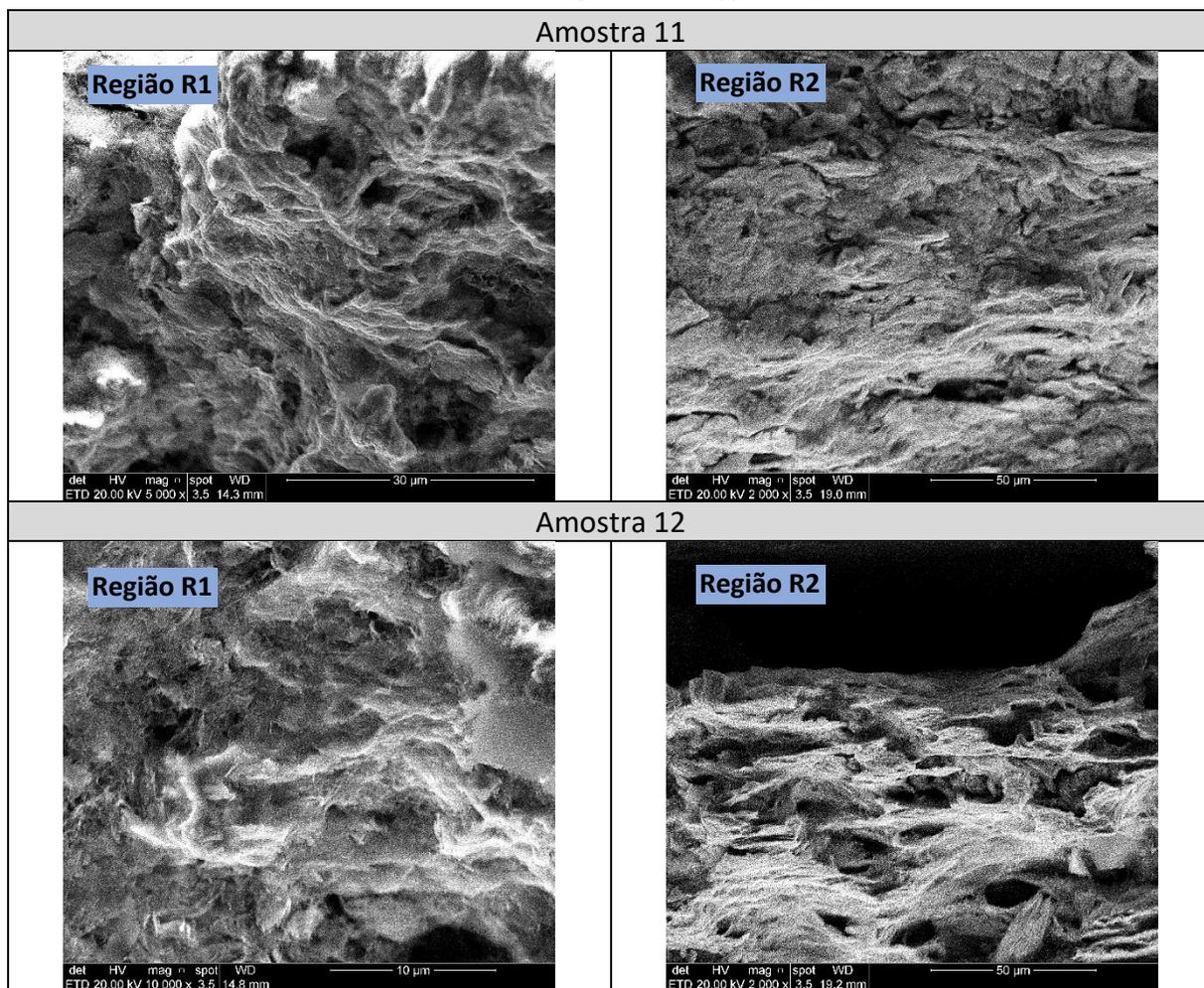
Fonte: O AUTOR (2023).

Teste 03 – Mistura gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S

Fonte: O AUTOR (2023).

