CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO EM ATMOSFERA DE H_2S DAS ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

Paloma Pereira da Silva Coelho

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientadores:
Paulo Pedro Kenedi, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro
Setembro/2013

ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO EM ATMOSFERA DE H_2S DAS ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Paloma Pereira da Silva Coelho

Aprovada por:

Presidente, Paulo Pedro Kenedi, D.Sc. (Orientador)

Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc. (Co-orientador)

Hector Reynaldo Meneses Costa, D.Sc.

Adriana Forero Ballesteros, D.Sc. (PUC-RJ)

Rio de Janeiro

Setembro/2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

C672 Coelho, Paloma Pereira da Silva
Estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão em atmosfera de H2S das armaduras de tração de dutos flexíveis / Paloma Pereira da Silva Coelho – 2013.
xii, 57f. ; il. color. +anexos ; enc.

Dissertação (Mestrado). Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2013.
Bibliografia : f. 55-57
Orientadores : Paulo Pedro Kenedi [e] Luís Felipe Guimarães de Souza

1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Armaduras de tração. 3. Resistência de materiais. I. Kenedi, Paulo Pedro (orient.). II. Souza, Luís Felipe Guimarães de (orient.). III. Título.

CDD 620.11223

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

*Aos meus **pais** pelo amor, carinho, dedicação, valores, educação e suporte durante toda a minha vida, aos quais, devo minha eterna gratidão.*

*À **GE Oil & Gas do Brasil** pelo suporte e apoio ao programa de pesquisa com o financiamento dos ensaios de laboratório.*

*Ao Presidente Global de Tecnologia da GE Oil & Gas do Brasil **Judimar Clevelario** pelo apoio e incentivo aos programas de pesquisa da Tecnologia Brasil.*

*Ao Engenheiro **Fabio de Souza Pires**, Gerente de Materiais e Desenvolvimento de Produto da GE Oil & Gas do Brasil, pela sua humildade, amizade, paciência, orientações e experiências de trabalho transmitidas, que com certeza foram de extrema importância tanto para a conclusão deste trabalho como para a minha vida profissional.*

*Ao Engenheiro **Fabio Pinheiro dos Santos**, Pesquisador Senior da GE Oil & Gas do Brasil, pela sua amizade, humildade, paciência, incentivo e total suporte na execução dos ensaios de laboratório que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos professores **Paulo** e **Luís** pelo exemplo, dedicação, paciência, amizade e ensinamentos transmitidos durante nossa convivência acadêmica desde a graduação e ao longo deste projeto.*

RESUMO

ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO EM ATMOSFERA DE H_2S DAS ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

Paloma Pereira da Silva Coelho

Orientadores:
Paulo Pedro Kenedi, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Durante o transporte do fluido produzido nos dutos flexíveis, gases corrosivos como H_2S e CO_2 permeiam através da barreira polimérica do duto, gerando um ambiente agressivo no espaço anular. Neste local são encontradas estruturas de aço carbono conhecidas como armaduras de tração do duto flexível. As armaduras de tração podem sofrer um processo de fragilização devido à presença de hidrogênio livre no espaço anular, formado a partir dos gases permeados. A presença de H_2S nos campos do pré-sal, aliada às tensões residuais do processo de manufatura e de serviço, podem levar à ocorrência do fenômeno de corrosão sob tensão, que em última instância poderia levar à falha das armaduras de tração. O presente trabalho avaliou a susceptibilidade a corrosão sob tensão das armaduras de tração em dutos flexíveis utilizando ensaios de baixa taxa de deformação. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM G129-00/2006 e os resultados comprovaram o aumento da susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço estudado com o aumento da concentração de H_2S. A queda do limite de resistência, do alongamento e do tempo até de ruptura comparados aos ensaios realizados ao ar na mesma taxa de deformação foram os principais indicativos do aumento da susceptibilidade à corrosão sob tensão.

Palavras-Chave:
Corrosão sob Tensão; Ensaio BTD; Armaduras de Tração

Rio de Janeiro
Setembro/2013

ABSTRACT

STUDY OF SUSCEPTIBILITY TO STRESS CORROSION CRACKING UNDER H_2S ATMOSPHERE OF FLEXIBLE PIPES TENSILE ARMOUR

Paloma Pereira da Silva Coelho

Advisors:
Paulo Pedro Kenedi, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Mechanical Engineering and Materials Technology.

During transportation of fluid produced in the flexible pipes, corrosive gases such as H_2S and CO_2 permeate through the polymeric barrier layer, creating an aggressive environment in the annular space. At this location are found carbon steel structures known as flexible pipe tensile armours. The tensile armours can suffer a process of embrittlement due to free hydrogen presence in annular space as a result of corrosion processes from the permeated gas. The presence of H_2S in the pre-salt fields coupled with the residual stresses from the manufacturing process and service, can lead to the occurrence of the phenomenon of stress corrosion cracking, which ultimately could cause the tensile armours failure. The present work evaluated the flexible pipe tensile armours susceptibility to stress corrosion cracking using a slow strain-rate tests. The tests were performed in accordance to ASTM G129-00/2006 and the results confirmed an increased susceptibility to stress corrosion cracking of the steel investigated with the increasing of H_2S concentrations. The decrease of the ultimate tensile strength, elongation and time to failure compared to tests carried out in the air at the same slow strain rate were the main indicative of increased of the susceptibility to stress corrosion cracking.
.

Keywords:
Stress Corrosion Cracking; SSR Test; Tensile Armours

Rio de Janeiro
September/2013

Sumário

Capítulo I - Introdução 1

Capítulo II – Considerações Iniciais 3

II.1Dutos Flexíveis 3

II.1.1 Tipos de Dutos Flexíveis 4

II.1.2 Características Estruturais e Mecânicas 6

II.1.3 Classificação referente a camada mais interna 6

II.1.4 Camadas típicas de um duto flexível 7

II.1.4.1Carcaça Interna 8

II.1.4.2 Barreira de Pressão 8

II.1.4.3 Armaduras de Pressão 8

II.1.4.4 Armaduras de Tração 9

II.1.4.5 Isolamento Térmico 9

II.1.4.6 Camada de Fita Anti-Desgaste 9

II.1.4.7 Camada de Fita de Alta Resistência 9

II.1.4.8 Capa Externa 10

II.2 Espaço Anular do Duto Flexível 10

II.3 Objetivo deste trabalho 12

Capítulo III – Revisão Bibliográfica 13

III.1 Corrosão Sob Tensão 13

III.2 Mecanismos de corrosão sob tensão 15

III.3 Parâmetros envolvidos no processo de corrosão sob tensão 18

III.4 Fragilização por Hidrogênio 18

III.4.1Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio 21

III.4.1.1 Fissuração (Trinca) Induzida pelo Hidrogênio (TIH) 21

III.4.1.2 Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos “Sulfide Stress Cracking” (SSC) 21

III.4.1.3 Corrosão Sob Tensão em Presença de Hidrogênio “Hydrogen Stress Cracking” (HSC) 21

III.4.1.4 Corrosão sob tensão “Stress Corrosion Cracking” (SCC) 22

III.5 Testes Utilizados Para Avaliação da Fragilização por Hidrogênio 22

III.5.1 Ensaios de Baixa Taxa de Deformação (BTD) 24

III.5.2 Considerações Sobre a Norma ASTM G 129 – “Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking” 25

III.5.3 Reagentes 26

III.5.4 Amostras de Testes 27

III.5.5 Ambiente de Ensaios de BTD 27

III.5.6 Avaliação da Resistência ao EAC com Base em Testes de BTD 27

Capítulo IV – Materiais e Métodos 30

IV.1 Considerações Iniciais 30

IV.2 Materiais 31

IV.3 Métodos 33

IV.3.1 Ensaios de Corrosão Sob Tensão 33

IV.3.2 Método de Ensaio de Corrosão Sob Tensão 34

IV.3.3 Ensaios Metalográficos e Fractográficos 37

Capítulo V – Resultados e Discussão 39

V.1 Ensaios de Baixa Taxa de Deformação (BTD) 39

V.2 Caracterização Macroestrutural 43

V.3 Caracterização Microestrutural 45

V.4 Análises Fractográficas 48

Capítulo VI – Conclusões 53

Sugestões para Trabalhos Futuros 54

Referências Bibliográficas 55

Anexo I - Procedimento de Ensaios de BTD 58

Anexo II – Artigo Publicado no 22º Congresso Internacional de Engenharia Mecânica - COBEM 2013 60

Lista de Figuras

Figura I.1 – Reservatórios do pré-sal brasileiro [2] 1

Figura II.1 – Arranjo submarino de exploração de petróleo [5] 3

Figura II.2 – Vista esquemática do posicionamento de Risers e Flowlines [4] 5

Figura II.3 – (A) Rought Bore / (B) Smooth Bore [Cortesia da GE Oil & Gas do Brasil] 6

Figura II.4 – Construção típica de um duto flexível [Cortesia da GE Oil & Gas do Brasil] 7

Figura II.5 – Tipos de perfis segundo API RP 17B 8

Figura II.6 – Exemplo do fenômeno de birdcaging [9] 10

Figura II.7 – Espaço Anular de um duto flexível – Permeação dos Gases [6] 11

Figura II.8 – Espaço Anular de um duto flexível – Alagamento devido ao dano na capa externa. [10] 11

Figura III.1 – Etapas do desenvolvimento da CST [Adaptado de 15] 14

Figura III.2 – Esquema do processo de Corrosão Sob Tensão – [Adaptado de 15] 16

Figura III.3 – Fluxograma com as principais causas da fratura prematura de materiais sujeito à corrosão. Adaptado de [13 17

Figura III.4 – Diagrama esquemático da ponta da trinca. Adaptado de [15] 18

Figura IV.1 – Armaduras de Tração de um duto flexível [4] 31

Figura IV.2 – Gráfico Tensão versus Deformação do aço estudado em condições normais 32

Figura IV.3 – Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão sob tensão de acordo com [24] 33

Figura IV.4 – Montagem geral do equipamento de ensaio de CST. (a) máquina de tração, (b) célula eletroquímica e (c) sistema de aquisição e registro de dados.....34

Figura IV.5 – Célula de corrosão eletroquímica.....35

Figura IV.6 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – FEI – MODELO INSPECT S.....37

Figura V.1 – Tensão versus Alongamento Total (%) das armaduras de tração de dutos flexíveis. 40

Figura V.2 – Tensão versus Alongamento Plástico (%) das armaduras de tração de dutos flexíveis.....41

Figura V.3 – Comparação das Razões do Alongamento Total 42

Figura V.4 – Comparação das Razões do Alongamento Plástico.....43

Figura V.5 – Aspecto de delaminação encontrado na região de fratura de corpo de prova ensaiado ao ar. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.....44

Figura V.6 – Aspecto do corpo de prova fraturado após ensaio de BTD no INT.....44

Figura V.7 - Aspecto microestrutural dos arames observados por microscopia óptica. Ataque: nital 2%. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.....45

Figura V.8 - Aspecto microestrutural dos arames em seção longitudinal a direção de laminação observados por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: nital 2%. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.....46

Figura V.9 - Aspecto microestrutural dos arames em seção transversal a direção de laminação observados por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: nital 2%. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.....47

Figura V.10 – Fractografia dos ensaios após o teste no meio A obtidas no laboratório do INT. (a) Aspecto macroscópico; (b) Fractografia da região central (fratura dúctil); (c) Fractografia da região de borda (fratura dúctil).....48

Figura V.11– Fractografia dos ensaios após o teste no meio B (baixa concentração de H_2S) obtidas no laboratório do INT. (a) Aspecto macroscópico; (b) Fractografia da região central; (c) e (d) Fractografia da região de borda.....49

Figura V.12 – Fractografia dos ensaios após o teste no meio A obtidas no laboratório do INT. (a) Aspecto macroscópico; (b) Fractografia da região central; (c) Fractografia da região de borda 50

Figura V.13– Correlação Entre Ensaios de BTD e de Flexão de Quatro Pontos.....52

Lista de Tabelas

Tabela II.1 - Composição Típica de um Duto Flexível.....7
Tabela IV.1 - Propriedades mecânicas das armaduras de tração ensaiadas.....31
Tabela IV.2 - Composição química percentual das armaduras de tração ensaiadas.....31
Tabela IV.3 - Gama de perfis de armaduras de tração utilizadas pelo marcado.....33
Tabela IV.4 - Dimensões da Célula de Corrosão.....35
Tabela IV.5 - Condições e Parâmetros de Ensaio Empregados.....36
Tabela V.1 - Resultados dos Ensaios de BTD.....40

Capítulo I - Introdução

As recentes descobertas de reservas de petróleo encontradas na camada de pré-sal do litoral brasileiro apresentam um novo desafio tecnológico para a indústria. Tais reservas estão localizadas em uma região com lâmina d'água de mil a dois mil e quinhentos metros e entre quatro e seis mil metros de profundidade no subsolo, chegando, assim, até oito mil metros da superfície do mar e, incluindo, até dois quilômetros de sal. [1]

Além disto, a distância dos reservatórios em relação à costa brasileira é de até 300km, o que exige uma confiabilidade ainda maior dos sistemas de exploração e produção de petróleo empregados, uma vez que o tempo de reação para um plano de contingência é elevado. A Figura I.1 ilustra a posição geográfica dos campos do pré-sal na costa brasileira. [2]



Figura I.1 – Reservatórios do pré-sal brasileiro [2].

As condições de serviço em campos do pré-sal são significativamente mais severas do que o habitual e características como pressão hidrostática devido à profundidade de operação, pressão dos reservatórios, temperatura dos fluidos e a presença de contaminantes como H_2S e CO_2 nos fluidos produzidos são os exemplos das principais barreiras para o desenvolvimento e exploração destes campos.

A seleção e qualificação de materiais resistentes à presença de H_2S e as altas concentrações de CO_2, que acarretam a ocorrência de ambientes extremamente agressivos,

se fazem necessárias, exigindo o uso de materiais com elevada resistência à corrosão e baixa susceptibilidade à fragilização por hidrogênio uma vez que a presença de H_2S (ácido sulfídrico) pode provocar a fragilização dos materiais e equipamentos por onde o petróleo e o gás fluem. [3]

No Brasil, o principal sistema de dutos de produção empregado no processo de exploração e transporte de óleo e gás em unidades de produção “offshore” são os dutos flexíveis. Os dutos flexíveis são estruturas tubulares, formadas pela superposição de camadas metálicas (com função estrutural) e poliméricas (com função impermeabilizante), que lhes conferem a capacidade de resistir às pressões do fluido interno, à pressão hidrostática externa devido a profundidade e às cargas dinâmicas de operação. [**4**]

Os gases presentes na composição do fluido transportado (CH_4, CO_2 e H_2S principalmente) pelos tubos flexíveis permeiam através da barreira polimérica de pressão até o espaço anular no tubo. O espaço anular do tubo está contido entre a barreira de pressão e a capa externa. No espaço anular se encontram as armaduras de tração, cuja função principal é suportar os esforços axiais aos quais os dutos são submetidos, e as armaduras de pressão, que proporcionam aos dutos a capacidade de resistir às altas pressões internas. Caso o material adotado nestas duas camadas metálicas não seja propriamente especificado, as mesmas podem estar sujeitas a um processo de fragilização devido a presença de hidrogênio livre no espaço anular, formado a partir dos gases permeados. [4]

A combinação do processo corrosivo (decorrente da permeação de gases), de cargas de serviço (inerentes as operações de exploração de petróleo) e/ou de tensões residuais (oriundas do processamento de fabricação das armaduras do tubo flexível e/ou da instalação dos dutos) são responsáveis pelo surgimento do fenômeno conhecido como Corrosão Sob Tensão. De forma geral, a Corrosão Sob Tensão (CST) é caracterizada como a fratura de certos materiais submetidos a carregamentos trativos em ambientes críticos para a corrosão, sob condições tais que nem a solicitação mecânica e nem a corrosão ambiente isoladamente conduziriam a fratura.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão em armaduras de tração de dutos flexíveis utilizando como base a técnica experimental de ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) para diferentes concentrações de H_2S.

Capítulo II – Considerações Iniciais

II.1 Dutos Flexíveis

Os sistemas de dutos flexíveis são parte fundamental do desenvolvimento de um campo de petróleo e estes influenciam o projeto e especificação de outros componentes do sistema. A definição do sistema de dutos a ser utilizado em um determinado empreendimento é parte estratégica do negócio e está diretamente relacionada com o arranjo submarino do campo a ser explorado e também com o tipo de Unidade Estacionária de Produção (UEP) utilizada (Plataformas Semi-Submersíveis, Floating, Production, Storage and Offloading Vessels (FPSO), etc).

De forma geral, é possível afirmar que a tecnologia de dutos flexíveis tem importância fundamental no desenvolvimento e exploração de campos petrolíferos. A Figura II.1 apresenta o aspecto esquemático do arranjo de um sistema de escoamento submarino, mostrando as interligações dos poços com as unidades de produção de petróleo.[4]

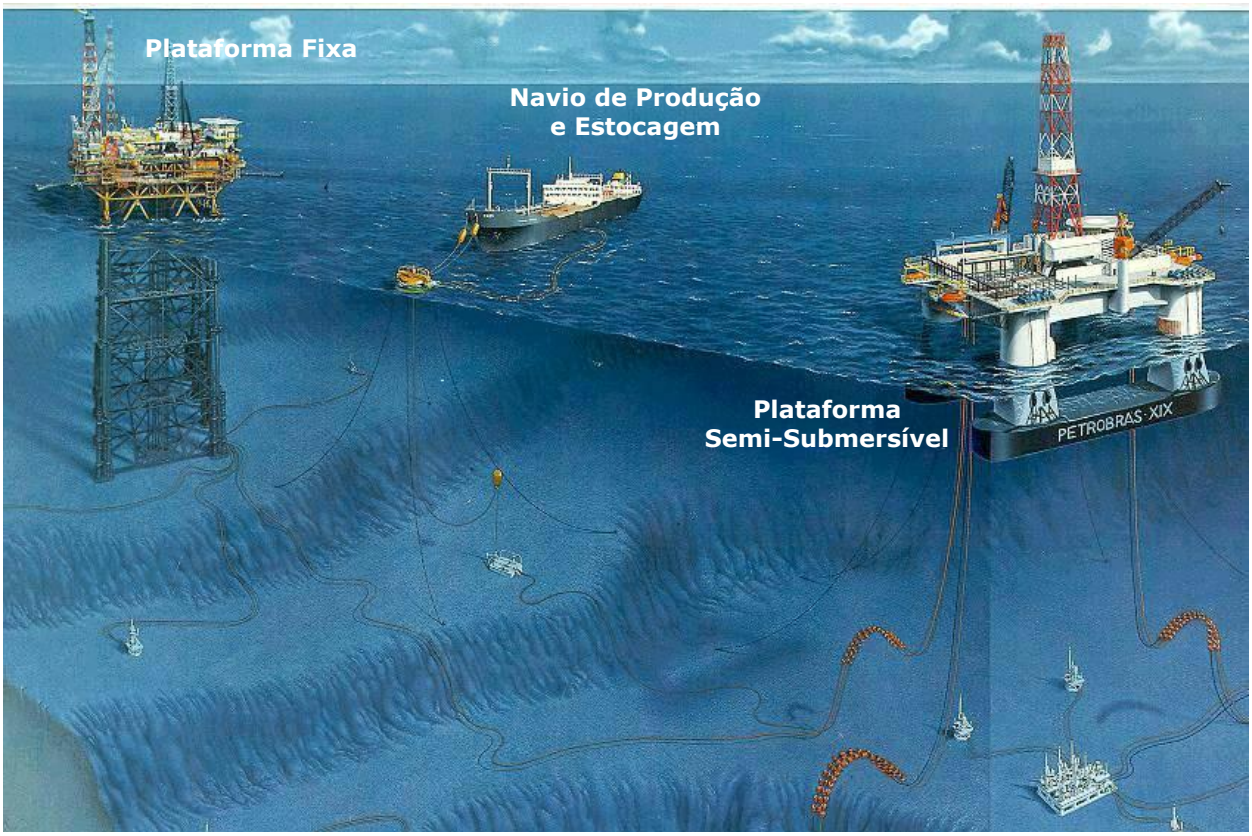


Figura II.1 – Arranjo submarino de exploração de petróleo [5].

Os dutos flexíveis possuem a finalidade de interligar os poços petrolíferos com as plataformas promovendo o transporte de fluidos como óleo, fluidos de injeção, gás ou água. Os dutos flexíveis possuem algumas características que podem ser consideradas como vantagens quando comparada aos sistemas convencionais de dutos rígidos. O processo de instalação dos dutos flexíveis se dá de forma mais rápida que o dos sistemas de dutos rígidos, utilizando embarcações com menor custo e viabilizando a produção de óleo e gás em um período de tempo mais curto.

Um duto flexível geralmente combina baixa rigidez a flexão e alta rigidez axial, sendo estas características obtidas através da construção de uma parede composta de camadas não aderidas uma às outras [6]. Pode-se definí-los como estruturas constituídas de camadas concêntricas cilíndricas poliméricas extrudadas e camadas metálicas com arranjo helicoidal, cada uma delas possuindo uma função e características específicas.

A configuração e o dimensionamento das camadas do duto flexível são dependentes das variáveis de projeto como: profundidade de operação, severidade do fluido a ser transportado (altos teores de H_2S), temperatura do fluido, temperatura externa, clicos de pressão de operação entre outros.

II.1.1 Tipos de Dutos Flexíveis

Os dutos flexíveis do sistema de escoamento submarino podem ser utilizados para múltiplas funções [6]:

- Produção (de óleo ou gás)
- Injeção (de gás, água ou produtos químicos)
- Exportação (de gás ou óleo semi-processado)
- Serviço (transporte de produtos químicos ou fluidos de controle)

Além disso, os dutos flexíveis podem ser subdvidios em dois tipos: os *flowlines* e os *risers*, sendo a diferença entre eles caracterizada pelo posicionamento no campo de exploração [6].

Os *flowlines* ficam assentados no leito marinho após a instalação, sendo utilizados em serviço primordialmente estático. Sua função consiste na interligação de equipamentos submarinos e os poços até o ponto onde começam a ser solicitados por carregamentos dinâmicos, onde uma conexão com um *riser* é requerida.

A principal diferença construtiva entre os *flowlines* e os *risers* se dá pela disposição de camadas poliméricas adicionais de fitas de redução de atrito nos *risers* uma vez que nos *flowlines*, o movimento relativo das camadas ocorre apenas durante sua instalação e não durante toda sua vida em serviço.

Os risers são estruturas que conectam a unidade flutuante (plataforma) à tubulação destinada à serviço estático *(flowline*), podendo ser usados para injeção de água ou gás no poço, para produção de gás e óleo, além de outras aplicações. A coloração típica da capa polimérica externa é preta devido a necessidade de se utilizar aditivos para evitar a ação dos raios ultravioleta conforme requerido pela norma API 17B/2012 [6] permitindo também uma fácil diferenciação dos *flowlines*.

As categorias estática e dinâmica exigem que os dutos tenham características físicas diferenciadas. Enquanto os dois requerem uma vida em serviço elevada (até 30 anos), resistência mecânica, resistência interna e externa ao dano e manutenção mínima, o serviço dinâmico requer adicionalmente flexibilidade e alta resistência à fadiga.

A Figura II.2, apresenta uma visão esquemática de um campo de exploração petrolífera, onde estão dispostos os risers, flowlines e as plataformas.

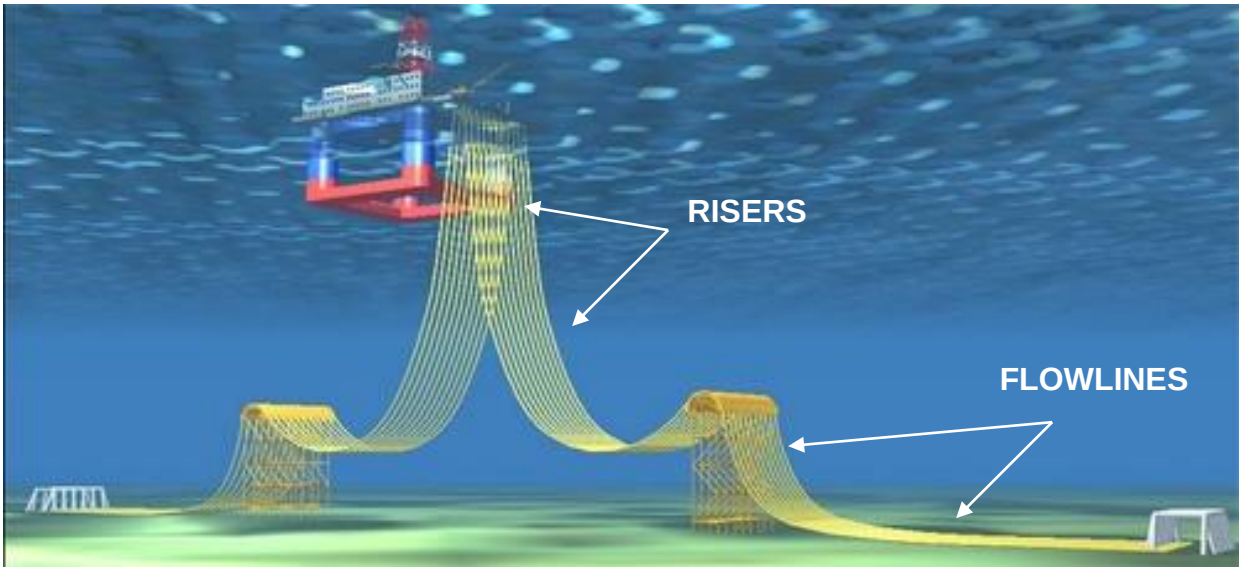


Figura II.2 – Vista esquemática do posicionamento de Risers e Flowlines [4].

