CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO DE AÇOS CARBONO DE ALTA RESISTÊNCIA EM AMBIENTES CONFINADOS CONTENDO CO_2

Dimas José de Resende Júnior

Dissertação apresentada 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.

Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares

Rio de Janeiro
Setembro/2021

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO DE AÇOS CARBONO DE ALTA RESISTÊNCIA EM AMBIENTES CONFINADOS CONTENDO CO_2

Dissertação apresentada 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.

Dimas José de Resende Júnior

Banca Examinadora:

Presidente, Sérgio Souto Maior Tavares, D. Sc. (CEFET/RJ) (Orientador)

Juan Manuel Pardal, D. Sc. (CEFET/RJ)

Humberto Nogueira Farneze, D. Sc. (CEFET/RJ)

Javier Alejandro Carreño Velasco, D. Sc. (INT)

Rio de Janeiro
Setembro/2021

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

R433 Resende Júnior, Dimas José de
Caracterização microestrutural e avaliação da corrosão sob tensão de aços carbono de alta resistência em ambientes confinados contendo CO2 / Dimas José de Resende Júnior — 2021.
xiii, 57f : il.(algumas color.) , enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2021.
Bibliografia : f. 52-57
Orientador: Sérgio Souto Maior Tavares

1. Corrosão. 2. Dióxido de carbono - Corrosão. 3. Dutos flexíveis. 4. Revestimento em metal. 5. Indústria petrolífera. I. Tavares, Sérgio Souto Maior (Orient.). II. Título.

CDD 620.11223

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais
Dimas José de Resende *e*
Eliane Aparecida de Melo Resende

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Dimas e Eliane, e às minhas irmãs, Ana Carolina e Sara, por toda dedicação, educação e suporte ao longo da vida.

À minha namorada Renata, pelo amor, carinho e apoio na realização do mestrado.

Ao Professor Sérgio Tavares, por ter aceitado o desafio e por toda disposição e ensinamentos ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia, em especial ao Rodrigo Landim, Camila Finamore, Adriana Barrios e Javier Velasco, pela colaboração técnica na realização dos testes experimentais, principalmente devido às dificuldades ocasionadas pela pandemia do coronavírus.

À EMBRAPII (Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação) e ao MCTI/SISNANO/INT-CENANO-CNPQ (número de processo 442604/2019–0) pelo apoio e financiamento da pesquisa.

Ao CEFET-RJ, seus professores e funcionários, pelo ensino e pela oportunidade disponibilizada.

À Petrobras, pelo apoio à pesquisa e financiamento dos testes, especialmente aos engenheiros Ilson Palmieri, Fabrício Pinheiro e José Adaílson, pelos conhecimentos técnicos compartilhados durante o trabalho, e aos gerentes Felipe Castro e Marcos Dias, que incentivaram a realização do mestrado.

RESUMO

Caracterização microestrutural e avaliação da corrosão sob tensão de aços carbono de alta resistência em ambientes confinados contendo CO_2

A indústria de óleo e gás tradicionalmente se utiliza de dutos flexíveis para transporte de petróleo bruto, gás natural e outros fluidos. Esses dutos são compostos por camadas metálicas e poliméricas sobrepostas. O espaço anular formado entre as camadas poliméricas interna e externa caracteriza um espaço confinado, devido à baixa razão entre o volume de solução e a área exposta de superfície metálica do aço. Os arames de aço presentes nesse ambiente podem estar expostos ao H_2S, CO_2, outros gases corrosivos e água, provocando o risco de Corrosão Sob Tensão (CST) e Trincamento Induzido por Hidrogênio (HIC). O material utilizado nesse estudo é um aço carbono, laminado e trabalho a frio para que fossem atingidos os altos limites de resistências necessários. Foram comparadas as microestruturas e propriedades mecânicas de duas amostras produzidas pelo mesmo fabricante. O efeito do CO_2 foi investigado através de ensaios de tração com Baixa Taxa de Deformação (BTD) e avaliações no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Em uma solução de água do mar sintética a 10 bar de fugacidade de CO_2, diferentes tempos de exposição foram testados para avaliar o efeito do filme de corrosão. A influência da corrosão por fresta provocada pelo polímero em contato com a superfície de aço também foi analisada. Os resultados mostraram que as amostras possuíam microestruturas diferentes. Nos ensaios de BTD, os corpos de prova pré-corroídos apresentaram redução significativa na ductilidade. Comportamento semelhante foi observado nos corpos de prova com revestimento polimérico, o que foi atribuído à corrosão induzida por frestas.

Palavras-chave: corrosão sob tensão, corrosão por CO_2, dutos flexíveis.

ABSTRACT

Microstructure characterization and stress corrosion cracking analysis of a high-strength carbon steel in confined environment containing dissolved CO_2

Flexible pipes used for crude oil and gas transportation are composed by overlapping layers of metallic and polymeric materials. The annulus between the inner and the outer polymeric sheaths creates a confined environment, due to the low ratio between the volume of electrolyte and the exposed steel surface. The steel wires located in that space can be exposed to H_2S, CO_2, other corrosive gases and water, which provoke the risk of stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen induced cracking (HIC). The material studied in this work is a high carbon steel, which was rolled and cold drawn to achieve the required high strength levels. The microstructures and mechanical properties of two samples produced by the same steelmaking company were characterized and compared. The effect of CO_2 was investigated by slow strain rate test (SSRT) and scanning electron microscope (SEM) measurements. Different exposure times in synthetic seawater at 10 bar of CO_2 fugacity were tested to evaluate the effect of the corrosion film. The role of crevice corrosion due to the polymer in contact with the steel surface was also analyzed. It was observed that the two samples have quite different microstructures. The SSRT results show that previously corroded specimens exhibited a significant decrease in ductility. A similar result was observed in the specimens tested with polymeric cover, which was attributed to crevice induced corrosion.

Keywords: CO_2 corrosion, stress corrosion cracking, flexible pipes.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução 1

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica 3

2.1 – Dutos flexíveis 3
2.1.1 – Camadas de um duto flexível 5
2.1.2 – O espaço anular do duto flexível 7
2.2 – Corrosão sob tensão 8
2.2.1 – Características dependentes do material 9
2.2.2 – Características do meio (sulfetos) 10
2.2.3 – Características do meio (cloretos) 12
2.2.4 – Fases de propagação da trinca 13
2.2.5 – Fragilização por hidrogênio 13
2.3 – Corrosão por CO_2 18
2.4 – Corrosão sob tensão assistida por CO_2 20
2.5 – Ensaio de tração a Baixa Taxa de Deformação (BTD) 22
2.5.1 – Equipamentos necessários para o ensaio de BTD 23
2.5.2 – Corpos de prova 24
2.5.3 – Condições do ensaio 24
2.5.4 – Resultados do ensaio 25
Capítulo 3 – Materiais e Métodos 27

3.1 – Considerações iniciais 27
3.2 – Materiais 27
3.3 – Caracterização mecânica e metalográfica 27
3.4 – Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD) 29
3.4.1 – Preparação e usinagem dos Corpos de Prova (CPs) 29
3.4.2 – Solução de Teste 30
3.4.3 – Condições dos ensaios 30
3.4.4 – Procedimento do ensaio 31
3.4.5 – Análise fractográfica dos Corpos de Prova 34
3.4.6 – Cálculo dos parâmetros de susceptibilidade 35
Capítulo 4 – Resultados e Discussão 36

4.1 – Análise química e metalográfica 36
4.2 – Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD) 42

4.3 – Análises Fractográficas dos Corpos de Prova 47
Capítulo 5 – Conclusões 50
Sugestões para trabalhos futuros 51
Capítulo 6 – Referências 52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemático de um sistema submarino. Adaptado de [7]. 3
Figura 2 – Tipos de dutos. (a) Duto flexível [8]. (b) Duto rígido [9]. 4
Figura 3 - Ilustração dos trechos *riser* e *flowline*. Adaptado de [10]. 4
Figura 4 - Estrutura típica de um duto flexível. Adaptado de [12]. 6
Figura 5 - Espaço anular de um duto flexível. Adaptado de [13]. 7
Figura 6 - Ilustração da permeação pelas camadas poliméricas. 8
Figura 7 - Curva tensão x deformação típica de corrosão sob tensão. Adaptado de [15]. 9
Figura 8 - Correlação entre a resistência à CST e a resistência a escoamento de aços microligados. Adaptado de [18]. 10
Figura 9 - Estabilidade do H_2S em função do pH. Adaptado de [21]. 11
Figura 10 - Dureza máxima admissível dependendo do pH e pH_2S. Adaptado de [22]. 11
Figura 11 - Esquemático da corrosão sob tensão por cloretos. Adaptado de [24]. 12
Figura 12 - Desenho esquemático de armadilhas para o hidrogênio em escala microscópica. Adaptado de [26]. 14
Figura 13 - Diagrama esquemático ilustrando os mecanismos híbridos de fragilização por hidrogênio. (a) AIDE associado a HELP e HEDE. (b) AIDE e HEDE em alternância. Adaptado de [25][26]. 17
Figura 14 - Superfície de fratura analisados por MEV de um aço de média resistência carregado com hidrogênio. (a) *Fish-eyes* – Brilhantes, facetado, com superfícies de clivagem cercadas de áreas com *dimples*. (b) Superfícies de clivagem ampliadas. Adaptado de [25][26]. 18
Figura 15 - Diagrama de Pourbaix CFe^{2+}=CFe^{3+}=10ppm, PH_2= PO_2=1bar. (a) 25°C. (b) 80°C. Adaptado de [28]. 19
Figura 16 - Modo de fratura resultantes da aplicação de diferentes potenciais e pHs no ensaio BTD para aços baixo carbono em soluções com carbonato à temperatura ambiente. Adaptado de [31]. 21
Figura 17 – Feições de fraturas de CST. (a) Intergranular. (b) Transgranular [31]. 21
Figura 18 - Exemplo de uma máquina de BTD. Adaptado de [39]. 24
Figura 19 - Esquemático do intervalo de taxa de deformação em que ocorre CST. Adaptado de [39]. 25
Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura [44]. 28

Figura 21 - Corpo de prova para ensaio de tração BTD, conforme [40]. 29
Figura 22 - Corpo de prova usinado 29
Figura 23 - Montagem geral do equipamento de BTD. (a) Máquina de tração. (b) célula eletroquímica. (c) sistema de aquisição de dados. 31
Figura 24 - Célula de corrosão eletroquímica. 32
Figura 25 – Excesso de material metálico introduzido na célula eletroquímica. 33
Figura 26 - Montagem dos corpos de prova envolvidos com polímero 33
Figura 27 - Análise metalográfica por microscópio óptico ao longo do plano lateral dos arames. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2. 38
Figura 28 - Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura da seção lateral do arame. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2. 38
Figura 29 – Tratamento térmico de patenteamento. Adaptado de [47]. 39
Figura 30 - Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura da seção transversal do arame. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2. 40
Figura 31 - Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura da seção transversal do arame (atacada com Nital 2%) – Borda do arame. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2. 41
Figura 32 - Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura da seção transversal do arame da Amostra 2 (sem ataque químico). (a) Sulfeto de manganês. (b) Composto de magnésio e alumínio. 42
Figura 33 - Curvas Tensão x Deformação em água do mar sintética e 40 °C nas seis condições de teste. (1): meio inerte em N_2. (2): 10 bar de CO_2 sem pré-corrosão. (3): 10 bar de CO_2 com pré-corrosão de 5 dias. (4): 10 bar de CO_2 com pré-corrosão de 30 dias. (5): 10 bar de CO_2 com o corpo de prova envolvido com polímero PTFE. (6): 10 bar de CO_2 com o corpo de prova envolvido com polímero fibra de aramida. 44
Figura 34 – Análise em MEV após 10 dias em água do mar sintética, 40 °C, 10 bar de CO_2, V/A 1 $mL \cdot cm^{-2}$: (a) Seção longitudinal. (b) Seção transversal. (c) Medição da espessura. E após 30 dias nas mesmas condições: (d) Seção longitudinal. (e) Seção transversal. (f) Medição da espessura. 45
Figura 35 – Análise em MEV da seção longitudinal após 30 dias em água do mar sintética, 40 °C, 10 bar de CO_2, V/A 1 $mL \cdot cm^{-2}$: (a) quebras no filme. (b) orifício. (c) Pontos 1 e 2 de análise química através de EDS. 45
Figura 36 – Imagens obtidas através do MEV da superfície de fratura dos corpos de

prova do ensaio de BTD na Condição 1 (nitrogênio puro): (a) Imagem macroscópica da superfície de fratura. (b) Ampliação de 2.000x no centro da imagem (a); e da Condição 4 (pré-corrosão de CO_2 por 30 dias): (c) Imagem macroscópica da superfície de fratura. (d) Ampliação de 1.000x no centro imagem (c). 48
Figura 37 – Imagens obtidas através do MEV da visão lateral de fratura dos corpos de prova do ensaio de BTD: (a) Condição 1; (b) Condição 2; (c) Condição 3; (d) Condição 4; (e) Condição 5; (f) Condição 6. 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da solução de água do mar sintética [45]. 30
Tabela 2 – Matriz de ensaios. 30
Tabela 3 - Composição química. 36
Tabela 4 - Ensaio de dureza Vickers HV10. 37
Tabela 5 - Ensaio de tração. 37
Tabela 6 – Parâmetros do ensaio de tração em Baixa Taxa de Deformação. 44
Tabela 7 – Análise química através de EDS nos pontos indicados na Figura 34 (e). 45
Tabela 8 – Análise química através de EDS nos pontos indicados na Figura 35 (c). 46
Tabela 9 – Índices de susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão por CO_2. 47

Capítulo 1 - Introdução

O ano de 2021 está sendo marcado globalmente pela recuperação das atividades econômicas após as restrições ocasionadas pela pandemia do coronavírus, impulsionada pelas campanhas de vacinações dos países. É esperado que a demanda global energética cresça 4,6% em 2021 em relação à 2020. No entanto, a demanda por petróleo ainda deve permanecer 3% abaixo dos níveis pré-crise, o que também é decorrente da tendência mundial da substituição de combustíveis fósseis por alternativas renováveis [1]. Nesse cenário, a confiabilidade das soluções de engenharia adotadas pelas empresas de óleo e gás é essencial para garantir a viabilidade técnica e econômica dos projetos.

No Brasil, as maiores reservas de petróleo estão no Pré-Sal da Bacia de Santos, descoberto em 2006 pela Petrobras. A produção diária no Pré-Sal superou a do Pós-Sal em dezembro de 2017 [2] e hoje já corresponde a mais de 70% do petróleo e gás extraídos no país, alcançando cerca de 2,81 milhões de barris de óleo equivalente por dia em julho de 2021 [3]. O Pré-Sal é localizado em uma área de aproximadamente 149 mil quilômetros quadrados no mar territorial entre Santa Catarina e Espírito Santos, em uma distância de até 300 km da costa. A profundidade dos campos varia de 1000 a 2500 metros de lâmina d'água, o que são consideradas águas ultra profundas [4].

Além disso, as condições de serviço no Pré-Sal são muito severas, devido à presença de contaminantes no fluido produzido, especialmente o gás CO_2. A ocorrência do CO_2, na presença de água, gera o ácido carbônico que reduz o pH do meio e causa corrosão uniforme e localizada no aço carbono. A redução do pH também torna a presença do H_2S mais crítica, podendo gerar Corrosão Sob Tensão (CST) [5].

Para explotação de um campo, são necessários dutos para transportar o petróleo e o gás dos poços até a plataforma. No Brasil, normalmente são utilizados os denominados "dutos flexíveis", estruturas tubulares compostas por múltiplas camadas poliméricas e metálicas, que desempenham funções de estanqueidade e resistência estrutural.

Com o aumento da severidade do fluido e das solicitações mecânicas, novos mecanismos de falha, que anteriormente eram desconhecidos ou desconsiderados, mostram-se relevantes neste tipo de duto. Um destes tipos de mecanismos é a Corrosão

Sob Tensão por CO_2 (CO_2 *Stress Corrosion Cracking*), identificado em janeiro de 2017 através do rompimento inesperado de um duto flexível de injeção de gás no seu segundo ano de operação, enquanto havia sido projetado pelo fabricante para 20 anos de vida útil [6]. As consequências dessa falha são graves, podendo levar a perdas de produção e acidentes ambientais. Esse tipo de acidente, embora indesejável, estimula a engenharia e a tecnologia de materiais a aprimorar progressivamente o entendimento dos mecanismos de corrosão a fim de disponibilizar materiais e métodos de fabricação cada vez mais satisfatórios.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão na presença de CO_2 na camada metálica de dutos flexíveis conhecida como "armadura de tração". Será utilizada a técnica experimental de ensaios de tração em Baixa Taxa de Deformação (BTD). Serão também comparadas duas amostras de arames de armaduras de tração produzidas pelo mesmo fabricante, para que seja verificado se o processo de fabricação devido ao tratamento térmico e deformação mecânica podem influenciar na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do material. Aspectos gerais de corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e corrosão por CO_2 serão revisados de modo a auxiliar nas conclusões obtidas pelos experimentos.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Dutos flexíveis

Em um campo de petróleo, o transporte do óleo do poço no solo marinho até a plataforma é feito através de dutos, que podem ser do tipo rígido ou flexível. Dutos rígidos são tubos de aço-carbono revestidos internamente por *liners* metálicos ou *weld-overlay* de materiais resistentes a corrosão e revestidos externamente por camadas isolantes térmicas, que são soldados um a um para formar o duto de transporte de petróleo. Dutos flexíveis, por sua vez, são feitos de múltiplas camadas metálicas e poliméricas, que têm papéis estruturais, de vedação ou de isolamento e são fabricados em comprimentos maiores, enrolados em carretéis ou bobinas. A Figura 1 mostra o esquemático de um sistema submarinos e a Figura 2 mostra uma comparação de dutos flexíveis e rígidos.

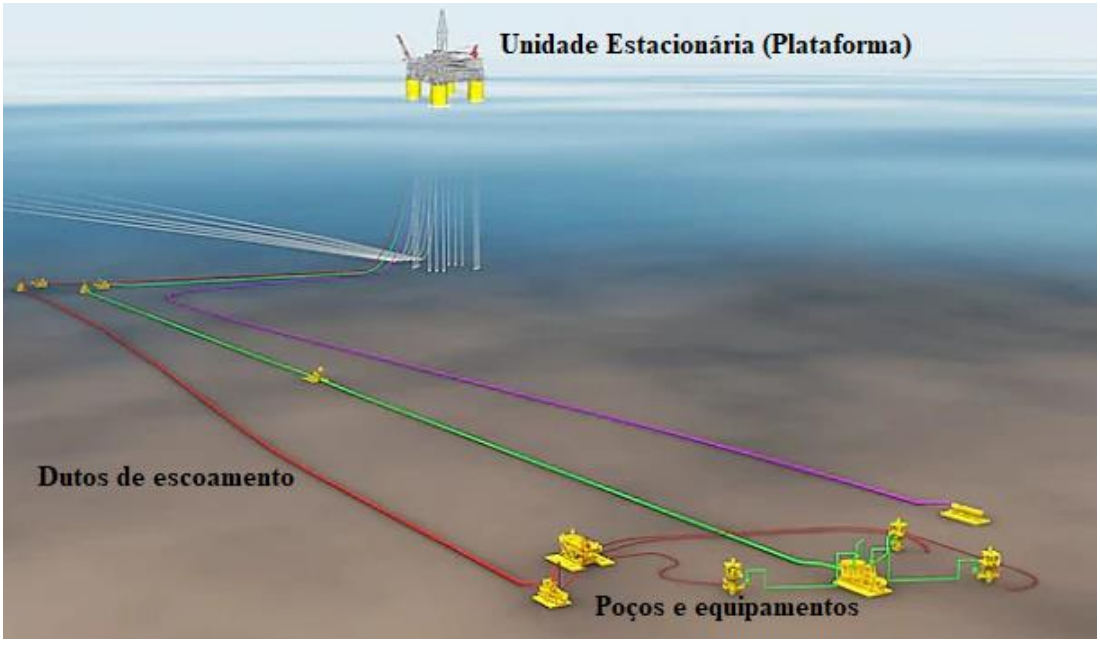


Figura 1 - Esquemático de um sistema submarino. Adaptado de [7].