Teste 05 – Mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S

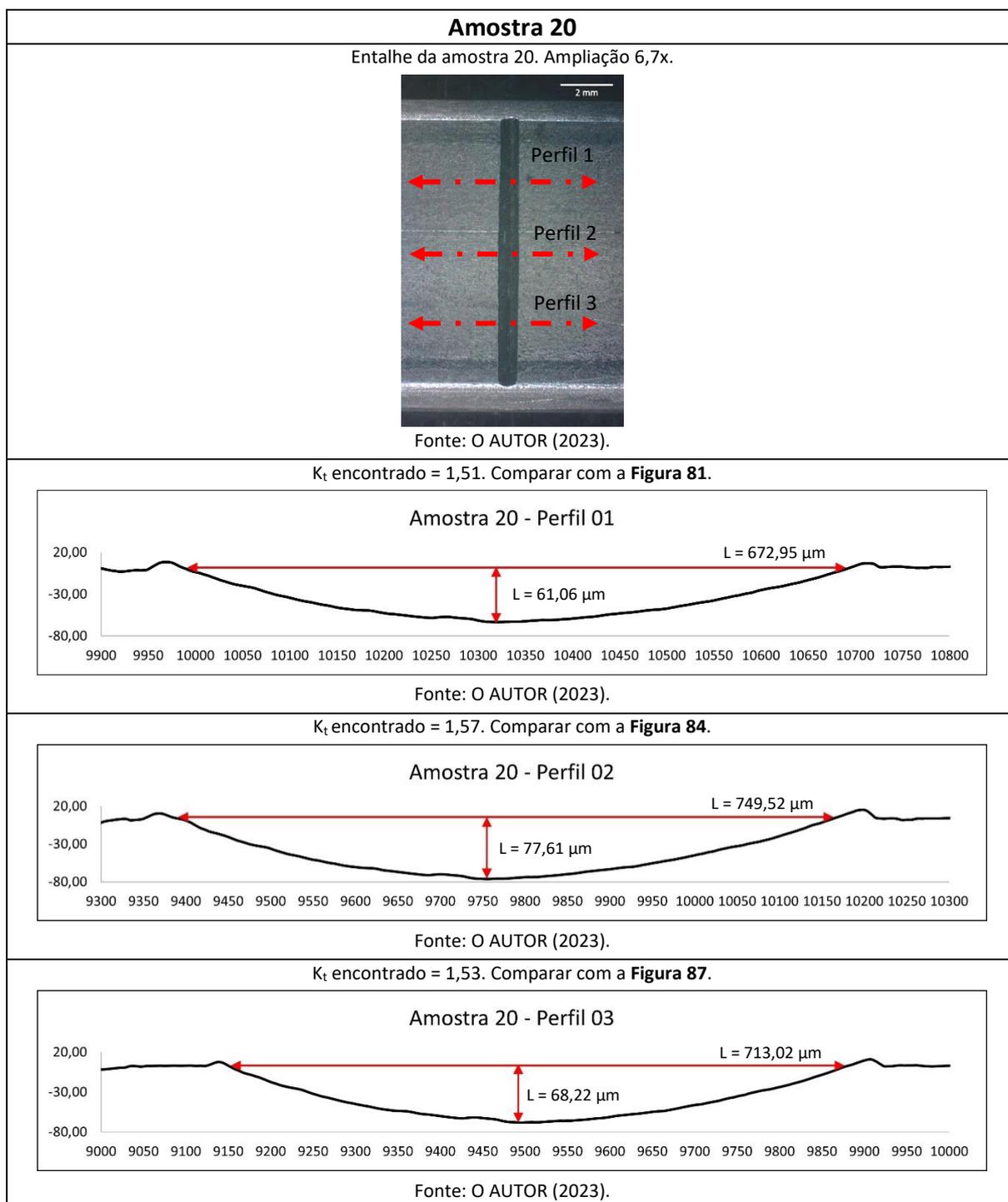
Fonte: O AUTOR (2023).

Teste 06 – Mistura gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>S

Fonte: O AUTOR (2023).

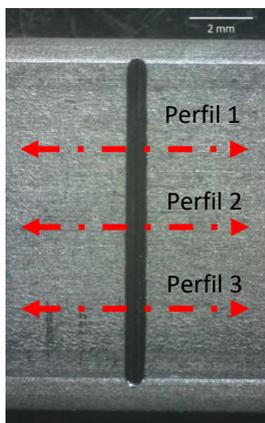
## APÊNDICE D – Registro dos Perfis Realizados nas Amostras 19 e 20.

Abaixo seguem as imagens das amostras 19 e 20, apenas para correlacionar com as medidas realizadas por metalografia, ver item 4.6.1.1 para comparação.



