



## ASPECTOS METALÚRGICOS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS COM PROCESSO DE SOLDAGEM DE TOPO POR RESISTÊNCIA

Ingrid Braun Poloponsky

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro

Abril de 2013

ASPECTOS METALÚRGICOS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS  
SOLDADAS COM PROCESSO DE SOLDAGEM DE TOPO POR RESISTÊNCIA

Ingrid Braun Poloponsky

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D. Sc.

---

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D. Sc.

---

Prof. Paulo Pedro Kenedi, D. Sc.

---

Eng. Fabio de Souza Pires, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2013

Poloponsky, Ingrid Braun

Aspectos Metalúrgicos e de Resistência à Corrosão de Juntas Soldadas com Processo de Soldagem de Topo por Resistência/ Ingrid Braun Poloponsky – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIV, 109 p.: il.: 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 104-109.

1. Corrosão em soldas das armaduras de tração de dutos flexíveis 2. Caracterização microestrutural da junta soldada 3. Avaliação das propriedades mecânicas. 4. Resistência à corrosão por H<sub>2</sub>S. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

“Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.”

(Sócrates)

## **AGRADECIMENTOS**

À minha amada avó Candida Maria Nogueira de Mello com quem obtive os ensinamentos mais valiosos de minha vida que foram a base para que eu chegasse até aqui.

À minha família, em especial a minha mãe Moema Braun e meus irmãos Igor e Rebecca e minha cunhada Patrícia pelo carinho e compreensão dedicado à mim nos momentos mais difíceis.

Ao meu melhor amigo e marido, Guilherme Mourão, por todo o amor e companheirismo.

Aos irmãos que descobri ao longo de minha vida, Marcelo Simões e Roberta Coelho, por me entenderem e aceitarem como realmente sou.

Aos amigos de todas horas Marcelo Galardo, Rodrigo Basileu, Pablo e Ana Ramos, Maicon Maia e Carolina Delfino.

Ao Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, para realização do trabalho. Em especial o meu orientador Oscar Mattos pela paciência e ensinamentos transmitidos.

À equipe do departamento de Tecnologia da GE Oil & Gas por todo aprendizado e experiência compartilhado. Em especial ao meu gerente Fabio Pires, exemplo de profissional e pessoa, pelas oportunidades concedidas e confiança depositada para o desenvolvimento deste projeto.

Às minhas revisoras Flávia Omena e Susana Modiano pelas valiosas dicas e conhecimentos passados.

À empresa GE Oil & Gas pelo suporte e apoio ao projeto de pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ASPECTOS METALÚRGICOS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS COM PROCESSO DE SOLDAGEM DE TOPO POR RESISTÊNCIA

Ingrid Braun Poloponsky

Abril/2013

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os elevados teores de  $H_2S$  presentes nos fluidos do pré-sal constituem uma das questões mais desafiantes para a indústria do petróleo. No caso dos dutos flexíveis, o  $H_2S$  permeia pela barreira polimérica até o anular do duto, onde encontram-se as armaduras de tração confeccionadas em aço carbono de alta resistência, podendo levar a falha deste material principalmente ao se tratar das regiões soldadas. Portanto, este trabalho propõe uma otimização do processo de tratamento térmico pós-soldagem, visando a obtenção de uma microestrutura menos susceptível a fragilização por  $H_2S$ . Quatro grupos de amostras de arames de alta resistência com diferentes tempos de tratamento pós-soldagem foram submetidos a uma avaliação microestrutural, ensaios mecânicos e de resistência a corrosão. Os resultados mostraram que é possível melhorar a microestrutura na região da solda, no que concerne a presença de microestruturas fragilizantes, como o microconstituente M-A, aumentando-se o tempo de tratamento. Entretanto, essas alterações microestruturais implicam em mudanças nas propriedades mecânicas, as quais tendem a diminuir em contrapartida ao aumento do tempo de alívio de tensões. A avaliação da resistência à corrosão, realizada por meio dos ensaios de imersão e de corrosão sob tensão por flexão em 4 pontos, não permitiu verificar a real influência da microestrutura, provavelmente devido às condições escolhidas para realização dos testes que se mostraram agressivas para o material em estudo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