Devido às incertezas intrínsecas presentes na exploração de um campo, dutos flexíveis têm sido preferidos tradicionalmente no Brasil, pois são mais versáteis para se adequar a mudanças repentinas no planejamento da exploração do campo, como alterações de rota de projeto e características previstas do fluido transportado, além de simplificar operações de transporte e instalação. Desta maneira, sua utilização proporciona alternativas de redução de custo global do projeto, apesar do alto custo de fabricação.



Figura 2 – Tipos de dutos. (a) Duto flexível [8]. (b) Duto rígido [9].

O trecho de duto flexível que opera assentado no leito marinho é denominado *flowline* enquanto o trecho que atua suspenso na unidade de produção é chamado *riser*. A diferença fundamental entre os dois é que o *riser* estará submetido ao longo de toda a vida útil de projeto a carregamentos dinâmicos gerados pelos movimentos da plataforma e correntes marítimas, sendo determinante a resistência à fadiga nesse trecho. Enquanto isso, o *flowline* observará principalmente carregamentos estáticos, sofrendo carregamentos dinâmicos relevantes somente na fase de instalação e desmobilização. A Figura 3 ilustra os dois trechos do duto flexível.

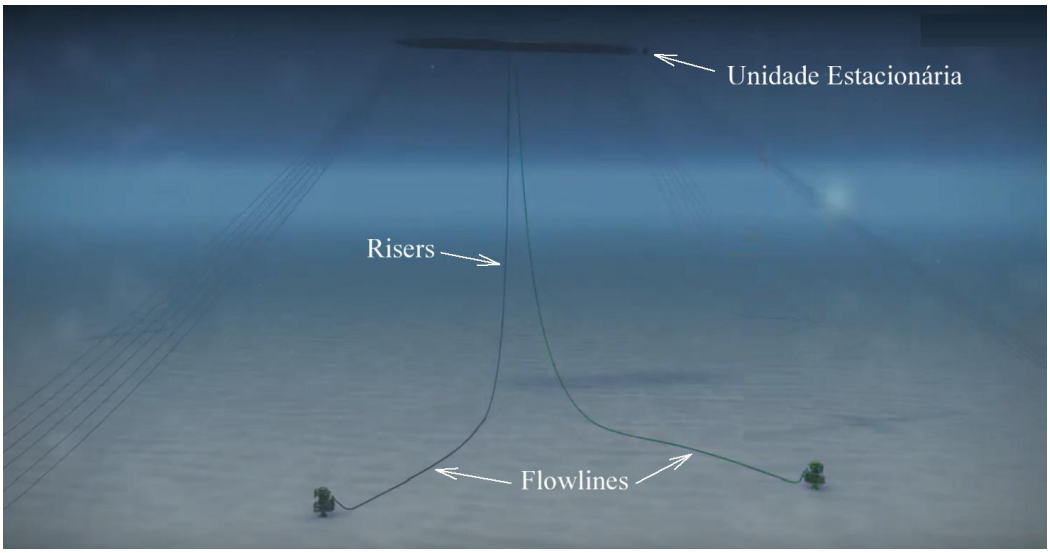


Figura 3 - Ilustração dos trechos *riser* e *flowline*. Adaptado de [10].

O duto flexível pode ser classificado de acordo com o fluido que transporta e a função que representa no manejo de um campo de petróleo. A seguir estão listadas as principais classificações de um duto flexível:

- Produção: Utilizado para transporte dos hidrocarbonetos que vêm do

reservatório (petróleo bruto ou gás) do poço até a unidade estacionária de produção. Normalmente operam na presença de contaminantes (H_2S, CO_2, cloretos, dentre outros), além de areia desprendida do reservatório. Estes dutos suportam altas pressões e temperaturas de até 130 °C.

- Injeção: Utilizado para transporte de água ou gás da unidade estacionária de produção até o poço, para que sejam injetados a alta pressão no reservatório.
- Serviço: Utilizado para serviços gerais necessários para manutenção dos poços e equipamentos submarinos, como troca de fluido, desobstrução de dutos, elevação artificial (*gás-lift*), dentre outros. Transportam usualmente gás natural, óleo diesel e produtos químicos.
- Exportação: Utilizados para transporte de petróleo (oleodutos) ou gás (gasodutos) a partir da unidade de produção.

2.1.1 – Camadas de um duto flexível

O duto flexível é feito de múltiplas camadas com funções específicas. Elas podem ser metálicas, que desempenham funções estruturais de resistência mecânica, ou poliméricas, que proporcionam a vedação [11]. Das mais internas para as mais externas, as camadas mais importantes podem ser resumidas a seguir e visualizadas na Figura 4.

1) Carcaça (camada metálica): Responsável pela resistência ao colapso, suportando a pressão externa da coluna hidrostática. Por estarem em contato direto com o fluido transportado, normalmente são feitas de ligas resistente a corrosão.

2) Barreira de pressão (camada polimérica): Fornecem a estanqueidade do fluido interno, impedindo o vazamento para o mar.

3) Armadura de pressão (camada metálica): Responsável pela resistência à explosão, suportando a pressão interna do fluido. Normalmente são feitas de ligas de aço-carbono de alta resistência.

4) Armaduras de tração (camada metálica): Responsável pela resistência à tração, suportando o peso do próprio duto suspenso em lâmina d’águas que podem chegar a mais de 2000 metros. Normalmente são feitas de aço-carbono de alta resistência. O estudo e

caracterização de um aço utilizado nesta camada é objeto deste trabalho.

5) Capa externa (camada polimérica): Fornecem a estanqueidade em relação ao fluido externo, impedindo que a água do mar esteja em contato direto com as armaduras de pressão e tração.

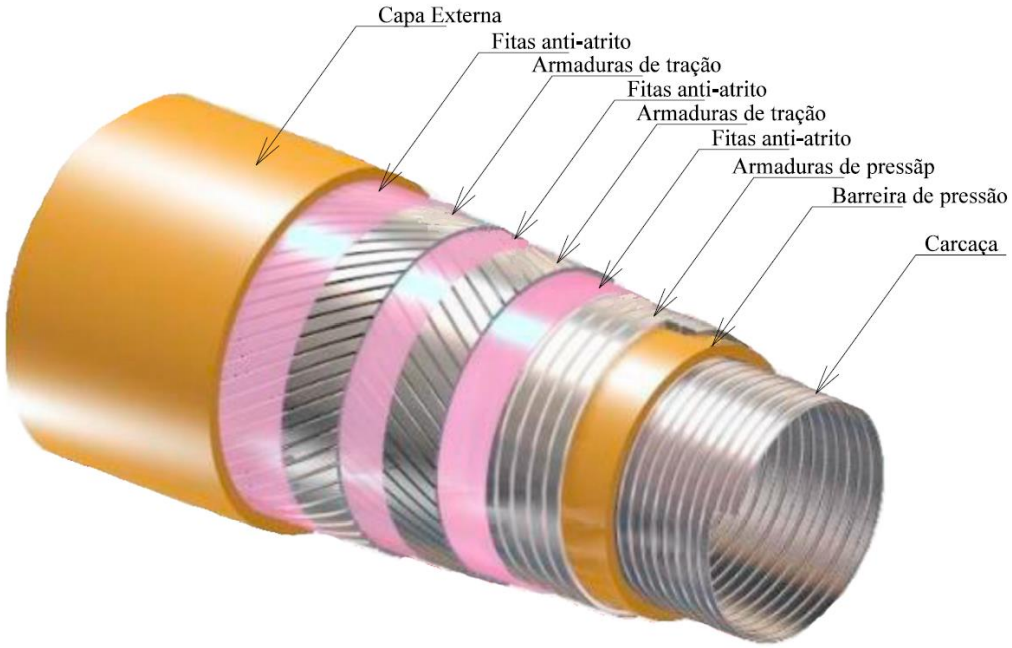


Figura 4 - Estrutura típica de um duto flexível. Adaptado de [12].

A depender da peculiaridade de cada duto, pode haver outras camadas, como por exemplo fitas anti-atrito entre as armaduras metálicas dos *risers*, que mitigam o desgaste do movimento relativo dos arames nesta estrutura que opera em condição dinâmica. Em *flowlines*, camadas de isolamento térmico podem também revestir externamente o duto para evitar que o petróleo de alta densidade se resfrie no fundo marinho e perca fluidez [11].

Além disso, a depender da situação, algumas camadas podem ser desnecessárias. Em dutos de injeção de água chamados *smooth bore*, a carcaça interna pode ser dispensada, devido ao fato de o colapso nesta estrutura ser improvável, visto que ela opera cheia de água, compensando a pressão externa. Outro caso ocorre em dutos que operam em águas rasas, que, devido à baixa pressão externa e ao peso suspenso reduzido, as armaduras de tração e pressão podem ser adaptadas para exercer a mesma função, eliminando a necessidade de uma delas [11].

2.1.2 – O espaço anular do duto flexível

Entre as camadas poliméricas que fornecem estanqueidade (barreira de pressão e capa externa), é formado um espaço com baixa recirculação de fluidos. Essa região é denominada “espaço anular”, ilustrado na Figura 5. Neste local estão presentes as armaduras metálicas de pressão e de tração, que ficam diretamente influenciadas pelas características químicas e eletroquímicas deste ambiente.

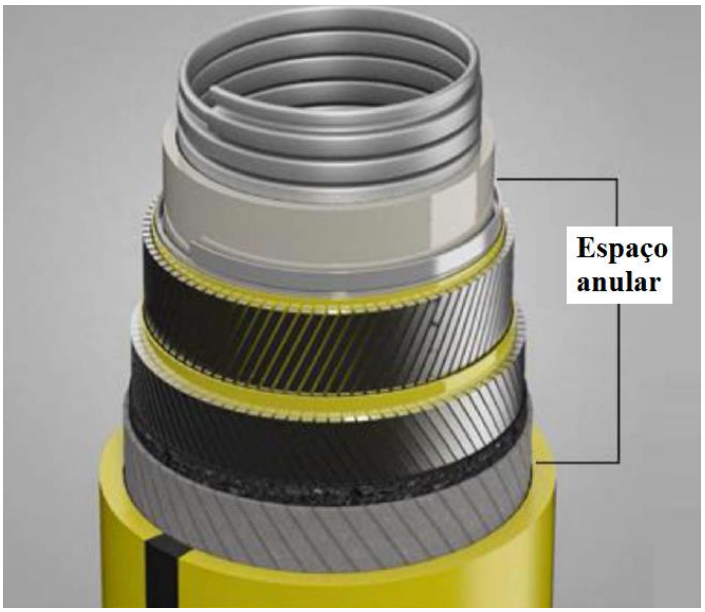


Figura 5 - Espaço anular de um duto flexível. Adaptado de [13].

Em condições de operação, ocorre a permeação de gases (H_2S, CO_2, CH_4, etc), além da água, presentes no fluido interno, pela barreira de pressão, ocupando o espaço anular. Com a condensação da água permeada no espaço anular, é formado um ambiente muito corrosivo nesse local. Esta condição se torna relevante quando se considera que os materiais normalmente utilizados nas armaduras metálicas possuem baixa resistência à corrosão. Somando-se a isso, é comum também haver danos na capa externa do duto flexível, ocasionando o ingresso da água do mar e alagando o espaço anular. A Figura 6 mostra um desenho ilustrativo da permeação que acontece através da barreira de pressão.

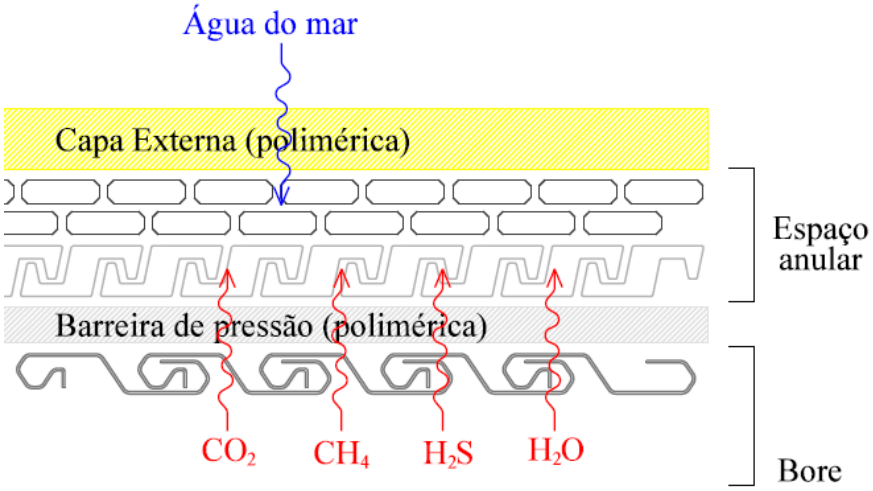


Figura 6 - Ilustração da permeação pelas camadas poliméricas.

A característica peculiar do espaço anular é a grande quantidade de material metálico por volume de meio corrosivo, devido ao confinamento proporcionado pelas camadas poliméricas. As armaduras de tração e pressão, junto com as fitas poliméricas normalmente usadas para prevenir abrasão por fricção entre armaduras adjacentes, ocupam de 85 a 95% do espaço anular [14]. Deste modo, a corrosão que ocorre neste espaço confinado é caracterizada pelo rápido consumo dos agentes corrosivos devido ao excesso de superfície metálica exposta.

Concomitante a isso, as armaduras de tração e pressão, metálicas, presentes no espaço anular, deverão suportar elevadas tensões, oriundas da pressão interna do fluido transportado, pressão externa (hidrostática) e tração do *riser* devido ao seu próprio peso suspenso na plataforma em profundidades que ultrapassam 2000 metros. Esses fatores demandam a utilização de aços de alta resistência, que tendem a ser mais susceptíveis à corrosão sob tensão e à fragilização por hidrogênio.

Esse trabalho visa analisar a corrosão sob tensão na presença de CO_2 das armaduras de tração de um duto flexível. Com os elevados níveis de teores de CO_2 nos campos de petróleo do Pré-Sal, esse mecanismo de falha passou a ser relevante, o que justifica a necessidade do estudo do material.

2.2 – Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST, do inglês *Stress Corrosion Cracking* ou SCC) acontece quando um material susceptível é submetido a tensões trativas (residuais ou

aplicadas) em contato com meio corrosivo. Este mecanismo de falha é caracterizado pela interação sinérgica do meio corrosivo e dos esforços de tensão, tais que cada um destes isoladamente não seria suficiente para ocasionar na falha [15][16]. Do ponto de vista da tensão aplicada, isso significa que as falhas ocorrem abaixo do limite de escoamento, conforme Figura 7.

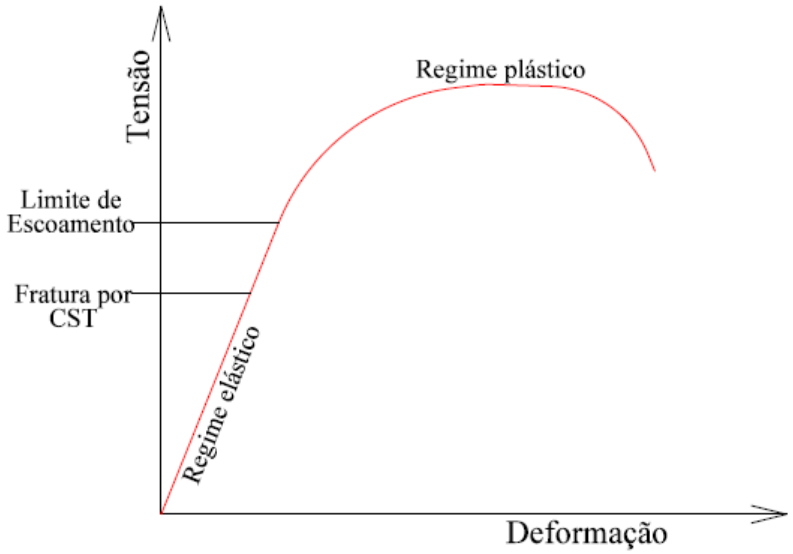


Figura 7 - Curva tensão x deformação típica de corrosão sob tensão. Adaptado de [15].

2.2.1 – Características dependentes do material

A respeito da susceptibilidade do material, fatores determinantes incluem a microestrutura, tamanho e orientação dos grãos, composição e distribuição dos precipitados, teores de elementos de liga e impurezas. Por exemplo, estruturas martensíticas produzidas por tratamentos térmicos de têmpera e revenimento possuem alta resistência à CST [17].

Observa-se também uma queda à resistência à CST a medida em que se aumenta o limite de escoamento [18], conforme mostra Figura 8, que compara a redução de área (RA) de corpos de prova fraturados para vários níveis de resistência mecânica em meio corrosivo em relação ao mesmo parâmetro em meio inerte.

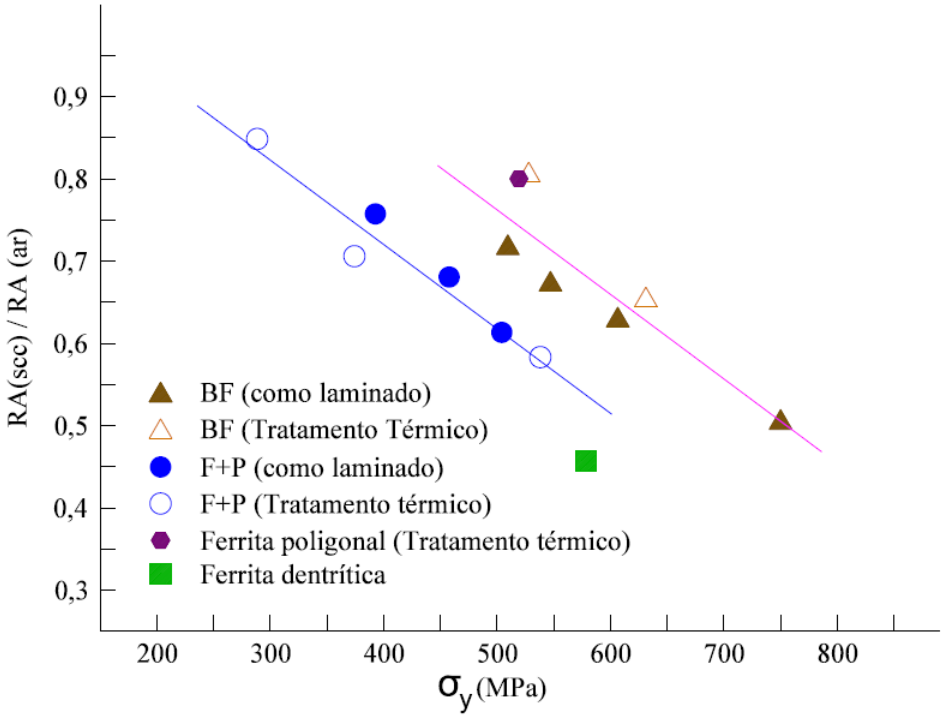


Figura 8 - Correlação entre a resistência à CST e a resistência a escoamento de aços microligados. Adaptado de [18].