II.1.2 Características Estruturais e Mecânicas

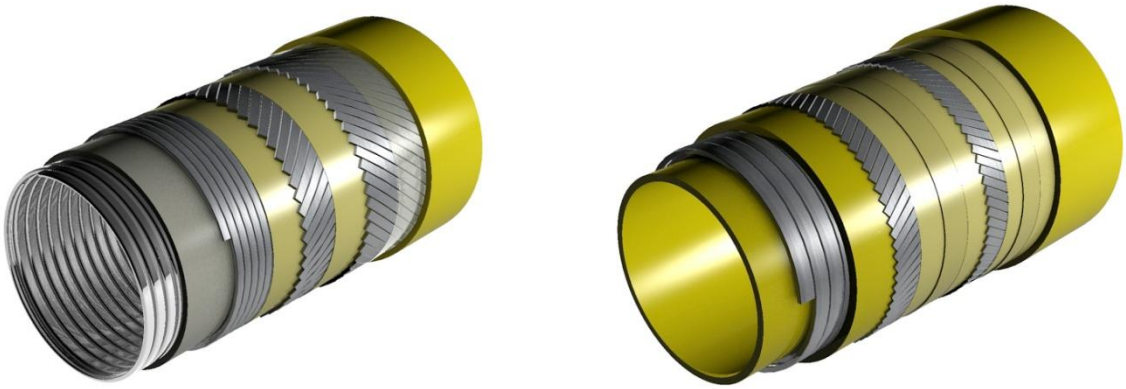
Conforme citado anteriormente, os dutos flexíveis possuem o arranjo das camadas concêntricas. Dessa maneira, espera-se alcançar as seguintes propriedades [7]:

- Elevada resistência à tração;
- Alta flexibilidade, viabilizando o bobinamento e armazenamento;
- Elevada rigidez axial e torcional;
- Capacidade de absorver os movimentos inerentes ao lançamento, ao serviço e possíveis vibrações;
- Resistência à pressão interna e externa e a possíveis esforços de sua despressurização rápida.

II.1.3 Classificação referente a camada mais interna

Os dutos flexíveis podem ser divididos em dois grupos com relação a sua camada interna: Rough Bore e Smooth Bore [8].

- *Rought Bore*: A principal característica de um duto *Rough Bore* (interior rugoso) consiste no fato de sua camada interna ser metálica, conforme indicado na Figura II.3 (A).
- *Smooth Bore*: Um duto flexível do tipo *Smooth Bore* (interior liso) possui uma camada polimérica como a camada mais interna, ou seja, camada de contato com o fluido. Este tipo de duto é usado para o transporte e injeção de água, conforme indicado na Figura II.3 (B).



(A) **(B)**

Figura II.3 – (A) Rought Bore / (B) Smooth Bore [Cortesia da GE Oil & Gas do Brasil].

II.1.4 Camadas típicas de um duto flexível

Conforme mencionado anteriormente, cada camada do duto flexível possui uma função específica. O cenário de utilização é o responsável pelo projeto das camadas dos dutos flexíveis e, consequentemente, pela configuração final do duto. Neste item apresentam-se as camadas típicas de um duto flexível (Figura II.4) e suas características principais.

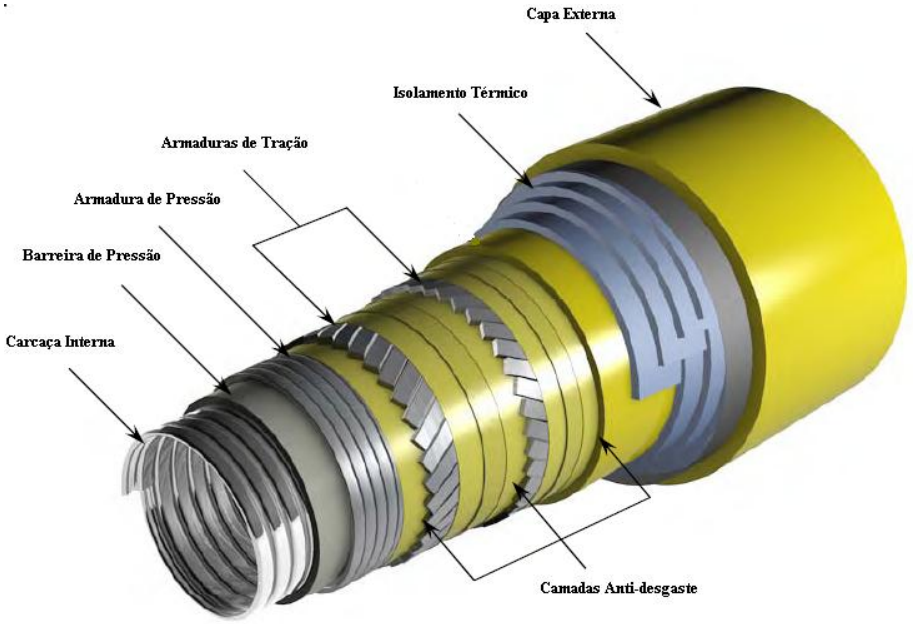


Figura II.4 – Construção típica de um duto flexível [Cortesia da GE Oil & Gas do Brasil].

De acordo com as definições apresentadas em [6], a Tabela II.1 descreve as funções básicas de cada camada.

Tabela II.1 - Composição Típica de um Duto Flexível.

Camada	Principal Função
Carcaça Interna	Pressão Externa, Colapso, Compressão Mecânica Radial
Barreira de Pressão	Estanqueidade do Fluido Interno
Armaduras de Pressão	Pressão Interna, Colapso, Compressão Mecânica Radial
Armaduras de Tração	Cargas Axiais de Tração
Isolamento Térmico	Limitar a Perda de Calor
Anti-Desgaste	Diminuir o Atrito Entre Camadas Metálicas
Fita de Alta Resistência	Elevar a Resistência a Flambagem das Armaduras de Tração
Capa Externa	Estanqueidade do Fluido Externo

II.1.4.1 Carcaça Interna

A Carcaça Interna é uma estrutura metálica, feita de aço inoxidável AISI 304L/316L, duplex ou superduplex (dependendo do fluido a ser escoado) que possui diâmetro interno e espessura que podem variar de acordo com os requisitos de projeto. Sua função estrutural é promover a resistência ao colapso do duto flexível [6].

II.1.4.2 Barreira de Pressão

A Barreira de Pressão é uma camada polimérica extrudada sobre a Carcaça Interna com a finalidade de garantir a vedação do duto, impedindo que o fluido interno atinja as outras camadas do duto flexível. Devido a este aspecto, a seleção do material é realizada de forma a se obter resistência química ao fluido e também não deixar que as condições de operação sejam alteradas. Os principais materiais utilizados nesta camada são o PEAD (polietileno de alta densidade, também conhecido como HDPE - *High-Density Polyethylene*), PVDF (Co-polímero de fluoreto de polivinilideno), PA11 (Nylon 11), PA12 (Nylon 12) e o TPE (elastômero termoplástico) [6] .

II.1.4.3 Armaduras de Pressão

A armadura de Pressão é uma camada metálica intertravada helicoidal, fabricada em aço carbono com limites de resistência entre 600 e 1000 MPa, dependendo dos requisitos de projeto, aplicada sobre a barreira de pressão e oferece resistência ao efeito radial da pressão interna, ajudando também na resistência ao colapso. É constituída circunferencialmente de arames perfilados. A Figura II.5 apresenta alguns exemplos de perfis de carcaça [6].

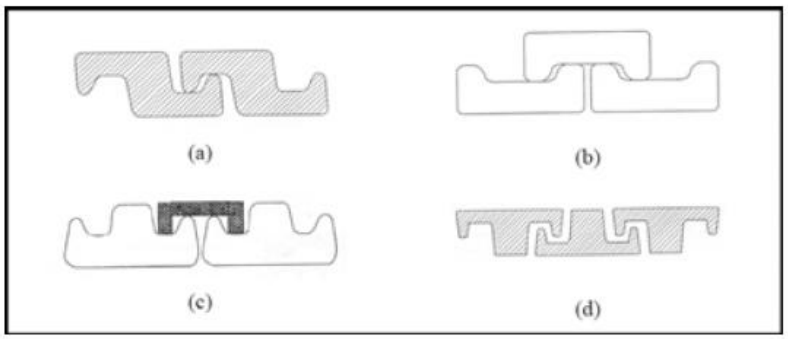


Figura II.5 – Tipos de perfis segundo API RP 17B
(a) perfil Z, (b) perfil C, (c) e (d) perfil T [6].

II.1.4.4 Armaduras de Tração

As Armaduras de Tração tem como função principal a resistência às cargas axiais. Consistem em arames de aço carbono de alta resistência com limites de resistência variando entre 1100 MPa e 1500 MPa, planos e de seção tranversal retangular, aplicados helicoidalmente ao duto podendo possuir diversos tamanhos de acordo com a necessidade do projeto. São usados em pares de arames aplicados em sentidos opostos a fim de evitar a torção da estrutura diante da atuação de cargas trativas. A utilização de arames de seção retangular permite uma melhor compactação das camadas e otimização da espessura da camada com a área resistente [6].

II.1.4.5 Isolamento Térmico

O Isolamento Térmico tem por função limitar a perda de calor através da parede do duto para o ambiente externo. É composto tipicamente por camadas de fitas de espuma de polipropileno com micro esferas de vidro. A quantidade de camadas de fita de Isolamento Térmico do duto depende do gradiente de temperatura estabelecido pelas condições de serviço [6].

II.1.4.6 Camada de Fita Anti-Desgaste

A camada de Fita Anti-desgaste é responsável pela diminuição do atrito entre as camadas metálicas e consequentemente do desgaste das mesmas devido aos movimentos relativos entre elas. Essas fitas poliméricas, geralmente com espessuras muito finas, são enroladas entre as camadas metálicas e não apresentam grande contribuição a resistência do duto. O material usado é o polietileno ou a poliamida [6] .

II.1.4.7 Camada de Fita de Alta Resistência

A camada de Fita de Alta Resistência é usada entre as Armaduras de Tração, possuindo como principal função elevar a resistência à flambagem das Armaduras de Tração decorrente do efeito da compressão do duto flexível, inerente ao ponto de contato do duto com o leito marinho (também chamado de TDP - *Touch Down Point*). Esse fenômeno é conhecido como “birdcaging” (gaiola de passarinho) exemplicado na Figura II.6. As fitas de alta resitência podem ser de Kevlar, poliester ou prolipropileno [4].



Figura II.6 – Exemplo do fenômeno de *birdcaging* [9].

II.1.4.8 Capa Externa

A Capa Externa consiste em uma camada polimérica extrudada com a finalidade de proteger o duto flexível, garantindo a estanqueidade deste. Sua proteção engloba desde a inibição da entrada de agentes externos (água do mar) até a manutenção da montagem da armadura de tração, em determinados casos, servindo de envoltória para o duto. Os principais materiais utilizados nesta camada são HDPE para os flowlines e PA11 (Nylon 11) e PA12 (Nylon 12) para os risers, a estes últimos são acrescentados no polímero estabilizadores de raios ultra-violetas [6].

II.2 Espaço Anular do Duto Flexível

O volume contido entre a Barreira de Pressão e a Capa Externa é conhecido como espaço anular do duto flexível. Neste espaço encontram-se localizadas as Armaduras de Pressão e Tração, sendo estas estruturas confeccionadas em aço carbono.

O petróleo conduzido pelo duto é composto por diversos componentes e, em alguns casos, consiste em uma mistura bifásica de líquido e gases. Certos gases presentes na composição do fluido, como CO_2, H_2S e CH4, permeiam através da Barreira de Pressão polimérica, chegando a ocupar o espaço anular do duto. [10]

Em contrapartida, a Capa Externa, que garante a estanqueidade do duto, pode sofrer danos ao longo do tempo ou então pode haver uma falha na vedação do conector, permitindo o ingresso de água do mar no espaço anular do duto flexível. A Figura II.7 apresenta o sentido de permeação dos gases através do espaço anular e a Figura II.8 apresenta o evento de alagamento do anular devido a ocorrência de um dano na capa externa.

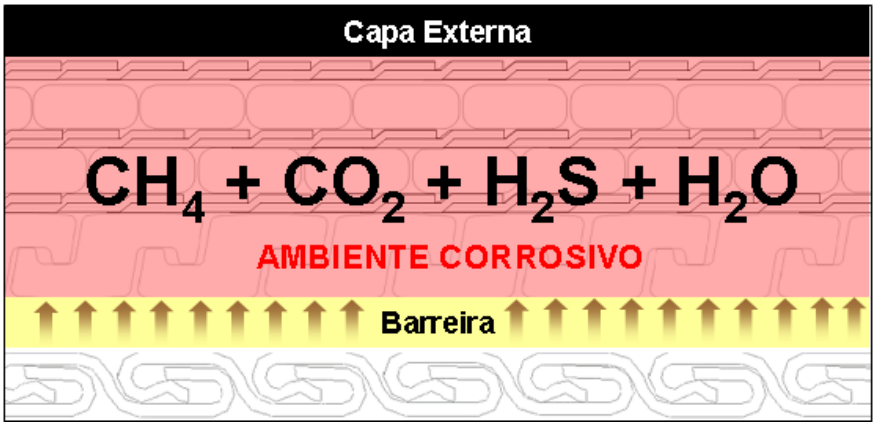


Figura II.7 – Espaço Anular de um duto flexível – Permeação dos Gases [4].

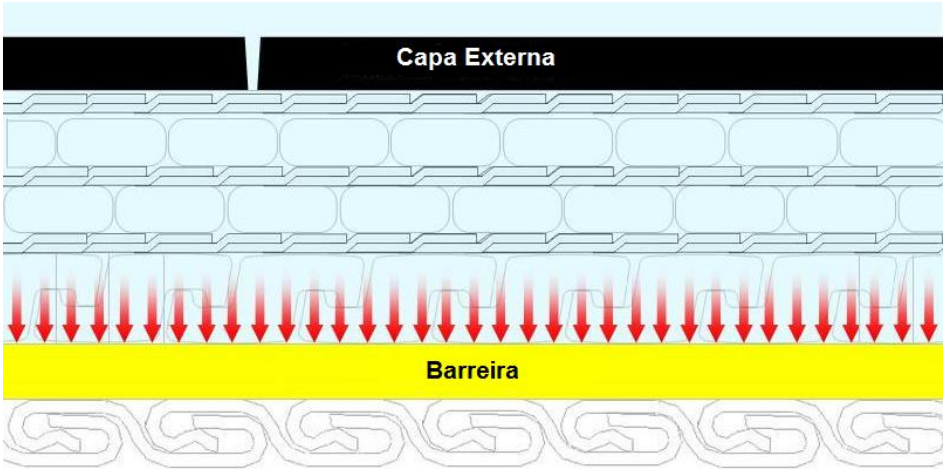


Figura II.8 – Espaço Anular de um duto flexível – Alagamento devido ao dano na capa externa. [11]

Como resultado da combinação desses fatores, o espaço anular deixa de ser um ambiente seco e se torna, com a presença desses gases e de água, um ambiente agressivo, com o pH ácido.

A agressividade do ambiente da região anular está relacionada a fatores como composição do fluido, polímero utilizado, temperatura externa e interna, pressão de operação, permeabilidade do fluido entre outros. Esses fatores variam a cada projeto, o que proporciona

uma maior complexidade ao se estudar o comportamento do material em relação ao ambiente de serviço. [10]

Baseado nas informações disponíveis para uma dada aplicação é possível estimar, através de um modelo numérico, a composição mais crítica atingida pelo ambiente do anular no decorrer da vida em serviço, obtendo-se as pressões parciais para cada um dos componentes de risco.

O projeto de um duto flexível leva em consideração este cálculo para a seleção dos materiais usados na composição das camadas dos dutos flexíveis. A composição agressiva do ambiente pode levar à falha prematura da estrutura com cargas consideravelmente menores do que o previsto para a condição de anular seco.

II.3 Objetivo deste trabalho

Em face ao exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a susceptibilidade à corrosão de armaduras de tração de dutos flexíveis simulando o efeito da presença de contaminates como o H_2S no espaço anular de tais dutos. A metodologia adotada consistiu na realização de ensaios de baixa taxa de deformação conforme a ASTM G129-00 [12] para determinação do grau de susceptibilidade à corrosão das armaduras de tração para diferentes concetrações de H_2S.

O ensaio de baixa taxa de deformação é um dos métodos utilizados para acelerar o processo de corrosão sob tensão em testes de laboratório expondo a amostra a ser testada a condições ambientais de interesse. E, de acordo com [13], esta técnica é consistente com os principais mecanismos propostos para explicar a ocorrência de corrosão sob tensão. Além disso, a metodologia adotada apresenta como principal vantagem a rapidez com a qual a susceptibilidade à corrosão sob tensão pode ser determinada quando comparada com outras técnicas convencionais.

Capítulo III – Revisão Bibliográfica

III.1 Corrosão Sob Tensão

O fenômeno de corrosão sob tensão – CST (em inglês, *Stress Corrosion Cracking - SCC*) corresponde a falha em serviço de materiais de engenharia que ocorre pela lenta propagação de trincas induzidas pelo ambiente. A propagação de trinca observada é o resultado da ação combinada e sinérgica de tensões mecânicas e reações corrosivas. O termo sinérgico é usado para descrever tal processo uma vez que a propagação da trinca resulta de uma ação combinada de forças mecânicas e químicas, observando-se que estes mesmos fatores atuando independentemente ou alternadamente não propiciam a propagação de trinca com a mesma intensidade. [14, 15].

As tensões necessárias para causar corrosão sob tensão são geralmente inferiores ao limite de escoamento e são de natureza trativa. A origem das tensões aplicadas pode ser externa, porém tensões residuais são as causas mais frequentes de corrosão sob tensão. Normalmente o carregamento estático é considerado responsável pela corrosão sob tensão, enquanto a propagação de trincas induzidas por fatores ambientais devido ao carregamento cíclico é definida como corrosão sob fadiga. A fronteira entre esses dois tipos de corrosão é vaga e a corrosão sob fadiga muitas vezes é estudada em conjunto com a corrosão sob tensão [14].

Os ambientes que levam a CST são geralmente aquosos e podem ser caracterizados por camadas de umidade condensada ou outras soluções. Tipicamente, este fenômeno é resultado da presença de componentes químicos específicos no ambiente. Além disso, um ambiente que cause CST em uma determinada liga pode não causar em outra. Mudanças de temperatura, grau de aeração ou a concentração de espécies iônicas podem transformar um ambiente inócuo em um ambiente suscetível a falhas por CST [14].

Outros fatores como a composição química, microestrutura, processo de fabricação e tratamento térmico sofrido pelo material influenciam na suscetibilidade de ligas metálicas à CST. O tamanho de grão e a presença e localização de inclusões e precipitados são também variáveis relevantes na avaliação da resistência de materiais a este fenômeno. Desta forma, são inúmeros os resultados de combinações possíveis de liga/ambiente que causam a CST [14].

Por suas características, a CST é uma causa de grande preocupação em ligas resistentes a ambientes aquosos agressivos. A sequência de eventos envolvida no processo de CST, representada graficamente pela Figura III.1, normalmente é dividida nos três estágios descritos a seguir [14]:

- Iniciação de trincas e estágio de propagação 1: Período em que o material perde a passivação e aparecem os primeiros entalhes em escala microscópica. Está mais associado aos fenômenos eletroquímicos que mecânicos. As tensões, neste estágio, agem no sentido de facilitar a ruptura de filmes protetores (pintura).

- Estágio de propagação 2 ou estado estacionário de propagação de trincas: A velocidade de propagação é constante e pode ser facilmente medida por equações que relacionam crescimento de trinca a tenacidade. É estabelecido o conceito do valor de intensidade de tensões a partir do qual a propagação subcrítica da trinca de CST é iniciada.

- Estágio de propagação 3 da propagação de trincas ou estágio final: Caracterizado pelo aumento da velocidade de propagação pela aproximação do valor crítico.

No momento em que a trinca atingir o valor crítico, a tenacidade do material será superada e haverá uma ruptura final crítica, que determinará a falha do componente. Alguns meios corrosivos podem agir no sentido de reduzir a tenacidade dos materiais, como é o caso dos aços carbono quando sujeitos à penetração de hidrogênio, ao mesmo tempo em que ocorre o crescimento subcrítico.

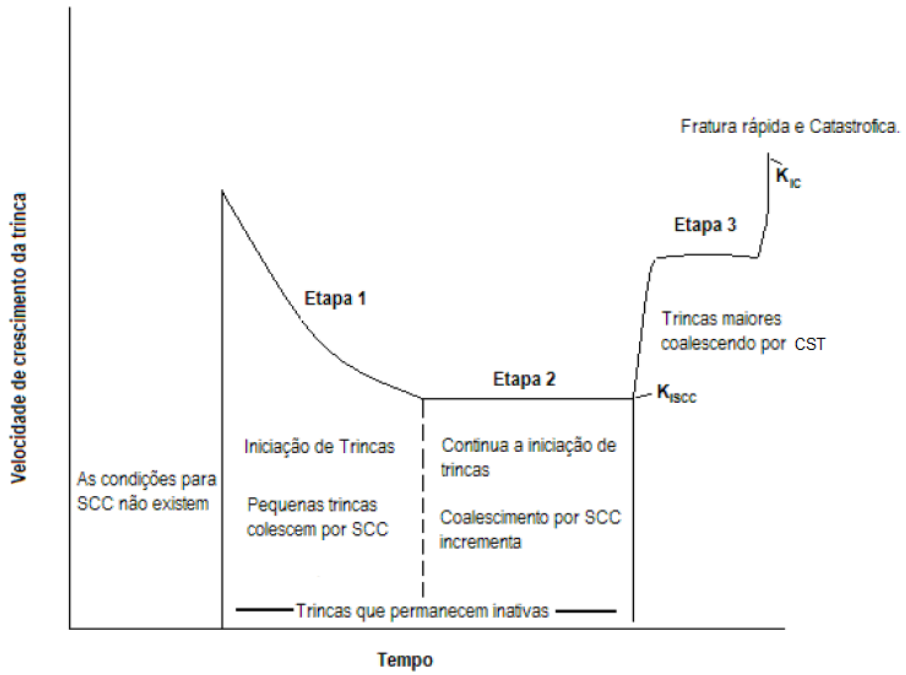


Figura III.1 – Etapas do desenvolvimento da CST [Adaptado de 15].

A distinção entre esses estágios é difícil porque a transição ocorre de uma maneira contínua e, portanto, a divisão é arbitrária. Os experimentos envolvidos no processo de avaliação da CST podem ser classificados em três categorias diferentes [14]:

- Testes em amostras íntegras e carregadas estaticamente: são conduzidos em vários níveis de tensão fixos e o tempo para que ocorra a falha da amostra é medido.

- Teste em amostras pré-trincadas carregadas estaticamente: são conduzidos tanto com uma carga constante aplicada quanto com um deslocamento de abertura de trinca fixo. A taxa ou a velocidade de propagação de trincas são medidas.

- Testes utilizando amostras submetidas a deformações lentas: são conduzidos pelo lento aumento do carregamento ou da deformação tanto de amostras íntegras quanto pré-trincadas.

III.2 Mecanismos de corrosão sob tensão

Muitos mecanismos têm sido propostos para explicar a interação corrosão-tensão que ocorre na ponta da trinca e, certamente, há mais de um processo que cause CST. Os mecanismos propostos podem ser classificados em duas categorias básicas [14]:

- Mecanismos anódicos;

- Mecanismos catódicos.

Essas reações eletroquímicas, juntamente com as tensões mecânicas, dominam o processo. Durante a corrosão tanto reações anódicas quanto reações catódicas podem ocorrer, conforme mostra o esquema da Figura III.2. O fenômeno resultante da propagação de trincas pode estar associado às duas classes de reações. A composição química do ambiente, incluindo o pH e a presença de gases recombinados com hidrogênio, que afeta as meias reações catódicas e composição, e a condição metalúrgica do metal, determinam qual das duas reações corrosivas parciais será dominante [13].