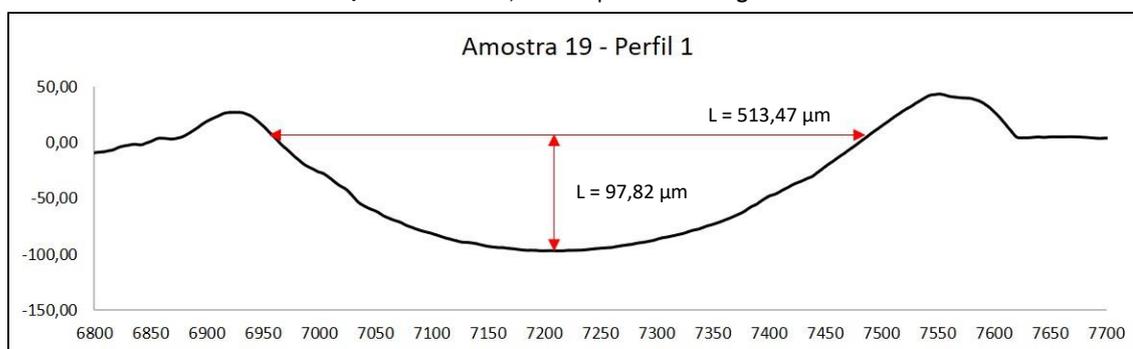
### Amostra 19

Entalhe da amostra 19. Ampliação 6,7x.

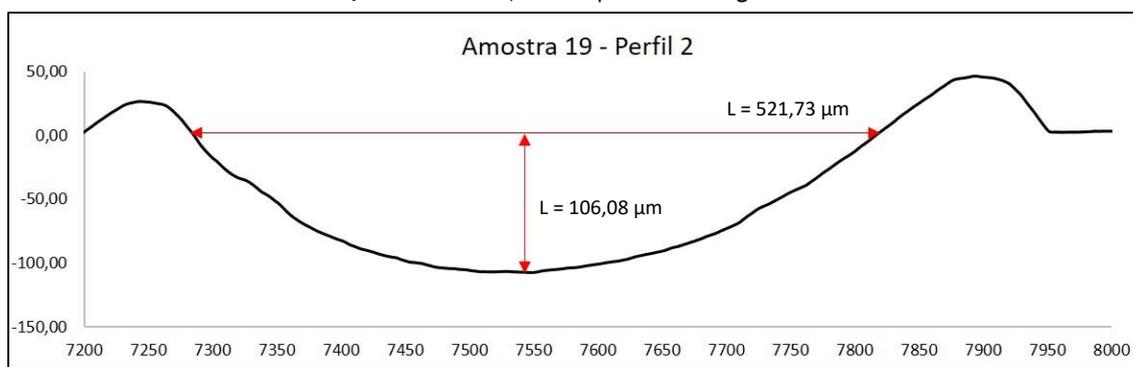


Fonte: O AUTOR (2023).

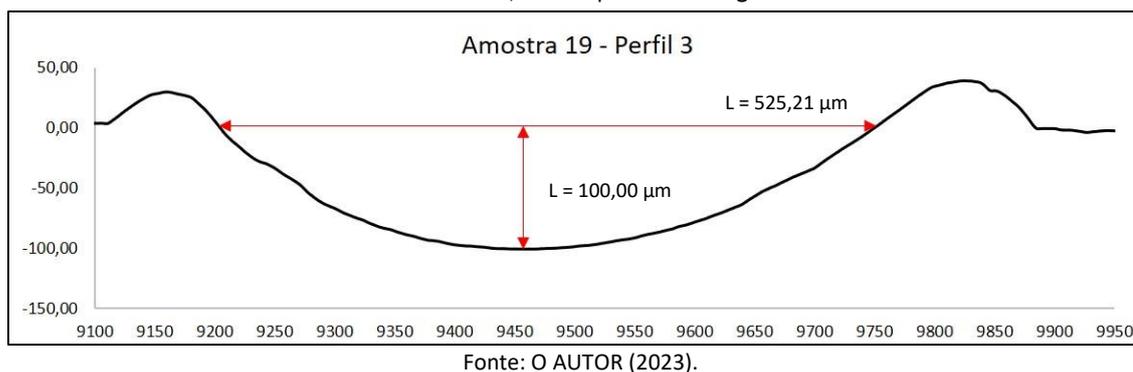
$K_t$  encontrado = 2,01. Comparar com a **Figura 70**.