Determinados elementos de liga como o nióbio e o vanádio podem ajudar no refino de grão e melhorar a resistência à CST. Em contrapartida, a presença de impurezas, inclusões ou o ingresso de hidrogênio durante processos de soldagem podem reduzir bastante a resistência do material [19]. O hidrogênio atômico, como elemento intersticial na estrutura cristalina do metal, fragiliza o material e seus mecanismos serão discutidos posteriormente.

2.2.2 – Características do meio (sulfetos)

Em relação ao meio, destacam-se os efeitos dos sulfetos (principalmente H_2S), cloretos e a ação conjunta do pH com o CO_2.

A ação do H_2S é importante pois ele age como inibidor da reação de recombinação dos átomos de hidrogênio formados durante as reações catódicas para hidrogênio molecular. Desta forma, o ingresso do hidrogênio atômico na rede cristalina é favorecido [20].

O efeito do H_2S em inibir a recombinação e formação do H_2 se dá principalmente pela presença do íon HS^-. Como a faixa de estabilização do HS^- depende do pH, conforme

mostra Figura 9, observa-se que valores mais altos do pH reduzem o efeito fragilizante do H_2S [20].

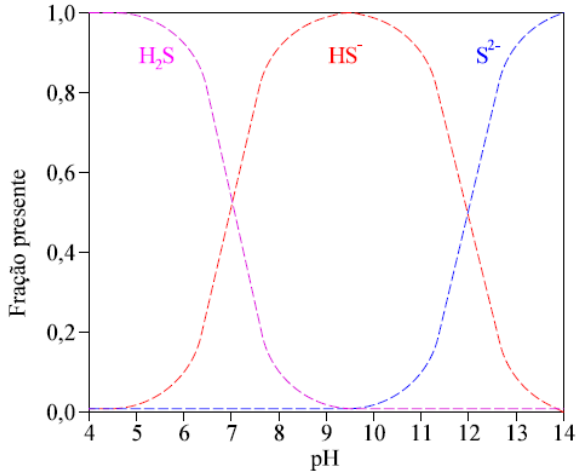


Figura 9 - Estabilidade do H_2S em função do pH. Adaptado de [21].

A resistência do material à CST é intimamente ligada à sua dureza. A norma NACE MR0175/ISO15156 [22] recomenda uma dureza máxima admissível para o material dependendo das condições de pH e pressão parcial de H_2S, conforme Figura 10. É denominado serviço ácido (*sour*) aquele em que as condições do meio são mais severas, contendo H_2S, e serviço doce (*sweet*) meios que não contém H_2S. Deve-se observar também que, além da dureza e resistência mecânica, outros fatores, como a microestrutura e composição química, exercem grande influência na susceptibilidade à CST dos materiais.

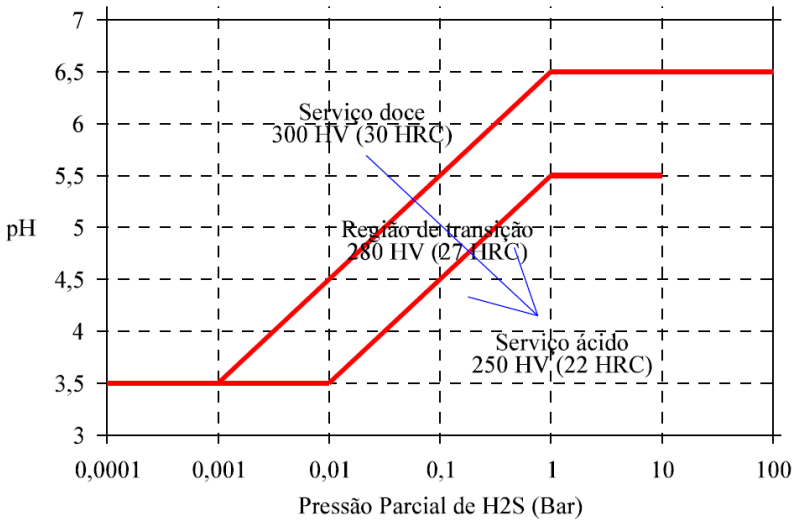


Figura 10 - Dureza máxima admissível dependendo do pH e pH_2S. Adaptado de [22].

2.2.3 – Características do meio (cloretos)

Em ambientes contendo água do mar, um dos contaminantes relevantes são os cloretos. A ação dos cloretos está relacionada à formação de trincas por pites, devido à quebra dos filmes passivos protetores [15]. Essa região funciona como um anodo, gerando uma corrosão localizada na ponta da trinca, o que incentiva a reação anódica de oxidação do ferro:

$$\mathbf{Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-} \qquad \text{Equação 1}$$

Com o excesso de íons positivos (Fe^{2+}), o íon cloreto (Cl^-) se move para o interior da trinca, combinando com o ferro para formação do $FeCl_2$.

$$\mathbf{Fe^{2+} + 2\ Cl^- \rightarrow FeCl_2} \qquad \text{Equação 2}$$

Esse composto rapidamente se transforma em $Fe(OH)_2$, mais estável:

$$\mathbf{FeCl_2 + 2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2\ H^+ + 2\ Cl^-} \qquad \text{Equação 3}$$

A formação dos íons H^+ reduz o pH local e acelera o processo corrosivo, intensificando a oxidação do ferro e reiniciando o ciclo [23]. A Figura 11 ilustra o processo de formação e crescimento de pites devido ao íon Cl^-. Em seguida ocorre a hidrólise da água e geração de íons H^+, que se concentram na cavidade dos pites e tornam o meio mais corrosivo. Por isso, o processo de corrosão por pites é dito auto-catalítico.

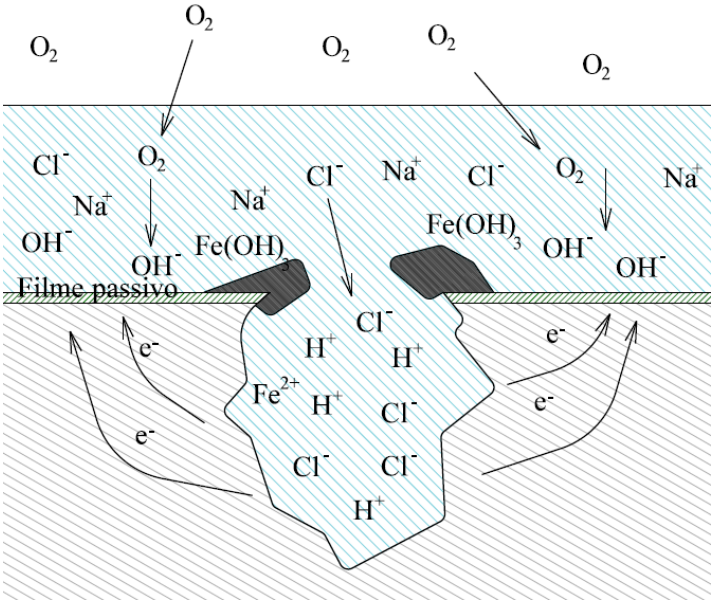


Figura 11 - Esquemático da corrosão sob tensão por cloretos. Adaptado de [24].

Aços de alta resistência são particularmente sensíveis a ambientes contendo cloretos [15].

2.2.4 – Fases de propagação da trinca

A formação das trincas é caracterizada por duas fases distintas:

- Indução ou Nucleação: Lento processo corrosivo que precede a formação das trincas.
- Propagação ou Crescimento: Ação simultânea do esforço mecânico e do efeito corrosivo.

Durante a CST, trincas são geradas na superfície do material e se propagam perpendicularmente à direção do esforço de tração [15]. Com tensões compressivas, a trinca não se propaga. As trincas podem se propagar de maneira transgranular (através dos grãos), intergranular (ao longo dos contornos de grão) ou das duas formas simultaneamente. O modo de falha irá depender do pH e dos reagentes presentes no meio [16].

2.2.5 – Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio (*Hidrogen Embrittlement*) ocorre quando há átomos deste elemento presentes em solução sólida na estrutura cristalina do material [25]. Por ser um átomo intersticial, ele gera uma distorção de compressão na rede e, devido a isso, tende a se difundir para regiões com tensões trativas, que agem como “armadilhas” para o hidrogênio. Estas armadilhas podem ser [25][26]:

- Átomos de solutos substitucionais (alguns geram distorções de tração).
- Superfícies livres.
- Lacunas ou *clusters* de lacunas.
- Discordâncias.
- Contornos de grão.
- Interfaces de precipitados ou inclusões com a matriz ferrítica.
- Trincas ou vazios internos.

Gradientes de tensão, de concentração ou de temperatura agem como força motriz para a difusão do hidrogênio. A estrutura cristalina CCC da ferrita, por apresentar maiores

interstícios, apresenta maiores coeficientes de difusão que a estrutura CFC. Altas densidades de defeitos que ocorrem em aços de alta resistência, por sua vez, agem como armadilhas que retardam a difusão. A Figura 12 ilustra a difusão do hidrogênio para as armadilhas.

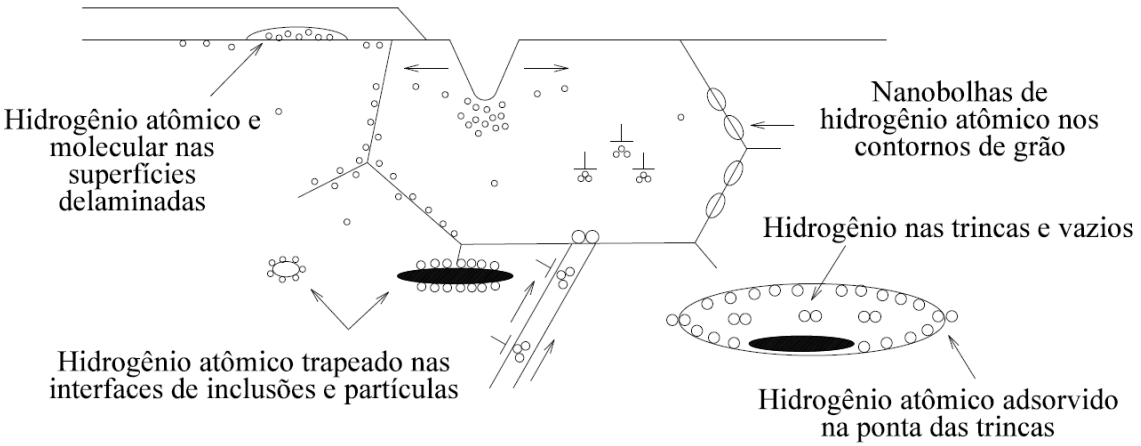


Figura 12 - Desenho esquemático de armadilhas para o hidrogênio em escala microscópica. Adaptado de [26].

A fragilização por hidrogênio muitas vezes é considerada um mecanismo específico, independente da corrosão sob tensão, por ser possível ocorrer sem a necessidade de tensões. No entanto, a corrosão sob tensão em alguns materiais envolve a geração e ingresso do hidrogênio na ponta das trincas, fazendo com que ambos os mecanismos tenham muito em comum [25][26].

A fragilização por hidrogênio pode ser separada em três tipos [25][26]:

1) Fragilização por hidrogênio interno (*Internal Hydrogen Embrittlement* ou IHE): ocorre quando o hidrogênio pré-existente se concentra em regiões da estrutura cristalina com altas tensões (residuais ou aplicadas), ocasionando falhas abaixo do limite de escoamento.
2) Fragilização por hidrogênio do meio (*Hydrogen Environment Embrittlement* ou HEE): a fragilização ocorre por hidrogênio adsorvido pela estrutura cristalina do ambiente externo. Para que isso aconteça, algumas fontes de hidrogênio devem estar presentes para gerar hidrogênio atômico na interface, como por exemplo o gás H_2S ou decomposição do gás H_2 devido a proteção catódica.
3) Fragilização por hidretos: Podem ser gerados hidretos frágeis nas pontas

das trincas, em materiais susceptíveis. Este mecanismo pode se aplicar, por exemplo, ao titânio e suas ligas, mas não acontece nos aços, pois nestes não se formam hidretos.

Aços martensíticos de alta resistência (L.E. ~1400 MPa) são muito susceptíveis a IHE, com um teor máximo admissível de hidrogênio de 1 ppm. Para aços ferríticos (L.E. ~750 MPa) este valor pode ser de até 10 ppm. Normalmente, para aços carbono, a susceptibilidade a IHE é semelhante a HEE [25][26].

Diversos fatores podem influenciar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, como por exemplo [25][26]:

- Concentração do hidrogênio em solução sólida: Quanto maior o teor, maior a susceptibilidade, mas existe um teor limite acima do qual a susceptibilidade não se altera significativamente.
- Temperatura: Normalmente a fragilidade é máxima à temperatura ambiente e diminui com o decréscimo da temperatura. Em alguns aços, acima de uma temperatura crítica (algumas vezes menores que 100 °C), a susceptibilidade reduz drasticamente.
- Taxa de deformação (*strain rate*): Devido a esse mecanismo depender de tempo para a difusão do hidrogênio, baixas taxas de deformação favorecem a fragilização.
- Presença de inclusões não metálicas: Quando se aumenta a quantidade e o tamanho das inclusões na microestrutura, aumenta-se a susceptibilidade.
- Precipitados finos e dispersos, como alguns carbetos e carbonitretos, quando em grandes quantidades, podem agir como armadilhas que impedem a difusão de hidrogênio para as pontas das trincas e reduzem a fragilização.
- Microestrutura / resistência mecânica: Normalmente, quanto maior a resistência mecânica, maior a susceptibilidade, porém a microestrutura pode ser relevante, pois o coalescimento de carbetos esferoidizados aumenta a fragilização. Tamanho de grão, presença de austenita retida e o tipo de martensita também influenciam, sendo a martensita maclada (*twinned*) mais susceptível que a em ripas (*lath martensite*).

Alguns mecanismos foram propostos para explicar a forma que o hidrogênio pode

fragilizar o material. Abaixo são citados alguns [25][26]:

- Formação de hidretos e fratura: Ocorre em temperaturas em que o hidreto é estável e quando a taxa de deformação é suficientemente baixa. Nessas condições, ocorre a difusão do hidrogênio para a ponta da trinca, onde o hidreto nucleia e cresce até atingir um tamanho crítico e falha por clivagem. Conforme citado anteriormente, esse mecanismo não se aplica aos aços.
- Decoesão acentuada pelo hidrogênio (*Hydrogen-enhanced decohesion* ou HEDE): A presença do hidrogênio pode enfraquecer a interação entre os átomos da matriz na ponta das trincas ou na interface matriz-impureza, desfazendo a estrutura cristalina. Por ocorrer em níveis atômicos, este mecanismo é difícil de ser evidenciado, mas foi comprovado no microscópio eletrônico de transmissão (MET) em fraturas frágeis em materiais com impurezas segregadas nos contornos de grão.
- Plasticidade localizada acentuada pelo hidrogênio (*Hydrogen-enhanced localised plasticity* ou HELP): A interação hidrogênio-discordância reduz a energia de deformação da rede cristalina em volta da discordância, facilitando seu movimento. Como a densidade de hidrogênio é maior na ponta das trincas, ali se localiza a maior deformação devido à atividade das discordâncias. O crescimento subcrítico das trincas então ocorre pela coalescência de microvazios na região trativa à frente da ponta da trinca.
- Emissão de discordâncias induzidos pela adsorção de hidrogênio (*Adsorption-induced dislocation emission* ou AIDE): O hidrogênio adsorvido próximo da interface com a superfície das trincas enfraquece as ligações atômicas no local. Como a nucleação de uma discordância depende do rearranjo dos átomos, a presença do hidrogênio facilita esse processo. Uma vez nucleada, a discordância se desloca conforme a deformação aplicada. O aumento da densidade de discordâncias gera os microvazios nas pontas das trincas, que coalescem e facilitam o crescimento da trinca.

Os mecanismos podem ocorrer simultaneamente. A depender do material, microestrutura, resistência mecânica e condições do meio corrosivo, cada mecanismo terá

sua relativa importância. A Figura 13 ilustra os diversos mecanismos.

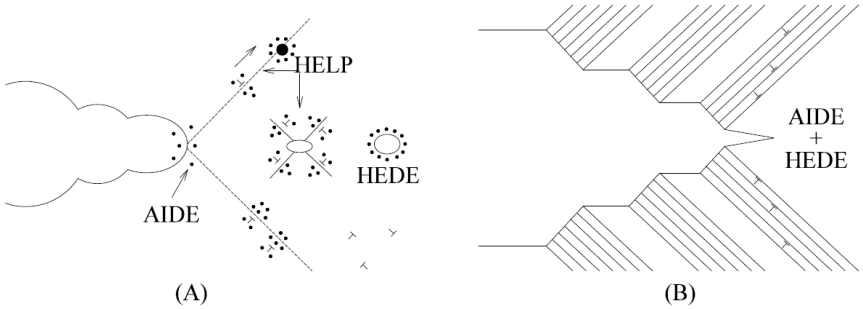


Figura 13 - Diagrama esquemático ilustrando os mecanismos híbridos de fragilização por hidrogênio. (a) AIDE associado a HELP e HEDE. (b) AIDE e HEDE em alternância. Adaptado de [25][26].

As fraturas por fragilização por hidrogênio apresentam-se da forma brilhante, com pouca ou nenhuma deformação plástica (somente referentes ao HELP), normalmente nos contornos de grão ou nos planos de clivagem de baixo índice. Em aços de alta resistência, temperados e revenidos, a fratura geralmente acontece nos contornos de grão da austenita prévia, mas pode também ocorrer nos contornos das ripas de martensita se for um aço de alta pureza [25][26].

Em aços de média a baixa resistência, as fraturas podem se iniciar no interior do metal, apresentando feições chamadas de *fisheyes* (olhos de peixe) ou *flakes*, mostrados na Figura 14. Em aços de alta resistência, normalmente a fratura começa próximo à superfície.

