



**UFES – Universidade Federal do Espírito Santo**  
**CT - Centro Tecnológico**  
**PPGEM – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica**

**Rosental Alves Girelli**

**ANÁLISE COMPARATIVA DE AÇOS ARBL USADOS NA  
FABRICAÇÃO DE TUBOS FLEXÍVEIS PARA PRODUÇÃO  
DE PETRÓLEO NO MAR, EM FORMAÇÕES COM BAIXO  
TEOR DE H<sub>2</sub>S: UM ESTUDO DE FPH UTILIZANDO  
SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO**

**Dissertação de Mestrado**  
**Vitória-ES, 2006**

**ROSENTAL ALVES GIRELLI**

**ANÁLISE COMPARATIVA DE AÇOS ARBL USADOS NA  
FABRICAÇÃO DE TUBOS FLEXÍVEIS PARA PRODUÇÃO  
DE PETRÓLEO NO MAR, EM FORMAÇÕES COM BAIXO  
TEOR DE H<sub>2</sub>S: UM ESTUDO DE FPH UTILIZANDO  
SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO**

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)  
da Universidade Federal do Espírito Santo  
(UFES).

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo  
de Macêdo

Co orientador: Prof. Dr. Cherlio Scandian

VITÓRIA  
2006

*Fox, Mamãe, Pingo, Ju,  
Nê, vovó Milena, Tereza,  
Henrique, Tio Wilson, Tiago,  
Marcelão, Careca e amigos  
de Manguinhos: Dedico esse  
trabalho a vocês por serem  
as pessoas mais importantes  
da minha vida... Que Deus  
nos mantenha unidos para  
sempre. Aloha!*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que me iluminou nessa caminhada.

Ao Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo, pela orientação, estímulo, apoio, e por todas as facilidades propiciadas durante a execução do trabalho.

Ao Dr. Cherlio Scandian, pelas idéias e sugestões sempre proveitosas, discussões prolongadas e esclarecimento de dúvidas .

Aos professores do PPGEM, pela boa formação concedida, em especial ao professor Márcio Coelho, pela disponibilidade para discussões diversas e esclarecimento de dúvidas sobre a parte mecânica e concepção física dos ensaios.

Ao professor Fernando Lordello e aos técnicos Márcio, Roger e Carlos do Laboratório de Ensaio de Materiais da Engenharia Civil, pela disponibilidade da Máquina de Tração utilizada nos ensaios de baixa taxa de deformação, além do empréstimo de instrumentos e ferramentas, quando necessário.

Ao Professor Aloir e ao técnico Paulo do laboratório de metrologia, pela disponibilidade de diversos instrumentos de medição usados na conferência de medidas dos suportes e corpos-de-prova (paquímetros, micrômetros, etc.).

Às amigas Celina e Zezé, e também ao Iury, pelo empenho nas atividades organizacionais do programa (comunicação, elaboração de ofícios, encaminhamento de documentação, processos de compra de material, etc.), além da atenção e carinho pessoalmente recebidos.

A todos os amigos do PPGEM (Gregório, Deyson, Tavares, Edmilson, Alpino, Edmar, Márcio, Régis, Everaldo, Guto, Sandro, Cyntia, Rodrigo, Marcos Paulo, Luciano, Markciley, Allan, entre outros), em especial aos colegas de laboratório Alex e Fernando, pela ajuda mútua e companheirismo durante o trabalho.

Aos companheiros de RU Alexandre Mestre, Alexandre Picolli, Allan e Luciano.

À Technip Coflexip, por ter fornecido o material de teste e viabilizado alguns ensaios de tração em sua sede no Espírito Santo. Em especial aos funcionários Gregório, Rogério e ao técnico Edmilson que muito me ajudou na execução dos testes.

À Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), em especial ao Sr. Nishida e à Sra. Suely, pelo apoio prestado nas análises fractográficas através do MEV.

Ao amigo Guto da Química, pelo auxílio na preparação das soluções.

Ao técnico Carlos do laboratório de Materiais da Engenharia Mecânica e também ao monitor Alexandre, pela força dada na preparação das amostras para análise metalográfica e ensaios de dureza.

Aos meus pais Carlos e Inês, pelo apoio e incentivo que me permitiram colocar os estudos sempre em primeiro plano na minha vida.

Aos meus amigos de Manguinhos que, durante meu tempo de folga, me acompanharam na distração e lazer (surf, mergulho, pesca e jiu-jitsu), gerando momentos de paz e alegria fundamentais para meu descanso e equilíbrio nas atividades acadêmicas.

À minha namorada, Luiza, que me apoiou em todos os sentidos.

A todos que, de alguma forma, compartilharam esta fase única da minha vida, que ficará guardada comigo para sempre.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Corrosão e ciclo dos metais.....	26
<b>Figura 1.2</b> - Pilha Eletroquímica Básica.....	28
<b>Figura 1.3</b> – Pilha Galvânica entre ferro e cobre.....	30
<b>Figura 1.4</b> – Proteção catódica de duto enterrado, com anodo de sacrifício.....	30
<b>Figura 1.5</b> – Triângulo esquemático da corrosão sob tensão.....	33
<b>Figura 1.6</b> – Aspecto de fratura: (a) fratura dúctil ao ar; (b) fratura frágil por CST.	34
<b>Figura 1.7</b> – Seqüência básica de eventos para ocorrência da corrosão sob tensão..	36
<b>Figura 1.8</b> – Esquema Ilustrativo Tensão x Tempo de Ruptura em CST.....	39
<b>Figura 1.9</b> – Efeito da variação do teor de H <sub>2</sub> S sobre o trincamento por CST de um aço API N-80 temperado e revenido.....	42
<b>Figura 1.10</b> – Curva de Polarização e CST.....	45
<b>Figura 1.11</b> – Corpos-de-prova não entalhados para carregamento estático.....	47
<b>Figura 1.12</b> – Corpos-de-prova pré-trincados e metodologia para determinação do K <sub>ICST</sub> .....	48
<b>Figura 1.13</b> – Circuito Básico do Hidrogênio na FPH.....	52
<b>Figura 1.14</b> – Influência da Microestrutura na resistência à FPH em aços.....	68
<b>Figura 1.15</b> – Curvas de Evolução do H <sub>2</sub> S para diversos petróleos.....	79
<b>Figura 1.16</b> – Tubo flexível de arranjo básico.....	82
<b>Figura 1.17</b> – Aplicação básica de tubos flexíveis (risers e flowlines).	82
<b>Figura 1.18</b> – Navio transportando tubo flexível em carretel para instalação.....	83
<b>Figura 1.19</b> – Lançamento de um tubo flexível no mar .....	84

<b>Figura 1.20</b> – Vista em corte de uma estrutura típica de um tubo flexível .....	86
<b>Figura 1.21</b> – Tubo de várias camadas.....	87
<b>Figura 1.22</b> – Etapas da fabricação de um tubo flexível.....	89
<b>Figura 1.23</b> – Possíveis Agentes e Tipos de Corrosão das Camadas Metálicas que compõem os Tubos Flexíveis.....	91
<b>Figura 2.1</b> - Curvas de ensaios de tração de: (a) Material Virgem ; (b) Material sujeito a um processo prévio degenerativo;.....	95
<b>Figura 2.2</b> – Forma dos materiais recebidos (fio chato / armadura de tração).....	100
<b>Figura 2.3</b> – Regiões de cada amostra onde foram realizadas as medições de dureza.....	102
<b>Figura 2.4</b> – Dimensões do fio chato avaliadas como parâmetro de fragilização.....	106
<b>Figura 2.5</b> – Seqüência de testes para Avaliação da CST.....	107
<b>Figura 2.6</b> – Máquina de tração utilizada nos ensaios de baixa taxa de deformação.	108
<b>Figura 2.7</b> – CPs usados nos ensaios de baixa taxa de deformação.....	109
<b>Figura 2.8</b> – Célula de acrílico usada nos ensaios de baixa taxa de deformação.....	110
<b>Figura 2.9</b> – Ensaio de CST em baixa taxa de deformação.....	112
<b>Figura 2.10</b> – Medidor óptico usado na medição da redução de área dos CPs.....	112
<b>Figura 2.11</b> – CP usado em ensaio de CST por deformação constante.....	115
<b>Figura 2.12</b> – Dimensões do CP usado nos ensaios de deformação constante.....	115

<b>Figura 2.13</b> – Suporte usado nos ensaios de deformação constante.....	116
<b>Figura 2.14</b> – Esquema de aplicação de tensão nas amostras para ensaio de deformação constante.....	117
<b>Figura 2.15</b> – Célula de acrílico usada nos ensaios de deformação constante .....	118
<b>Figura 2.16</b> – Esquema de montagem de uma célula de acrílico no suporte com CP.....	119
<b>Figura 3.1</b> – Microestruturas do material F e BST obtidas em microscópio óptico..	121
<b>Figura 3.2</b> – Micrografias do material nacional apenas temperado e temperado e revenido (6min) em diferentes temperaturas .....	122
<b>Figura 3.3</b> – Micrografias do material nacional temperado e revenido (700°C) por diferentes tempos de permanência no forno.....	123
<b>Figura 3.4</b> – Microestrutura martensita revenida característica do material BCT.....	124
<b>Figura 3.5</b> – Dureza versus temperatura de permanência no forno do material nacional durante o revenimento (6min).....	125
<b>Figura 3.6</b> – Dureza obtida versus tempo de permanência no forno do material nacional durante o revenimento (à 700°C).....	126
<b>Figura 3.7</b> – Amostras não expostas do material F .....	131
<b>Figura 3.8</b> - Amostras do material F expostas ao meio de teste.....	131
<b>Figura 3.9</b> – Amostra não exposta do material BST.....	132
<b>Figura 3.10</b> – Amostra do material BST exposta ao meio de teste.....	132
<b>Figura 3.11</b> – Amostra não exposta do material BCT.....	133

<b>Figura 3.12</b> – Amostra do material BCT exposta ao meio de teste.....	133
<b>Figura 3.13</b> – Amostras dos 3 materiais após exposição ao meio de teste.....	134
<b>Figura 3.14</b> - Redução visual de área das amostras do material F.....	135
<b>Figura 3.15</b> - Redução visual de área das amostras do material BST.....	136
<b>Figura 3.16</b> - Redução visual de área das amostras do material BCT.....	136
<b>Figura 3.17</b> – Ilustração comparativa dos comportamentos observados dos três materiais nos ensaios de baixa taxa de deformação.....	139
<b>Figura 3.18</b> – Pronunciamento do Efeito de Portevin-Le Châtelier.....	140
<b>Figura 3.19</b> – Energias e dano médio sofrido pelos materiais.....	141
<b>Figura 3.20</b> – Superfície de fratura dúctil do material F ensaiado ao ar.....	145
<b>Figura 3.21</b> – Superfície de fratura do material F ensaiado no meio de teste.....	146
<b>Figura 3.22</b> – Estrutura alveolar da região central da superfície de fratura do material F tracionado no meio de teste.....	146
<b>Figura 3.23</b> – Aspecto de fratura do tipo “taça e cone” do material BCT ensaiado ao ar.....	147
<b>Figura 3.24</b> – Microcavidades características de uma fratura dúctil na superfície do material BCT ensaiado ao ar .....	147
<b>Figura 3.25</b> – Aspecto da superfície de fratura do material BCT ensaiado na solução de tiosulfato de sódio.....	148
<b>Figura 3.26</b> – Estrutura alveolar da superfície de fratura do material BCT ensaiado na solução de tiosulfato de sódio.....	148
<b>Figura 3.27</b> – Aspecto da superfície de fratura do material BST ensaiado ao ar .....	149

<b>Figura 3.28</b> – Aspecto alveolar da superfície de fratura do material BST ensaiado ao ar.....	149
<b>Figura 3.29</b> – Aspecto frágil da superfície de fratura do material BST ensaiado na solução de teste .....	150
<b>Figura 3.30</b> – Aspecto frágil da superfície de fratura do material BST ensaiado na solução de teste.....	150
<b>Figura 3.31</b> – Energias médias dos materiais expostos ao meio (2, 4, 8, e 16 dias) e Intactos com as respectivas incertezas.....	156
<b>Figura 3.32</b> – Comportamento dos materiais em termos da energia média medida antes e após contato com a solução de Tiosulfato.....	156
<b>Figura 3.33</b> – Danos percentuais médios dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio.....	157
<b>Figura 3.34</b> – Comportamento dos danos percentuais médios dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio.....	157
<b>Figura 3.35</b> – Ductilidade dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.....	158
<b>Figura 3.36</b> – Comportamento da ductilidade dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.....	159
<b>Figura 3.37</b> – Tensões máximas dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.....	160
<b>Figura 3.38</b> – Tensões de escoamento dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.....	160

<b>Figura 3.39</b> – Superfície de fratura do material BCT ensaiado ao ar.....	163
<b>Figura 3.40</b> – Superfície de fratura do material BCT ensaiado em tração após contato com o meio de teste, sob tensão, por 16 dias .....	163
<b>Figura 3.41</b> – Superfície de fratura dúctil do material F ensaiado ao ar .....	164
<b>Figura 3.42</b> – Superfície de fratura frágil de uma das amostras do material F que rompeu no suporte após aproximadamente 16 dias de imersão.....	165
<b>Figura 3.43</b> – Amostra do material F (mesma da figura 3.42) que rompeu no suporte após 16 dias de imersão sob tensão.....	165
<b>Figura 3.44</b> – Amostra do material F que rompeu de maneira frágil no suporte do 15° para o 16° dia de imersão.....	166
<b>Figura 3.45</b> – Amostra do material F que resistiu a 16 dias de imersão sob tensão no meio sendo levado à fratura em ensaio posterior de tração ao ar....	167
<b>Figura 3.46</b> – Superfície de fratura de uma amostra do material BST ensaiada ao ar.....	168
<b>Figura 3.47</b> – Superfície de fratura de uma amostra do material BST rompida no suporte após 2 dias de contato, sob tensão, com a solução de teste.....	169

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> – Trecho da tabela de potenciais de eletrodo padrão [GENTIL V.].....	29
<b>Tabela 1.2</b> – Dados para Construção das curvas de Evolução de H <sub>2</sub> S ilustradas na Figura 1.15.....	79
<b>Tabela 1.3</b> – Efeitos causados pelo H <sub>2</sub> S ao homem.....	81
<b>Tabela 1.4</b> – Etapas de fabricação de um tubo flexível.....	88
<b>Tabela 3.1</b> – Propriedades mecânicas dos materiais fornecidos.....	128
<b>Tabela 3.2</b> – Propriedades. Mecânicas dos Materiais nos Ensaios de Susceptibilidade.....	129
<b>Tabela 3.3</b> – Ductilidade das Amostras nos Ensaios de Susceptibilidade.....	137
<b>Tabela 3.4</b> – Valores Médios de Ductilidade das Amostras nos Ensaios de Susceptibilidade.....	137
<b>Tabela 3.5</b> – Resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação para o Material F.....	140
<b>Tabela 3.6</b> – Resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação para o Material BST.....	140
<b>Tabela 3.7</b> – Resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação para o Material BCT.....	141
<b>Tabela 3.8</b> – Coeficientes de resistência dos materiais ensaiados.....	145
<b>Tabela 3.9</b> – Coeficientes de encruamento dos materiais ensaiados.....	145

<b>Tabela 3.10</b> – Energias médias absorvidas pelos materiais até a fratura, após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.....	155
<b>Tabela 3.11</b> – Danos percentuais médios sofridos pelos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.....	155
<b>Tabela 3.12</b> – Ductilidade dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.....	158
<b>Tabela 3.13</b> – Propriedades mecânicas dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.....	159

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>19</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>20</b>
<b>1           CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1        PREÂMBULO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.2        CORROSÃO (CONCEITOS BÁSICOS).....</b>	<b>25</b>
1.2.1      DEFINIÇÃO.....	25
1.2.2      POTENCIAL DE ELETRODO E PILHAS ELETROQUÍMICAS..	27
1.2.3      FORMAS DE CORROSÃO.....	31
1.2.4      FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO CORROSIVO..	31
<b>1.3        CORROSÃO SOB TENSÃO.....</b>	<b>33</b>
1.3.1      DEFINIÇÃO.....	33
1.3.2      CARACTERÍSTICAS BÁSICAS.....	34
1.3.3      MECANISMOS E MODELOS PROPOSTOS.....	35
1.3.4      PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CST.....	38
1.3.4.1    Parâmetros Operacionais e Relacionados ao Material.....	38
1.3.4.1.1 <i>Nível de Tensões.....</i>	<i>38</i>
1.3.4.1.2 <i>Parâmetros Metalúrgicos.....</i>	<i>40</i>
1.3.4.2    Parâmetros do Meio.....	41
1.3.4.2.1 <i>Natureza do Meio.....</i>	<i>41</i>

1.3.4.2.2	<i>Concentração dos Agentes no Meio</i> .....	42
1.3.4.2.3	<i>Temperatura</i> .....	43
1.3.4.2.4	<i>Pressão</i> .....	43
1.3.4.3	Parâmetros Eletroquímicos .....	44
1.3.4.4	Considerações Finais.....	44
1.3.5	ENSAIOS E MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA CST.....	45
<b>1.4</b>	<b>FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO</b> .....	<b>49</b>
1.4.1	INTRODUÇÃO.....	49
1.4.2	MECANISMOS DE FPH.....	51
1.4.2.1	Circuito Básico e Principais Fontes de Hidrogênio.....	51
1.4.2.2	Revisão Bibliográfica dos Principais Mecanismos e Modelos.....	53
1.4.3	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A FPH.....	64
1.4.3.1	Meio Corrosivo.....	65
1.4.3.2	Material.....	66
1.4.3.3	Considerações Eletroquímicas.....	71
1.4.4	ENSAIOS E MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA FPH.....	72
<b>1.5</b>	<b>CORROSÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO</b> .....	<b>74</b>
1.5.1	INTRODUÇÃO.....	74
1.5.2	CORROSIVIDADE DO PETRÓLEO.....	74
<b>1.6</b>	<b>TUBOS FLEXÍVEIS</b> .....	<b>81</b>
1.6.1	DEFINIÇÃO E APLICAÇÃO BÁSICA.....	81
1.6.2	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS.....	83
1.6.3	ESTRUTURA BÁSICA DE UM TUBO FLEXÍVEL.....	85

1.6.4	ETAPAS DE FABRICAÇÃO DE UM TUBO FLEXÍVEL.....	88
1.6.5	CORROSÃO EM TUBOS FLEXÍVEIS.....	90
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>93</b>
2.1	INTRODUÇÃO.....	93
2.2	ESCOLHA DO MEIO DE TESTE.....	97
2.3	ESPECIFICAÇÃO DOS MATERIAIS.....	99
2.4	ENSAIOS METALOGRÁFICOS.....	101
2.5	ENSAIOS DE DUREZA.....	101
2.6	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	102
2.7	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	103
2.8	ENSAIOS DE SUSCEPTIBILIDADE À FPH.....	105
2.9	ENSAIOS DE CST COM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO	107
2.10	ENSAIOS DE CST POR DEFORMAÇÃO CONSTANTE.....	114
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>121</b>
3.1	ENSAIOS METALOGRÁFICOS.....	121
3.2	ENSAIOS DE DUREZA.....	125
3.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	127
3.4	ENSAIOS DE SUSCEPTIBILIDADE À FPH.....	128
3.5	ENSAIOS DE CST COM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO	138
3.6	ENSAIOS DE CST POR DEFORMAÇÃO CONSTANTE.....	152
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>171</b>

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>175</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>182</b>

## RESUMO

Este documento apresenta uma análise experimental que visa investigar o comportamento em corrosão sob tensão (CST) e fragilização por hidrogênio (FPH) de um aço nacional de alta resistência e baixa liga (ARBL), em meio contendo  $H_2S$ . Pretende-se iniciar um processo de qualificação do material em questão, que já é usado na fabricação de tubos flexíveis para produção de petróleo no mar, porém em situações onde não há presença de  $H_2S$ , para atuar também em casos onde existe baixo teor desse gás. Para tal, é proposto um tratamento térmico para melhoria de suas propriedades no meio em questão. A base de comparação para os resultados experimentais foi um outro material, francês, já qualificado e empregado em tubos flexíveis para produção de petróleo ácido (contendo  $H_2S$ ). Foram ensaiados e comparados, portanto, três materiais: o nacional original (sem tratamento térmico, já usado em tubos flexíveis para extração de óleo doce, ou seja, na ausência de  $H_2S$ ), esse mesmo material tratado termicamente para melhoria das propriedades em CST e FPH e possível utilização em meios com baixo teor do gás e o francês (já qualificado e empregado em tubos flexíveis para extração de óleo em formações onde há presença de gás sulfídrico). Os ensaios experimentais basearam-se nas técnicas da Baixa Taxa de Deformação e Deformação Constante dos materiais e o meio de teste foi uma solução aquosa de Cloreto de Sódio ( $NaCl$ ) com micro adições de tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ ), indicada para simulação de meios corrosivos com reduzida concentração de  $H_2S$ . Foram avaliados parâmetros de dano (energia), medidas de fragilização (ductilidade), propriedades mecânicas de tração e características relativas à fratura das amostras na análise comparativa dos materiais.

## SUMMARY

This document is an experimental study of the Stress Corrosion Cracking (SCC) and Hydrogen Embrittlement (HE) behavior of a Brazilian high-strength low-alloy steel, in media with low content of H<sub>2</sub>S. It is intended to begin a qualification process of the material, which is already used in flexible pipes for petroleum production operations at the sea in situations where there is no H<sub>2</sub>S presence, to also act in cases where low concentration of this gas exists. A heat treatment is proposed for the resistance improvement of the material in these environments. The base for experimental results comparison was another material, a French one, which is already qualified and used in flexible pipes for sour oil (with H<sub>2</sub>S) production. Hence, three materials were tested: the original Brazilian one, without heat treatment (it is used in flexible pipes, in situations without H<sub>2</sub>S), the same material with the heat treatment suggested for the property improvement and possible use in low H<sub>2</sub>S environments and the French one (qualified material used in flexible pipes for oil production operations, in situations where the presence of H<sub>2</sub>S is a reality). The SCC Slow Strain Rate and Constant Strain techniques were used as the experimental tests and the media was an aqueous solution of NaCl with micro additions of sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indicated to simulate corrosive environments with low concentration of H<sub>2</sub>S. Damage parameters (energy), embrittlement measurements, tensile properties and also fracture features of the specimens were evaluated at the comparative analysis of the materials.

# CAPÍTULO 1

## Introdução

### 1.1 - Preâmbulo

Sabe-se que a interação entre determinado material constituinte de uma estrutura ou equipamento e o meio em que o mesmo está exposto muitas vezes se traduz em sua degradação, o que pode gerar além de perdas econômicas diretas e indiretas, como exemplifica bem GENTIL, risco à integridade humana e ambiental dependendo da situação e forma com que ocorra. Essa degradação, conhecida por corrosão, está presente nos mais diversos segmentos da sociedade e tem sido ao longo dos anos objeto de diversos estudos e pesquisas, principalmente no setor industrial onde se observam condições de deterioração extremamente agressivas e as cifras envolvidas são bastante elevadas. A indústria do petróleo, palco de atuação dos componentes neste trabalho analisados, não foge a essa menção, oferecendo condições severas em praticamente todas as etapas de seu processo (perfuração, produção, armazenamento, refino e transporte). Inúmeras falhas mecânicas, cujas causas básicas estão vinculadas à corrosão, têm sido registradas ao longo da história no setor petrolífero. Embora muitas das quais não tenham importância considerável, outras, entretanto e infelizmente, acabam por gerar, além de grande dispêndio financeiro para as companhias (custos diretos e indiretos), danos irreparáveis ao meio ambiente (como é o caso, por exemplo, das catástrofes envolvendo derramamento de óleo no mar) e ainda perdas humanas que jamais serão pagas. McHENRY et al. ilustram um caso complexo de falha mecânica por corrosão envolvendo vítimas fatais (fratura frágil de um vaso de pressão

por H<sub>2</sub>S em unidade de refino). GONÇALVES et al. investigam em seu trabalho as causas da fratura por corrosão de uma válvula, que resultou em incêndio numa unidade petroquímica situada em Fortaleza, Brasil.

O estudo do comportamento de determinados materiais em meios específicos é, pois, de suma importância, por permitir uma especificação mais precisa dos mesmos, evitando o sub-dimensionamento de componentes (que leva à falha e, com ela, aos inconvenientes anteriormente citados) e o super-dimensionamento, com custo adicional desnecessário à execução dos projetos.

Tem-se observado o uso intenso de aços do tipo alta resistência e baixa liga (ARBL) na indústria do petróleo em vistas às excelentes propriedades mecânicas desses materiais para suportar altas tensões. Em contrapartida, falhas prematuras devido à ação do meio também têm sido observadas numa espécie de deterioração conhecida por corrosão sob tensão (CST). O principal agente agressor nesse cenário é o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) que dentre outros mecanismos de dano, provoca o fenômeno de fragilização por hidrogênio induzida no material, promovendo a sua falha em níveis de tensão bastante inferiores àqueles que o material é capaz de suportar em condições normais.

O presente trabalho destina-se ao estudo do comportamento em corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio de um aço ARBL nacional, na presença de baixos teores de H<sub>2</sub>S. O aço em questão já é empregado no setor petrolífero, na composição de uma das camadas que compõe os tubos flexíveis para produção de petróleo no mar (risers e flowlines). Seu uso, porém, restringe-se a situações onde o gás corrosivo não se encontra presente (em virtude da sua grande susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, oriunda

de diversos fatores como sua microestrutura, propriedades mecânicas, etc.). Quando um tubo flexível é requisitado para operar em campo onde há presença de  $H_2S$ , mesmo que em baixos teores, outro aço é empregado na sua confecção e fabricação. Trata-se de um aço especial importado da França, tratado termicamente, já qualificado, com microestrutura e propriedades tais que suporta as tensões de projeto sem fragilizar-se na presença do gás. É obviamente um material mais caro que o nacional. A proposta básica do presente trabalho é buscar, por meio de tratamento térmico, uma microestrutura no aço nacional que resista bem ao  $H_2S$  e à fragilização por hidrogênio, habilitando-o para operar em situações onde baixos teores deste gás estejam presentes. Trata-se, pois, de uma espécie de qualificação do material nacional. Ora, se o tubo flexível é fabricado no Brasil, um material qualificado, também aqui produzido, certamente agrega um menor custo para a empresa que o fabrica que outro vindo de outro país como, no caso específico deste trabalho, vindo da França. Nosso país produz aço de excelente qualidade e os investimentos para tratamento térmico do material, se necessários, não necessariamente implicam na elevação do custo do produto a níveis superiores ao do material francês, afinal, o tratamento térmico proposto neste trabalho é similar ao que o material importado é submetido em seu país. Além disso, a empresa que fabrica o material nacional também poderá obter vantagens caso consiga aprimorar o desempenho do seu aço em meios contendo  $H_2S$ . Não apenas sua linha de produtos poderá crescer, mas também seu mercado ser ampliado, uma vez que a indústria do petróleo encontra-se no momento em pleno crescimento no Brasil e com ela cresce também a demanda por materiais cada vez mais resistentes a ambientes agressivos e condições severas de temperatura e pressão. Na verdade, um estudo de viabilidade é bastante complexo e envolve inúmeras variáveis (investimentos, logística, custo de transporte, etc.), não sendo de forma alguma pretendido nesse trabalho. Ainda, de maneira

alguma se almeja com os resultados obtidos, chegar a quaisquer conclusões sólidas sobre a aplicabilidade prática do material aqui estudado. Esses aspectos foram mencionados apenas para se destacar a importância do presente trabalho não apenas no que diz respeito ao caráter técnico-científico, mas também à possibilidade de obtenção de resultados úteis às empresas envolvidas (à empresa que fabrica e já fornece o aço nacional sem tratamento e também à empresa fabricante dos tubos flexíveis). Este documento reúne apenas análises técnicas (comparativas) dos materiais em termos do comportamento em corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio dos mesmos, com base em observação experimental. Pode ser considerado como o início de um processo de qualificação que, para qualquer resultado conclusivo e aplicável (sucesso ou fracasso real do material), dependerá da sua continuidade através de outras análises e observações (trabalhos futuros).

O trabalho dividiu-se basicamente em duas etapas, sendo a primeira destinada à busca dos parâmetros adequados de tratamento térmico para o aço nacional e a segunda aos ensaios de corrosão sob tensão propriamente ditos. Na segunda etapa, foram ensaiados três materiais: o nacional sem tratamento térmico (mat BST), esse mesmo material, após tratado termicamente (mat BCT) e o material francês (mat F). Pretendeu-se verificar a eficiência do tratamento térmico empregado e comparar o material nacional tratado com o material francês, no que diz respeito ao comportamento e resistência à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio na presença de gás sulfídrico. Foram usadas as técnicas de Baixa Taxa de Deformação e Deformação Constante dos materiais e o meio de teste foi uma solução de NaCl com ácido acético e pequenas adições de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), proposta por TSUJIKAWA e colaboradores para simular baixos teores de  $\text{H}_2\text{S}$  (solução alternativa às soluções NACE, bastante agressivas) e cuja eficiência tem sido

comprovada em diversos trabalhos, como os de LOWE e PONCIANO, MORAES et al. e também de ZUCCHI et al. O estudo comparativo dos materiais baseou-se na observação de parâmetros de dano obtidos através da comparação das energias absorvidas até a ruptura em ensaios de tração ao ar e após determinado tempo submetidos à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio no meio de teste. Medições de alongamento percentual e redução de área foram feitas para quantificação da fragilização sofrida pelos aços no meio. Análises fractográficas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram também realizadas.

## **1.2 – Corrosão (Conceitos Básicos)**

### **1.2.1- Definição**

*Corrosão* consiste na deterioração de materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos. Este é o conceito tradicional usado para definir o fenômeno da corrosão. Uma outra forma de entender o fenômeno é aquela através de análise do ponto de vista energético. Como tudo na natureza tende a buscar uma posição de estabilidade e equilíbrio, que pode ser traduzida em termos de energia como um estado ou nível de baixa energia, a corrosão pode ser entendida como a procura de determinado material pela sua estabilidade em determinado meio, ou seja, a procura desse material pelo nível de menor energia no meio ou solução em que se encontra. Desta forma o que se tem é nada mais que o processo inverso à Metalurgia. Enquanto na metalurgia um determinado metal é retirado de seu estado de estabilidade na natureza (baixo nível energético) através do fornecimento de energia para tal (elevando, pois, o seu nível energético), na corrosão o que ocorre é exatamente o oposto (o metal

tende a sair do estado de maior energia para o de menor). Uma evidência clara desta afirmação é a análise do que popularmente se conhece por ferrugem. Sabe-se que o óxido de ferro (minério) mais comumente encontrado na natureza é a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A ferrugem, produto de corrosão marrom – alaranjado, nada mais é que a hematita hidratada,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ou seja, o metal tendendo a retornar ao seu estado de estabilidade natural.

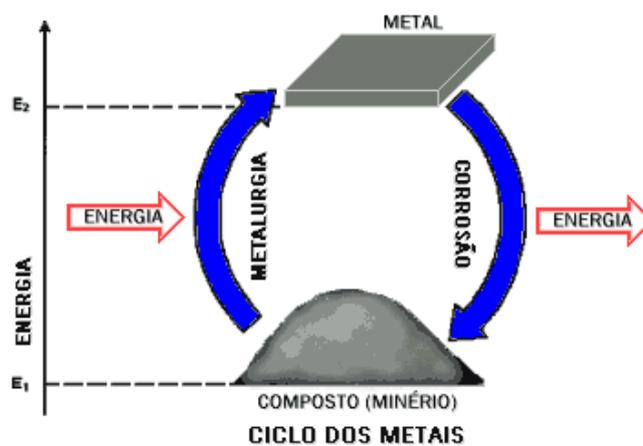
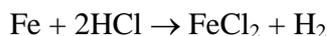


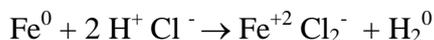
Figura 1.1 – Corrosão e ciclo dos metais.

Fonte: ABRACO ([www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br)).

Os processos de corrosão são geralmente regidos por reações químicas heterogêneas e/ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o material e o meio corrosivo. Essas reações são do tipo oxi-redução e traduzem-se na liberação ou recebimento de elétrons. Desta forma pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação de metais, onde o metal age como agente redutor cedendo elétrons que são recebidos por outra substância presente no meio corrosivo, denominada agente oxidante. Vejamos como exemplo, a reação do ferro com ácido clorídrico, formando cloreto de ferro e despreendendo hidrogênio molecular:



Em termos dos números de oxidação (NOX) dos elementos:



$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e \Rightarrow$  Fe perdeu elétrons (NOX aumentou)  $\Rightarrow$  Fe sofreu oxidação (corrosão)  $\Rightarrow$  Fe é o agente redutor;

$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2^0 \Rightarrow$  H ganhou elétrons (NOX reduziu)  $\Rightarrow$  H sofreu redução  $\Rightarrow$  H é o agente oxidante;

A equação iônica geral de oxidação dos metais é, portanto:  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{+n} + ne$ ;

### 1.2.2- Potencial de Eletrodo e Pilhas Eletroquímicas

O mecanismo de transferência de elétrons que rege os processos corrosivos permite o entendimento das chamadas pilhas eletroquímicas ou pares galvânicos que se formam quando dois materiais diferentes estão em contato numa mesma solução condutora, denominada eletrólito. Para uma solução que é sabida atacar os materiais, é de esperar que ambos se deteriore, mesmo em contato, quando imergidos na mesma. Mas não é isso que ocorre. Nas pilhas, apenas um material corrói, estando o outro livre da deterioração. Mas por que isso ocorre?

Cada material na natureza possui, para um determinado meio e em determinadas condições de temperatura e pressão, um potencial eletroquímico, denominado potencial de eletrodo. Materiais diferentes possuem, pois, potenciais de eletrodo diferentes. Essa diferença de potencial (ddp) entre os materiais faz com que apareça uma corrente elétrica

entre eles (transferência de elétrons), quando colocados em contato numa solução condutora de íons. Os elétrons fluem do material de menor potencial (potencial IUPAC de redução) para o de maior, sendo o sentido convencional da corrente elétrica o oposto a este. O material que perde elétrons, chamado anodo, é quem corrói. O que recebe elétrons, catodo, por sua vez mantém-se preservado. Como o anodo deve permanecer eletricamente neutro, ao perder elétrons, lança na solução íons positivos, caracterizando a perda de massa ou deterioração do material. Da mesma forma o catodo, ao receber elétrons, deve liberá-los na solução. Esses elétrons liberados irão combinar-se com os íons liberados pelo anodo ou outros íons quaisquer presentes na solução, sendo consumidos e fechando o circuito. As reações que ocorrem junto ao anodo (oxidação) são chamadas reações anódicas e as que ocorrem junto ao catodo (redução), reações catódicas.

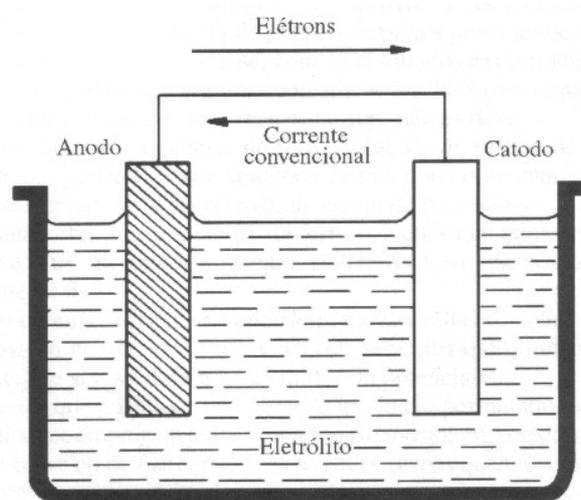


Figura 1.2 – Pilha Eletroquímica Básica.

Fonte: GENTIL .

Existem diversas tabelas com os potenciais de eletrodos dos metais, em diferentes meios e condições específicas. Os potenciais são medidos com relação a um eletrodo de referência e as tabelas fornecem uma idéia da nobreza dos materiais, ou seja, quem funciona como anodo e quem funciona como catodo na composição do par galvânico. Aspectos relativos à cinética das reações, velocidade de corrosão e passivação não podem ser previstos nessas tabelas, existindo para tal outras ferramentas disponíveis (Lei de Faraday, Curvas de Polarização, etc.).

Tabela 1.1 – Trecho da tabela de potenciais de eletrodo padrão (eletrodo padrão de hidrogênio como referência,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ , meia pilha ou eletrodo constituído de um metal em contato com a solução 1M de seus íons).

<b>Reação do Eletrodo</b> <b>(Solução Aquosa Ácida)</b>	<b>Potencial de Redução <math>E^0</math> (V)</b> <b>(Potencial de Equilíbrio ou Reversível)</b>
$\text{Zn}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Fe}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cu}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337

Fonte: GENTIL.

Observando a tabela acima, nota-se a nobreza ou tendência catiônica crescendo de cima para baixo. Desta forma, num par galvânico Fe / Cu, quem corrói é o ferro (figura 1.3), ao passo que num par Fe / Zn, é o zinco que se deteriora. O entendimento do mecanismo de funcionamento das pilhas eletroquímicas e bom uso das tabelas de potenciais permitem a elaboração de um método de proteção contra a corrosão denominado proteção catódica.

Neste método, busca-se a entrada de elétrons no material a proteger com a indução de um anodo de sacrifício (quando um material menos nobre é colocado em contato com o material a proteger, funcionando este como catodo e aquele como anodo) ou com a injeção de corrente impressa. Ora, se a corrosão (oxidação) de um material ocorre quando o mesmo perde elétrons, ao receber elétrons ele estará protegido. A figura 1.4 ilustra a proteção catódica de um duto enterrado, utilizando anodo de sacrifício.

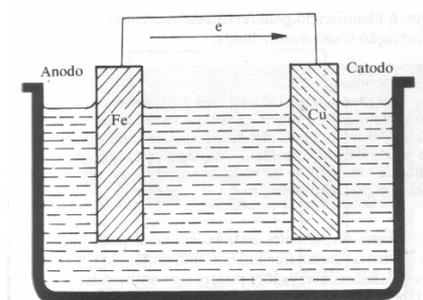


Figura 1.3 – Pilha Galvânica entre ferro e cobre.

Fonte: GENTIL.

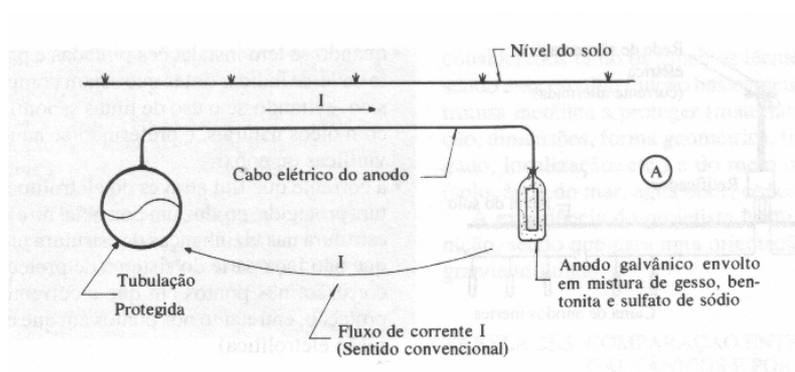


Figura 1.4 – Proteção catódica de duto enterrado, com anodo de sacrifício.

Fonte: GENTIL.

### 1.2.3- Formas de Corrosão

A corrosão pode ocorrer segundo diferentes formas e o conhecimento das mesmas é de suma importância no estudo dos processos corrosivos. Os tipos de corrosão apresentam-se considerando a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas ou mecanismos envolvidos. Assim, a corrosão pode ser classificada segundo:

- a morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pites, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento por hidrogênio;
- os mecanismos ou causas – por aeração diferencial, eletrolítica, associada a solicitações mecânicas (cst), seletiva e fragilização por hidrogênio;
- os fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, corrosão erosão;
- o meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, microbiológica, pela água do mar, por sais fundidos, cinzas, etc.;
- a localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc.;

GENTIL diferencia em seu livro esses tipos de corrosão, ilustrando cada um deles.

### 1.2.4 – Fatores que influenciam o processo corrosivo

Ao se analisar um processo corrosivo, deve-se sempre considerar o maior número possível de variáveis envolvidas, afinal pequenos detalhes podem significar grandes erros, induzindo à seleção desapropriada do material, escolha do método de proteção inadequado

ou mesmo projeto deficiente de uma instalação. É grande o número de variáveis que podem influenciar um processo corrosivo e é exatamente a interação entre estas variáveis que determina o mecanismo de corrosão envolvido e grau de complexidade para seu entendimento. Deve-se conhecer com propriedade as variáveis dependentes do material utilizado, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois delas surgem as formas de corrosão mais comumente conhecidas (uniforme, alveolar, por pites, filiforme, intergranular, transgranular, etc.). São elas:

- Variáveis do material – composição química, presença de impurezas, microestrutura (tratamentos térmicos), processo de obtenção (deformação / encruamento), estado de superfície, forma, união de materiais (solda, rebite, etc.), contato com outros materiais (corrosão galvânica);
- Variáveis do meio corrosivo – composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- Condições operacionais – solicitações mecânicas, movimento relativo entre material e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente;

## 1.3 – Corrosão sob Tensão

### 1.3.1 – Definição

Corrosão sob Tensão (CST) pode ser entendida como um processo de deterioração de um material, pela ação simultânea de um meio agressivo e de tensões de tração, residuais ou induzidas por esforços externos. Tem-se pois a ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo provocando a fratura por trincamento do material em um tempo mais curto que aquele obtido somando-se as ações isoladas da tensão e da corrosão. Ao contrário da corrosão sob fadiga, onde tem-se solicitações dinâmicas por ação cíclica de carregamento, a corrosão sob tensão é referida em termos de solicitações estáticas ou quase estáticas (carregamento crescente com baixa taxa de deformação). Costuma-se representar o fenômeno da corrosão sob tensão por um triângulo onde os vértices indicam o material, o meio corrosivo e a tensão.



Figura 1.5 – Triângulo esquemático da corrosão sob tensão.

### 1.3.2 – Características Básicas

Geralmente não se nota perda de massa expressiva no material durante a CST e após a falha, o material revela micro trincas superficiais. Tais micro trincas podem ser intergranulares ou transgranulares dependendo do material (composição química e estrutura metalográfica, presença de precipitados de segunda fase, segregações no material, etc.) e do meio (composição química, temperatura, pressão, pH, etc.). Elas se propagam geralmente de forma lenta até que seja atingido um tamanho crítico no qual ocorre a ruptura brusca com fratura frágil. Essa característica macroscópica de fratura frágil ocorre mesmo em materiais que apresentam, no ensaio de tração, comportamento dúctil. A figura 1.6 ilustra a aparência de um arame de aço-carbono fraturado por ensaio em uma máquina de tração (a) e outra, do mesmo material, após ter sofrido CST (b):

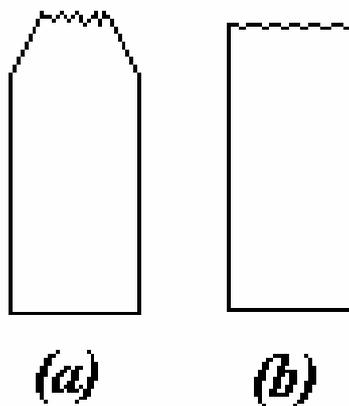


Figura 1.6 – Aspecto de fratura: (a) fratura dúctil ao ar; (b) fratura frágil por CST.

Do ponto de vista microscópico, a fragilização na CST pode ser evidenciada pelo aparecimento de zonas de clivagem (típicas de materiais frágeis) em meio às microcavidades (“dimples”) comuns dos materiais dúcteis.

Como apresentado anteriormente, as tensões que causam corrosão sob tensão podem ser residuais ou aplicadas. As tensões residuais são geralmente provenientes de operações de soldagem e deformação a frio no material (estampagem, laminação, etc.). Já as tensões aplicadas são decorrentes de condições operacionais como pressurização de equipamentos, pressão interna de dutos, esforços estruturais, etc. Em geral, tensões de tração causam corrosão sob tensão e as fraturas ocorrem em planos perpendiculares às tensões trativas principais (máximas).

### **1.3.3 Mecanismo e modelos propostos**

A corrosão sob tensão (CST) envolve basicamente duas etapas: uma referente à nucleação da trinca e outra à propagação da mesma. A *nucleação* da trinca caracteriza-se por um tempo de indução. Essa etapa é associada à formação de pites ou emergência, na superfície do metal, de discordâncias sucessivas que rompem camadas protetoras, expondo zonas ativas do cristal ao ataque corrosivo do meio. A *propagação* da trinca por sua vez, envolve seu crescimento até a fratura, após ultrapassado um valor limite de tensão que é definido e determinado em termos de parâmetros da mecânica da fratura. Esse valor é inferior ao limite de resistência do material para condições normais do meio. A figura 1.7 foi elaborada para tentar ilustrar a seqüência básica de eventos para ocorrência da CST :

1- Ação do meio + tensão; 2- Nucleação de microtrincas; 3- Propagação; 4- Fratura frágil em direção preferencial;

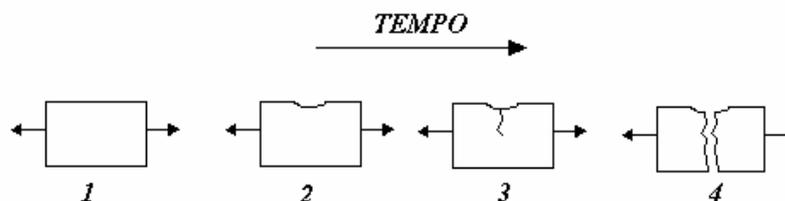


Figura 1.7 – Sequência básica de eventos para ocorrência da corrosão sob tensão.

Não existe um mecanismo geral para explicar o fenômeno da corrosão sob tensão, havendo particularidades bem distintas para cada par material - meio específico. Os mecanismos propostos para explicar os diversos casos podem ser agrupados em anódicos e catódicos, conforme a causa de propagação seja a dissolução do material na ponta da trinca ou a fratura associada à presença de hidrogênio atômico na estrutura cristalina (fragilização por hidrogênio) respectivamente. Vários modelos de corrosão sob tensão já foram propostos na literatura, havendo ainda inúmeros outros em pesquisa. Nos diversos casos de CST, podem ocorrer simultaneamente dois ou mais deles. Alguns, dentre os principais modelos, encontram-se listados a seguir [ABRACO - [www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br)].