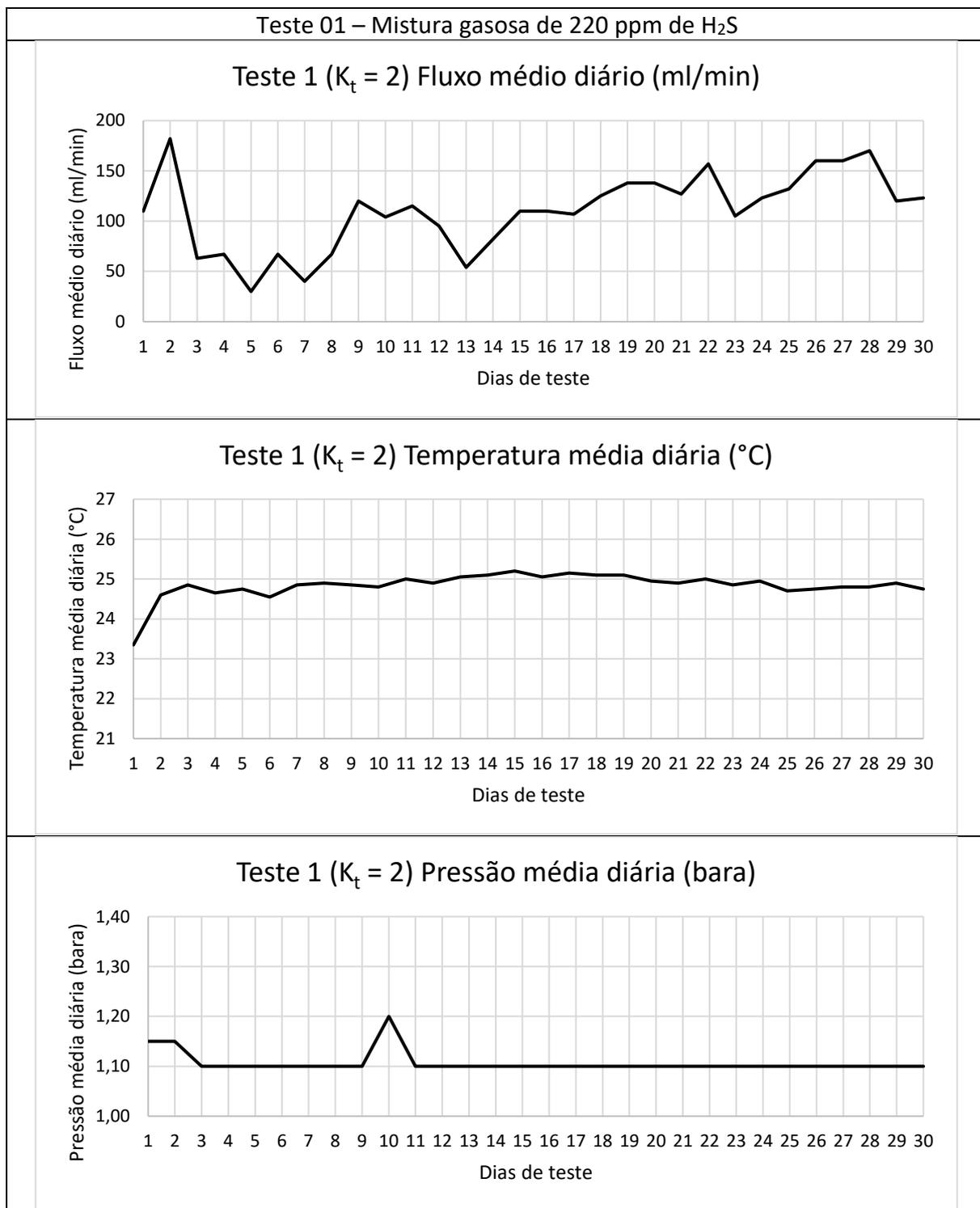
$K_t$  encontrado = 2,07. Comparar com a **Figura 73**.