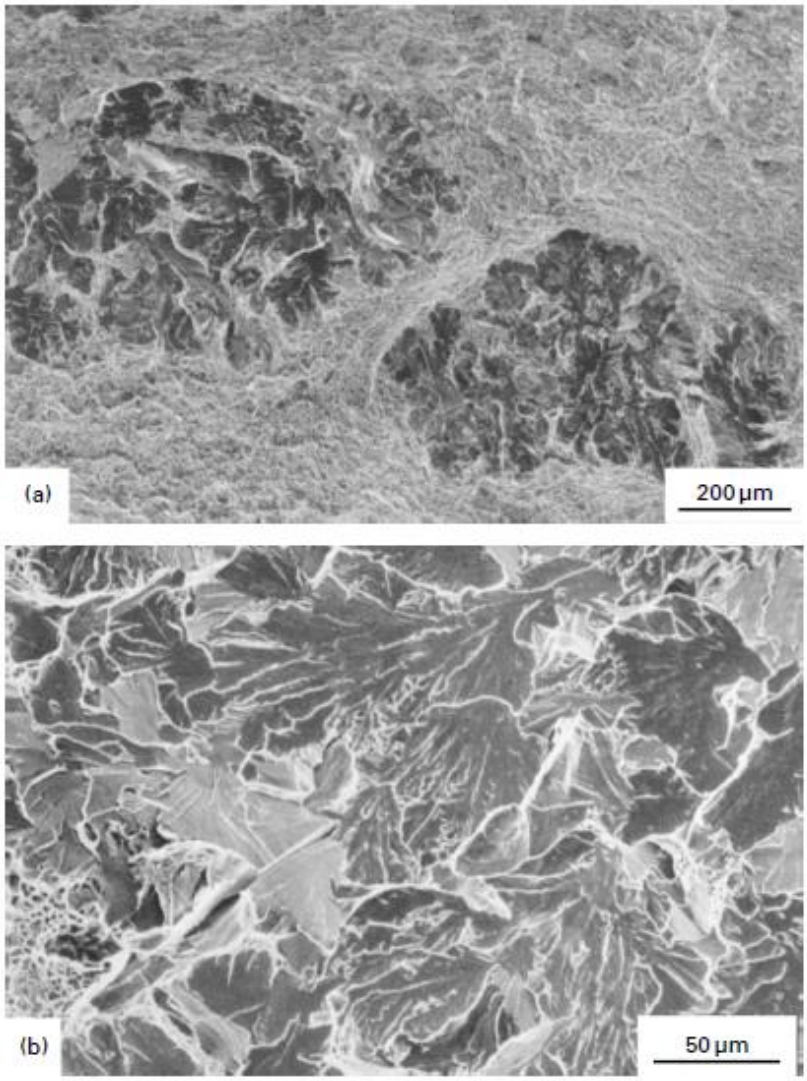


Figura 14 - Superfície de fratura analisados por MEV de um aço de média resistência carregado com hidrogênio. (a) *Fish-eyes* – Brilhantes, facetado, com superfícies de clivagem cercadas de áreas com *dimples*. (b) Superfícies de clivagem ampliadas. Adaptado de [25][26].

2.3 – Corrosão por CO_2

Na corrosão por CO_2, o que realmente importa é a disponibilidade de ácido carbônico e superfície livre para sua redução, conforme equação química [27]:

$$\mathbf{Fe_{(s)} + H_2CO_{3(aq)} \rightarrow FeCO_{3(s)} + H_{2(g)}} \qquad \text{Equação 4}$$

O carbonato de ferro ($FeCO_3$) formado durante a oxidação do ferro se deposita na superfície do metal, formando um filme. Este filme reduz a difusão dos agentes corrosivos

e impede a dissolução do metal-base.

Diversos parâmetros podem influenciar na formação do filme de $FeCO_3$, como características do material (por exemplo composição, microestrutura, tratamento térmico, etc.), do meio corrosivo (pH, pressão parcial de CO_2 e de O_2, etc.) e de parâmetros da interface (temperatura, fluxo, etc.).

A severidade da corrosão por CO_2 vai depender do tipo de filme formado (protetor, semi-protetor ou poroso). Por exemplo, em condições que o filme protetor consegue se formar, o aumento da pressão parcial de CO_2 favorece a formação do filme e reduz a taxa de corrosão, enquanto em condições que o filme não se forma, um aumento da pressão parcial de CO_2 eleva a taxa de corrosão pelo decréscimo do pH e aumento da taxa de redução do ácido carbônico [27].

A Figura 15 apresenta o diagrama de Pourbaix do ferro, onde se observam as condições eletroquímicas em que o $FeCO_3$ é formado nas temperaturas de 25 °C e 80 °C.

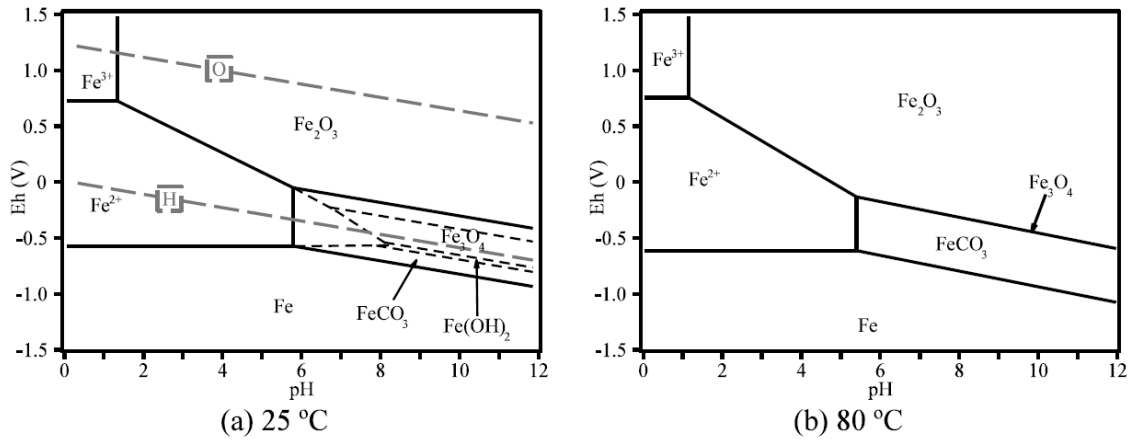


Figura 15 - Diagrama de Pourbaix CFe^{2+}=CFe^{3+}=10ppm, PH_2= PO_2=1bar. (a) 25°C. (b) 80°C. Adaptado de [28].

A formação do filme depende muito da temperatura, pois a temperaturas abaixo de 60°C o $FeCO_3$ é solúvel, não sendo depositado dessa maneira o filme protetor. De 60 a 80°C é normalmente a faixa ideal para formação do filme [27], resultando em uma diminuição da taxa de corrosão.

Além disso, a formação do filme depende muito do pH. Em pHs muito baixos (abaixo de 5,5), a reação catódica de redução do H^+ aumenta, acelerando a taxa de corrosão. Em contrapartida, pHs mais elevados (acima de 6,5) podem reduzir a

solubilidade do $FeCO_3$, fazendo com que o filme protetor seja formado à temperatura ambiente [27].

Como a cinética da reação de formação do filme é pode ser lenta quando comparada à taxa de corrosão, o fluxo também é determinante para a corrosão. Em meios estagnantes, a concentração de íons Fe^{2+} próximo da interface do metal faz com que o filme se forme rapidamente. Fluxos maiores inibem a supersaturação dos íons Fe^{2+} na superfície do metal, prejudicando a deposição do filme e aumentando a taxa de corrosão gradativamente. Após um certo fluxo crítico, pode ocorrer a remoção do filme protetor, aumentando a taxa de corrosão consideravelmente [27].

A respeito da microestrutura, a presença de cementita ou carboneto de ferro (Fe_3C) na superfície pode agir como sítio para a reação catódica do hidrogênio em aços ferríticos-perlíticos. Há resultados divergentes nas pesquisas se martensita ou se uma microestrutura com ferrita e perlita é melhor para corrosão. O que se observa é que quanto menor o grão da ferrita e melhor sua distribuição, melhor a resistência a corrosão. Além disso, a perlita lamelar permite uma melhor aderência do filme de $FeCO_3$ do que a perlita com cementita esferoidizada [27].

2.4 – Corrosão sob tensão assistida por CO_2

Em aços de baixo carbono, a corrosão uniforme por CO_2 já foi amplamente estudada na literatura. Além disso, com o progresso da área de óleo e gás para ambientes mais corrosivos e condições extremas de temperatura e pressão, a corrosão sob tensão na presença de sulfetos e cloretos passou a ser bastante estudada, fazendo com que a busca por aços de alta resistência com boas propriedades mecânicas e resistência à CST aumentasse [29].

No entanto, a corrosão sob tensão na presença de CO_2 ainda é pouco conhecida, principalmente em ambientes confinados com baixa razão V/A. As condições favoráveis para que ela ocorra são materiais de alta resistência, altas pressões parciais de CO_2 e temperaturas acima de 40°C [27]. Para aços de baixa resistência, a corrosão sob tensão ocorre apenas em uma faixa curta de potencial eletroquímico, correspondente à transição entre corrosão generalizada e forte passivação [30].

A corrosão sob tensão na presença de CO_2 pode se demonstrar na forma

intergranular ou transgranular. A corrosão sob tensão intergranular ocorre pela dissolução preferencial nos contornos de grão e a contínua ruptura do filme formado na ponta da trinca em que os lados da trinca não foram atacados. Em comparação, a corrosão sob tensão transgranular está associada à dissolução da ponta da trinca e dos lados da trinca, acompanhando o ingresso do hidrogênio atômico no material [29].

Parkins [31] fez um estudo mostrando os modos de fratura dependendo do potencial eletroquímico e do pH para aços de baixo carbono, utilizando o ensaio de BTD (baixa taxa de deformação) conforme ilustrado na Figura 16. A Figura 17 exemplifica as duas fraturas.

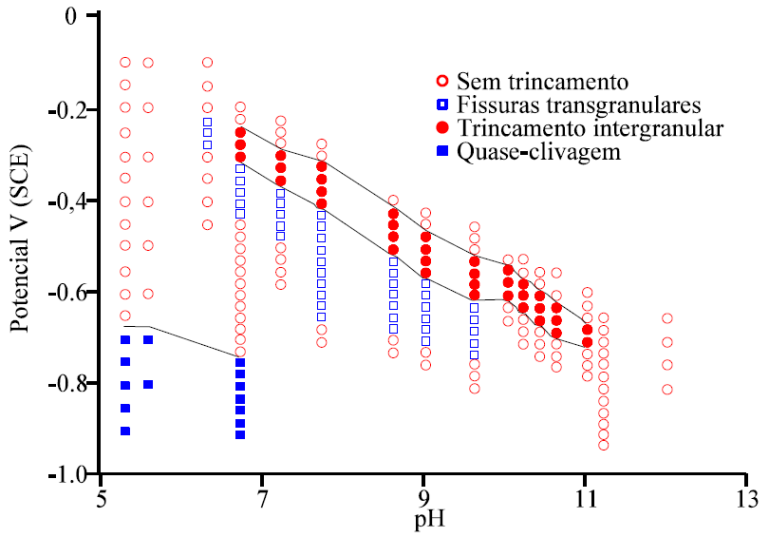


Figura 16 - Modo de fratura resultantes da aplicação de diferentes potenciais e pHs no ensaio BTD para aços baixo carbono em soluções com carbonato à temperatura ambiente. Adaptado de [31].

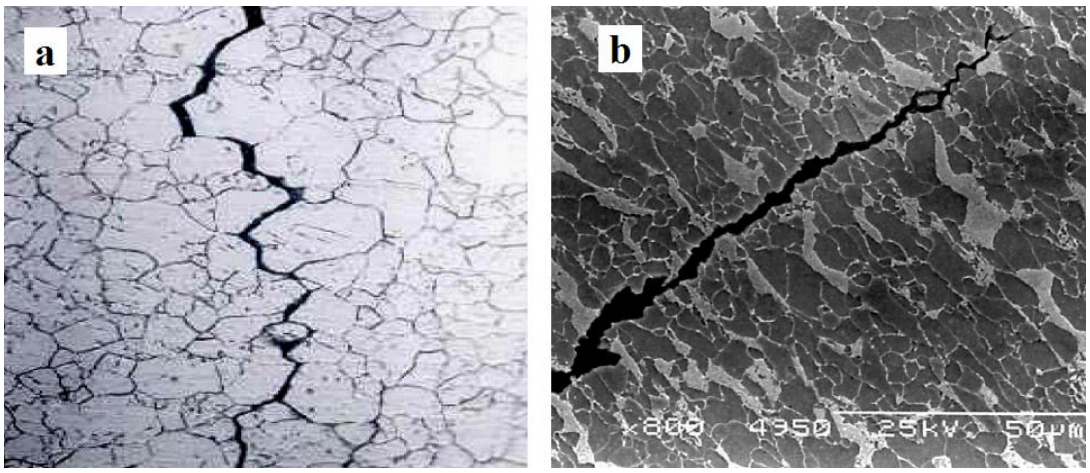


Figura 17 – Feições de fraturas de CST. (a) Intergranular. (b) Transgranular [31].

Outro fator em que existem incertezas na corrosão sob tensão por CO_2 é o papel do hidrogênio. Mack [32] investigou a susceptibilidade de aços temperados e revenidos de alta resistência e sugeriu que o trincamento não é devido à permeação de hidrogênio atômico formado nas reações catódicas, mas sim por dissolução ativa, controlado pelo potencial eletroquímico na interface do aço com o produto de corrosão. A susceptibilidade máxima ocorreu entre 66°C a 177°C, sendo que aços de alta resistência, altas pressões parciais de CO_2 e de O_2 e tensões residuais ocasionadas por deformações plásticas são fatores prejudiciais. A adição de NaCl também resultou em um aumento da susceptibilidade em ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD). Mack [32] observou trincamento intergranular em todos os casos.

Além disso, Colwell et. al. [33] propôs um mecanismo para a corrosão sob tensão transgranular. Segundo o autor, o carbonato de ferro ($FeCO_3$) que se forma próximo às trincas é formado pela reação com o bicarbonato (HCO_3^-), fazendo com que o hidrogênio atômico permeie pelo aço causando a fragilização, o que resulta na corrosão sob tensão transgranular.

Silva et. al. [34] verificou também que os filmes de $FeCO_3$ formados podem conter vazios que não impedem o ingresso do hidrogênio e a consequente fragilização do material. Esse fator pode ser ainda intensificado na presença de camadas de cementita (Fe_3C), que acentuam a reação catódica na interface. Vancostenoble et. al. [35] verificou, ainda, que, na presença de oscilações nas condições do meio ou na presença de tensão e deformação, a camada de $FeCO_3$ pode ser danificada, o que pode gerar pontos de corrosão localizada.

2.5 – Ensaio de tração a Baixa Taxa de Deformação (BTD)

A corrosão sob tensão é um problema bastante relevante na indústria de óleo e gás e, portanto, técnicas capazes de prever e medir a susceptibilidade são importantes para a seleção adequada do material utilizado. Ensaios experimentais em laboratório muitas vezes são preferidos pela facilidade de simulação das condições operacionais. Na literatura, diversos desses métodos podem ser encontrados [36].

Dentre os métodos experimentais disponíveis para avaliação da corrosão sob tensão, um dos mais populares é o ensaio de tração a Baixa Taxa de Deformação ou BTD (do inglês *Slow Strain Rate Test* – SSRT). Este teste foi inventado em 1960 e consiste na

aplicação de uma taxa constante de deformação do corpo de prova, e lenta quando comparado com o teste de tração convencional [37]. Taxas típicas deste ensaio variam entre 10^{-7} e 10^{-5} s^{-1}. O teste é realizado até que ocorra a falha do corpo de prova, que em seguida é levado para análise metalográfica e de fratura no microscópio. O principal efeito da taxa de deformação constante, combinada ao ataque corrosivo do ambiente, é a aceleração da taxa de nucleação das trincas.

Esta técnica é uma das mais aplicadas pelo fato de os ensaios serem mais rápidos quando comparados às outras metodologias, podendo levar de algumas horas a alguns dias, enquanto outros ensaios, podem levar semanas a meses. Além disso, os resultados tendem a ser conservadores em relação às outras técnicas devido à acelerada nucleação de trincas [38] e ao fato de o corpo de prova sofrer deformação plásticas até sua ruptura, o que normalmente não acontece na situação de campo. Em outras palavras, o ensaio BTD é considerado por muitos mais severo do que outros, como os ensaios de quatro pontos e anel (*proof ring*).

Devido à rapidez na realização dos testes, os resultados não devem ser utilizados para estimativa do desempenho nas condições de campo, mas sim para avaliação da interação do material com o meio e para uma análise comparativa dos efeitos de determinados aspectos metalúrgicos ou parâmetros eletroquímicos em condições conhecidas que causam o trincamento [38][39].

As principais normas que orientam o procedimento experimental e os critérios de avaliação dos resultados do ensaio de BTD são a NACE TM0198 [38] e a ASTM G129 [39].

2.5.1 – Equipamentos necessários para o ensaio de BTD

A máquina utilizada no ensaio de BTD é semelhante a uma máquina convencional de ensaio de tração. A peculiaridade desta deve ser a capacidade de trabalhar em taxas de deformação baixas. Sensores com precisão da ordem de micrômetros devem ser aplicados para medir o alongamento do corpo de prova, enquanto uma célula de carga registra a carga aplicada ao corpo de prova. A Figura 18 ilustra o equipamento utilizado e os principais acessórios necessários.

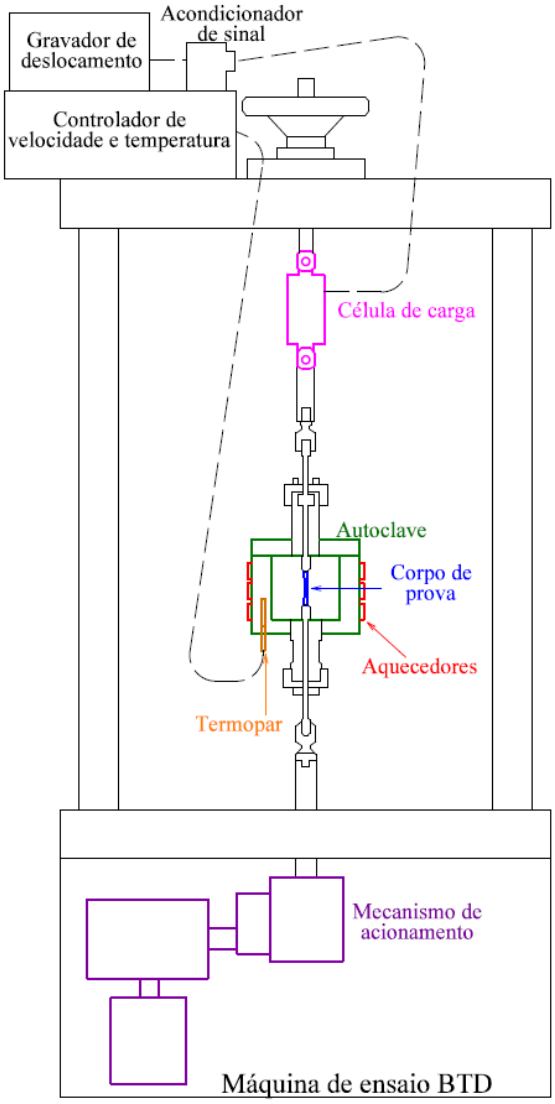


Figura 18 - Exemplo de uma máquina de BTD. Adaptado de [39].