- Modelo da dissolução anódica da ponta da trinca → Neste modelo a propagação deve-se à deformação plástica na ponta da trinca pela chegada à superfície de discordâncias. O filme passivo é rompido e o material fica exposto diretamente ao meio corrosivo. A ruptura do filme é geralmente atribuída à CST intergranular e podem ser citados como exemplos de atuação desse mecanismo os casos de CST de aço-carbono em nitratos, ligas de alumínio em cloretos e latões em amônia.

- Modelo da formação de túneis de corrosão → Neste modelo o filme passivo é rompido pela emersão de degraus de deslizamento, formando-se pequenos pites que se desenvolvem numa fina rede de túneis onde ocorrerá a fratura. Os pites formados podem ter a forma de fendas, com largura em escala atômica em consequência das tensões atuantes. Este modelo explica a CST transgranular de aços inoxidáveis austeníticos na presença de cloretos.
- Modelo da adsorção → A adsorção de espécies químicas presentes no meio, na superfície do material da ponta da trinca, promove uma diminuição da resistência da ligação interatômica, facilitando a propagação da fratura por CST;
- Modelo da película de empanado → Esse modelo se aplica tanto à corrosão intergranular como à transgranular. A fratura da película expõe o material diretamente ao meio, permitindo sua corrosão e restituição da película. Desta forma a trinca avança um pouco a cada ciclo de fratura e corrosão. Esse modelo pode ocorrer no caso de latões na presença de amônia e oxigênio.
- Modelo da fragilização pelo hidrogênio (FPH) → Este modelo ocorre quando existem átomos de hidrogênio em solução sólida na estrutura cristalina do material. Embora a origem destes átomos não seja importante para o funcionamento do modelo, observa-se em grande parte serem provenientes de reações catódicas de redução de íons de hidrogênio em meios desaerados. Os átomos tendem a se difundir para locais de maior concentração de tensões, como a ponta da trinca e arredores de precipitados, interagindo com o material de maneira ainda discutível. Existem várias teorias e modelos que tentam explicar o fenômeno da fragilização por hidrogênio, mas uma teoria geral está

ainda longe de ser alcançada. Alguns autores tratam o assunto separadamente da CST, devido à suposta diferença de natureza dos fenômenos (enquanto a CST é de natureza predominantemente anódica, a FPH é de natureza predominantemente catódica). O fato é que os limites dos dois mecanismos se confundem e numa grande gama de casos os dois ocorrem simultaneamente. Daí porque para efeitos práticos ou experimentais ser difícil impor uma classificação rígida que responda com certeza qual dos fenômenos está de fato governando o processo. COUDREUSE e CHÊNE et al. descrevem em seus trabalhos situações onde os fenômenos podem ser considerados isoladamente e onde se relacionam. Independentemente de serem CST e FPH assuntos que devam ou não ser tratados em conjunto, será dedicada nesse trabalho uma seção separada para apresentação dos conceitos e mecanismos de FPH, visto ser esse tipo de deterioração (entrada de hidrogênio e sua interação com o material) bastante comum em sistemas petrolíferos, na presença de H<sub>2</sub>S (gás sulfídrico, objeto do presente trabalho).

### **1.3.4 Parâmetros que influenciam a CST**

#### 1.3.4.1 Parâmetros operacionais e relacionados ao Material

##### 1.3.4.1.1 Nível de Tensões

O nível de tensões, aplicadas ou residuais, tem grande influência sobre o tempo necessário para a ocorrência da CST num determinado par meio / material. De uma maneira geral, quanto maior a tensão, menor o tempo para ocorrência do fenômeno. Em muitos casos existe uma tensão limite abaixo da qual o trincamento por CST não ocorre. Assim, pode-se prevenir a corrosão sob tensão reduzindo as tensões no material para valores abaixo da tensão limite, caso exista. Isso pode ser conseguido por meio de tratamento de

alívio de tensões, se as tensões forem residuais, aumento da seção resistente de projeto ou diminuição da carga, em se tratando de tensões aplicadas.

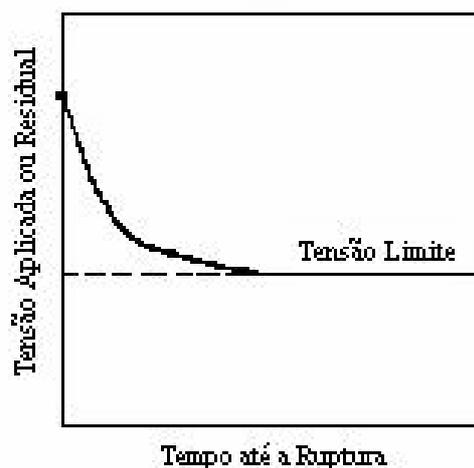


Figura 1.8 – Esquema Ilustrativo Tensão x Tempo de Ruptura em CST;

O nível de tensões superficiais em um dado material é fortemente influenciado pelo estado de acabamento de sua superfície. Acabamentos convencionais deixam irregularidades na superfície do material que podem atuar como concentradores de tensão, acelerando o processo de CST. Assim, quanto maior o grau de acabamento, menores as tensões residuais trativas na superfície do material e maior o tempo para ocorrência da CST. Polimento eletrolítico, por exemplo, é preferível à retificação mecânica. Recomenda-se também o uso de métodos de introdução de tensões residuais compressivas na superfície do material, para evitar a CST. Dentre esses métodos, podem ser citados o jateamento de granalha e a autofretagem [IPT].

Entalhes geométricos (de projeto ou oriundos da execução e montagem do componente) constituem-se também em concentradores de tensão que aumentam a susceptibilidade do material à CST. Deve-se, sempre que possível, evitar seu aparecimento ou, se não houver saída, dimensioná-los adequadamente utilizando ferramental disponível na Mecânica da Fratura.

#### 1.3.4.1.2 Parâmetros Metalúrgicos

Dentre os parâmetros metalúrgicos que influenciam a susceptibilidade de um determinado material à CST, deve ser citado a sua composição química. Sabe-se que metais puros praticamente não sofrem CST, entretanto, a adição de determinados elementos, mesmo que em pequenas quantidades, pode torná-los completamente sensíveis ao trincamento. Cada caso é um caso, dependendo de diversos fatores (energia de falha de empilhamento, formação de precipitados de segunda fase, etc.).

A microestrutura exerce também papel importante no comportamento em CST de determinado material. Estruturas metaestáveis como, por exemplo, a martensita dos aços-carbono, são geralmente pouco resistentes à CST. O fato se deve em grande parte ao desenvolvimento de elevadas tensões residuais durante a formação dessas estruturas. Tratamentos térmicos de alívio de tensões podem melhorar em muito e até mesmo eliminar a susceptibilidade desses materiais à CST. É o que se observa, por exemplo (e a propósito, objetivo deste trabalho), com o revenimento de aços na faixa de temperatura de 600°C-700°C. A martensita revenida, como mostram diversos estudos, entre os quais o de ALBARRAN e colaboradores, tem apresentado baixa susceptibilidade à CST e à fragilização por hidrogênio (será visto adiante) em meios contendo H<sub>2</sub>S, se mostrando uma

excelente microestrutura para operar na presença desse gás sob solicitação mecânica (situação corriqueira nas atividades petrolíferas). O mesmo não pode ser dito para a martensita apenas (estudos mostram grande fragilização dessa microestrutura em ambientes contendo gás sulfídrico, havendo a ruptura do material em níveis de tensão bem abaixo do qual o mesmo é capaz de suportar em condições normais do meio / ao ar).

#### 1.3.4.2 Parâmetros do Meio

##### 1.3.4.2.1 Natureza do Meio

A CST apresenta pouca ou quase nenhuma relação com as demais formas de corrosão no que se refere à natureza do meio. Assim, por exemplo, os aços de baixo carbono que sofrem forte corrosão generalizada em soluções de cloreto de sódio, não sofrem, nesses meios, CST. De modo inverso, soluções de nitrato de cálcio, que não são consideradas corrosivas, podendo ser manuseadas em equipamentos de aço comum, promovem rápido trincamento de peças de aço tracionadas, principalmente se estiverem concentradas e em altas temperaturas. Sintetizando, cada material na natureza pode sofrer CST em um meio específico, não havendo necessariamente ligação deste tipo de deterioração com os demais mecanismos convencionais de corrosão. Tal como aqueles, a CST também depende de diversos fatores do meio, dentre eles composição química, pH, etc. O comportamento de cada material em função de cada variável é bastante particular e qualquer tentativa de descrever um comportamento geral estaria longe da realidade. Pelo conhecimento científico existente, cada caso de CST deve ser estudado especificamente.

### 1.3.4.2.2 Concentração dos Agentes do Meio

A concentração dos agentes causadores da CST em determinado meio desempenha um papel variável de um caso para outro. De um modo geral, quanto maior a concentração do agente, maiores os efeitos da CST que, traduzidos em termos de resultados experimentais, indicam um menor tempo de fratura dos corpos-de-prova. O fato pode ser verificado, por exemplo, no comportamento do aço API N-80 (0,4%C, 1,5% Mn, 0,16% Mo), temperado em óleo e revenido (dureza 33-35 RcC), em solução contendo H<sub>2</sub>S [IPT].

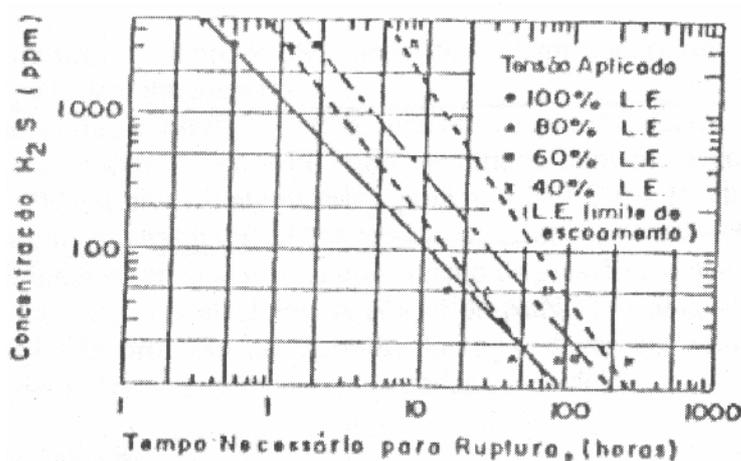


Figura 1.9 – Efeito da variação do teor de H<sub>2</sub>S sobre o trincamento por CST de um aço API N-80 temperado e revenido.

Fonte: IPT.

A adição de outras substâncias no meio pode alterar significativamente o tempo necessário para ruptura por CST. A influência depende caso a caso, podendo a substância adicionada acelerar o processo (catálise) ou mesmo retardá-lo (inibição). Assim, por exemplo, verifica-se que a presença de ácido acético em meios contendo H<sub>2</sub>S acelera os processos de CST em aços de elevada resistência.

#### 1.3.4.2.3 Temperatura

Na maior parte dos casos, a ação do meio no desenvolvimento da CST é acelerada com o aumento da temperatura. Ainda, certos materiais e ligas somente sofrem CST acima de determinada temperatura. É o caso, por exemplo, de aços inoxidáveis austeníticos em meios contendo cloretos, onde é rara a ocorrência de trincamento por CST abaixo de 60-80°C.

Nos casos de CST envolvendo fragilização por hidrogênio, por exemplo CST de aços-carbono em presença de gás sulfídrico, o efeito da temperatura é diverso do citado anteriormente. O desenvolvimento de trincas é mais rápido em baixas temperaturas, havendo um máximo numa temperatura menor que a ambiente. Esse comportamento condiz com observações da Mecânica da Fratura ligadas ao fenômeno da transição dúctil frágil. BASTIAN et al. descrevem o assunto com propriedade.

#### 1.3.4.2.4 Pressão

O efeito da pressão sobre a CST em termos globais ainda não é bem conhecido. Apenas resultados esparsos foram conseguidos a respeito. Para meios contendo  $H_2S$ , observa-se maior agressividade em pressões mais elevadas. Essa agressividade, em termos de CST, pode ser traduzida por um menor tempo de trincamento das amostras expostas. É o que se observa no aço API N-80 que, embora não sofra trincamento em meio contendo  $H_2S$  a 80° C e pressão atmosférica, é fortemente atacado (trincamento em poucas horas) a 250°C e 15 atm, segundo estudos do Instituto de Pesquisa e Tecnologia – IPT, Brasil.

#### 1.3.4.3 Parâmetros Eletroquímicos

O potencial eletroquímico tem um efeito crítico sobre a CST. Curvas de polarização anódica são freqüentemente usadas para determinação das zonas de susceptibilidade à CST de uma combinação material / meio. A diminuição do potencial tende geralmente a aumentar o tempo até a ruptura havendo, para cada tensão aplicada, um potencial abaixo do qual a CST não ocorre. Desta forma, é de se pensar que a proteção catódica seja uma boa opção para evitar CST pois leva o potencial de corrosão para níveis menos nobres. Esse método de proteção entretanto não tem sido usado pois, em potenciais menos nobres, tem-se um aumento acentuado na cinética de reação catódica de redução do hidrogênio, criando condições propícias à fragilização por hidrogênio. A figura 1.10 ilustra a pequena faixa onde o metal seria imune tanto à CST quanto à fragilização por hidrogênio, indicando o problema do uso de proteção catódica nesses casos.

#### 1.3.4.4 Considerações Finais

Frente à grande variedade de parâmetros relacionados à CST (material, meio, etc.), é de se notar a enorme complexidade do assunto e conseqüente dificuldade em se estudá-lo. Os métodos de avaliação e ensaios em laboratório, embora tentem simular da melhor maneira possível a situação real encontrada em campo, estão ainda longe de conseguir reunir todas as variáveis e parâmetros de fato envolvidos no tema. É esta a razão que motiva cientistas a cada dia a se esforçarem e buscarem incessantemente novos métodos experimentais e de simulação visando convergir modelos e simplificações existentes, ou mesmo criar e adaptar novas teorias.

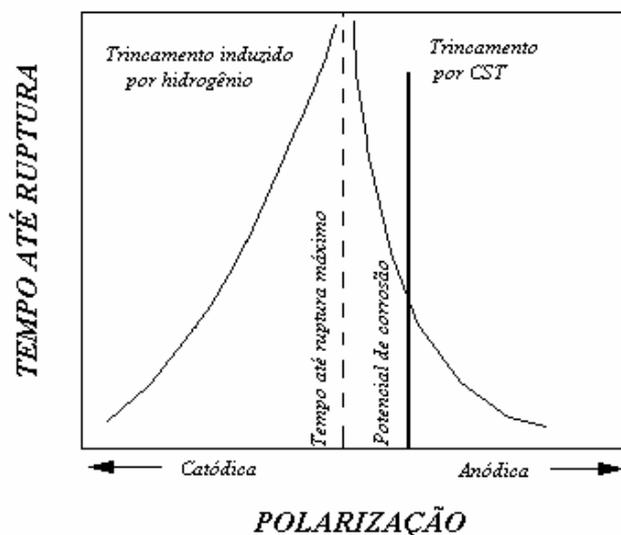


Figura 1.10 – Curva de Polarização e CST.

Fonte: IPT.

### 1.3.5 – Ensaios e Métodos de Avaliação da CST

Existem diversos ensaios e métodos usados para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão de materiais. Os ensaios consistem em submeter o material em análise à ação mecânica e à ação do meio simultaneamente. Diversos grupos de normalização internacional têm se preocupado em definir métodos unificados de ensaio para CST, podendo ser citados entre eles a Federação Européia de Corrosão, ASTM (American Society for Testing and Materials) e ISO (International Standard Organization). Existem duas classes básicas de ensaio de CST definidas como **ensaios de carga constante** e **ensaios de deformação constante**. Na primeira classe (carga constante), geralmente a fratura é atingida de forma rápida, em vistas do aumento da tensão pela redução da seção resistente durante a propagação da trinca. Já nos ensaios à deformação constante há um

relaxamento das tensões pelo processo de fratura podendo ser o processo detido antes que a falha completa se verifique. Existem também ensaios distintos dos anteriormente citados que exigem equipamentos e métodos mais sofisticados para geração de resultados também mais elaborados. Podem ser citados como exemplo os **ensaios de permeação de hidrogênio**, usados na investigação e monitoramento dos mecanismos envolvidos no processo de fragilização por hidrogênio (será visto adiante), processo este que, como foi mencionado, pode se confundir ou se somar à CST, **ensaios sob taxa de deformação constante**, onde corpos-de-prova são tracionados a uma taxa constante no meio corrosivo (geralmente **baixa taxa de deformação**, para que haja tempo suficiente para o meio agir) e ainda **ensaios potenciodinâmicos e de impedância**, usados na investigação de parâmetros eletroquímicos dos mecanismos envolvidos. Dos ensaios citados, uma grande quantidade de informações pode ser obtida, dependendo dos parâmetros fixados e daqueles escolhidos para serem variados e analisados. Pode-se, por exemplo, avaliar a resposta do material em termos de tempo de fratura, com a variação da tensão aplicada (fixadas temperatura e pressão, ou outros parâmetros), buscando determinar a tensão limite ou crítica do material, abaixo da qual a CST não ocorre. Pode-se estudar a influência da temperatura e / ou da pressão na resposta do material em CST, avaliar os efeitos da concentração de determinado agente na solução na susceptibilidade à CST do material, quantificar o dano causado pela exposição do material por tempo determinado num meio específico (por ter sido usada neste trabalho, esta metodologia, conhecida como teoria do dano, será melhor detalhada em seção posterior), enfim, muitas análises que vão depender do interesse da investigação.

Nos diversos ensaios, o ideal seria que os corpos-de-prova fossem os próprios componentes que se desejam estudar, entretanto, como isso nem sempre é viável, recorre-se a corpos-de-prova (CPs) usinados e normalizados para execução dos ensaios. Os principais tipos de CPs são:

- CPs não entalhados carregados estaticamente;
- CPs entalhados carregados estaticamente;
- CPs não entalhados sob carga crescente e velocidade de deformação constante;

Dentre os corpos-de-prova não entalhados carregados estaticamente, os mais comuns são os de tração simples (usados neste trabalho), anel em C, flexionados em U e aqueles de flexão em dois, três e até quatro pontos.

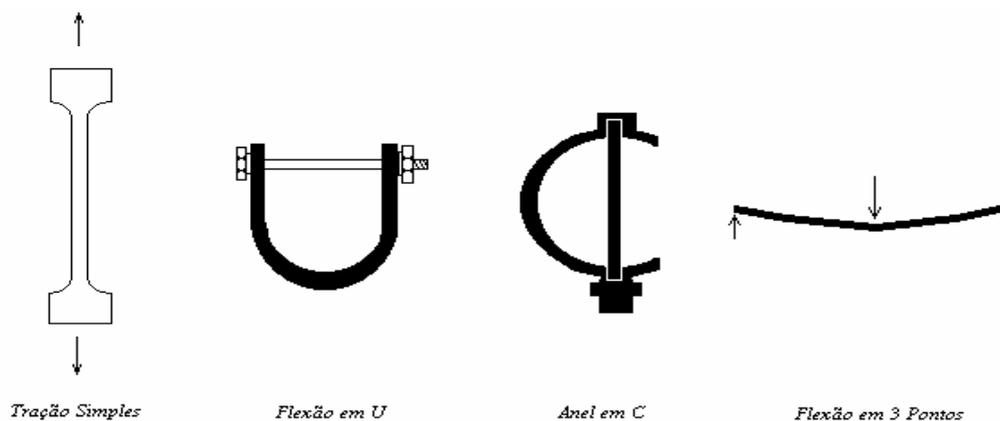


Figura 1.11 – Corpos-de-prova não entalhados para carregamento estático.

Fonte: Adaptação ASTM G49.

Dos corpos-de-prova entalhados carregados estaticamente, os mais conhecidos são os do tipo “tração compacto”, que podem ser de simples ou duplo entalhe, e são usados quando se busca determinar ou correlacionar parâmetros ligados à mecânica da fratura com parâmetros vinculados aos mecanismos de corrosão. Os entalhes são conseguidos por

eletroerosão e, em muitos casos, esses corpos-de-prova são pré-trincados por fadiga antes dos ensaios, para que se tenha acuidade atômica suficiente na ponta do entalhe, onde valem as teorias e modelos propostos na mecânica da fratura.

Diversas são as análises que podem ser realizadas com esses tipos de corpos-de-prova. Pode-se estabelecer uma correlação entre os fatores de intensidade de tensão ( $K_I$ ) e o tempo até a ruptura do material, sendo possível obter o fator mínimo abaixo do qual a CST não ocorre ( $K_{ICST}$ ). Curvas do tipo taxa de propagação da trinca versus fator de intensidade de tensão ( $da/dt \times K$ ) podem também ser levantadas. Neste caso o acompanhamento da trinca pode ser feito visualmente com auxílio de lupa ou por meio de instrumentação eletrônica apropriada. Em suma, são muitos os resultados que podem ser obtidos com esses tipos de amostras.

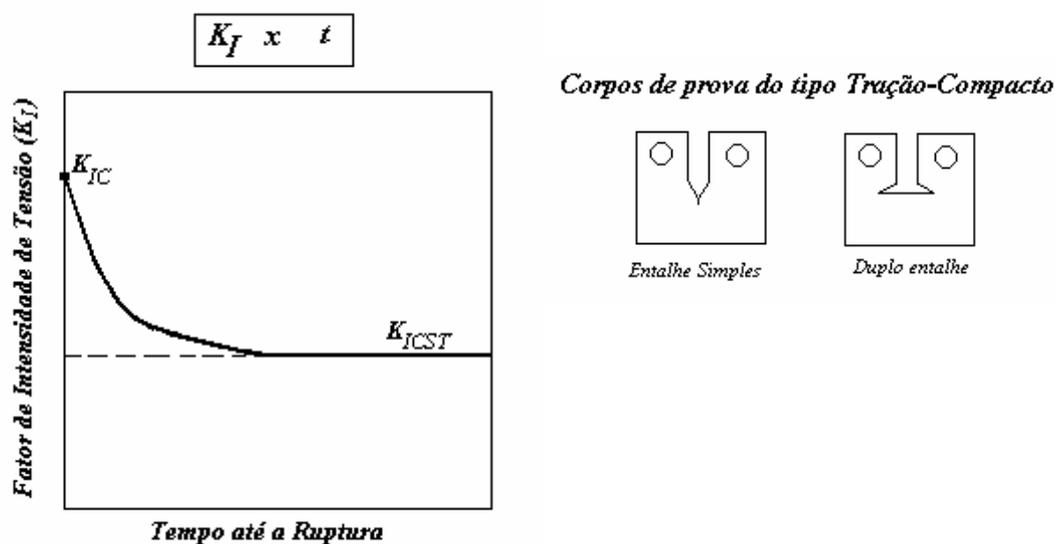


Figura 1.12 – Corpos-de-prova pré-trincados e metodologia para determinação do  $K_{ICST}$ .

Fonte: Adaptação HERTZBERG.

## 1.4 – Fragilização por Hidrogênio

### 1.4.1 Introdução

Fragilização por hidrogênio (FPH) é um fenômeno que ocorre quando hidrogênio penetra no material e interage com o mesmo modificando suas propriedades mecânicas e tornando-o mais frágil. Como materiais frágeis não suportam grandes deformações plásticas caracterizadas pela movimentação e interação de discordâncias, fundamentais para que um defeito ou trinca existente no material se acomode ou mesmo se propague em baixa taxa, são considerados perigosos do ponto de vista de aplicação mecânica por poderem sofrer fratura catastrófica após a iniciação ou nucleação de um defeito. Materiais dúcteis, se susceptíveis à FPH, tornam-se frágeis ao interagir com o hidrogênio, podendo falhar de forma prematura, em níveis de tensão bem abaixo daqueles para os quais foram projetados. Como as falhas podem gerar danos irreparáveis ao homem e / ou ao meio ambiente, sem falar das perdas materiais, daí surgir a necessidade de se estudar e investigar o fenômeno.

Tal como ocorre na CST, a FPH envolve a exposição de um material a um meio específico, havendo nucleação e propagação de trincas, sejam devido a tensões locais geradas pela interação do hidrogênio com o material, sejam como resultado de esforços externos aplicados. Por tal motivo, é difícil na prática diferenciar os dois fenômenos. Embora muitos trabalhos na literatura abordem os temas separadamente, certamente apoiados na diferença de natureza existente entre os mesmos, com a CST sendo um mecanismo predominantemente anódico ao passo que a FPH é um mecanismo catódico, de fato na grande maioria dos casos onde um fenômeno é identificado, o outro também ocorre simultaneamente, com os efeitos deletérios sendo somados, conforme afirmam CHÊNE e

BRASS. Uma forma simples de se entender isso, é pensando num material submetido à tensão sendo atacado num meio ácido. Sabe-se que materiais usados em construção mecânica não são homogêneos do ponto de vista microscópico. Daí, num mesmo material existirem regiões anódicas e regiões catódicas, as chamadas pilhas de ação local, já bastante conhecidas. O anodo irá corroer e, se houver liberação de hidrogênio atômico, este deverá ser reduzido em outra região, no catodo, onde poderá ocorrer a FPH. Em termos globais, é possível ter os dois fenômenos ocorrendo simultaneamente no mesmo material: CST no anodo e FPH no catodo. Ainda, uma vez nucleados defeitos ou trincas pelos mecanismos de CST e / ou FPH, num único defeito, se pensado isoladamente, poderão existir regiões anódicas e catódicas. Mais uma vez tem-se formada uma pilha local devido à diferença de potencial eletroquímico existente entre a ponta da trinca e o restante do defeito. Enquanto uma região funcionará como anodo (podendo sofrer CST) a outra funcionará como catodo (podendo sofrer FPH), contribuindo ambas, de alguma forma, para a propagação do defeito e possível falha do material. O quanto um ou outro mecanismo contribui de fato para tal, é o que se tem estudado maciçamente por pesquisadores do mundo inteiro nos últimos anos, ou seja, tem-se buscado definir qual dos mecanismos é preponderante em casos específicos. O exemplo dado é apenas um raciocínio simplificado para ilustrar que os limites de um mecanismo correlacionam-se com os do outro, sendo difícil, senão impossível, uma distinção clara dos mesmos. CHÊNE e BRASS fizeram estudo detalhado da relação existente entre as interações hidrogênio-metal e o processo de CST, enumerando as mais diversas variáveis que influenciam tal relação e explicando com bastante profundidade essa influência. Dentre diversas observações, verificaram que em praticamente todos os sistemas material-meio onde ocorre CST, há condições para a redução de prótons, existindo a possibilidade de ocorrência da FPH. Outro fator que evidencia a dificuldade em se

diferenciar os dois fenômenos reside no fato de que grande parte dos materiais sensíveis à CST, são também sensíveis à FPH. Além disso, vários fatores eletroquímicos e metalúrgicos que favorecem a ocorrência de um fenômeno, também favorecem a ocorrência do outro. Finalmente, ensaios e metodologias de avaliação de um fenômeno têm-se mostrado igualmente eficientes na avaliação do outro.

Existem diversas teorias e modelos propostos para explicar a FPH, alguns inclusive conflitantes entre si. Pretende-se fazer na seção 1.4.2 uma breve revisão bibliográfica dos modelos existentes, sem maiores detalhes a respeito, já que no presente trabalho, embora tenham sido avaliados a FPH e CST de alguns aços usados na indústria do petróleo, essa avaliação tenha sido feita apenas macroscopicamente. Foi focada a variação de algumas propriedades mecânicas dos materiais após exposição a uma solução conhecida causadora de CST e FPH nos aços, sem qualquer investigação de detalhes relativos ao mecanismo microscópico de ocorrência dos fenômenos (medidas de difusividade, medidas eletroquímicas, etc.).

## **1.4.2 Mecanismos de FPH**

### **1.4.2.1 Circuito Básico e Principais Fontes de Hidrogênio**

Antes de enumerar alguns dos mecanismos mais conhecidos de FPH, será feita uma breve introdução das reações do hidrogênio até a ocorrência do fenômeno. Basicamente, o que ocorre é o seguinte: hidrogênio atômico, que pode ser proveniente de diversas fontes, adsorve-se na superfície do material e, por possuir pequeno volume atômico, penetra na estrutura, se difundindo em sua rede cristalina, mesmo em baixas temperaturas. Parte tende a se combinar na forma molecular, escapando sob a forma de bolhas de gás e parte tende a

se acomodar em solução sólida no material. O quanto de hidrogênio permanece de fato no material depende da presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio (cianeto e arsênio, por exemplo) e da área exposta. A solubilidade do H nos metais pode ocorrer pela formação de hidretos (titânio, zircônio, vanádio e paládio formam hidretos) ou na rede cristalina (Cu, Fe e Ag recebem hidrogênio na rede cristalina), devendo-se atenção neste trabalho apenas à segunda modalidade já que aços não formam hidretos em condições normais. Uma vez atingida a supersaturação, o hidrogênio tende a se deslocar para sítios específicos de aprisionamento (geralmente campos com elevado nível de tensões como precipitados, carbonetos, poros, etc) podendo ou não interagir com eles. A natureza da interação, se ocorrer, é que irá determinar os modelos e teorias existentes de FPH. Independente do mecanismo, caso condições específicas sejam geradas, trincas poderão ser nucleadas e propagadas no material, eventualmente levando à falha. A figura 1.13 foi elaborada numa tentativa de esquematizar simplificada o circuito percorrido pelo hidrogênio durante um processo de FPH.

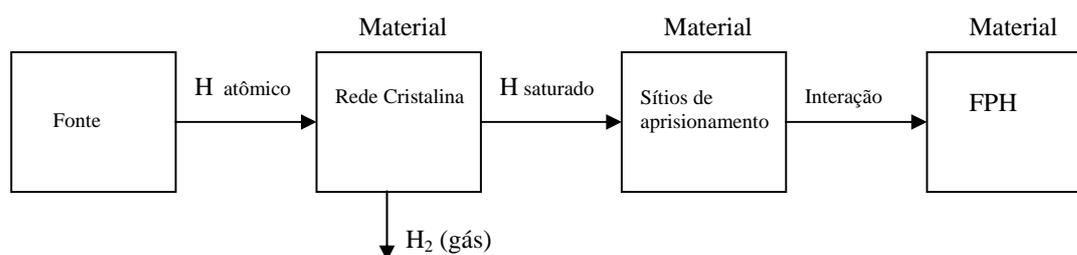


Figura 1.13 – Interações do Hidrogênio na FPH.

Embora a origem dos átomos de hidrogênio não seja importante para o funcionamento do modelo em si, deve-se conhecer as fontes para ponderar possível prevenção do fenômeno (numa prevenção, pode-se atuar no material, no meio/fonte ou na tensão/projeto; deve-se procurar a melhor relação custo benefício para tal). O aparecimento do hidrogênio pode ocorrer durante o processamento e fabricação do material ou posteriormente, em serviço. Dentre as principais causas ou fontes do aparecimento do hidrogênio, citam-se:

- processos de decapagem ácida;
- decomposição da umidade e água de cristalização contida em alguns tipos de revestimento de eletrodo, gerando hidrogênio atômico no processo de soldagem por eletrodo revestido;
- Reações de corrosão que liberam hidrogênio, como por exemplo aquela entre o ferro e o gás sulfídrico, em questão neste trabalho;
- Reações catódicas em estruturas protegidas catodicamente;
- Ação de gases ricos em hidrogênio;
- Outras;

#### 1.4.2.2 Principais Mecanismos e Modelos

Uma das grandes dificuldades em se entender os mecanismos existentes de fragilização por hidrogênio, como menciona LOWE e PONCIANO, está na grande quantidade de terminologias usadas para tal. Pequenas diferenças de um mecanismo para outro fazem autores darem nomes completamente diferentes aos fenômenos e uma classificação geral padronizada em nível mundial ainda não está disponível na literatura.

As terminologias mais comuns empregadas aos mecanismos relacionados à FPH são:

- Corrosão sob tensão por Sulfetos (CSTS) ou “Sulfide Stress Corrosion Cracking” (SSCC), algumas vezes referenciado apenas “Sulfide Stress Cracking” (SSC);
- Trincamento Induzido por H (TIH) ou “Hydrogen Induced Cracking “ (HIC), que é subdividida em Empolamento por Hidrogênio (Hydrogen Blistering), Trincamento em Degraus (Stepwise Cracking) e Trincamento Induzido pelo H e Orientado pela Tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking – SOHIC); Há ainda quem mencione esse mecanismo por Trincamento sob Tensão pelo Hidrogênio (em inglês, “Hydrogen Stress Cracking” - HSC).
- Ataque por Hidrogênio (Hydrogen Attack);

Neste trabalho todos os mecanismos serão tratados apenas como “Fragilização por Hidrogênio” (FPH), sendo revisados os principais modelos existentes sem a preocupação de diferenciar os nomes.

GENTIL classifica os mecanismos de FPH em duas classes: fragilização reversível e irreversível. Na primeira classe, o hidrogênio danifica o material somente na presença de tensão externa aplicada; se o hidrogênio for removido antes da aplicação da tensão, a ductilidade do material é restaurada e o dano não ocorre. Na fragilização irreversível, por sua vez, o hidrogênio danifica o material, reduzindo suas propriedades mecânicas, mesmo na ausência de tensão externa; se ele for removido do material, o dano permanece. Os princípios básicos de cada classe estão devidamente listados a seguir.

### - Fragilização Irreversível

Material com Fase Não Metálica Dispersa – O hidrogênio reage com a fase não metálica, gerando produtos gasosos com pressões elevadas. Esse gás pode dilatar a inclusão ou migrar para outros defeitos (outras inclusões, discordâncias, vazios, etc.) gerando descontinuidades no material que atuam como concentradores de tensões. Estas descontinuidades (trincas, etc.) perduram mesmo que o hidrogênio seja removido do material. Daí o dano ser irreversível.

Ex: Reação do hidrogênio com carbonetos do aço (cementita), gerando metano;



Esse tipo de fragilização é crítico em aços de elevada resistência, uma vez que o material não absorve as altas tensões geradas deformando-se plasticamente em torno dos defeitos. A falha, se ocorrer, será abrupta (fratura frágil).

Empolamento por H – O hidrogênio atômico penetra no material e migra para defeitos metalúrgicos (sítios aprisionadores), combinando-se para formar  $\text{H}_2$  (gás) que pode atingir pressões bem elevadas (várias atmosferas). Essas pressões podem ser suficientes para fazer o material escoar localmente, havendo a formação de trincas irreversíveis no material, mesmo sem a presença de tensão externa.

Precipitação de Hidretos – Em materiais que formam tais compostos, a precipitação (metal + hidrogênio) pode ser seguida de alterações no volume, gerando tensões internas que podem ocasionar o aparecimento de trincas.

Danos por fragilização irreversível são bastante comuns em unidades petrolíferas onde há presença de  $H_2S$ . O gás sulfídrico, ao reagir com o ferro do aço, libera hidrogênio atômico que, por um dos mecanismos citados, deteriora o material. Havendo presença de ácido cianídrico (HCN), este poderá reagir com a película de sulfeto formada, regenerando  $H_2S$  e piorando ainda mais a situação.

#### - Fragilização Reversível

A fragilização reversível exige a presença simultânea de hidrogênio e de tensões externas aplicadas no material. A propagação de trincas pode ocorrer devido à influência do hidrogênio na tensão superficial do material (similar à fragilização por metal líquido) ou pela interação com as discordâncias do material; o hidrogênio dificulta o movimento das discordâncias, reduzindo a deformação plástica e conseqüentemente fragilizando o material.

O fenômeno é mais acentuado quanto menor a velocidade de deformação do aço sendo o carregamento estático (caso limite) o mais propício para tal. Assim, o tempo de fratura é geralmente muito longo, sendo o fenômeno conhecido por “fratura retardada”. Obviamente seu estudo em laboratório é bastante difícil, não sendo percebido o fenômeno em ensaios de tração convencionais (tamanho a velocidade do ensaio). São indicados para sua avaliação ensaios de baixa taxa de deformação e ensaios de carregamento estático.

TSAY e colaboradores mencionam que a presença de hidrogênio nos aços reduz a resistência de coesão nos contornos de grãos, reduzindo também a tensão de fratura.

OLIVEIRA e MIRANDA apresentam uma metodologia para determinar a concentração crítica de H necessária para que ocorra a propagação de trincas geradas por FPH, através de dados obtidos em ensaios de permeação. No desenvolvimento de seu texto, fazem uma boa revisão bibliográfica dos mecanismos existentes de FPH e afirmam que uma só teoria não consegue explicar todos os aspectos do fenômeno. Citam ainda os modelos matemáticos mais recentemente desenvolvidos sobre o assunto, dos quais se destacam:

- Modelo de atração e repulsão dos átomos na rede cristalina de Smirnov

Este modelo busca justificar a ação diferenciada do hidrogênio em metais como ferro e paládio. Para SMIRNOV, esta ação diferenciada é atribuída ao caráter da interação dos átomos de hidrogênio na rede cristalina desses metais. Nos dois casos, as regiões ao redor dos átomos de hidrogênio ou seus agregados podem estar sujeitas a deformações compressivas que contribuem para o fechamento das microtrincas. Ao acontecer isso, a tendência do material à fragilização é reduzida e o que se observa é que o hidrogênio, agindo como obstáculo ao movimento das discordâncias, faz com que a resistência do material seja incrementada, sem grande redução na plasticidade. Um comportamento de fato não esperado já que, quando se pensa em hidrogênio em aços, a primeira idéia que se tem é a de deterioração.

- Mecanismo de nucleação de trincas de clivagem induzidas pelo hidrogênio

Este modelo lida com considerações de mudança de energia durante a nucleação de trincas de clivagem causadas pelo hidrogênio. Faz uso da reação das discordâncias com o hidrogênio, formando as chamadas atmosferas de Cottrell. Há um ancoramento de discordâncias que, com a deformação plástica local, conduz a um empilhamento. A tensão local cresce até atingir um valor crítico levando à nucleação de uma trinca.

- Modelo atomístico de fratura induzida pelo hidrogênio

Trata-se de um modelo para propagação de trinca sob carregamento constante induzida pelo hidrogênio em aços com baixa solubilidade de H. Desenvolvido a partir de resultados obtidos com monocristais de ferro, assume ser a amostra um meio linear contínuo, exceto na região ligada pelos dois planos atômicos vizinhos.

- Teoria para determinação da concentração crítica de hidrogênio levando em conta as armadilhas

Este modelo relaciona a nucleação de trincas induzidas pelo hidrogênio a um valor de concentração crítica de hidrogênio (tomado como concentração de hidrogênio aprisionado em sítios específicos da microestrutura). O hidrogênio aprisionado nesses lugares específicos da rede pode aumentar a tensão local, introduzindo uma nova componente, a pressão de hidrogênio, que é adicionada às tensões residuais existentes e / ou às tensões aplicadas, tendo como efeito a diminuição da resistência coesiva do material.

Os modelos anteriormente descritos estão devidamente referenciados (autores) na obra de OLIVEIRA e MIRANDA.

Há autores que contestam os mecanismos de carregamento e trincamento por hidrogênio convencionais, a citar CROLET que, baseado num cientista francês chamado Boucher (em 1963 já havia questionado tais mecanismos) e devido aos resultados obtidos em seus estudos experimentais (usou sensor para medir a “pressão de fundo” de  $H_2$  em equilíbrio com a pressão de solubilidade no material), fez observações importantes que confrontam diretamente com os modelos e teorias existentes. Segundo CROLET, além do carregamento, existe também uma saída de hidrogênio no material (descarregamento de H / “degassing”), não considerada na maioria dos trabalhos encontrados na literatura e que influencia consideravelmente a severidade dos processos de fragilização. Resultados experimentais seguindo a sua metodologia (considerando o descarregamento de H) diferem dos encontrados na literatura, em termos de severidade da fragilização. Daí ser proposto em seu trabalho um novo mecanismo para o carregamento e trincamento pelo hidrogênio, sintetizado a seguir.

O carregamento de hidrogênio, segundo CROLET, ocorre devido a uma transferência direta de prótons do eletrólito para o metal, não existindo a necessidade de qualquer etapa onde H atômico seja adsorvido na superfície do material e penetre no aço nesse estado ou ocorra inibição do processo de recombinação do hidrogênio para formar  $H_2$ . O que acontece é uma reação catódica protônica, com  $H^+$  penetrando no material e não H atômico ou nascente, como considera a literatura convencional. Esse carregamento de hidrogênio pode coexistir com um descarregamento na superfície, muito importante na contabilização da quantidade de hidrogênio que realmente penetra no material (hidrogênio

interno). O hidrogênio interno não é o único responsável pelos fenômenos de fragilização. Há também o hidrogênio externo que promove fragilização / trincamento superficial. Deve haver pois, na avaliação da susceptibilidade à FPH de um material, em determinado meio, uma clara distinção entre hidrogênio externo e hidrogênio interno. Enquanto o primeiro favorece fenômenos de superfície, dependentes da tensão aplicada (Trincamento sob Tensão por H deve ser enquadrado nesse caso), o segundo está relacionado com processos independentes da tensão, relativos à interação do hidrogênio com fatores metalúrgicos do material. Os modelos tradicionais não fazem tal distinção, supondo depender a FPH apenas da quantidade de hidrogênio que penetra no material (assim, pelo pensamento tradicional, todos os mecanismos são considerados mecanismos internos). Essa consideração é o ponto de questionamento de CROLET. Ora, se só a quantidade de hidrogênio que penetra no material (H interno) fosse responsável pelos processos de fragilização e trincamento, como essa quantidade sempre foi erroneamente considerada (pelos métodos tradicionais nunca se contabilizou o descarregamento de hidrogênio), então a severidade da fragilização sempre foi inadequadamente determinada. Felizmente, a não consideração do descarregamento de hidrogênio na determinação do grau de severidade da FPH num material, constitui-se num erro a favor da segurança. Desta forma, os estudos antigos, que não levaram em conta o descarregamento de hidrogênio, tiveram sua solução baseada no uso de condições de contorno inadequadas, resultando no super dimensionamento das estruturas e componentes.

Os processos de fragilização externos e internos podem ocorrer simultaneamente e a cinética dos mecanismos é muito mais complicada do que se pensa. A saída de hidrogênio do material é mais um elemento que dificulta a análise pois, tal como a entrada, depende de

diversos fatores, podendo ser acelerada ou dificultada (presença de óxidos adsorvidos na superfície, etc.).

Embora ainda em discussão, pela grande polêmica gerada ao contradizer inúmeros trabalhos científicos já publicados, a teoria proposta por CROLET mostra-se muito forte e embasada, abrindo um enorme campo para novas investigações sobre a FPH.

Outros estudos têm atribuído os chamados “fenômenos de aprisionamento” ou “armadilhas” (em inglês, “trapping”; em francês: “piégeage”) à FPH. Esses fenômenos, como mencionam CHÊNE e BRASS, são a base das propriedades fragilizantes do hidrogênio nos metais e se originam devido a características peculiares deste elemento, das quais destacam-se:

- Alta mobilidade ou difusividade;
- Forte interação eletrônica com os metais;
- Grande volume molar parcial
- Baixa solubilidade (tendência à segregação);

O hidrogênio é o menor dos átomos. Seu raio atômico é da mesma ordem de grandeza dos sítios intersticiais presentes nas redes metálicas. Assim, devido a seu pequeno tamanho, sua massa e à grande densidade de sítios intersticiais disponíveis na maioria dos metais, o hidrogênio possui grande mobilidade nesses materiais. Essa mobilidade é traduzida em termos da facilidade de penetração e deslocamento dentro do material, sendo descrita pela equação da difusão. Diz-se possuir o hidrogênio grande difusividade nos metais. O tipo de sítio intersticial ocupado pelo H depende do tamanho e, portanto, da

temperatura e estrutura cristalina do material. Para se ter uma idéia da grandeza da mobilidade do H nos metais, ela é cerca de 10 vezes maior que a de outros elementos intersticiais. O coeficiente de difusão do H em ligas ferrosas a 20 °C é de aproximadamente  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  e equivale a um percurso quadrático médio de 1 mm / min, segundo CHENE e BRASS.

O hidrogênio intersticial possui grande capacidade de interação eletrônica com os metais. A aptidão em transmitir toda ou parte de sua carga eletrônica aos átomos vizinhos origina a particularidade de atuar na decoesão da rede em que se encontra, gerando seus efeitos fragilizantes. Essas propriedades eletrônicas particulares do H estão diretamente ligadas a sua solubilidade nos metais pois conferem, apesar de seu pequeno tamanho, um volume molar parcial elevado, responsável pela distorção da rede que ocupa. Esse volume molar parcial elevado se traduz numa baixa solubilidade do H nos metais e forte tendência em segregar-se em sítios microestruturais energeticamente favoráveis (falhas, interfaces, etc.). Esses sítios (pontos de acumulação e segregação de hidrogênio) recebem o nome de sítios “aprisionadores” ou “armadilhas” de H, e é exatamente nesses locais que irão surgir condições para que a FPH ocorra (dilatação / campos de tensões e deformações / interações com o meio / surgimento de defeitos / microtrincas / trincas / propagação / falha).

Um sítio aprisionador ou armadilha de H, do ponto de vista termodinâmico, constitui-se numa condição de redução do potencial químico do hidrogênio. Em termos cinéticos, trata-se de uma posição onde a barreira energética para um salto armadilha / rede é bastante elevada. O aprisionamento ocorre pela origem de uma força de transporte externa que modifica a probabilidade de salto do H numa direção (diminui essa probabilidade) ou, se pensado de outra maneira, por uma perturbação local da rede que modifica a frequência

de saltos. A armadilha funciona então como um sumidouro de átomos de H no material fazendo variar o fluxo de hidrogênio.

A presença de aprisionadores ou armadilhas de H no material tem, portanto, como efeitos principais o aumento na solubilidade aparente de H, a diminuição na difusividade aparente (aprisionamento) e o aumento na concentração local de H, criando condições para que a FPH possa ocorrer. Obviamente, não apenas a quantidade de sítios, mas também sua forma e disposição, aliadas à concentração de H e às demais variáveis externas e internas do sistema, irão determinar o grau de fragilização que o material irá sofrer. VIANNA, OLIVEIRA e MIRANDA citam a existência de uma concentração crítica de hidrogênio nesses aprisionadores, necessária para a iniciação de uma trinca assistida.