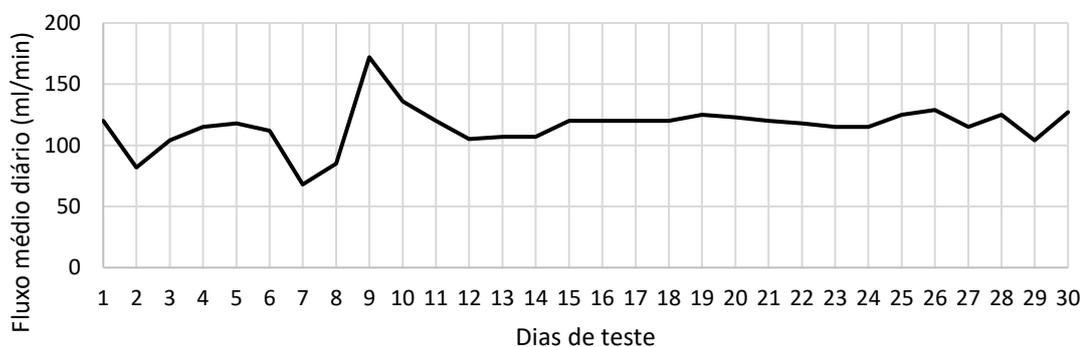
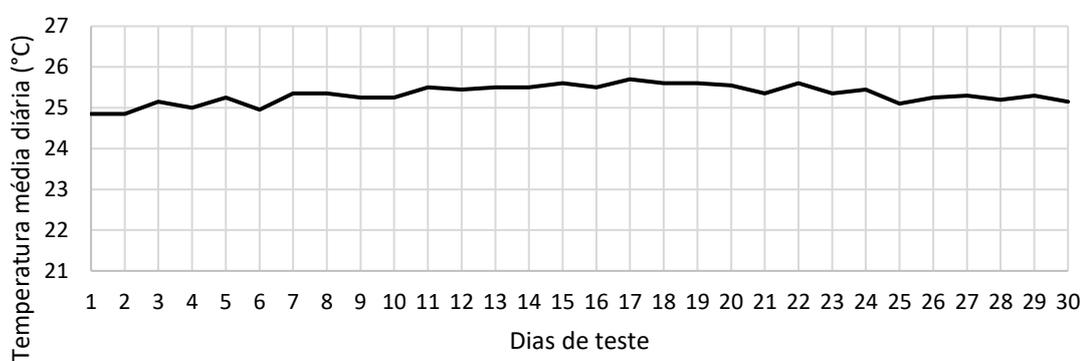
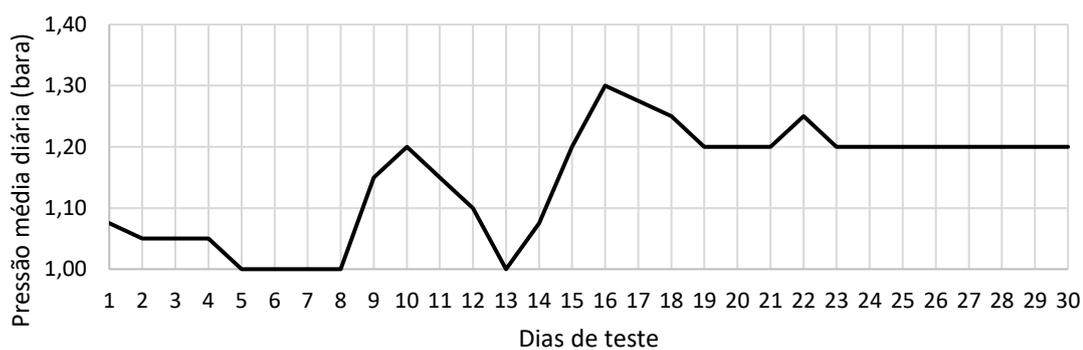


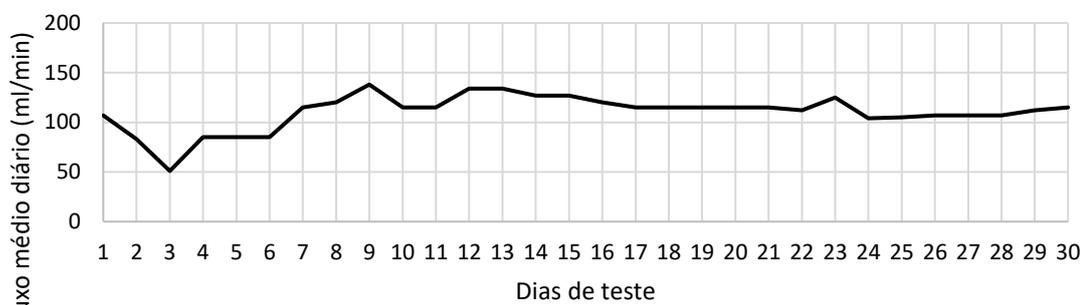
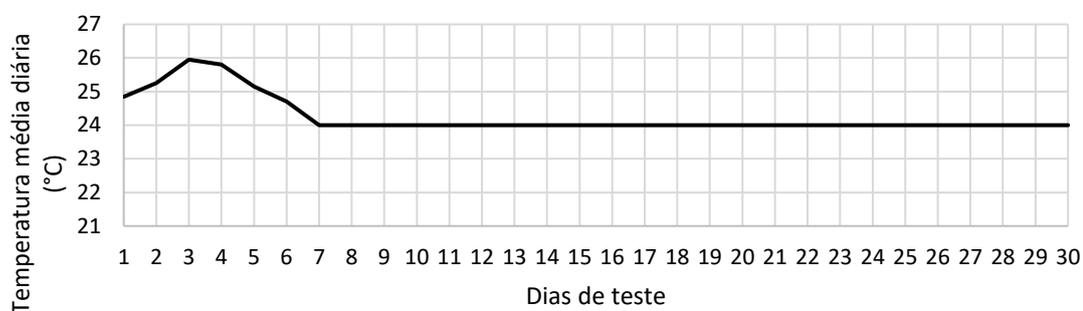
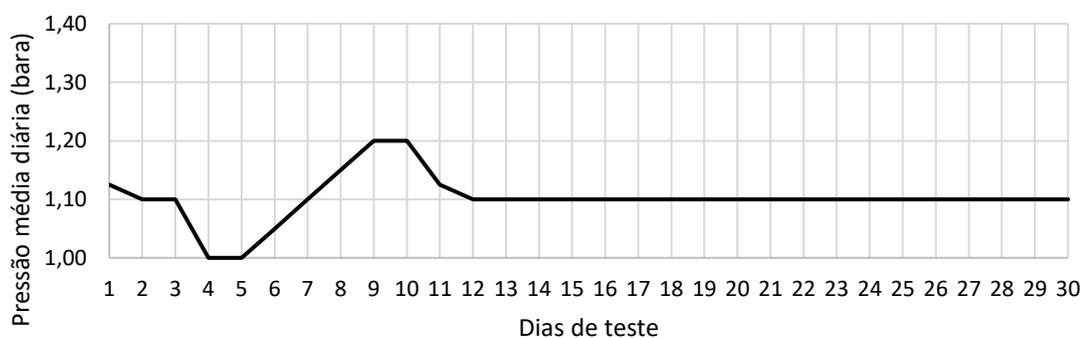
$K_t$  encontrado = 2,01. Comparar com a **Figura 76**.