2.5.2 – Corpos de prova

A norma ASTM G129 [39] recomenda que as amostras utilizadas nos ensaios de BTD estejam de acordo com as dimensões e orientações indicadas na ASTM E8 [40]. No entanto, abre exceções para casos que isso seja impraticável. Nesse caso, a geometria e dimensões das amostram devem estar bem descritas e os resultados dos testes devem ser comparados somente com amostras de formato semelhantes.

2.5.3 – Condições do ensaio

Para reproduzir meios corrosivos contendo H_2S, CO_2 e soluções aquosas, são

utilizados vasos de pressão, conhecidos como autoclaves, que são aparelhados com manômetros, termopares, aquecimento por resistência elétrica, válvula de segurança de alívio de pressão (PSV), dentre outros. Nele, o corpo de prova fica imerso em um ambiente de condições conhecidas. Para garantir a repetibilidade do ensaio, deve ser utilizada água destilada ou deionizada e os reagentes devem estar com pureza adequada. [39].

A determinação da taxa de deformação é importante pois a susceptibilidade do material à corrosão sob tensão pode variar de acordo com a taxa aplicada, como mostra a Figura 19. Por essa imagem se observa que em baixas taxas de deformação, o material se mostra resistente à CST, pelo fato de haver tempo necessário para a repassivação. Em altas taxas de deformação, o fenômeno não é observado por ser dependente de difusão. A corrosão sob tensão é observada, portanto, em taxas intermediárias. Quando não são conhecidas informações sobre o material em estudo, a norma ASTM G129 [39] recomenda taxas de 10^{-4} a 10^{-7} s^{-1}.

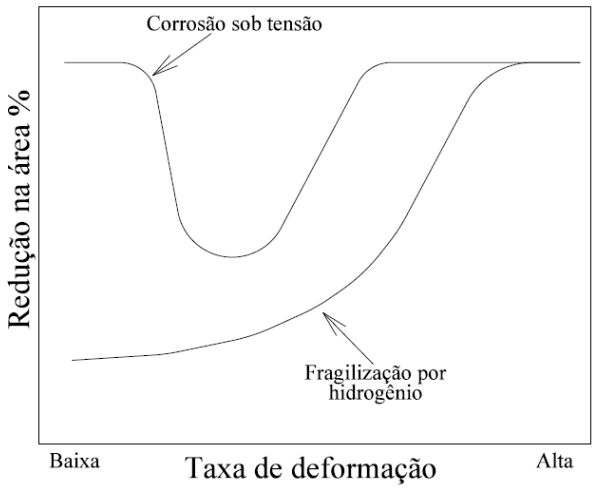


Figura 19 - Esquemático do intervalo de taxa de deformação em que ocorre CST. Adaptado de [39].

2.5.4 – Resultados do ensaio

Conforme descrito nas normas [38][39], é necessário a realização de um ensaio em meio inerte (denominado ambiente de controle) e na mesma temperatura do ensaio em ambiente corrosivo. Esse ensaio servirá de referência e será utilizado para comparações com as outras condições que se deseja avaliar.

Dois resultados devem ser observados em um ensaio de BTD:

- Inspeção visual da superfície de fratura do corpo de prova para identificação de trincamento;
- Medição de parâmetros de ductilidade do corpo de prova e comparação da condição ensaiada com a condição em meio inerte.

Durante a investigação visual da superfície de fratura, ambas as extremidades do corpo de prova fraturado devem ser examinadas em microscópio óptico ou de varredura para identificação de indícios de corrosão sob tensão na superfície primária da fratura e verificação da presença de trincas secundárias.

Os parâmetros de ductilidade utilizados para avaliação dos resultados do ensaio de BTD são o alongamento plástico e a redução de área transversal. Como a medição da deformação é feita indiretamente através do deslocamento do travessão da máquina de tração, somente o alongamento plástico deve ser utilizado ao invés do alongamento total, pois mitiga a influência da deformação dos componentes da aparelhagem.

Para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão através do alongamento plástico, a norma ASTM G129 [39] define o parâmetro da Razão de Alongamento Plástico (*Plastic Elongation Ratio* – RE), que é determinado pela razão entre o alongamento na condição que está sendo testada (E_e) e o alongamento na condição de controle (E_c), conforme equação abaixo:

$$RE = \frac{E_e}{E_c} \qquad \text{Equação 5}$$

A norma G129 [39] também define um parâmetro de susceptibilidade que avalia a Razão da Redução de Área (*Reduction in Area Ratio* – RRA), calculado pela razão da redução de área na condição de teste (RA_e) e o valor correspondente na condição de controle (RA_c), conforme equação abaixo:

$$RRA = \frac{RA_e}{RA_c} \qquad \text{Equação 6}$$

Neste trabalho, estes dois parâmetros serão calculados para avaliação de cada condição testada.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 – Considerações iniciais

Embasado na literatura descrita na Revisão Bibliográfica, foi estabelecido um procedimento experimental para estudar a susceptibilidade do aço carbono de alta resistência comumente utilizado em armaduras de tração de dutos flexíveis à corrosão sob tensão na presença de CO_2 em ambiente confinado com água do mar.

As investigações foram realizadas em duas amostras de arames produzidas pelo mesmo fabricante, mas de diferentes corridas do processo fabril, denominadas Amostra 1 e Amostra 2. Em uma dessas amostras, as propriedades mecânicas do material em ambiente corrosivo foram obtidas por ensaio de tração a baixa taxa de deformação (BTD) em seis condições diferentes:

- Em meio inerte;
- A 10 bar de CO_2;
- A 10 bar de CO_2 e pré-corroído (5 dias);
- A 10 bar de CO_2 e pré-corroído (30 dias);
- A 10 bar de CO_2 revestido com politetrafluoretileno (PTFE)
- A 10 bar de CO_2 revestido com fibra de aramida.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de H_2S, CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

3.2 – Materiais

O estudo foi realizado com amostras de arames de aço carbono e alta resistência comumente utilizados nas armaduras de tração de dutos flexíveis. Os arames analisados foram coletados antes da fabricação dos dutos flexíveis.

3.3 – Caracterização mecânica e metalográfica

Para cada uma das duas amostras de arame, foram obtidas as propriedades mecânicas através do ensaio de tração convencional conforme norma ASTM E8M [40] e os valores de dureza na seção transversal e ao longo do plano lateral dos arames conforme norma ASTM E92 [41].

A análise química das amostras foi obtida através do método de determinação de carbono e enxofre via combustão (metais ferrosos e não ferrosos), conforme ASTM E1019 [42] e do método de espectrometria óptica (aço carbono e ligado), conforme ASTM E415 [43]

Também foram feitas, para cada amostram, análises metalográficas através de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nessa etapa, foram identificadas características da microestrutura da amostra, presença de microconstituintes (ferrita, perlita, carbetos, bainita, etc.), presença de inclusões e direção da laminação. Foram extraídas e analisadas amostras em seções transversais e longitudinais à direção de laminação. A preparação da amostra consistiu na técnica convencional (corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico com Nital 2%).

Também foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para análise química qualitativa de inclusões observadas na seção transversal da Amostra 2, como complemento dos estudos.

As análises metalográficas foram realizadas no Centro de Caracterização de Nanotecnologia (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Foi utilizado o MEV modelo Inspect S50 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) associado ao detector EDS TypeSDD Apollo 10. A Figura 20 ilustra o modelo do equipamento utilizado.



Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura [44].

3.4 – Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

O ensaio de tração a baixa taxa de deformação (BTD) foi utilizado para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão. Os ensaios foram conduzidos conforme os procedimentos listados nas normas ASTM G129 [39] e NACE TM 0198 [38]. Foram utilizados corpos de prova retirados da Amostra 2 para realização dos ensaios.

3.4.1 – Preparação e usinagem dos Corpos de Prova (CPs)

Os corpos de prova foram usinados de acordo com as dimensões padrão especificados na Norma ASTM E8M [40], conforme mostrado na Figura 21.

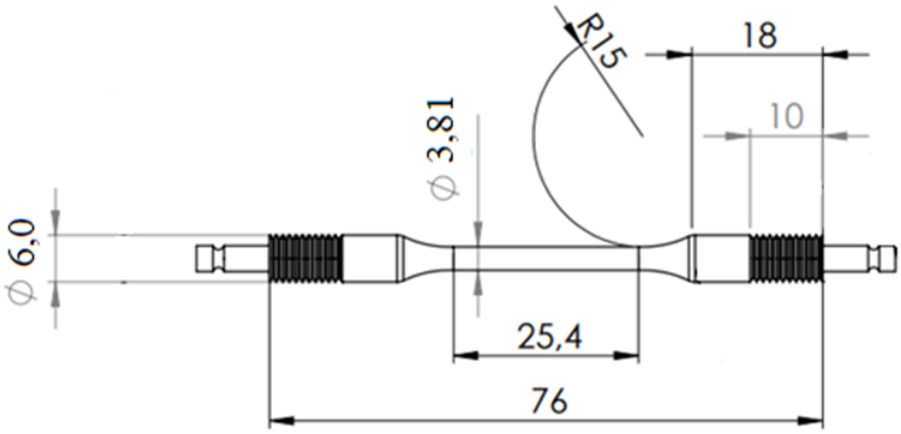


Figura 21 - Corpo de prova para ensaio de tração BTD, conforme [40].

A amostra foi usinada utilizando um torno convencional. A Figura 22 mostra o corpo de prova usinado.



Figura 22 - Corpo de prova usinado

3.4.2 – Solução de Teste

Nos ensaios de BTD foi utilizada uma solução de água do mar sintética, conforme norma ASTM D1141 [45], sem a adição de metais pesados. A Tabela 1 descreve a composição da solução.

Tabela 1 – Composição da solução de água do mar sintética [45].

Composto	Concentração [g/L]
NaCl	24,53
$MgCl_2$	5,20
Na_2SO_4	4,09
$CaCl_2$	1,16
KCl	0,695
$NaHCO_3$	0,201
KBr	0,101
H_3BO_3	0,027
$SrCl_3$	0,025
NaF	0,003

3.4.3 – Condições dos ensaios

A matriz de teste utilizada é apresentada na Tabela 2. A primeira condição é o ambiente de controle, em nitrogênio, com o qual as outras condições serão comparadas. Os testes foram realizados na temperatura de 40 °C em todas as condições.

Tabela 2 – Matriz de ensaios.

Condição	Pressão de CO_2	O_2 inicial	Pré-corrosão	Polímero
1 (controle_N2)	N/A	N/A	Não	Nenhum
2 (CO2_0dias)	10 bar	< 10 ppb	Não	Nenhum
3 (CO2_5dias)	10 bar	< 10 ppb	5 dias	Nenhum
4 (CO2_30dias)	10 bar	< 10 ppb	30 dias	Nenhum
5 (CO2_PTFE)	10 bar	< 10 ppb	Não	PTFE
6 (CO2_Fibra)	10 bar	< 10 ppb	Não	Fibra de aramida

A temperatura de 40 °C e a pressão parcial de CO_2 de 10 bar foram estabelecidos por serem valores aproximados daqueles observados no espaço anular do duto flexível em condições operacionais. As condições 2, 3 e 4 foram definidas de modo a verificar como a pressão parcial de CO_2 e o filme do produto de corrosão interferem na corrosão sob tensão dos arames. As condições 5 e 6 pretendem analisar se o polímero em contato com os arames pode exercer alguma influência e o efeito de corrosão por fresta foi avaliado.

3.4.4 – Procedimento do ensaio

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de H_2S, CO_2 e Corrosividade (LAH_2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). O sistema consistia em uma célula eletroquímica acoplada ao sistema da máquina de tração BTD modelo INSTRON 5582 com célula de carga de 100kN de carga máxima. O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido ao longo do ensaio. A Figura 23 mostra a montagem geral do equipamento utilizado.



Figura 23 - Montagem geral do equipamento de BTD. (a) Máquina de tração. (b) célula eletroquímica. (c) sistema de aquisição de dados.

A célula eletroquímica utilizada nos ensaios consistiu em uma autoclave cilíndrica de eixo vertical fechada nas extremidades por tampas removíveis, com diâmetro interno de 76,2 mm e um volume útil de 500 mL. O corpo de prova é inserido através de um orifício no centro da tampa. Anéis de vedação poliméricos garantem a estanqueidade do sistema. A Figura 24 exibe um desenho da célula utilizada.

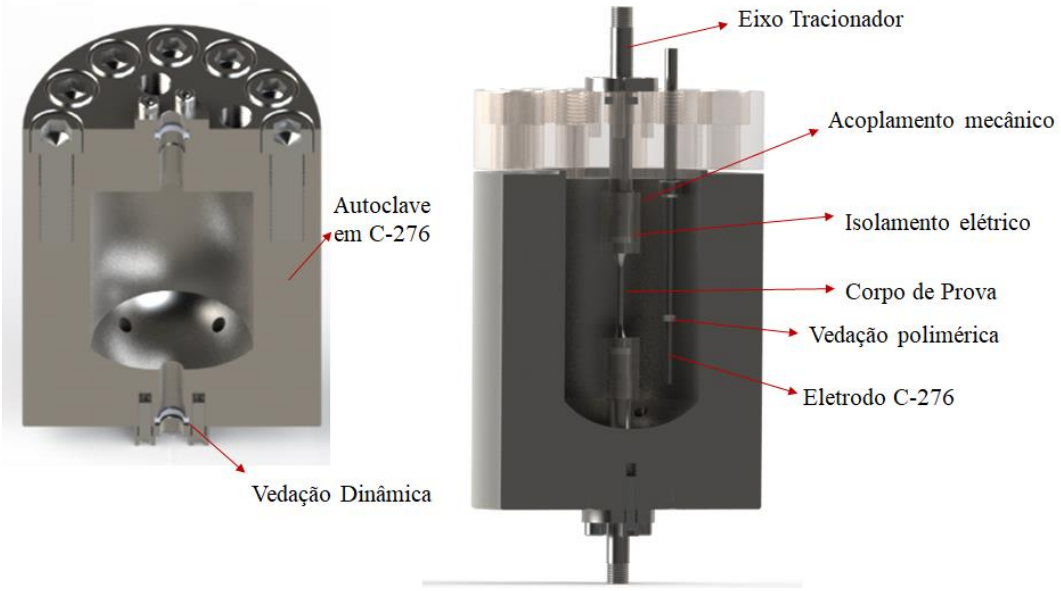


Figura 24 - Célula de corrosão eletroquímica.

Para simular o ambiente confinado do espaço anular do duto flexível, onde existe excesso de superfície metálica em relação ao volume do eletrólito, foram inseridas placas de aço na autoclave com uma razão de 1 cm^2 de superfície metálica para cada cm^3 de solução. As placas foram isoladas eletricamente das outras partes metálicas do sistema. A Figura 25 ilustra o material metálico introduzido.



Figura 25 – Excesso de material metálico introduzido na célula eletroquímica.

Para as condições de ensaio em que foi analisada a influência do polímero, envolveu-se uma parcela do corpo de prova com o polímero (PTFE ou fibra de aramida). Em seguida, o polímero foi envolvido com uma camada protetora de silicone e todo o conjunto foi comprimido com a utilização de uma braçadeira mecânica. A Figura 26 ilustra a montagem final dos corpos de provas revestidos.



Figura 26 - Montagem dos corpos de prova envolvidos com polímero

Os testes foram conduzidos seguindo o procedimento a seguir:

- Montagem do corpo de prova dentro da autoclave e fechamento da mesma.
- Montagem do sistema da máquina de tração, inserindo a célula de carga e os transdutores de deslocamento.
- Preparação da solução de teste em autoclave separada. É realizada

desareação do sistema através do borbulhamento de N_2 (99%) a uma taxa de 100 mL min^{-1} (1 h L^{-1}) para remoção do oxigênio. Em seguida foi borbulhado CO_2 (99,9%) a uma taxa de 100 mL min^{-1} (2 h L^{-1}) até a saturação.

- Aquecimento e pressurização da autoclave de teste e da autoclave de preparação da solução até a temperatura e pressão de ensaio.
- Transferência da solução para a autoclave de teste e início dos ensaios.

Durante o ensaio, para consumir o hidrogênio que é liberado durante o processo corrosivo do ferro, CO_2 foi borbulhado continuamente a uma taxa de 5 mL min^{-1} L^{-1}, garantindo que a solução esteja rica em CO_2. O ensaio de tração foi realizado a uma taxa de deformação de 10^{-6} s^{-1}. Essa taxa de deformação está na faixa recomendada pela ASTM G129 [39] e permite que haja tempo suficiente para que fissuras típicas de corrosão sob tensão se desenvolvam.

A curva de Tensão x Deformação foi obtida de maneira indireta, através dos dados de carga e deslocamento do travessão. A deformação nominal e a tensão nominal foram calculadas através das Equações 7 e 8:

$$\boldsymbol{\varepsilon = \Delta L / L_0} \qquad \text{Equação 7}$$

$$\boldsymbol{\sigma = 4\ F / \pi\ D_0^2} \qquad \text{Equação 8}$$

Onde:

- ε = Deformação
- ΔL = Deslocamento medido do travessão
- L_0 = Comprimento útil do corpo de prova
- F = Carga aplicada
- σ = Tensão
- D_0 = Diâmetro do corpo de prova

3.4.5 – Análise fractográfica dos Corpos de Prova

Após os ensaios mecânicos no BTD, os corpos de prova fraturados foram

direcionados para análises de microscopia. Durante esta etapa, foram investigadas as características da fratura, comparando os indicativos de fratura frágil e dúctil e verificando se houve a formação de trincas secundárias. Também nessa etapa foi feita a medição da área final na seção transversal da amostra para o cálculo da redução de área no ensaio.

3.4.6 – Cálculo dos parâmetros de susceptibilidade

Para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão por CO_2 em cada condição testada, serão calculados os parâmetros Razão de Alongamento Plástico (*Plastic Elongation Ratio* – RE) e Razão da Redução de Área (*Reduction in Area Ratio* – RRA), definidos na norma ASTM G129 [39], conforme Equações 5 e 6.

Adicionalmente, será calculada a Razão do Trabalho Plástico, através da divisão entre a área abaixo da curva Tensão x Deformação na condição de teste (W_e) e o valor correspondente na condição de controle (W_c), para que sejam comparados os trabalhos durante o regime plástico nos ensaios de BTD exercidos pelos corpos de prova até a fratura, conforme Equação 9, a seguir:

$$RW = \frac{W_e}{W_c} \qquad \text{Equação 9}$$

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das análises metalográficas e ensaio de BTD em cada condição analisada. Serão também discutidos os principais aspectos identificados.