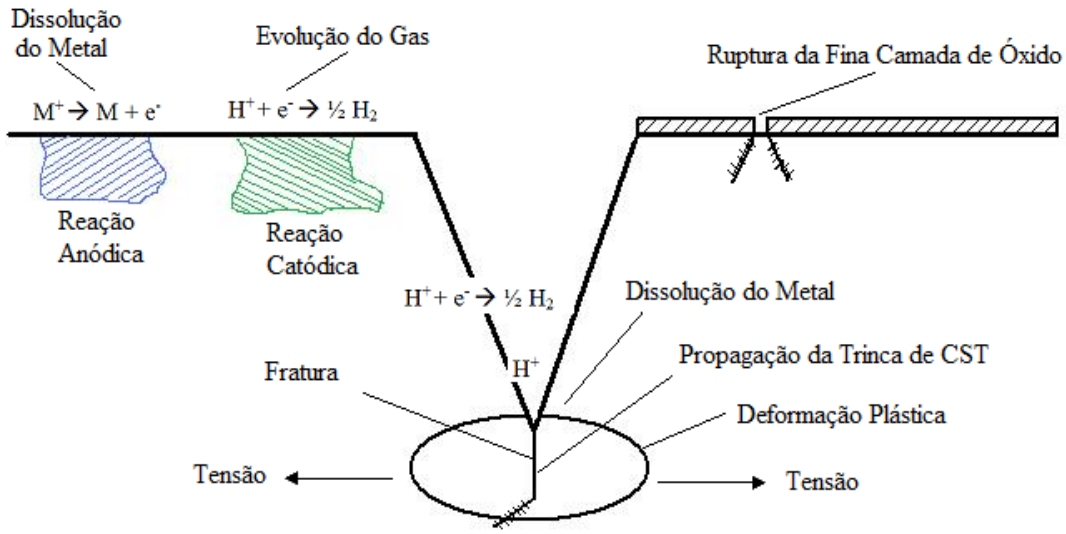


Figura III.2 – Esquema do processo de Corrosão Sob Tensão – [Adaptado de 15].

O processo de CST é geralmente discutido em termos de iniciação (incubação e nucleação) e propagação. A CST anódica (active path corrosion) envolve a dissolução do metal durante o início e a propagação de trincas. Já a CST catódica envolve a deposição de hidrogênio em espaços catódicos da superfície do metal ou em uma trinca e sua absorção subsequente na matriz do material. Ou seja, a CST catódica está relacionada à evolução do hidrogênio no material (absorção, difusão e consequente fragilização por hidrogênio) [13].

Além dos mecanismos citados acima, alguns outros estão sendo estudados para explicar o fenômeno de CST. Em alguns casos podem ocorrer simultaneamente dois ou mais mecanismos. Alguns, dentre os principais são [16]:

- Mecanismo da dissolução anódica: Este modelo propõe que a tensão aplicada tem a função de romper o filme superficial, principalmente em pontos mais suscetíveis da microestrutura heterogênea do metal. O metal exposto sofre ataque do meio agressivo, que provoca a dissolução de componentes da liga, através de caminhos preferenciais, fazendo evoluir rapidamente a propagação da trinca. Alguns exemplos de atuação deste mecanismo são os casos de corrosão sob tensão do aço carbono em nitratos, de ligas de alumínio em cloretos e de latões em amônia [16];

- Mecanismo da formação de túneis de corrosão: Neste modelo supõe-se que a ruptura da película passiva seja causada por degraus de deslizamento que emergem à superfície. Estes defeitos se desenvolvem numa fina rede de túneis que é rompida por fratura dúctil. Os defeitos assim formados, tais como pites, podem ter a forma de fendas, com largura da ordem de dimensões atômicas, provavelmente resultado das

tensões de tração atuantes. Este modelo foi usado para explicar a corrosão sob tensão transgranular de aço inoxidável austenítico na presença de cloretos [16];

- Mecanismo da fragilização pelo hidrogênio: Este modelo acontece quando existem átomos de hidrogênio em solução sólida na estrutura cristalina do material. O hidrogênio atômico H, devido ao seu baixo volume, se difunde com facilidade no metal, enquanto o restante se combina e evolui como hidrogênio molecular H_2. A ocorrência deste fenômeno esta condicionada a presença de fontes de hidrogênio. Uma destas fontes é a reação catódica de redução dos íons de hidrogênio, que ocorre em meios desaerados. Os átomos de hidrogênio tendem a se difundir para locais de maior concentração de tensões, como a ponta da trinca, interagindo com o material [15, 16].

A prevenção da corrosão sob tensão é mais fácil na etapa de projeto. Para corrigir uma situação já existente o número de opções possíveis é menor e, recai, em geral, na utilização de práticas normais de prevenção contra a corrosão eletroquímica.

A Figura III.3 apresenta um fluxograma com as principais causas da fratura prematura de materiais sujeitos ao fenômeno da corrosão, incluindo corrosão sob tensão e a fragilização por hidrogênio.

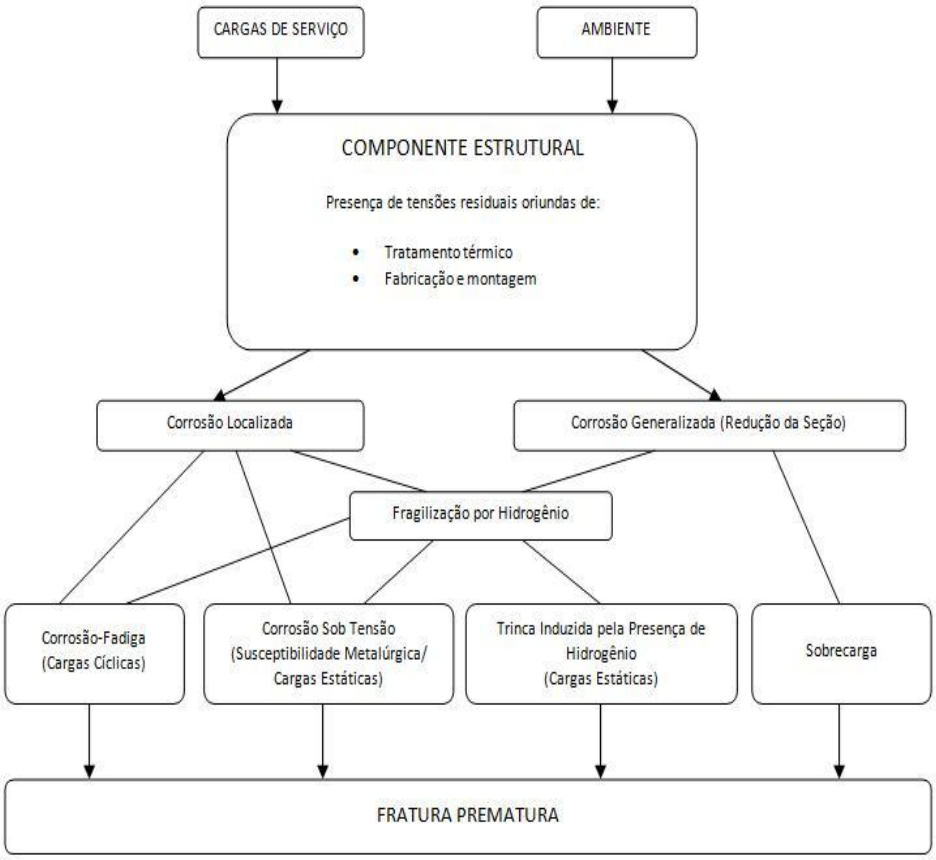


Figura III.3 – Fluxograma com as principais causas da fratura prematura de materiais sujeito à corrosão. Adaptado de [13].

III.3 Parâmetros envolvidos no processo de corrosão sob tensão

Os mecanismos propostos para a CST requerem a ocorrência de certos processos para que a propagação de trinca seja possível. Isto é, uma sequência das reações químicas e dos processos é exigida, e a ocorrência das etapas determina a velocidade ou taxa de propagação da trinca (até que uma sobrecarga mecânica contribua para a fratura ou o estágio 3 de propagação descrito no item III.1 ocorra). A Figura III.4 mostra um esquema com as principais etapas do processo de propagação de trincas em CST [14].

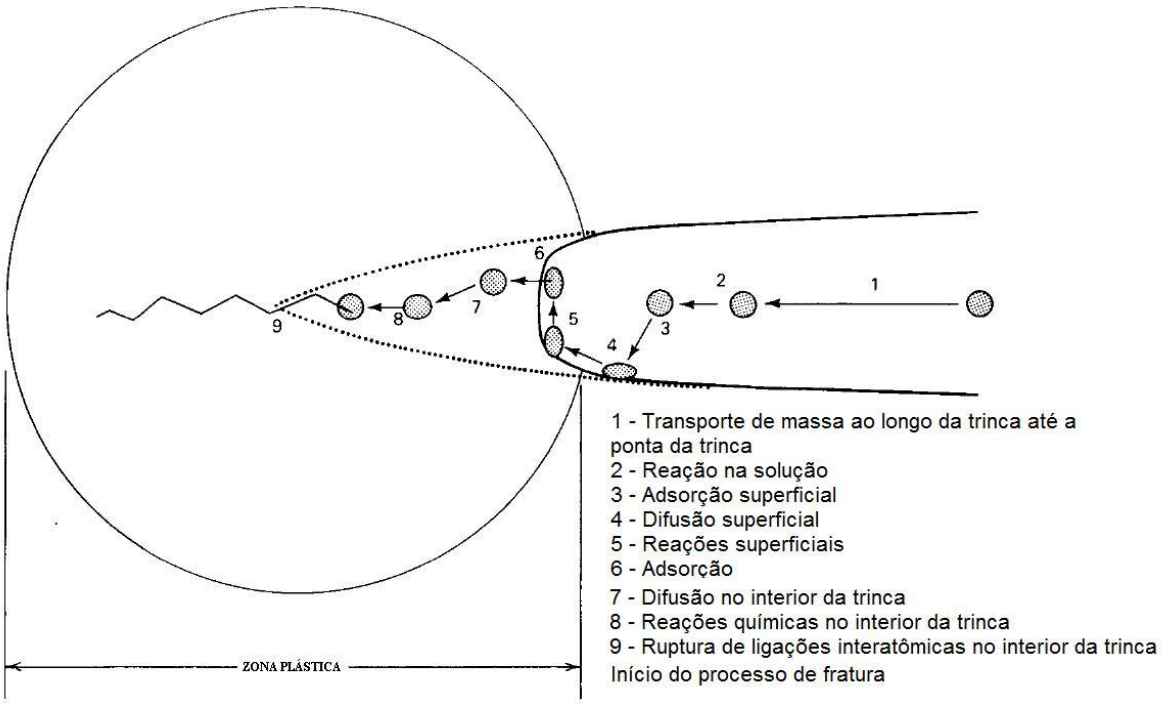


Figura III.4 – Diagrama esquemático da ponta da trinca. Adaptado de [15].

Alguns parâmetros ambientais são conhecidos por influenciar a taxa de crescimento e propagação da trinca em soluções aquosas. Esses parâmetros incluem temperatura, pressão, elementos presentes na solução aquosa, concentração da solução aquosa, pH do ambiente, potencial eletroquímico entre outros.

III.4 Fragilização por Hidrogênio

A fragilização por hidrogênio é um processo dos mais perigosos, pois o comprometimento da integridade estrutural pode-se dar de forma repentina e é de difícil percepção, afetando principalmente aços de alta resistência. Dessa forma, surge a necessidade de desenvolver e aperfeiçoar métodos de seleção e qualificação de materiais, inspeção e manutenção de equipamentos que possam estar submetidos a este fenômeno.

O hidrogênio é um elemento químico de diâmetro atômico muito pequeno. Devido a este aspecto em particular o hidrogênio pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas e mover-se por difusão no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio se solubiliza e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos, como por exemplo: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura [17].

O hidrogênio é geralmente um subproduto de processos de corrosão eletroquímica em soluções aquosas, podendo também surgir como resultado de outros tipos de contaminação ou ser gerado por sistemas de proteção catódica. A presença de hidrogênio na estrutura do material atua negativamente, afetando a qualidade e as propriedades deste durante a sua fabricação e sua aplicação nas condições de serviço.

A presença de átomos de hidrogênio em certas ligas, como por exemplo, em ligas de alumínio e titânio, causa uma perda de ductilidade ou fraturas frágeis catastróficas em níveis de tensão bem abaixo da tensão de escoamento ou até mesmo do critério de resistência de projeto para as ligas.

O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede enfraquece as ligações metálicas, podendo, dessa maneira, nuclear uma trinca, a qual, sob determinadas condições, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos [17].

Os seguintes aspectos caracterizam a fragilização por hidrogênio [17]:

- Degradação das propriedades mecânicas dos aços e ligas;
- Diminuição da ductilidade, que é diretamente proporcional ao teor de hidrogênio contido no metal;
- Tendência a mudar a morfologia da fratura de dúctil para frágil;
- Redução da tenacidade à fratura;
- É mais crítica em situações de baixa taxa de deformação, uma vez que a saturação do hidrogênio ocorre durante um período maior de tempo;
- Ocorre entre 173K e 373K, sendo maior em temperaturas próximas à ambiente;
- Necessita que o metal contenha hidrogênio e esteja submetido a tensões trativas locais;

- Aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis ao fenômeno.

A fragilização por hidrogênio está ligada à existência de um ambiente rico em hidrogênio e ao aparecimento de um potencial eletroquímico na superfície do metal adequado à reação de evolução do hidrogênio. Outro fator que influencia na ocorrência deste fenômeno são os defeitos inerentes da estrutura do material onde o hidrogênio encontre facilidade para se acumular como sítios defeituosos da rede cristalina, núcleos de discordâncias, lacunas e interfaces.

Materiais conformados mecanicamente ou revestidos estão sujeitos a apresentar tensões residuais, sendo este um aspecto de risco no que diz respeito à fragilização por hidrogênio.

Dentre os mecanismos propostos para explicar a fragilização pelo hidrogênio destacam-se: a teoria da decoesão da ligação atômica, onde os átomos de hidrogênio interagem com os elétrons responsáveis pela ligação metálica, reduzindo sua resistência e promovendo a fratura frágil por clivagem [18], e a teoria da plasticidade concentrada, onde a criação e movimentação de discordância são facilitadas pela presença dos átomos de hidrogênio, levando a um amolecimento do material da ponta da trinca e sua propagação por coalescimento de microcavidades [19]. A fragilização pelo hidrogênio ocorre, por exemplo, em aços na presença de H_2S e em aços de alta resistência na presença de cloretos [20].

Na indústria petrolífera, o fator mais preocupante no que diz respeito à fragilização por hidrogênio é a presença de H_2S, sendo este um dos principais agentes corrosivos. Este aspecto se deve a duas características determinantes do H_2S: sua natureza ácida e sua capacidade hidrogenante. Esta última possui extrema importância, pois uma vez formado o hidrogênio, sua permeação através da estrutura de determinados materiais metálicos, poderá originar danos internos irreversíveis.

A possibilidade do átomo de hidrogênio penetrar no metal, ou formar H_2, esta ligada a diversos fatores, entre eles estão: pH, pressões parciais de H_2 e H_2S, teores de contaminantes etc. Essa permeação pode ocasionar danos no metal e consiste em duas etapas básicas: adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície metálica, formando uma camada de recobrimento, e a difusão do hidrogênio adsorvido para o interior do metal. No interior do metal, o hidrogênio possui a capacidade de gerar fragilização que pode vir a comprometer a integridade estrutural do componente [22].

III.4.1 Mecanismos de Fragilização por Hidrogênio

O mecanismo dominante na fragilização por hidrogênio pode diferir de acordo com o material, tratamento térmico ou mecânico e, consequentemente, da microestrutura do material, a concentração e a difusividade da espécie no material, forma de aprisionamento do hidrogênio dentro dos defeitos do material e de como ele se associa. [15]

III.4.1.1 Fissuração (Trinca) Induzida pelo Hidrogênio (TIH)

Conhecido como fissuração induzida pelo hidrogênio ou trinca induzida por hidrogênio (TIH) do inglês “Hydrogen Induced Cracking” (HIC). Neste mecanismo, os átomos de hidrogênio encontram inclusões não metálicas e, em seguida, se recombinam para formar hidrogênio molecular. Este processo resulta no acúmulo de hidrogênio molecular, com um aumento na pressão dentro da matriz do aço. Isso continua até que o acúmulo de pressão é suficiente para iniciar a fratura. Este mecanismo não necessita da aplicação de tensões externas. As armadilhas capazes de produzir a TIH são, geralmente, encontradas em aços com níveis elevados de impurezas, pois estes possuem uma alta densidade de inclusões e/ou com regiões de microestrutura irregular. Uma série de fatores influenciam o processo, tais como pH, volume de hidrogênio difundido, fração de volume, forma de inclusões presentes e a microestrutura ao redor. [15, 21]

III.4.1.2 Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos “Sulfide Stress Cracking” (SSC)

Este mecanismo é caracterizado pela fratura frágil por trincamento resultante da ação conjunta de tensões trativas e corrosão em presença de água contendo H_2S. É uma forma de corrosão assistida pelo hidrogênio, resultante da absorção de hidrogênio atômico produzido pelo processo de corrosão por sulfetos na superfície do metal. O SSC pode ter início na superfície do aço em zonas localizadas de alta dureza, no metal de solda e na zona termicamente afetada. [15, 21]

III.4.1.3 Corrosão Sob Tensão em Presença de Hidrogênio “Hydrogen Stress Cracking” (HSC)

Esse mecanismo é caracterizado pelo trincamento causado pela presença de hidrogênio no metal e de tensões trativas residuais ou aplicadas. O HSC descreve o trincamento em metais que não são sensíveis a SSC, mas que podem ser fragilizados pelo hidrogênio se acoplados galvanicamente. O HSC pode iniciar-se na superfície de aços de alta resistência baixa liga e aços ao carbono, com zonas localizadas de alta dureza no metal de solda e na ZTA [15].

III.4.1.4 Corrosão sob tensão “Stress Corrosion Cracking” (SCC)

Definido como trincamento do metal causado pela ação conjunta de tensões de tração e de um ambiente agressivo. A fissuração por corrosão sob tensão pode ser causada por tensões residuais resultantes de trabalho a frio, soldagem, tratamento térmico ou tensões externamente aplicadas durante a vida em serviço. O mecanismo predominante é o anódico e a susceptibilidade do metal a este mecanismo pode ser influenciada por cloretos e/ou oxidantes e temperaturas elevadas. [15, 21]

III.5 Testes Utilizados Para Avaliação da Fragilização por Hidrogênio

O estudo da fragilização induzida pelas condições do ambiente é muito amplo, e envolve a análise e avaliação da compatibilidade entre o material e o meio, tanto em condições de tensão aplicada quanto residual, abrangendo muitas possíveis combinações. A grande dimensão deste assunto limita as tentativas de fazer a aplicação simplista de apenas um único método de ensaio para todos os casos. Fatores como tipo de material, história do processamento, forma do produto, mecanismos ativos de trinca, configuração de carga, condições do meio de serviço influenciam diretamente os ensaios a serem realizados. Tais fatores podem trazer importantes consequências na determinação do tipo de amostra e nas condições de teste utilizadas. Para selecionar o método de ensaio mais adequado, deve-se adotar uma abordagem conservativa, considerando todos os aspectos citados e a experiência prévia bem como casos semelhantes existentes na literatura [12]. Atualmente, os testes existentes para avaliar o fenômeno da fragilização por hidrogênio consistem na determinação do dano causado pelo hidrogênio combinado com tensões residuais, tensões geradas por carregamento externo e características microestruturais [22]. Na maior parte dos casos, os testes de CST são realizados com o intuito de determinar o melhor material para uma aplicação específica, ou de comparar comportamento de materiais e os efeitos do ambiente. As condições de teste devem ser representativas das condições mais severas previstas no serviço pretendido. Os testes para avaliação de CST podem ser estáticos ou dinâmicos.

Em 1950, o desafio principal no caso da fragilização por hidrogênio foi expresso na seguinte frase: "Embora seja relativamente fácil determinar se um produto é suscetível a CST, é muito mais difícil determinar se ele possui um "grau de suscetibilidade", que irá restringir a sua utilidade geral” [23]. Antes de 1965, somente testes de carregamento-constante ou deformação-constante eram realizados para avaliar CST, nestes eram usadas amostras com e sem entalhe em diversas configurações. Durante os anos 60, surgiram duas técnicas para acelerar os testes baseadas em diferentes abordagens mecânicas. Uma técnica testa e analisa amostras estaticamente carregadas, pré-trincadas ou não, aplicando conceitos da mecânica da fratura linear elástica. A segunda técnica consiste em testes de taxa de deformação constante

(lenta) em amostras normais e pré-trincadas. Com a utilização dessas técnicas, foi possível reproduzir e analisar o fenômeno da CST em laboratórios, o que não ocorria anteriormente.

Um método eficaz para acelerar o processo de CST em laboratório é o teste de amostras utilizando Baixa Taxa de Deformação durante a exposição a um ambiente agressivo, isto é, a amostra é submetida à um carregamento monotônico incremental através de uma tensão axial em um ritmo lento até a falha da amostra que está sendo analisada [12].

A normalização dos métodos de testes de CST foi estimulado pelo governo dos Estados Unidos na década de 60 e concretizada pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e pela NACE International (“National Association of Corrosion Engineers”).

Diversos fatores essenciais devem ser considerados no projeto de testes de CST [13]:

- A composição do ambiente de teste deve permanecer constante, a menos que a alteração desta faça parte do estudo;
- Os materiais usados na fixação das amostras de teste CST devem resistir ao ataque da solução;
- Fixadores devem permanecer dimensionalmente estáveis de maneira a não afetar a distribuição de tensões ao longo da amostra durante o teste.
- A corrosão galvânica entre as amostras de teste e os acessórios do equipamento deve ser evitada, pois, sua ocorrência, pode tanto acelerar quanto retardar a CST, dependendo se há influência catódica ou anódica.

Os testes realizados com o intuito de prever o desempenho da corrosão sob tensão de uma determinada liga em um caso de aplicação específico deve ser conduzido com uma tensão similar a de serviço. Os resultados desse tipo de teste sofrem grande influência dos aspectos mecânicos envolvidos, como o método de carregamento e o tamanho da amostra. Estes podem ter diversos efeitos no inicio e na propagação do defeito, podendo influenciar no levantamento de uma tensão limite. A maior parte dos sistemas de carregamento usada nos testes CST incorporou a técnica de deformação constante das amostras submetidas à flexão. Uma das vantagens desse tipo de carregamento é a sua versatilidade, que permite a aplicação de variadas técnicas a serem usadas na maioria dos metais e em diversos tipos de ambientes corrosivos. Entretanto, o estado de tensão em uma amostra submetida a flexão é bem mais complexo quando comparado a uma amostra submetida a um carregamento de tração. Na teoria, a tensão seria uniforme ao longo de toda seção transversal, mas no que diz respeito às amostras em flexão, a tensão varia com a espessura. A tensão trativa é máxima na superfície

convexa da amostra e diminui gradualmente até atingir o valor zero na linha neutra. Após a linha neutra, e tensão passa a ser compressiva, atingindo valor máximo na superfície côncava.

Dessa maneira, conforme a CST penetra no metal, o gradiente de tensão existente ao longo da espessura da amostra produz mudanças nas tensões e deformações em relação a uma amostra submetida a carregamento axial. Este aspecto gera diferentes resultados de CST para cada uma das formas de carregamento.

A aplicação de uma deformação lenta excedendo o limite elástico auxilia na iniciação da CST. Sendo esta técnica compatível com vários mecanismos de CST a maioria dos quais envolvendo micro deformações plásticas e ruptura de filme. Os testes de baixa taxa de deformação podem ser usados para testar uma variedade de produtos, incluindo partes soldadas. A vantagem principal do teste com baixa taxa de deformação consiste na rapidez com a qual a susceptibilidade à CST de uma liga em um dado ambiente em particular pode ser avaliado. Este tipo de teste sempre termina com a fratura das amostras testadas, e o modo de fratura é então comparado com o critério de susceptibilidade ao CST do material em questão. Os procedimentos para a realização do teste de baixa taxa de deformação são descritos pela norma ASTM G129 [12].

A variável crítica neste caso é a magnitude da taxa de deformação, se esta for muito elevada, a fratura será dúctil e irá ocorrer antes que as reações corrosivas necessárias possam acontecer, porém se a taxa de deformação utilizada no teste for muito baixa, a corrosão pode ser prevenida devido a repassivação ou reparo de filme de modo que as reações necessárias do metal desprotegido não podem ser sustentadas e a CST não ocorre.

No caso da fragilização por hidrogênio, essa repassivação a baixas taxas de deformação não acontece. Dessa forma, esses diferentes mecanismos podem ser utilizados com a finalidade de se distinguir entre a CST anódica e a CST catódica [13].

III.5.1 Ensaios de Baixa Taxa de Deformação (BTD)

O ensaio de baixa taxa de deformação (BTD) é amplamente utilizado na pesquisa de corrosão sob tensão como técnica experimental base para promover a ocorrência de trincamento e para determinar o grau de suscetibilidade de diferentes ligas metálicas nos mais diversos ambientes corrosivos. No entanto, mesmo com a aplicação desta metodologia, a determinação de “valores limites” para serem utilizados como parâmetros de projeto não é uma tarefa fácil no atual estágio de conhecimento na área de corrosão. Esta limitação induz o uso do ensaio de BTD como um teste de tipo passa/não passa para seleção de materiais; e algumas informações básicas como o tempo de fratura em serviço, não podem ser obtidas por

esta aproximação. Esta característica se deve a complexidade do mecanismo de corrosão sob tensão que envolve a ação combinada de processos mecânicos e eletroquímicos [12].