## APÊNDICE E – Gráficos de Fluxo, Temperatura e Pressão

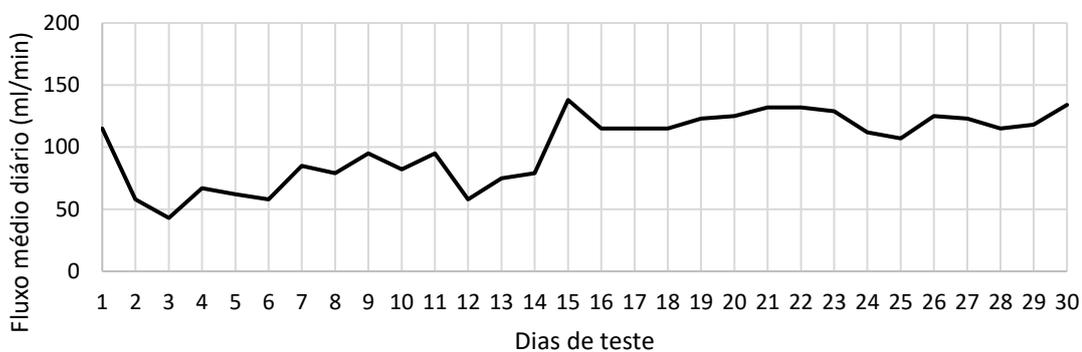


Teste 02 – Mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>STeste 02 ( $K_t = 2,0$ ) Fluxo médio diário (ml/min)Teste 02 ( $K_t = 2,0$ ) Temperatura média diária (°C)Teste 02 ( $K_t = 2,0$ ) Pressão média diária (bara)

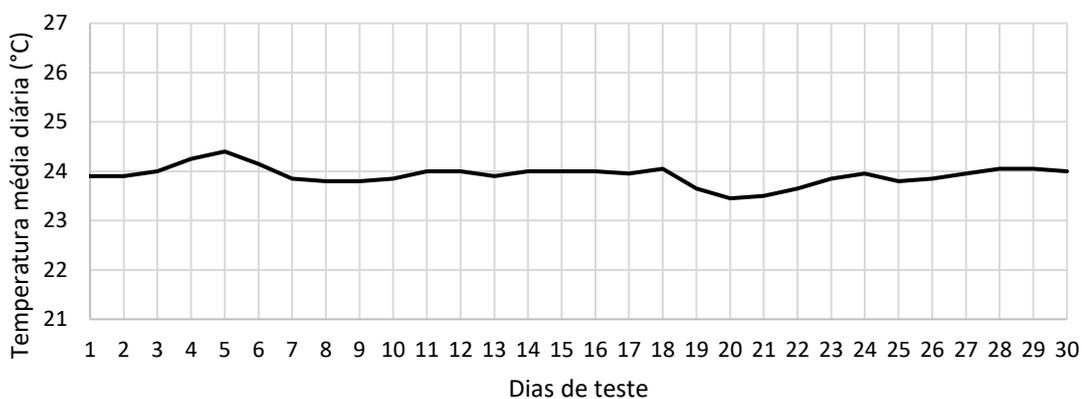
Teste 03 – Mistura gasosa de 700 ppm de H<sub>2</sub>STeste 03 ( $K_t = 2,0$ ) Fluxo médio diário (ml/min)Teste 03 ( $K_t = 2,0$ ) Temperatura média diária (°C)Teste 03 ( $K_t = 2,0$ ) Pressão média diária (bara)