METALLURGICAL AND CORROSION RESISTANCE ASPECTS OF WELDED  
JOINTS USING UPSET WELDING PROCESS

Ingrid Braun Poloponsky

April/2013

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present high levels of H<sub>2</sub>S in the pre-salt are one of the most challenging issues for the oil industry. In the case of flexible pipes, H<sub>2</sub>S permeates the polymeric barrier up to the pipe annulus, where the tensile armour confectioned in high strength carbon steel exists, which can lead to material failure especially when treating of welded parts. This paper proposes an optimization of the post weld heat treatment, in order to obtain a microstructure less susceptible to H<sub>2</sub>S embrittlement. Four groups with different post weld treatment times were submitted to a microstructural evaluation, mechanical and corrosion resistance testing. The results showed that the microstructure can be improved in the weld region, in relation with the presence of embrittlement microstructures, as microconstituent M-A, increasing the treatment time. However, these microstructural modifications imply in mechanical properties changes, which on the other hand tend to reduce with the increased stress relief time. The evaluation of the corrosion resistance performed using the immersion and stress corrosion cracking by four-point bending tests do not allow verification of the real microstructure influence, probably because of the test conditions choice that was indeed aggressive to the studied material.

## ÍNDICE

<b>I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>II</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
II.1	A região do Pré-Sal .....	3
II.2	Estrutura de um Duto Flexível .....	5
II.3	Solda de Topo por Resistência (Upset Resistance Weld - UW) .....	9
II.3.1	Equipamento de Soldagem .....	13
II.3.2	Aplicações .....	13
II.4	Metalurgia da Soldagem .....	15
II.4.1	Macroestrutura de uma Junta Soldada .....	16
II.4.2	Ciclos Térmicos de Soldagem .....	18
II.4.3	Velocidade de Resfriamento e Temperaturas Máximas .....	19
II.4.4	Tratamentos Térmicos .....	20
II.5	Corrosão em Juntas Soldadas .....	20
II.5.1	Falhas em Ambientes <i>Sour</i> .....	23
II.5.1.1	Adsorção .....	27
II.5.1.2	Difusão .....	27
II.5.2	Trinca Assistida Ambientalmente .....	28
II.5.2.1	Corrosão Sob tensão “Stress Corrosion Cracking” (SCC) .....	29
II.5.2.2	Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos “Sulfide Stress Cracking” (SSC) .....	30
II.5.2.3	Trinca Induzida por Hidrogênio .....	30
II.5.2.4	Corrosão Preferencial da Solda .....	31
II.5.3	Fatores que Afetam a Ocorrência de Corrosão em Juntas Soldadas .....	33
II.6	Estado da Arte .....	36

<b>III</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	46
III.1	Material.....	47
III.2	Metodologia.....	48
III.2.1	Composição Química.....	49
III.2.2	Preparação dos Corpos de Prova.....	49
III.2.3	Caracterização Microestrutural.....	50
III.2.4	Teste de Impacto Charpy V.....	51
III.2.5	Teste de Dobramento.....	52
III.2.6	Ensaio de Tração.....	53
III.2.7	Fractografia.....	54
III.2.8	Ensaio de Dureza Vickers.....	54
III.2.9	Teste de Corrosão Sob Tensão em Flexão 4 pontos.....	55
III.2.9.1	Condições de Teste.....	55
III.2.9.2	Dados e Propriedades de Material.....	55
III.2.9.3	Preparação das amostras.....	56
III.2.9.4	Instrumentação dos Cps.....	56
III.2.9.5	Calibração do sistema MGCPlus.....	57
III.2.9.6	Carregamento Para os Testes de Flexão em 4 pontos.....	59
III.2.9.7	Montagem do Teste.....	62
III.2.10	Teste de Corrosão NACE TM0284.....	64
III.2.10.1	Preparação das amostras.....	65
III.2.10.2	Condições de teste.....	65
<b>IV</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	67
IV.1	Microestrutura e Propriedades Mecânicas.....	67
IV.1.1	Resultados da Composição Química.....	67
IV.1.2	Resultados da caracterização microestrutural.....	67
IV.1.3	Resultados dos testes de dobramento.....	78