Os ensaios com baixa taxa de deformação são aplicáveis para a avaliação de uma variedade de materiais metálicos em ambientes de teste simulados, sejam eles aquosos, não-aquosos ou gasosos, em diversas temperaturas e pressões que possam causar Trinca Ambientalmente Assistida (EAC) em materiais suscetíveis.

O principal uso da norma G129 - 00 – *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking* [12] consiste em fornecer procedimentos aceitáveis que apresentem reprodutibilidade para testes acelerados de resistência de materiais metálicos ao EAC sob as mais diversas condições ambientais. Em muitos casos, o inicio do EAC é acelerado através da aplicação de uma deformação dinâmica na seção útil do corpo de prova ou em um entalhe ou trinca, na amostra. Devido à natureza acelerada deste teste, os resultados não são destinados a representarem o desempenho em serviço, mas sim proporcionar uma base para o rastreamento, a detecção de uma interação ambiente/material, e para a avaliação comparativa dos efeitos das variáveis metalúrgicas e ambientais na susceptibilidade ao trincamento pelas condições ambientais.

III.5.2 Considerações Sobre a Norma ASTM G 129 – "Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking"

A norma ASTM G129 [12] descreve o uso de amostras íntegras e pré-trincadas para a determinação da resistência à EAC de materiais metálicos. O procedimento envolve a aplicação de baixas taxas de deformação, obtidas por uma taxa constante de extensão sobre a amostra durante o acompanhamento do carregamento e alongamento da amostra. O ensaio BTD sempre irá produzir a fratura da amostra. Em geral, os resultados dos ensaios realizados em um ambiente de teste são comparados com os resultados dos ensaios correspondentes para o mesmo material em um ambiente de controle. O grau de suscetibilidade a EAC é geralmente avaliado através da observação das diferenças no comportamento do material nos ambientes de teste e controle.

Para amostras íntegras, tanto a mudança no tempo até a falha, quanto na ductilidade da amostra, ou nas indicações visuais de EAC, e até mesmo na combinação desses parâmetros, são utilizados na determinação da suscetibilidade à EAC. Para as amostras com entalhe, as alterações na resistência à tração e indicações visuais do EAC na superfície da fratura primária são utilizados na determinação da suscetibilidade à EAC. Para amostras pré-trincadas de fadiga, mudanças no fator intensidade de tensão crítica e indicações visuais da EAC na superfície da fratura primária são utilizadas na determinação da suscetibilidade à EAC.

O ensaio BTD é utilizado para a seleção relativamente rápida ou avaliação comparativa, ou ambas, do ambiente e das variáveis de processamento ou metalúrgicas que possam afetar a resistência de um material para EAC. Esse método de teste tem sido usado, para avaliar materiais, tratamentos térmicos, componentes químicos no meio ambiente, temperatura e inibidores químicos [12].

Sempre que possível, a aplicação do ensaio BTD e de seus resultados devem ser usados em combinação com a experiência em serviço ou dados de EAC obtidos a longo prazo, ou ambos, obtidos através de fontes bibliográficas ou através de testes adicionais baseados em outras técnicas.

Os testes de EAC com carregamento ou deformação constantes também devem ser realizados em ambientes simulados de serviço, e a experiência de serviço deve ser obtida de modo que uma correlação entre os resultados do teste de desempenho do serviço no teste BTD e na performance em serviço antecipada possa ser desenvolvida.

Em muitos casos, o ensaio BTD mostra-se conservador para EAC, ele também pode produzir falhas no laboratório sob condições que não causam necessariamente EAC sob o serviço de aplicação. Além disso, em alguns casos, as indicações de EAC não são encontradas em testes de amostras íntegras, mesmo quando as falhas de serviço têm sido observadas. Este efeito normalmente ocorre quando há um atraso no início dos processos de corrosão localizada. Em determinados casos, o EAC ocorre apenas em um conjunto específico de taxas de deformação.

III.5.3 Reagentes

Como é o caso da maioria dos tipos de testes de corrosão, é necessário fornecer um ambiente químico representativo de modo que resultados de testes consistentes possam ser obtidos. Isto é particularmente verdade na avaliação de EAC de materiais metálicos. Portanto, se um ambiente de teste está sendo estabelecido com o uso de produtos químicos de laboratório a norma ASTM G129 [12] recomenda a utilização de reagentes com pureza e níveis de contaminantes conhecidos. Em alguns casos, para avaliar a eficácia dos testes de BTD, é necessário conduzi-los em amostras recuperadas do ambiente de serviço, em ambientes reais de serviço ou nas simulações de ambientes de serviço realizadas no laboratório. A norma ASTM G129 [12] estabelece ainda que toda natureza química do ambiente de teste deve ser caracterizada no que diz respeito a sua composição química, ao índice de pureza, e a qualquer outra informação necessária para caracterizar o papel possível de seus componentes no comportamento de EAC.

III.5.4 Amostras de Testes

A norma ASTM G129 [12] recomenda a utilização de corpos de prova com dimensões em conformidade com as orientações fornecidas no Método de Ensaio E-8, ASTM Standards, Vol 03.01) [24]. É admitida a utilização de amostras fora deste padrão desde que sua geometria e dimensões sejam totalmente descritas. A norma ASTM G129 Indica apenas que cuidados devem ser tomados ao comparar os resultados obtidos a partir de amostras com geometrias semelhantes.

III.5.5 Ambiente de Ensaios de BTD

O ensaio de BTD é uma avaliação comparativa e, portanto, deve ser realizado em pelo menos dois ambientes: (1) aquele em que o material no âmbito da avaliação não é susceptível a EAC (ambiente de controle), e (2) o outro em que a resistência à EAC do material está sendo determinada. No ambiente de controle, para avaliação de materiais metálicos, pode-se usar ar seco, gases inertes (He ou Ar), óleo de silicone, vácuo ou, em alguns casos, gás N_2 [12].

Para os ensaios de BTD de longa duração e para os ensaios envolvendo baixas concentrações de componentes reativos ou componentes altamente reativos, cuidados devem ser tomados para controlar o ambiente de teste para esgotamento ou de concentração de espécies químicas, ou ambos, como alterações nestes parâmetros podem afetar significativamente ou alterar os resultados EAC [12]. Pode ser desejável corrigir alterações observadas no ambiente de teste nos casos em que no ambiente de serviço é esperado composição constante. Nestes casos, tanto os componentes gasosos ou líquidos, ou ambos, do ambiente de teste podem ter que ser repostos ou alterados durante o período do teste [12].

III.5.6 Avaliação da Resistência ao EAC com Base em Testes de BTD

Os resultados a serem utilizados para a avaliação da resistência do material a EAC em ensaios BTD pode depender da aplicação pretendida e do desempenho em serviço. As seguintes relações podem ser utilizadas na avaliação de dados de ensaio BTD para uma taxa de deformação em particular [12]:

- *Tempo até a falha (* $RTTF$ *):* É a relação de tempo até a falha determinado para o material no ambiente de teste (TTF_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (TTF_c).

$$RTTF = \frac{TTF_e}{TTF_c} \qquad \text{Equação 1}$$

- *Redução do alongamento plástico (RE):* É a relação entre o alongamento plástico do material no ambiente de teste (E_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (E_c), onde se espera que o alongamento seja a diferença entre o deslocamento inicial na seção central da amostra até a fratura.

$$RE = \frac{E_e}{E_c}$$ Equação 2

O uso do alongamento plástico em vez de alongamento total minimiza a variabilidade entre os resultados dos testes de verificação de máquina, que são mais significativos na região elástica da curva de deslocamento de carga.

- *Taxa de redução de área (RRA):* É a relação entre a redução da área após a fratura da amostra em ambiente de teste (RA_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (RA_c).

$$RRA = \frac{RA_e}{RA_c}$$ Equação 3

- *Resistência a tração na região do entalhe ($RNTS$)*: É a relação da resistência a tração na região do entalhe para amostras em ambientes de teste (NTS_e) e o valor correspondente no ambiente de controle (NTS_c).

$$RNTS = \frac{NTS_e}{NTS_c}$$ Equação 4

- *Valor limite do fator de intensidade de tensões planas:* É a relação do fator de intensidade de tensões determinado para o material no ambiente de teste (K_{IEAC}) com o valor correspondente para a tenacidade à fratura em deformação plana (K_{IC}) determinado para o material no ambiente de controle.

$$\frac{K_{IEAC}}{K_{IC}}$$ Equação 5

- *Valor limite do fator de intensidade de tensões:* É a relação entre o fator de intensidade de tensões para o material no ambiente de teste e (K_{EAC}) e o valor correspondente à tenacidade a fratura do material determinado no ambiente de controle (K_C).

$$\frac{K_{EAC}}{K_C}$$

Equação 6

Em todos os casos, a avaliação das relações acima descritas para a indicação do EAC deve basear-se na aproximação do valor dos fatores obtidos pelo valor da unidade. Portanto, para maximizar a resistência à EAC, é desejável obter os valores dos fatores tão próximo quanto possível da unidade. Os valores mais baixos geralmente indicam aumento da suscetibilidade à EAC. No entanto, foram relatados casos nos quais valores mais baixos e afastados da unidade foram obtidos em amostras de ensaios sem indicações de EAC [12]. Esses casos estão normalmente associados a ambientes que podem produzir corrosão localizada ou a ambientes que podem carregar a amostra com hidrogênio e, dessa forma, causam uma diminuição da ductilidade sem produzir fratura frágil.

Capítulo IV – Materiais e Métodos

IV.1 Considerações Iniciais

Com base no exposto no capítulo anterior, o procedimento experimental consistiu em realizar ensaios de baixa taxa de deformação em arames de aço que constituem as armaduras de tração de dutos flexíveis, com a finalidade de se avaliar os efeitos do aumento da pressão parcial de H_2S na resistência mecânica dos aços das armaduras de tração.

Um programa de ensaios foi estabelecido de forma a avaliar o comportamento do material das armaduras em diferentes ambientes de teste. Os ensaios foram realizados em meios aquosos contendo 120.000ppm de cloreto na forma de NaCl e diferentes pressões parciais de H_2S (1.5.mbar e 5mbar). Inicialmente os ensaios foram conduzidos sem controle de pH e, posteriormente, foi utilizada solução tampão onde 0,4g/L de acetato de sódio foi adicionado com o objetivo de manter o pH constante.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de H_2S, CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). A susceptibilidade a corrosão frente a esforços mecânicos foi avaliada mediante ensaios de corrosão sob tensão com procedimentos descritos pelas normas ASTM G-129 [12] e NACE TM 0198 [25]. De acordo com a norma NACE TM 0198 [25], amostras submentidas a ensaios de BTD podem ser classificadas em quatro classes:

- Classe 1: Comportamento dúctil comparável com corpos de prova ensaios ao ar, sem indicação de CST na superfície de fratura;
- Classe 2: Comportamento dúctil com apenas uma ligeira perda (<20%) de ductilidade quando comparado com amostras ensaiadas ao ar, porém sem nenhuma indicação de CST;
- Classe 3: Perda substancial (> 20%) de ductilidade quando comparado com amostras ensaiadas ao ar. Trincas podem aparecer na região de estricção imediatamente adjacente a superfície primária de fratura, mas sem indicação de CST.
- Classe 4: Evidência de CST na seção útil da amostra analisada com evidência de trincas na superfície primária de fratura e/ou trincas secundárias na seção útil.

IV.2 Materiais

O estudo foi desenvolvido com amostras de aço carbono e alta resistência utilizados nas armaduras de tração de dutos flexíveis de propriedades mecânicas e composição química determinda por análise química conforme Tabela IV.1 e Tabela IV.2, respectivamente. A Figura IV.1apresenta a localização dessas armaduras de tração em um duto flexível.

Tabela IV.1 - Propriedades mecânicas das armaduras de tração ensaiadas.

Propriedades Mecânicas - Armadura de tração perfil 12 x 4mm	
Limite de Resistência, MPa	1310 - 1482
Limite de Escoamento a 0.2%, MPa	1179 - 1334
Alongamento em, 2" (51mm) (%)	3,5
Dureza (Vickers), max	390

Tabela IV.2 - Composição química percentual das armaduras de tração ensaiadas.

Elemento	**Peso (%)**	
	Especificada	**Analisada**
Carbono	0,60-0,70	0,6527
Manganês	0,60-0,90	0,7498
Silício	0,15-0,35	0,2038
Enxofre, Max.	0,02	0,0061
Fósforo, Max.	0,02	0,0112



Figura IV.1 – Armaduras de Tração de um duto flexível [4]

A Figura IV.2 apresenta o gráfico Tensão versus Deformação do material estudado obtido através de ensaio de tração realizado ao ar.

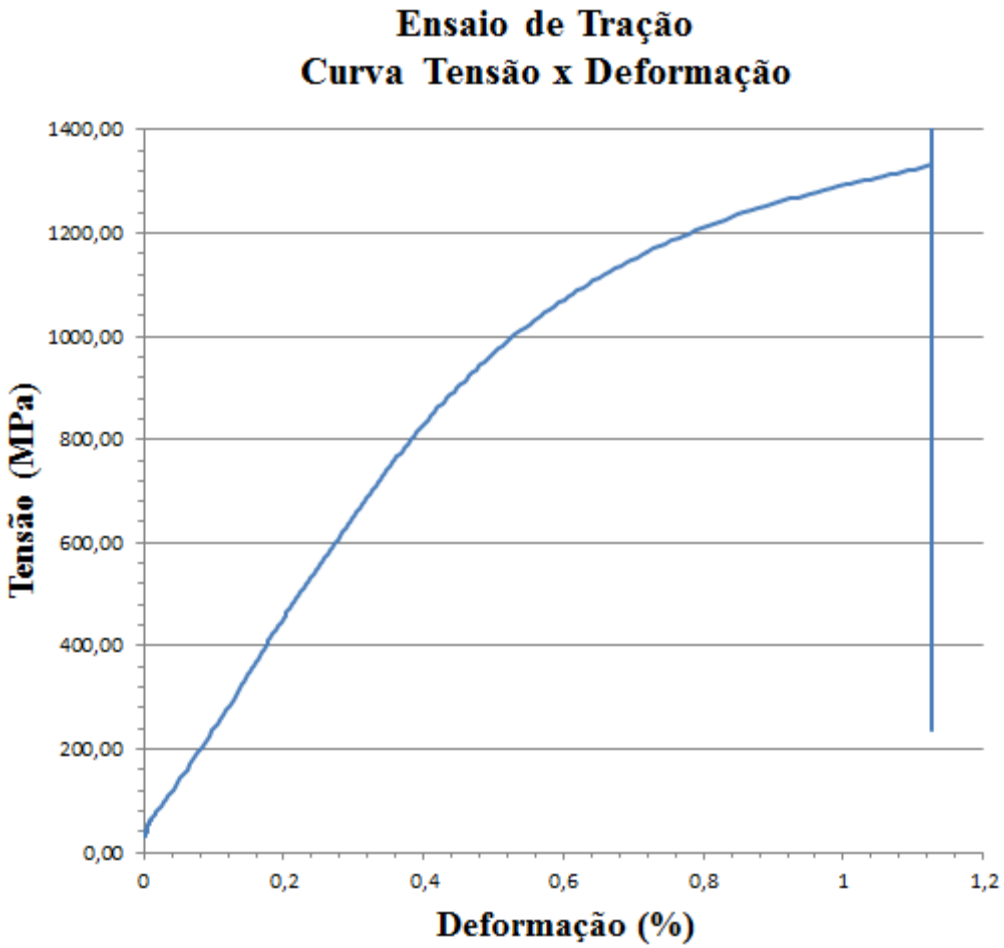


Figura IV.2 – Gráfico Tensão versus Deformação do aço estudado em condições normais.

Nos aços carbono comuns, elementos como o carbono e manganês possuem influência no controle da resistência, ductilidade e soldabilidade. A maior parte dos aços carbono estruturais tem mais de 98% de ferro, de 0,2 a 1% de carbono e aproximadamente 1% de manganês [26]. Desta forma, pequenas quantidades de outros elementos de liga podem ser empregados para melhorar as propriedades do aço.

Em relação aos dutos flexíveis, o processo de fabricação dos arames é feito através de laminação a frio ou alternativamente, laminação a quente e em seguida laminação a frio para finalizar. Durante o processo de fabricação, níveis de tolerância em relação à espessura e à largura do arame são observados. [7]

Os corpos de prova oriundos das armaduras de tração dos dutos flexíveis consistem de arames de seção plana e retangular, cuja a gama de perfis atualmente disponíveis para a utilização variam de de 5x2 mm até 20x8 mm, conforme mostrado na Tabela IV.3.

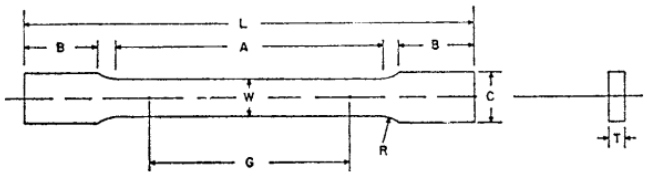
Tabela IV.3 - Gama de perfis de armaduras de tração utilizadas pelo marcado.

Gama de perfis de armaduras de tração (mm X mm)			
5 x 2	8 x 4	12 x 6	14 x 6
7 x 2	10 x 4	12 x 7	14 x 7
6 x 3	10 x 5	14 x 3	16 x 5
9 x 2	12 x 4	14 x 4	16 x 6
9 x 3	12 x 5	14 x 5	16 x 7
12 x 3	16 x 8	18 x 8	20 x 8

IV.3 Métodos

IV.3.1 Ensaios de Corrosão Sob Tensão

Foram utilizados corpos de prova lisos, livre de entalhes, de seção retangular, *sub-size* de acordo com a norma ASTM E8/E8M – 09 [24]. As dimensões finais dos arames foram obtidas através do processo de usinagem por eletroerosão a fio. A Figura IV.3 apresenta o aspecto e as dimensões do corpo de prova utilizado nos ensaios.



	Dimensions		
	Standard Specimens		Subsize Specimen
	Plate-Type, 40 mm [1.500 in.] Wide	Sheet-Type, 12.5 mm [0.500 in.] Wide	6 mm [0.250 in.] Wide
	mm [in.]	mm [in.]	mm [in.]
G—Gage length (Note 1 and Note 2)	200.0 ± 0.2 [8.00 ± 0.01]	50.0 ± 0.1 [2.000 ± 0.005]	25.0 ± 0.1 [1.000 ± 0.003]
W—Width (Note 3 and Note 4)	40.0 ± 2.0 [1.500 ± 0.125, -0.250]	12.5 ± 0.2 [0.500 ± 0.010]	6.0 ± 0.1 [0.250 ± 0.005]
T—Thickness (Note 5)		thickness of material	
R—Radius of fillet, min (Note 6)	25 [1]	12.5 [0.500]	6 [0.250]
L—Overall length, min (Note 2, Note 7, and Note 8)	450 [18]	200 [8]	100 [4]
A—Length of reduced section, min	225 [9]	57 [2.25]	32 [1.25]
B—Length of grip section, min (Note 9)	75 [3]	50 [2]	30 [1.25]
C—Width of grip section, approximate (Note 4 and Note 9)	50 [2]	20 [0.750]	10 [0.375]

Figura IV.3 – Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão sob tensão de acordo com [24]

IV.3.2 Método de Ensaio de Corrosão Sob Tensão

Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios modelo INSTRON 3382 com capacidade para 100kN de carga, utilizando-se a técnica de tração com baixa taxa de deformação a uma taxa de 4,0 x 10^{-6} s^{-1}. Tal taxa de deformação está dentro da faixa recomendada pela ASTM G129 [12] e, de acordo com [27], é suficiente para que fissuras típicas de corrosão sob tensão ocorram em um período de tempo razoável sem que seja prejudicada a interação entre o esforço mecânico e o meio corrosivo. A montagem geral do equipamento é ilustrada na Figura IV.4.

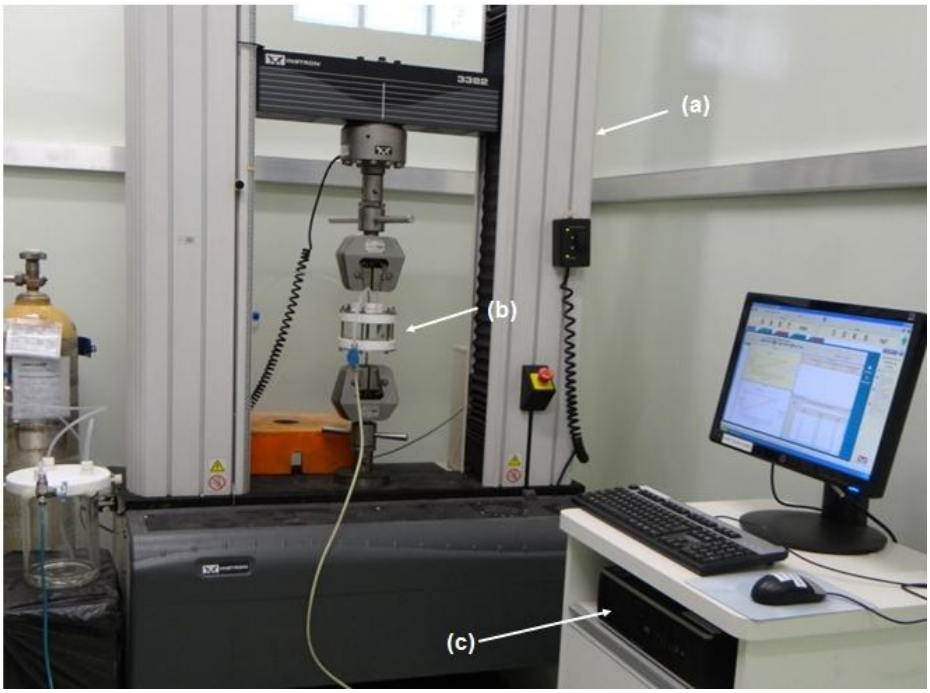


Figura IV.4 –Montagem geral do equipamento de ensaio de CST. (a) máquina de tração, (b) célula eletroquímica e (c) sistema de aquisição e registro de dados.

Para os ensaios de CST foi usada uma célula de corrosão eletroquímica conforme mostrado na Figura IV.5. Esta é constituída de um reservatório cilíndrico de eixo vertical e fechado nas extermidades por tampas removíveis. No centro da tampa existe um orifício cônico onde foi colocada uma sobre-rolha de Nylon, portadora de um furo central por onde foi passado o corpo de prova. Para garantir a estanqueidade do sistema, usou-se anéis de vedação (*o-rings*).

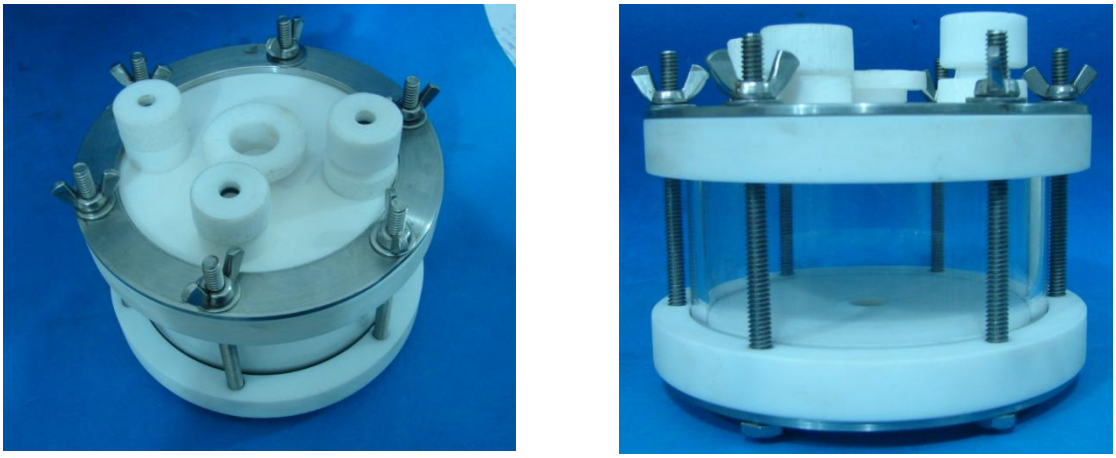


Figura IV.5 –Célula de corrosão eletroquímica.

A célula de corrosão utilizada nos ensaios é composta por paredes de vidro borossilicato, tampas de PTFE – Politetrafluoretileno (comercialmente conhecido como Teflon), anéis de vedação de borracha nitrílica, anéis de aperto, parafusos e borboletas de aço inoxidável 316L. As dimensões da célula são mostradas na Tabela IV.4:

Tabela IV.4 - Dimensões da Célula de Corrosão

Dimensões da Célula de Corrosão	
Diâmetro Interno (mm)	105
Diâmetro Externo (mm)	115
Espessura de Parede (mm)	5
Altura de Parede (mm)	50
Volume (mL)	400

Antes de iniciar os ensaios, os corpos de prova foram medidos em projetor de perfil, a fim de obter o valor real de comprimento inicial e largura dos corpos de prova considerando as tolerâncias de fabricação dos mesmos. Após esta etapa, os CPs foram colocados na célula de corrosão, acoplados a máquina servo mecânica e fixados nesta através de suas extremidades. A seguir, adicionou-se a célula os fluidos e aditivos de ensaios em grau analítico fornecidos pela VETEC Química Fina Ltda. O pH inicial para a solução aquaso foi determinado.