Diferentes classificações podem ser dadas às armadilhas segundo CHÊNE e BRASS, dependendo:

- da localização: armadilhas internas ou externas (absorção);
- da origem: interação eletrônica (campo elétrico), química (gradiente de potencial químico) ou elástica (campo de deformação);
- da existência ou não de interações a longa distância entre a armadilha e elementos intersticiais;
- do valor da energia de interação armadilha / hidrogênio: armadilhas reversíveis e irreversíveis;

- do tamanho das armadilhas que podem ser: pontuais (átomos intersticiais, substitucionais, lacunas, etc.), lineares (discordâncias), superficiais (contornos de grãos, interfaces, etc.) e volumétricas (micro porosidade, etc.);

Sintetizando a teoria das armadilhas, o H, por ter grande difusividade nos metais, penetra e se movimenta com facilidade e, por ter baixa solubilidade, tende a se segregar em sítios específicos, denominados armadilhas. A quantidade e forma das armadilhas irão determinar a quantidade de hidrogênio acumulado e as interações dessas armadilhas com outras variáveis internas e externas do sistema ditarão se condições para FPH irão ou não aparecer. O estudo é bastante complexo (depende de muitas variáveis) e está em evidência no presente momento.

### **1.4.3 Parâmetros que influenciam a FPH**

Tal como na CST, são inúmeros os parâmetros relacionados ao material, ao meio e às condições operacionais que influenciam a FPH. Como já comentado, de uma maneira geral, as variáveis que afetam um fenômeno, também afetam o outro (razão pela dificuldade em distinguir qual dos mecanismos é preponderante num dado sistema corrosivo). Assim sendo, os parâmetros citados na seção 1.3.4, para a CST, de certa forma também influenciam a FPH. Nesta seção, serão revisados alguns desses parâmetros (com ênfase obviamente na FPH), tendo maior atenção os que de alguma forma se relacionam a este trabalho e aos experimentos nele contidos.

### Meio Corrosivo

Em termos do meio corrosivo ou solução, diversos são os fatores que influenciam a FPH, dentre eles a composição química, concentração, pressão, temperatura, quantidade de oxigênio dissolvido, pH, etc.

A composição química, como já se sabe, dita as reações que determinam o processo corrosivo. Essas reações muitas vezes são responsáveis pela geração de hidrogênio atômico (ou iônico) que, pelos diversos mecanismos e modelos mencionados, podem promover a FPH no material. Não apenas a natureza, mas também a quantidade (concentração) dos elementos presentes na solução, irá influenciar o grau de fragilização. Alguns elementos podem retardar o processo ou acelerá-lo e a cinética depende das diferentes interações possíveis entre eles, o material e ainda os subprodutos gerados (óxidos, etc). Tudo isso, ainda, para dadas condições descritas por outras variáveis (temperatura, pressão, etc.). A presença de gás sulfídrico no meio, por exemplo, o torna bastante propenso a degradar aços pela ocorrência de FPH. Esse gás reage com o ferro, formando películas de sulfeto de ferro (FeS) e liberando hidrogênio atômico que pode penetrar no material.



Quanto maior a concentração desse gás (ou sua pressão parcial, no caso de sistemas puramente gasosos), maior o grau de ataque pelo hidrogênio. A situação piora na presença de elementos como cianeto, arsênio, selênio, fósforo e antimônio, que retardam a passagem

de hidrogênio atômico para molecular, aumentando a possibilidade de penetração no material. Havendo presença de ácido cianídrico, este reage com a camada de sulfeto de ferro, danificando-a e regenerando  $H_2S$  que torna a atacar o ferro exposto, dissolvendo-o.



A presença de oxigênio dissolvido, por sua vez, dificulta a penetração de hidrogênio no material. Em meios ácidos, o oxigênio age reduzindo a sobretensão de hidrogênio, ao competir pela reação catódica e formar água. Além disso, apesar do seu alto poder oxidante que, em teoria, representa uma elevada corrosão inicial no material, o oxigênio pode formar óxidos protetores, que inibem a adsorção de hidrogênio na superfície, reduzindo pois a FPH (oxigênio é um inibidor de adsorção). Em suma, a composição química de uma solução é determinante nos processos de FPH, por envolver elementos que podem contribuir para ocorrência do fenômeno ou mesmo o seu impedimento.

A temperatura é outro fator do meio que influencia a FPH. De uma maneira geral, um aumento na temperatura aumenta a FPH, pois a cinética das reações aumenta (taxa de geração de hidrogênio). Mesmo em baixas temperaturas, como à temperatura ambiente, o fenômeno pode ocorrer, face ao pequeno tamanho atômico do hidrogênio.

### Material

Diversas variáveis do material influenciam a FPH. Citam-se as variáveis metalúrgicas como composição química, presença de inclusões e elementos de segunda fase (precipitados), microestrutura, tamanho de grão, etc., as variáveis mecânicas (propriedades mecânicas) como dureza e resistência e, ainda, o estado de tensões do material (grau de deformação / encruamento).

A composição química do material, tal como a da solução, está diretamente ligada ao processo de FPH, visto determinar as reações que irão ocorrer. Os produtos gerados poderão interagir de forma positiva ou negativa no processo, dependendo de uma infinidade de outras variáveis, como a própria composição da solução, formação de óxidos protetores, geração, adsorção e penetração de hidrogênio, formação de hidretos, regeneração de produtos, catálises, etc.

Inclusões, defeitos e elementos de segunda fase (precipitados) são também cruciais na ocorrência do fenômeno, por poderem agir como armadilhas ou aprisionadores de H (seção 1.4.2.2). Não apenas a quantidade, mas também o tamanho, forma e coerência dessas fases influenciam os mecanismos de FPH. De uma maneira geral, em termos do campo de tensão / deformação criado no material, são preferíveis partículas pequenas a grandes (depende também da distribuição), formas arredondadas a vivas e coerência com a matriz à incoerência. O controle da qualidade e composição do material durante a sua fabricação é, portanto, de suma importância para a sua resposta em aplicação futura, no que diz respeito ao comportamento e susceptibilidade à FPH, em ambientes favoráveis para tal. Adicionar, por exemplo, sulfeto de cálcio (CaS) no aço, a uma taxa controlada durante sua fabricação, permite a esferoidização de inclusões, reduzindo a concentração de tensões no material e conseqüentemente melhorando suas propriedades na presença do hidrogênio.

Outro fator de grande importância na resposta de um determinado material a um meio específico, em termos de FPH, é a sua microestrutura. Estudos mostram que estruturas metaestáveis como a martensita são altamente susceptíveis à FPH (assim como à CST). A afirmação está relacionada às propriedades mecânicas conferidas no material (elevada dureza e fragilidade). A martensita revenida, por sua vez, apresenta excelente resposta a

ambientes contendo hidrogênio (no que diz respeito à fragilização), sendo considerada por muitos autores a melhor microestrutura para operar em tais ambientes. O revenido restaura as propriedades mecânicas do material, diminuindo a dureza e recuperando a ductilidade. São inúmeros os trabalhos científicos que comprovam a eficiência da martensita revenida como microestrutura a solubilizar o hidrogênio sem perda expressiva da ductilidade (baixa susceptibilidade à FPH, se comparada a outras microestruturas). Como faz parte deste trabalho a proposta de têmpera e revenimento num aço nacional, para melhoria de suas propriedades em FPH e CST, foram revisados diversos artigos a respeito, dos quais citam-se os trabalhos de COUDREUSE, TSAY et al, VIANNA et al, ALBARRAN et al e ECHANIZ et al. A figura 1.14 apresenta uma classificação de microestruturas no que tange a performance / resistência dos aços à FPH (ordem crescente de resistência).

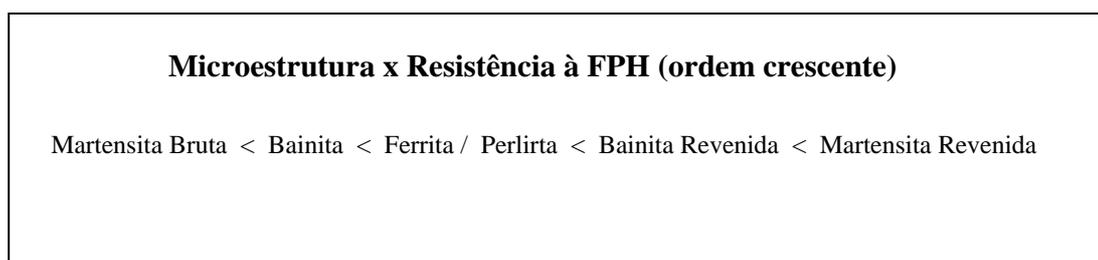


Figura 1.14 – Influência da Microestrutura na resistência à FPH em aços; Adaptação.

Fonte: COUDREUSE.

Ainda com relação aos fatores metalúrgicos que influenciam a FPH, deve-se mencionar o tamanho de grão como parte influente. De uma maneira geral, quanto maior o tamanho de grão, mais susceptível o material à FPH. O contorno de grão é uma região de alta energia que comporta em muitos casos precipitados e partículas aprisionadoras de H. Na verdade, o próprio contorno de grão é um aprisionador de hidrogênio, podendo elevar localmente os níveis de tensões no material provocando a nucleação e propagação de trincas ditas intergranulares. É óbvio que grãos menores distribuem melhor as tensões no material tornando-o menos susceptível à fragilização.

As propriedades mecânicas do metal são também cruciais na FPH. Sabe-se que a dureza de um material e sua resistência mecânica (limite de escoamento e limite convencional de tração) relacionam-se, em termos da mecânica da fratura, com a fragilidade ou dificuldade para movimento das discordâncias de um material. A formação de uma zona plástica com proporções adequadas na ponta de um defeito ou trinca (depende do movimento das discordâncias) é essencial para a acomodação de tensões e deformações existentes, impedindo a propagação do defeito. Exatamente por não permitirem a formação adequada dessa zona plástica, materiais duros e resistentes são susceptíveis à formação e propagação de defeitos em ambientes onde há geração de hidrogênio. Elevada dureza e resistência mecânica traduzem-se, portanto, em elevada susceptibilidade à FPH. O problema deve ser cuidadosamente levado em conta, quando na aplicação de aços do tipo alta resistência e baixa liga, largamente empregados no setor industrial nos últimos anos. Os chamados aços ARBL são, conforme NBR-6215, aços com baixo carbono e menos de 5% de outros elementos de liga, além de possuírem elevado limite de resistência à tração e limite de escoamento superior a 290 MPa. Por serem muito resistentes, estes aços são

empregados em situações onde elevadas solicitações mecânicas estão presentes mas, infelizmente, nem sempre levando em consideração as interações com o meio. O mau uso desses materiais pode ter como resultado a fratura brusca de um componente em um nível de tensão abaixo daquele para o qual foi projetado, podendo gerar diversos inconvenientes. Por tal razão, é comum em grandes empresas que lidam frequentemente com ambientes agressivos e fragilizantes, lançar-se mão de regulamentos internos restringindo as propriedades mecânicas dos materiais para determinadas aplicações. Cita-se como exemplo a ET-200-03 da Petrobras, especificação técnica de materiais para tubulações e acessórios em ambientes contendo  $H_2S$ , onde são requeridos limite de escoamento inferior a 690 MPa e dureza máxima de 22 HRC. Estas restrições, embora joguem a favor da segurança, muitas vezes acabam por implicar no super dimensionamento das estruturas, com custo adicional desnecessário ao projeto. A carência de informação e falta de dados científicos sobre determinados assuntos geralmente são a causa principal do excesso de conservadorismo na elaboração de especificações, normas e regulamentos visando a seleção de materiais. Por exemplo, a falta de conhecimento sobre a relação existente entre o teor de  $H_2S$  e o comportamento de determinados materiais faz com que, na elaboração de documentos e / ou especificações técnicas, ambientes com alto e baixo teor do gás sejam tratados da mesma maneira em termos de fragilização, embora na prática os efeitos possam ser bem diferentes.

A deformação plástica e o grau de encruamento também influenciam a fragilização por hidrogênio. Sabe-se que quanto mais encruado encontra-se o material, mais duro e resistente é o mesmo (devido ao campo de tensões criado no material). Assim, é de se esperar que a susceptibilidade à FPH aumente com o grau de encruamento. De um modo

geral é isso que ocorre. Uma revisão do tema pode ser encontrada no trabalho de TRESEDER e BRADAK e noções do que de diferente se tem tentado fazer com relação ao assunto, no trabalho de TORIBIO e OVEJERO. Faltam ainda na literatura estudos mais elaborados e conclusivos sobre o tema. Com relação aos comentários neste parágrafo tecidos, merece destaque o fato dos materiais testados nesta dissertação encontrarem-se no estado encruado por serem oriundos de um processo de laminação.

#### Considerações eletroquímicas

Sabe-se que a aplicação de potencial nobre num dado material, seja por indução de par galvânico ou por corrente elétrica induzida, reduz ou interrompe a cinética de dissolução do mesmo quando exposto a um meio reativo, diminuindo sua corrosão efetiva. Se a reação anódica é interrompida por um lado, a catódica é induzida por outro, de modo que a cinética de redução do hidrogênio e sua sobretensão aumentem, facilitando sua penetração na rede do metal e contribuindo de alguma forma para que a FPH ocorra. Daí porque não ser indicada a proteção catódica de materiais em sistemas onde há geração de hidrogênio e risco de FPH.

#### **1.4.4 Métodos de Avaliação da FPH**

São muitos os ensaios utilizados em laboratório para levantar dados que de alguma maneira permitam a compreensão do comportamento de determinados materiais em meios específicos, no que tange à FPH. Do ponto de vista macroscópico, para obtenção apenas da resposta do material num meio específico, são utilizados ensaios similares aos apontados na seção 1.3.5, para a CST (ensaios do tipo carga constante, deformação constante ou baixa taxa de deformação do material; corpos-de-prova não entalhados ou com entalhes; cilíndricos, chatos, do tipo tração compacto, etc.). Para investigações mais finas, entretanto, onde se buscam observações pontuais ou microscópicas do fenômeno como, por exemplo, detalhes acerca dos mecanismos de fragilização atuantes, são realizados ensaios mais elaborados com auxílio de equipamentos como potenciostatos, galvanostatos e equipamentos de impedância (para levantamento de parâmetros eletroquímicos do processo) ou ainda células e sensores de permeação (Devanathan, etc.). Potenciais críticos de fragilização, correntes de corrosão, concentrações críticas de hidrogênio, taxas de permeação, coeficientes de difusão, etc., são exemplos de parâmetros buscados nos testes experimentais. Ferramentas adicionais como microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão, equipamentos de raios-X, espectrômetros, etc., têm também sido largamente empregados, mostrando-se de grande serventia, para não dizer indispensáveis em alguns casos, nos estudos e investigações da FPH. Diversas fontes podem auxiliar a elaboração e execução de ensaios para avaliação da FPH, das quais citam-se o livro CORROSION - ASM HANDBOOK (pg 283 a 290) e o trabalho de HABASHI. Normas específicas também devem ser consultadas para tal (NACE, etc.).

Deve-se ressaltar que, paralelamente aos ensaios e métodos experimentais utilizados para avaliação da FPH, desenvolvimentos teóricos baseados em modelos matemáticos e simulações numéricas podem e têm sido bastante empregados ultimamente para prever o comportamento de determinados materiais em meios fragilizantes específicos. Pesquisadores têm tentado relacionar parâmetros eletroquímicos com parâmetros de permeação e difusão, além de ajustar modelos matemáticos e / ou numéricos a experimentos, no intuito de obter repostas quantitativas de valia para a aplicação prática. ELLER et al, por exemplo, simularam numericamente por meio do código computacional de volumes finitos, o tempo de estabilização do fluxo de hidrogênio em amostras cilíndricas monofásicas e bifásicas de alguns materiais (amostras similares às empregadas nesse trabalho). Essa busca pelo ajuste e intercâmbio de resultados teóricos e experimentais constitui-se num esforço de grande importância para o entendimento dos fenômenos de FPH, fornecendo base não apenas para o conhecimento do comportamento de materiais específicos em presença do hidrogênio, mas também confirmando teorias existentes ou mesmo gerando resultados que impliquem na criação de novos modelos.

## **1.5 - Corrosão na Indústria do Petróleo**

### **1.5.1 Introdução**

A indústria petrolífera envolve diversos processos desde a exploração até a distribuição do produto final. Da perfuração à produção e beneficiamento (refino), o óleo passa por inúmeros processos, bastante variados em termos de ambiente e também de tecnologia. Esta indústria se depara, portanto, com os mais diversos tipos de corrosão, sejam aqueles provocados pelo ambiente de trabalho em que se encontram os setores operacionais específicos (corrosão atmosférica, por água do mar, corrosão pelo solo no caso de dutos subterrâneos, etc.), sejam aqueles devidos às substâncias agressivas contidas no óleo ou em seus subprodutos. Em face à proposta deste trabalho, os primeiros casos não serão abordados (cada meio corrosivo encontrado na indústria petrolífera possui características bastante peculiares) sendo dada ênfase apenas à corrosividade do petróleo (óleo) e seus constituintes.

### **1.5.2 Corrosividade do petróleo**

Sabe-se que o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos que agregam a si inúmeras outras substâncias em diversas concentrações. É exatamente esta variação na composição que dita as características do óleo e o distingue de uma zona produtora para outra. Essa diferença de concentração define também o grau de corrosividade do petróleo, objeto muito importante a ser observado nas etapas do processo petrolífero, visto envolver questões de ordem econômica e de segurança humana e do meio ambiente.

O óleo bruto é normalmente extraído sob a forma de uma mistura multifásica de componentes na qual constam areia, água salina e gases variados. Desta forma, a corrosão pelo petróleo refere-se aos agentes corrosivos agregados na mistura e não unicamente ao hidrocarboneto de interesse. Dentre os agentes corrosivos mais decisivos na determinação do grau de corrosividade do petróleo, citam-se: oxigênio, água (H<sub>2</sub>O), sais, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), compostos de enxofre e ácidos naftênicos (geralmente presentes em crus pesados):

Oxigênio – O oxigênio é responsável por muitos casos de corrosão observados na indústria do petróleo, estando presente em praticamente todas as etapas do processo. Mesmo em profundidades acima de 100 metros, onde normalmente não é esperada a sua presença, tem-se notado casos de corrosão devido ao oxigênio tanto em atividades de perfuração como de produção. O oxigênio muitas vezes aparece como contaminante no processo e seu acesso pode ocorrer por diversas formas como por exemplo contaminação por selos de bombas, vedações e aberturas de equipamentos, durante a perfuração e/ou transporte. Mesmo em pequenas concentrações o oxigênio pode ser nocivo. É um forte oxidante e sua cinética de redução nos metais é elevada. Desta forma sua presença pode representar um alto potencial de corrosão para aços. A cinética depende de diversos fatores como passivação, polarização, etc.

A alta solubilidade do oxigênio em água e salmoura agrava ainda mais a situação, sendo o transporte de massa de oxigênio nesses meios fator determinante na corrosão de aços-carbono e baixa liga. Esse transporte de massa governa a corrente de corrosão, podendo o oxigênio acelerar ou retardar o processo corrosivo. Geralmente em meios aerados (superfície) a ação é severa ao passo que em meios menos aerados não. Deve-se,

entretanto, atentar para os casos de aeração diferencial onde a zona menos aerada acaba sendo a mais agressiva.

Água - A presença de água na mistura de componentes que contém o óleo é bastante prejudicial no que diz respeito à corrosão de componentes metálicos. Além da possibilidade de combinação com outros constituintes da mistura para formar substâncias em muitos casos corrosivas (um exemplo seria a reação com o gás sulfídrico, gerando ácido sulfuroso que, embora fraco, é corrosivo), a água constitui meio condutor (eletrólito) pelo qual flui a corrente de corrosão (íons). Sais dissolvidos na água aumentam essa condutividade.

CO<sub>2</sub> - O dióxido de carbono só é corrosivo na presença de água, quando origina ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). A formação de ácido carbônico reduz o pH da água, aumentando a sua corrosividade. A solubilidade do CO<sub>2</sub> é influenciada por três fatores que são a pressão do gás, temperatura e composição da água (presença ou não de sais dissolvidos). O aumento da solubilidade do CO<sub>2</sub> na água é proporcional à elevação de pressão e reduz com o aumento de temperatura. A presença de sais dissolvidos na água por sua vez pode aumentar o pH.

Dentre os fatores citados, a pressão parcial de CO<sub>2</sub> na fração gasosa da mistura multifásica é o principal fator de controle da solubilidade desse gás, sendo usada em muitos casos para determinar o grau de corrosividade. RAMOS recomenda as seguintes relações:

Pressão parcial CO<sub>2</sub> < 7 PSI – Gás não corrosivo

7 PSI  $\leq$  Pressão parcial CO<sub>2</sub>  $\leq$  30 PSI – Gás moderadamente corrosivo

Pressão parcial CO<sub>2</sub>  $\geq$  30 PSI - Gás corrosivo

A corrosão de aços pelo CO<sub>2</sub> depende criticamente de fatores associados à deposição e retenção de camadas de carbonato de ferro no material ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$ ). Os carbonatos podem isolar o material do meio e interromper a corrosão. Sua formação, entretanto, depende de diversos fatores (CORROSION - ASM HANDBOOK). Citam-se a presença ou não de H<sub>2</sub>S e oxigênio dissolvido no sistema (sulfetos e óxidos são formados preferencialmente aos carbonatos), o regime de escoamento do fluido (turbulência impede a aderência da camada de carbonato no material), temperatura, etc.

Sais – A presença de sais na mistura multifásica de onde é extraído o petróleo pode retardar ou acelerar o processo corrosivo. Embora a presença de sais aumente o pH da solução, alguns sais formam eletrólito forte aumentando a condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão. A salinidade da água produzida na mistura é diversas vezes superior à salinidade da água do mar e a variedade de sais presentes depende da região ou zona produtora.

Ácidos Naftênicos – Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos com estruturas de anéis cíclicos saturados, geralmente presentes nos crus pesados. Esses ácidos geralmente atacam aços em temperaturas entre 200 e 400 ° C, sendo o efeito máximo em torno de

280 °C. Como nessa faixa de temperatura ocorre também corrosão por gás sulfídrico, é difícil identificar as taxas devidas unicamente à ação desses ácidos.

Compostos de Enxofre – O enxofre pode estar presente no petróleo sob diversas formas, entre elas enxofre elementar, H<sub>2</sub>S (gás sulfídrico), sulfetos alifáticos e aromáticos, polissulfetos, mercaptans e dissulfetos. Os petróleos são geralmente classificados como doces (“sweet”) ou ácidos (“sour”), caso o teor de enxofre presente seja inferior ou superior a 1 %, respectivamente. O teor global de enxofre não é o indicativo mais direto da corrosividade por compostos de enxofre. Na verdade o agente mais agressivo neste cenário, que dita de fato o grau de corrosividade do petróleo, é o H<sub>2</sub>S, que pode ser gerado pela decomposição dos outros compostos em temperaturas acima de 260° C. Sendo assim, é importante o conhecimento da decomposição desses compostos com a temperatura, que é expressa pelas chamadas curvas de evolução do H<sub>2</sub>S. Como pode ser visto na figura 1.15, a corrosão por H<sub>2</sub>S é mais intensa em zonas de elevada temperatura pois, além do aumento em sua reatividade, há maior liberação desse gás a partir dos compostos de enxofre. Os dados para construção desta figura podem ser acessados na tabela 1.2, logo em seguida.

Na prática industrial, costuma-se avaliar a corrosividade do petróleo em termos de deterioração pelo H<sub>2</sub>S segundo dois critérios: o da concentração e o da pressão parcial. Segundo RAMOS, o gás sulfídrico é considerado corrosivo quando sua concentração na fração gasosa da mistura multifásica em que se encontra o óleo é maior que 20 ppm. O critério da pressão parcial adotado pelo mesmo autor, por sua vez, admite ser o H<sub>2</sub>S corrosivo quando sua pressão parcial absoluta na fração gasosa é maior que 0,05 psi.

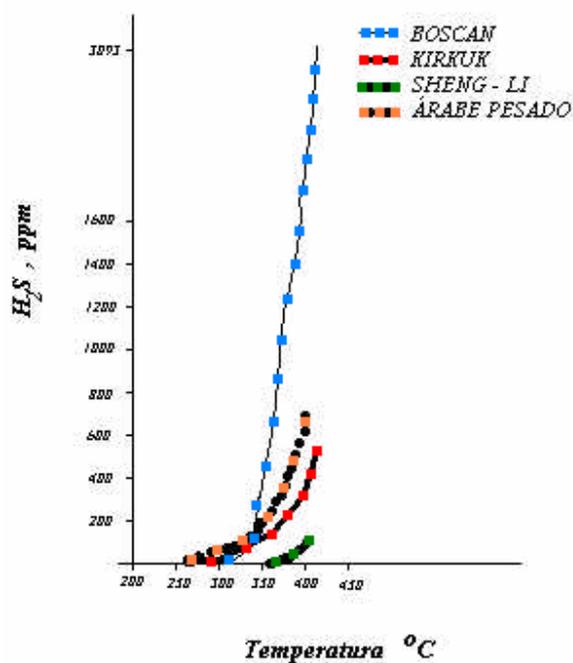


Figura 1.15 – Curvas de Evolução do H<sub>2</sub>S para diversos petróleos (adaptação RAMOS).

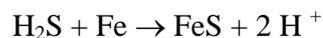
Tabela 1.2 – Dados para Construção das curvas anteriores (ppm H<sub>2</sub>S x temperatura / óleo).

Petróleo	150 °C	200 °C	260 °C	315 °C	340 °C	360 °C	370 °C	385 °C	400 °C
Árabe Pesado	-	-	2	32	43	74	122	-	690
Árabe Leve	-	-	32	74	100	116	142	-	176
Basrah Médio	-	4	12	53	82	136	215	-	1.223
Boscan	-	-	-	1	41	393	650	1.562	3.093
Bachaquero	-	-	-	2	43	107	227	566	1.457
Kirkuk	-	-	2	37	95	135	180	267	467
BCF-23	-	-	-	8	15	31	49	-	542
Mandji	-	-	<1	21	42	94	163	-	1.378
Sheng-Li	-	-	-	-	-	1	2	-	66
Iraniano Pesado	-	-	-	5	34	51	72	-	404

Fonte: RAMOS.

A deterioração de aços pelo gás sulfídrico pode ocorrer por ações distintas, sendo as principais:

- Formação de ácido fraco corrosivo : O H<sub>2</sub>S é solúvel em água formando ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>);
- Formação de Sulfeto → O H<sub>2</sub>S reage diretamente com o ferro do aço formando sulfeto de ferro (geralmente de cor preta) e hidrogênio atômico segundo a reação:



- Fragilização por hidrogênio → O hidrogênio atômico gerado durante a reação de corrosão (oxi-redução) se adsorve na superfície do material (catodo / redução), penetrando no metal e causando a sua fragilização. Pode haver ruptura brusca do componente em níveis de tensão abaixo daquele que o material é capaz de suportar (limite de resistência do material), sendo portanto este fenômeno preocupante na indústria do petróleo. Os mecanismos envolvidos ainda não são bem conhecidos, havendo uma diversidade teorias sobre o assunto.

Além do aspecto corrosivo, onde os mecanismos de deterioração não são ainda perfeitamente compreendidos, deve-se salientar que o H<sub>2</sub>S é um gás altamente tóxico e letal ao ser humano. Por esta razão o agente é tão temido no setor petrolífero. A sua detecção e estudo devem ser feitos com cautela para que não apenas os componentes e equipamentos envolvidos nos processos mas também a integridade humana sejam preservados. A tabela 1.3 apresenta os efeitos causados por esse gás ao homem em função da sua concentração.

Tabela 1.3 – Efeitos causados pelo H<sub>2</sub>S ao homem.

EFEITOS DO H <sub>2</sub> S	
PPM VOL H <sub>2</sub> S	EFEITOS
0,01 – 0,15	Limite da detecção do odor
10	Máxima concentração permitida para exposição prolongada
100 – 150	Pode causar enjôos e fraqueza após 1 hora
200	Perigo após 1 hora
600	Fatal após 30 minutos
> 1.000	MORTE IMEDIATA

Fonte: IBP.

## 1.6 – Tubos Flexíveis

### 1.6.1 Definição e aplicação básica

“Tubos Flexíveis” são tubos usados na produção offshore de óleo e gás, especialmente em águas profundas pois apresentam inúmeras vantagens sobre tubos convencionais rígidos. São compostos de diversas camadas, fabricadas com materiais específicos dependendo da função que irão exercer no conjunto. São usados desde polímeros termoplásticos até aços resistentes à corrosão. Trata-se pois de uma construção modular onde as camadas são independentes mas projetadas para interagir entre si, podendo ser desta forma fabricadas sob propósito e montadas para atender a situações específicas. Em algumas situações de emprego de flexíveis exigem do tubo propriedades que em ocasiões normais não são necessárias; desta forma o número de camadas e materiais usados

poderá ser diferente em cada caso, dependendo da aplicação específica para a qual o tubo foi demandado.

A grande aplicação dos flexíveis pode ser observada nos “risers” (linhas de produção “verticais” que ligam a plataforma ao fundo do mar) e “flowlines” (linhas dispostas no fundo do mar dos terminais de produção aos manifolds centrais). Os risers estão sujeitos às correntes marítimas devendo assim possuir boa resistência a solicitações dinâmicas ao passo que as flowlines são solicitadas apenas estaticamente. Desta forma, é de se esperar que a composição dos flexíveis seja diferente em cada um dos casos (risers e flowlines). As figuras 1.16 e 1.17 apresentam a estrutura de um flexível e sua aplicação offshore.



Figura 1.16 – Tubo flexível de arranjo básico.

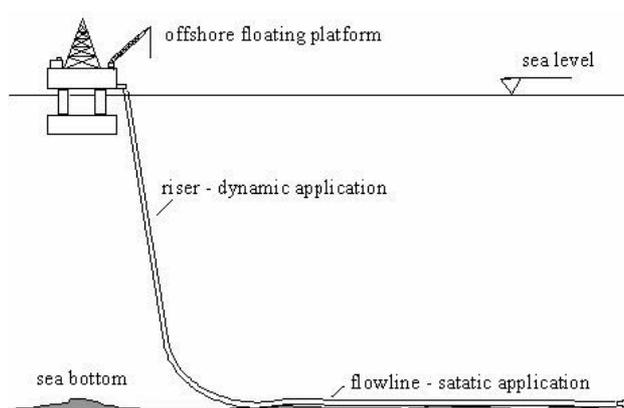


Figura 1.17 – Aplicação básica de tubos flexíveis (risers e flowlines).

Fonte: TECHNIP.

### 1.6.2 - Principais características

Flexibilidade – É a propriedade distintiva de um tubo flexível. Um tubo típico com 8’’ de diâmetro interno pode seguramente ser dobrado em um raio de 2 m ou menos. Esta é a razão pela qual risers flexíveis dinâmicos e flowlines flexíveis têm sido maciçamente empregados na produção de petróleo em águas profundas. Esta flexibilidade é também importante no transporte e instalação dos tubos visto poderem ser enrolados em carretéis, conforme ilustra a figura 1.18.



Figura 1.18 – Navio transportando tubo flexível em carretel para instalação.

Fonte: TECHNIP.

Instalabilidade – Por serem transportados em comprimento contínuo nos carretéis (o tubo é fabricado sob encomenda e geralmente chega no local de instalação em uma única peça com todas as conexões já feitas e pronta para entrar na água), permitem uma descida de 500 m/h para instalação evitando operações de interface e reduzindo riscos para os operadores. A figura 1.19 apresenta o lançamento de um tramo flexível no mar.



Figura 1.19 – Lançamento de um tubo flexível no mar. As conexões já entram na água devidamente prontas.

Fonte: TECHNIP.

Reutilidade – Tubos flexíveis podem ser reinstalados e reutilizados diversas vezes.

Modularidade – As camadas independentes dos tubos flexíveis permitem a eles serem constituídos de acordo com as necessidades de desenvolvimento. Tubos flexíveis simples para médias pressões contêm apenas quatro camadas ao passo que tubos mais complexos podem ter até 19 camadas.

Resistência à corrosão – Os tubos devem possuir camada externa que isole o seu interior do meio protegendo as partes estruturais da corrosão por água do mar (geralmente essa camada é plástica). Além disso, o material da camada interna (carcaça) que tem contato direto com o fluido transportado, deve ser especificado de acordo com o grau de corrosividade do meio. Para petróleo ácido, contendo gás sulfídrico por exemplo, o material da carcaça deve ser diferente daquele usado na produção de um óleo doce.

Resistência à Pressão – Os tubos devem resistir às altas pressões externas geradas em grandes profundidades no mar e também às pressões internas do fluido de trabalho. Existem camadas específicas para estes fins que serão melhor detalhadas na seção posterior.

Resistência axial – Devido ao peso do próprio tubo, grandes esforços axiais podem ser gerados e a estrutura deve ser capaz de suportar. Existem camadas projetadas para este fim.

### **1.6.3 Estrutura básica de um tubo flexível**

A estrutura típica de um tubo flexível pode ser descrita por meio de cinco camadas, embora em casos específicos surja a necessidade de outras adicionais. São elas:

Carcaça – É a camada interna que entra em contato direto com o fluido transportado, sendo responsável pela resistência do tubo à pressão externa (resistência ao colapso) e também ao desgaste provocado por ferramentas pigging e partículas abrasivas. Pode ser fabricada em aço inox, no caso de transporte de óleo e gás (Rough Bore), ou em polietileno translúcido no caso de transporte de água (Smooth Bore).

Camada de vedação - É a segunda camada de dentro para fora do tubo, responsável pela integridade do transporte de fluido (estanqueidade). Usa-se geralmente material polimérico em sua fabricação.

Armadura de Pressão – Camada responsável pela resistência do tubo a esforços radiais, sendo formada por um duplo perfil espiralado de aço que pode ter formato em “c” ou “z” dependendo do fabricante.

Armaduras de tração – Geralmente aparecendo aos pares (direções opostas de enrolamento), estas camadas garantem a resistência do tubo a esforços axiais. São geralmente utilizados no enrolamento arames de aço de alta resistência com perfil achatado, arames esses corriqueiramente chamados de “fios chatos”. Estes arames e os materiais que os compõem são o objeto de interesse neste trabalho.

Camada externa – É a camada que isola o tubo do ambiente externo (evitando assim problemas de corrosão), sendo também responsável pela proteção mecânica. É geralmente fabricada em material polimérico.

A figura 1.20 apresenta uma estrutura típica de linha flexível em corte, com as camadas mais comuns apresentadas.

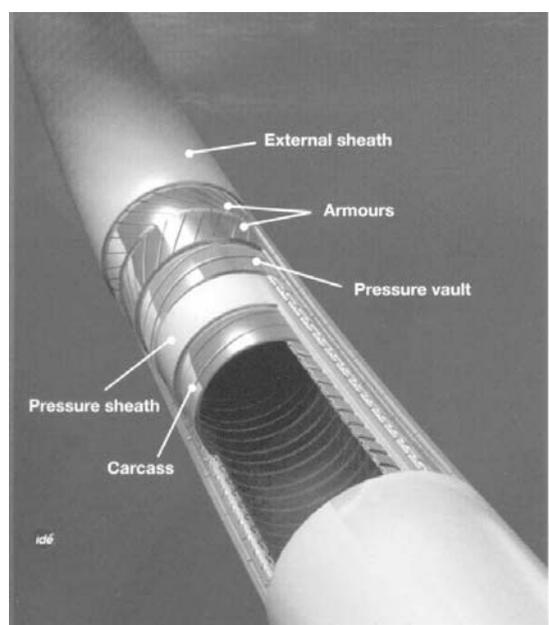


Figura 1.20 – Vista em corte de uma estrutura típica de um tubo flexível.

Fonte: TECHNIP.

Além das camadas típicas já especificadas, pode haver necessidade do uso de outras camadas como por exemplo camada de material anti-desgaste, para evitar o desgaste entre as camadas, camada de material isolante térmico para garantir melhores propriedades de fluxo (em grandes profundidades no mar, temperaturas bem baixas podem ser atingidas; como quanto menor a temperatura, maior a viscosidade do fluido e conseqüentemente mais difícil é o seu transporte, se não houver um bom isolamento térmico do tubo, o fluido perderá calor para o meio registrando queda de temperatura e obviamente aumento de viscosidade) e mesmo camada para descida de “umbilicais” (comandos elétricos, hidráulicos e/ou pneumáticos, usados para acionamento de válvulas, equipamentos submarinos, etc.) conforme pode ser visto na figura 1.21.



Figura 1.21 – Tubo de várias camadas.

Fonte: TECHNIP.

### 1.6.4 Etapas de fabricação de um tubo flexível

Na tabela 1.4 são apresentadas algumas das principais etapas de fabricação de um tubo flexível. A figura 1.22 ilustra estas etapas.

Tabela 1.4 – Etapas de fabricação de um tubo flexível.

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>	<b>Produto</b>
<b>1</b>	Manufatura da camada interna (enrolamento do perfil)	Carçaça
<b>2</b>	Extrusão das camadas poliméricas de vedação e externa	Camada de vedação e Camada externa
<b>3</b>	Manufatura dos perfis para confecção da camada de pressão (enrolamento em dupla espiral )	Camada de pressão
<b>4</b>	Enrolamento dos arames retangulares de aço para formação de camada para resistência axial	Armaduras de tração
<b>5</b>	Aplicação de fitas para isolamento térmico	Camada isolante
<b>6</b>	Montagem das conexões dos flexíveis	Conexões
<b>7</b>	Processo intermediário de enrolamento dos tubos	Estoque intermediário
<b>8</b>	Processo intermediário de estocagem entre etapas consecutivas	Estoque intermediário
<b>9</b>	Teste hidrostático de pressão	Controle de qualidade e garantia de segurança

Fonte: NTK.



Figura 1.22 – Etapas da fabricação de um tubo flexível (relação com a tabela 1.4).

Fonte: NTK.

### 1.6.5 Corrosão Em Tubos Flexíveis

Diversos agentes corrosivos estão presentes no petróleo podendo promover a deterioração de equipamentos metálicos usados em sua extração. Citam-se como exemplo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , água, compostos de enxofre, etc. O grau de ataque depende de diversas variáveis, dentre elas a concentração, temperatura e pressão. Por serem os tubos flexíveis (flowlines e risers) elementos responsáveis pelo transporte de petróleo do fundo do mar às plataformas, estando pois em contato direto com o fluido produzido (mistura de óleo, água, gases e areia, que compõem o petróleo bruto) e ainda com água do mar, deve-se considerar o risco de corrosão que os diversos materiais que os integram podem sofrer. Apesar das camadas metálicas estruturais (armadura de pressão e armaduras de tração) não estarem em contato direto com o fluido produzido nem com o ambiente externo, e por tal motivo seja esperado não sofrerem corrosão, não é isso que ocorre. Segundo ETHRIDGE e CAYARD, alguns agentes corrosivos podem contatar essas camadas após escaparem por falhas no sistema (aberturas em juntas e conexões) ou mesmo difundindo-se através dos materiais termoplásticos que compõem camadas intermediárias, por diferença de pressão. Não apenas gases podem atingir essas camadas metálicas, mas também líquidos. A água pode penetrar no anular do tubo (região definida entre a carcaça ou camada interna e a camada externa) por meio de danos na camada externa ou pela permeação de vapor d'água em alta temperatura através da carcaça, com posterior condensação em temperaturas mais baixas nas camadas do anular. A presença de água em contato com gases permeados poderá gerar a formação de produtos ácidos com agravamento do processo corrosivo. A ação dos principais agentes corrosivos presentes no petróleo está apresentada na seção 1.5.2. A

figura 1.23 ilustra o local de ataque desses agentes num tubo flexível e os principais tipos de corrosão envolvidos.

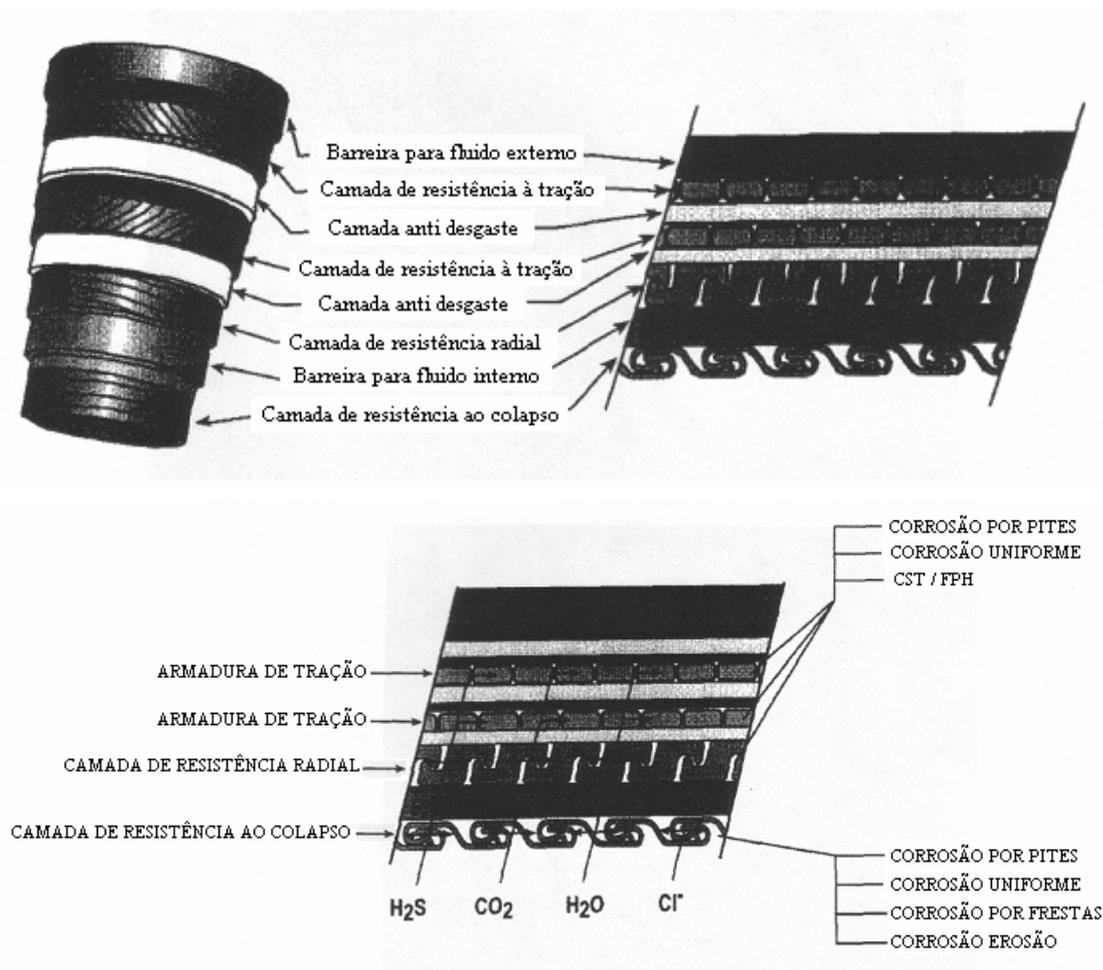


Figura 1.23 – Possíveis Agentes e Tipos de Corrosão das Camadas Metálicas que compõem os Tubos Flexíveis.

Fonte: ETHRIDGE e CAYARD.

Nota-se, pela figura 1.23, que a camada responsável pela resistência axial do tubo (“flex tensile” ou armadura de tração) pode ser atacada por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e/ou água, podendo ainda sofrer corrosão generalizada, por pites e/ou corrosão sob tensão / fragilização por hidrogênio. Daí a importância do estudo da sua corrosão. É exatamente essa camada que será analisada nesse trabalho, com foco nas propriedades em corrosão sob tensão e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de alguns aços usados na sua confecção, na presença de  $\text{H}_2\text{S}$ .

# CAPÍTULO 2

## Procedimento Experimental

### 2.1 – Introdução

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento em CST e FPH de um aço nacional de alta resistência e baixa liga em meio contendo baixo teor de  $H_2S$ . O aço em questão é usado na fabricação de tubos flexíveis para produção de petróleo no mar, mais precisamente na confecção da armadura de tração, camada que responde a esforços axiais do tubo em serviço, porém seu uso é restrito a situações onde não há presença de gás sulfídrico na formação petrolífera, devido ao seu comportamento nesse meio. Este comportamento inclui grande susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio e corrosão sob tensão, oriunda de diversos fatores como sua microestrutura, propriedades mecânicas, etc.. Quando há presença de gás sulfídrico, mesmo que em baixa concentração, no campo para o qual são solicitados os tubos flexíveis, a empresa nacional que os fabrica emprega material importado, um aço francês, também do tipo ARBL, porém tratado termicamente. Segundo informações do fabricante, esse aço é temperado e revenido, com propriedades tais que resiste aos inconvenientes gerados pelo gás; os parâmetros do tratamento, no entanto, são mantidos em sigilo industrial. Como o aço nacional é de médio carbono e responde bem aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, tratamentos estes que, segundo a literatura (como visto na seção 1.4.3 deste trabalho) geram a microestrutura que melhor se comporta em ambientes contendo  $H_2S$ , isto é, martensita revenida com boa resistência à CST e baixa susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, pretendeu-se inicialmente buscar parâmetros relativos a estes tratamentos (têmpera e revenimento) para aplicá-los ao material a fim de

melhorar suas propriedades e iniciar uma espécie de processo de qualificação para seu possível emprego em meios contendo quantidades moderadas desse gás. O trabalho experimental dividiu-se, portanto, em duas etapas principais, sendo a primeira destinada à busca de parâmetros de tratamento térmico para o material nacional e a segunda ao estudo do comportamento em CST e FPH do material já tratado, em meio simulador de baixo teor de  $H_2S$ . Pretendeu-se avaliar a eficiência do tratamento térmico no que tange à melhoria das propriedades do material na presença de  $H_2S$  e também reforçar a efetividade da solução empregada em simular ambientes com baixos teores desse gás. Foram ensaiados três materiais: o nacional sem tratamento térmico (será chamado “BST”), o mesmo aço após temperado e revenido (referido “BCT”) e o material importado (francês, por tal razão mencionado “F”) que, por já ser qualificado e empregado em ambientes contendo  $H_2S$ , serviu de base comparativa para o desempenho do material nacional. Dentre os ensaios realizados, foram feitos primeiramente ensaios para caracterização dos materiais (ensaios metalográficos, de dureza e de tração); após, testes preliminares de susceptibilidade à FPH; em seguida, ensaios de corrosão em Baixa Taxa de Deformação e, finalmente, empregou-se a técnica da Deformação Constante. Medidas de fragilização / ductilidade (alongamento percentual e redução de área) e observações das propriedades mecânicas dos materiais foram realizadas. Foram também quantificadas as energias acumuladas até a fratura em ensaios de tração, tanto para os materiais intactos quanto após determinado tempo submetidos à corrosão sob tensão por meio das técnicas empregadas.