4.1 – Análise química e metalográfica

A Tabela 3 apresenta a composição química das amostras. Observa-se uma diferença no teor de carbono entre as duas amostras. Pela composição, a Amostra 2 pode ser classificada como aço perlítico AISI 1080, de acordo com o "*Materials Handbook*" [46]. Enquanto isso, devido ao menor teor de carbono, a Amostra 1 é esperada apresentar uma fração ferrítica e está mais compatível com a classificação AISI 1065.

Tabela 3 - Composição química.

Elemento	**Amostra 1**	**Amostra 2**
Carbono (C)	0,63%	0,78%
Manganês (Mn)	0,74%	0,83%
Silício (Si)	0,196%	0,236%
Cromo (Cr)	0,05%	0,05%
Níquel (Ni)	0,031%	0,026%
Fósforo (P)	0,014%	0,016%
Molibdênio (Mo)	< 0,002%	0,005%
Enxofre (S)	0,0048%	0,003%
Cobre (Cu)	0,013%	-
Alumínio (Al)	0,052%	-

A Tabela 4 apresenta as durezas Vickers obtidas utilizando carga de 10 kgf no plano lateral da amostra e na seção transversal, no centro e próximo à superfície. Observa-se uma dureza 13% maior no plano lateral da Amostra 2 em comparação à Amostra 1. Além disso, nota-se um decréscimo na dureza próximo da borda da seção transversal em comparação com o centro, que representa uma redução de 5% e 6% na Amostra 1 e na Amostra 2, respectivamente.

Tabela 4 - Ensaio de dureza Vickers HV10.

Posição	Amostra 1	Amostra 2
Plano lateral	342 ± 5	385 ± 8
Seção transversal (centro)	416 ± 8	406 ± 8
Seção transversal (próximo à superfície)	394 ± 8	381 ± 15

As propriedades mecânicas do material identificadas através do ensaio de tração estão mostradas na Tabela 5. Ambas as amostras apresentaram resultados semelhantes, sendo o mais discrepante uma diferença de 4% no Limite de Ruptura.

Tabela 5 - Ensaio de tração.

Propriedade	Amostra 1	Amostra 2
Módulo de Elasticidade (GPa)	208 ± 2	212 ± 1
Limite de Escoamento 0,2% (MPa)	1063 ± 8	1073 ± 10
Limite de Ruptura (MPa)	1306 ± 3	1259 ± 5
Deformação final (mm/mm)	0,131 ± 0,004	0,125 ± 0,010
Redução de área (%)	35 ± 3	31 ± 7

A Figura 27 apresenta o aspecto microestrutural obtido através de microscopia óptica ao longo do plano lateral das Amostras 1 e 2. Nas duas amostras, a análise metalográfica revela uma microestrutura predominantemente perlítica com um evidente alongamento dos grãos, alinhados em direção de deformação por trefilação e laminação, típico de um material severamente deformado durante as etapas de conformação industrial para atingir elevados níveis de resistência mecânica. Maiores detalhes sobre essa microestrutura serão mostrados nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 28 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica ao longo do plano lateral dos arames após ataque químico com Nital 2%, para evidenciar a microestrutura da amostra. É possível observar grãos alongados e orientados na direção de laminação. A Amostra 1 apresenta uma microestrutura composta por perlita deformada, regiões de finos carbonetos esferoidizados e ferrita poligonal deformada. Enquanto isso, a ferrítica poligonal (primária) não foi observada na Amostra 2, provavelmente devido ao seu maior teor de carbono. Observa-se, então, uma mistura de perlita, bainita e carbetos Fe_3C fragmentados e esferoidizados.

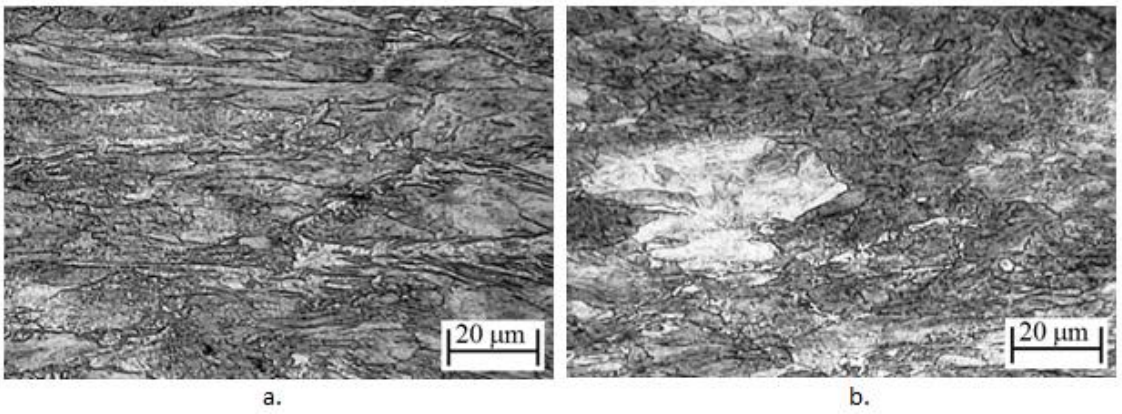


Figura 27 - Análise metalográfica por microscópio óptico ao longo do plano lateral dos arames. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2.

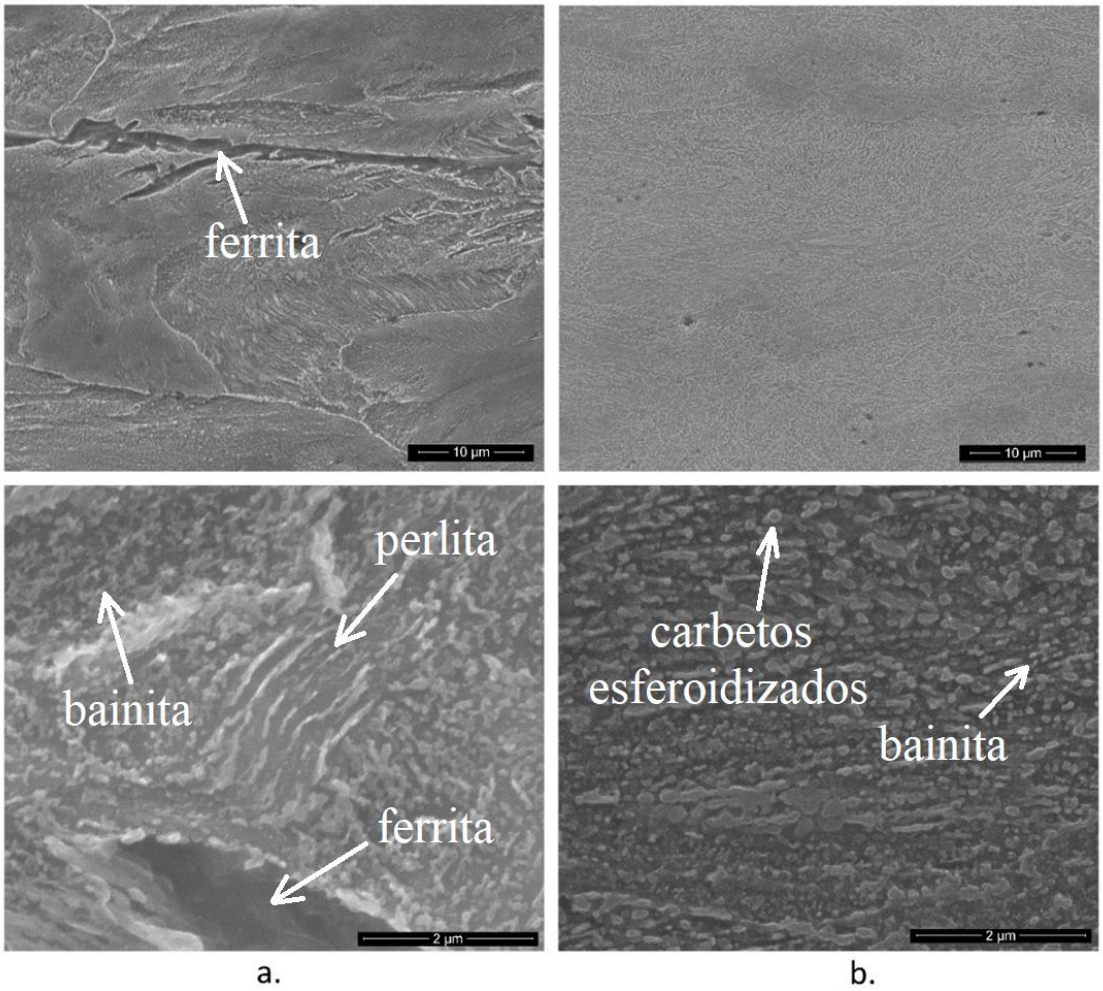


Figura 28 - Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura da seção lateral do arame. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2.

De acordo com o fabricante dos arames, o material tem um fluxo de produção composto por tratamento de patenteamento, deformação a frio por trefilação e laminação, seguido de tratamento de alívio de tensões. O patenteamento, que consiste na austenitização seguido de resfriamento rápido para temperatura de transformação isotérmica na região do "joelho" da curva TTT, em torno de 550 °C, provoca a transformação da austenita em perlita muito fina e alguma fração de bainita superior [47]. A Figura 29 ilustra o tratamento de patenteamento. O alto grau de encruamento provocado pelo trabalho a frio aumenta o grau de refinamento da microestrutura, reduzindo o espaçamento interlamelar e causando a decomposição da cementita, como também observado por Brito et al [48]. Em seguida, o tratamento de alívio de tensões, que se estima ser realizado entre 400 e 500 °C, contribui para a esferoidização dos carbetos.

A Figura 30 exibe em detalhe uma região de carbetos fragmentados e esferoidizados nas Amostras 1 e 2, identificada no centro da seção transversal dos arames obtidas através de imagens no MEV. É possível observar uma microestrutura extremamente fina na Amostra 1, composta de ferrita com carbonetos, uma combinação de perlita fina e bainita. A Amostra 2 apresenta microestrutura semelhante, apesar de ligeiramente menos refinada que aquela observada na Amostra 1.

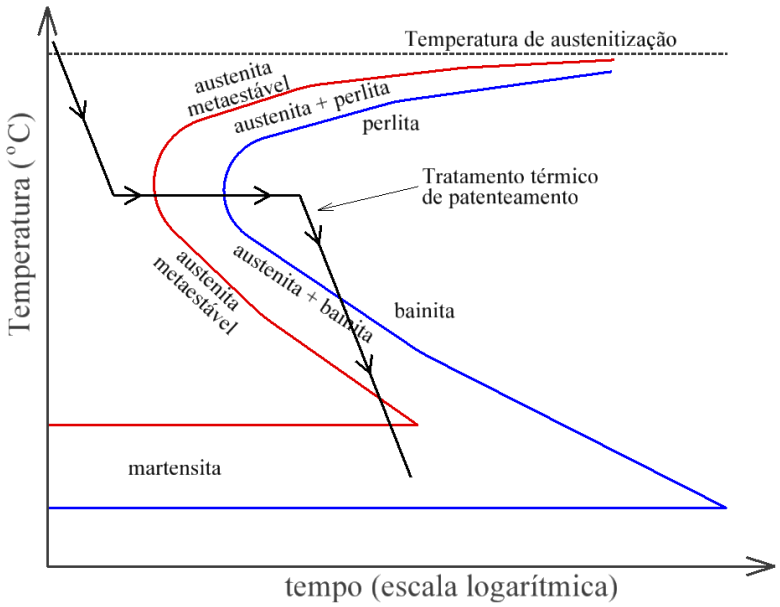


Figura 29 – Tratamento térmico de patenteamento. Adaptado de [47].

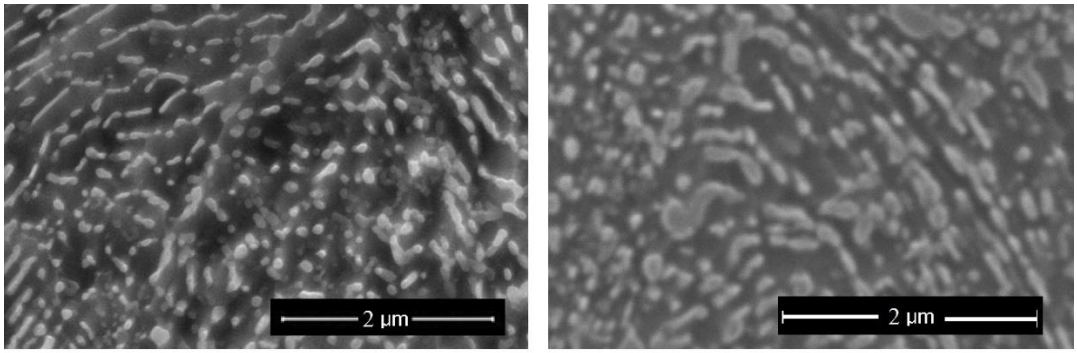


Figura 30 - Análise no Microscópio Eletrônico de Varredura da seção transversal do arame. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2.

A imagem obtida próxima à borda da seção transversal da amostra é exposta na Figura 31. Uma intensa descarbonetação é observada na Amostra 1, identificada pela presença de ferrita grosseira próximo à superfície do arame, sendo que após isso os carbonetos esferoidizados se tornam a microestrutura predominante. Apesar de menos evidente, a Amostra 2 também apresenta um certo grau de descarbonetação próximo da borda, com a presença de ferrita associada com carbonetos esferoidizados. Essa descarbonetação verificada na região está coerente com a redução na dureza na superfície do arame em comparação com o centro, evidenciada pela Tabela 4.

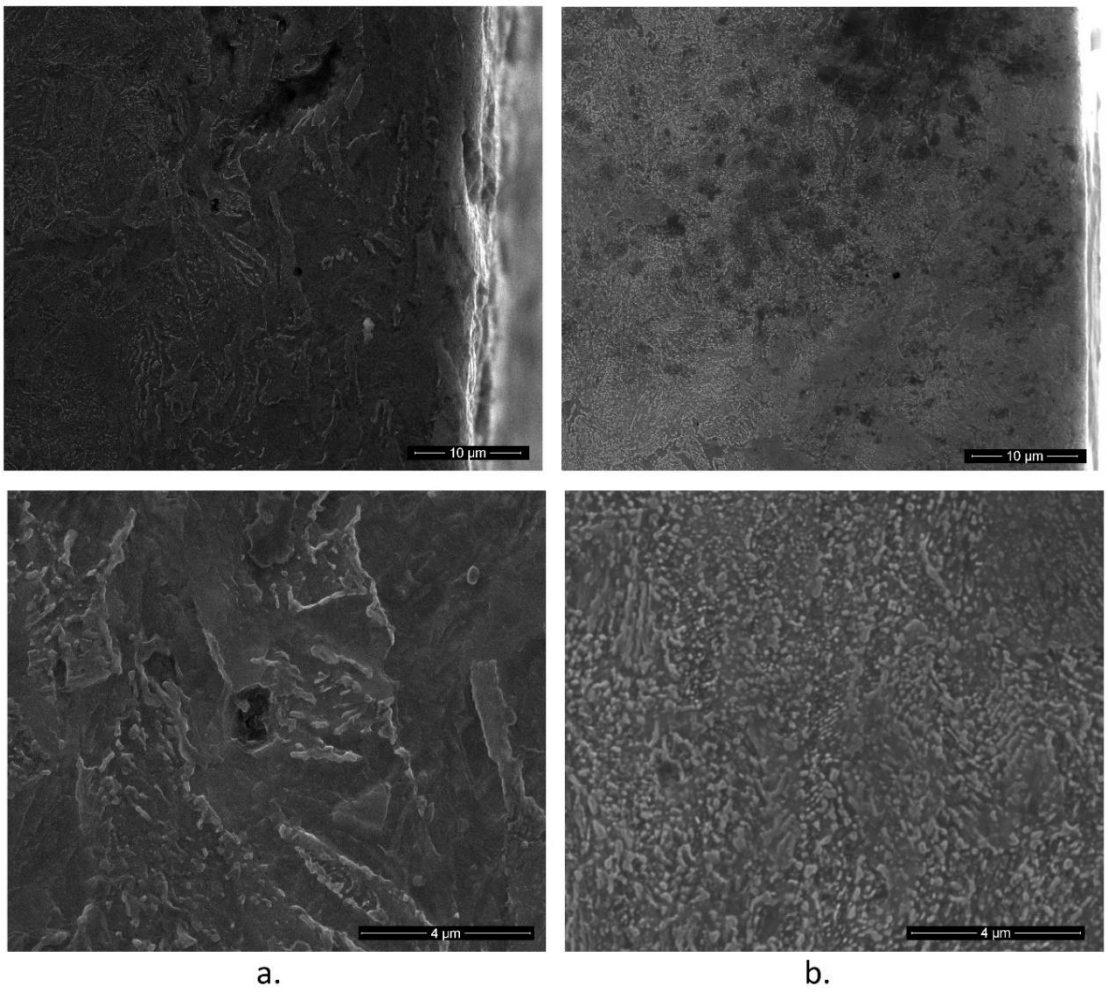


Figura 31 - Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura da seção transversal do arame (atacada com Nital 2%) – Borda do arame. (a) Amostra 1. (b) Amostra 2.

Para complementar as análises, foram obtidas imagens através de microscopia eletrônica na seção transversal da Amostra 2 (somente), sem ataque químico. Conforme é apresentado na Figura 32, observou-se a presença de poucas e pequenas inclusões, que foram caracterizados através de espectroscopia por energia dispersiva como sulfetos de manganês e compostos de alumínio e magnésio.

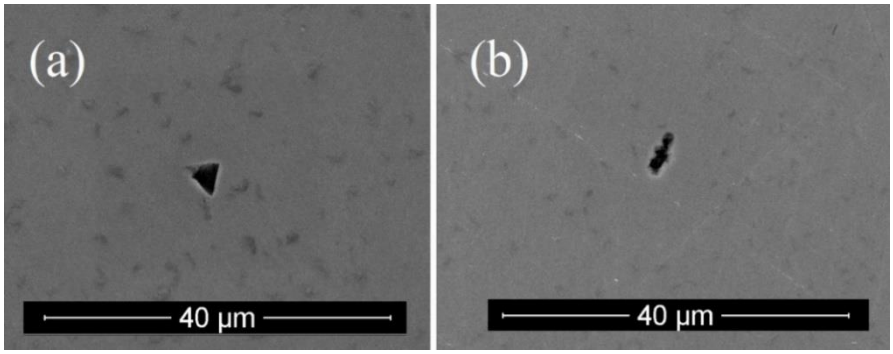


Figura 32 - Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura da seção transversal do arame da Amostra 2 (sem ataque químico). (a) Sulfeto de manganês. (b) Composto de magnésio e alumínio.

4.2 – Ensaios de Tração sob Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Nesta seção do trabalho, foi selecionado o material da Amostra 2 para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão por CO_2 com ensaios de tração a baixa taxa de deformação.

As curvas Tensão x Deformação, ajustadas para expor somente o comportamento plástico de cada condição de teste, são mostradas na Figura 33. A Tabela 6 apresenta o limite de escoamento (σ_{LE}), limite de resistência (σ_{LR}), alongamento plástico ($\varepsilon_{plástico}$), obtidos para cada condição testada. Também apresenta o cálculo da área abaixo da curva no regime plástico (σ x ε_p), que representa o trabalho durante o regime plástico do corpo de prova. As reduções de área do corpo de prova fraturado, medidas por microscopia eletrônica, também foram calculados.