O volume de solução foi estabelecido conforme a capacidade do reservatório da célula utilizada na condução dos ensaios sendo estabelecido o critério de 100% do reservatório com a fase líquida da solução. Em seguida, foi realizada a desaeração com nitrogênio (N_2), seguindo as seguintes etapas:

- Linha de condução do gás à célula;
- Célula de teste;
- Linha de transferência de solução de teste;
- Reservatório com solução de ensaio.

Para a desareação, foi obedecida a condição de relação de 1h/litro de solução, acrescidos dos tempos de desaeração da linha de condução do gás e da capacidade dos reservatórios. Em seguida, a solução de teste foi transferida para a célula.

A solução foi saturada com o gás de teste a 0,1L/min pelo período de 96 horas, considerado o suficiente para que o hidrogênio (H_2) difunda no material conforme recomendação da NACE TM 0284 [28]. O borbulhamento foi reduzido para poucas bolhas por minuto e mantido durante todo o ensaio. A solução foi mantida na temperatura de 23± 2 ºC.

A fim de evitar que possíveis folgas no sitema ocasionassem erros de aquisição de dados, uma pré carga de 45kgf foi aplicada e posteriormente deu-se início ao ensaio propriamente dito com a velocidade de 1 x 10^{-4} mm/s até a fratura dos CPs. A Tabela IV.5 apresenta as condições e parâmetros de ensaios empregados.

Tabela IV.5 - Condições e Parâmetros de Ensaio Empregados.

Meio Estudado		pH Inicial	Velocidade de Carregamento (mm/s)	P_T (bar)	P H_2S (mbar)	P CO_2 (bar)	T (°C)	Relação Volume/Área (mL/cm^2)
A	Ar	N/A	1 X 10^{-4}	1	N/A		23 ± 2	> 20
B	120.000 ppm Cloreto + 0,4g/L acetato de sódio	4,73	1 X 10^{-4}	1	0,0015	0,9985	23 ± 2	> 20
		3,64	1 X 10^{-4}	1				
		3,97	1 X 10^{-4}	1				
C	120.000 ppm Cloreto + 0,4g/L acetato de sódio	3,98	1 X 10^{-4}	1	0,0050	0,9950	23 ± 2	> 20
		3,96	1 X 10^{-4}	1				
		3,96	1 X 10^{-4}	1				

No fim dos ensaios, os CPs foram retirados e lavados em água destilada, desidratados com acetona e secos com jato de ar quente. Após esta etapa, avaliou-se a superfície de fratura dos CPs.

A susceptibilidade a CST e/ou a fragilização por hidrogênio foram avaliadas através das curvas Tensão x Deformação. Com o objetivo de confirmar os resultados dos ensaios, os CPs fraturados foram analisados na zona de ruptura por Microscopia Eletrônica de Varredura em aparelho FEI, modelo INSPECT S, conforme mostrado na Figura IV.6.



Figura IV.6 –Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – FEI – MODELO INSPECT S.

Os resultados obtidos nos ensaios ao ar, foram utilizados como parâmetros de comparação do comportamento verificado nos ensaios realizados com solução corrosiva.

IV.3.3 Ensaios Metalográficos e Fractográficos

Foram realizados ensaios metalográficos por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura para a caracterização microestrutural do aço empregado para a fabricação das armaduras. Foram retiradas amostras em seções longitudinal e transversal a direção de laminação. A preparação metalográfica consistiu na técnica convencional de lixamento e polimento seguido de ataque químico com o reagente nital 2%.

Realizou-se a análise fractografica para auxiliar na avaliação dos resultados dos ensaios de corrosão sob tensão. Para a técnica da metalografia as amostras fraturadas foram mergulhadas em solução de nital 2% por alguns seguntos, lavadas em água corrente, desidratadas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente realizou-se a análise macrográfica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Capítulo V – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as condições experimentais descritas no Capítulo 4 e discutidos os principais aspectos observados.

V.1 Ensaios de Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Foram obtidas as curvas de Carga x Deslocamento, sendo que devido à impossibilidade de medir a deformação real do material em solução, foi considerado o deslocamento do travessão como forma de medida indireta da deformação. Vale ressaltar contudo que esta premissa somente é possível pois a análise de resultados se dá apenas pela relação entre as deformações medidas nos diferentes meios, não sendo possível se utilizar estas medições para determinar valores absolutos de deformação na ruptura.

A deformação considerada foi $\Delta L / L_0$. Onde:

- ΔL = Deslocamento medido do travessão;
- L_0 = Comprimento útil do corpo de prova.

Com o decorrer dos ensaios observou-se que devido a severidade do meio, o material sofreu pouca e em alguns casos nenhuma deformação plástica. De forma a melhor quantificar o regime plástico do material e, assim, poder comparar com maior qualidade as medidas, foi realizado um ensaio ao Ar com medida da deformação real através de um extensômetro de resistência elétrica (clip-gauge) afim de calibrar os resultados obtidos e poder remover as medidas de deformação do conjunto Máquina – Garras. Foi considerado que a rigidez da máquina e das garras se manteve constante em todos os ensaios.

As razões entre os dados obtidos em ambiente de teste e ambiente de controle foram feitas de acordo com o requerido na ASTM G129 [12] e foram usados para realizar uma avaliação qualitativa/comparativa do comportamento do material relacionado à corrosoão sob tensão.

Desta forma, foram obtidas as curvas Tensão x Deformação. Determinou-se conforme apresentado na Tabela V.1, os resultados das razões de tempo até a falha (RTTF), do alongamento total (RTE), do alongamento plástico (RPE), do limite de resistência (RTS) e tensão máxima (RMTS). As razões entre os meios B e C, mencionada na Tabela V.1, referem-se aos valores obtidos a partir da condição de ambiente de teste versus o valor correspondente determinado na condição de ambiente de controle (meio A).

Tabela V.1 - Resultados dos Ensaios de BTD.

Variável	Razões		
	Meio A	Meio B	Meio C
Razão de Tempo até a Falha (RTTF)	1	0,59	0,55
Razão do Alongamento Total (RTE)	1	0,69	0,59
Razão do Alongamento Plástico (RPE)	1	0,33	0,07
Razão de Resistência a Tração (RTS)	1	0,94	0,93
Razão da Tração Máxima (RMTS)	1	0,97	0,97

Conforme mencionado anteriormente na seção III.5.6, a avaliação dos resultados dos testes de baixa taxa de deformação baseia-se na aproximação dos fatores obtidos pelo valor da unidade. De acordo com a Tabela V.1 tal como esperado, o meio C, com elevada concentração de H_2S, geralmente, apresenta os valores mais baixos de índices e indicam um aumento da susceptibilidade à corrosão ambientalmente assistida. O aumento da susceptibilidade é mais evidente para a razão equivalente ao alongamento plástico (RPE).

Os gráficos apresentados na Figura V.1 e na Figura V.2 mostram as curvas médias para o alongamento total e para o alongamento plástico obtidas nos testes conduzidos ao ar e nos meios corrosivos.

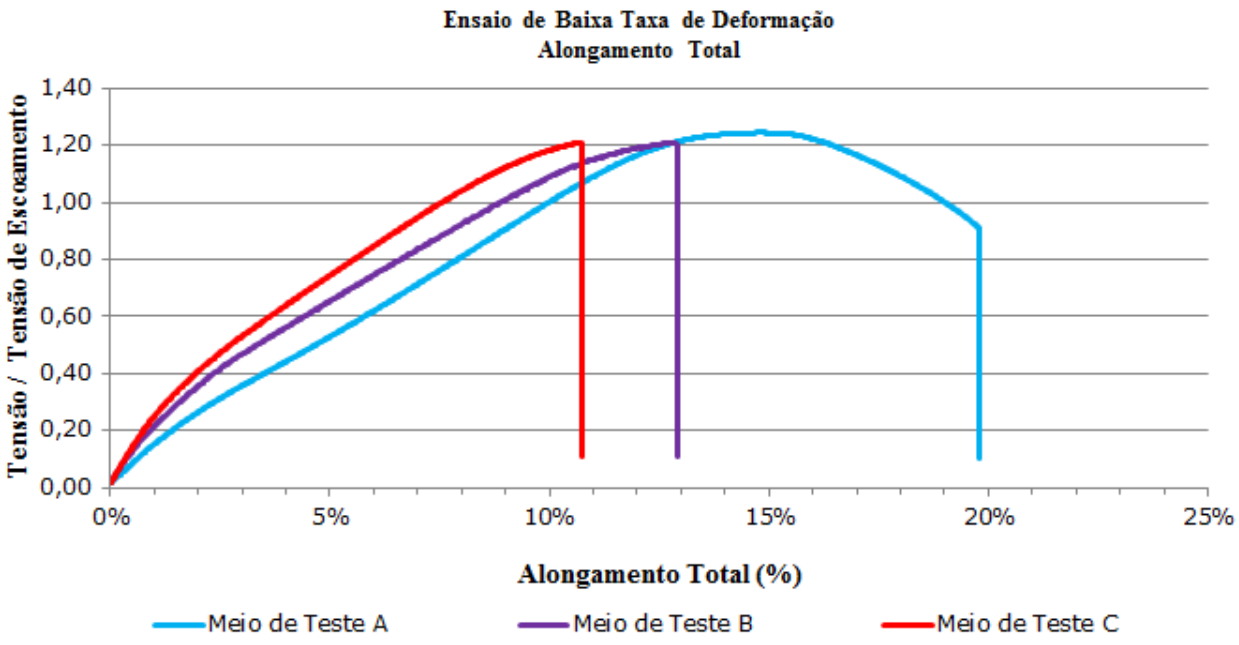


Figura V.1 –Tensão versus Alongamento Total (%) das armaduras de tração de dutos flexíveis.

De acordo com a Figura V.1, o modelo de curva correspondente ao ensaio realizado ao ar (meio de teste A) demonstra um comportamento em tração com considerável alongamento, típico de materiais dúcteis. Os corpos de prova tracionados ao ar apresentaram uma fratura precedida de boa capacidade de deformação plástica e com alongamento total em torno de 20% e redução de área de aproxidamente 47%. Nas curvas correspondentes aos ensaios realizados em meios corrosivos (meio de teste B e C), nota-se uma considerável redução do alongamento total pricipalmente para a curva C, o que já era esperado devido a maior severidade do ambiente corrosivo.

A Figura V.2 mostra o alongamento plástico obtido nos ensaios para os três ambientes estudados cujos valores calculados foram 7,80%, 2,59% e 0,52% para os meios A, B e C, respectivamente. Nota-se uma redução significativa na ductilidade do material caracterizada pela diminuição percentual do alongamento plástico indicando um comportamento fragilizante do mesmo e comprovando a criticidade dos meios de ensaio.

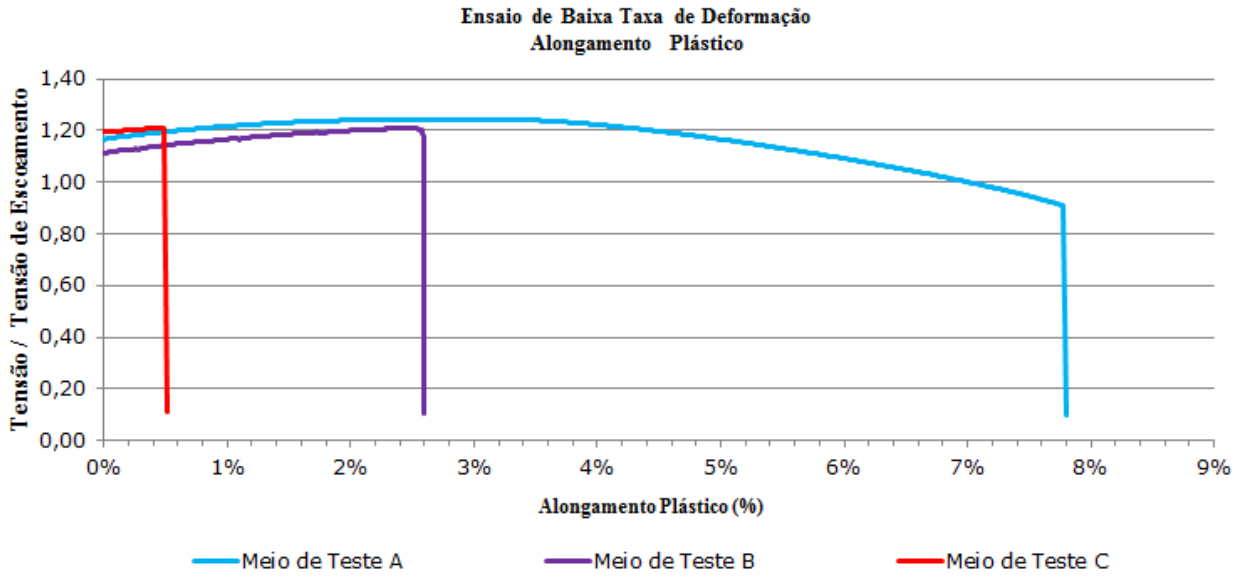


Figura V.2 –Tensão versus Alongamento Plástico (%) das armaduras de tração de dutos flexíveis.

É possível ainda afirmar que o meio de ensaio A (ao ar), utilizado como referência, apresenta um desempenho superior, exemplificado pelo limite de resistência e dutilidade maior, em comparação com os testes nos meios B e C. Tal como pode ser visto na Tabela V.1, a elevada concentração de H_2S no meio C em relação ao meio B teve um efeito deletério. Acredita-se que este efeito possa ser atribuído a fragilização por hidrogênio do material avaliado uma vez que o ambiente hidrogenado foi o responsável pela queda do desempenho mecânico dos corpos de prova ensaiados.

A Figura V.3 e a Figura V.4 apresentam uma abordagem comparativa entre os resultados do alongamento total e plástico respectivamente obtidos nos testes. Os valores apresentados para os meios corrosivos são proporcionais ao do meio de teste A, adotado como referência para todas as comparações realizadas neste trabalho e estão de acordo com os critérios de comparação sugeridos pela ASTM G129 [12].

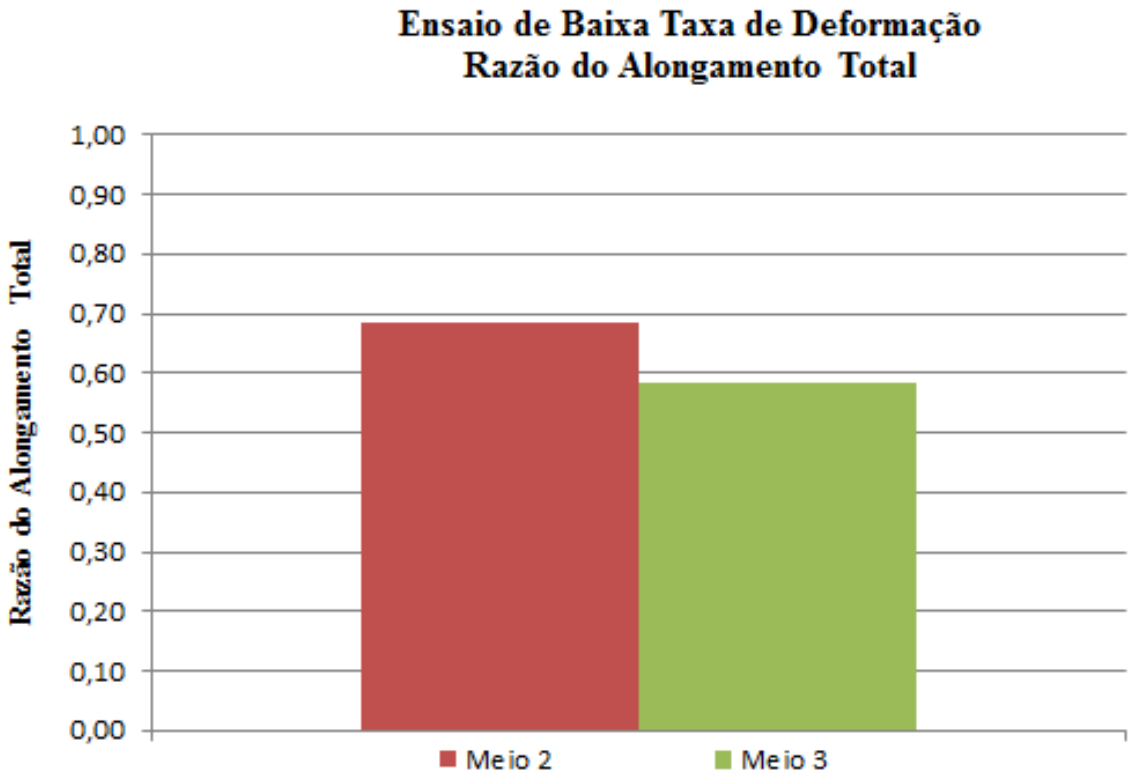


Figura V.3 –Comparação das Razões do Alongamento Total

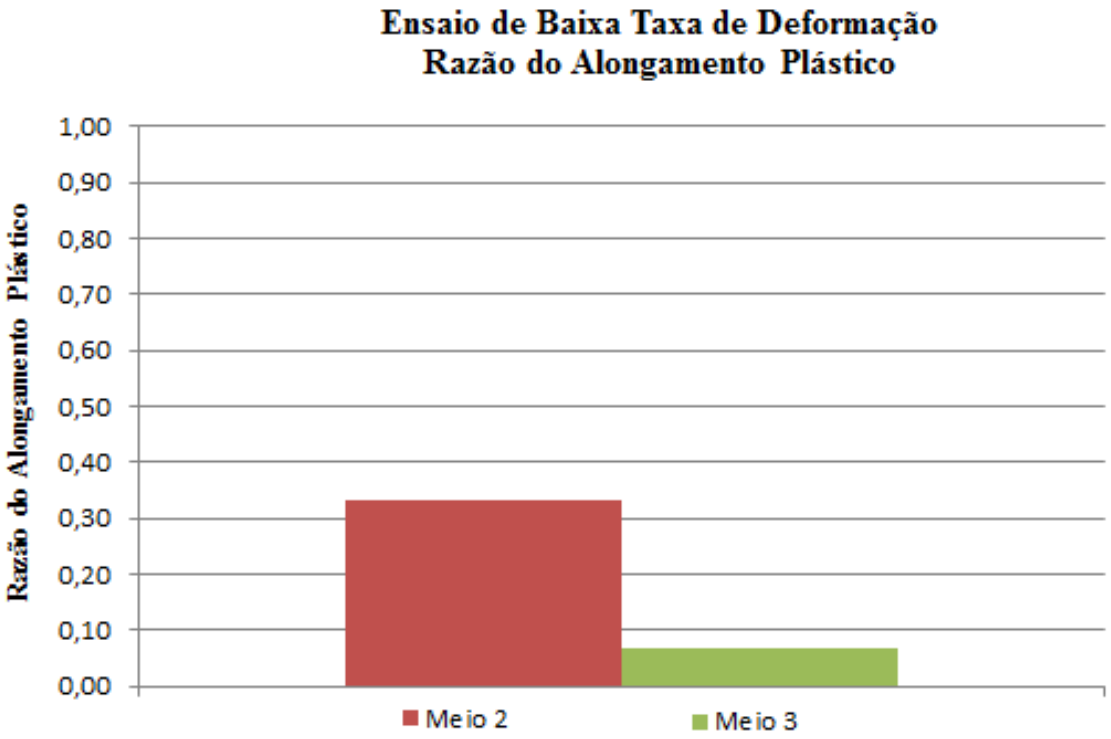


Figura V.4 –Comparação das Razões do Alongamento Plástico

É possivel notar, principalmente na Figura V.4, o efeito da alta concentração de H_2S no desempenho do material, o que confirma o seu efeito deletério já conhecido. Desta forma, o conjunto de resulatdos apresentados confirmam a susceptibilidade a fragilização por hidrogênio do material analisado e, de acordo com [22], este comportamento é o esperado para um aço de alta resistência. Todas as amostras testadas foram provenientes do mesmo lote de material.

V.2 Caracterização Macroestrutural

Para todas as amostras a observação macroscópica mostra um aspecto similar ao da ocorrência de delaminação na superfície de fratura, conforme exemplificado na Figura V.5. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de laminação empregado na fabricação dos arames para as armaduras. No processo de laminação em questão, os arames são submetidos uma severa deformação plástica na faixa de temperaturas de coexistência das fases ferrita e austenira (região intercrítica). Este processamento, que objetiva obter elevados valores de tensão limite de escoamento, resulta em uma microestrutura com orientação preferencial (textura) e que contém grãos feríticos alongados com elevado grau de encruamento entre grãos perlíticos. Estas regiões com elevado grau de deformação plástica associados a textura produzida, se cosntituem em caminhos preferencials para a fratura por clivagem resultando no padrão de fratura em “zig-zag” observado com aspecto semelhante ao de uma delaminação. A fratura por delaminação é normalmente associada a presença de inclusões de sulfetos o que não foi verificado no material utilizado nesta avaliação [29].

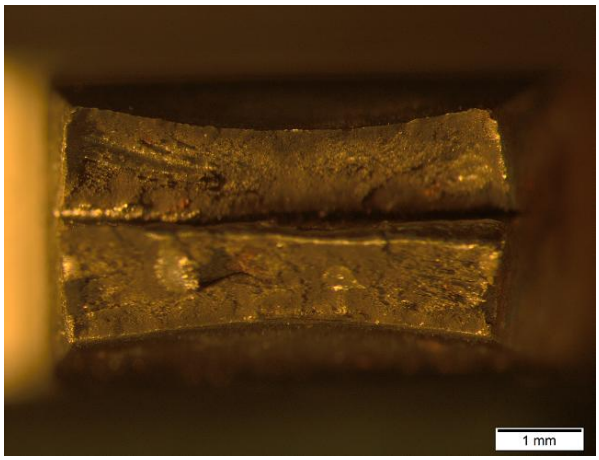


Figura V.5 – Aspecto de delaminação encontrado na região de fratura de corpo de prova ensaiado ao ar. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.

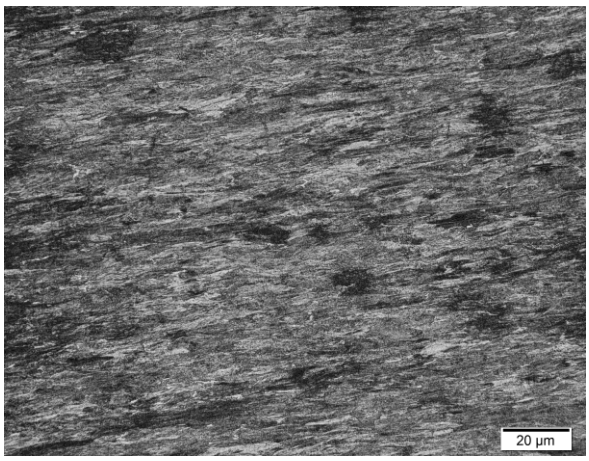
A Figura V.6 exemplica um corpo de prova fraturado após o término do ensaio de BTD.



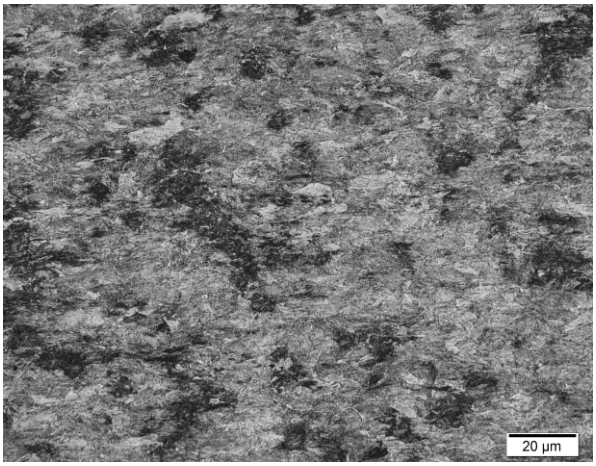
Figura V.6 – Aspecto do corpo de prova fraturado após ensaio de BTD no INT.

V.3 Caracterização Microestrutural

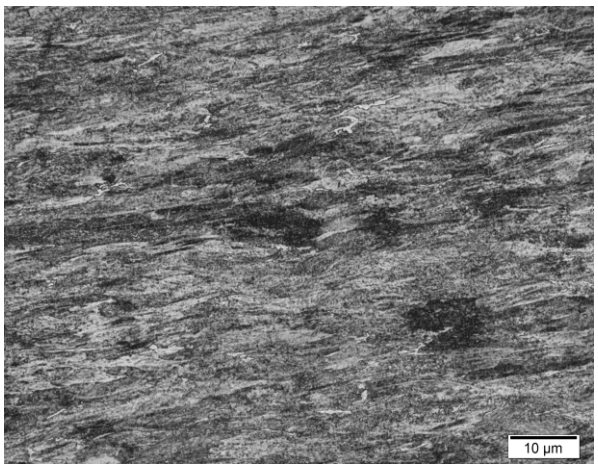
A Figura V.7 apresenta o aspecto microestrutural das seções longitudinal e tranversal dos arames analisados obtidos por microscopia óptica. Observa-se nas Figuras V.7a e V.7c que o aço apresenta uma microestrutura típica de ferrita+perlita, com grãos alongados e alinhados em direção preferencial, característico de um aço laminado abaixo de sua temperatura de recristalização. As Figuras V.7b e V.7d apresentam a mesma microestrutura anterior (ferrita+perlita) observada em seção transversal. Observa-se que a ferrita se apresenta como finos veios entre os grãos perlíticos característico do processamento e composição química do aço.