O dano conferido aos materiais devido à exposição, sob tensão, no meio corrosivo de teste, foi levantado. PANTELAKIS e colaboradores usaram essa metodologia para avaliar o comportamento em corrosão de ligas de alumínio empregadas em aeronaves enquanto ZUCHOWSKI et al. a utilizaram em situação por ora diferente, mas também

deteriorante, de fadiga térmica. Trabalhos sobre mecânica do dano na verdade vêm sendo feitos por diversos pesquisadores há anos, a citar Lemaitre, Kachanov, Chaboche e outros, em BONORA et al.

Sabe-se que para dado material, a área sob a curva de tração, definida como tenacidade, representa a energia absorvida pelo mesmo até a ruptura durante o ensaio. Ora, se um material absorve determinada quantidade de energia até romper em condições normais, espera-se que o mesmo apresente uma queda nessa grandeza após permanecer por determinado tempo exposto a um processo que deteriore suas propriedades (corrosão, fadiga, etc.). Esta queda esperada de energia ou tenacidade do material (redução da área sob a curva de tração “Força versus Deslocamento”) constitui-se num parâmetro de medida do dano sofrido pelo material, conforme ilustrado na figura 2.1.

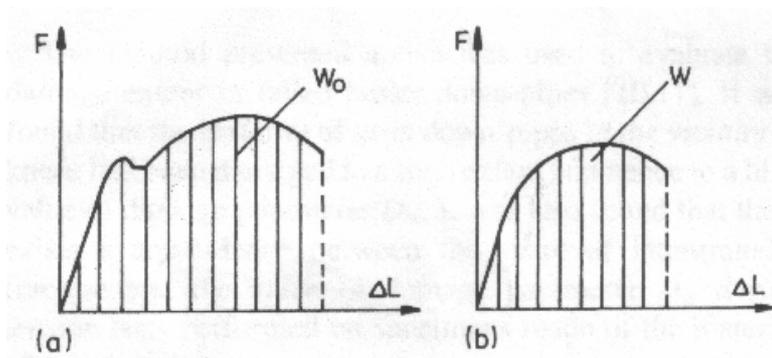


Figura 2.1 - Curvas de ensaios de tração de: (a) Material Virgem ; (b) Material sujeito a um processo prévio degenerativo.

Fonte: ZUCHOWSKY et al.

Sendo  $W_0$  a energia absorvida pelo material intacto ou virgem durante ensaio de tração (área sob a curva “Força versus Deslocamento”) e  $W$  a energia absorvida pelo mesmo material após determinado tempo sob ação de algum processo degenerativo, pode-se expressar o dano percentual  $D$  por:

$$D = \frac{W_{0s} - W_s}{W_{0s}} \cdot 100 \quad \%$$

onde  $W_{0s} = \frac{W_0}{V}$  e  $W_s = \frac{W}{V}$  (são usadas expressões de energia específica para que o dano percentual obtido seja independente do volume de material tracionado).

O parâmetro de dano foi utilizado neste trabalho para avaliar a degradação causada nos materiais pela solução de teste. Embora durante o processo, a seção útil do material possa variar (perda de massa) e a partir daí surgir o questionamento de que a diferença entre as energias (áreas sob as curvas) se deva à redução de seção do material e não à degradação de suas propriedades mecânicas, deve-se lembrar que essa perda de massa é induzida pelo ambiente. Além disso, não apenas dissolução anódica (perda de massa) ocorre devido à interação com o meio, podendo haver também, como é o caso aqui presente, processos de fragilização (mudança de fato nas propriedades do material; danos irreversíveis).

Finalmente, para complementar as análises, foram efetuadas inspeções visuais e utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) nas superfícies de fratura das amostras.

## 2.2 - Escolha do Meio de Teste

Foi usada uma solução de NaCl (5%) com ácido acético (0,5%) e adição de tiosulfato de sódio ( $10^{-3}$  mol/L), solução esta proposta por TSUJIKAWA e colaboradores para simular baixos teores de  $H_2S$ , como alternativa às soluções NACE (bastante agressivas). Segundo os estudos de TSUJIKAWA et al., tal solução gera  $H_2S$  numa taxa significativa por 24 horas, guardando a concentração do gás gerado uma relação com o volume de tiosulfato empregado na solução. Para  $10^{-3}$  M de tiosulfato, a concentração aproximada de  $H_2S$  gerado é de  $5 \cdot 10^{-4}$  M, mantendo-se esse teor aproximadamente constante pelo período de 24 horas. ZUCCHI et al. testaram a influência da concentração de tiosulfato na permeação de hidrogênio e susceptibilidade à CST de um aço-carbono, tendo observado ser esse teor ( $10^{-3}$  M de tiosulfato) o que promoveu maior densidade de corrente de permeação de hidrogênio no material, além de maior susceptibilidade à CST.

A idéia de se trabalhar com o tiosulfato, para simular baixos teores de  $H_2S$ , reside no fato de que as soluções NACE (não apenas a TM0177-90A, bastante agressiva e usada para simular ambientes com elevados teores de  $H_2S$ , mas também a TM0284-86, menos agressiva) requerem o borbulhamento direto do gás na solução. Sabe-se que o gás sulfídrico é bastante tóxico e nocivo ao homem e os custos com equipamentos de segurança para realização desses ensaios acabam sendo bastante elevados. TSUJIKAWA et al. observaram em seus experimentos (feitos em aços de baixa liga) que a solução apresenta os mesmos efeitos em termos de trincamento induzido por sulfetos que a solução NACE TM0284-86. Com relação à TM0177-90A, a solução deles não apresentou equivalência. Para não haver a necessidade de lidar diretamente com esse gás, optou-se por utilizá-la nesse trabalho.

Reforçam a escolha do meio de teste os trabalhos de LOWE et al, MORAES et al e ZUCHI et al, que comprovaram a eficiência da solução em desencadear o processo de CST e fragilização por hidrogênio nos materiais testados. Enquanto ZUCHI et al estudaram o efeito de alguns inibidores orgânicos na CST de um dado aço baixo carbono no meio em questão, LOWE et al testaram um aço ARBL do tipo API 5CT P110 (material empregado na composição de revestimentos de poços de petróleo) e MORAES et al estudaram o comportamento de um aço ARBL e outro inoxidável duplex nessa mesma solução. Em todos os trabalhos constatou-se possuir a solução um pH em torno de 2,8 (onde o H<sub>2</sub>S é estável numa ampla faixa de potenciais), sendo realizados os ensaios na temperatura ambiente (tal como é o caso aqui presente). ZUCHI et al levantaram curvas de polarização do material testado na solução proposta, obtendo da extrapolação de Tafel uma corrente de corrosão aproximada de 90  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A corrente de permeação de hidrogênio também foi medida ( $J_{24}$  - após 24 h - para que o regime permanente fosse atingido), apontando um valor médio de 2,6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Outros cientistas, MARCUS e PROTOPOPOFF, levantaram os diagramas de Pourbaix para o sistema S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>, Fe, H<sub>2</sub>O, a 25 e 300 °C. A -0,4 V, potencial de corrosão do aço-carbono na solução de tiosulfato (medido com referência no eletrodo padrão de hidrogênio), as espécies estáveis são Fe<sup>+2</sup> e S<sub>ads</sub> (enxofre adsorvido). De acordo com os pesquisadores, a presença de S<sub>ads</sub> estimula tanto a dissolução anódica do ferro quanto a absorção de hidrogênio pelo metal.

Finalmente, outro fator determinante na escolha da solução utilizada foi o fato de existirem inúmeros casos de campos produtores de petróleo onde as formações apresentam baixos teores de H<sub>2</sub>S. Os limites impostos pela TM0177-90A, nestes casos, embora joguem

a favor da segurança, podem levar a um super dimensionamento de projeto, com custos adicionais. Deve-se sempre buscar o equilíbrio entre segurança, custo e benefício.

## 2.3 – Especificação dos Materiais

As propriedades mecânicas e composições químicas dos materiais (nacional e francês), segundo informações dos fabricantes, estão devidamente listadas abaixo.

### Aço Nacional (BST)

-Especificação: ISO 8457-2 (classes 3CD63B, 3CD65B, 3CD68B, 3CD70B e 3CD73B);

-Propriedades Mecânicas Nominais:

Limite de resistência: 1.400 a 1.600 MPa; Limite de escoamento  $\geq 1100$  MPa;

Alongamento percentual  $> 1\%$ ; Dureza  $\sim 39$  RC;

-Composição Química Nominal (%):

C = 0,6 a 0,75; Si = 0,1 a 0,35; Mn = 0,6 a 1; Al  $\leq 0,07$ ; S  $\leq 0,03$ ; P  $\leq 0,03$ ;

### Aço Francês (F):

-Especificação: ISO 8457-2 (classes 3CD33B, 3CD35B);

-Propriedades Mecânicas Nominais:

Limite de resistência: 850 a 1.050 MPa; Limite de escoamento  $\geq 700$  MPa;

Alongamento percentual  $> 6\%$ ; Dureza  $\sim 30$  RC;

-Composição Química Nominal (%):

C = 0,3 a 0,39; Si = 0,3 a 0,35; Mn = 0,6 a 1; Al  $\leq 0,07$ ; S  $\leq 0,025$ ; P  $\leq 0,025$ ; S + P  $\leq 0,04$ ;

Os materiais foram recebidos na forma de fio chato, exatamente nas dimensões em que são utilizados para compor a armadura de tração do tubo flexível. Trata-se de um perfil com dimensões 12 x 5mm, de área  $56,4 \text{ mm}^2$ , como mostra a figura 2.2.

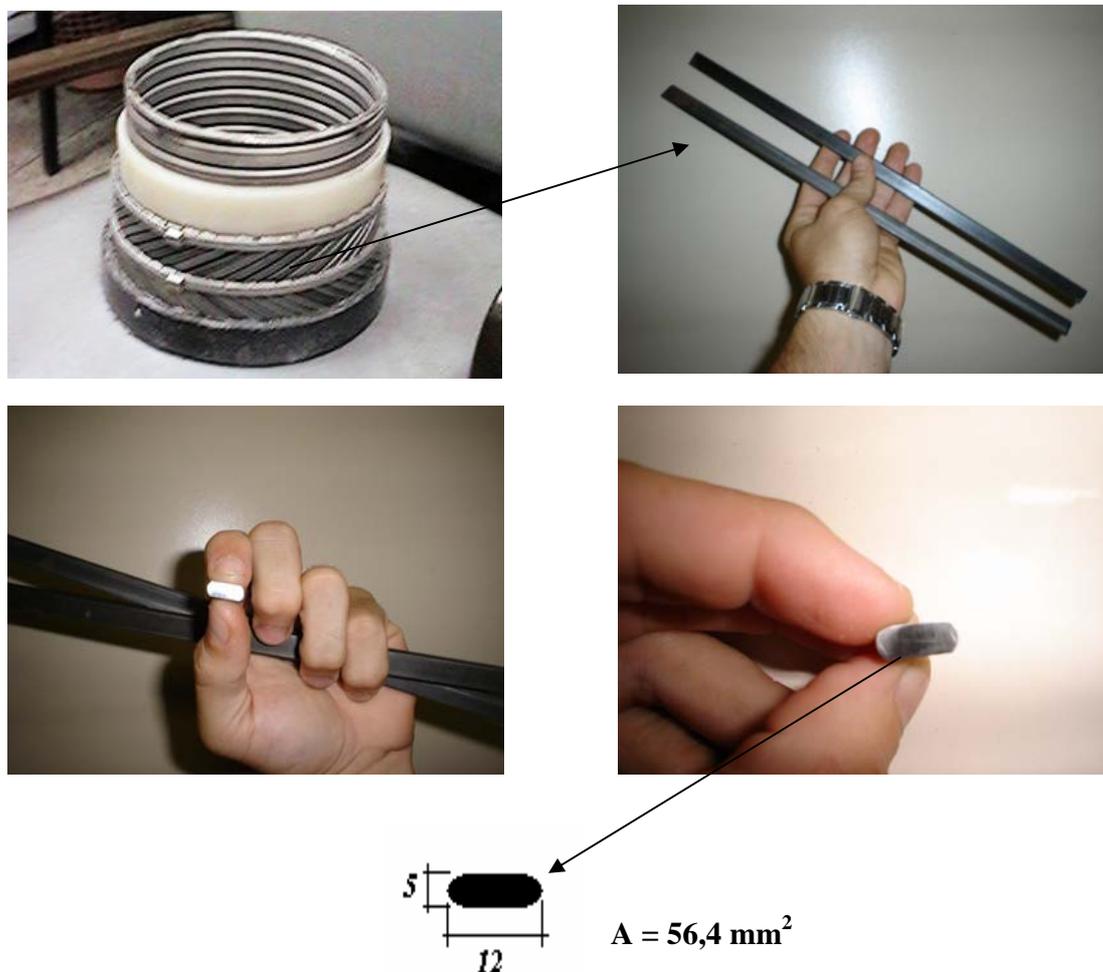


Figura 2.2 – Forma dos materiais recebidos (fio chato / armadura de tração de um flexível).

Esse perfil é obtido por trefilação e laminação a frio dos materiais e a diferença entre o produto nacional e o francês é que este último recebe um tratamento térmico após o processo de laminação de têmpera e revenimento (para alívio de tensões). A partir desses

arames (“fios chatos”) é que foram confeccionados os corpos-de-prova padronizados para realização dos ensaios de corrosão.

## **2.4- Ensaios Metalográficos**

Foram realizados ensaios metalográficos dos materiais, inicialmente para checagem das informações fornecidas pelos fabricantes e em seguida para acompanhamento das modificações no material nacional devido à variação de parâmetros de tratamento térmico. Amostras dos aços foram cortadas, embutidas a quente com baquelite e submetidas a um processo de lixamento progressivo, com lixas padronizadas 220, 360, 400 e 600. Em seguida foram polidas com alumina 0,3  $\mu\text{m}$  e finalmente atacadas com NITAL 4%. As observações no microscópio óptico foram feitas nos aumentos 200x, 500x e 1000x.

## **2.5 - Ensaios de Dureza**

Tal como os ensaios metalográficos, os ensaios de dureza foram inicialmente realizados para confirmação dos dados fornecidos pelos fabricantes, sendo em seguida feitos para controle dos parâmetros de tratamento térmico. Buscou-se com os tratamentos térmicos obter mesma dureza do material importado no material nacional. Nos ensaios iniciais para simples conferência dos valores fornecidos, uma amostra de cada material foi tomada (BST e F / fios chatos) e cortada para efetuação das impressões. Foram medidas as durezas na escala Rockwell C na seção transversal (3 pontos / seção / amostra) e também no sentido longitudinal, nas superfícies chatas, em ambos os lados de cada amostra (3 pontos / lado / amostra). Tanto nas seções transversais quanto nas superfícies chatas

procurou-se fazer as medidas sempre sobre os eixos de simetria destas regiões (ver figura 2.3).

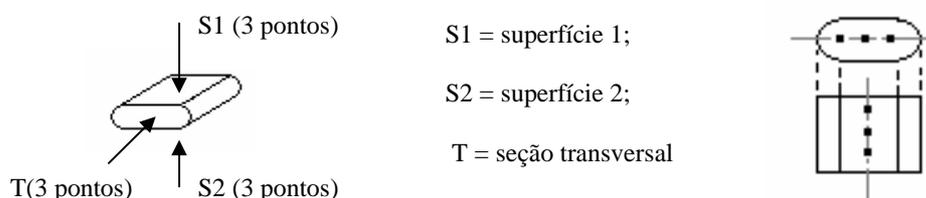


Figura 2.3 – Regiões de cada amostra onde foram realizadas as medições de dureza.

Durante a busca dos parâmetros de tratamento térmico, as durezas foram medidas apenas nas superfícies chatas das amostras (sentido longitudinal), sendo tomadas duas medidas por face chata de cada amostra.

## 2.6 - Ensaio de Tração

Os ensaios de tração constituíram-se na técnica experimental mais utilizada neste trabalho. Foram realizados ensaios de tração para verificação das propriedades mecânicas dos aços como recebidos e caracterização do material nacional após tratado termicamente, BCT, para observação qualitativa do comportamento dos mesmos em solução (sem aplicação de tensão / ensaios de susceptibilidade) e para quantificação do dano sofrido após exposição ao meio de teste, sob carregamento (ensaios de corrosão em baixa taxa de deformação e sob deformação constante).

Os ensaios foram conduzidos em máquinas de tração EMIC modelo DL 30.000 N dispostas no Laboratório de Qualidade da Flexibras e no Laboratório de Ensaio (Civil / Mecânica) da UFES. Os parâmetros de ensaio (taxa de deformação, tipo de corpo-de-prova,

emprego ou não de extensômetro, etc.) variaram de acordo com o objetivo e técnica de corrosão empregada. Buscou-se com os ensaios de tração determinar as propriedades mecânicas básicas dos materiais (limites de resistência e de escoamento, módulo de elasticidade, alongamentos percentuais e redução de área), além de medidas de tenacidade ou energia absorvida até a fratura (para cálculo do parâmetro de dano definido anteriormente) nas diferentes condições de imersão e carregamento no meio.

## **2.7 – Tratamentos Térmicos**

Após conferidas as propriedades básicas dos materiais recebidos (ensaios iniciais metalográficos, de dureza e de tração), partiu-se para a busca dos parâmetros de tratamento térmico do material nacional, no intuito de se obter uma microestrutura do tipo martensita revenida que oferece boa resposta do material em termos de resistência à CST e FPH em meios contendo gás sulfídrico. Amostras do material, na forma de arames ou fios chatos como recebidas (comprimento ~ 300 mm), foram temperadas em óleo (aquecimento em forno elétrico a 870°C, por 6 minutos), sendo em seguida revenidas (aquecimento também em forno elétrico, sendo seguido de resfriamento ao ar).

Buscou-se com a variação dos parâmetros atingir no material nacional (após tratado) dureza igual ou menor que a do material francês qualificado. Sabe-se, da mecânica da fratura, que a dureza é um parâmetro mecânico de grande importância no projeto de estruturas, principalmente quando se trata do emprego em ambientes agressivos que podem gerar condições de fragilização do material. Materiais muito duros (frágeis) são bastante perigosos no que tange à propagação de trincas e defeitos existentes no material (rápida

propagação com fratura brusca nesses ambientes), sendo por tal motivo geralmente requeridos materiais macios ou dúcteis nessas condições. Os materiais dúcteis, quando na presença de trincas ou defeitos, desenvolvem maiores zonas plásticas nas pontas das trincas absorvendo mais energia de deformação e se propagando de forma mais lenta. É bastante razoável, pois, escolher a dureza como critério nos tratamentos térmicos. Mesmo que o material nacional, após tratado, apresente limites de resistência mecânica inferiores ao material francês, ainda sim poderá haver margem de manobra para o projeto dos tubos, em caso de maiores solicitações, já que ambos os materiais são de elevada resistência mecânica (possuem elevados limites de escoamento e de resistência) e o perfil chato analisado (12 x 5 mm) não se constitui no topo de linha de fabricação das armaduras de tração (existem outras bitolas maiores de fio chato empregadas na confecção dos tubos, como por exemplo a 15,3 x 4 mm).

Inicialmente fixou-se o tempo de aquecimento das amostras para revenimento em 6 minutos no forno, testando-se cinco temperaturas diferentes: 540°C, 570°C, 600°C, 650°C e 700°C. Foi utilizada apenas uma amostra em cada temperatura. Foram medidas as durezas das amostras, conforme já descrito, e realizados ensaios metalográficos das mesmas. Em seguida, fixou-se a temperatura dentre as anteriores que melhor reproduziu a dureza desejada, fazendo-se então variar o tempo de aquecimento no intuito de obter economia operacional do tratamento (busca do menor tempo de aquecimento possível que fornecesse a dureza desejada). Para a temperatura em questão, que foi de 700°C (adianta-se aqui um resultado por constituir-se o mesmo de um parâmetro essencial para a descrição dessa etapa), foram testados mais três tempos de aquecimento: 2, 4 e 8 minutos no interior do

forno. Novamente apenas uma amostra por tempo de aquecimento foi tratada. Testes de dureza e ensaios metalográficos dessas amostras foram também realizados.

## **2.8 – Ensaios de Susceptibilidade à FPH**

Após obtidos os parâmetros de tratamento térmico do aço nacional partiu-se para ensaios de susceptibilidade à fragilização por hidrogênio dos materiais (BST, BCT e F) na solução de teste. Tais ensaios foram realizados apenas para observações iniciais acerca da efetividade da solução em simular o ambiente fragilizante e do tratamento térmico na resposta do material à fragilização por hidrogênio. Foram tomadas quatro amostras de cada material (fio chato de 180 mm de comprimento), sendo duas ensaiadas em tração ao ar e as outras duas ensaiadas após exposição ao meio de teste (5% de NaCl , 0,5% de ácido acético e  $10^{-3}$  mol/l de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). A exposição se deu por 48 horas em frascos plásticos (fechados) com capacidade de 500 ml da solução, sendo renovada após 24h de imersão (segundo TSUJIKAWA et al, 24 horas é o tempo em que a solução consegue manter aproximadamente constante a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ ). Não foi realizada desaeração. O objetivo foi comparar o comportamento dos materiais intactos (ao ar) com o dos mesmos após contaminados, sem aplicação de tensão. Assim a diferença de comportamento pode ser atribuída ao dano gerado pelo hidrogênio. Foram analisadas as curvas de tração dos materiais e inspecionadas as seções de fratura das amostras (inspeção visual). Os ensaios de tração procederam-se mediante uma velocidade de deformação de 12mm/min e as medidas de ductilidade usadas foram a deformação específica até a ruptura (sem extensômetro / base de medida adotada igual a 50 mm) e a redução de área das amostras. Por se tratarem as

seções dos materiais de perfis chatos, não havendo uma dimensão específica a ser medida para o cálculo da redução de área (como o diâmetro em amostras cilíndricas, por exemplo), o que foi feito na verdade foi uma análise da redução dos parâmetros x e y dos fios chatos (usando paquímetro com precisão 0,05 mm) conforme figura 2.4.

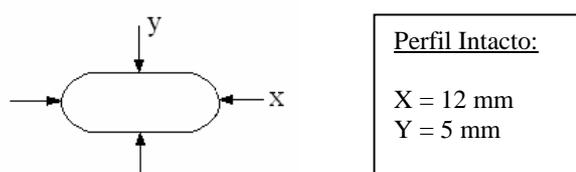


Figura 2.4 – Dimensões do fio chato avaliadas como parâmetro de fragilização (ao invés da redução de área, foram mensuradas as reduções nos parâmetros x e y das amostras).

Foram tiradas fotografias das amostras fraturadas e suas superfícies de fratura e também utilizado um método simplificado de impressão para visualização da alteração da ductilidade das amostras após exposição ao meio de teste. Tal método baseou-se no contorno das superfícies de fratura (preferencialmente as “taças”, quando existiram) usando uma caneta esferográfica e uma folha de papel branco para visualmente comparar a existência ou não da fragilização. Para os fins desejados (noção inicial da atuação da solução e resposta do tratamento térmico do material em termos de variação da ductilidade após contato com o meio) o método forneceu boa impressão.

## 2.9 – Ensaio de CST com Baixa Taxa de Deformação

Após os ensaios de susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, partiu-se para a avaliação dos materiais no meio de teste, porém desta vez submetidos a um carregamento crescente regido por uma baixa taxa de deformação. Esse ensaio, denominado ensaio de CST com baixa taxa de deformação, é considerado bastante severo em termos de qualificação de materiais, sendo tido como ótimo qualquer material que por essa metodologia não apresente susceptibilidade à CST. A figura 2.5 ilustra a cadeia das diversas metodologias e técnicas de ensaios existentes para avaliação da CST, podendo ser notada a técnica da baixa taxa de deformação no topo da cadeia. Uma vez aprovado determinado material usando-se esta técnica, as demais metodologias podem ser dispensadas; se o material, entretanto, não for aprovado, mostrando-se susceptível à CST no meio, deve-se partir para outros ensaios menos severos como os estáticos de deformação constante, carga constante, etc.

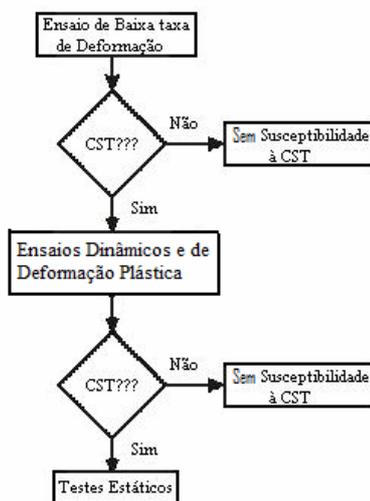


Figura 2.5 – Sequência de testes para Avaliação da CST.

Adaptação: CORROSION DOCTORS.

Os testes de baixa taxa de deformação foram conduzidos numa máquina de tração EMIC modelo DL 30.000 N disposta no Laboratório de Ensaio Civil / Mecânica – UFES, com uma velocidade de deslocamento do travessão de 0,01mm/min, equivalendo a uma taxa de deformação específica da amostra aproximada de  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  para as dimensões adotadas dos corpos-de-prova. Esta taxa está dentro da faixa definida como baixa taxa de deformação, que vai de  $10^{-5}$  a  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , conforme CORROSION - ASM HANDBOOK. Foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos de tração de dimensões reduzidas, obtidos diretamente dos perfis chatos por usinagem (torneamento). O acabamento final foi obtido por lixamento (até a lixa 360) e as dimensões dos corpos-de-prova basearam-se na norma ASTM A370 (Ensaio Mecânico de Produtos de Aço), em consonância com a ASTM G49 – 76 (Preparação e Uso de Amostras para Ensaio Direto de CST) e com a NBR 6152 (Materiais Metálicos – Determinação das Propriedades Mecânicas de Tração).



Figura 2.6 – Máquina de tração utilizada nos ensaios de baixa taxa de deformação.

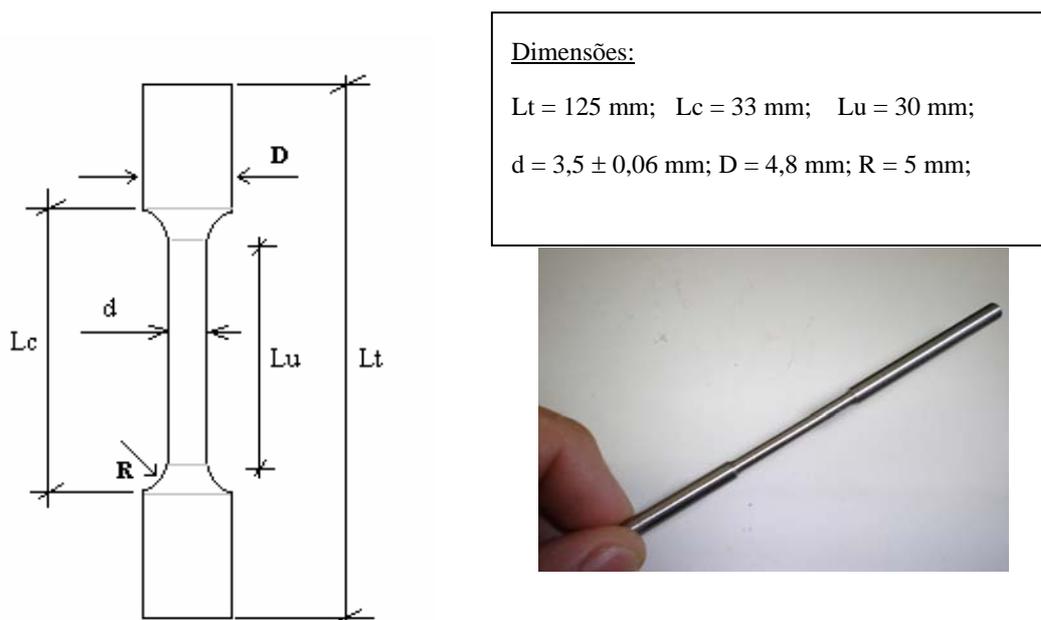


Figura 2.7 – CPs usados nos ensaios de baixa taxa de deformação (ASTM A370).

O meio de teste novamente foi a solução de tiosulfato de sódio já especificada anteriormente, porém desta vez sendo desaerada antes dos ensaios por meio do borbulhamento direto de argônio (99,9% de pureza) numa vazão de 15 L/min por 30 minutos. Os ensaios procederam-se mediante utilização de uma célula de acrílico projetada para tal (formato cilíndrico / volume aproximado de 226 mL), com furos na tampa para transferência e desaeração da solução, e orifícios com sedes para "o-rings" de borracha, com a função de ajustar os corpos-de-prova a serem testados e promover vedação adequada. Foi possível, assim, carregar os materiais em tração (através da fixação das cabeças dos CPs nas garras cônicas da máquina) simultaneamente à exposição ao meio corrosivo. A razão volume de solução por área exposta dos materiais testados foi superior a  $35 \text{ mL/cm}^2$ . Os corpos-de-prova foram limpos com acetona antes de entrarem em contato com a solução.



D= Diâmetro nominal da célula; H = Altura nominal da célula;

Figura 2.8 – Célula de acrílico usada nos ensaios de baixa taxa de deformação (D = 80 mm e H = 45 mm).

Buscou-se com os ensaios de baixa taxa de deformação, mensurar o dano sofrido pelos materiais (F, BST e BCT) nas condições impostas, através da comparação dos valores das propriedades mecânicas dos (limites de resistência e de escoamento, alongamento e energia), medidas nos ensaios de tração realizados na presença do meio corrosivo (CST) e ao ar. A variação dessas propriedades serviu de base para comparação das performances dos materiais no meio de teste. Foram ensaiados 6 CPs de cada material (3 ao ar e 3 em CST).

Por não ter sido usado extensômetro acoplado às amostras nesses ensaios, para minimizar o erro nas leituras das energias, foi fixada uma abertura inicial constante das garras da máquina, de modo a se ter sempre o mesmo volume de material sendo tracionado em todas as amostras. Isso foi conseguido usando-se corpos-de-prova com dimensões (foi feito controle dimensional de todas as amostras recebidas da usinagem) e marcando-se com uma caneta apropriada distância fixa de 20 mm das extremidades para fixação cuidadosa nas garras, sempre na mesma posição. Ainda, no intuito de garantir os valores corretos de energia, foi feita uma conferência dos dados fornecidos pelo programa gerenciador da máquina de tração. Foram exportadas as curvas geradas na máquina para o Excel XP, sendo em seguida integradas pelo Método do Trapézio formulado diretamente no Excel. Apesar de simples, esse método forneceu precisão suficiente na ocasião, uma vez que em cada curva os pontos se encontram muito próximos uns dos outros (há um ponto para cada 0,01mm de deslocamento). Medidas de ductilidade foram realizadas: redução de área, RA%, utilizando-se medidor óptico com precisão de 0,01 mm, e alongamento percentual, L%, tomando-se como base de medida a distância sempre fixa de 33 mm entre os pontos de concordância das cabeças dos CPs. Tal procedimento, embora não normalizado, foi usado por não se dispor de um método mais preciso para medição do alongamento das amostras no meio. Vale lembrar que a marcação de um comprimento base na parte útil do CP utilizando-se caneta ou outro marcador que não gere concentração de tensões no mesmo, além de pouco preciso, poderia levar a interpretações errôneas já que após o contato com a solução surgem produtos de corrosão na superfície do material modificando, destruindo ou apagando as marcas. A figura 2.9 ilustra um ensaio de CST em baixa taxa de deformação enquanto na figura 2.10 é apresentado o medidor óptico utilizado no levantamento da redução de área dos CPs.

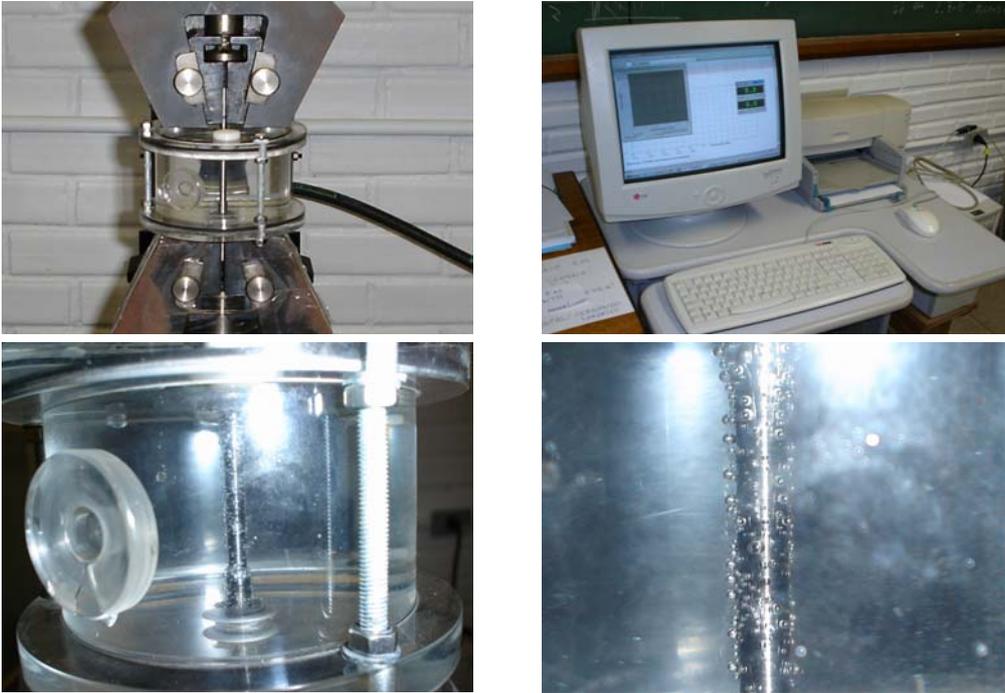


Figura 2.9 – Ensaio de CST em baixa taxa de deformação.



Figura 2.10 – Medidor óptico usado na medição da redução de área dos CPs.

Foi também efetuada uma análise das superfícies de fratura dos CPs com auxílio de um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Antes da observação, as superfícies de fratura das amostras foram submetidas a um processo de limpeza para remoção óxidos e sulfetos formados durante os ensaios. Tal processo, similar ao utilizado por LOWE e PONCIANO em seu trabalho, constituiu-se das seguintes etapas:

- 1 Limpeza das superfícies de fratura utilizando-se escova com cerdas de nylon, água e detergente;
- 2 Secagem por um minuto com auxílio de secador elétrico;
- 3 Decapagem por aproximadamente 120 segundos numa solução consistindo de 20g de óxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e 50g de cloreto estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ) dissolvidos em 1 litro de ácido clorídrico concentrado (HCl 36%);
- 4 Nova limpeza das superfícies utilizando-se escova com cerdas de nylon, água e detergente;
- 5 Secagem por um minuto com auxílio de secador elétrico;
- 6 Imersão em álcool isopropílico por 5 minutos (em aparelho de ultrasom);
- 7 Secagem por 1 minuto com auxílio de secador elétrico;
- 8 Imersão em acetona pura por 2 minutos (em aparelho de ultrasom);
- 9 Secagem final por 1 minuto com auxílio de secador elétrico;

## 2.10 – Ensaio de CST por Deformação Constante

Estes ensaios procederam-se mediante a aplicação de tensão correspondente a 85% do limite de escoamento de cada material, sendo em seguida mantidas as amostras em contato com a solução de tiosulfato de sódio utilizada nas etapas anteriores por 2, 4, 8 e 16 dias. O intuito de tal metodologia foi quantificar o dano atribuído aos materiais devido aos diferentes intervalos de tempo de exposição ao meio (sob tensão / deformação constante) através do levantamento dos valores das energias absorvidas até a fratura após os processos de CST e FPH com aqueles obtidos ensaiando-se os materiais intactos em tração (sem deterioração prévia). Em suma, para cada tempo de exposição estipulado, amostras dos três materiais foram colocadas em contato com o meio (sob tensão de 85% do limite de escoamento próprio de cada material), sendo em seguida retiradas (após o tempo estipulado) e ensaiadas ao ar para quantificação do dano sofrido devido à permanência sob tensão na solução. Buscou-se também observar os limites de resistência e de escoamento, alongamento percentual e redução de área das amostras.

Os corpos-de-prova utilizados foram obtidos por torneamento das amostras de fio chato originalmente recebidas, possuindo forma final cilíndrica tal como os CPs usados nos ensaios de baixa taxa de deformação (também baseados na ASTM A370 e em consonância com a ASTM G49–76 e a NBR 6152), porém com algumas dimensões modificadas e roscas nas cabeças para aplicação da tensão desejada. O acabamento final foi obtido por lixamento no torno até a lixa 360. As figuras 2.11 e 2.12 apresentam estes corpos de prova.

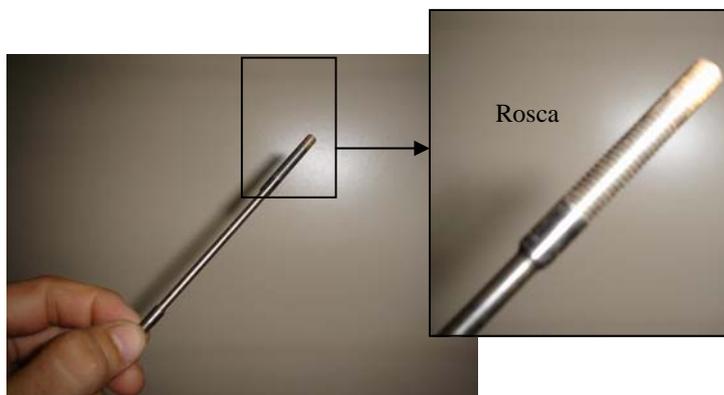


Figura 2.11 – CP usado em ensaio de CST por Deformação Constante.

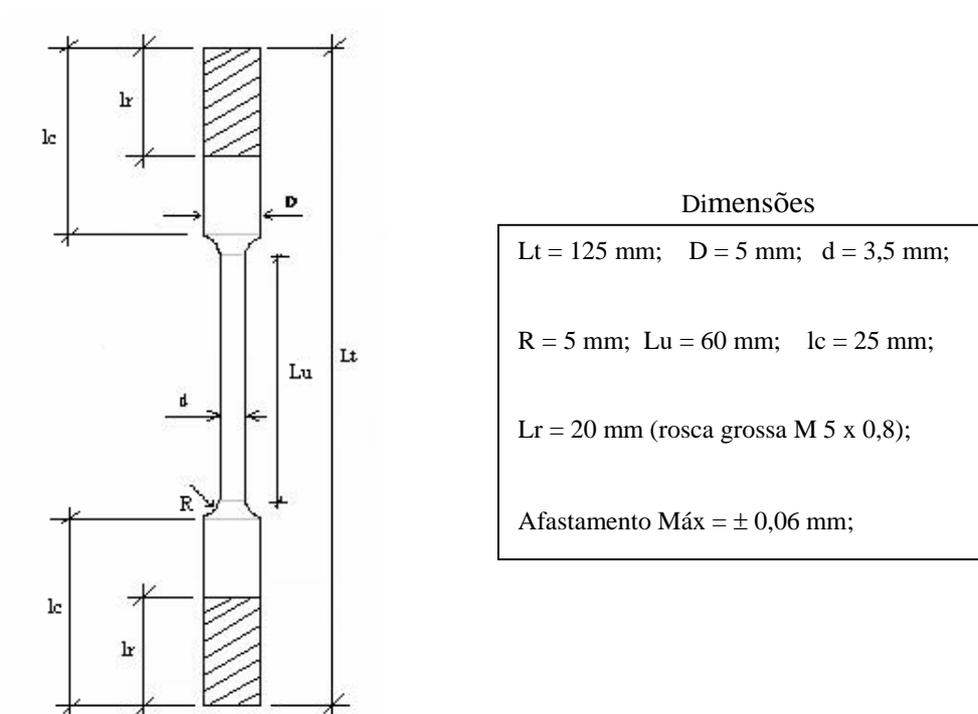


Figura 2.12 – Dimensões do CP usado nos ensaios de deformação constante.

A aplicação das tensões desejadas (85% do escoamento de cada material) foi conseguida através do aperto de porcas com contra porcas acopladas nos CPs, tudo montado sobre suportes de aço especificamente projetados para tal, conforme mostrado na

figura 2.13. O carregamento procedeu-se mediante a fixação de um suporte por vez numa morsa (com CP, porca e contra-porca montados), apertando-se em seguida uma porca em uma das cabeças do CP (utilizando-se chave de aperto comum), enquanto na outra cabeça, outra chave era utilizada na contra porca para não deixar a amostra girar. Desta forma, com o giro e enroscamento de uma porca no CP. Ele foi tracionado e a deformação sofrida, lida com auxílio de um extensômetro mecânico (precisão de 0,01 mm) acoplado em sua parte útil. Utilizando-se a Lei de Hooke, já que o carregamento foi feito apenas na fase elástica, foi possível relacionar a deformação sofrida (lida) com a tensão aplicada, sendo ajustado o aperto da porca até se atingir os valores de tensões desejados. A figura 2.14 apresenta o esquema de fixação das amostras e aplicação de tensão nos ensaios de deformação constante. A base de medida ( $l_0$ ) para as deformações ( $\Delta l$ ) foi a própria abertura entre garras do extensômetro ( $l_0 = 40$  mm), sendo esta dimensão fixa do instrumento uma das justificativas para a utilização de um comprimento útil nos CPs de 60 mm, valor bem maior que o mínimo descrito em norma para o mesmo diâmetro de amostra. Outro motivo foi possibilitar o acoplamento de uma pinça digital nas partes úteis das amostras, para a aquisição de dados de deformação nos ensaios de tração realizados na máquina EMIC DL 30.000 do Laboratório de Qualidade da Technip.



Figura 2.13 – Suporte usado nos ensaios de deformação constante.

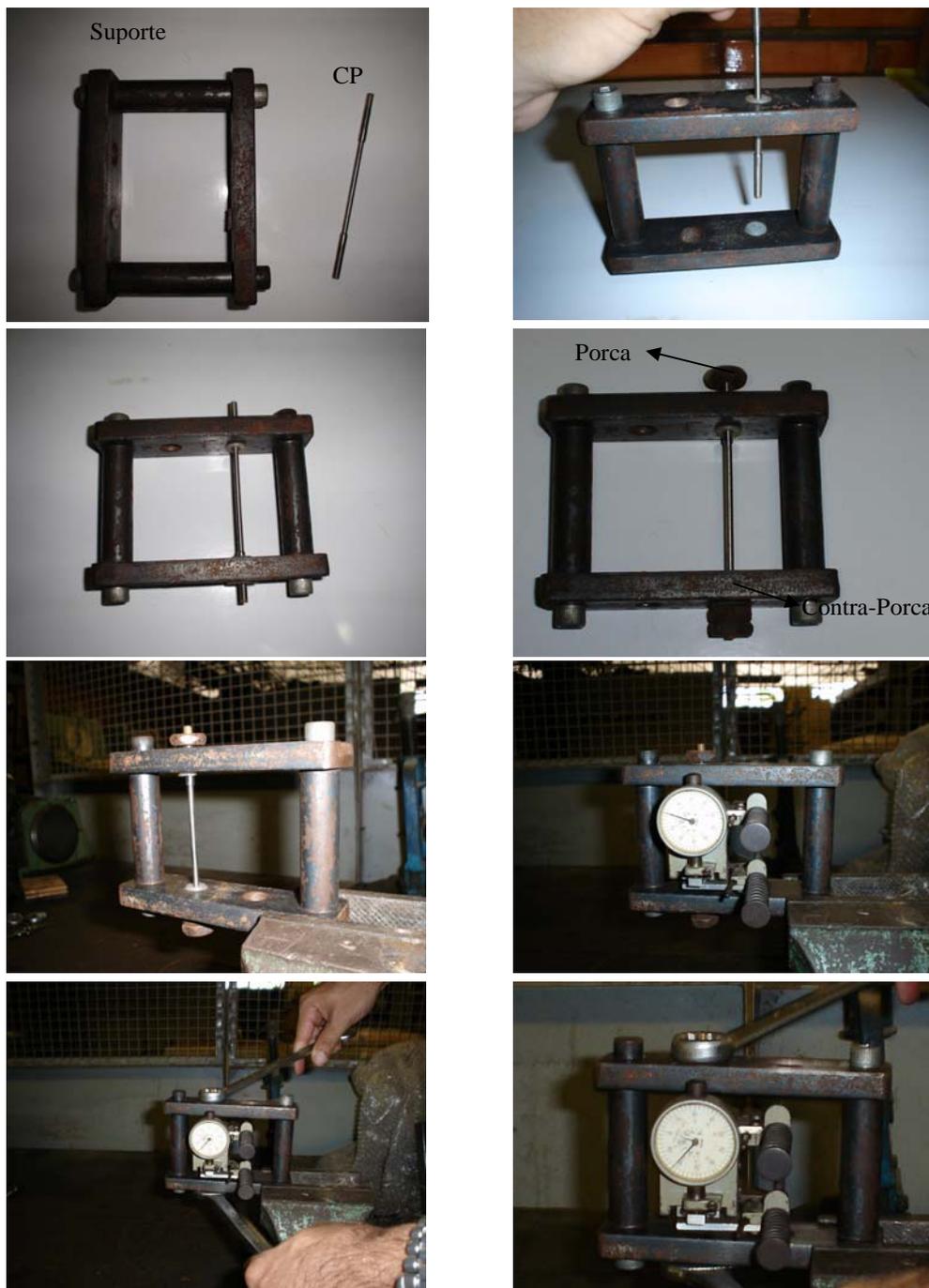


Figura 2.14 – Esquema de aplicação de tensão nas amostras para ensaio de deformação constante.