Observa-se que o regime elástico do material não sofreu influência significativa nas condições testadas. O maior limite de escoamento foi observado na Condição 3 e o menor na Condição 2, que representa um acréscimo de 3,7% e uma redução de 7,2%, respectivamente, em relação ao valor obtido na condição de controle. O limite de resistência também apresentou pouca variação, sendo a maior discrepância encontrada na Condições 6, testada com o corpo de prova envolvido com polímero de fibra de aramida, onde foi observada uma redução no valor desse parâmetro de 6,3%.

O corpo de prova testado na condição de controle em meio inerte (N_2) e pressão atmosférica apresentou a maior deformação plástica, conforme esperado. Uma pequena perda de ductilidade foi observada na Condição 2, que não foi submetida à pré-corrosão

de CO_2 anteriormente ao início do teste de tração. Por outro lado, tanto a Condição 3 quanto a Condição 4, que sofreram pré-corrosão por 5 dias e 30 dias, respectivamente, exibiram significativa redução na deformação. Estudos anteriores mostram que esse aumento de susceptibilidade em relação à condição sem pré-corrosão pode acontecer devido a um carregamento de hidrogênio atômico formado nas reações catódicas na superfície [34]. Por outro lado, o aumento do tempo de pré-corrosão de 5 dias para 30 dias não demonstrou uma influência expressiva na susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço de alta resistência testado. Isso pode ser explicado pelo fato de que o filme de carbonato de ferro ($FeCO_3$) é formado nos primeiros dias. A Figura 34 mostra que, com apenas 10 dias, um filme bastante homogêneo com espessura média de 13 µm se forma sobre a superfície do aço, que pela morfologia dos cristais em formato de prisma é claramente $FeCO_3$ [34]. Com 30 dias, o filme apresenta aparência menos homogênea, com espessura média de 33 µm. A Tabela 7 mostra a análise química através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) nos pontos feitos sobre o filme (pontos 1 a 3), constatando a composição de $FeCO_3$ associado a uma fração de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), e sobre o metal de base (ponto 4), correspondente ao aço. Foram encontradas falhas no filme de carbonato de ferro, conforme mostra Figura 35, que chegam a atingir o aço, conforme mostra a Tabela 8. Esses pontos de vazios fazem com que o filme formado não evite o ingresso do hidrogênio atômico, que também foi verificado por Silva et. al. [34].

Pode-se observar também que o corpo de prova testado com recobrimento polimérico de PTFE (Condição 5) exibiu comportamento semelhante aos corpos de prova testados com pré-corrosão de CO_2, o que foi uma consequência da corrosão induzida por frestas. O corpo de prova recoberto por fibra de aramida (Condição 6), exibiu grande perda de ductilidade, o que pode indicar que o efeito da corrosão induzida por frestas pode apresentar grande variabilidade a depender do polímero.

Através do cálculo da área abaixo da curva durante o regime plástico, o maior valor de energia foi encontrado na condição em meio inerte, seguido de uma pequena redução na Condição 2. As Condições 3 a 6 apresentaram uma maior redução. Esses resultados acompanharam a tendência observada nos valores de alongamento plástico, pelo fato de os valores de limite de escoamento e limite de resistência não terem variado profundamente dentre as condições testadas.

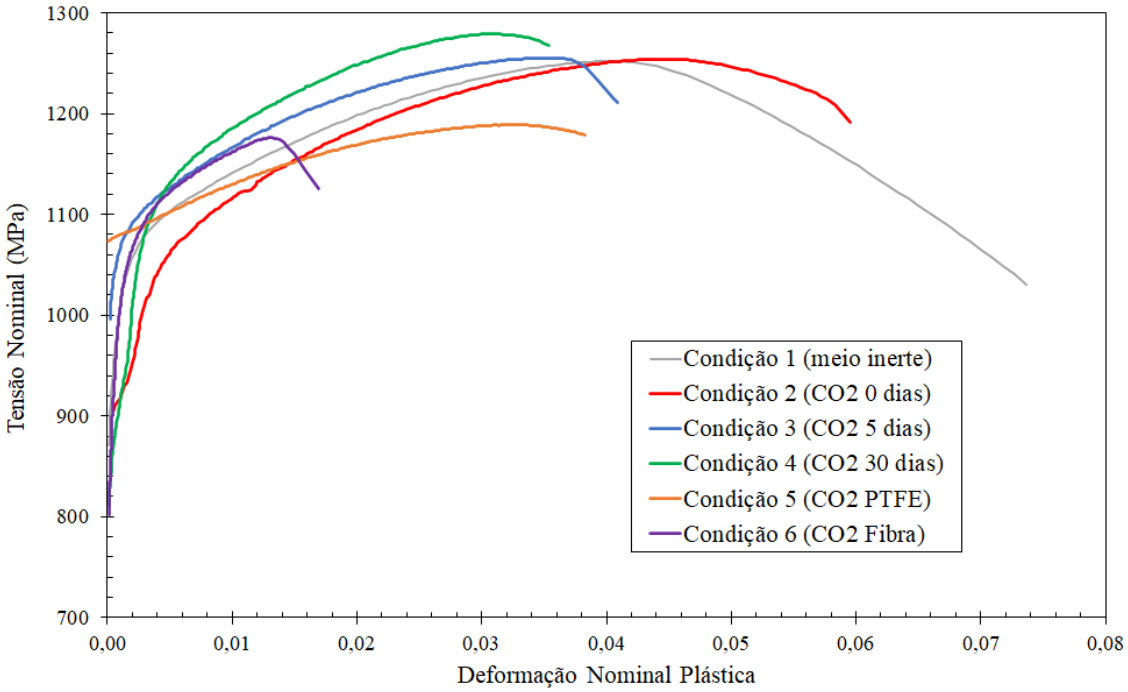


Figura 33 - Curvas Tensão x Deformação em água do mar sintética e 40 °C nas seis condições de teste. (1): meio inerte em N_2. (2): 10 bar de CO_2 sem pré-corrosão. (3): 10 bar de CO_2 com pré-corrosão de 5 dias. (4): 10 bar de CO_2 com pré-corrosão de 30 dias. (5): 10 bar de CO_2 com o corpo de prova envolvido com polímero PTFE. (6): 10 bar de CO_2 com o corpo de prova envolvido com polímero fibra de aramida.

Tabela 6 – Parâmetros do ensaio de tração em Baixa Taxa de Deformação.

Condição	**1** (Meio inerte)	**2** (CO_2_0d)	**3** (CO_2_5d)	**4** (CO_2_30d)	**5** (CO_2_PTFE)	**6** (CO_2_Fibra)
σ_{LE} (MPa)	1067	990	1106	1042	1086	1082
σ_{LR} (MPa)	1255	1254	1256	1279	1189	1176
$\varepsilon_{plástico}$	7,44%	6,03%	4,11%	3,61%	4,06%	1,68%
R. A.	40%	22%	25%	24%	25%	26%
σ x $\varepsilon_{p.}$ (J/cm^3)	86,3	70,2	49,6	42,7	47,2	14,33

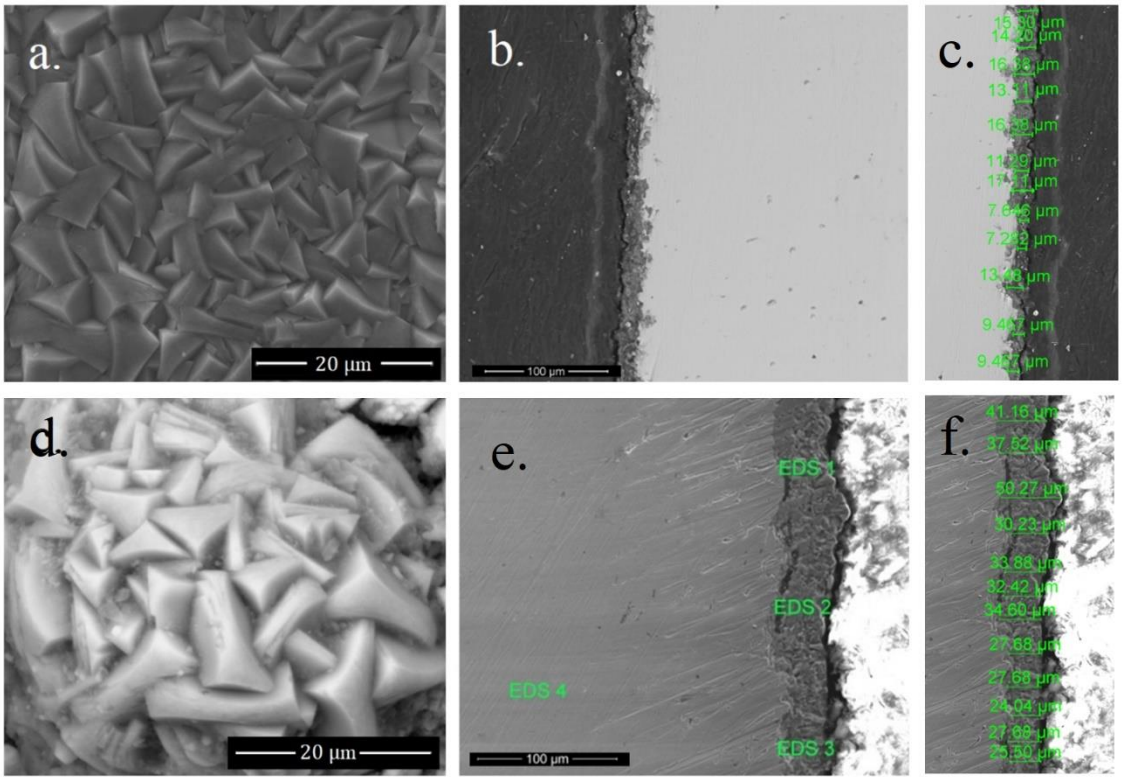


Figura 34 – Análise em MEV após 10 dias em água do mar sintética, 40 °C, 10 bar de CO_2, V/A 1 mL·cm^{-2}: (a) Seção longitudinal. (b) Seção transversal. (c) Medição da espessura. E após 30 dias nas mesmas condições: (d) Seção longitudinal. (e) Seção transversal. (f) Medição da espessura.

Tabela 7 – Análise química através de EDS nos pontos indicados na Figura 34 (e).

Ponto	**C (%p)**	**O (%p)**	**Ca (%p)**	**Fe (%p)**
EDS 1	13,26	44,07	1,88	40,67
EDS 2	7,53	26,80	2,67	62,99
EDS 3	13,09	48,89	1,93	36,08
EDS 4	6,65	0,90	0	92,38

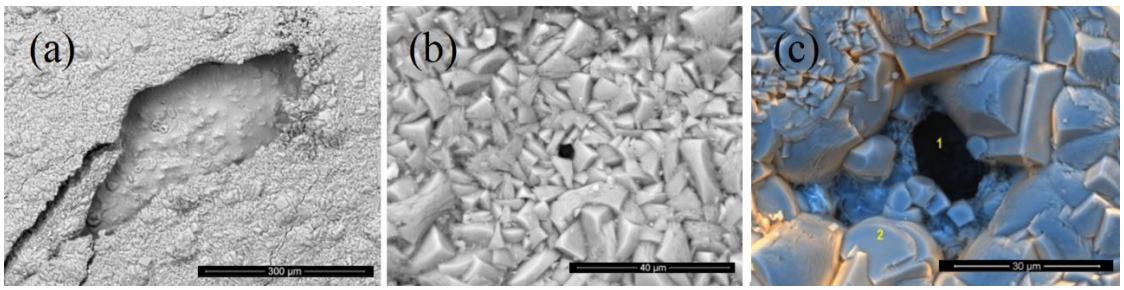


Figura 35 – Análise em MEV da seção longitudinal após 30 dias em água do mar sintética, 40 °C, 10 bar de CO_2, V/A 1 mL·cm^{-2}: (a) quebras no filme. (b) orifício. (c) Pontos 1 e 2 de análise química através de EDS.

Tabela 8 – Análise química através de EDS nos pontos indicados na Figura 35 (c).

Ponto	C (%p)	O (%p)	Ca (%p)	Mn (%p)	Fe (%p)
1	5,09	0,97	-	0,62	93,03
2	16,04	42,02	1,33	-	40,15

A partir dos dados obtidos pelo ensaio de BTD e pela medição de área através de microscopia eletrônica, foram calculados os índices de susceptibilidade à corrosão sob tensão por CO_2 para cada condição testada. Foram adotados três parâmetros de susceptibilidade: RE, RRA e RW, que avaliam o alongamento plástico, a redução de área e o trabalho durante o regime plástico, respectivamente. Quanto mais próximo da unidade, menor é a susceptibilidade da condição testada à corrosão sob tensão. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos.

Observa-se que a Condição 2, sem exposição à pré-corrosão por CO_2, apresentou a menor susceptibilidade considerando os valores de RE e RW, apesar de ter mostrado um baixo valor de RRA. A susceptibilidade foi maior nos corpos de prova expostos à pré-corrosão por CO_2. Na Condição 4, com 30 dias de pré-corrosão, é notada uma susceptibilidade ligeiramente maior que a Condição 3, com 5 dias. Vancostenoble et. al. [35] verificou que, na presença de tensão e deformação, a camada de $FeCO_3$ pode ser danificada e gerar pontos de corrosão localizada, o que pode ter contribuído para a elevação da susceptibilidade observada nas Condições 3 e 4 em comparação à Condição 2. Os valores obtidos na Condição 5, com o polímero PTFE envolvendo o corpo de prova, foram intermediários entre a Condição 3 e a Condição 4. A maior susceptibilidade através dos índices RE e RW foi observada na Condição 6, com fibra de aramida o que se deve ao efeito da corrosão por frestas.

Através dos resultados da Tabela 9, percebe-se que os índices que avaliam o alongamento (RE) e o trabalho plástico (RW) apresentaram a mesma tendência e foram mais coerentes com os resultados esperados do que o índice que avalia a redução de área (RRA) para este aço carbono de alta resistência.

Tabela 9 – Índices de susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão por CO_2.

Condição	RE	RRA	RW
1 (controle_N2)	1	1	1
2 (CO2_0dias)	0,810	0,550	0,813
3 (CO2_5dias)	0,552	0,625	0,575
4 (CO2_30dias)	0,485	0,600	0,495
5 (CO2_PTFE)	0,546	0,625	0,547
6 (CO2_fibra)	0,226	0,650	0,166

4.3 – Análises Fractográficas dos Corpos de Prova

Conforme explícito na norma NACE TM 0198 [38], a susceptibilidade de um aço à corrosão sob tensão pode ser classificada como:

- Classe 1 – Comportamento dúctil padrão (comparável ao teste BTD no ambiente de controle em meio inerte), sem indicação de CST na superfície de fratura primária e sem indicação de trincas secundárias.
- Classe 2 – Comportamento dúctil com perda de ductilidade abaixo de 20%. Fissuras podem se desenvolver na região de estricção do corpo de prova adjacentes à superfície de fratura primária, mas sem indicação de CST.
- Classe 3 – Comportamento dúctil com perda de ductilidade acima de 20%. Fissuras podem se desenvolver na região de estricção do corpo de prova adjacentes à superfície de fratura primária, mas sem indicação de CST.
- Classe 4 – Evidências de CST na seção do corpo de prova pela observação de CST na fratura primária ou de trincas secundárias, ou ambas.

Para avaliação do aço perlítico de alta resistência das armaduras de tração dos dutos flexíveis utilizando uma extrapolação das classificações explícitas na norma NACE [38], que é aplicada para ligas resistentes à corrosão, e utilizando de referência para perda de ductilidade os valores de RE calculados na Tabela 9, o aço de alta resistência utilizado nos arames de tração dos dutos flexíveis seria classificado como Classe 3 nos casos de pré-corrosão de CO_2 entre 5 dias e 30 dias, e na presença de corrosão induzida por frestas. Apenas uma pequena perda de ductilidade foi observada na Condição 2, sem pré-corrosão

nem frestas, o que classificaria essa condição como Classe 2.

A Figura 36 mostra a aparência macroscópica da superfície de fratura e a morfologia microscópica da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de BTD testados na Condição 1 de controle, à pressão atmosférica e N_2, e na Condição 4, com um período de pré-corrosão de CO_2 de 30 dias. Não foram identificadas características de corrosão sob tensão na superfície primária de fratura, tampouco observadas trincas secundárias na seção do corpo de prova. Portanto, a classificação Classe 4 descrita na norma NACE [38] não está associada às condições testadas.

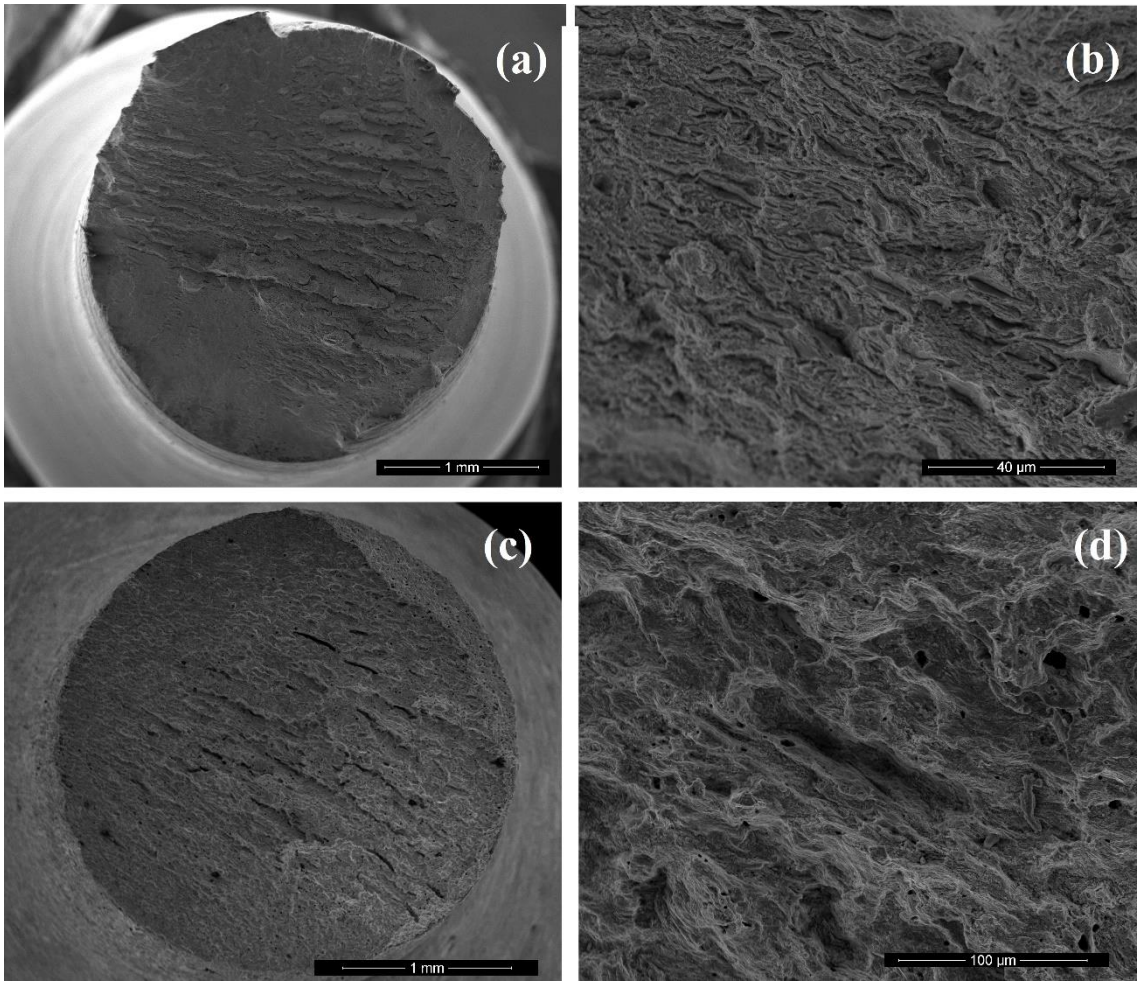


Figura 36 – Imagens obtidas através do MEV da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de BTD na Condição 1 (nitrogênio puro): (a) Imagem macroscópica da superfície de fratura. (b) Ampliação de 2.000x no centro da imagem (a); e da Condição 4 (pré-corrosão de CO_2 por 30 dias): (c) Imagem macroscópica da superfície de fratura. (d) Ampliação de 1.000x no centro imagem (c).