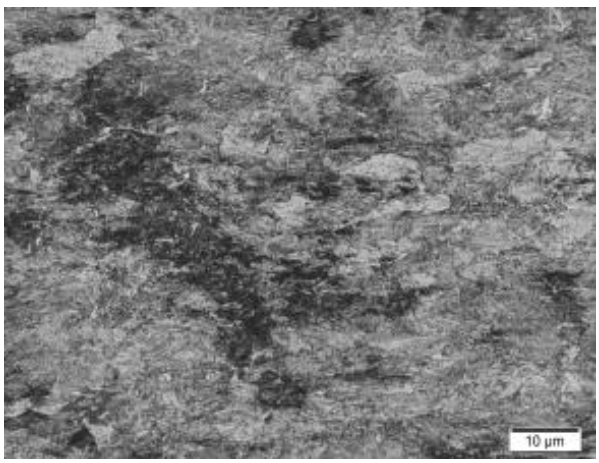
(a) Longitudinal 500X.



(b) Transversal 500X.



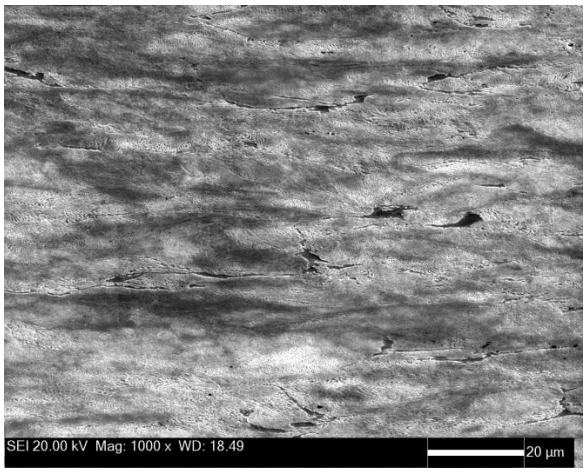
(c) Longitudinal 1000X.



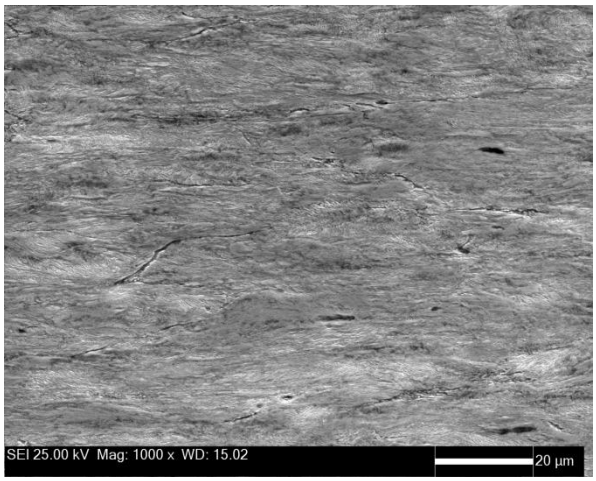
(d) Transversal 1000X.

Figura V.7 - Aspecto microestrutural dos arames observados por microscopia óptica. Ataque: nital 2%. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.

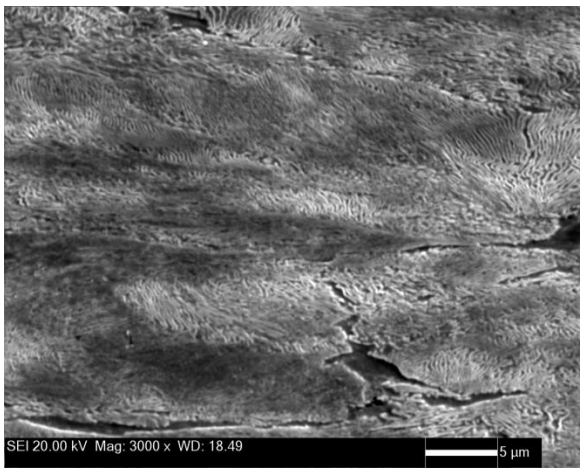
A Figura V.8 apresenta o aspecto microestrutural da seção longitudinal dos arames observados por meio de microscopia eletrônica onde se observa que o aço apresenta uma microestrutura típica de ferrita+perlita com grãos alongados e orientados na direção de laminação conforme já observado por microscopia óptica. Pode-se observar o elevado grau de encruamento pelos finos e alongados grãos de ferrita entre grãos perlíticos resultante do processo de fabricação dos arames.



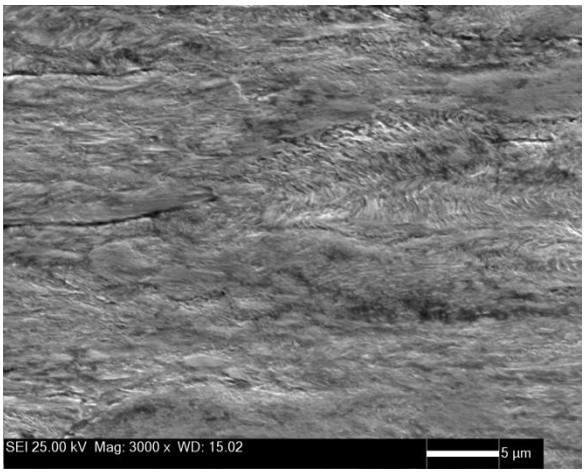
(a) Longitudinal Centro 1000X.



(b) Longitudinal Borda1000X.



(c) Longitudinal Centro 3000X.

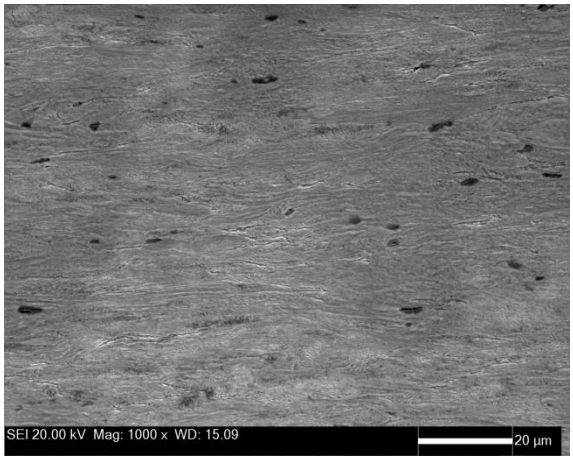


(d) Longitudinal Borda 3000X.

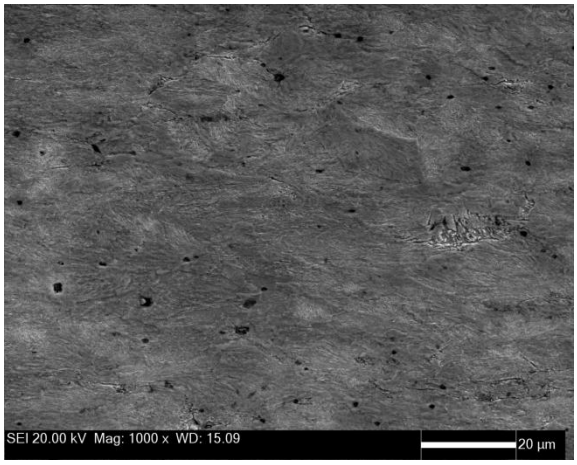
Figura V.8 - Aspecto microestrutural dos arames em seção longitudinal a direção de laminação observados por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: nital 2%. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.

As Figuras V.8a e Fig.8c são referentes a região central do arame enquanto que as Figuras V.8b e V.8d são características da região de borda do arame. Observa-se uma uniformidade na microestrutura das regiões central e de borda.

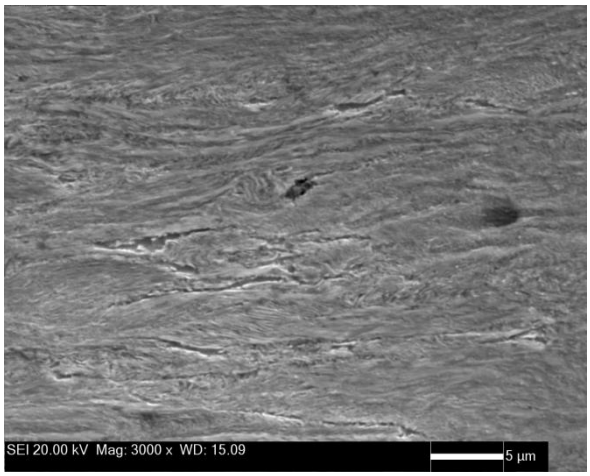
A Figura V.9 apresenta o aspecto microestrutural da seção transversal dos arames observados por microscopia eletrônica de varredura.



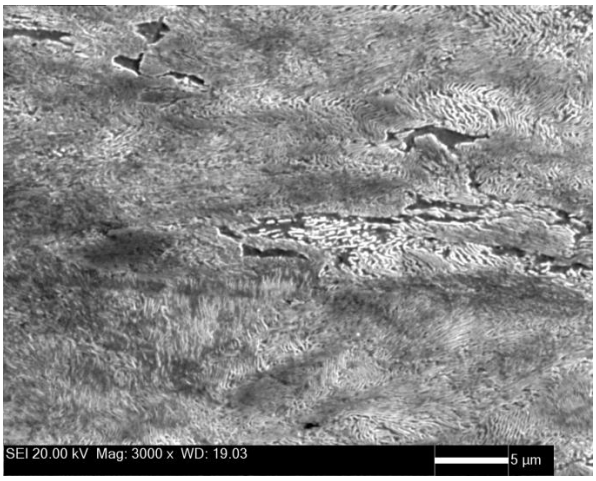
(a) Transversal Centro 1000X.



(b) Transversal Borda 1000X.



(c) Transversal Centro 3000X.



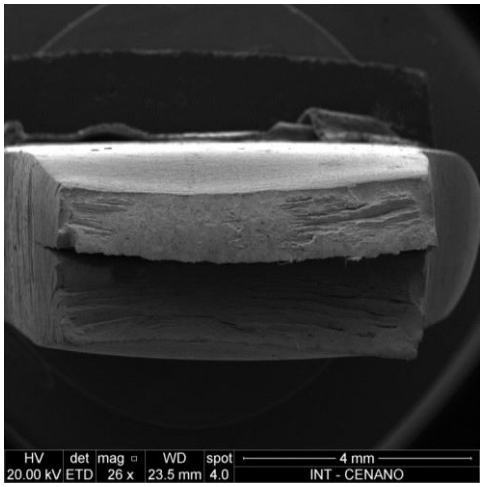
(d) Transversal Borda 3000X.

Figura V.9 - Aspecto microestrutural dos arames em seção transversal a direção de laminação observados por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: nital 2%. Imagem obtida no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET-RJ.

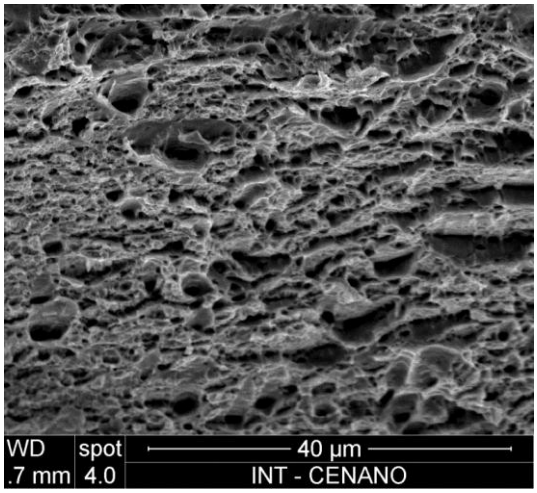
As Figuras V.9a e V.9c são referentes a região central da amostra avaliada enquanto que as Figuras V.9b e V.9d são características da região de borda do arame. A uniformidade na microestrutura das regiões central e de borda também é observada na seção transversal a direção de laminação.

V.4 Análises Fractográficas

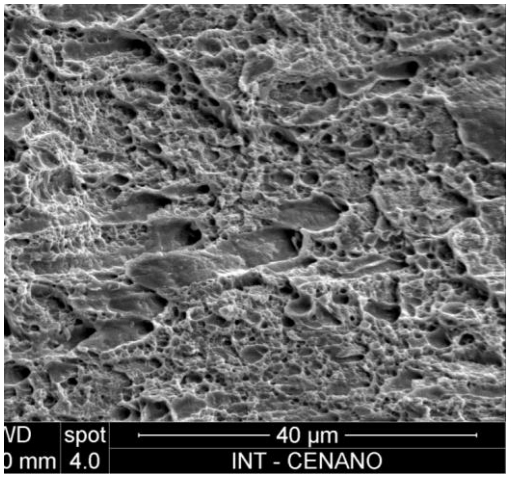
A Figura V.10 e a Figura V.11 apresentam fraturas típicas que ocorrem no meio de teste A (ao ar) e no meio de teste B (com baixa concentração de H_2S), respectivamente, com foco na seção transversal de fratura. A análise macroscópica das amostras revela a ocorrência de deformação plástica significativa (Figura V.10a e Figura V.11a) manifestada também por redução de área.



(a)



(b)



(c)

Figura V.10 – Fractografia dos ensaios após o teste no meio A obtidas no laboratório do INT. (a) Aspecto macroscópico; (b) Fractografia da região central (fratura dúctil); (c) Fractografia da região de borda (fratura dúctil).

O exame da superfície de fratura com ampliação revela a ocorrência de dimples (Figura V.10b e Figura V.10c) típicos de uma fratura dúctil para o meio de teste A. Para o teste no meio B, o exame da superfície da fratura mostra uma morfologia diferente com ocorrências discretas de dimples intercalados com áreas de fratura do modo quase-clivagem (Figura V.11b, Figura V.11c e Figura V.11d) confirmando a influência do H_2S no micro mecanismo de fratura predominante.

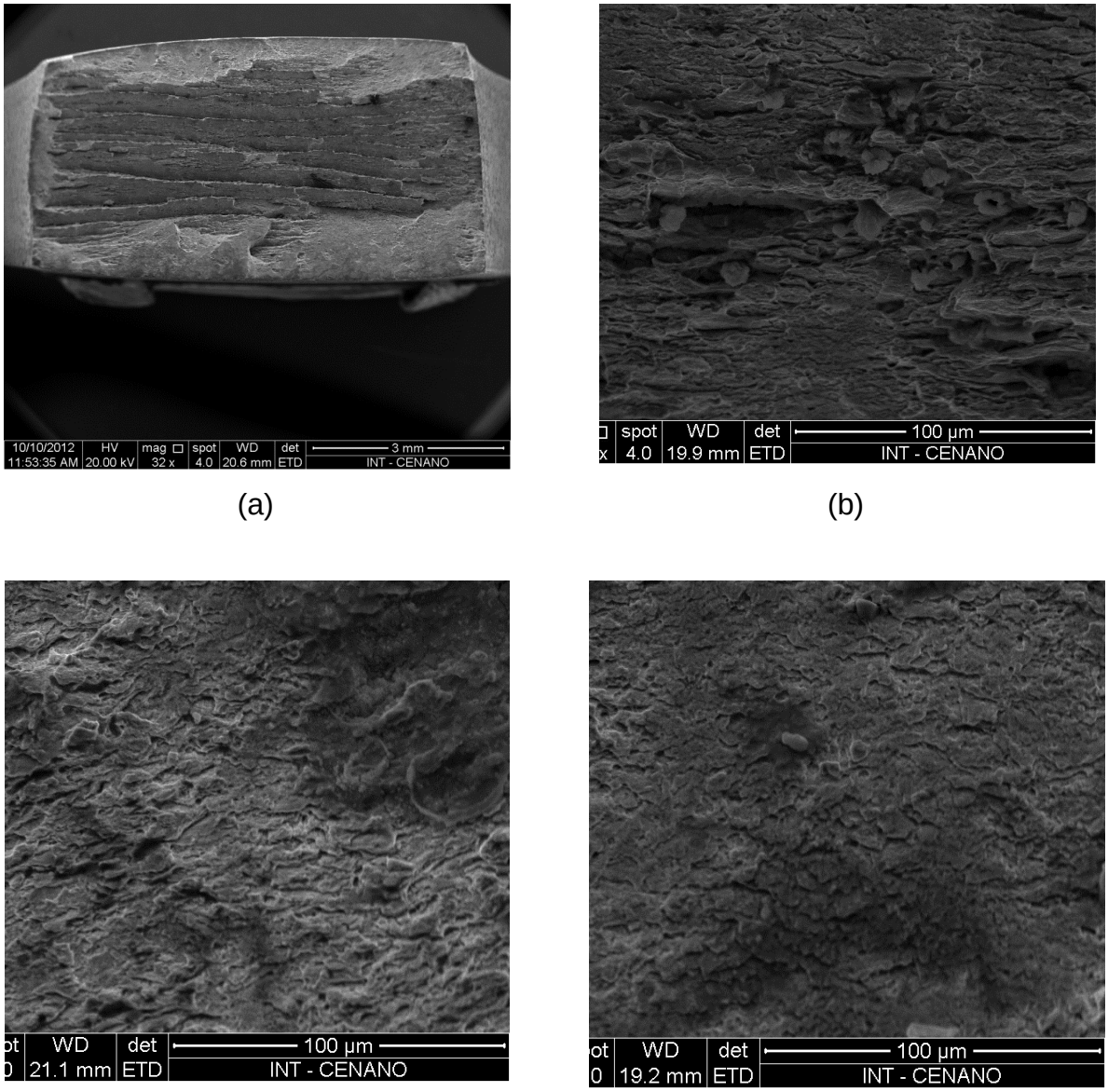
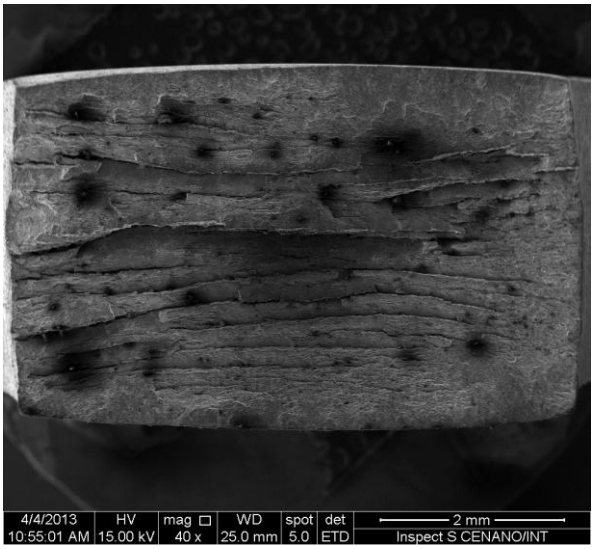
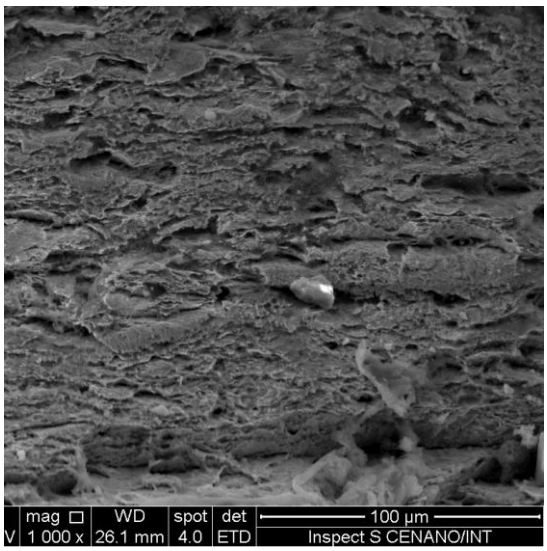


Figura V.11– Fractografia dos ensaios após o teste no meio B (baixa concentração de H_2S) obtidas no laboratório do INT. (a) Aspecto macroscópico; (b) Fractografia da região central; (c) e (d) Fractografia da região de borda.

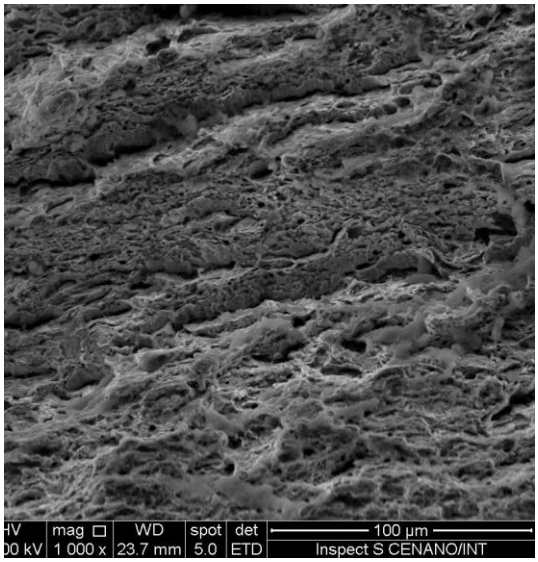
A Figura V.12 apresenta a superfície de fratura do meio de teste C (com elevada concentração de H_2S) com foco na seção transversal de fratura. Pode-se observar que neste meio a redução da área (Figura V.12a) é menor do que nas condições anteriores o que pode se correlacionar com o menor alongamento obtido para estas amostras. A superfície de fratura apresenta aspectos de ruptura por dimples e por mecanismos de quasi-clivagem (Figura V.12b, Figura V.12c e Figura V.12d).



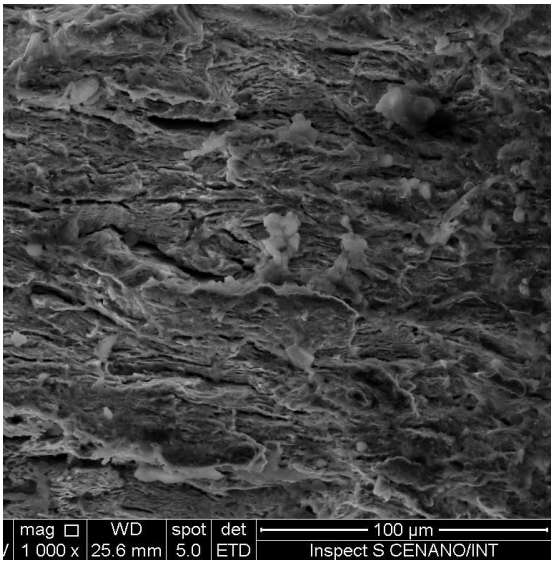
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura V.12 – Fractografia dos ensaios após o teste no meio A obtidas no laboratório do INT. (a) Aspecto macroscópico; (b) Fractografia da região central; (c) Fractografia da região de borda.

Os parâmetros de comparação obtidos de acordo com a norma ASTM G129 [12] e apresentados na seção V.1 indicaram a ocorrência de fragilização por hidrogênio do aço estudado. A análise fractográfica confirmou a ocorrência deste mecanismo uma vez que o aumento da concentração de H_2S no ambiente ensaiado ocasionou fraturas com caraterísticas frágeis conforme exemplicado na Figura V.12.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que o ensaio de BTD é uma técnica eficaz para caracterizar a utilização de armaduras de tração de dutos flexíveis para serviço ácido (com a presença de contaminantes como o H_2S), principamente devido ao menor tempo previsto para a execução deste ensaio quando comparado com a utilização de técnicas convencionais. Porém, uma vez que ensaios de CST de flexão de quatro pontos com exposição ao ambiente corrosivo por até 720 horas é requerido para fins de qualificação de materiais, surgiu a idéia de propor um critério de limites de utilização. Este critério relaciona as falhas ocorridas em ensaios de BTD (eixo vertical primário apresentado na Figura V.13) com as falhas ocorridas em ensaios de flexão de quatro pontos (eixo vertical secundário apresentado na Figura V.13).

A fim de exemplificar a utilização deste critério, a GE Oil & Gas do Brasil forneceu dados de ensaios de flexão de quatro pontos de sua base de dados para que uma comparação com resultados dos ensaios de BTD fosse realizada. A Figura V.13 apresenta a correlação que pode ser realizada entre os dois ensaios citados.