Uma vez carregadas as amostras, foi efetuada a limpeza de suas superfícies com acetona e colocadas em contato com a solução de teste por meio de células de acrílico confeccionadas para esse fim. Cada célula dispunha de um furo com tampa (para manejo da solução e inserção de mangueira de argônio para desaeração), sendo a vedação do líquido conseguida por meio de peças de borracha e aplicação de silicone em algumas partes. A figura 2.15 apresenta estas células. As células foram desenvolvidas para serem acopladas nas partes úteis dos CPs (uma célula por CP e por suporte), de modo a se evitar possibilidade de formação de pilhas como é o caso em metodologias que utilizam o par suporte / corpo-de-prova em contato e revestido, imerso na solução. Qualquer falha no revestimento pode gerar formação de pilhas que poderão influenciar drasticamente os mecanismos de corrosão e fragilização por hidrogênio. A figura 2.16 ilustra o esquema de montagem de uma célula de acrílico no suporte com CP. A razão volume de solução por área de superfície exposta de cada corpo de prova foi de aproximadamente  $40 \text{ mL/cm}^2$  e para cada tempo de teste (2, 4, 8 e 16 dias) foram carregadas e expostas 15 amostras de uma só vez (5 de cada material). A solução foi desaerada com argônio (99,9% de pureza) numa vazão de  $2 \text{ L/min/célula}$  durante o tempo de 30 minutos. A cada 24 horas, a solução era renovada, sendo novamente desaerada na substituição.

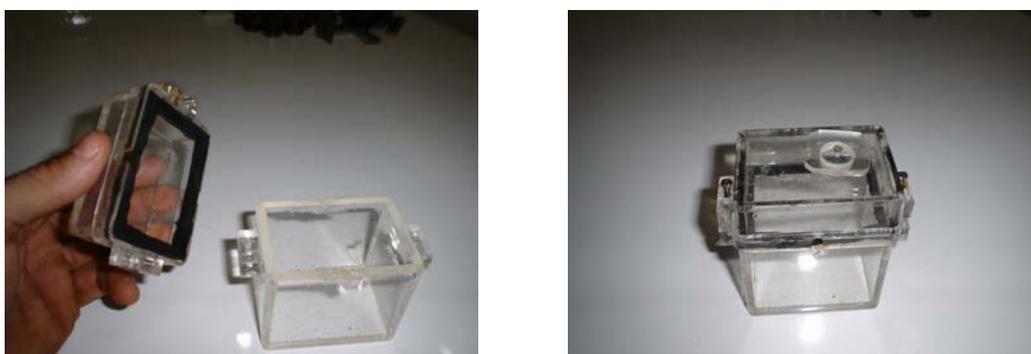


Figura 2.15 – Célula de acrílico usada nos ensaios de deformação constante.

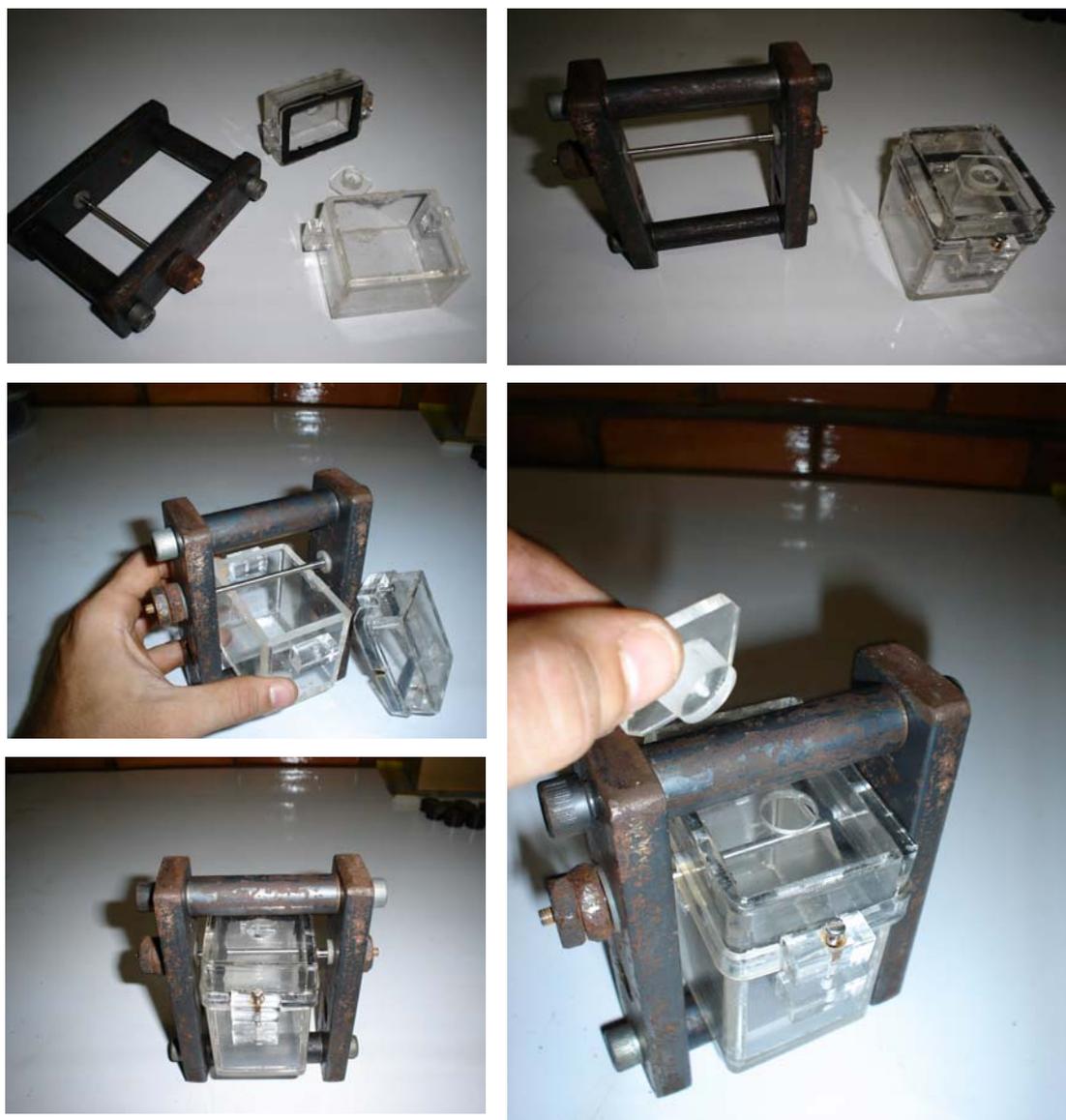


Figura 2.16 – Esquema de montagem de uma célula de acrílico no suporte com CP.

Os testes de tração (amostras expostas ao meio de teste e amostras intactas) foram conduzidos numa máquina de tração a uma velocidade de deformação de 12mm/min, sendo utilizado extensômetro eletrônico com comprimento entre garras de 50 mm (l<sub>0</sub>) no registro das deformações. O extensômetro foi utilizado até a ruptura dos CPs. Isto só foi possível devido aos diâmetros dos CPs serem reduzidos; o impacto gradu nas rupturas não colocou em risco a integridade do instrumento, garantindo valores de energia precisos, exatamente para o volume de material tracionado entre suas garras. Para cada tempo de teste (exposição) foram ensaiados 5 CPs de cada material, sendo ensaiados também 5 CPs de cada material ao ar (para determinação do dano). Resultados onde a ruptura do CP se deu fora das garras do extensômetro foram descartados. Nesse caso, quando ao menos 3 CPs tiveram seus ensaios finalizados com sucesso, usou-se por bem tirar a média dos resultados, sem inserção de CP adicional. Assim sendo, os resultados apresentados no capítulo 3 para a técnica de CST por deformação constante aqui referida (tensões, deformações específicas até a ruptura, energias, etc.), representam a média de no mínimo 3 CPs e no máximo 5, à exceção dos materiais F e BCT não expostos ao meio de teste, onde foi tirada uma média com maior número de CPs. Além de análise das propriedades mecânicas dos materiais, antes e após contato com o meio corrosivo, e do cálculo do dano médio sofrido por cada material, foram observadas as superfícies de fratura das amostras, visualmente e com auxílio de um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). Tal como nos ensaios de baixa taxa de deformação, utilizou-se procedimento de limpeza das superfícies antes da observação no microscópio (procedimento idêntico ao descrito na seção anterior).

## CAPÍTULO 3

### Resultados e Discussão

#### 3.1 –Ensaio Metalográfico

Foram realizados ensaios metalográficos dos materiais recebidos para checagem de suas microestruturas. Segundo informações dos fornecedores, o material F é temperado e revenido e o material BST não. Ambos são obtidos por trefilação, seguida de laminação a frio, o que faz esperar-se das microestruturas um alongamento segundo a direção de deformação dos processos de obtenção do perfil (direção longitudinal do fio chato). A figura 3.1 confirma tal fato, podendo ser observada a textura preferencial produzida nos dois materiais pelo efeito da laminação. É possível notar a presença de agulhas de martensita (revenida) em algumas regiões da estrutura alongada do material F e também traços estreitos e alongados de ferrita no material BST.

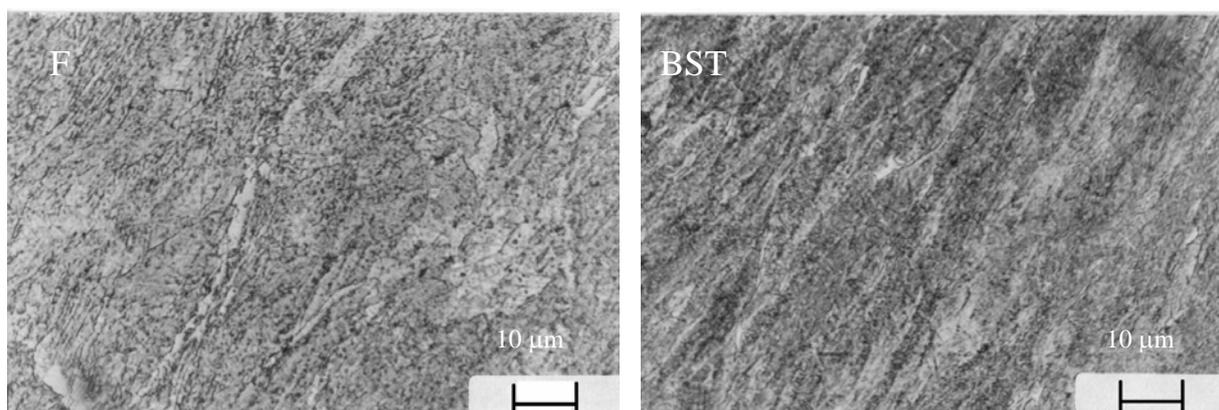


Figura 3.1 – Microestruturas do material F e BST obtidas em microscópio óptico.

Aumento de 1.000x, ataque com NITAL 4%.

As figuras 3.2 e 3.3 apresentam as microestruturas do material nacional obtidas com as diferentes combinações de temperatura e tempo de permanência das amostras no forno elétrico durante o revenimento, na busca de uma menor dureza do material, compatível com a do material francês.

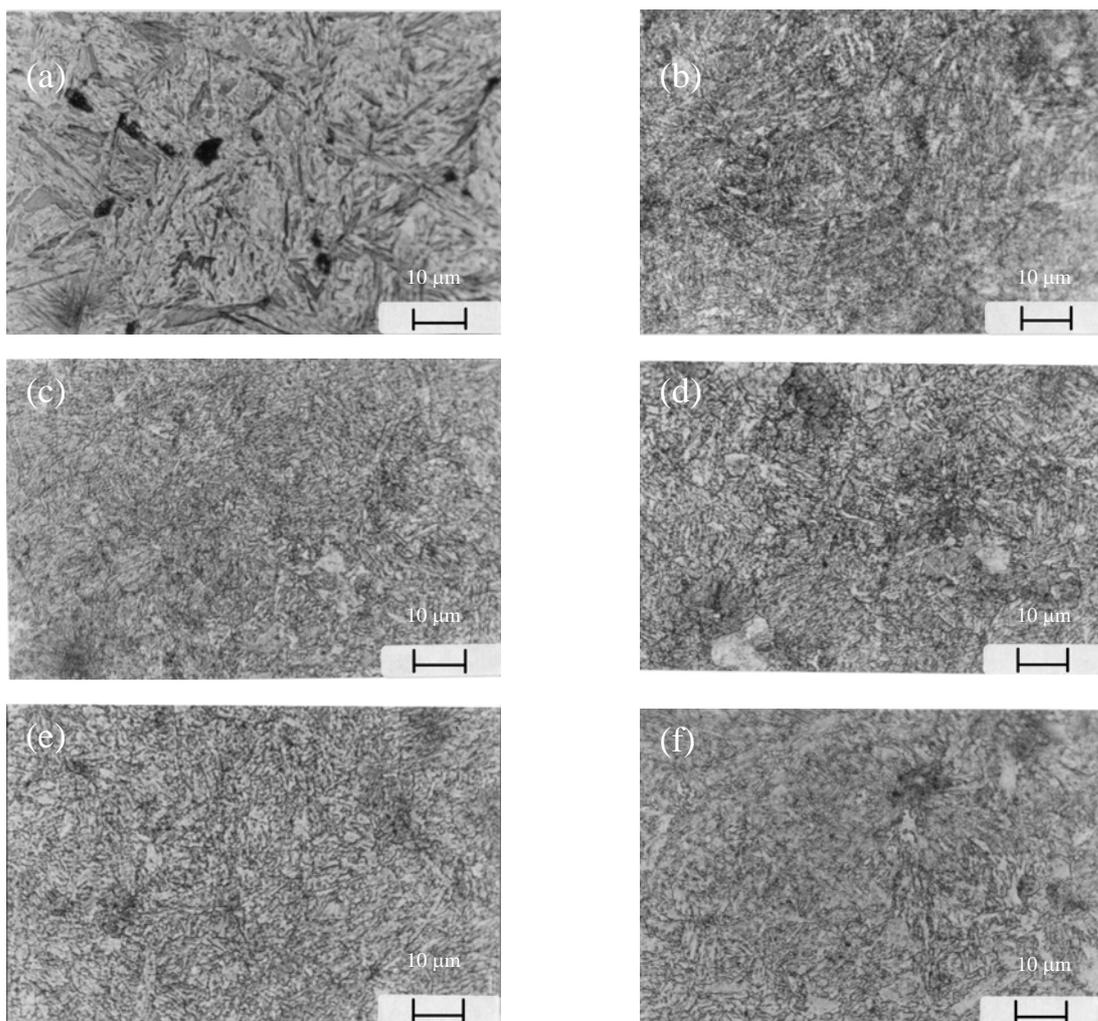


Figura 3.2 – Micrografias do material nacional: (a) apenas temperado (aquecimento e permanência em forno elétrico a 870°C por 6min / resfriamento brusco em óleo); (b) temperado e revenido (6min / 540°C); (c) temperado e revenido (6min / 570°C); (d) temperado e revenido (6min / 600°C); (e) temperado e revenido (6min / 650°C); (f) temperado e revenido (6min / 700°C); Aumento de 1.000x e ataque com NITAL 4%.

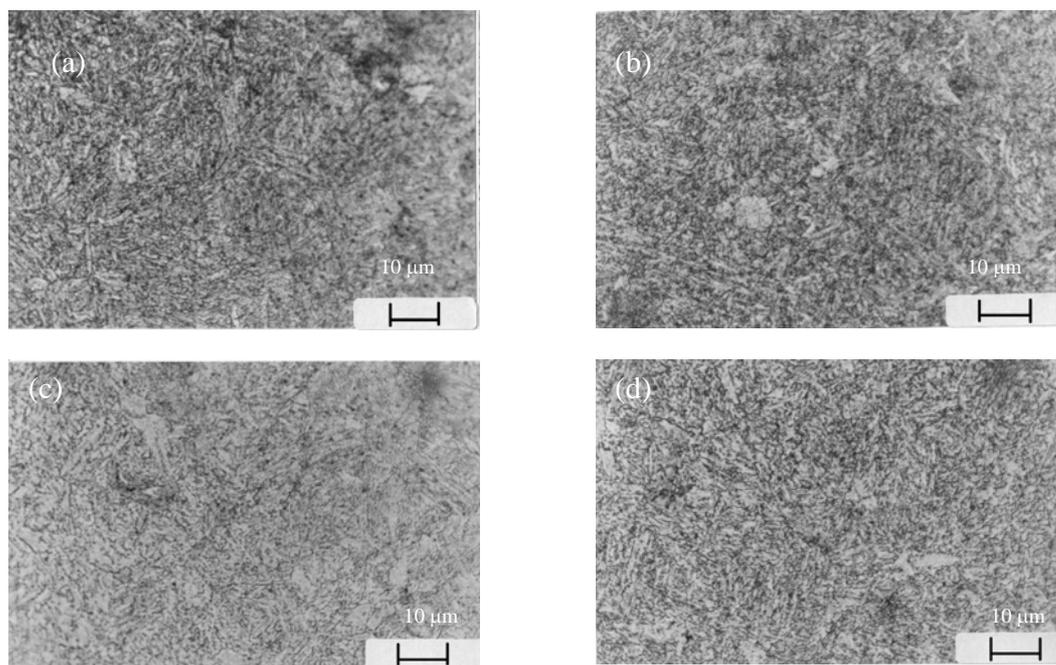


Figura 3.3 – Micrografias do material nacional: (a) temperado e revenido (700°C / 2min); (b) temperado e revenido (700°C / 4 min); (c) temperado e revenido (700°C / 6 min); (d) temperado e revenido (700°C / 8 min); Aumento de 1.000x e ataque com NITAL 4%;

Nota-se das micrografias apresentadas uma microestrutura característica de troostita no material apenas temperado. Segundo COLPAERT, a troostita é um agregado fino de cementita e ferrita que pode ser produzido por velocidade de resfriamento ligeiramente inferior à velocidade crítica de têmpera, tendo aspecto nodular escuro com estrutura radial visível em 1.000x e sendo geralmente acompanhada de martensita ou austenita, sendo também bem definidas as características metalográficas das amostras temperadas e revenidas. Para todos os parâmetros de revenimento testados (temperatura e tempo de permanência no forno) identifica-se grande aglomerado de agulhas de martensita (revenida), não sendo as mesmas morfológicamente modificadas, quando nas alterações dos parâmetros testados.

A amostra do material nacional que após a têmpera foi submetida ao aquecimento e permanência no forno a uma temperatura de 700°C, durante o tempo de 6 minutos, sendo em seguida resfriada ao ar, foi aquela que conseguiu dureza mais próxima da do material importado, sendo definidos tais valores de temperatura e tempo como parâmetros de tratamento térmico a serem usados no material nacional para posterior avaliação da melhoria de suas propriedades em corrosão sob tensão. O material tratado com esses parâmetros é referido neste trabalho como material BCT (material nacional com tratamento) e, para maior destaque, sua microestrutura encontra-se novamente apresentada na figura 3.4.

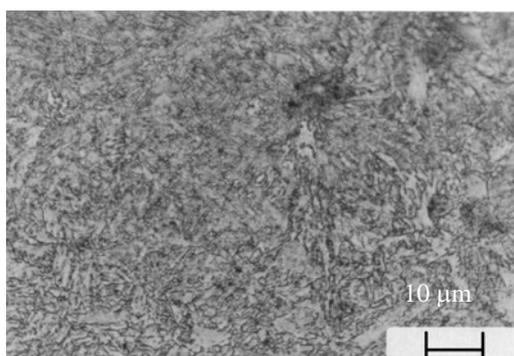


Figura 3.4 – Microestrutura martensita revenida característica do material BCT. Têmpera (870°C / 6min /resfriamento em óleo) e Revenido (700°C / 6min /resfriamento ao ar). Aumento de 1.000x e ataque com NITAL 4%.

O tratamento de revenimento destina-se a aliviar as tensões internas do material geradas na têmpera, restituindo sua ductilidade e reduzindo sua dureza. A martensita revenida constitui-se numa microestrutura com bom comportamento em meios contendo H<sub>2</sub>S, possuindo em geral baixa susceptibilidade à CST e FPH nesses meios (conforme foi mostrado na seção 1.4.3.).

### 3.2 – Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza realizados nos materiais para conferência das informações fornecidas pelos fabricantes confirmaram os valores especificados (~ 30 RC para o material F e 39 RC para o material BST). Os valores obtidos ponto a ponto durante as medições encontram-se na seção de anexos.

Foram realizados tratamentos térmicos no material nacional a fim de se obter uma microestrutura martensita revenida com dureza menor ou igual a 30 RC (dureza do material F). Primeiramente, após o material ter sido temperado, ele foi revenido por 6 minutos em diferentes temperaturas (540°C, 570°C, 600°C, 650°C e 700°C). As durezas obtidas no material nacional após o revenimento para cada uma das temperaturas de aquecimento e permanência no forno, estão apresentadas no gráfico da figura 3.5.

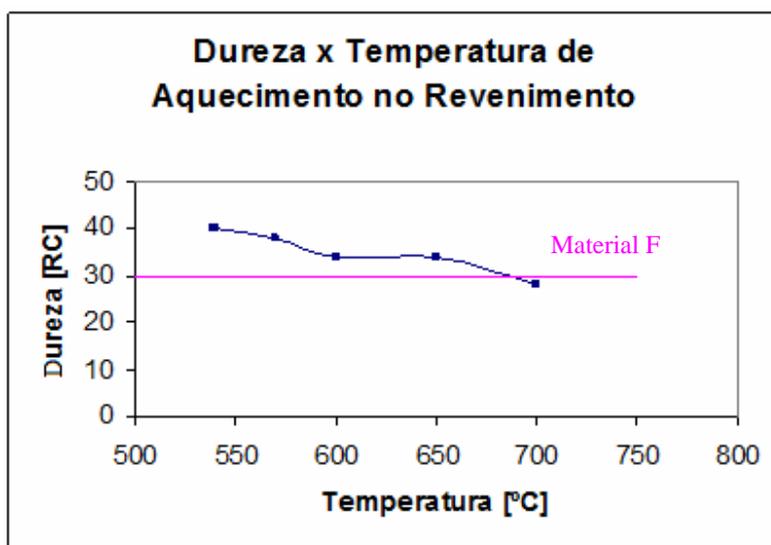


Figura 3.5 – Dureza versus temperatura de permanência no forno (pelo período de 6 minutos) do material nacional no tratamento térmico de revenimento.

A temperatura de 700°C foi aquela que, para o tempo de 6 minutos de aquecimento no forno, forneceu, após resfriamento ao ar, menor dureza. Tal dureza encontra-se dentro dos padrões de dureza do material qualificado importado. Restou-se então testar outros tempos de aquecimento nessa temperatura, para garantir que esse nível de dureza seja conseguido com o menor tempo de aquecimento possível (economia no tratamento). Os tempos de permanência no forno testados (para essa temperatura de 700°C) foram 2, 4, 6 e 8 minutos. Os valores de dureza obtidos encontram-se na figura 3.6.

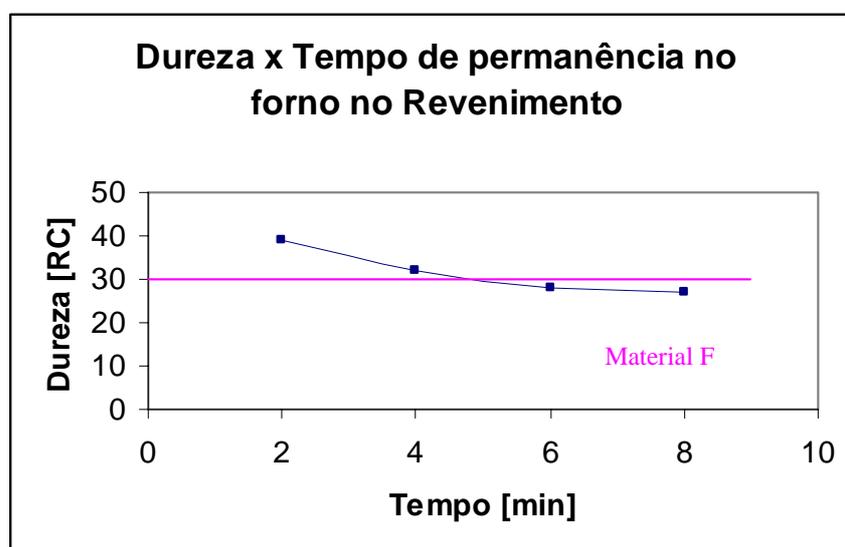


Figura 3.6 – Dureza versus tempo de permanência no forno do material nacional durante o tratamento de revenimento (à temperatura de 700°C).

Assim, os parâmetros ideais de tratamento, ficaram sendo:

**\*Têmpera:** aquecimento a 870°C e permanência nesta temperatura no forno por 6min; Resfriamento rápido em óleo (parâmetros sobre a velocidade de resfriamento não foram medidos);

**\*Revenimento (Revenido):** aquecimento a 700°C e manutenção nesta temperatura por 6 min; Resfriamento ao ar;

**\*Dureza obtida:** ~ 28 RC (bem próxima à do material F que é de 30 RC)

O material nacional com este tratamento foi denominado BCT (material nacional com tratamento), tendo sido posteriormente testado e comparado em corrosão sob tensão e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio com os materiais BST (nacional sem tratamento) e F (importado ou francês).

### **3.3 – Ensaio de Tração**

As tensões máximas e de escoamento dos materiais obtidas nos ensaios de tração para caracterização dos limites fornecidos pelos fabricantes estão apresentadas na tabela 3.1. Tal como nos testes de dureza os valores medidos estiveram de acordo com os dados fornecidos. A obtenção destes valores foi importante não apenas para conferência das medidas, mas também para base de cálculo das deformações nos posteriores ensaios de CST por deformação constante, já que as amostras nesses ensaios foram carregadas a 85% do limite de escoamento de cada material.

Tabela 3.1 – Propriedades mecânicas dos materiais fornecidos.

<b>Propriedades Mecânicas de Tração</b>			
<b>Material BST</b>			
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>Média</b>
<b>Limite de Resistência (MPa)</b>	1.444	1.441	<b>1.443</b>
<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	1.231	1.187	<b>1.209</b>
<b>Material F</b>			
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>Média</b>
<b>Limite de Resistência (MPa)</b>	873	890	<b>882</b>
<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	821	850	<b>836</b>

### **3.4 – Ensaio de Susceptibilidade**

Os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados para avaliação da susceptibilidade dos materiais à fragilização por hidrogênio no meio de teste, sem a aplicação conjunta de tensão, encontram-se na tabela 3.2. As curvas originais de tração, por sua vez, encontram-se no anexo B.

Tabela 3.2 – Propriedades Mecânicas dos Materiais nos Ensaio de Susceptibilidade.

		Amostras como recebidas			Amostras expostas ao meio de teste		
		Tensão Escoamento	Tensão Máx.	Def. Ruptura	Tensão Escoamento	Tensão Máx.	Def. Ruptura
		(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)
	<b>CP1</b>	811,0	937,8	42,0	804,7	937,2	42,1
<b>Mat F</b>	<b>CP2</b>	807,4	944,2	40,8	824,7	942,3	39,5
	<b>Média</b>	<b>809,2</b>	<b>941,0</b>	<b>41,4</b>	<b>814,7</b>	<b>939,8</b>	<b>40,8</b>
	<b>CP1</b>	1.160,0	1.441,0	24,4	1.201,0	1.456,0	17,9
<b>Mat BST</b>	<b>CP2</b>	1.196,0	1.436,0	25,1	1.199,0	1.448,0	21,7
	<b>Média</b>	<b>1.178,0</b>	<b>1.438,5</b>	<b>24,7</b>	<b>1.200,0</b>	<b>1.452,0</b>	<b>19,8</b>
	<b>CP1</b>	726,3	853,5	31,1	755,9	863,7	26,2
<b>Mat BCT</b>	<b>CP2</b>	720,4	839,6	42,6	704,0	819,3	36,4
	<b>Média</b>	<b>723,4</b>	<b>846,6</b>	<b>36,8</b>	<b>730,0</b>	<b>841,5</b>	<b>31,3</b>

A solução de teste demonstrou efeitos fragilizantes, reduzindo a ductilidade dos materiais, em especial do material BST (variações significativas na tensão não foram verificadas). Essa fragilização pode ser traduzida pelo encurtamento das curvas de tração dos aços após contato com a solução. Para o material F, essa redução foi quase imperceptível (~ 1,6%), indicando inicialmente, ao menos na ausência de tensão, possuir boa resistência ao dano irreversível causado pelo hidrogênio. Deve-se lembrar que esse material é qualificado para operar em ambientes contendo baixo teor de H<sub>2</sub>S, sendo portanto tais resultados esperados. O material BST foi quem apresentou maior fragilização no meio de teste, com uma redução na ductilidade de aproximadamente 20%, sendo esta queda um pouco amenizada após o tratamento térmico do material. O material BCT teve queda de ductilidade de aproximadamente 15%. Os resultados apontam para a eficiência da

solução em promover a fragilização induzida nos materiais, esperando-se esses efeitos deletérios aumentarem ainda mais após aplicação conjunta de tensão nos aços (ensaios de CST). O tratamento térmico mostrou-se igualmente eficiente na restituição das propriedades de ductilidade do material. Embora a restituição na taxa de queda da ductilidade do material nacional (em termos do alongamento específico até a ruptura medido antes e após a contaminação das amostras) tenha sido de apenas 5%, essa não é a única grandeza a ser contabilizada na avaliação da efetividade do tratamento térmico e previsão do comportamento do material no meio em questão. A ductilidade propriamente dita foi o parâmetro mais sensível na fragilização. Basta dizer que o material BCT, após contaminado, apresentou 31,3% de alongamento percentual até a ruptura no ensaio de tração contra 19,8% do material BST. Esse valor, embora inferior ao conseguido pelo material F (40,7% de alongamento), indica grande deformação do material até ruptura, principalmente após contato com um meio fragilizante. Trata-se de uma boa ductilidade conseguida graças ao tratamento térmico realizado. Para se ter uma idéia, a deformação do material tratado ou BCT, para um mesmo comprimento base de 50 mm, foi de 15,7 mm contra 9,9mm do mesmo material sem tratamento (ou BST). Essa diferença de comportamento do material após o tratamento térmico fica ainda mais evidente com a inspeção visual das superfícies de fratura das amostras.

As figuras 3.7 a 3.13 apresentam fotografias visando ilustrar o aspecto das amostras ensaiadas em tração antes e após o contato com o meio fragilizante. Pretende-se com elas ressaltar as variações de ductilidade observadas nos materiais por meio das deformações sofridas nas proximidades das superfícies de fratura (estricções) e também os seus aspectos.



Figura 3.7 – Amostras não expostas do material F.



Figura 3.8 - Amostras do material F expostas ao meio de teste.

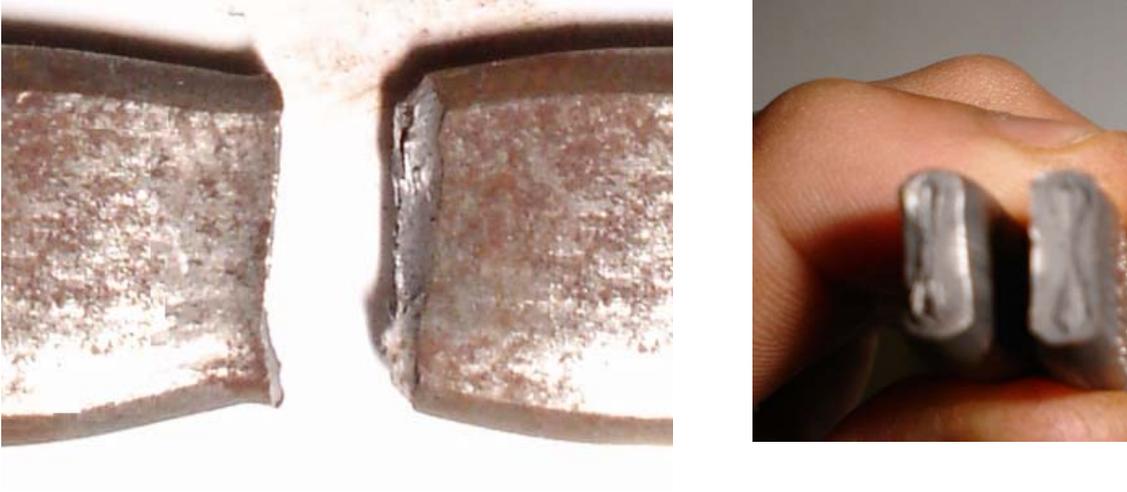


Figura 3.9 – Amostra não exposta do material BST.



Figura 3.10 – Amostra do material BST exposta ao meio de teste.



Figura 3.11 – Amostra não exposta do material BCT.

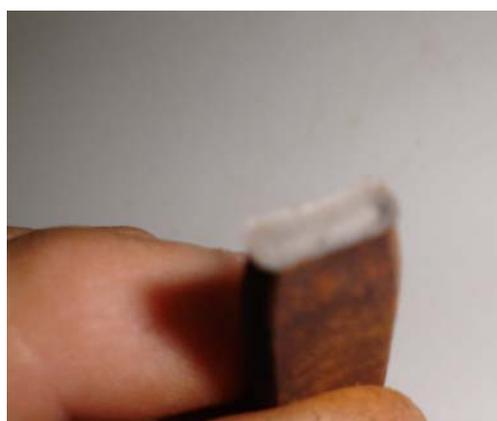


Figura 3.12 – Amostra do material BCT exposta ao meio de teste.



Figura 3.13 – Amostras dos 3 materiais após exposição ao meio de teste.

Todas as amostras do material F, não expostas e expostas ao meio de teste, mostraram grande ductilidade nos ensaios de tração, ductilidade esta traduzida pela estrição considerável nas proximidades das regiões de fratura (redução de área) e comprovada pelo aspecto dessas regiões que apresentaram topografia do tipo “taça e cone”. Este material foi pouco influenciado pelo meio de teste indicando bom comportamento no mesmo, pelo menos inicialmente, sem tensão aplicada.

As amostras do material BST, por sua vez, foram fortemente influenciadas pelo meio, tendo sua ductilidade significativamente diminuída após a exposição. Com a inspeção visual, isso pôde ser confirmado através do contraste observado entre as amostras não expostas e as expostas. Enquanto as amostras não expostas à solução apresentaram grande redução de área (estrição) e superfície de fratura do tipo “taça e cone”, as amostras

expostas praticamente não tiveram redução de seção na região fraturada, com uma fratura bastante frágil, de aspecto plano.

Finalmente, o material BCT, tal como o material F, apresentou grande redução de seção nas duas situações, apresentando estrição considerável sem ter tido contato com o meio de teste e após a imersão no mesmo por 48 horas. Também as superfícies de fratura em ambos os casos indicaram aspecto do tipo “taça e cone”. Observa-se qualitativamente que a solução de teste apresentou grande eficiência em termos de FPH, fragilizando drasticamente o material BST e que o tratamento térmico foi bastante eficaz na recuperação da ductilidade desse material. As variações de seção dos materiais nos ensaios de susceptibilidade estão melhor ilustradas nas figuras 3.14 a 3.16, onde foi usada uma técnica simples de transcrição dos contornos das seções de fratura dos materiais usando uma caneta esferográfica e um papel branco. As figuras não estão em escala, mas guardam as proporções obtidas pelo método.

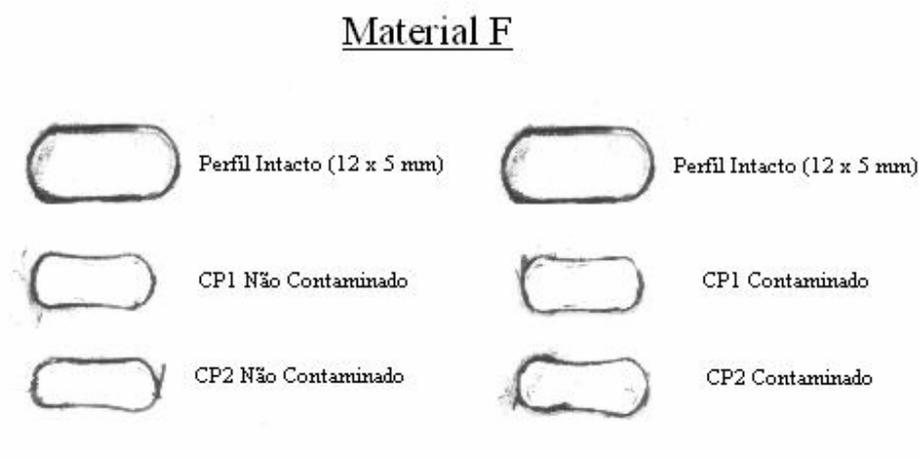


Figura 3.14 - Redução visual de área das amostras do material F.

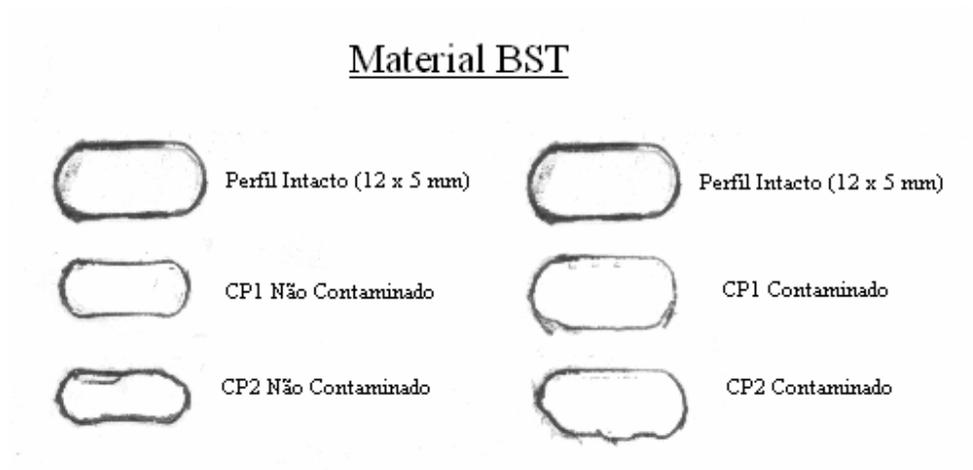


Figura 3.15 - Redução visual de área das amostras do material BST.

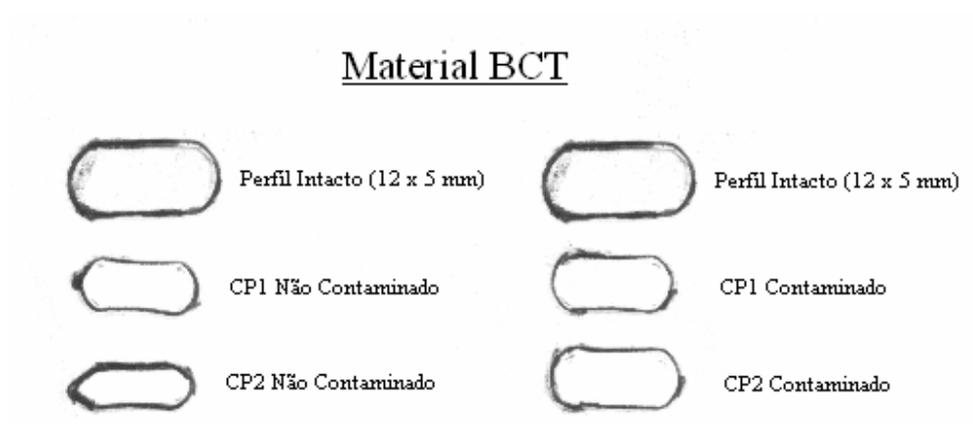


Figura 3.16 - Redução visual de área das amostras do material BCT.

Conforme mencionado, foram tomadas também como medidas de ductilidade dos materiais para comparação antes e após a imersão na solução de teste as reduções nos parâmetros X e Y dos fios chatos, já que um cálculo de redução de área seria por ora complicado. Os valores encontrados concordam com o observado na inspeção visual e encontram-se apresentados nas tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3 – Ductilidade das Amostras nos Ensaios de Susceptibilidade.

<b>Material F</b>								
<b>Sem exposição ao meio de teste</b>					<b>Com exposição ao meio de teste</b>			
<b>CP1</b>		<b>CP2</b>		<b>CP1</b>		<b>CP2</b>		
<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	
9,80	3,80	9,40	3,60	10,00	3,80	9,80	3,80	
<b>Redução</b>	<b>18,3%</b>	<b>24,0%</b>	<b>21,6%</b>	<b>28,0%</b>	<b>16,6%</b>	<b>24,0%</b>	<b>18,3%</b>	<b>24,0%</b>
<b>Material BST</b>								
<b>Sem exposição ao meio de teste</b>					<b>Com exposição ao meio de teste</b>			
<b>CP1</b>		<b>CP2</b>		<b>CP1</b>		<b>CP2</b>		
<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	
9,70	3,75	9,90	3,75	11,80	5,00	11,60	4,90	
<b>Redução</b>	<b>19,2%</b>	<b>25,0%</b>	<b>17,5%</b>	<b>25,0%</b>	<b>1,7%</b>	<b>0,0%</b>	<b>3,3%</b>	<b>2,0%</b>
<b>Material BCT</b>								
<b>Sem exposição ao meio de teste</b>					<b>Com exposição ao meio de teste</b>			
<b>CP1</b>		<b>CP2</b>		<b>CP1</b>		<b>CP2</b>		
<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	<b>X (mm)</b>	<b>Y(mm)</b>	
7,80	3,45	9,00	3,45	9,90	4,20	9,20	3,70	
<b>Redução</b>	<b>35,0%</b>	<b>31,0%</b>	<b>25,0%</b>	<b>31,0%</b>	<b>17,5%</b>	<b>16,0%</b>	<b>23,3%</b>	<b>26,0%</b>

\* Base para redução: perfil intacto (X = 12mm; Y = 5 mm);

Tabela 3.4 – Valores Médios de Ductilidade das Amostras nos Ensaios de Susceptibilidade.

	<b>Redução Percentual Média dos Parâmetros</b>					
	<b>Mat F</b>		<b>Mat BST</b>		<b>Mat BCT</b>	
	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>Não Contaminado</b>	20,0%	26,0%	18,4%	25,0%	30,0%	31,0%
<b>Contaminado</b>	17,5%	24,0%	2,5%	1,0%	20,4%	21,0%

Resta agora analisar o comportamento dos materiais submetidos a esforços trativos no meio de teste, situações estas ainda mais críticas no que diz respeito à possibilidade de falha. Por se constituírem em mecanismos reais de ocorrência observados na aplicação de tubos

flexíveis para produção de petróleo no mar (na presença de gás sulfídrico), tais situações fazem das investigações aqui propostas a razão de existência desse trabalho.

### **3.5 – Ensaio de CST com Baixa Taxa de Deformação**

Nos ensaios de CST com baixa taxa de deformação (“Slow Strain Rate Tests”), pôde-se notar grande dano nos três materiais. Observa-se, para todos os materiais (F, BST e BCT), um encurtamento considerável nas curvas de tração das amostras que tiveram contato com o meio, quando comparadas com as curvas obtidas ao ar. Tal redução nas áreas representa uma redução nas energias absorvidas até a fratura pelos materiais, indicando terem sofrido dano oriundo da ação do meio durante o tempo de execução dos ensaios. A redução significativa dos deslocamentos até a ruptura dos materiais evidencia a fragilização após o contato com o H<sub>2</sub>S gerado na solução (FPH), sendo também notada a dissolução anódica com o aparecimento de um produto de corrosão escuro. A figura 3.7 ilustra algumas curvas de tração dos materiais testados (materiais F, BST e BCT), sendo em seguida apresentados os resultados mecânicos obtidos (tensões máxima e de escoamento, alongamento percentual e redução de área), as energias absorvidas até a fratura (valores ao ar e no meio de teste) e os danos médios sofridos por cada material. As curvas de tração originais e corrigidas de todos os CPs testados encontram-se dispostas na seção de Anexos.

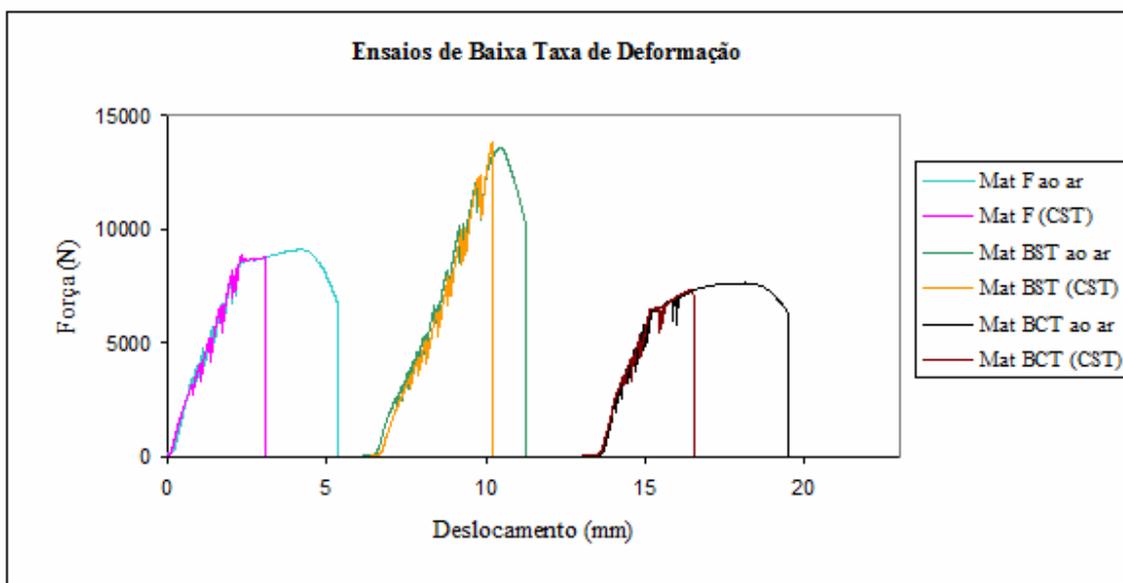


Figura 3.17 – Comportamentos observados nos três materiais nos ensaios de baixa taxa de deformação.