Teste 04 – Mistura gasosa de 220 ppm de H<sub>2</sub>S

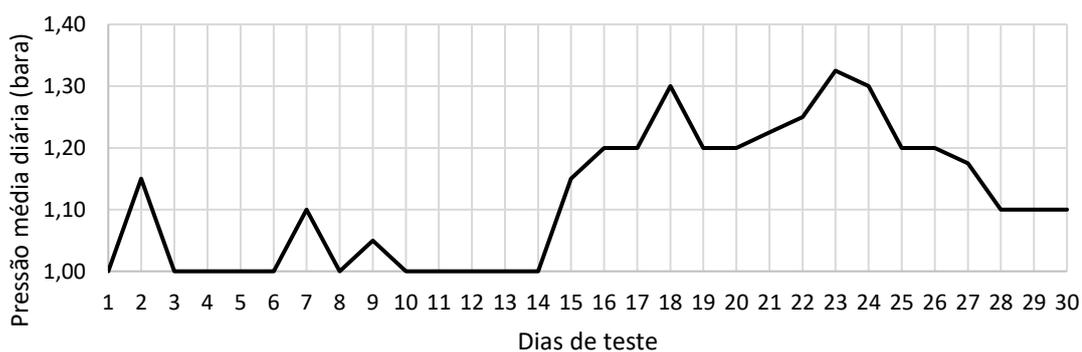
Teste 4 ( $K_t = 1,5$ ) Fluxo médio diário (ml/min)



Teste 4 ( $K_t = 1,5$ ) Temperatura média diária (°C)

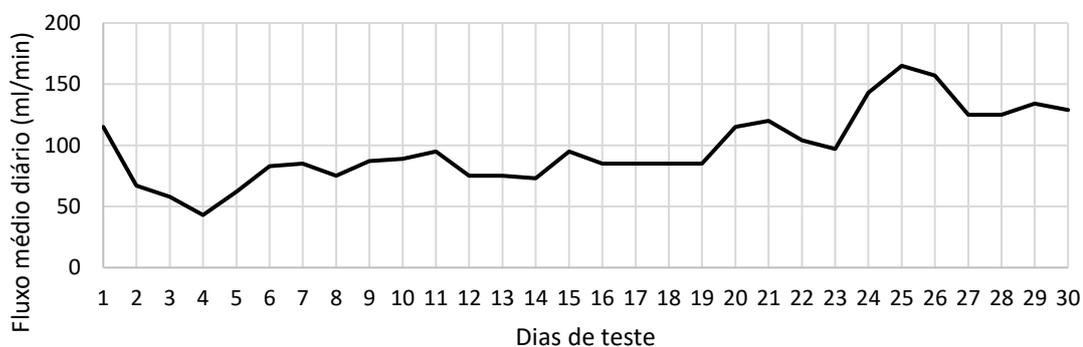


Teste 4 ( $K_t = 1,5$ ) Pressão média diária (bara)