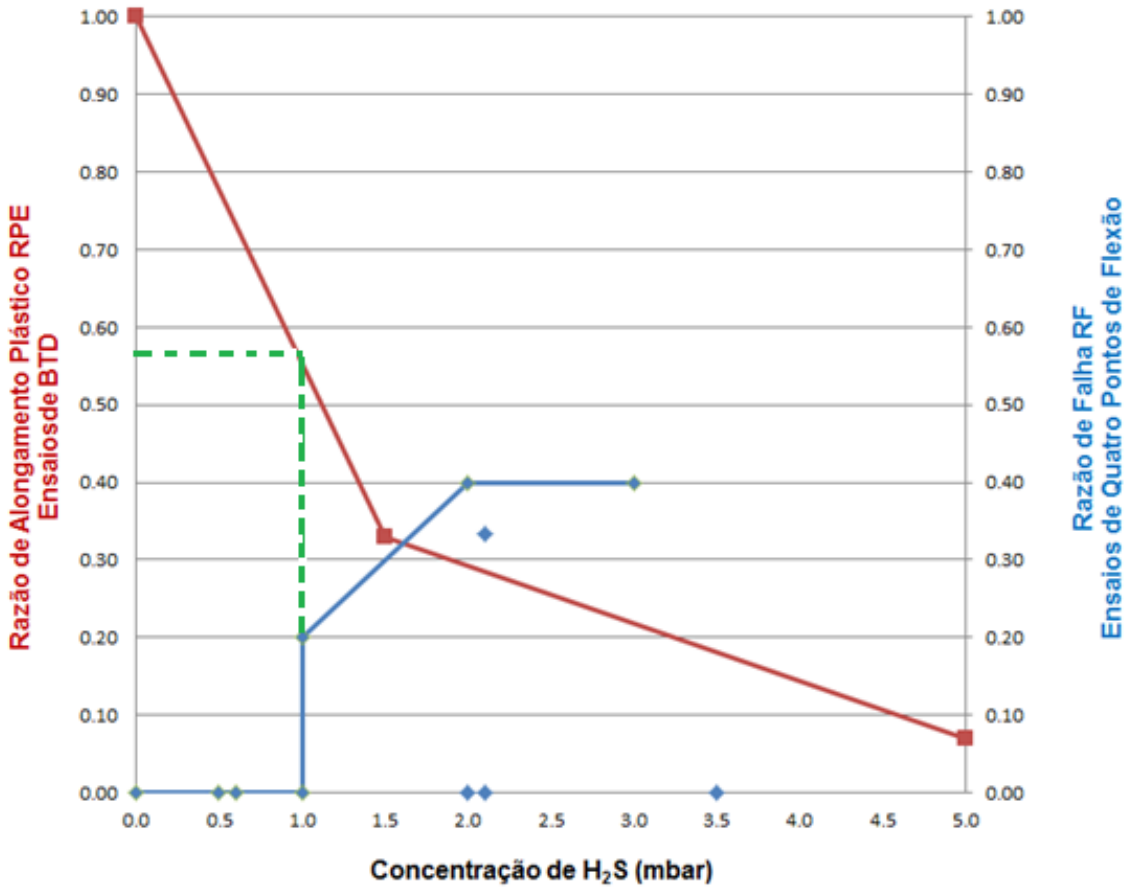


Figura V.13– Correlação Entre Ensaios de BTD e de Flexão de Quatro Pontos.

Analisando a Figura V.13, tem-se que para valores de RF iguais a zero, o ambiente de ensaio esta livre de falhas. No instante em que RF passa a ser maior que zero, pode-se adotar o nível de H_2S imediatamente anterior como referente a uma região segura contra falhas e estabelecer o valor de RPE associado ao RF (linha tracejada verde). O principal objetivo de utilizar este gráfico consiste em estabelecer uma metodologia para auxiliar o desenvolvimento de novos graus de materiais. Neste caso, a conclusão foi que para ensaios de BTD cujo o resultado de RPE for maior que 0,57, o material submetido a presença de H_2S permaneceria íntegro.

Capítulo VI – Conclusões

A análise macroscópica das superfícies de fratura indicam que as amostras possuem aspectos de baixa ductilidade com regiões planas características de possíveis trincas, entretanto sem indícios macroscópicos de corrosão sob tensão. A análise microscópica das superfícies de fratura das amostras testadas com concentração elevada de H_2S apresentaram indícios de corrosão sob tensão. A análise com maiores aumentos ficou comprometida pelo ataque corrosivo causado a superfície de fratura durante o ensaio.

É possível comparar a perda de ductilidade do material por meio da razão de alongamento plástico; avaliando os resultados obtidos nos meios corrosivos contra os resultados obtidos ao ar, utilizando-se soluções aquosas contendo 120.000 ppm de cloreto (Cl- sob a forma de NaCl) e 0,4 g / L de acetato de sódio (CH_3COONa) saturado com pressões parciais de H_2S. Observou-se que as amostras testadas no meio de teste B (com baixa concentração de H_2S) sofreram perda de ductilidade, conforme indicado pela razão do alongamento plástico 33% menor quando compardo ao meio de teste A (ao ar). No entanto, com o aumento da pressão parcial de H_2S a perda de ductilidade foi mais significativa, conforme indicado pela razão do alongamento plástico de 7% quando comparada ao meio de teste A.

De acordo com os criterios da NACE TM 0198, as amostras testadas no meio de teste C (com alta concentração de H_2S) foram classificados como classe 4, com evidência de corrosão sob tensão. As amostras testadas no meio de teste B (com baixa concentração de H_2S) foram classificados como Classe 3, com perda significativa de ductilidade, sem sinais de corrosão sob tensão.

A taxa de deformação utilizada nos ensaios realizados mostrou-se adequada a realização dos mesmos, uma vez que o efeito deletério da presença de H_2S pôde ser avaliado qualitativamente através dos parâmetros de comparação indicados na ASTM G129 [12].

O ensaio de baixa taxa de deformação pode ser utilizado como ferramenta auxiliar para agilizar a determinação dos limites de utilização das armaduras de tração de duto flexíveis de forma a se determinar uma zona de transição na qual o material poderia ser testado utilizando técnicas convencionais (método de flexão de quatro pontos) para fins de qualificação segundo a norma ISO 13628-2 [30].

Sugestões para Trabalhos Futuros

Embora os testes realizados como parte deste programa de pesquisa tenham gerado valiosos dados experimentais, este programa de pesquisa pode ser estendido utilizando-se pressões parciais de H_2S intermediárias aos valores utilizados nos ensaios desta dissertação afim de determinar a zona de transição a partir da qual o aço estudado passa a sofrer o efeito da corrosão sob tensão com prejuizo do desempenho mecânico.

Adicionalmente, para validar a utilização dos ensaios de BTD na determinação dos limites de utilização das armaduras de tração de dutos flexíveis, faz necessário realizar testes de CST com quatro pontos de flexão sob as mesmas condições dos ensaios de BTD.

Referências Bibliográficas

[1] BELTRÃO R.L.C., SOMBRA C.L., LAGE A.C.V.M., FAGUNDES NETTO J.R. and HENRIQUES C.C.D. "Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil". Offshore Technology Conference - OTC, 19880. Houston, Texas, USA, 4-7 May 2009.

[2] PETROBRAS MAGAZINE - Edição 56, *Um Desafio Atrás do Outro*. Disponível em: <http://www.hotsitespetrobras.com.br/petrobrasmagazine/Edicoes/edicao56/pt/internas/pre-sal/>. Acesso em: 04/abril/2013

[3] SILVA, V. G. Avaliação da Susceptibilidade a Corrosão Sob Tensão do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em meios Contendo Cl^-, CO_2 e H_2S. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. Niterói. RJ. 2012

[4] SANTOS, Fábio Pinheiro dos. Avaliação dos efeitos da pressão parcial de CO_2 no processo de corrosão -fadiga em armaduras e tração de dutos flexíveis. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnologia – Celso Suckow da Fonseca CEFET-RJ. Rio de Janeiro. RJ. 2011.

[5] Imagem disponível em: <http://tallisson2011.blogspot.com/2011/05/pre-sal.html>. Acesso em: 10/outubro/2012.

[6] API RP 17B, 1998, Recommended Practice for Flexible Pipe, 2 ed, Washington, American Petroleum Institute.

[7] SANTOS, F. P, LOPES, D. G. Projeto de um dispositivo para ensaio de fadiga de armaduras de tração de dutos flexíveis em ambiente corrosivo. Projeto de Conclusão de Curso de Graduação. Centro Federal de Educação Tecnologia – Celso Suckow da Fonseca CEFET-RJ. Rio de Janeiro. RJ. 2008.

[8] SILVA A.P. Análise da Influência da Temperatura na Rigidez à Flexão de Linhas Flexíveis. Projeto de Conclusão de Curso de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

[9] BACTARTE F., SECHER P., FELIX-HENRY A. "*Qualification Testing of Flexible Pipes for 3000m Water Depth*", OTC 21490, Offshore Technology Conference 2009, Houston.

[10] S.LAST, S. GROVES, J. RIGAUD, C. TRAVEL-CONDAT, J. WEDEL-HEINEN, R. CLEMENTS, S. BUCHNER: "Comparison of models to predict the annulus conditions of flexible pipe", OTC 14065, Offshore Technology Conference 2002, Houston

[11] PIRES, F., CLEVELARIO, J., SHELDRAKE, T., FALCÃO, G., SOUZA, I., TAN, Z., LU, J., "*9.13 Inch Gas Export Flexible Pipe Prototype Development for Ultra Deepwater Projects in the Brazilian Pre-Salt Area*", OMAE2010-20380, International Conference on Ocean, Offshore and Artic Engineering - OMAE, 2010, China.

[12] American Society for Testing and Materials, ASTM G129-00 - Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken. 1995.

[13] CRAMER S.D., COVINO B.S., Evaluating Stress-Corrosion Cracking In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 575-616.

[14] CRAMER S.D., COVINO B.S., Stress Corrosion Cracking. In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 346-366.

[15] BALLESTEROS, A.F. Avaliação da Resistência de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API X-80 a Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos e Susceptibilidade a Fragilização por Hidrogênio. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC Rio. Rio de Janeiro. 2009.

[16] FERREIRA, G.L.M. Estudo da Susceptibilidade a Corrosão Sob Tensão e a Corrosão - Fadiga do Aço API X65 Aspergido Termicamente Utilizado em Componentes Offshore. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2003.

[17] OLIVEIRA S. P.; MIRANDA P. E. V. Concentração Crítica de Hidrogênio para a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços. Rio de Janeiro: Coppe/UFRJ - PEMM - Laboratório de Hidrogênio. Disponível em: http: ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/EM738/FragilHidrogenio.pdf Acessado em: 11 de junho de 2010.

[18] MURI, P. Uma Breve Descrição dos Aços Martensíticos e Supermartensíticos Utilizados na Indústria do Petróleo. Projeto de Conclusão de Curso de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. RJ. 2009.

[19] REIS. A. Fragilização de Aços pelo Hidrogênio Liberado na Proteção Catódica de Equipamentos Submarinos. Projeto de Conclusão de Curso de Graduação. Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora. Macaé. Rio de Janeiro. RJ. 2009.

[20] PIMENTA, G. de S. Corrosão – Uma Abordagem Geral. Disponível em: http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm. Acessado em 2 de setembro de 2013.

[21] POLOPONSKY, I. B. Aspectos Metalúrgicos e de Resistência à Corrosão de Juntas Soldadas com Processo de Soldagem de Topo por Resistência. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

[22] S.D. CRAMER, B.S. COVINO, Jr., Evaluating Hydrogen Embrittlement. In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 617-624.

[23] DIX, E.H. Jr., Aluminum-Zinc-Magnesium Alloys, Their Development and Commercial Production, Trans. ASM, Vol 42, 1950, p 1057–1127

[24] American Society for Testing and Materials, ASTM E 8 – 03- Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken. 2003.

[25] NACE TM0198 / 04 - Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service

[26] ASM, 2000, (American Society for Metals), Metals Handbook, Vol.13 “Corrosion”.

[27] PARKINS, R. N. Stress corrosion cracking of slow strength. In: Symposium on Corrosion in Power Generation Equipment. Badem, 1984. P. 53-82.

[28] NACE TM0284 / 2003 Standard Test Method - Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking.

[29] VOORT G. F. V., 1987. “Visual Examination and Light Microscopy - Tensile-Test Fractures”. Fractography, Vol 12, ASM Handbook, ASM International.

[30] ISO 13628-2:2006. “Petroleum and natural gas industries -- Design and operation of subsea production systems -- Part 2: Unbonded flexible pipe systems for subsea and marine applications”

Anexo I - Procedimento de Ensaios de BTD

Para assegurar a eficácia de um ensaio de BTD, alguns procedimentos específicos devem ser adotados durante a realização do mesmo. Alguns itens que devem ser monitorados são listados abaixo [**Erro! Indicador não definido.**]:

- *Medição das dimensões das amostras de teste* - Em todas as amostras, é necessário medir o comprimento das mesmas na seção útil do corpo de prova e na seção transversal. Em amostras que possuem entalhes, medir as dimensões do raio da ponta do entalhe, o diâmetro do entalhe e o diâmetro do ressalto. Em amostras pré-trincadas, medir espessura, largura e comprimento.

- *Seleção da taxa de deformação* - A taxa de deformação pode afetar a resistência do material a EAC (representado em termos de ductilidade da amostra, isto é, redução da área). Portanto, é necessário ter cuidado ao escolher a taxa a ser usada para avaliação de materiais. Se não existem dados disponíveis, deve-se escolher um intervalo de velocidades de alongamento de 10^{-4} a 10^{-7} in / s (2,54 x 10^{-3} e 2,54 x 10^{-6} mm / s) para testes de triagem para que os efeitos da taxa de alongamento em EAC possam ser determinados.

- *Difusão do hidrogênio através do material* – para assegurar a eficácia do ensaio BTD, antes de dar início ao mesmo, devem-se expor as amostras a um potencial catódico oriundo da solução de teste por 96 horas. Esse procedimento tem o objetivo de carregar a amostra com H_2 e, dessa forma, garantir que as amostras estarão sujeitas a fragilização devido a presença de hidrogênio e, consequentemente, a corrosão sob tensão.

- *Obtenção dos dados de teste* - Após a primeira aplicação da carga na amostra de teste, é necessário monitorar a carga e o deslocamento da mesma. O método de monitoramento deve ser tal que seja capaz de fornecer registro contínuo de carga e deslocamento durante a duração total do teste. Para os casos onde é exigido precisão nas medições de alongamento da amostra, um extensômetro ligado diretamente à seção útil do corpo de prova pode ser necessário.

- *Potencial Corrosivo* - Monitorar o potencial corrosivo da amostra pode fornecer informações úteis na interpretação dos resultados dos testes de BTD. Isto é particularmente verdade nos casos em que os resultados dos testes de BTD estão sendo comparados com experiência em serviço onde dados reais tenham sido obtidos.

Também é aconselhável controlar o potencial de corrosão nas amostras de testes de BTD, em alguns casos, para reproduzir de forma mais exata as condições de serviço.

Anexo II - Artigo Publicado no 22º Congresso Internacional de Engenharia Mecânica - COBEM 2013

22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013)
November 3-7, 2013, Ribeirão Preto, SP, Brazil
Copyright © 2013 by ABCM

SUSCEPTIBILITY STUDY OF STRESS CORROSION CRACKING IN FLEXIBLE PIPE TENSILE ARMORS

Paloma Pereira da Silva Coelho
Fabio de Souza Pires
GE Oil & Gas do Brasil - Rua Paulo Emidio Barbosa, 485, Quadra 6.1 (parte) - Parque Tecnológico da UFRJ, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, Cep: 21941-615 - Rio de Janeiro, RJ – Brazil
paloma.coelho@ge.com
fabio.pires@ge.com

Paulo Pedro Kenedi
Luís Felipe Guimarães de Souza
PPEMM - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais - CEFET/RJ - Av. Maracanã, 229 - Maracanã - RJ - CEP 20271-110 - Brazil
pkenedi@cefet-rj.br
lfelipe@cefet-rj.br

Abstract. *In Brazil, the main pipeline systems used in the processes of production, exploration and transportation in oil and gas offshore units are flexible pipes. During transportation of the fluid produced in the flexible pipes, corrosive gases such as H_2S and CO_2 permeate through the polymeric barrier layer, creating an aggressive environment in the annular space. At this location are found carbon steel structures known as flexible pipe tensile armours. The tensile armours can suffer a process of embrittlement due to the presence of free hydrogen in the annular space as a result of corrosion processes linked to the permeated gas. The presence of H_2S in the pre-salt fields coupled with the residual stresses from the manufacturing process and service, can lead to the occurrence of the phenomenon of stress corrosion cracking, which could cause the tensile armours failure. This paper aims to evaluate the flexible pipe tensile armours susceptibility to stress corrosion cracking using a slow strain-rate tests technique.*

Keywords: *stress corrosion cracking; flexible pipe; slow strain rate test*

1. INTRODUCTION

Flexible pipes systems are a fundamental part of the development of an oilfield and influence the design and specification of other system components. The pipe system to be used in a specific project is a strategic part of the business and is directly related to the subsea layout arrangement and are also related to the floating production unit used (Semi-Submersible Platforms, Floating, Production, Storage and Offloading Vessels (FPSO), etc.). The internal structure and dimensions of the flexible pipe are dependent on the design variables such as the operating depth, the severity of the fluid to be transported (high levels of H_2S and CO_2), the fluid temperature, external temperature, operation pressure cycling and others.

In some cases, the fluid conveyed across the flexible pipe consists of a multi phase mixture of liquid and gases. Certain gases in the fluid composition, such as CO_2, H_2S and CH_4 permeate through the polymeric fluid barrier reaching the pipe's annulus. In contrast, in the case of a breach in the outer sheath, or leakage in the outer sealing system, the pipe's annulus becomes flooded with seawater. As a result of the combination of these factors, the pipe annulus is no longer a dry environment, and it becomes, in the presence of these gases and water, an aggressive environment with pH typically ranging from 4.0 and 5.0.

The aggressive environment of the pipe annulus is related to factors such as fluid composition, polymer used in barrier pressure, internal and external temperature, operating pressure, fluid permeability among others. These factors vary with each project, presenting a great range and complexity of service environments to study in order to understand the behaviors of the materials.

Based on the information available for a specific application, a numerical model is used to predict the most probable critical environment composition of the pipe annulus that can be achieved during the service life, resulting in partial pressures for each of the risk components. The design of a flexible pipe takes into account this calculation for the selection of the most appropriate materials. The aggressive environment can lead to premature failure of the structure with loads considerably lower than expected for the dry annulus condition.

In view of the above, the objective of this study was to evaluate corrosion susceptibility of tensile armor wires in flexible pipes, simulating the effect of partial pressure of H_2S in the annular space, generating valuable test data to support flexible pipe design for such harsh environments. The methodology consisted of using a slow strain-rate tests technique according to (ASTM G129 – 00, 2006).

2. METHODOLOGY

2.1 Slow Strain Rate Technique (SSRT)

In order to establish the risk of stress corrosion in a given application, it is necessary to carry out simulation testing under representative service exposure conditions. The aim of stress corrosion testing is usually to provide information more quickly than can be obtained from service experience. The slow strain rate technique is one of the methods of loading test pieces to investigate the resistance of metallic materials to environmentally assisted cracking. (ISO 7539-1, 1995)

The slow strain rate test involves the application of very slow strain rates (typically $<10^{-4}$ s^{-1}), which are achieved by a constant extension rate on the specimen while monitoring load and extension of the specimen. The test always produces fracture of the test specimen. The results from tests conducted in the test environment are compared to corresponding test results for the same material in a control environment.

The ratios from test environment and control environment shall be utilized in evaluating the test results data for a particular extension rate as following (ASTM G129 – 00, 2006):

- Time-to-Failure Ratio (TTFR);
- Plastic Elongation Ratio (PER);
- Reduction in Area Ratio (RAR);
- Notch Tensile Strength Ratio (NTSR);
- Plane Strain Threshold Stress Intensity Factor Ratio;
- Threshold Stress Intensity Factor Ratio.

The equipment required for slow strain testing is a device which permits a selection of strain rates whilst being powerful enough to cope with the loads generated. The apparatus must allow a selection of crosshead speeds in the range 10^{-3} to 10^{-7} in/s and it should be conducted of constant extension rate in the range from 10^{-4} to $10^{-7}s^{-1}$. In accordance with (ISO 7539-1, 1995), this speed range produces a strain rate that is slow enough to allow corrosive processes to occur and fast enough to produce failure of the specimen in a reasonable period of time for materials evaluation. It should also be noted that strain rate can affect the resistance of the material (ductility, that is, reduction in area) as show in Fig. 1 from (ASTM G129 – 00, 2006).

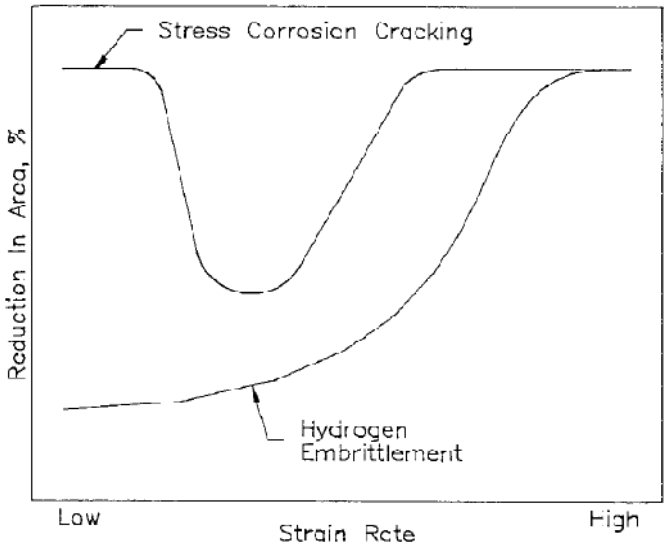


Figure 1– Schematic Strain Rate Range (ASTM G129 – 00, 2006).

For evaluating the effect of sulfide stress corrosion cracking using slow strain rate testing in aqueous media, it should be understood that H_2S dissolves to form acidic solutions, and remains as stable species in low pH (pH < 6) conditions. In operating conditions where a metallic material susceptible to the stress corrosion cracking is in an aqueous media in the presence of H_2S, a corrosion reaction occurs; on the metal surface cathodic reduction produces hydrogen some of which is adsorbed, and can diffuse as elemental atoms through the metal (Cramer, 2003).

A number of theories may explain the phenomenon of hydrogen embrittlement. These include the exertion of an internal gas pressure at inclusions, grain boundaries, surfaces of cracks, dislocations, or internal voids (Kerlins, 1987). In order to evaluate the influence of partial pressures of H_2S on tensile armors' resistance, operating in aqueous environments containing high concentrations of chlorides, a procedure was established for slow strain rate testing.

2.2 Apparatus

The tests were performed at the Testing Laboratory of H_2S, CO_2 and Corrosivity (LAH_2S) at Brazilian National Institute of Technology (INT). The effect of corrosion against mechanical stress was evaluated by stress corrosion tests based on procedures described in ASTM G129 – 00, 2006 and NACE TM0198, 2011 standards.

A testing programme was established to evaluate the material behavior in different test environments. The material sample studied was a carbon steel tensile armor wire. The wires consisted of a carbon steel with 0.65%C produced by hot rolling with the finishing temperature being below the recristalization temperature. The tests were conducted in the air and in aqueous media containing 120,000 ppm of chloride in the form of NaCl, 0.4 g/L of sodium acetate and two H_2S partial pressures levels: media X with lower H_2S concentration and media Y with high H_2S concentration (3.3 times X media concentration).

The tests were run using a universal mechanical testing system with 100 kN load capacity, shown in Fig. 2, utilizing a slow cross-head velocity of around 10^{-4} mm/s. This velocity is in the range recommended by (ASTM G129 – 00, 2006), and according to (Parkins, 1984) is sufficient for typical corrosion cracking occurs in a reasonable period of time considering mechanical stress and corrosive environment interaction.

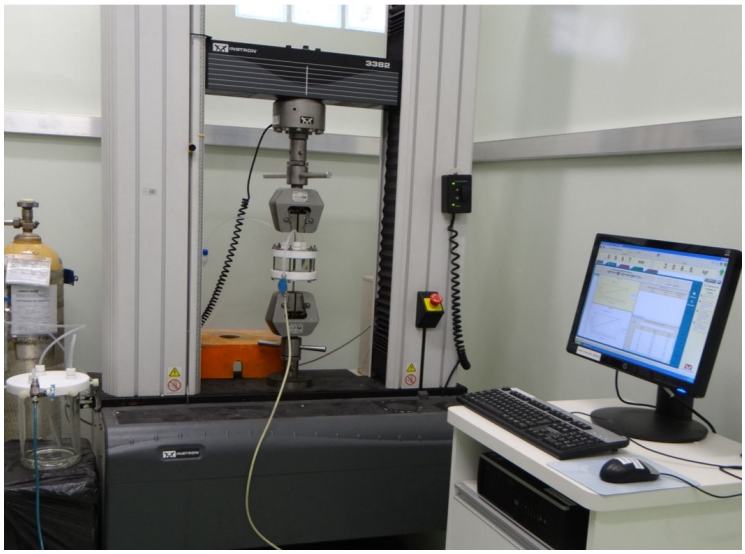


Figure 2 – Mechanical testing system and apparatus used.

2.3 Test Environment

The test programme will evaluate the material's resistance behavior under different test environments to assess the influence of H_2S partial pressure on the tensile armors of flexible pipes. Table 1 presents the test details. For each test media condition three specimens were evaluated.

Table 1 - Tests Parameters.