É interessante notar que todas as curvas de tração obtidas em baixa taxa de deformação (para os materiais ensaiados ao ar e após sofrerem CST e FPH) apresentaram aspecto serrilhado, característica possivelmente explicada pelo pronunciamento do efeito de Portevin-Le Châtelier, também conhecido como escoamento descontínuo ou repetido, conforme menciona DIETER. Este fenômeno está ligado à sensibilidade do material a baixas taxas de deformação e resulta do fato de que em determinada faixa de temperatura o tempo requerido para difusão de átomos de soluto pelas discordâncias é muito menor que o tempo requerido num teste de tração. Esse fenômeno é bastante conhecido em ligas de alumínio-magnésio, duralumínio e latão  $\alpha$ .

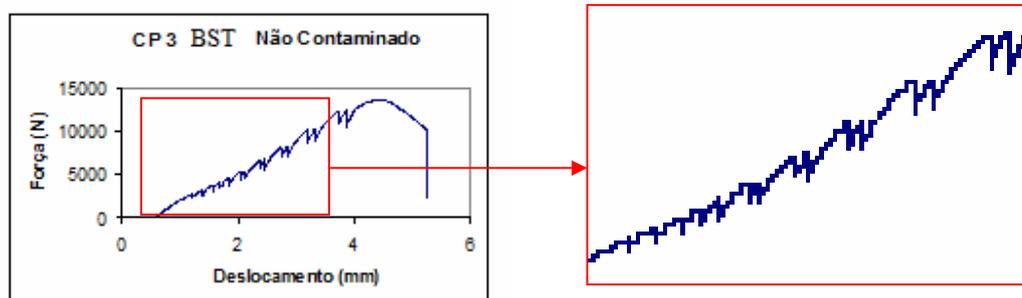


Figura 3.18 – Pronunciamento do Efeito de Portevin-Le Châtelier.

Tabela 3.5 – Resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação para o Material F.

	Material F									
	Ao Ar					CST				
	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	RA%	A%	Energia (J)	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	RA%	A%	Energia (J)
<b>CP1</b>	880,0	932,0	54,5	11,1	41,3	902,0	925,0	16,0	3,5	16,6
<b>CP2</b>	901,0	950,0	52,7	9,4	36,4	905,0	932,0	7,0	5,1	23,3
<b>CP3</b>	881,0	923,0	51,0	9,1	32,1	875,0	890,0	22,0	4,1	13,6
<b>Média</b>	<b>887,2</b>	<b>935,0</b>	<b>52,7</b>	<b>9,9</b>	<b>36,6</b>	<b>894,0</b>	<b>915,7</b>	<b>15,0</b>	<b>4,2</b>	<b>17,8</b>
Desv. Pad.	11,7	13,7	1,8	1,1	4,6	16,5	22,5	7,5	0,8	5,0
<b>CV (%)</b>	<b>1,3</b>	<b>1,5</b>	<b>3,3</b>	<b>10,9</b>	<b>12,5</b>	<b>1,8</b>	<b>2,5</b>	<b>50,3</b>	<b>19,1</b>	<b>28,0</b>

Tabela 3.6 – Resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação para o Material BST.

	Material BST									
	Ao Ar					CST				
	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	RA%	A%	Energia (J)	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	RA%	A%	Energia (J)
<b>CP1</b>	1.329,0	1.551,0	45,1	5,3	46,8	1.230,0	1.429,0	1,1	0,5	24,0
<b>CP2</b>	1.272,0	1.405,0	49,1	3,9	31,2	1.194,0	1.324,0	0,9	0,2	21,0
<b>CP3</b>	1.207,0	1.410,0	46,9	4,2	36,8	1.296,0	1.441,0	1,0	0,3	22,7
<b>Média</b>	<b>1.269,3</b>	<b>1.455,3</b>	<b>47,0</b>	<b>4,5</b>	<b>38,3</b>	<b>1.240,0</b>	<b>1.398,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,3</b>	<b>22,5</b>
Desv. Pad.	61,0	82,9	2,0	0,7	7,9	51,7	64,4	0,1	0,2	1,5
<b>CV (%)</b>	<b>4,8</b>	<b>5,7</b>	<b>4,3</b>	<b>16,5</b>	<b>20,7</b>	<b>4,2</b>	<b>4,6</b>	<b>10,0</b>	<b>45,8</b>	<b>6,8</b>

Tabela 3.7 – Resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação para o Material BCT.

	Material BCT									
	Ao Ar					CST				
	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	RA%	A%	Energia (J)	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	RA%	A%	Energia (J)
<b>CP1</b>	661,0	778,0	52,4	13,0	38,8	678,6	760,0	14,4	4,7	14,7
<b>CP2</b>	674,0	793,0	52,1	12,1	36,4	690,3	769,0	11,0	4,7	15,9
<b>CP3</b>	673,0	794,0	55,8	11,8	35,0	747,4	845,0	12,5	2,7	13,2
<b>Média</b>	<b>669,2</b>	<b>788,3</b>	<b>53,4</b>	<b>12,3</b>	<b>36,8</b>	<b>705,4</b>	<b>791,3</b>	<b>12,6</b>	<b>4,0</b>	<b>14,6</b>
<b>S</b>	7,3	9,0	2,1	0,6	1,9	36,8	46,7	1,7	1,2	1,3
<b>CV (%)</b>	<b>1,1</b>	<b>1,1</b>	<b>3,8</b>	<b>5,1</b>	<b>5,3</b>	<b>5,2</b>	<b>5,9</b>	<b>13,5</b>	<b>28,6</b>	<b>9,2</b>

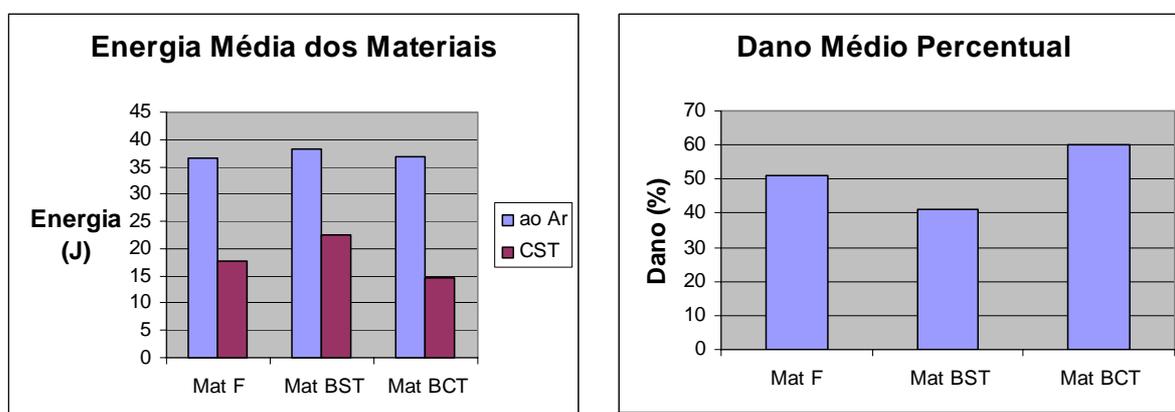


Figura 3.19 – Energias e dano médio sofrido pelos materiais.

Analisando os resultados obtidos nos ensaios de baixa taxa de deformação, é possível observar grande fragilização dos três materiais, fragilização essa traduzida pela queda de ductilidade se comparados os resultados obtidos nos ensaios realizados no meio corrosivo com aqueles ao ar. Em se tratando de alongamento percentual, o material F que alongou em média 9,9% ao ar, teve alongamento de apenas 4,2% após contaminado (uma redução de 58% nesse parâmetro de ductilidade). O material BST, por sua vez alongou 4,5% ao ar e praticamente não sofreu alongamento na solução ( $L\% = 0,3\%$ , representando

uma queda no parâmetro de ductilidade de 93%). Finalmente, o material BCT teve um alongamento percentual de 12,3% ao ar, caindo esse valor para 4,0% após CST (redução de 67,5% nessa medida de ductilidade). Apesar de alguns dos resultados possuírem dispersão elevada, ainda assim se colocados os limites superior e inferior (oscilações em torno da média) nos dados e comparados os valores obtidos ao ar e no meio de teste, a fragilização de todos os materiais é clara. Costuma-se utilizar o grau de susceptibilidade à CST ( $\alpha$ ) como parâmetro de avaliação de materiais em meios corrosivos. Esse parâmetro é definido como o quociente entre o alongamento percentual até a ruptura do material na solução de teste e aquele ao ar, sendo considerado imune à CST e FPH o material que possuir  $\alpha > 0,8$ , conforme ilustra ZUCCHI et al. Para as condições de teste neste trabalho simuladas, os graus de susceptibilidade à CST obtidos para os materiais F, BST e BCT, foram respectivamente  $\alpha_F = 0,42$ ,  $\alpha_{BST} = 0,07$  e  $\alpha_{BCT} = 0,33$ . Fica evidente que pela metodologia adotada, bastante severa, os três materiais mostraram-se bastante susceptíveis à CST e FPH, devendo ser testados por técnicas menos severas para conclusões mais precisas. A outra medida de ductilidade realizada, redução de área ou RA%, também acusa um mau comportamento dos materiais no meio de teste com excessiva fragilização dos mesmos. O material F, que teve uma redução de área de 52,7% ao ar, apresentou apenas 15% de redução após contato com o meio (queda no parâmetro de ductilidade de 72%), o material BST, 47% ao ar e ínfimo 1% no meio (98% de redução nessa medida de ductilidade) e o material BCT, 53,4% ao ar e 12,6% na solução (76% de decréscimo na redução de área). Nota-se que para ambos os parâmetros avaliados (L% e RA%), o material F foi o menos fragilizado, sendo seguido pelos materiais BCT e BST (mais fragilizado).

Se pensada a deterioração causada pelo meio nos materiais em termos da variação das energias absorvidas até a ruptura após a imersão e aplicação de tensão (baixa taxa de deformação), ou seja, utilizar o conceito de dano predizer a eficiência dos aços na solução de teste, algumas observações devem ser feitas para se evitar conclusões errôneas. Observando as tabelas 3.5 a 3.7 e a figura 3.19, verifica-se que o material F sofreu um dano de 51,3% (houve uma queda na energia média absorvida pelo material até a fratura de 36,3 J ao ar para 17,8 J após ensaio de baixa taxa de deformação no meio), o material BST, dano de 41,1% (queda de 38,3 J para 22,5 J) e o material BCT, dano de 60,2% (queda de 36,8J para 14,6J). Com a definição de dano utilizada por PANTELAKIS e ZUCHOWSKY, o material BST apresentou menor dano, seguido pelo material F e o material BCT. Deve-se ter cuidado ao tratar esses valores pois eles podem não ser suficientes para predizer a superioridade de um material sobre o outro frente ao meio de teste. Sabe-se que a energia absorvida até a ruptura compõe-se da área sob a curva de tração “Força versus Deslocamento” do material e o fato do material BST ter sofrido menor dano que os outros, inclusive que o material F, qualificado e aplicado em condições com baixos teores de H<sub>2</sub>S, em nada implica ser esse material melhor que os demais no que tange a CST e FPH. Os maiores valores de energia encontrados e menor dano devem-se certamente aos maiores limites de resistência desse material em relação aos outros (não apenas o alongamento contribui para a energia total acumulada, mas também a força), sendo uma análise comparativa com base apenas nas energias e / ou danos incompleta, sem resposta conclusiva. Basta voltar na análise dos parâmetros de ductilidade, para ver a incoerência de resultados (pelas variações de alongamento percentual e reduções de área, o material F mostrou-se o menos susceptível dos três aos efeitos fragilizantes da solução, tendo sido o material BST o de maior susceptibilidade). Talvez, o curto tempo de execução dos ensaios

não tenha sido suficiente para alterar negativamente a resistência mecânica dos materiais e, mesmo que os limites de resistência tivessem sido alterados, ainda sim tal variação não necessariamente implicaria em valores de energia maiores ou menores de um material com relação aos outros. A cinética dos mecanismos de corrosão e fragilização por hidrogênio é complexa, sendo difícil se prever o comportamento dos materiais para tempos maiores de ensaios ou mais baixas taxas de deformação. O fato é que todos os materiais foram severamente deteriorados pelo meio segundo a técnica de baixa taxa de deformação devendo ainda serem avaliados por outras técnicas existentes, conforme indicado no fluxograma da figura 2.5. Neste trabalho foi escolhido o ensaio estático de CST por deformação constante para complementar as investigações, seção 3.6.

A fragilização dos materiais pode também ser reforçada pela observação dos valores dos coeficientes de resistência e de encruamento antes e após o contato com a solução. Esses coeficientes são os coeficientes da equação exponencial representativa da região plástica observada nas curvas de tensão real versus deformação dos aços ( $\sigma = K\varepsilon^n$ , onde  $K$  é coeficiente de resistência e  $n$  o coeficiente de encruamento), podendo ser obtidos diretamente das curvas de tração através do ajuste da equação aos pontos experimentais. As tabelas 3.8 e 3.9 apresentam os resultados encontrados. Houve um aumento nos valores dos coeficientes para todos os aços após o contato com o meio, estando este resultado em conformidade com o trabalho de TIWARI et al. Estes pesquisadores testaram dois materiais utilizando uma nova técnica proposta para carregamento em hidrogênio e estudo de fragilização interna, tendo notado aumento desses coeficientes como evidência da fragilização.

Tabela 3.8 – Coeficientes de resistência dos materiais ensaiados.

COEFICIENTES DE RESISTÊNCIA (MPa)						
	Mat BCT		Mat BST		Mat F	
	Ar	CST	Ar	CST	Ar	CST
CP1	1.415,14	2.183,74	3.801,90	-	1.733,80	2.494,30
CP2	1.420,36	2.013,30	3.872,60	-	1.762,00	2.443,40
CP3	1.370,30	2.493,40	3.467,40	-	1.741,80	1.883,60
<b>Média</b>	<b>1.401,93</b>	<b>2.230,15</b>	<b>3.713,97</b>	<b>-</b>	<b>1.745,87</b>	<b>2.273,77</b>
Desv Pad	27,52	243,39	216,44	-	14,53	338,85
CV %	<b>1,96</b>	<b>10,91</b>	<b>5,83</b>	<b>-</b>	<b>0,83</b>	<b>14,90</b>

Tabela 3.9 – Coeficientes de encruamento dos materiais ensaiados.

COEFICIENTES DE ENCRUAMENTO						
	Mat BCT		Mat BST		Mat F	
	Ar	CST	Ar	CST	Ar	CST
CP1	0,231	0,393	0,374	-	0,252	0,381
CP2	0,221	0,365	0,411	-	0,236	0,382
CP3	0,203	0,391	0,371	-	0,242	0,266
<b>Média</b>	<b>0,218</b>	<b>0,383</b>	<b>0,385</b>	<b>-</b>	<b>0,243</b>	<b>0,343</b>
Desv Pad	0,014	0,016	0,022	-	0,008	0,067
CV %	<b>6,499</b>	<b>4,078</b>	<b>5,782</b>	<b>-</b>	<b>3,322</b>	<b>19,442</b>

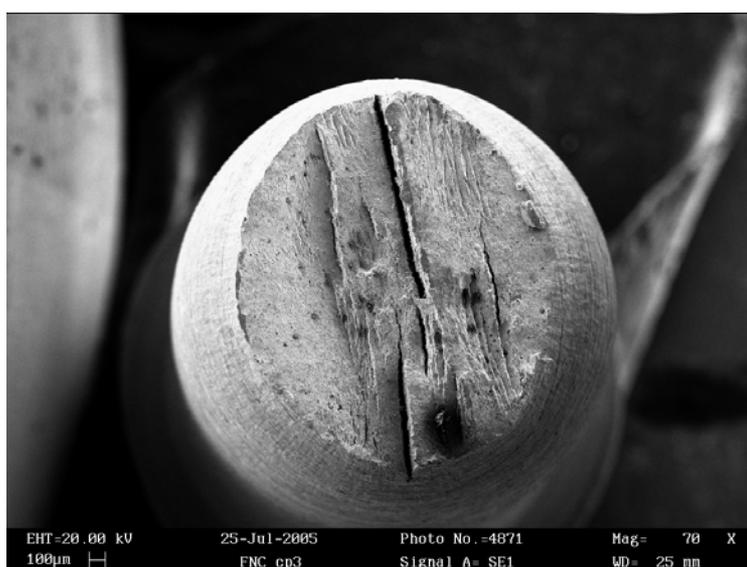


Figura 3.20 – Superfície de fratura dúctil do material F ensaiado ao ar (aumento de 70x).

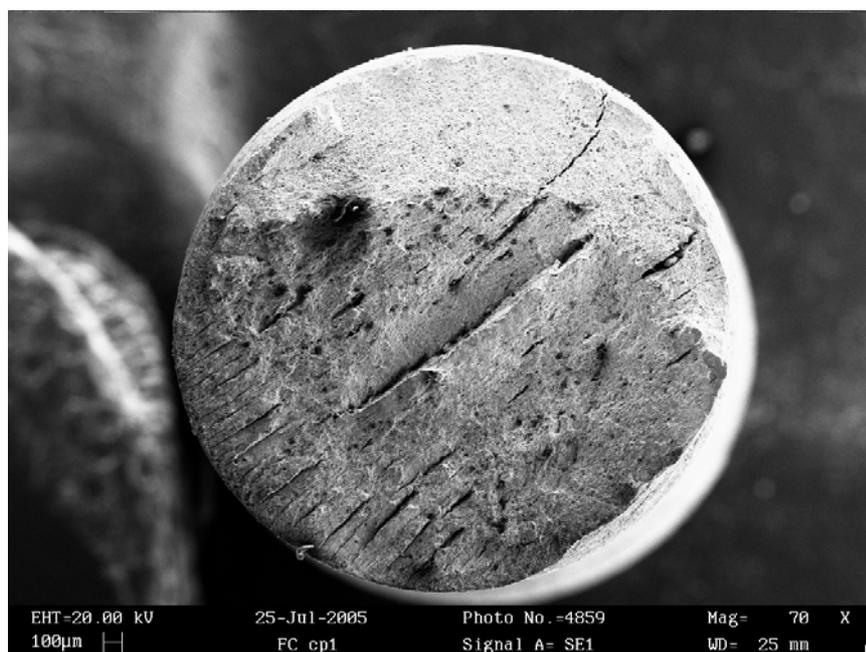


Figura 3.21 – Superfície de fratura do material F ensaiado no meio de teste, ilustrando uma fragilização evidente com relação à fotografia anterior (aumento de 70x).

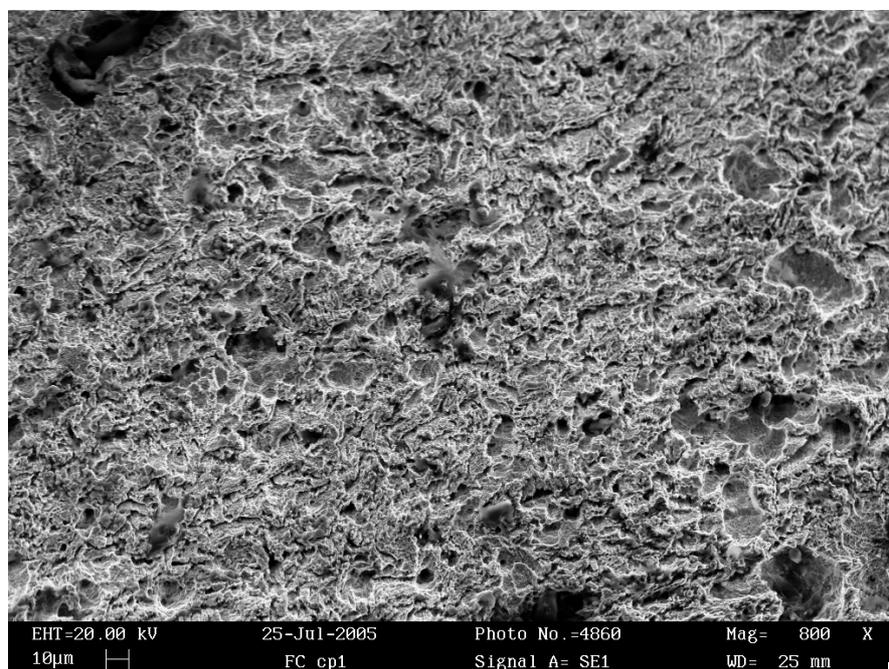


Figura 3.22 – Estrutura alveolar da região central da superfície de fratura do material F tracionado no meio de teste (aumento de 800x).

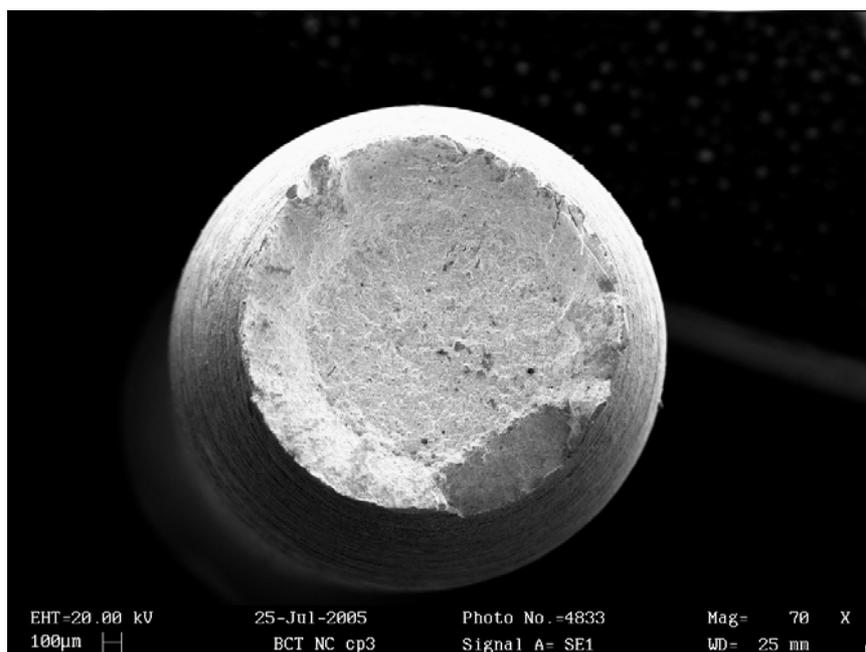


Figura 3.23 – Aspecto de fratura do tipo “taça e cone” do material BCT ensaiado ao ar, evidenciando a elevada ductilidade do mesmo (aumento de 70x).

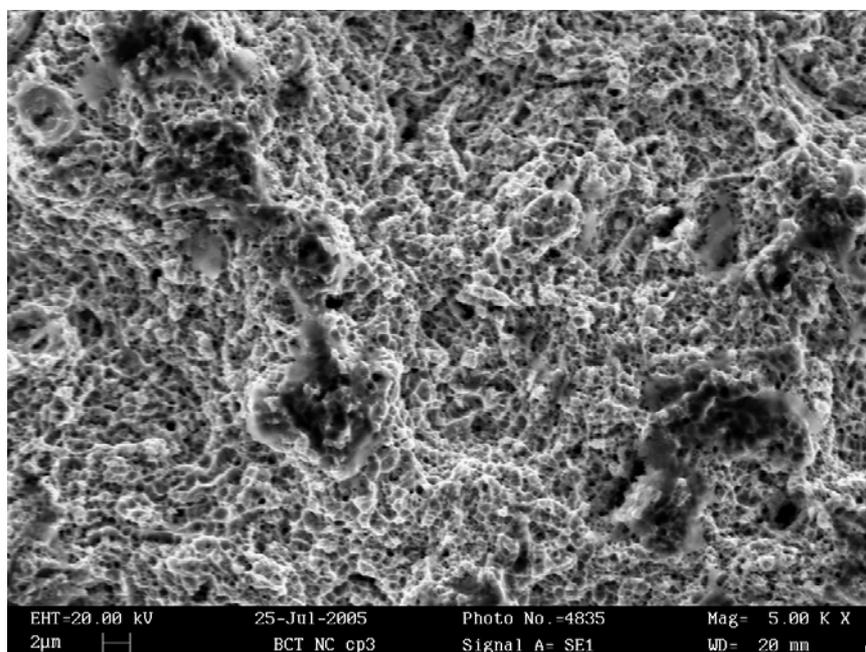


Figura 3.24 – Microcavidades características de uma fratura dúctil na superfície do material BCT ensaiado ao ar (aumento de 5.000x).

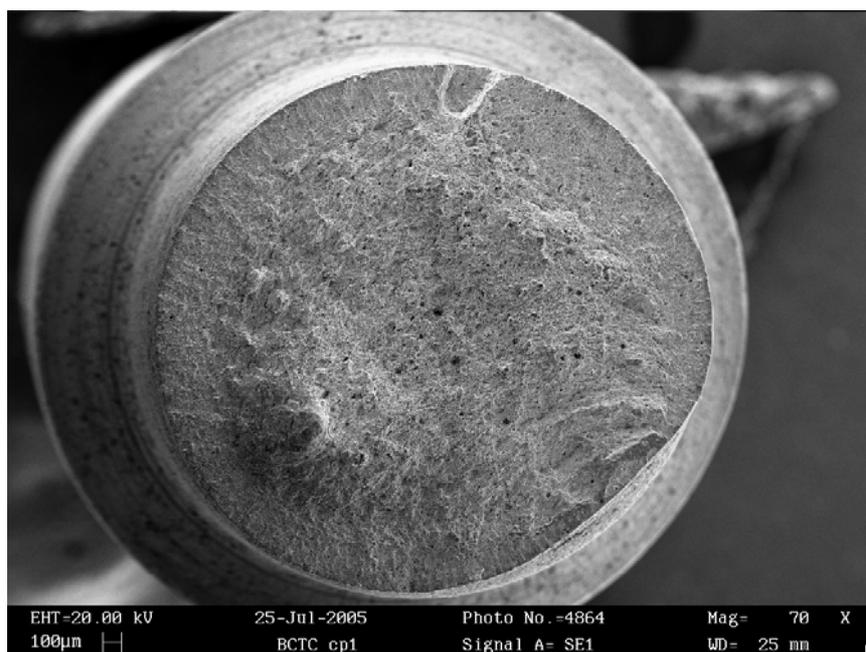


Figura 3.25 – Aspecto da superfície de fratura do material BCT ensaiado na solução de tiosulfato de sódio (aumento de 70x).

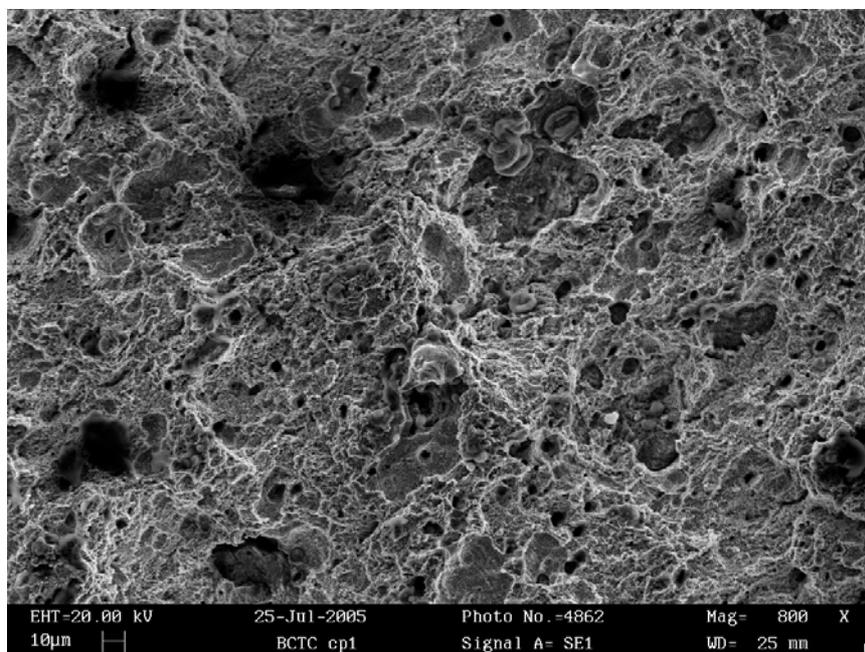


Figura 3.26 – Estrutura alveolar da superfície de fratura do material BCT ensaiado na solução de tiosulfato de sódio (aumento de 800x).

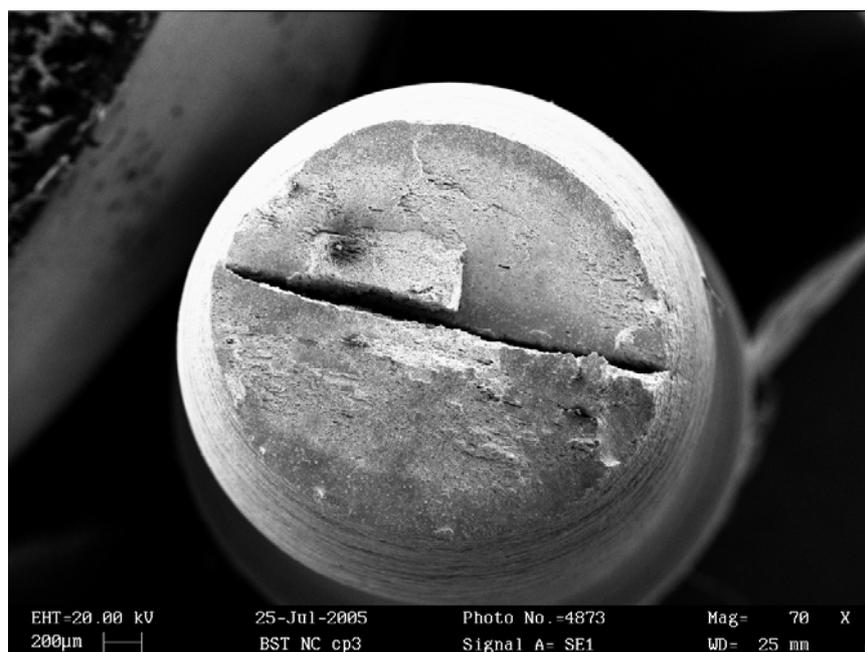


Figura 3.27 – Aspecto da superfície de fratura do material BST ensaiado ao ar (aumento de 70x).

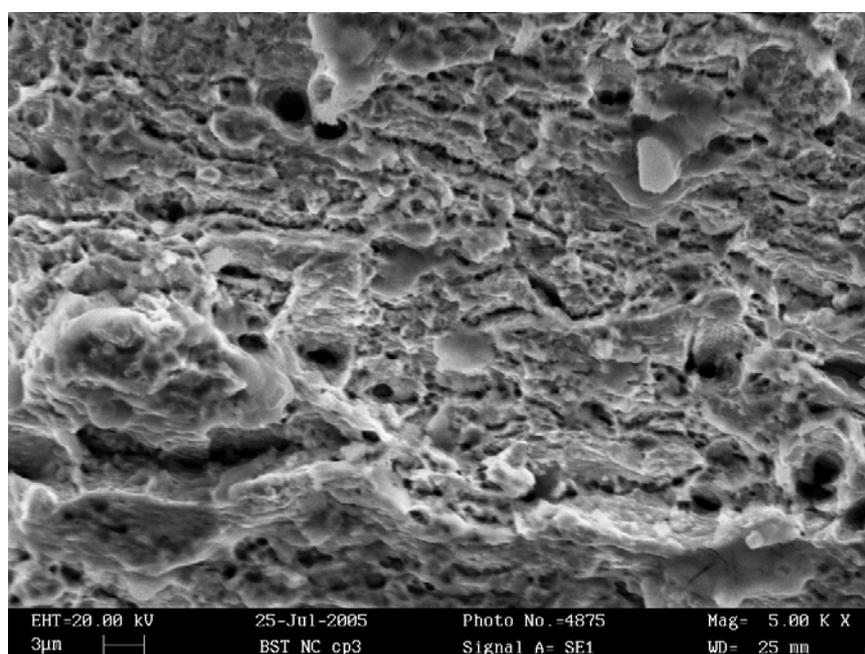


Figura 3.28 – Aspecto alveolar da superfície de fratura do material BST ensaiado ao ar (aumento de 5.000x).

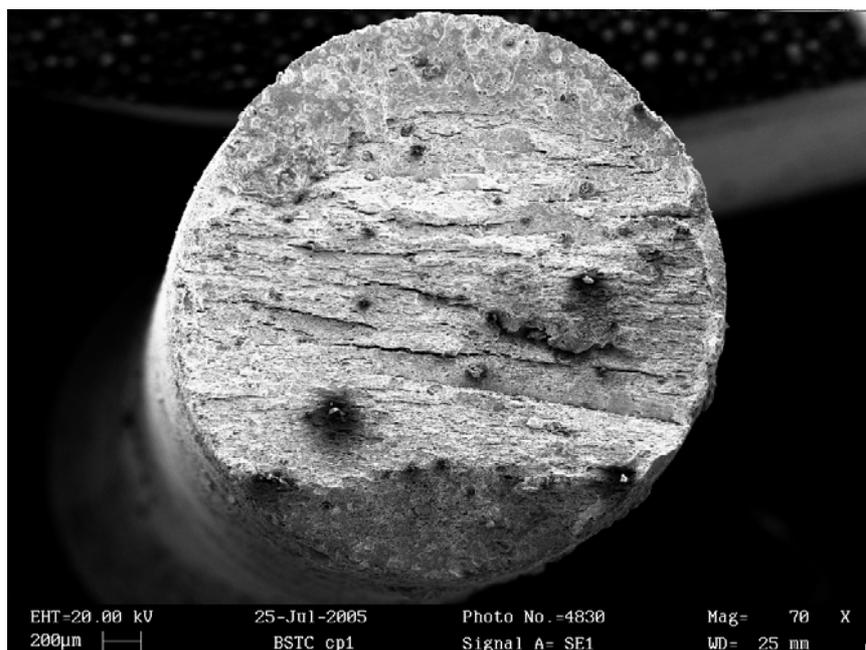


Figura 3.29 – Aspecto frágil da superfície de fratura do material BST ensaiado na solução de teste (aumento de 70x).

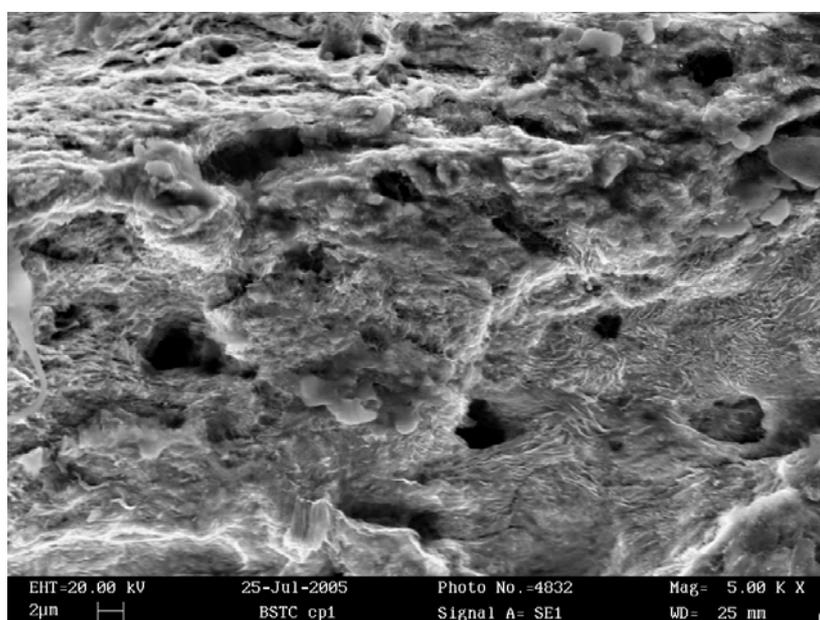


Figura 3.30 – Aspecto frágil da superfície de fratura do material BST ensaiado na solução de teste. Regiões de clivagem ao redor de alguns alvéolos (aumento de 5.000x).

Analisando as superfícies de fratura das amostras nas figuras 3.20 a 3.30, nota-se claramente uma maior ductilidade dos materiais BCT e F, se comparados ao material BST. Além da estrição visivelmente superior destes materiais, o aspecto topográfico das fraturas reforça a afirmativa. Os dois materiais apresentaram maior distribuição de microcavidades que o material BST, para ambas as condições de ensaio (ao ar e na solução de tiosulfato).

As fractografias do material F revelam a fragilização sofrida ao entrar em contato, sob tensão, com a solução. Nota-se uma grande diferença de estrição entre as amostras rompidas ao ar e na solução (para os aumentos de 70x), podendo-se verificar também pequenos pontos isolados de clivagem por entre os alvéolos do material ensaiado no meio de teste (aumento de 800x / análise feita na parte central da superfície de fratura), o que não foi observado durante a varredura da superfície, quando tensionado ao ar.

O material BCT, por sua vez, apresentou ao ar uma fratura bastante dúctil, com aspecto característico do tipo “taça e cone”, o que não foi observado em nenhuma das outras amostras. Pôde-se notar, para um maior aumento dessa mesma superfície, uma grande quantidade de “dimples” ou microcavidades coalescidas, característica de materiais de grande ductilidade e que se distribuiu ao longo de toda a superfície observada. Para os ensaios no meio de teste, o material também apresentou microcavidades distribuídas ao longo de toda a superfície de fratura, com poucos e pequenos pontos isolados de clivagem, mais próximos ao contorno externo da amostra.

Finalmente, o material BST foi quem apresentou menor estrição em ambas as condições de teste, tendo também apresentado maior fragilização nos ensaios conduzidos na presença do tiosulfato. Foram observadas maiores regiões de clivagem próximas aos contornos da amostras se comparadas aos materiais F e BCT. Tais regiões, que apareceram mescladas junto a microcavidades, desta vez menos distribuídas e mais irregulares,

representam áreas de fratura por cisalhamento, com arrancamento de material feito por meio de planos (planos de clivagem), típicos de materiais frágeis.

Uma observação importante a se fazer é que em nenhuma superfície de fratura observada no MEV, para os três materiais analisados, foi observada a presença de trincas secundárias características do fenômeno da CST. O aparecimento de produto de corrosão preto nas amostras por si apenas não é indicativo da CST. Embora em momentos anteriores tenha sido feita referência ao comportamento dos materiais como comportamento em CST e FPH, não se pode afirmar os materiais terem sofrido CST. FPH (com queda de ductilidade) foi evidenciada nos testes, mas CST não. Segundo CHÊNE e BRASS, uma distinção clara dos fenômenos é difícil de ser adotada, visto quase sempre ocorrerem simultaneamente. A própria metodologia experimental adotada serve para investigação de ambos.

### **3.6 – Ensaio de CST por Deformação Constante**

Os resultados dos ensaios de corrosão sob tensão por deformação constante dos materiais apontaram uma elevada sensibilidade do material BST ao meio de teste, tendo sido todas as amostras desse aço severamente atacadas e fragilizadas, o que resultou na fratura das mesmas nos próprios suportes de aplicação de carga (todas as amostras romperam a 85% do seu limite de escoamento, em menos de um dia de imersão). Teve-se, pois, um dano de 100% do material num curto intervalo de tempo de exposição ao meio. As amostras fraturadas apresentaram baixíssima ductilidade, com um alongamento percentual praticamente nulo.

Os materiais F e BCT, por sua vez, apresentaram melhor resposta ao meio. Durante os primeiros dias de imersão (aproximadamente 2 dias para o material F e 4 para o material BCT), um comportamento inusitado foi observado. Em vez dos materiais sofrerem dano, traduzido pela queda de energia absorvida até a fratura, seja por redução nos limites de resistência ou perda de ductilidade, o que se viu foi um pequeno aumento na energia. A ductilidade de ambos os materiais aumentou consideravelmente (no material BCT o alongamento percentual subiu de 8,9% para 10,9% e no material F, de 9,1 para 9,9% nos dois primeiros dias), descaracterizando a fragilização inicial esperada (que só veio a ocorrer para maiores de tempos de exposição) e causando certa surpresa. Os limites de resistência à tração e de escoamento também variaram, embora mais sucintamente (para o material F tanto a tensão máxima quanto a de escoamento subiram um pouco, ao passo que o material BCT teve queda nessas propriedades).

O ligeiro aumento inicial de resistência mecânica observado para o material F, quando na presença de hidrogênio, compõe-se num fenômeno de certa forma conhecido, conforme descrito por SMIRNOV. Segundo este pesquisador, podem existir no interior do material, regiões em torno de átomos isolados de hidrogênio e seus agregados sujeitas a deformações compressivas, de modo a se ter uma contribuição para o fechamento de microtrincas supostamente já existentes no mesmo. O hidrogênio, além de evitar a propagação desses micro-defeitos, pode agir como barreira ao movimento de discordâncias no material, elevando a sua resistência sem perda de ductilidade. O trabalho de SMIRNOV apresenta estimativas quantitativas para confirmar a teoria citada, formulando as condições de aumento de resistência induzido pelo hidrogênio com modelos de atração e repulsão de átomos.

O aumento na ductilidade dos aços, por sua vez, embora possa despertar alguma surpresa não sendo inicialmente esperado (já que quando se fala do efeito do hidrogênio em aços, se pensa imediatamente em fragilização), também encontra fundamentos plausíveis na literatura, tendo o fato já sido observado e discutido em trabalhos anteriores, como apresenta MIRANDA em sua tese de doutorado. MIRANDA faz uma revisão bibliográfica das teorias envolvendo interações hidrogênio – discordâncias e cita diversos casos onde o hidrogênio pode facilitar o movimento das discordâncias. A análise de trabalhos nessa área leva Hirth, segundo MIRANDA, a concluir que os estudos de atrito interno e propriedades mecânicas estão convergindo para uma aceitação da ocorrência de amolecimento à temperatura ambiente, associado a um aumento na mobilidade de discordâncias espirais. Deve-se ter cautela, entretanto, ao analisar o comportamento observado, uma vez que pela natureza estatística dos testes realizados, com acumulação excessiva de erros (usinagem, aplicação de carga, desaeração, etc) e baixo número de CPs utilizados, pode ter sido o aumento de ductilidade, um incremento meramente aleatório, sem indicação de tendência. Observando a curva de variação da ductilidade dos materiais com o tempo de exposição das amostras percebe-se que as barras de erros verticais indicam uma mesma faixa para os valores de ductilidade obtidos nos primeiros dias de exposição, podendo entender-se também o aumento inicial de energia como um acontecimento meramente estatístico.

Prosseguindo as observações para maiores tempos de exposição, nota-se após os picos de energia discutidos anteriormente, uma queda das mesmas, atingindo ao final dos ensaios de maior duração (16 dias de exposição) valores inferiores àqueles obtidos nos ensaios ao ar. Neste caso é possível resgatar o conceito de dano definido na seção 2.1, uma vez que os valores de energia obtidos nos ensaios de tração dos materiais expostos ao meio mostraram-se inferiores àqueles dos materiais intactos ao ar (ao contrário do observado

para apenas 2 dias de exposição). Curiosamente, o material BCT, que absorve menos energia até a fratura que o material F em condições normais (sem exposição), ao final dos 16 dias finalizou a bateria de testes com menor dano embutido. Enquanto o material F teve sua energia média bastante reduzida, apresentando a fratura de 2 dos 5 CPs testados (que romperam-se nos suportes, ambos do 15º para o 16º dia de imersão) e indicando também queda de ductilidade das amostras remanescentes, todas as amostras do material BCT chegaram ao fim dos testes conservando boa ductilidade e resistência mecânica, traduzida por um menor dano médio final ou maior energia absorvida. As tabelas e gráficos a seguir ilustram os resultados médios obtidos nos ensaios de tração dos materiais ao ar e após expostos à solução, sob tensão de 85% do limite de escoamento, por 2, 4, 8 e 16 dias.

Tabela 3.10 – Energias médias absorvidas pelos materiais até a fratura, após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.

t [dias]	Energia Média [J]					
	Mat F	Coef Var ±(%)	Mat BST	Coef Var ±(%)	Mat BCT	Coef Var ±(%)
0	40,9	15,7	23,7	4,4	34,9	15,9
2	42,9	7,9	0,0	0,0	39,5	14,3
4	41,7	6,8	0,0	0,0	41,0	11,6
8	38,2	11,6	0,0	0,0	40,8	11,5
16	18,1	96,8	0,0	0,0	33,8	9,6

Tabela 3.11 – Danos percentuais sofridos pelos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.

t [dias]	Dano Médio [%]					
	Mat F	Coef Var ±(%)	Mat BST	Coef Var ±(%)	Mat BCT	Coef Var ±(%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	-4,9	23,2	100,0	8,8	-13,2	30,0
4	-2,0	22,3	100,0	8,8	-17,5	26,7
8	6,6	27,6	100,0	8,8	-16,9	26,7
16	55,7	67,3	100,0	8,8	3,2	25,7

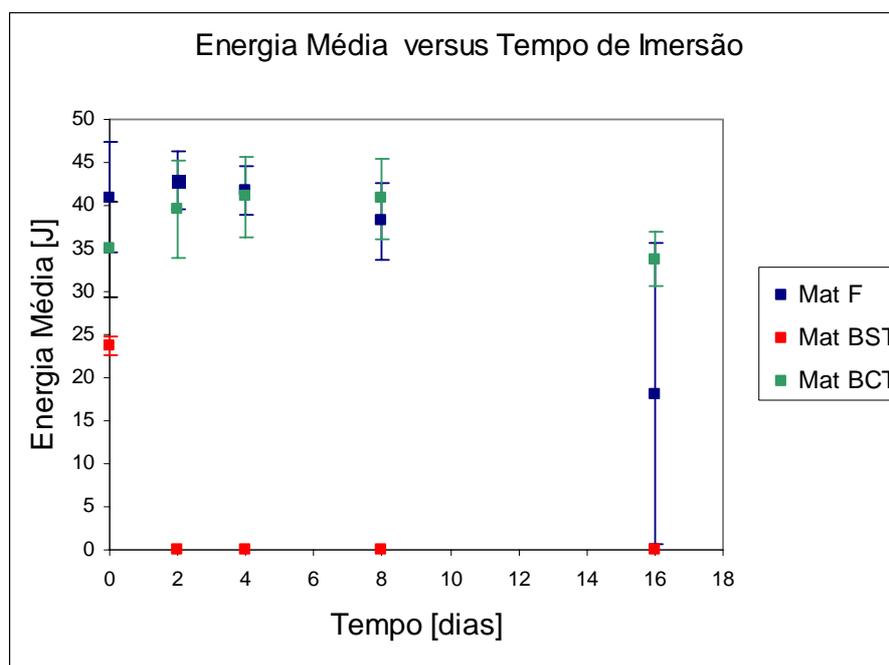


Figura 3.31– Energias médias dos materiais expostos ao meio (2, 4, 8, e 16 dias) e intactos com as respectivas incertezas (CV% - coeficiente de variação).