A Figura 37 mostra o aspecto macroscópico da visão lateral dos corpos de prova fraturados após os ensaios. É possível observar a aparência mais fosca nos corpos de prova submetidos à corrosão por CO_2, que varia com o tempo de exposição à pré-corrosão. Também é possível identificar uma severa corrosão nos corpos de prova testados na presença de frestas (Condições 5 e 6), no ponto onde estava envolvido o polímero.

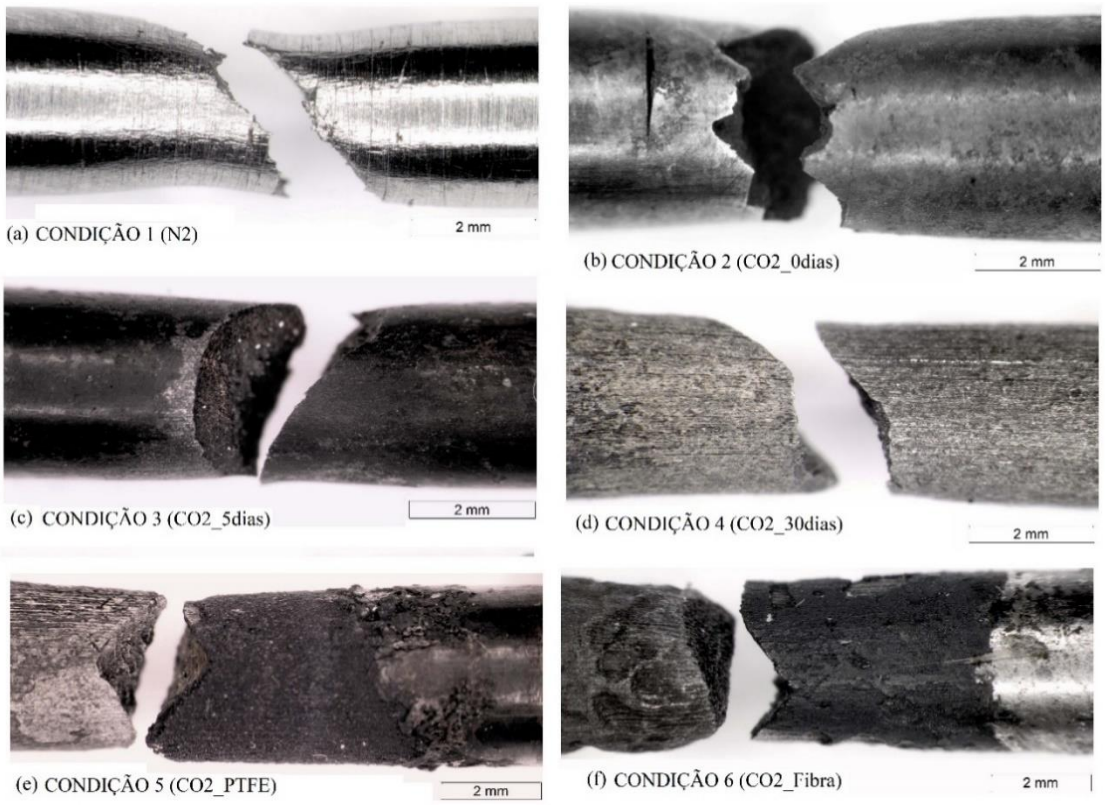


Figura 37 – Imagens obtidas através do MEV da visão lateral de fratura dos corpos de prova do ensaio de BTD: (a) Condição 1; (b) Condição 2; (c) Condição 3; (d) Condição 4; (e) Condição 5; (f) Condição 6.

Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho, as microestruturas, propriedades mecânicas e de resistência a corrosão de duas amostras de aço de baixo carbono e alta resistência comumente utilizados em armaduras de tração de dutos flexíveis foram caracterizadas e comparadas. Também foi avaliada a susceptibilidade à corrosão sob tensão em ambientes confinados na presença de CO_2 através de ensaios de tração em Baixa Taxa de Deformação (BTD).

As análises metalográficas revelaram uma microestrutura extremamente fina e anisotrópica, com perlita e bainita em orientação preferencial. A análise química apontou uma diferença no teor de carbono dentre as amostras. Uma menor dureza Vickers foi observada na amostra com menor teor de carbono, mas as amostras apresentaram Limites de Escoamento e Limites de resistência semelhantes. Imagens de microscopia eletrônica mostraram uma microestrutura predominantemente composta por carbetos esferoidizados, com a presença de ilhas de ferrita na amostra com menor teor de carbono. Os carbetos eram mais finos na amostra com menor teor de carbono. Imagens na seção transversal da amostra exibiram uma microestrutura que sofreu descarbonetação próximo da superfície, com grãos de ferrita grosseira na borda de ambas as amostras.

Nos ensaios de tração em BTD, observou-se que os índices de susceptibilidade RE (Razão do Alongamento Plástico) e RW (Razão do trabalho plástico) apresentaram a mesma tendência, e que o índice RRA (Razão da Redução de área) não acompanhou os dois primeiros. Uma pequena fragilização ocorreu no ensaio BTD no meio agressivo, sem etapa de pré-corrosão. Uma fragilização maior ocorreu nos corpos de prova pré-corroídos por 5 e 30 dias e ensaiados no meio agressivo. Não se observou diferença significativa com o aumento do tempo de pré-corrosão de 5 para 30 dias. O filme que se forma no período de pré-corrosão consiste basicamente em carbonato de ferro ($FeCO_3$), com espessuras médias de 13 μm e 33 μm com 10 e 30 dias, respectivamente. Essas amostras foram mais fragilizadas do que aquela ensaiada sem pré-corrosão, o que pode ser atribuídos a defeitos no filme, que não impedem o ingresso de hidrogênio atômico gerado nas reações catódicas, e porque o filme pode ser danificado pelo carregamento trativo, gerando pontos de corrosão localizada. Além disso, analisou-se o efeito de frestas produzidas por dois tipos de polímeros que envolviam o corpo de prova, onde foi verificado que um dos polímeros provocou elevada redução da plasticidade.

Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho apresentou resultados relevantes para avaliação da corrosão sob tensão em ambientes confinados na presença de CO_2, mas pode ser estendido de diversas maneiras, algumas delas citadas abaixo:

- Avaliar diferentes tempos de pré-corrosão (acima de 30 dias e abaixo de 5 dias) através de ensaios de BTD e de imagens do filme de carbonato de ferro formado.
- Utilizar pressões parciais de CO_2 acima e abaixo das condições utilizadas, para se avaliar o impacto na vida de serviço dos arames de dutos flexíveis.
- Verificar o efeito sinérgico da associação do CO_2 com o H_2S, utilizando pressões parciais de H_2S nos ensaios, a fim de se determinar a zona de transição em que a Corrosão Sob Tensão passa a ser observada.
- Associar os resultados apresentados a ensaios de permeação de hidrogênio, para investigar o efeito da fragilização pelo hidrogênio.
- Realizar ensaios de flexão em quatro pontos nas mesmas condições dos ensaios de BTD para complementar os resultados.
- Investigar o modo de fratura (transgranular ou intergranular) nas condições dos ensaios.

Capítulo 6 – Referências

[1] IEA (International Energy Agency). Global Energy Review – Paris/2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/>. Acesso em Julho/2021.

[2] ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.). Boletim da Produção de petróleo e gás natural – Edição 88 de Dezembro/2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: Novembro/2020.

[3] ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.). Boletim da Produção de petróleo e gás natural – Edição 131 de Julho/2021. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: Setembro/2021.

[4] PPSA (Pré-Sal Petróleo S. A.). O Pré-Sal – Características. Disponível em <https://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/o-pre-sal/caracteristicas/>. Acesso em: Novembro/2020.

[5] BELTRAO, R. L. C., SOMBRA, C. L., LAGE, A. C. V. M, et. al. SS: Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2009, Houston. *Proceedings…* Disponível em: < https://doi.org/10.4043/19880-MS>. Acesso em Abril/2020.

[6] ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.). Alerta de Segurança 001: Corrosão sob Tensão por CO_2 (SCC-CO_2). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/EXPLORACAO_E_PRODUCAO_DE_OLEO_E_GAS/Seguranca_Operacional/alertas/alerta_001_SSM_SCC-CO2_PT.pdf/>. Acesso em: Novembro/2020.

[7] Imagem disponível em: <https://www.offshore-mag.com/subsea/article/14037467/shell-sanctions-powernap-subsea-tieback-in-the-deepwater-gulf-of-mexico/>. Acesso em: Abril/2020.

[8] Imagem disponível em: <http://www.ocean-flow.com/ofi-blog/2017/7/19/when-to-use-flexible-pipe/>. Acesso em: Abril/2020.

[9] Imagem disponível em: <http://www.deno.oceanica.ufrj.br/deno/prod_academic/

relatorios/2015/Luanda/relat1/plsv_luanda_rel1.htm/>. Acesso em: Abril/2020.

[10] Imagem disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=ErKxf8nouWU/>. Acesso em: Novembro/2020.

[11] FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. *Handbook on design and operation of flexible pipes*. Trondheim. NTNU, 4Subsea and SINTEF Ocean, 2017. Disponível em: < https://www.4subsea.com/wp-content/uploads/2017/07/Handbook-2017_Flexible-pipes_4Subsea-SINTEF-NTNU_lo-res.pdf>. Acesso em: Abril/2020.

[12] MAC, D-H.; SICSIC, P. Uncertainties Propagation within Offshore Flexible Pipes Risers Design. *Procedia Engineering*, Vol. 213, p. 708-719, 2018. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.067>. Acesso em: Abril/2020.

[13] AMUNDSEN, T., NILSEN-AAS, C., KANESTRØM, Ø. et. al. Digitizing Flexible Riser Annulus Testing by Automated Portable Test Equipment. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2017, Houston. *Proceedings…* Disponível em: <https://doi.org/10.4043/27720-MS>. Acesso em: Abril/2020.

[14] ALVES, H. Considerações sobre os possíveis mecanismos de corrosão no espaço anular de dutos flexíveis. In: ABRACO INTERCORR, 2018, São Paulo. *Anais*... Disponível em <https://abraco.org.br/intercorr/anais-2018> Acesso em: Abril/2020.

[15] GENTIL, V. *Corrosão*. 4ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2005.

[16] PARKINS, R. N. A Review of Stress Corrosion Cracking of High Pressure Gas Pipeline. In: CORROSION, 2000, Orlando. *Proceedings*… Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/CORR00/conference/All-CORR00> Acesso em: Abril/2020.

[17] ASAHI, H. SOGO, Y. UENO, M. HIGASHIYAMA, H. Metallurgical Factors Controlling SSC Resistance of High-Strength, Low-Alloy Steels. *Corrosion*, Vol. 45, p. 519-527, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/1.3582053> Acesso em: Abril/2020.

[18] LU B. T., LUO J. L., Relationship Between Yield Strength and Near Neutral pH Stress Corrosion Cracking Resistance of Pipeline Steels - An Effect of Microstructure. *Corrosion*, Vol. 62, p. 129-140, 2006. Disponível em:

<https://doi.org/10.5006/1.3278258> Acesso em: Abril/2020.

[19] BALLESTEROS, A. F. *Avaliação da Resistência de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API 5L X-80 À Corrosão sob Tensão na Presença de Sulfetos e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio*. Tese de Doutorado - PUC-RIO. Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/32706/32706_1.PDF/> Acesso em: Abril/2020.

[20] OMWEG, G. M., FRANKEL, G. S., BRUCE, W. A. et. al. Effect of Welding Parameters and H_2S Partial Pressure on the susceptibility of welded HSLA Steel to Sulfide Stress Cracking. *Welding Journal*, Vol. 82, p. 136-143, 2003. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/289184797_Effect_of_welding_parameters_and_H2S_partial_pressure_on_the_susceptibility_of_welded_HSLA_steels_to_sulfide_stress_cracking> Acesso em: Abril/2020.

[21] GUEDES, M. O. *Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio em Juntas Soldadas de um Aço Carbono-Manganês*. Dissertação de Mestrado - COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: <https://www.coppe.ufrj.br/pt-br/pesquisa/teses-e-dissertacoes-por-programas> Acesso em: Abril/2020.

[22] NACE INTERNATIONAL. *NACE MR0175/ISO15156: Petroleum and Natural Gas Industries: Materials for use in H_2S-containing Environments in oil and gas production*. Houston. NACE, 2001.

[23] BRASIL, F. *Estudo de Corrosão Sob Tensão em tubos de aço inoxidável AISI 304L, aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico*. Dissertação de Mestrado – PIPE/UFPR. Curitiba, 2003. Disponível em: < https://acervodigital.ufpr.br/handle/ 1884/33538> Acesso em: Abril/2020.

[24] Imagem disponível em: <https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion/>. Acesso em: Abril/2020.

[25] LYNCH, S. P. Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC). *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, p. 3-89, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093769.1.3> Acesso em: Abril/2020.

[26] LYNCH, S. P. Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms.

Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, p. 90-130, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093769.1.90> Acesso em: Abril/2020.

[27] SCHMITT, G. Fundamental aspects of CO_2 metal loss corrosion. Part II: Influence of different parameters on CO_2 corrosion mechanism. In: CORROSION, 2015, Dallas. *Proceedings*… Disponível em: < https://onepetro.org/NACECORR/CORR15/conference/All-CORR15> Acesso em: Abril/2020.

[28] TANUPABRUNGSUN, T., YOUNG, D., BROWN, B. et. al. Construction And Verification of Pourbaix Diagrams For CO_2 Corrosion of Mild Steel Valid Up to 250°C. In: CORROSION, 2012, Utah. *Proceedings*… Disponível em: < https://onepetro.org/NACECORR/CORR12/conference/All-CORR12> Acesso em: Abril/2020.

[29] GAVANLUEI, A. B., MISHRA, B., OLSON, D. Effect of Temperature on the Loss of Ductility of S-135 Grade Drill Pipe Steel and Characterization of Corrosion Products in CO_2 Containing Environments. *Metall Mater Trans A*, Vol. 43, p. 2850-2856, 2012. Disponível em: < https://doi.org/10.1007/s11661-011-0777-x> Acesso em: Abril/2020.

[30] CHATTERJEE, U. K., SINGH RAMAN, R. K. Stress corrosion cracking (SCC) in low and medium strength carbon steels. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, p. 169-198, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093769.3.169> Acesso em: Abril/2020.

[31] PARKINS, R. N., ZHOU, S. The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - solutions. I: Stress corrosion data. *Corrosion Science*, Vol. 39, p. 159-173, 1997. Disponível: <https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00116-3> Acesso em: Abril/2020.

[32] MACK, R. D. Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels in Aqueous Solutions Containing CO_2 - Effects of Yield Strength, Dissolved Oxygen, and Temperature. In: CORROSION, 2001, Houston. *Proceedings*… Disponível em: < https://onepetro.org/NACECORR/CORR01/conference/All-CORR01> Acesso em: Abril/2020.

[33] COLWELL, J. A., LEIS, B. N., SINGH, P. M. The mechanism of near neutral pH SCC. In: CORROSION, 2005, Houston. *Proceedings*… Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/CORR05/conference/All-CORR05> Acesso em: Abril/2020.

[34] SILVA, S. C., SOUZA, E. A., PESSU, F. et. al. Cracking mechanism in API 5L X65 steel in a CO_2-saturated environment. *Engineering Failure Analysis*, Vol. 99, p. 273-291, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.02.031> Acesso em: Abril/2020.

[35] VANCOSTENOBLE, A., DURET-THUAL, C., BOSCH, C. et. al. Stress Corrosion Cracking of ferrito-pearlitic steel in aqueous environment containing dissolved CO_2. In: CORROSION, 2014, San Antonio. *Proceedings*… Disponível em: <https://onepetro.org/NACECORR/CORR14/conference/All-CORR14> Acesso em: Abril/2020.

[36] DIETZEL, W., BALA SRINIVASAN, P., ATRENS, A. Testing and evaluation methods for stress corrosion cracking (SCC) in metals. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, p. 133-166, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093769.2.133> Acesso em: Abril/2020.

[37] HENTHORNE, M. The Slow Strain Rate Stress Corrosion Cracking Test - A 50 Year Retrospective. *Corrosion*, Vol. 72, p. 1488-1518, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/2137> Acesso em: Abril/2020.

[38] NACE INTERNATIONAL. *NACE TM0198-2020: Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*. Houston. NACE, 2020.

[39] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM G129-00: Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. West Conshohocken. ASTM, 2013.

[40] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E8/E8M: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. West Conshohocken. ASTM, 2016.

[41] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E92: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*. West Conshohocken. ASTM,

2017.

[42] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E1019-18: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques*. West Conshohocken. ASTM, 2018.

[43] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E415-17: Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry*. West Conshohocken. ASTM, 2017.

[44] Imagem disponível em: <https://cenanoint.wordpress.com/equipamentos/mev-e-feg/> Acesso em: Novembro/2020.

[45] ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D1141-98e1: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*. West Conshohocken. ASTM, 1999.

[46] CARDARELLI, F. *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. 2ª Edição. New York: Springer International Publishing, 2018.

[47] SHACKELFORD, J. *Introduction to Materials Science for Engineer*. 8ª Edição. New York: Pearson, 2015.

[48] BRITO, Y. C., RAMOS, B. W., VUROBI JUNIOR, S. et. al. Equal Channel Angular Pressing and Characterization of a Patented Eutectoid Fe-C Steel. *Materials Science Forum*, Vol. 1012, p. 360-365. Disponível em: < https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1012.360> Acesso em: Setembro/2021.