Test Media		pH	Slow Strain Rate [s^{-1}]	P_T [bar(a)]	Level of H_2S Partial Pressure		Test Temperature [ºC]
A	Air	N/A	2.54×10^{-4}	1	N/A		23 ± 2
B	120000 ppm Chloride + 0,4g/L Sodium Acetate	3.96	2.54×10^{-4}	1	Low	X	23 ± 2
		3.96	2.54×10^{-4}	1			
		3.96	2.54×10^{-4}	1			
C	120000 ppm Chloride + 0,4g/L Sodium Acetate	3.98	2.54×10^{-4}	1	High	Y = 3.3 X	23 ± 2
		3.96	2.54×10^{-4}	1			
		3.96	2.54×10^{-4}	1			

2.4 Teste Sample Evaluation

At the end of the tests, the samples were removed from the test machine, washed in distilled water, dehydrated with acetone and dried with hot air. After this step, the fracture surfaces of the specimen were observed. Stress corrosion susceptibility was evaluated using Stress x Strain and Stress x Strain Correct curves. In order to confirm the results of the tests and determine the type of fracture occurred, the test samples were analyzed in the fractured zone by Scanning Electron Microscope (SEM).

3. RESULTS

The Load vs Displacement curves were obtained and due to the inability to measure the real strain of the material in test solution, it was considered the displacement of the test machine cross head as the indirect measure of strain. The strain considered was $\Delta L / L_0$, where ΔL is the measured displacement of the cross head and L_0 is the effective length of gage section of the specimen.

In the course of tests it was observed that due to the severity of the test media, the material suffered little, and in some cases, no plastic deformation. In order to better quantify the plastic regime of the material and be able to compare more quality measures, a test was conducted in air to measure the true strain through the use of a clip-gauge, in order to calibrate the results obtained and, in this way, remove the effects of deformation from the set machine - grips. It is considered that the stiffness of the machine and the grips remained constant in all tests.

The ratios between the test environment and test control environment were established according to (ASTM G129 – 00, 2006) and were used to carry out a qualitative/comparative assessment of the behavior of the material related to stress corrosion cracking.

Stress vs Strain Curves and the Stress vs Strain corrected curves were obtained. In addition, as shown in Table 2, the ratios of Time-to-Failure (TTFR), Total Elongation (TER), Plastic Elongation (PER); Tensile Strength (TSR) and Maximum Tensile Stress (MTSR) were determined. The ratios of media B and C mentioned in Table 2 refer to the values obtained from the environment test condition versus the corresponding value determined in the control environment condition (media A).

To exemplify, the Eq. (1) was used in the calculation of the ratios as set out in the (ASTM G129 – 00, 2006) standard.

$$PER = \frac{E_e - E_c}{E_e} \cdot 100 \tag{1}$$

Where, in this case, *PER* corresponds to elongation in the plastic region.

Table 2 – Slow Strain Rate Test Ratio Results

Variable	Media A Ratio	Media B Ratio	Media C Ratio
Time-to-Failure Ratio (TTFR)	1.00	0.59	0.55
Total Elongation Ratio (TER)	1.00	0.69	0.59
Plastic Elongation Ratio (PER)	1.00	0.33	0.07
Tensile Strength Ratio (TSR)	1.00	0.94	0.93
Maximum Tensile Stress Ratio (MTSR)	1.00	0.97	0.97

The evaluation of slow strain rate test results is based on the decrease in the value of the ratios from unity. As show on Tab. 2, as expected, the media C with high concentration of H_2S generally presents the lower values of ratios indicating an increasing susceptibility to environmentally assisted cracking. The increasing susceptibility is most evident in the Plastic Elongation Ratio (PER).

Figures 3 and 4 show the average curves of the total and plastic elongation results obtained in the tests conducted in the air and in the corrosion media.

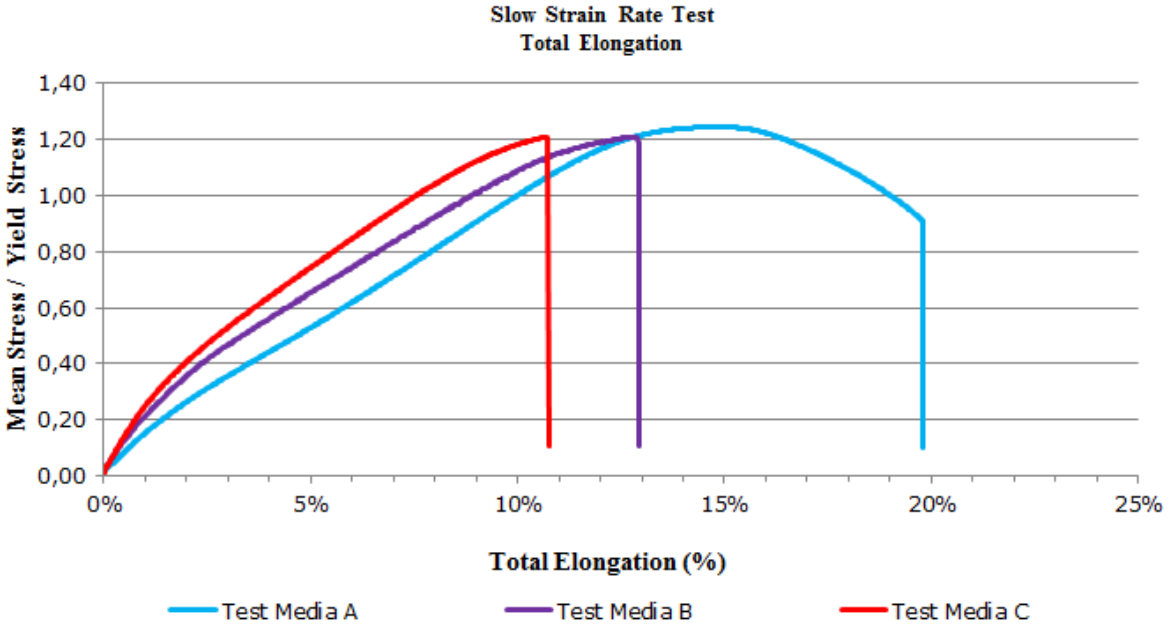


Figure 3 – Normalized Stress vs Total Elongation (%) of flexible pipe tensile armors.

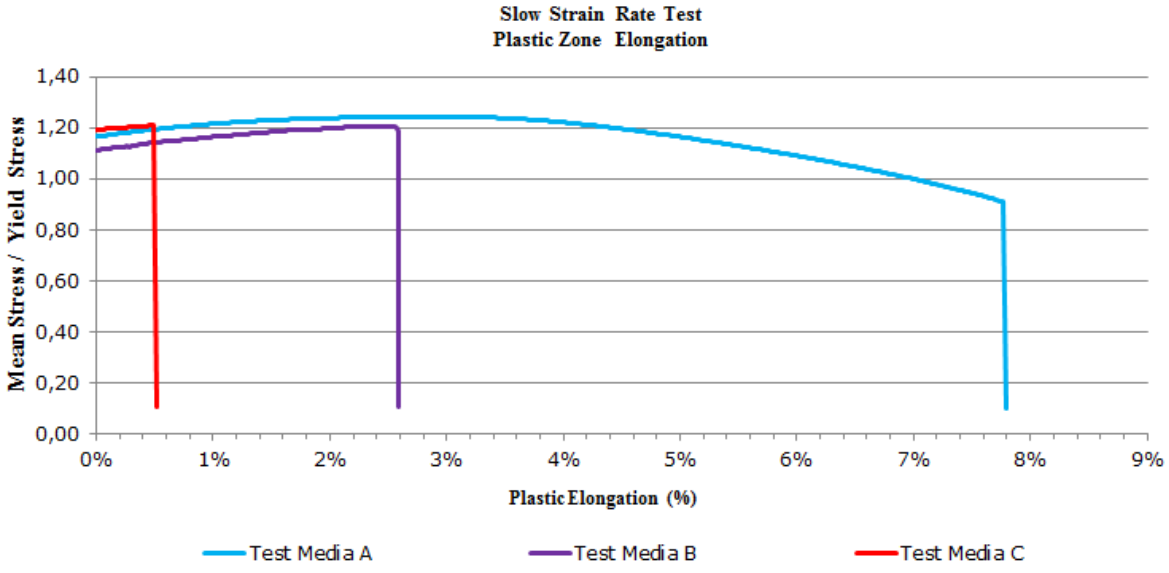


Figure 4 – Normalized Stress vs Plastic Elongation (%) of flexible pipe tensile armors

Note that the test media A (in air), used as reference, presented a superior performance when compared with the tests in media B and C. As can be seen in Table 1, the high concentration of H_2S in media C compared to that in media B had a deleterious effect.

Figures 5 and 6 show a comparative approach between results of the total elongation and plastic elongation obtained in the tests. The corrosion media values are presented as a proportion of those from test media A.

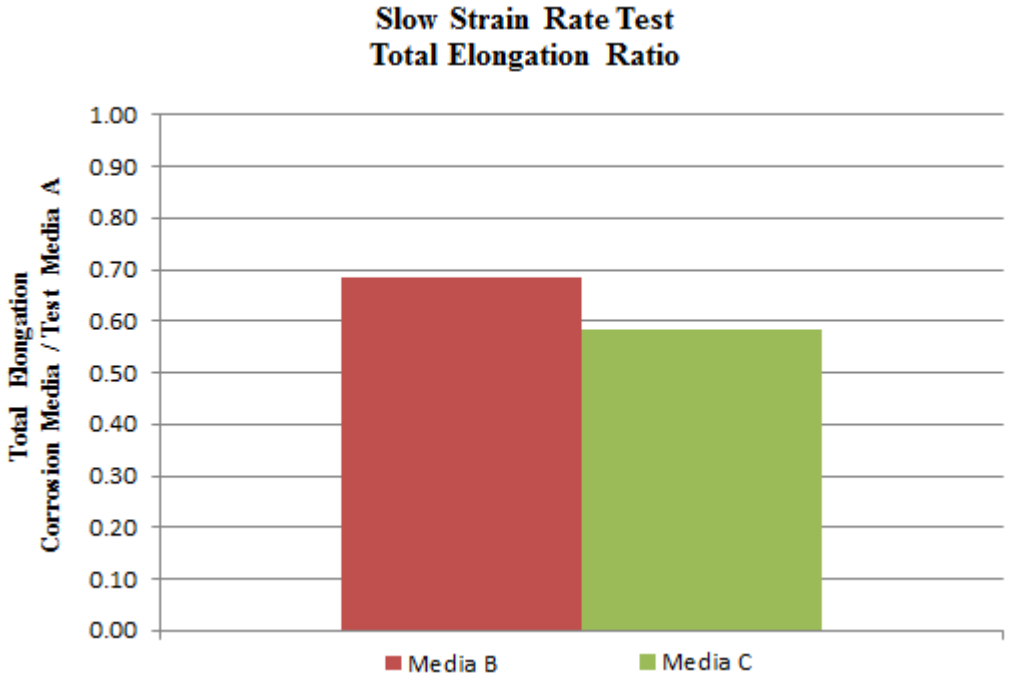


Figure 5 – Total Elongation Ratio Comparison**.**

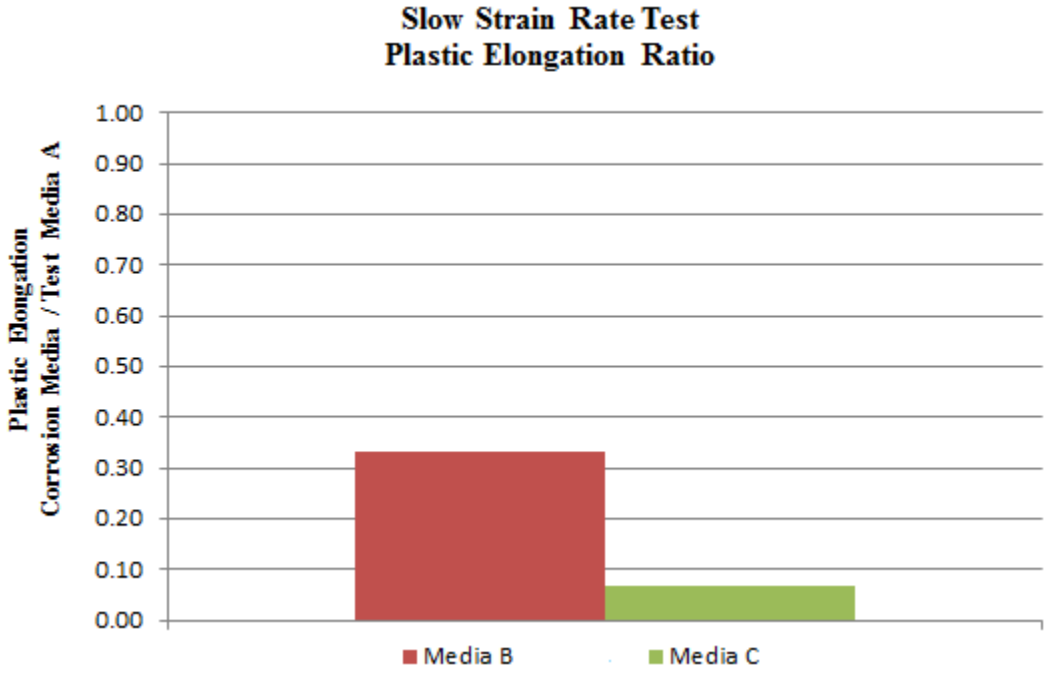


Figure 6 – Plastic Elongation Ratio Comparison.

Note, principally, in Figure 6 the huge effect of H_2S concentration in material performance, which confirms its already known deleterious effect.

Figures 7 and 8 present typical fractures occurring in Test Media A (Air) and in Test Media B (low concentration of H_2S) respectively, focusing on the zone of transverse fracture. The macroscopic analysis of samples reveals the occurrence of significant plastic deformation (Figs. 7.a and 8.a) manifest also by area reduction. The examination of the fracture surface at higher magnification reveals the occurrence of dimples (Figs. 7.b and 7.c) typical of a ductile fracture. For the test media B the examination of the fracture surface shows a different morphology with discrete occurrences of dimples prevailing areas of quasi-cleavage mode of fracture (Figs. 8.b, 8.c and 8.d).

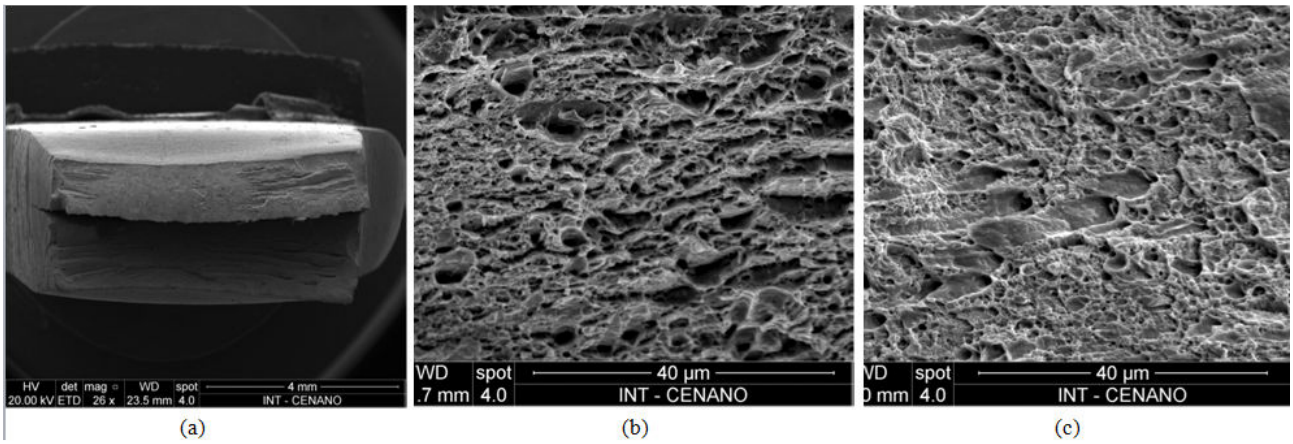


Figure 7 – Fractography of the specimens after testing in media A. (a) Macroscopic appearance, (b) Fractography from central region (ductile fracture), (c) Fractography from edge region (ductile fracture).

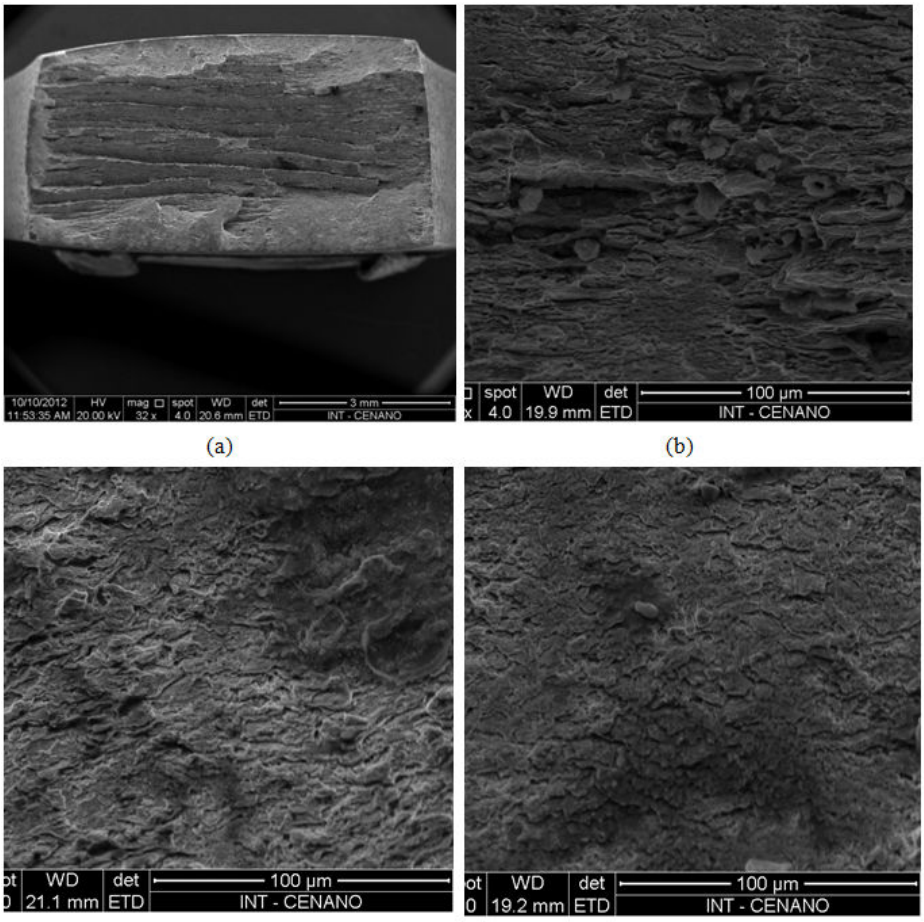


Figure 8 – Fractography of the specimens after testing in media B (low concentration of H_2S). (a) Macroscopic appearance, (b) Fractography from central region, (c) and (d) Fractography from edge region.

Figure 9 presents the fracture surface from Test Media C (high concentration of H_2S) again looking at the zone of transversal fracture. It can be observed that in this media the reduction of area (Figure 9a) is lower than in the former conditions, which correlates with the lower elongation of the sample. The surface fracture presents aspects of rupture by dimples and quasi-cleavage mechanisms (Figs. 9.b, 9.c and 9.d).

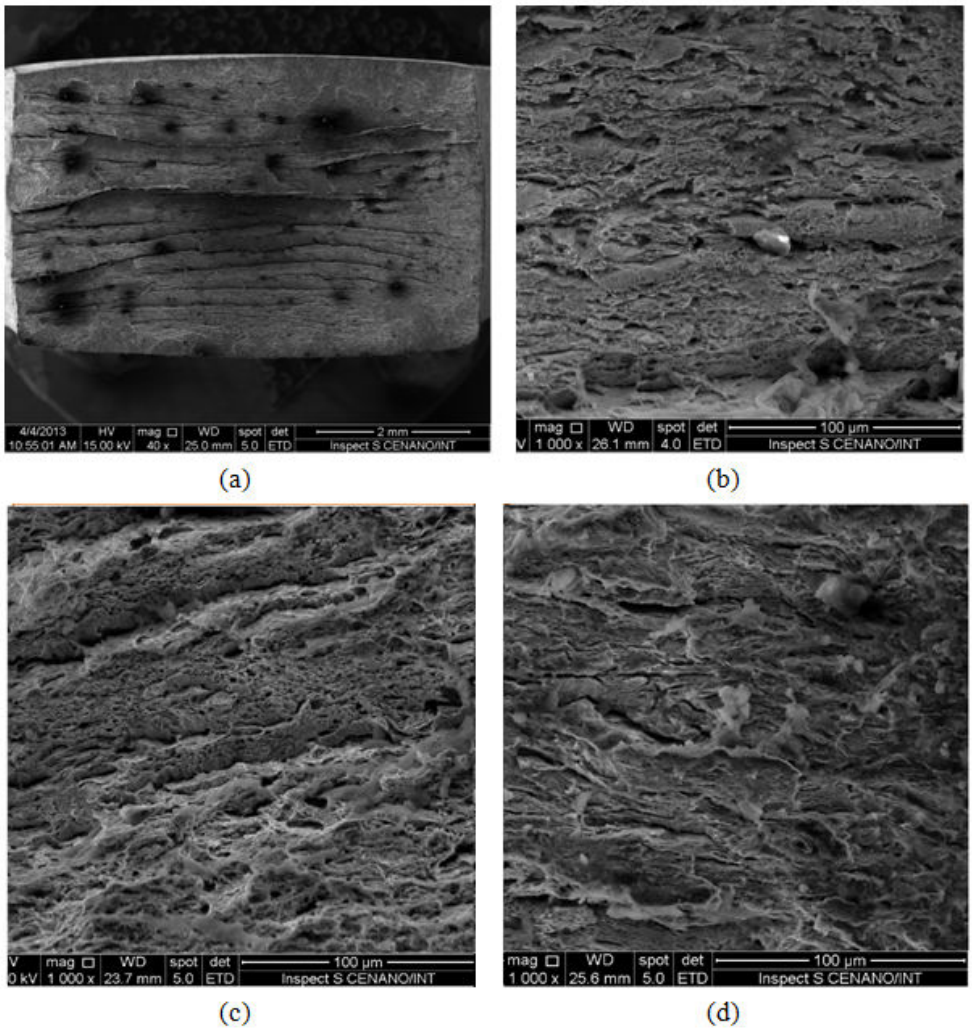


Figure 9 – Fractography of the specimens after testing in media C (high concentration of H_2S). (a) Macroscopic appearance, (b) Fractography from central region, (c) and (d) Fractography from edge region.

For all samples the macroscopic observation shows a delamination aspect of the surface fracture. This behavior can be attributed to the manufacturing process of the wires which are submitted to a severe plastic deformation under the critical temperature. The unidirectional high plastic deformation leads to a preferential orientation of the ferrite grains resulting in a layered microstructure which can deflects cracks propagating through the material (from Voort, 1987).

4. CONCLUSIONS

The macroscopic analysis of fracture surfaces indicated that all samples had aspects of low ductility with flat regions possible featuring cracking, however there was no macroscopic evidence of stress corrosion cracking. The microscopic analysis of the fracture surfaces of samples tested in a high concentration of H_2S did show signs of stress corrosion cracking, featuring secondary fracture surface cracking. Some evidence was compromised by corrosive attack of the fracture surface which occurred during the tests.

It is possible to compare the loss of ductility of the material through the plastic elongation ratio; evaluating corrosive media results against the air results, using aqueous solutions containing 120,000 ppm of chloride (Cl^- in the form of NaCl) and 0.4 g/L of sodium acetate (CH3COONA) saturated with partial pressures of H_2S. It was observed that the samples tested in a low concentration of H_2S retained only 33% of the plastic elongation ratio of that in test media A; (air) however with an increase of H_2S partial pressure the loss of plastic elongation ratio was augmented, falling to only 7% of that in test media A.

The tests carried out under plastic deformation with increasing strain rates induce a destabilization of the surface in contact with the corrosive medium and facilitates hydrogen adsorption by the material. In accordance with NACE TM 0198, 2011 criteria, the samples tested in high H_2S were classified as Class 4, with evidence of stress corrosion. The samples tested in low H_2S were classified as Class 3, with significant loss of ductility without signs of stress corrosion cracking.

5. FURTHER ACTIONS

Expand the test scope to include different H_2S partial pressures in order to identify a threshold pressure where the stress corrosion cracking starts to occur in order to determine a utilization limit for the examined material. Expand the test scope including tests at different pH levels such as 3.5 and 4.5

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank GE Oil & Gas do Brasil Technology Management and Brazilian National Institute of Technology (INT) which has been responsible for executing the experiments.

7. REFERENCES

ASTM G129, 2006. "Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking." Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken.

Cramer S.D., B.S. Covino, Jr., 2003. "Stress Corrosion Cracking". Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International.

ISO 7539-1, 1995. "Corrosion of metals and alloys - Stress corrosion testing." British Standards Institution.

Kerlins V., 1987. "Modes of Fracture". Fractography, Vol 12, ASM Handbook, ASM International

NACE TM0198, 2011. "Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service".

Parkins, R. N., 1984. "Stress corrosion cracking of low strength". In: Symposium on Corrosion in Power Generation Equipment. Badem, 1984. P. 53-82.

Voort G. F. V., 1987. "Visual Examination and Light Microscopy - Tensile-Test Fractures". Fractography, Vol 12, ASM Handbook, ASM International.

8. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.