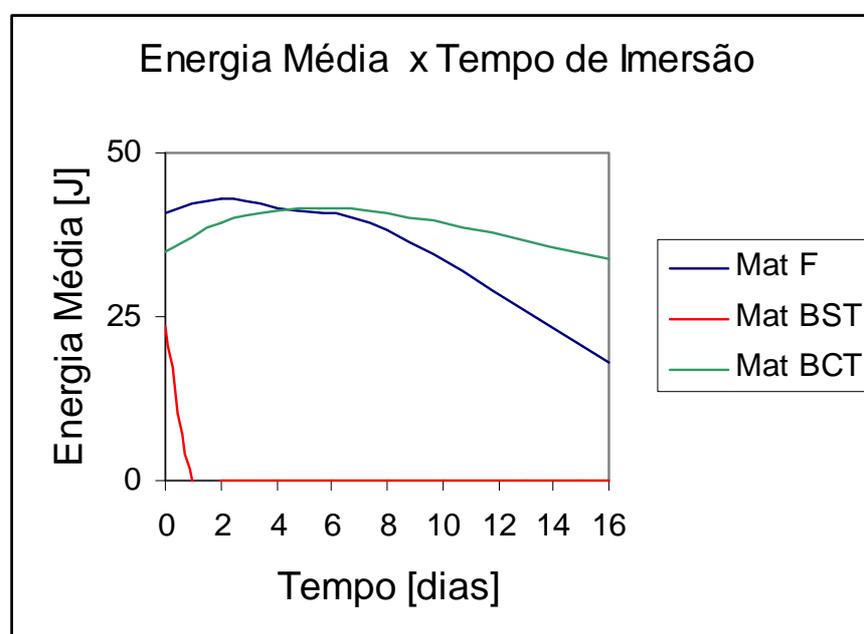


Figura 3.32 – Comportamento dos materiais em termos da energia média medida antes e após contato com a solução de Tioissulfato.

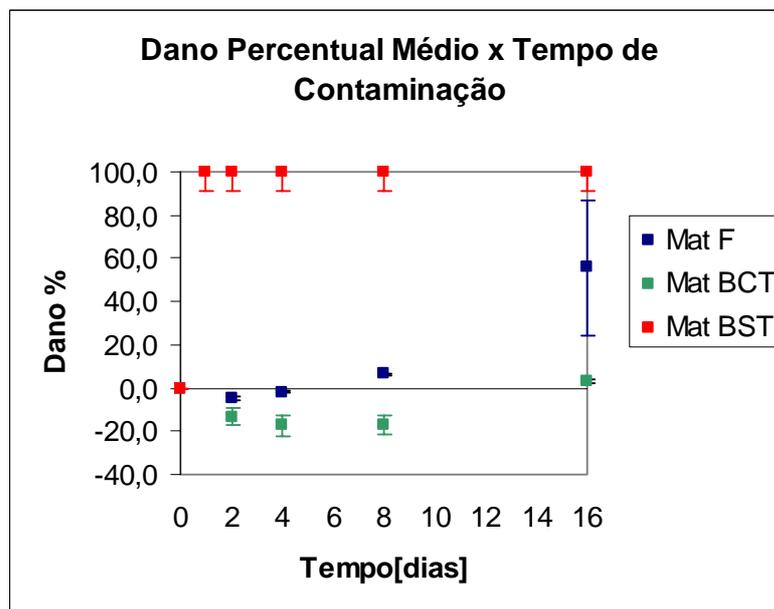


Figura 3.33 – Danos percentuais médios dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio.

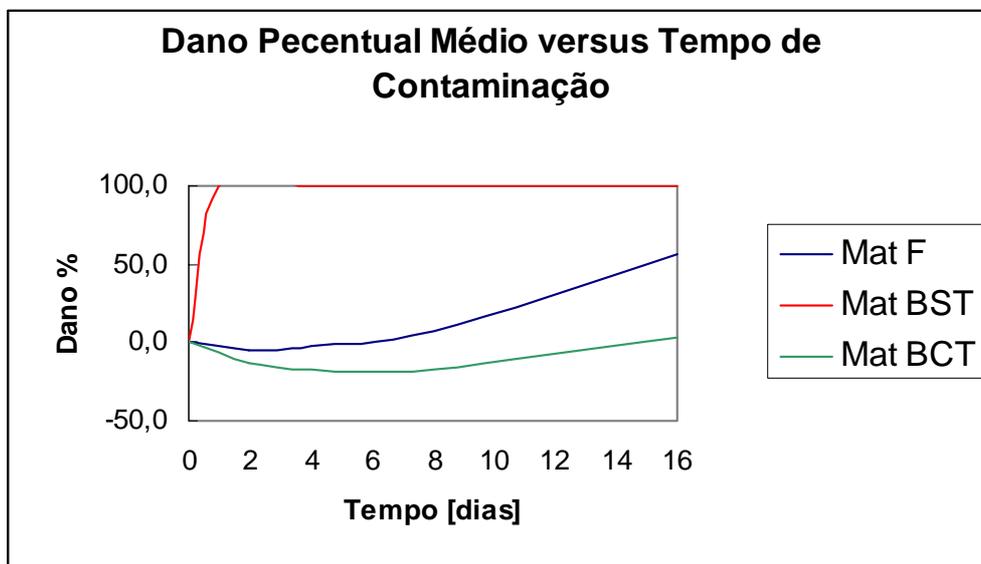


Figura 3.34 – Comportamento dos danos percentuais médios dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio.

Tabela 3.12 – Ductilidade dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.

t [dias]	Alongamento Percentual (A%)					
	Mat F	CV%	Mat BST	CV%	Mat BCT	CV%
0	9,1	9,3	4,0	4,1	8,9	16,5
2	9,9	7,2	0,0	0,0	10,9	11,2
4	9,8	7,0	0,0	0,0	10,4	11,6
8	9,2	12,4	0,0	0,0	10,6	13,4
16	4,5	96,5	0,0	0,0	9,4	11,2

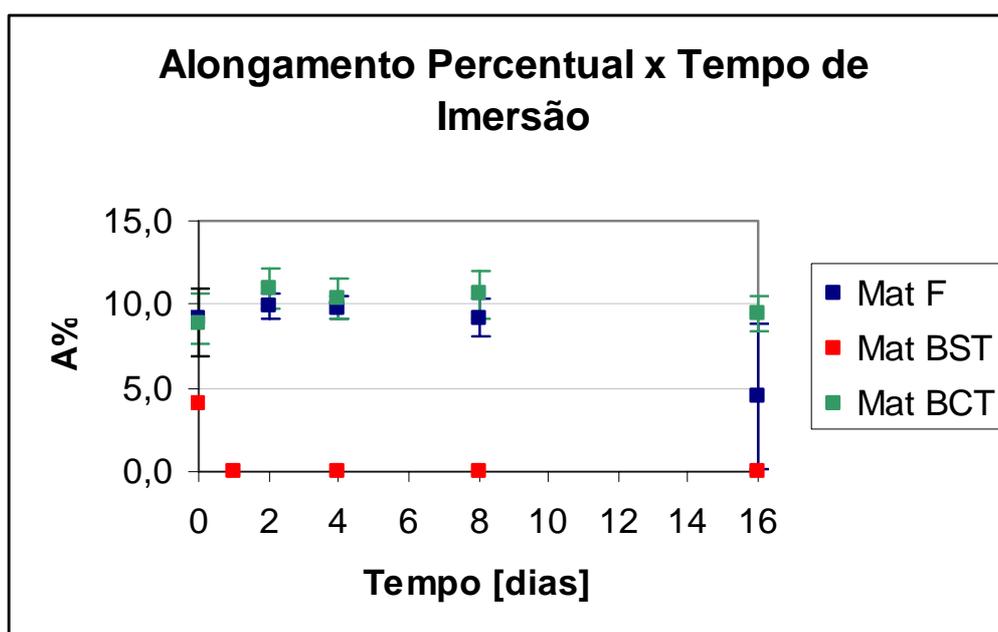


Figura 3.35 – Ductilidade dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.

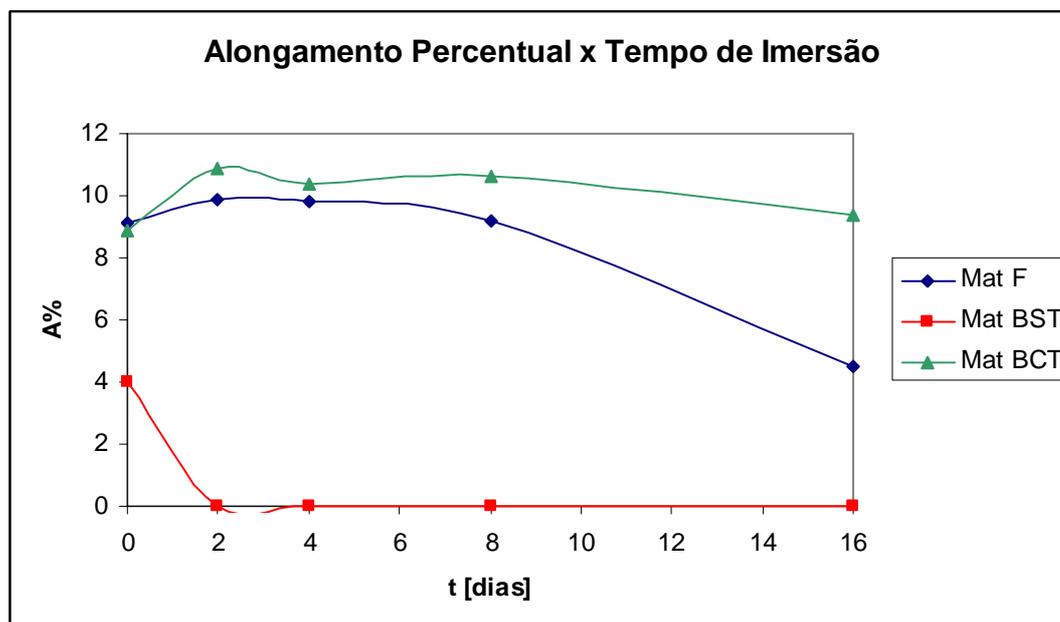


Figura 3.36 – Comportamento da ductilidade dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.

Tabela 3.13 – Propriedades mecânicas dos materiais após os diferentes tempos de imersão sob tensão no meio de teste.

t [dias]	Tensão Máxima [MPa]					
	Mat F	CV%	Mat BST	CV%	Mat BCT	CV%
0	945,2	3,4	1.487,3	1,4	883,1	4,1
2	967,3	2,7	0,0	0,0	809,2	3,1
4	938,9	1,0	0,0	0,0	877,0	3,7
8	919,7	1,1	0,0	0,0	860,8	3,8
16	525,5	91,3	0,0	0,0	809,0	3,3
t [dias]	Tensão de Escoamento [MPa]					
	Mat F	CV%	Mat BST	CV%	Mat BCT	CV%
0	882,4	3,7	1.263,5	3,2	762,9	4,7
2	913,2	2,1	0,0	0,0	675,4	3,3
4	903,9	1,4	0,0	0,0	736,5	6,9
8	879,2	1,1	0,0	0,0	736,8	5,9
16	504,9	91,6	0,0	0,0	676,2	4,7

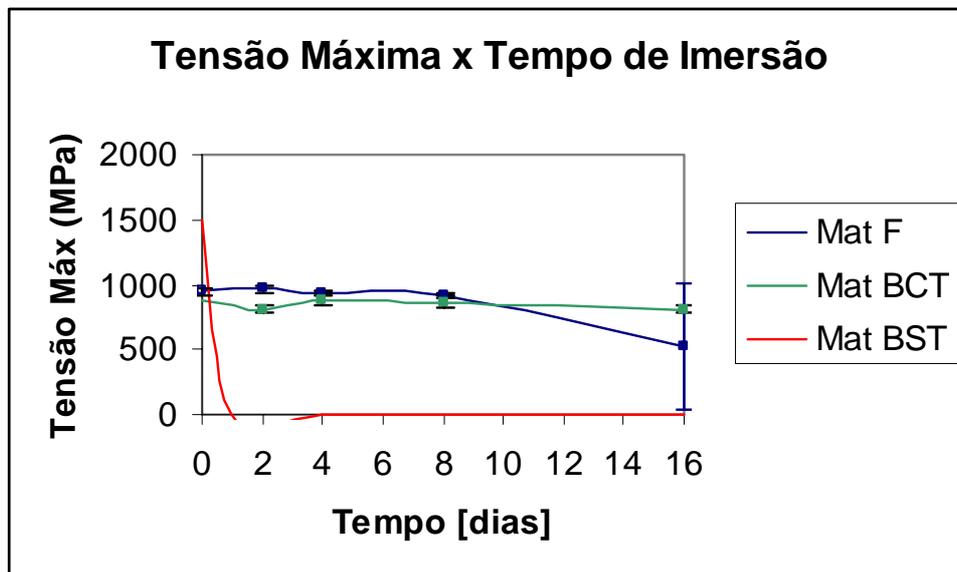


Figura 3.37 – Tensões máximas dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.

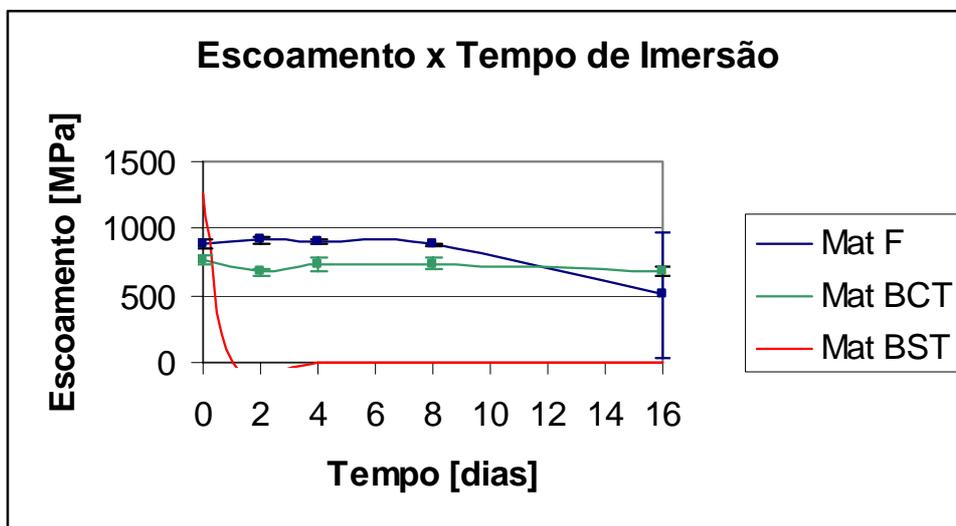


Figura 3.38 – Tensões de escoamento dos materiais após os diferentes tempos de imersão no meio.

Nota-se pelas curvas apresentadas que o material BCT conservou bom comportamento no meio, mesmo para o maior tempo de imersão analisado. Ao final dos 16 dias de imersão, o valor da energia média medida mostrou-se praticamente igual ao do mesmo material não contaminado (33,8 J contra 34,9 J do material intacto) com uma queda pouco significativa de 3,2%. Não foi registrada perda de ductilidade do material, sendo mantido um alongamento percentual em torno de 9%. As propriedades mecânicas, por sua vez, apresentaram um certo declínio, com 8,4% de queda na tensão máxima (883 MPa para 809 MPa) e 11,4% na tensão de escoamento (762,9 MPa para 676,2 Mpa). Este desempenho, em muito superou a do material BST nas mesmas condições, revelando grande sucesso do tratamento térmico empregado na melhoria da resposta do material à CST e FPH no meio de teste. Os valores médios de energia, alongamento e propriedades mecânicas do material BCT também superaram aqueles obtidos para o material F, ao final de 16 dias de imersão. Deve-se ter cautela, entretanto, ao comparar os dois materiais com base nos valores médios obtidos.

Embora o material F tenha apresentado grande queda na energia média absorvida até a fratura após a exposição (40,9 J para 18,1 J), representando um dano bastante elevado de 56%, tal valor deve ser cuidadosamente interpretado por apresentar dispersão bastante elevada (67% de variação). O fato se deve à ruptura de 2 amostras, das 5 testadas, ainda nos suportes, do 15º para o 16º dia de imersão, conforme já mencionado. Apesar da média das energias ter sido baixa, as amostras remanescentes apresentaram valores de energia consideráveis chegando a 39,4 J para um dos corpos-de-prova (ver anexos). A ductilidade foi também reduzida em termos de valor médio, mas se observadas as amostras não fraturadas, é possível notar valores elevados de alongamento percentual até a ruptura (de 6,0 a 9,8% de alongamento percentual). O mesmo vale para as propriedades mecânicas

(dentre as amostras que não falharam durante o teste, pôde-se notar tensões de escoamento variando de 817,9 a 873,6 MPa e tensões máximas de até 894,1 MPa). A limitação estatística do presente trabalho faz com que não se permita predizer com base nos valores médios encontrados, uma superioridade do material BCT em relação ao material F, no que tange a resistência à CST e FPH no ambiente reproduzido. Analogamente, não se pode dizer o contrário, mesmo sabendo que o material F já é qualificado e empregado com êxito em situações semelhantes. Os valores de energia e ductilidade das amostras do material BCT atacadas por 16 dias apresentaram mesma ordem de grandeza daqueles do material F que não romperam durante o mesmo tempo de imersão e, apenas pelo fato de terem, todos os CPs do material nacional tratado, conseguido chegar ao fim da exposição conservando boas propriedades sem romper-se (o que não ocorreu com o material qualificado), já se tem subsídios positivos para intensificação das investigações quanto a uma futura aplicação desse material em tais ambientes.

Analisando as superfícies de fratura dos materiais com auxílio do MEV, confirmou-se a preservação da ductilidade do material BCT no meio, através da observação das amostras submetidas à imersão sob tensão pelo tempo máximo de 16 dias. Além da estricção evidente observada, foi possível observar uma grande distribuição de microcavidades ao longo de toda área de fratura. As fractografias do material ao ar e contaminado no meio (por 16 dias) mostraram-se bastante semelhantes, ambas apresentando aspecto “taça e cone” típico de fraturas dúcteis, reafirmando a baixa fragilização sofrida por esse material. As figuras 3.39 e 3.40 apresentam esse comportamento.

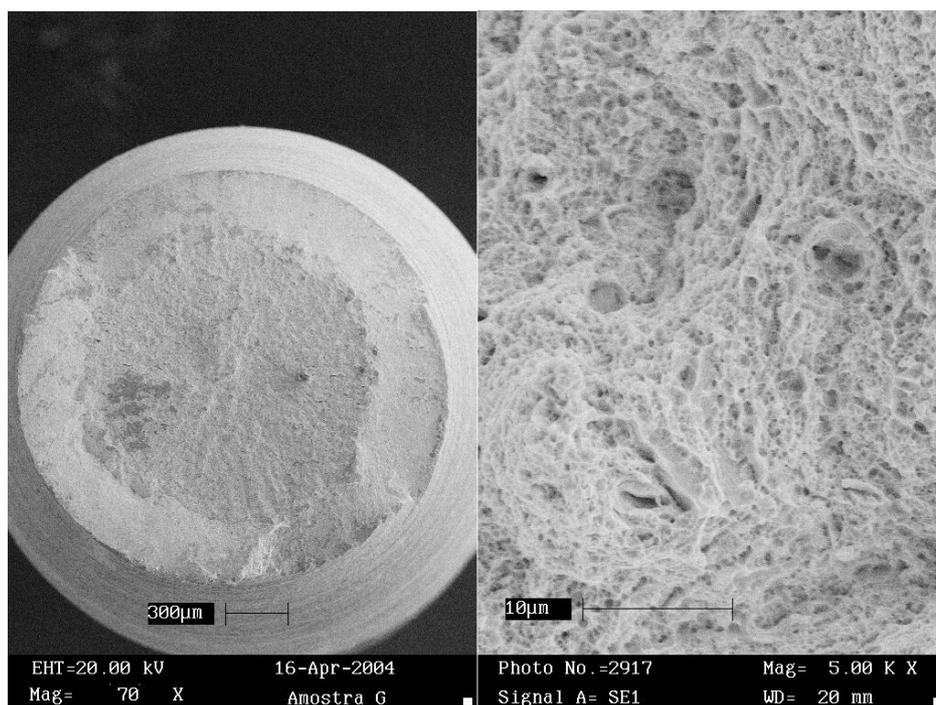


Figura 3.39 – Superfície de fratura do material BCT ensaiado ao ar (aumentos de 70x e 5.000x).

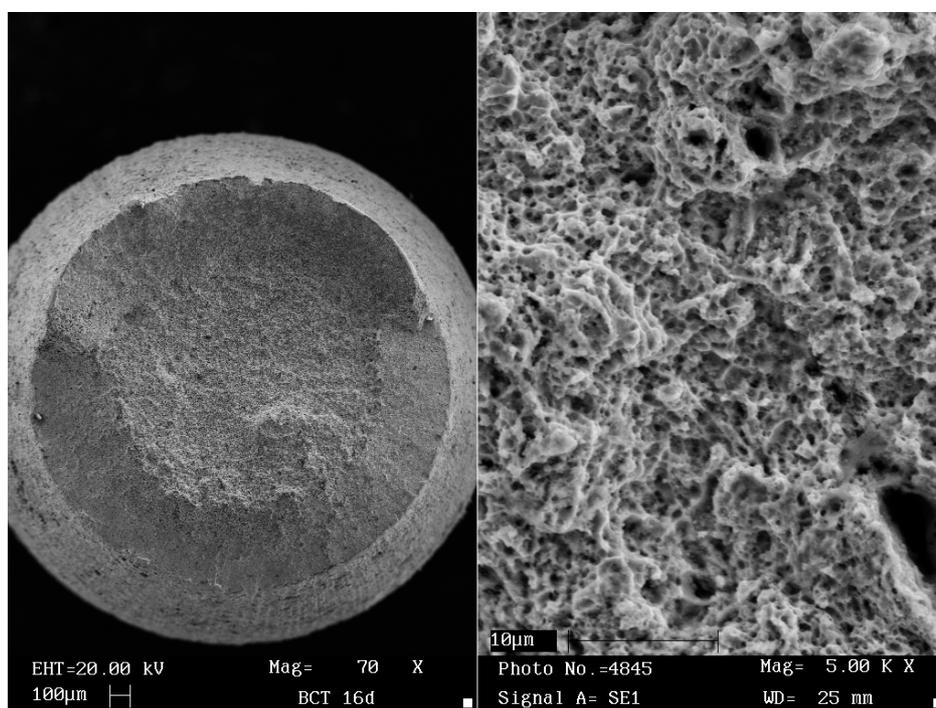


Figura 3.40 – Superfície de fratura do material BCT ensaiado em tração após contato com o meio de teste, sob tensão, por 16 dias (aumentos de 70x e 5.000x).

Para o material F, verificou-se a ocorrência tanto de superfícies de fratura com aspecto frágil quanto dúctil, para o maior tempo de imersão sob tensão no meio testado. As amostras que romperam nos suportes após aproximadamente 16 dias de imersão apresentaram topografia de fratura plana, com baixa estrição, presença de planos de clivagem e trincas nas superfícies, características marcantes de fraturas do tipo frágil. As amostras remanescentes, que conseguiram chegar ao final dos ensaios sem romper-se, sendo conduzidas à máquina de tração para ruptura forçada e medição das grandezas mecânicas, apresentaram por sua vez fratura dúctil, com microcavidades bem definidas nas partes centrais das amostras e regiões estreitas de quase clivagem próximas aos contornos. Este aspecto indica uma fragilização gradativa de fora para dentro das peças (questões de difusão, etc.). Tal observação, em concordância com os resultados mecânicos, ilustra a grande dispersão dos valores encontrados. Vale ressaltar que o método empregado apresenta diversas fontes de incertezas associadas. Além disso, o baixo número de amostras utilizadas representa uma limitação estatística do trabalho.

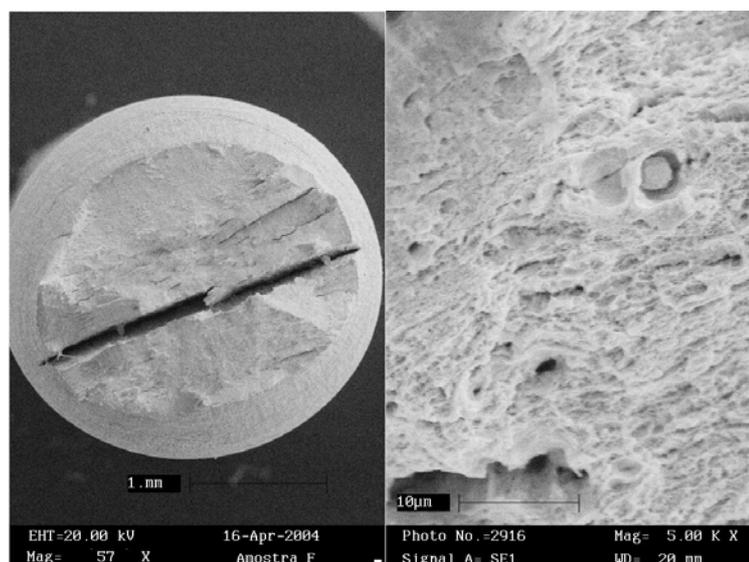


Figura 3.41 – Superfície de fratura dúctil do material F ensaiado ao ar (aumentos de 57x e 5.000x).

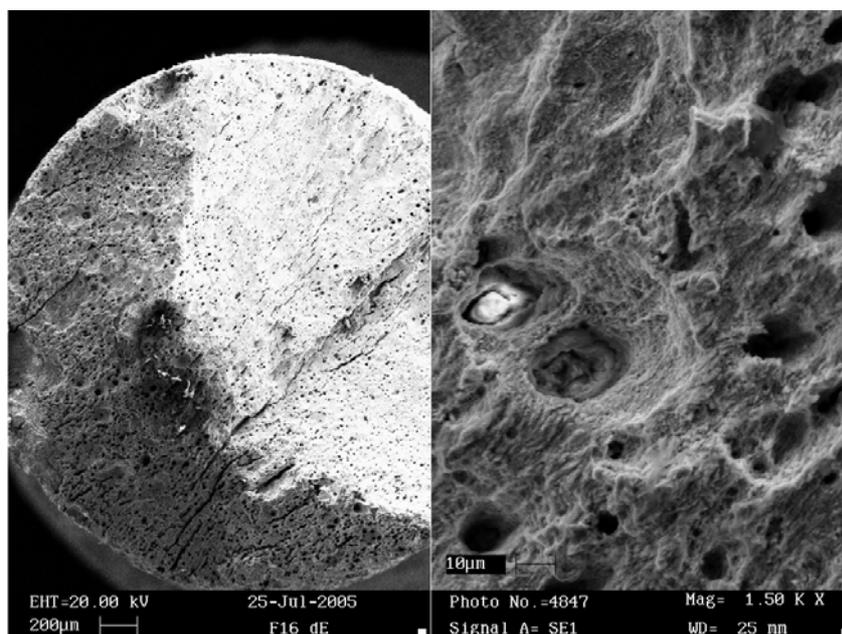


Figura 3.42 – Superfície de fratura frágil de uma das amostras do material F que rompeu no suporte após aproximadamente 16 dias de imersão (aumentos de 70x e 1.500x).

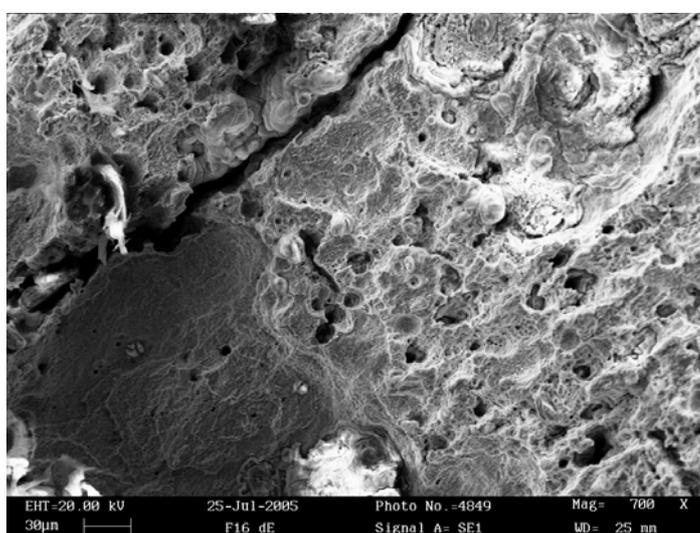


Figura 3.43 – Amostra do material F que rompeu no suporte após aproximadamente 16 dias de imersão sob tensão (mesma amostra da figura 3.42). Regiões de clivagem e trincas na superfície indicam a fratura frágil. (aumento de 700x).

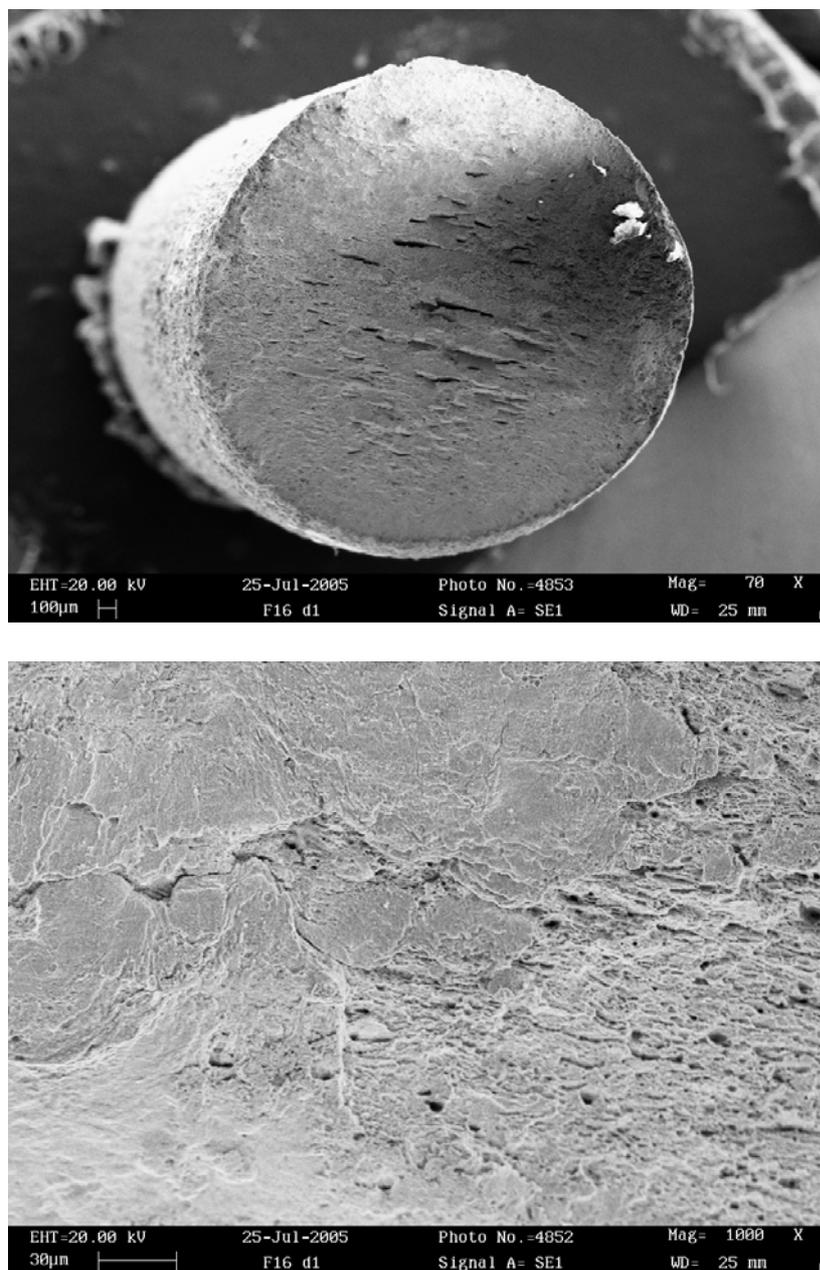


Figura 3.44 – Segunda amostra do material F que rompeu de maneira frágil no suporte do 15° para o 16° dia de imersão. Aspecto plano de fratura com regiões bem definidas de clivagem à esquerda e “dimples” alongados à direita (aumentos de 70x e 1.000x).

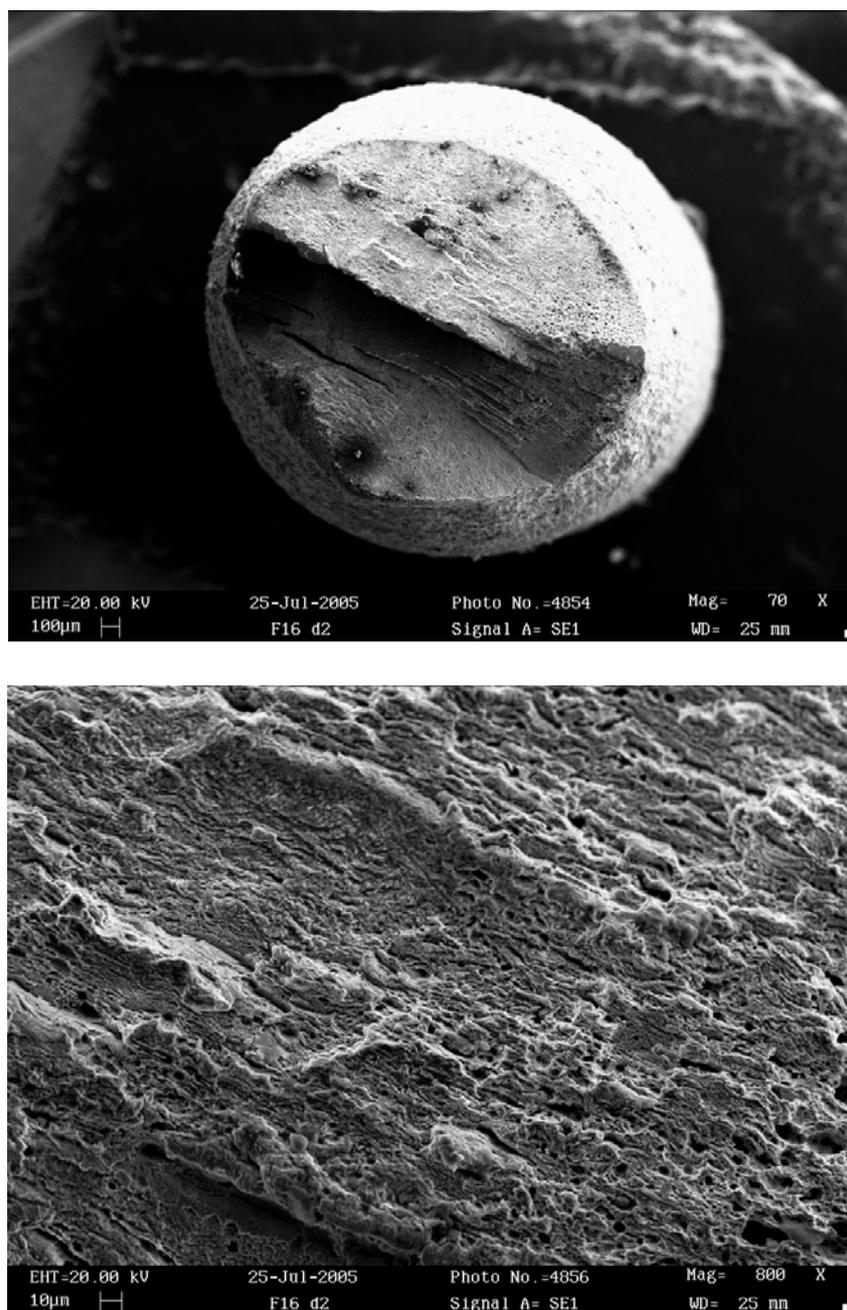


Figura 3.45 – Amostra do material F que resistiu a 16 dias de imersão sob tensão no meio sendo levado à fratura em ensaio posterior de tração ao ar. Dimples característicos de fratura dúctil com algumas regiões de quase clivagem (aumentos de 70x e 800x).

Por fim, o material BST, conforme já mencionado durante a explanação dos resultados mecânicos, sofreu grande dano na solução de teste, não tendo passado uma amostra sequer, das várias testadas, mais de um dia de imersão sem a ocorrência da fratura nos próprios suportes. As superfícies fraturadas, que ao ar apresentaram ductilidade significativa, após o contato com o meio mostraram grandes evidências de fragilização, com estrição praticamente nula. Índícios de carregamento em torção das amostras, com uma fratura em ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  também foram observados. O fato deve-se ao tipo de sistema de aplicação de carga que, por usar-se do aperto de porcas nas cabeças rosqueadas dos CPs, acaba por gerar esforços de torção inevitáveis e difíceis de serem mensurados. Não é possível eliminar o atrito nas roscas, mesmo com o uso de lubrificantes. A norma ASTM G49-76, que descreve a metodologia adotada neste trabalho, cita a existência do inconveniente, sugerindo o uso de um aparato especial desenvolvido especificamente para se minimizar os efeitos da torção. Tal aparato, de custo significativo, não foi utilizado neste trabalho.

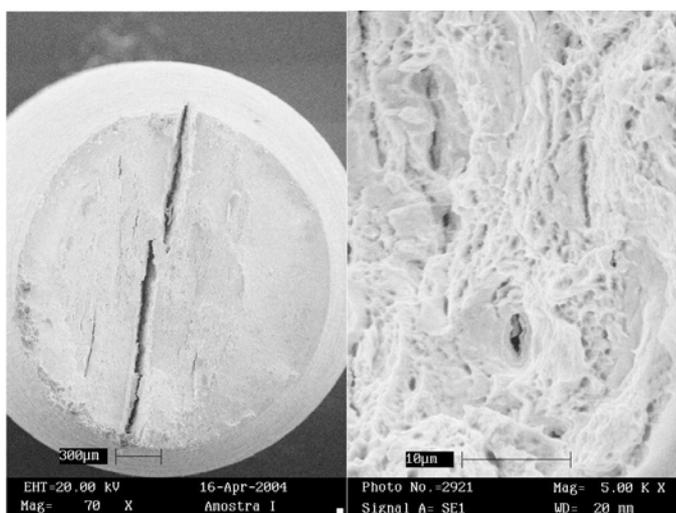


Figura 3.46 – Superfície de fratura de uma amostra do material BST ensaiada ao ar (aumentos de 70x e 5.000x).

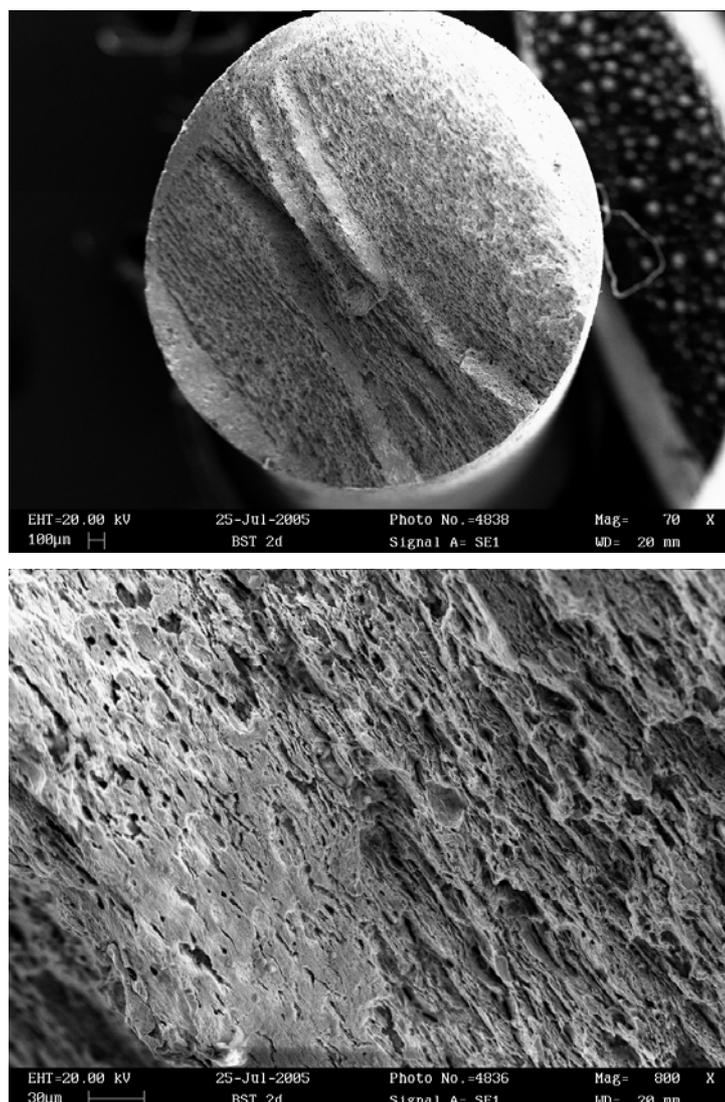


Figura 3.47 – Superfície de fratura de uma amostra do material BST rompida no suporte após 2 dias de contato, sob tensão, com a solução de teste (aumentos de 70x e 800x).

A análise das superfícies de fratura das amostras confirma a eficiência do tratamento térmico realizado ao promover melhoria de comportamento do material nacional no ambiente de teste. O material proposto aparentemente comporta-se bem em ambientes com baixo teor de  $H_2S$ . Para sua real qualificação, entretanto, deve haver uma continuidade dos estudos, com aprofundamento das investigações.

Mais uma vez, tal como nos ensaios de baixa taxa de deformação, não foram observadas no MEV trincas secundárias características de CST nas superfícies de fratura dos materiais tracionados. Essa observação vale inclusive para o material BST, que foi fortemente deteriorado na solução de teste, tendo suas propriedades mecânicas comprometidas e apresentando elevada fragilização após os ensaios de deformação constante. Desta forma, mesmo que em momentos anteriores tenha sido feita referência ao comportamento dos materiais como comportamento em CST e FPH, não se pode afirmar os materiais terem sofrido CST. Optou-se por conservar a palavra CST nos nomes dos ensaios referenciados durante a dissertação deste trabalho porque tais métodos de teste (baixa taxa de deformação e deformação constante) na verdade podem ser utilizados para investigação tanto da CST quanto da FPH. Na própria literatura, algumas vezes os fenômenos são tratados em conjunto e em outras separadamente. Segundo CHÊNE e BRASS, uma distinção clara dos fenômenos é difícil de ser adotada, visto quase sempre ocorrerem simultaneamente. Em seu trabalho, estes pesquisadores mostram que na maioria dos sistemas material-meio onde ocorre CST, há condições para redução de prótons, existindo a possibilidade de ocorrência da FPH. Além disso, grande parte dos materiais sensíveis à CST são também sensíveis à FPH. Fatores eletroquímicos e metalúrgicos que favorecem a ocorrência de um fenômeno, favorecem a ocorrência do outro. Ensaios e metodologias para avaliação de um fenômeno têm-se mostrado igualmente eficientes para avaliação do outro.

## CAPÍTULO 4

### Conclusões

1. A solução de NaCl (5%) com ácido acético (0,5%) e adição de tiosulfato de sódio ( $10^{-3}$  mol/l), proposta por TSUJIKAWA e colaboradores, mostrou grande eficiência na simulação de um ambiente fragilizante com baixo teor de  $H_2S$ . Seu efeito foi pronunciado em todos os materiais testados, especialmente no material BST, que apresentou grande susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. A solução surtiu efeitos deletérios não apenas quando os materiais estiveram tensionados, mas também sem o carregamento conjunto, nos ensaios de susceptibilidade. O fato aponta uma deterioração definitiva causada pela entrada de hidrogênio nos materiais, ilustrando bem a classificação feita por GENTIL para explicar os fenômenos de fragilização por hidrogênio (fragilização irreversível e reversível).

2. Com relação ao fenômeno da CST para os materiais, meio e condições analisadas (temperatura, etc.), não foi observada a sua ocorrência. Em nenhuma superfície de fratura analisada no MEV detectou-se a presença de trincas secundárias características. Ressalta-se a dificuldade prática de distinção dos fenômenos anunciada por CHÊNE e BRASS e o fato de serem usadas as mesmas metodologias de teste para avaliação dos mesmos.

3. As técnicas de avaliação da CST / FPH empregadas apresentaram uma hierarquia de severidade bem definida, com a técnica de baixa taxa de deformação sendo mais severa que a técnica de deformação constante. Todos os materiais testados, inclusive o material

importado, qualificado para operar em meios contendo baixos teores de  $H_2S$ , foram severamente atacados e fragilizados com o uso da técnica de baixa taxa de deformação.

4. Foi notado um comportamento diferenciado dos materiais durante os ensaios de tração em baixa taxa de deformação, comportamento esse caracterizado por quedas bruscas de carga, durante a lenta deformação das amostras e que, em alguns casos apresentou regularidade de ocorrência (picos de queda em intervalos regulares de deformação). O fato, que conferiu aspecto serrilhado às curvas de tração das amostras testadas possivelmente atribui-se ao pronunciamento do efeito de Portevin-Le Châtelier, também conhecido como escoamento descontínuo ou repetido, conforme menciona DIETER.