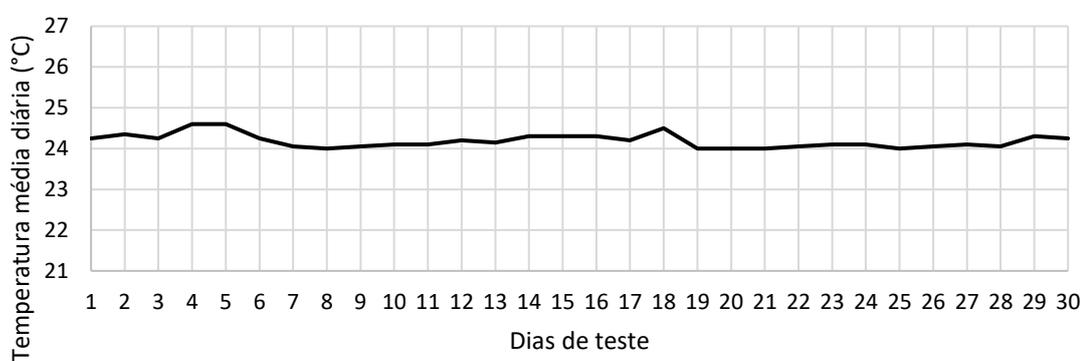


Teste 05 – Mistura gasosa de 1100 ppm de H<sub>2</sub>S

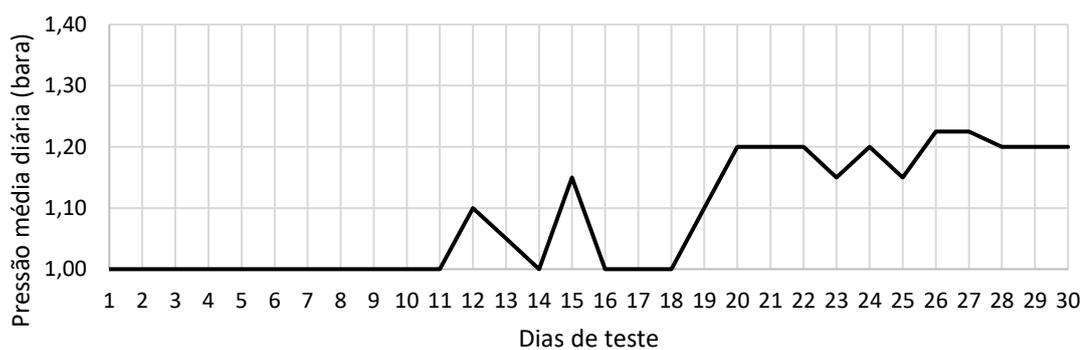
Teste 05 ( $K_t = 1,5$ ) Fluxo médio diário (ml/min)

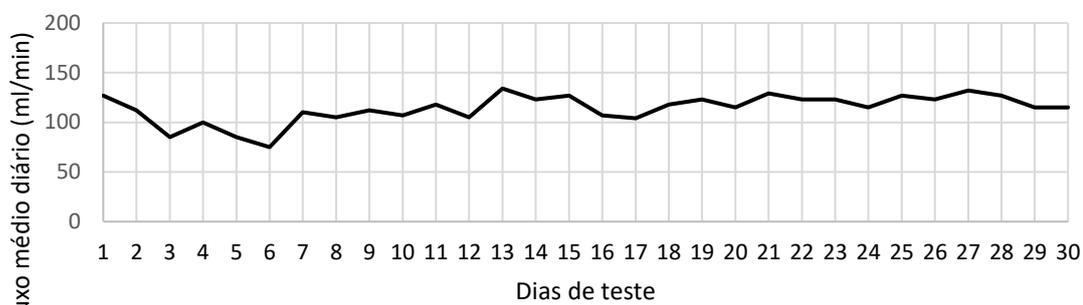
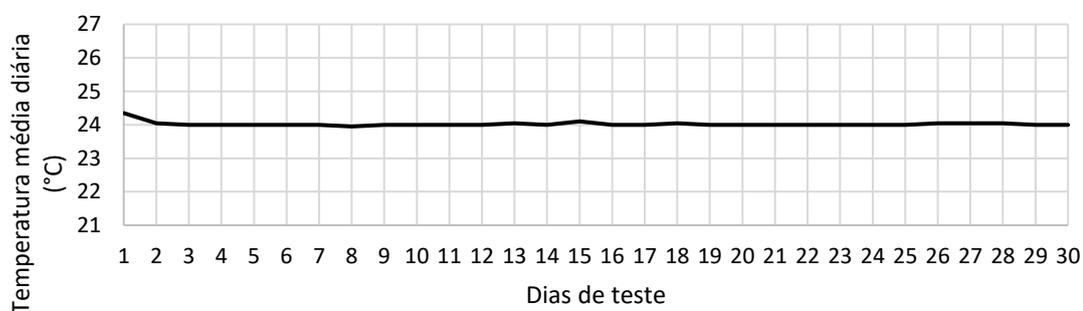


Teste 05 ( $K_t = 1,5$ ) Temperatura média diária (°C)



Teste 05 ( $K_t = 1,5$ ) Pressão média diária (bara)



Teste 06 – Mistura gasosa de 220 ppm de H<sub>2</sub>STeste 06 ( $K_t = 1,5$ ) Fluxo médio diário (ml/min)Teste 06 ( $K_t = 1,5$ ) Temperatura média diária (°C)Teste 06 ( $K_t = 1,5$ ) Pressão média diária (bara)