5. O tratamento térmico proposto neste documento (têmpera pelo aquecimento e permanência na temperatura de  $870^{\circ}C$  por 6 minutos, seguido de resfriamento brusco em óleo; e revenimento, pelo aquecimento em forno elétrico e permanência na temperatura de  $700^{\circ}C$  por 6 minutos, sendo seguido de resfriamento ao ar, em ambiente natural parado, sem convecção forçada) mostrou elevada eficiência na melhoria das propriedades do material nacional em termos da resposta do mesmo à fragilização por hidrogênio no meio de teste. Tal eficiência já era esperada, uma vez que diversos trabalhos na literatura, como os de COUDREUSE, TSAY et al, VIANNA et al, ALBARRAN et al, ECHANIZ e colaboradores têm mostrado ser a microestrutura martensita revenida aquela que, para aços de elevada resistência, melhor resiste à CST e FPF em meios contendo  $H_2S$ . Enquanto o material não tratado (BST) foi sensivelmente atacado e fragilizado no meio de teste, num curto intervalo de tempo (menos de 2 dias), o material tratado termicamente (BCT) preservou suas propriedades mecânicas para o maior tempo de exposição sob tensão no

meio testado (16 dias), quando na utilização da técnica de deformação constante. Não apenas os valores das propriedades medidas, mas também as análises das superfícies de fratura efetuadas com auxílio do MEV, confirmaram a eficácia do tratamento térmico proposto.

6. Para se tomar quaisquer decisões sobre a aplicabilidade do material BCT na confecção de tubos flexíveis para produção de petróleo no mar ou outros componentes a atuarem em meios contendo baixas concentrações de  $H_2S$ , deve-se ter certa cautela. Ao se comparar o comportamento do material nacional tratado com aquele do material importado qualificado, não se pode predizer uma superioridade do primeiro sobre o segundo, embora os resultados experimentais neste trabalho obtidos apontem para tal. A dispersão nos resultados foi bastante elevada, o que torna qualquer conclusão difícil nesse sentido. Além disso, o procedimento experimental adotado não se baseou em normas de padronização industrialmente aceitas. Todavia, tais resultados merecem apreciação das partes interessadas em fazer do material aqui proposto um candidato à aplicação em ambientes corrosivos contendo  $H_2S$ . São diversas as razões para tal:

- A microestrutura obtida é a mais recomendada para atuação nesses ambientes (tanto que o material importado recebe em seu país tratamento térmico equivalente);
- O material já é usado na confecção de flexíveis, possuindo propriedades mecânicas excelentes que, após o tratamento térmico, se forem confirmadas não se alterarem na presença do gás sulfídrico, poderão conferir ampla aplicabilidade nas mais diversas áreas onde baixos teores de  $H_2S$  estejam presentes;
- Etc.

Em suma, o material aqui proposto apresenta um comportamento interessante na presença do  $H_2S$ , tendo resistido significativamente à FPH na solução utilizada e merecendo, portanto, uma continuidade e aprofundamento nas investigações, preferencialmente por meio de metodologias padronizadas de qualificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARRAN, J. L., MARTINEZ, L. e LOPEZ, H. F., “Effect of Heat Treatment on the Stress Corrosion Resistance of a Microlloyed Pipeline Steel”, *Corrosion Science*, nº 41, pp: 1037-1049, 1999.
  
- ASTM A 370, “Mechanical testing of Steel Products”, PA, EUA, 1977.
  
- ASTM G49 – 76, “Preparation and Use of Direct Tension Stress Corrosion Test Specimens”, PA, EUA, 1977.
  
- BASTIAN, F. L., MARQUES, H. C. J. e MORAES, M.M., “Mecânica da Fratura”, IBQN – Instituto Brasileiro de Qualidade Nuclear, RJ, Brasil, 1987.
  
- BONORA, N., GENTILE, D., PIRONDI, A. e NEWAZ, G., “Ductile Damage Evolution under Triaxial State os Stress: Theory and Experiments”, *International Journal of Plasticity*, nº 21, pp: 981-1007, 2005.
  
- CHÊNE, J. e BRASS, A.M., “Interactions Hydrogène-Métal em relation avec lê Processus de Corrosion Sous Contrainte”, *Corrosion Sous Contrainte – Phénoménologie et Mecanismes*, pp : 159-210, Les Editions de Physique, Bombannes, France, 1990.

- COLPAERT, H., “Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns”, 3ª Ed., Editora Blucher, pp: 253-263, 1974.
  
- CORROSION - ASM HANDBOOK, Vol 13, “Evaluation of Stress Corrosion Cracking”, pp: 245 a 281, EUA, 1987.
  
- CORROSION - ASM HANDBOOK, Vol 13, “Evaluation of Hydrogen Embrittlement”, pp: 283-290, EUA, 1987.
  
- CORROSION - ASM HANDBOOK, Vol 13, “Corrosion in Petroleum Production Operation”, pp: 1232 a 1261, EUA, 1987.
  
- CORROSION - ASM HANDBOOK, Vol 13, “Corrosion in Petroleum refining and Petrochemical operations”, pp: 1262-1287, EUA, 1987.
  
- COUDREUSE, L. , “Fragilisation par l’hydrogène et Corrosion sous Contrainte”, Corrosion Sous Contrainte – Phénoménologie et Mecanismes, pp : 397-427, Les Editions de Physique, Bombannes, France, 1990.
  
- CROLET, J.L., “Revisiting Mechanisms of Hydrogen Charging and Hydrogen Stress Cracking”, EuroCorr 2000, The Institute of materials, p:107-117, London, U.K., 2000.
  
- DIETER, G. E., Mechanical Metallurgy, International Student Edition, McGraw-Hill, 1971.

- ECHANIZ, G. P., PÉREZ, T. E., PAMPILLO, C., NEWMAN, R. C., PROCTER, R. P. M. e LORIMER, G. W., “ The Effect of Microestrutura on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels”, Corrosion 97, LA, EUA, 1997.
  
- ELLER, O. D., VASCONCELOS, J. VF. V. de e BASTOS, I. N., “Simulação do tempo de Difusão de Hidrogênio em Amostras Cilíndricas, ComBrasCorr XXX, 2004.
  
- ETHRIDGE, A.D., CAYARD, M.S., “Application of Standard SSC Test Methods for Evaluating Metallic Components of Non-Bonded Flexible Pipe”, Paper nº 55, ABM Corrosion 97, L.A., EUA, 1997.
  
- GENTIL, V., Corrosão, 3ª Ed., Livros Técnicos e Científicos, RJ, Brasil, 1996.
  
- GONÇALVES, J.J., CARVALHO, M.C. e DEUS, E.P. de, “Estudo de caso de fratura de uma válvula utilizada na Indústria Petroquímica”, 57º Congresso Internacional da ABM, SP, Brasil, 2002.
  
- HABASHI, M., “Methodes d’essais liées à la fragilisation par l’hydrogène”, Corrosion Sous Contrainte – Phénoménologie et Mecanismes, pp: 489-513, Les Editions de Physique, Bombannes, France, 1990.
  
- HERTZBERG, R. W., Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 3ª Ed., John Wiley & Sons , USA, 1989.

- IBP, “Curso – Gás Natural”, PE, Brasil, 2004.
  
- IPT, “Curso – Corrosão e Proteção contra a Corrosão”, SP, Brasil, 1983.
  
- LOWE, J. e PONCIANO, J. A. C., “Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio de um Aço de Alta resistência e Baixa Liga em Soluções de Tioossulfato de Sódio”, 55º Congresso Internacional da ABM, RJ, Brasil, 2000.
  
- MARCUS, P. e PROTOPOPOFF, E., “Thermodynamics of thiosulphate reduction on Surfaces of Iron, Nickel and Chromium in Water at 25° and 300°C”, Corrosion Science, vol. 39, pp: 1741-1752, 1997.
  
- McHENRY, H.I., PURTSCHER, P.T. e SHIVES, T.R., “Observations of Hydrogen Damage in a Failed Pressure Vessel”, Corrosion Science, vol. 27, nº 10/11, pp: 1041-1057, 1987.
  
- MIRANDA, P.E.V., “Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico”, Tese de doutorado (doutor em ciências) em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1987.
  
- MORAES, F.D., BASTIAN F.L. e PONCIANO, J. A., “Influence of Dynamic Straining on Hydrogen Embrittlement of UNS-G41300 e UNS-S31803 Steels in a Low H<sub>2</sub>S Concentration Environment”, Corrosion Science, nº 47, pp: 1325-1335, 2005.

- NACE STANDARD TM0284-86, “Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking”, Houston, TX, EUA, 1986.
  
- NACE STANDARD TM0177-90A, “Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H<sub>2</sub>S Environments”, Houston, Texas, EUA, 1990.
  
- NBR 6152, “Materiais Metálicos – Determinação das Propriedades Mecânicas à Tração”, RJ, Brasil, 1992.
  
- NBR 6215, “Produtos Siderúrgicos”, RJ, Brasil, 2001.
  
- OLIVEIRA, S. P. e MIRANDA, P.E.V., “Concentração Crítica de Hidrogênio para a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços”, Revista Matéria, vol 5, nº 1, 2001.
  
- PANTELAKIS, S. G., DAGLARAS, P. G. e APOSTOLOPOULOS, C. A., “ Tensile and Energy Density Properties of 2024, 6013, 8090 and 2091 Aircraft Aluminum Alloy after Corrosion Exposure, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, nº 33, pp: 117-134, 2000.
  
- RAMOS, M. A., “Seleção de Materiais – Corrosividade do Petróleo e Gás Natural”, SEDES – CEN-SUD, Petrobrás Petróleo Brasileiro S.A., RJ, Brasil, 1985.

- SMIRNOV, L.I., “Effect of Interaction of Dissolved Hydrogen Atoms upon Metals Strength and Plasticity”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.22, n. 2/3, pp229-302, 1997.
  
- TIWARI, G.P., BOSE, A., CHAKHAVARTTY, J.K., WADEKAR, S.L., TOTLANI, M.K., ARYA, R.N., FOTEDAR, R.K., “A Study of Internal Hydrogen Embrittlement of Steels”, *Materials Science and Engineering A286*, pp:269-281, 2000.
  
- TORIBIO, J. e OVEJERO, E., “Micromechanics of Hydrogen Assisted Cracking in Progressively Drawn Steels”, *Scripta Materialia*, vol. 40, n° 8, pp: 943 – 949, 1999.
  
- TRESEDER, R. S. e BRADAK, R. P., “ Effect of Cold Working on SSC Resistance of Carbon and Low Alloy Ateels – A Review”, *Corrosion* 97, L.A, EUA, 1997.
  
- TSAY, L. W., CHEN, Y. C. e CHAN, S. L. I., “Sulfide Stress Corrosion Cracking and Fatigue Crack Growth of Welded TMCP API 5L X65 pipe-line steel” , *International Journal of Fatigue*, vol 23, n° 2, pp: 103-113, 2001.
  
- TSUJIKAWA, S., MIYASAKA, a., JEDA, M., ANDO, S., SHIBATA, T., HARUNA, T., KATAHIRA, M., YAMANE, Y., AOKI, T. e YAMADA, T., “Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys”, *Corrosion*, vol 49, n° 5, pp: 409 – 419, 1993.

- VIANNA, C.S., OLIVEIRA, S.P. e MIRANDA, P.E.V., “Influência de Aprisionadores na Difusão do Hidrogênio em Aço API P-110”, COPPE/UFRJ - PEMM – Laboratório de Hidrogênio, RJ, Brasil, 2000.

- ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., MONTICELLI, C. e GRASSI, V., “ SCC Inhibition of a C-steel in Acid 5% NaCl Solutions in the presence of Thiosulphate”, Corrosion Science, vol. 42, pp:505 - 515, 2000.

- ZUCCHI, F., TRABANELLI, G. e MONTICELLI, C., “Hydrogen Permeation and SCC Susceptibility of a C-steel in Acid NaCl solutions. Influence of Thiosulphate and Inhibitors.”, Eurocorr 97, vol 1, pp:709-714, Trondheim, 1997.

- ZUCHOWSKI, R., “Analysis of Thermal Fatigue Process, Journal of Materials Processing Technology, nº 106, p 167 – 172, 2000.

### **Internet**

- ABRACO, [www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br)

- CORROSION DOCTORS, [www.corrosion-doctors.org](http://www.corrosion-doctors.org).

- NTK, [www.ntkflexibles.com](http://www.ntkflexibles.com).

- TECHNIP, [www.coflexip.fr](http://www.coflexip.fr).

# **ANEXOS**

## ANEXO A

### Medidas de Dureza Efetuadas para Conferência de Informações

Tabela A1 - Resultados dos ensaios de dureza para conferência de informações.

<b>DUREZA (RC)</b>				
<b>Material BST</b>				
<b>Local de Medição</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Média</b>
<b>S1</b>	38	39	39	38,7
<b>S2</b>	38	39	38	38,3
<b>T</b>	40	39	39	39,3
		<b>Média Total ( ~ )</b>		<b>38,8 RC (OK)</b>
<b>Material F</b>				
<b>Local de Medição</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Média</b>
<b>S1</b>	30	30	31	30,3
<b>S2</b>	29	30	30	29,7
<b>T</b>	31	31	29	30,3
		<b>Média Total ( ~ )</b>		<b>30,1 RC (OK)</b>

## ANEXO B

### Curvas de Tração obtidas nos Ensaios de Susceptibilidade (Curvas Originais Geradas pelo Software de Controle da Máquina)

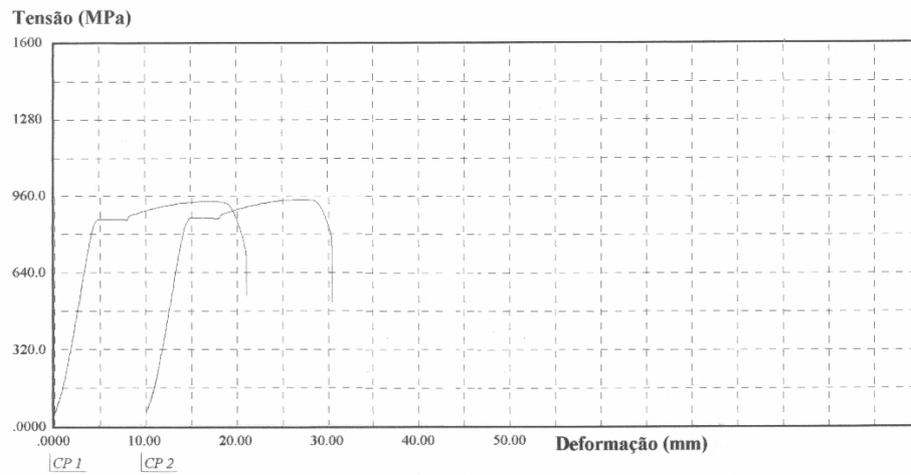


Figura B1 – Curvas de Tração do Material F Não Contaminado.

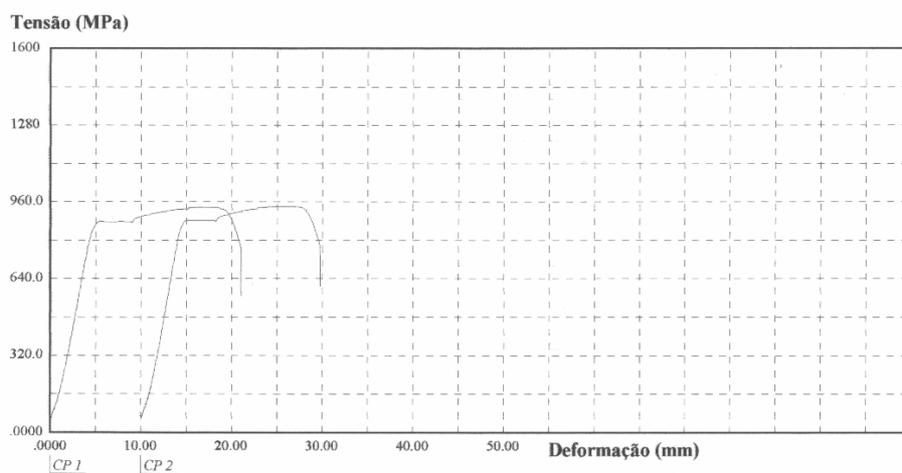


Figura B2 - Curvas de Tração do Material F Contaminado.

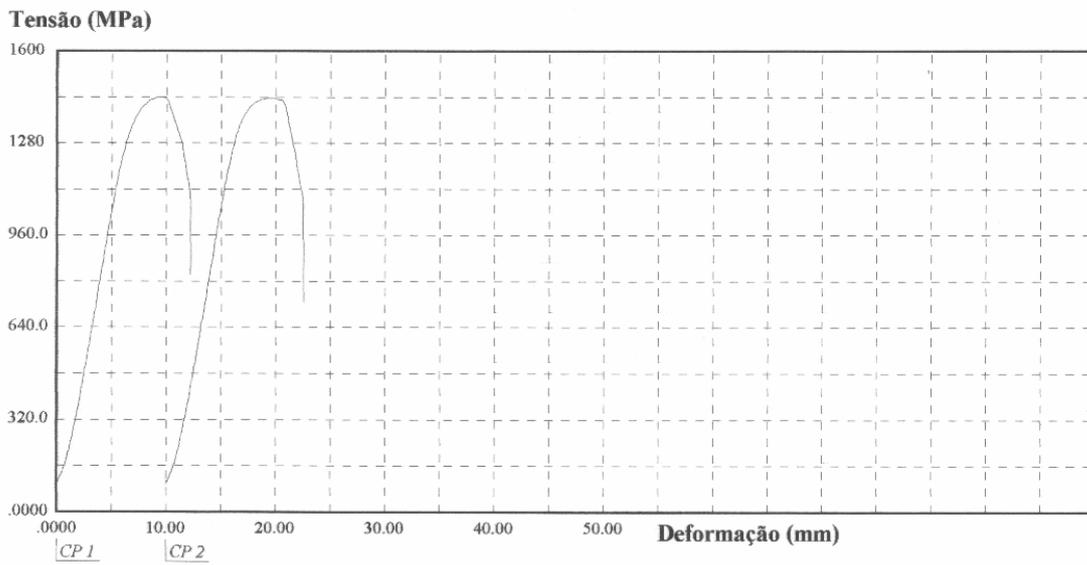


Figura B3 - Curvas de Tração do Material BST Não Contaminado.

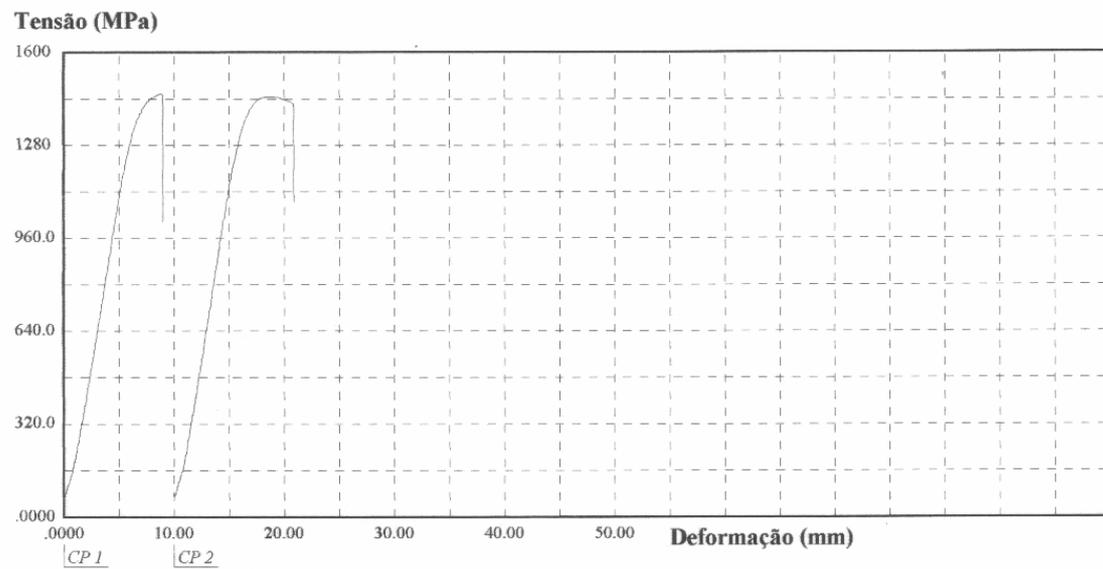


Figura B4 - Curvas de Tração do Material BST Contaminado.

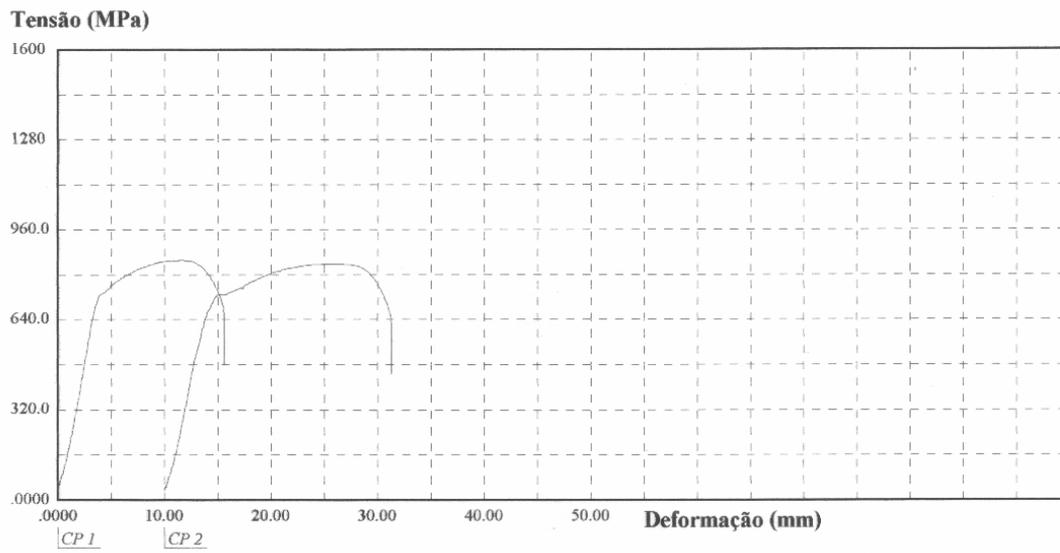


Figura B5 - Curvas de Tração do Material BCT Não Contaminado.

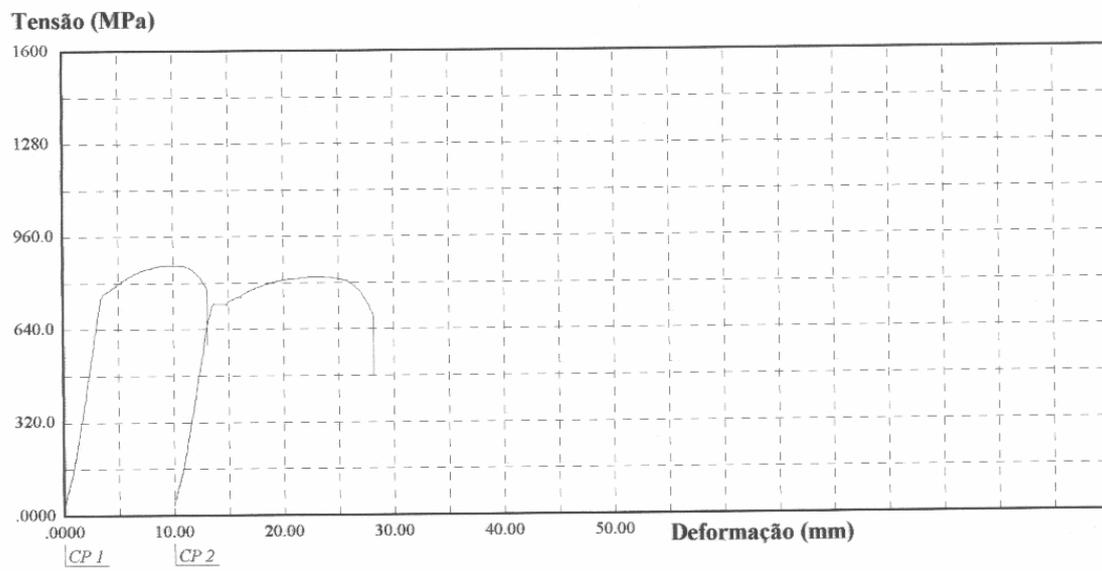


Figura B6 - Curvas de Tração do Material BCT Contaminado.

## ANEXO C

### Curvas de Tração obtidas nos Ensaios de CST por Baixa Taxa de Deformação (Curvas Corrigidas com auxílio do Excel 2000)

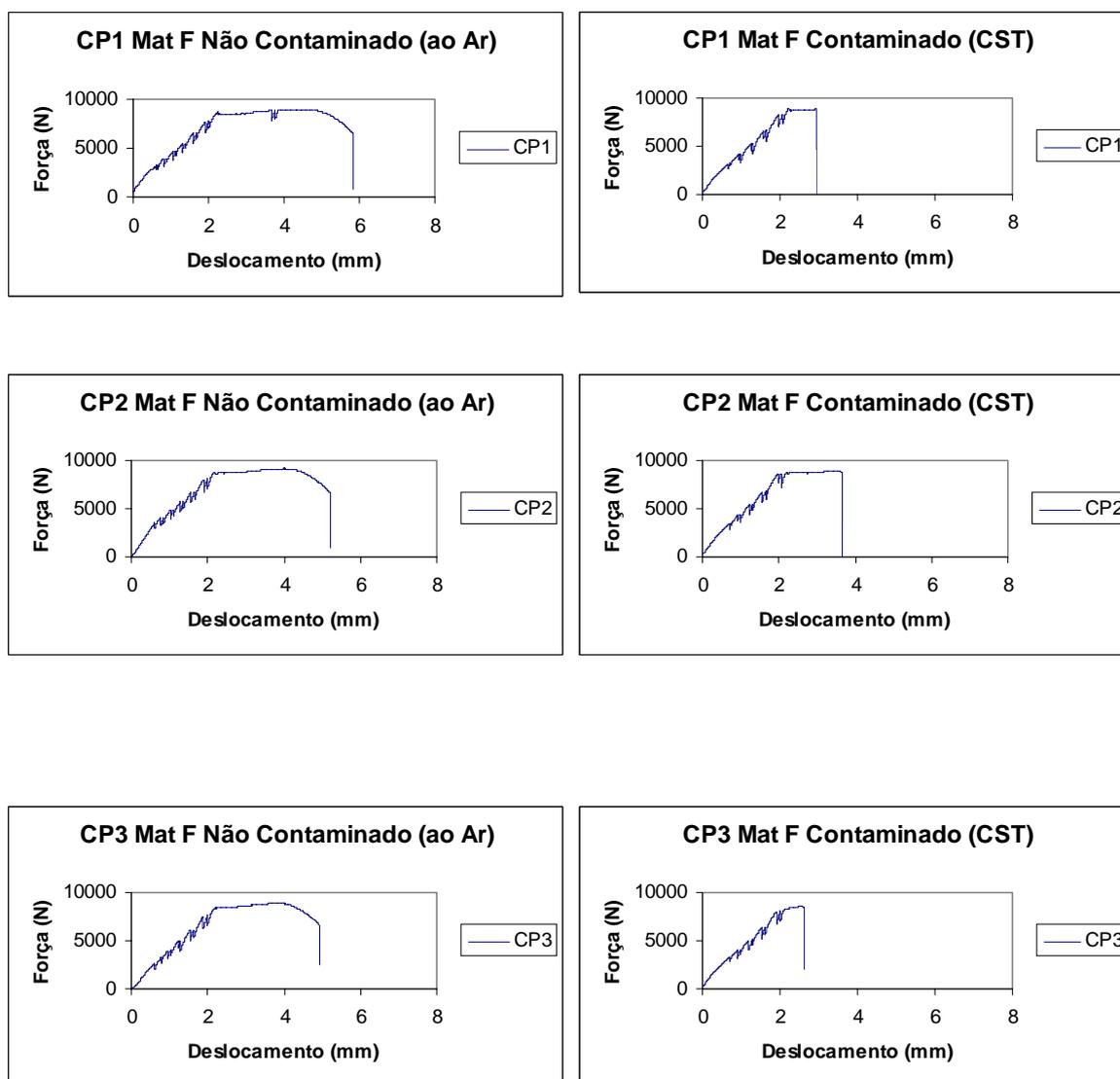


Figura C1 – Curvas de tração do material F (baixa taxa de deformação).

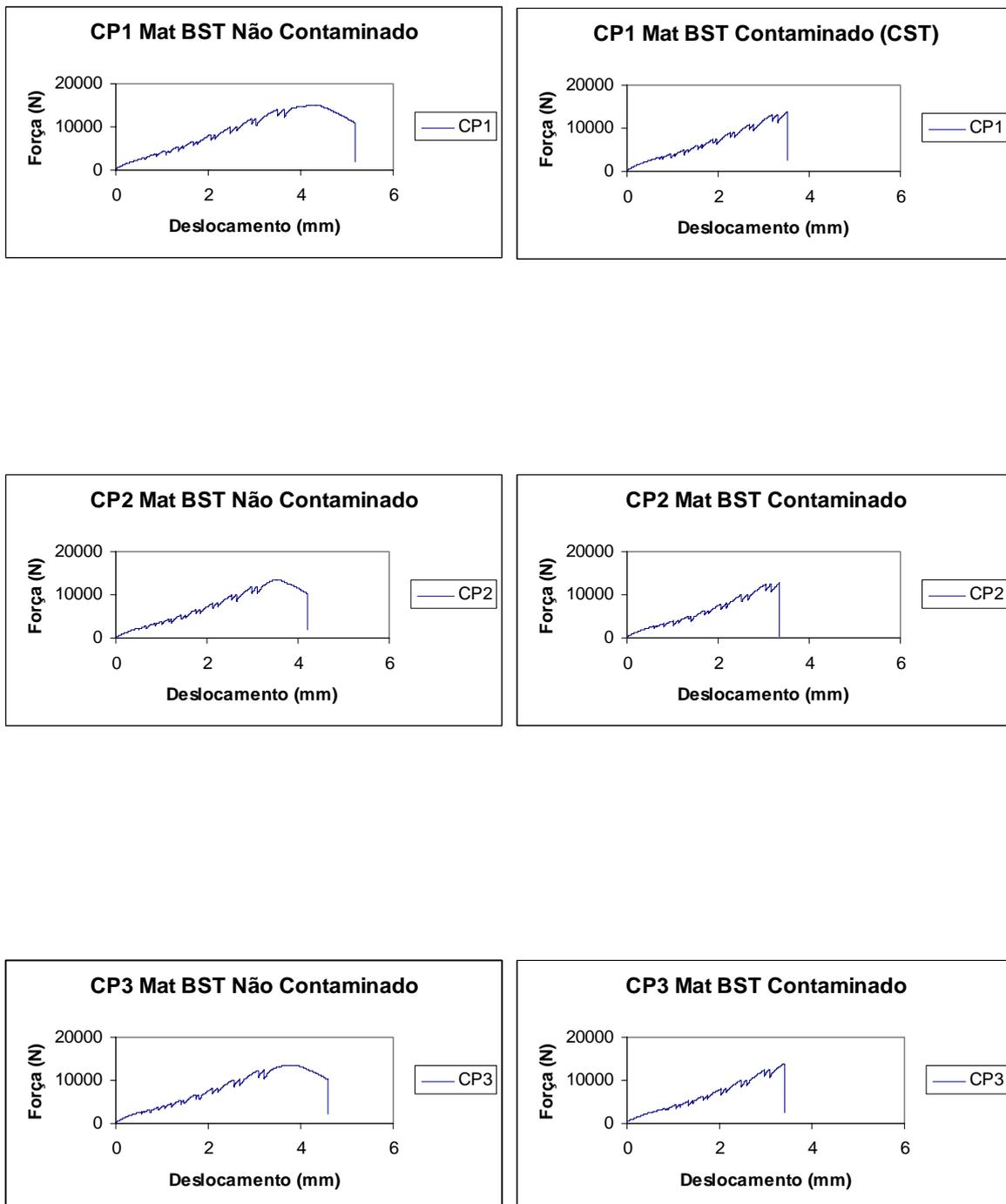


Figura C2 – Curvas de tração do material BST (baixa taxa de deformação).

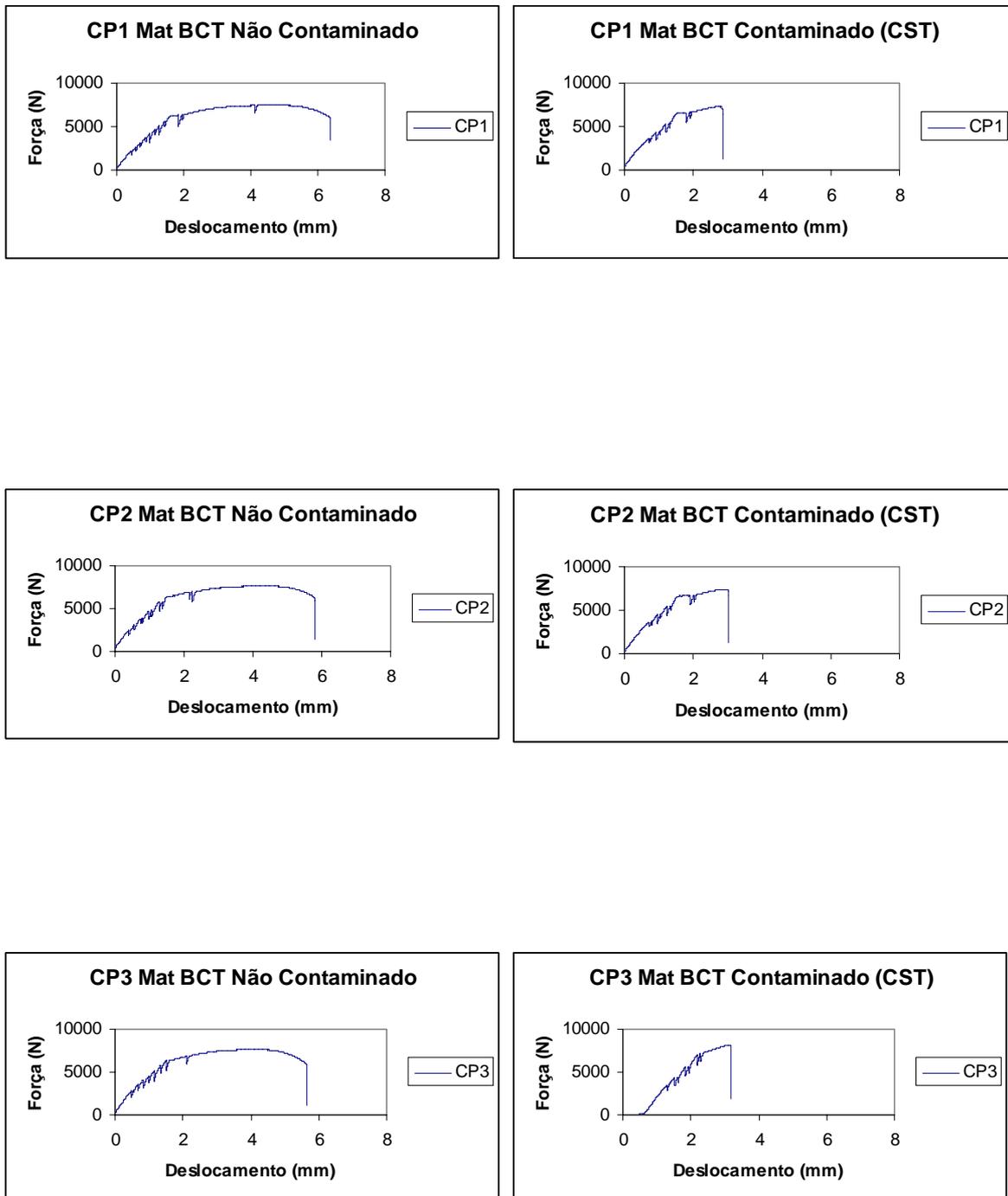


Figura C3 – Curvas de tração do material BCT (baixa taxa de deformação).

## ANEXO D

### Propriedades de Tração dos Materiais obtidas após a Aplicação do Método de CST por Deformação Constante

Tabela D1 – Resultados de tração do material F não contaminado (ao ar).

Material F Não Contaminado										
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	Média	S	CV (%)
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	940,6	942,4	952,6	932,2	988,0	887,6	973,1	<b>945,2</b>	32,1	<b>3,4</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	870,9	882,9	892,2	867,1	920,1	825,3	918,3	<b>882,4</b>	32,7	<b>3,7</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	231,2	190,7	213,2	187,1	220,8	223,4	204,7	<b>210,2</b>	16,7	<b>8,0</b>
<b>Energia [J]</b>	39,1	35,7	40,2	35,1	45,8	37,5	53,0	<b>40,9</b>	6,4	<b>15,7</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	4,7	4,2	4,4	4,2	5,2	4,7	6,1	<b>4,8</b>	0,7	<b>14,1</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	9,4	8,4	8,8	8,4	10,4	9,4	12,2	<b>9,1</b>	0,8	<b>9,3</b>

Tabela D2 – Resultados de tração do material F contaminado por 2 dias.

Material F Contaminado por 02 dias									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	S	CV (%)	
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	973,1	996,3	985,2	949,9	932,2	<b>967,3</b>	26,1	<b>2,7</b>	
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	927,6	933,1	906,2	913,6	885,7	<b>913,2</b>	18,8	<b>2,1</b>	
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	192,9	221,1	234,6	202,1	203,1	<b>210,8</b>	16,8	<b>8,0</b>	
<b>Energia [J]</b>	41,9	39,8	48,4	40,8	43,7	<b>42,9</b>	3,4	<b>7,9</b>	
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	4,8	4,5	5,4	4,8	5,2	<b>4,9</b>	0,4	<b>7,2</b>	
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	9,6	9,0	10,8	9,6	10,4	<b>9,9</b>	0,7	<b>7,2</b>	

Tabela D3 – Resultados de tração do material F contaminado por 4 dias.

Material F Contaminado por 04 dias									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	S	CV (%)	
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	930,3	927,6	945,2	949,9	941,5	<b>938,9</b>	9,6	<b>1,0</b>	
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	898,7	883,9	917,3	909,9	909,9	<b>903,9</b>	13,0	<b>1,4</b>	
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	207,3	229,9	195,0	198,6	214,4	<b>209,0</b>	13,9	<b>6,7</b>	
<b>Energia [J]</b>	41,8	42,1	38,6	46,1	40,0	<b>41,7</b>	2,8	<b>6,8</b>	
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	5,0	5,0	4,5	5,4	4,7	<b>4,9</b>	0,3	<b>7,0</b>	
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	10,0	10,0	9,0	10,8	9,4	<b>9,8</b>	0,7	<b>7,0</b>	

Tabela D4 – Resultados de tração do material F contaminado por 8 dias.

<b>Material F Contaminado por 08 dias</b>								
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>CV (%)</b>
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	933,1	920,1	910,8	909,9	924,8	<b>919,7</b>	9,8	<b>1,1</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	896,0	874,6	872,7	880,2	872,7	<b>879,2</b>	9,9	<b>1,1</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	206,4	199,7	209,5	225,6	197,8	<b>207,8</b>	11,0	<b>5,3</b>
<b>Energia [J]</b>	41,2	30,7	38,2	39,2	41,6	<b>38,2</b>	4,4	<b>11,6</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	4,9	3,6	4,6	4,8	5,0	<b>4,6</b>	0,6	<b>12,4</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	9,8	7,2	9,2	9,6	10,0	<b>9,2</b>	1,1	<b>12,4</b>

Tabela D5 – Resultados de tração do material F contaminado por 16 dias.

<b>Material F Contaminado por 16 dias</b>								
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>CV (%)</b>
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	872,7	860,6	894,1	0,0	0,0	<b>525,5</b>	479,8	<b>91,3</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	832,8	817,9	873,6	0,0	0,0	<b>504,9</b>	461,3	<b>91,4</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	190,2	202,0	227,8	0,0	0,0	<b>124,0</b>	114,0	<b>91,9</b>
<b>Energia [J]</b>	27,2	23,8	39,4	0,0	0,0	<b>18,1</b>	17,5	<b>96,8</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	3,4	3,0	4,9	0,0	0,0	<b>2,3</b>	2,2	<b>96,5</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	6,8	6,0	9,8	0,0	0,0	<b>4,5</b>	4,4	<b>96,5</b>

\* 2 CPs romperam nos suportes, ambos do 15° para o 16° dia de imersão;

Tabela D6 – Resultados de tração do material BST Não contaminado (ao ar).

<b>Material BST Não Contaminado</b>							
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>CV (%)</b>
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	1.467,0	1.488,0	1.516,0	1.478,0	<b>1.487,3</b>	21,0	<b>1,4</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	1.251,0	1.265,0	1.317,0	1.221,0	<b>1.263,5</b>	40,1	<b>3,2</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	216,8	226,6	217,7	234,4	<b>223,9</b>	8,3	<b>3,7</b>
<b>Energia [J]</b>	22,3	23,6	24,5	24,5	<b>23,7</b>	1,0	<b>4,4</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	1,9	2,0	2,0	2,1	<b>2,0</b>	0,1	<b>4,1</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	3,8	4,0	4,0	4,2	<b>4,0</b>	0,2	<b>4,1</b>

Tabela D7 – Resultados de tração do material BST contaminado.

Material BST Contaminado por 02 dias								
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	S	CV (%)
Tensão Máxima [MPa]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tensão Escoamento [MPa]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Módulo de Elasticidade [GPa]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Energia [J]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	<b>0,0</b>
Deformação até a Ruptura [mm]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	<b>0,0</b>
Alongamento percentual (A %)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>	0,0	<b>0,0</b>

\* Todos os Cps romperam no suporte com 01 dia de exposição (do 1º para o 2º dia);

\* Foram testados mais 5 CPs para confirmação (portanto 10 CPs ao todo), repetindo-se o resultado;

Tabela D8 – Resultados de tração do material BCT não contaminado (ao ar).

Material BCT Não Contaminado									
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP 6	Média	S	CV (%)
Tensão Máxima [MPa]	856,0	896,0	948,0	873,6	879,2	845,8	<b>883,1</b>	36,4	<b>4,1</b>
Tensão Escoamento [MPa]	739,8	779,8	824,4	749,1	760,3	724,0	<b>762,9</b>	35,5	<b>4,7</b>
Módulo de Elasticidade [GPa]	212,9	214,3	225,8	210,2	229,2	209,9	<b>217,1</b>	8,3	<b>3,8</b>
Energia [J]	30,3	29,2	35,2	38,3	32,2	43,9	<b>34,9</b>	5,5	<b>15,9</b>
Deformação até a Ruptura [mm]	4,0	3,7	4,2	5,0	4,1	5,7	<b>4,5</b>	0,7	<b>16,5</b>
Alongamento percentual (A %)	8,1	7,4	8,4	9,9	8,3	11,4	<b>8,9</b>	1,5	<b>16,5</b>

Tabela D9 – Resultados de tração do material BCT contaminado por 2 dias.

Material BCT Contaminado por 02 dias						
	CP1	CP2	CP3	Média	S	CV (%)
Tensão Máxima [MPa]	815,1	781,6	830,9	<b>809,2</b>	25,2	<b>3,1</b>
Tensão Escoamento [MPa]	682,2	650,6	693,3	<b>675,4</b>	22,2	<b>3,3</b>
Módulo de Elasticidade [GPa]	205,7	229,0	231,0	<b>221,9</b>	14,1	<b>6,3</b>
Energia [J]	38,9	34,2	45,4	<b>39,5</b>	5,6	<b>14,3</b>
Deformação até a Ruptura [mm]	5,3	4,9	6,1	<b>5,4</b>	0,6	<b>11,2</b>
Alongamento percentual (A %)	10,6	9,8	12,2	<b>10,9</b>	1,2	<b>11,2</b>

Tabela D10 – Resultados de tração do material BCT contaminado por 4 dias.

<b>Material BCT Contaminado por 04 dias</b>								
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>CV (%)</b>
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	908,0	833,7	911,8	866,2	865,3	<b>877,0</b>	32,8	<b>3,7</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	764,9	669,2	796,5	750,0	701,7	<b>736,5</b>	50,8	<b>6,9</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	216,0	224,7	206,3	218,6	213,2	<b>215,8</b>	6,8	<b>3,1</b>
<b>Energia [J]</b>	42,4	37,8	35,5	41,2	47,9	<b>41,0</b>	4,8	<b>11,6</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	5,2	5,1	4,4	5,3	6,1	<b>5,2</b>	0,6	<b>11,6</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	10,4	10,2	8,8	10,6	12,2	<b>10,4</b>	1,2	<b>11,6</b>

Tabela D11 – Resultados de tração do material BCT contaminado por 8 dias.

<b>Material BCT Contaminado por 08 dias</b>								
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>CV (%)</b>
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	885,7	825,3	848,6	840,2	904,3	<b>860,8</b>	33,0	<b>3,8</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	775,4	675,0	730,0	723,1	780,7	<b>736,8</b>	43,2	<b>5,9</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	207,4	211,8	204,3	232,6	215,8	<b>214,4</b>	11,1	<b>5,2</b>
<b>Energia [J]</b>	38,9	40,7	48,6	40,1	35,9	<b>40,8</b>	4,7	<b>11,5</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	4,9	5,4	6,4	5,3	4,5	<b>5,3</b>	0,7	<b>13,4</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	9,8	10,8	12,8	10,6	9,0	<b>10,6</b>	1,4	<b>13,4</b>

Tabela D12 – Resultados de tração do material BCT contaminado por 16 dias.

<b>Material BCT Contaminado por 16 dias</b>								
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>Média</b>	<b>S</b>	<b>CV (%)</b>
<b>Tensão Máxima [MPa]</b>	801,2	807,7	794,6	855,1	786,3	<b>809,0</b>	27,0	<b>3,3</b>
<b>Tensão Escoamento [MPa]</b>	682,2	661,7	668,2	726,8	642,2	<b>676,2</b>	31,7	<b>4,7</b>
<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>	200,5	205,5	205,5	210,6	206,5	<b>205,7</b>	3,6	<b>1,7</b>
<b>Energia [J]</b>	35,1	34,4	38,2	30,4	30,9	<b>33,8</b>	3,2	<b>9,6</b>
<b>Deformação até a Ruptura [mm]</b>	4,9	4,7	5,4	4,0	4,4	<b>4,7</b>	0,5	<b>11,2</b>
<b>Alongamento percentual (A %)</b>	9,8	9,4	10,8	8,0	8,8	<b>9,4</b>	1,1	<b>11,2</b>