IV.1.4	Resultados dos testes de tração.....	79
IV.1.5	Fractografia.....	83
IV.1.6	Resultados dos testes de dureza Vickers .....	87
IV.1.7	Testes de impacto Charpy V.....	88
IV.2	Ensaio de Corrosão.....	89
IV.2.1	Corrosão sob tensão Flexão de 4 pontos .....	89
IV.2.2	<i>Hydrogen Induced Cracking</i> - HIC .....	99
<b>V</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	101
<b>VI</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	103
<b>VII</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Localização da camada pré-sal no leito marinho [7]. .....	4
Figura 2: Abrangência da região do Pré-sal [8].....	4
Figura 3: Camadas que constituem um duto flexível [9]. .....	6
Figura 4: Permeação de gases para o espaço anular do duto flexível [11].....	8
Figura 5: Soldagem de topo por resistência (UW). Adaptado [12].....	10
Figura 6: Disposição do eletrodo e a fixação do arame para a realização do procedimento de soldagem de topo por resistência arames de armaduras de tração [15]. .....	11
Figura 7: Passo-a-passo da soldagem de topo por resistência [17]. .....	11
Figura 8: Esquemático do funcionamento do equipamento Hakusan BS-5D-A [17]. ...	12
Figura 9: Representação gráfica das etapas de soldagem em função do tempo [17]. ....	12
Figura 10: Aparência da região soldada (a) após a solda; (b) após a remoção de rebarbas e (c) com acabamento finalizado [17]. .....	14
Figura 11: Macrografia de uma junta soldada [13]. .....	17
Figura 12: Regiões características da ZTA [13].....	17
Figura 13: Ciclo Térmico de Soldagem [13].....	18
Figura 14: Mecanismos propostos para a corrosão do ferro por H <sub>2</sub> S [13] .....	26
Figura 15: Trinca ocasionada pela corrosão sob tensão [32].....	28
Figura 16: Trinca induzida por hidrogênio [32]. .....	31
Figura 17: Corrosão preferencial da região soldada [32]. .....	32
Figura 18: (a) falhas e trincas (seta) em uma tubulação soldada por resistência elétrica (b) área indicada pela seta em (a) com aumento [38].....	39
Figura 19: Armaduras de Tração de um duto flexível [11] .....	47
Figura 20: Dimensões reduzidas para corpos de prova de teste de impacto Charpy V [48] . .....	52
Figura 21: Dispositivo utilizado para execução do teste de dobramento. ....	53
Figura 22: Esquema mostrando as regiões onde foram realizadas as indentações.....	54

Figura 23: Imagens dos corpos de prova instrumentados. ....	57
Figura 24: Tela com registro da aplicação de carga para os cps dos testes 1 e 2, valores em microdeformação. ....	58
Figura 25: (a) máquina de “peso morto” usada na aplicação da carga, (b) aplicação da carga, (c) garra de flexão em 4 pontos com o corpo de prova.....	59
Figura 26: Imagens dos corpos de prova, teste 1 (0,2% $H_2S/CO_2$ sem controle de pH) antes do teste.....	61
Figura 27: Imagens dos corpos de prova, teste 2 (0,3% $H_2S/CO_2$ com controle de pH) antes do teste.....	61
Figura 28: Imagens dos corpos de prova, teste 3 (0,2% $H_2S/CO_2$ com controle de pH) antes do teste.....	62
Figura 29: Garras com os corpos de prova dentro da célula de teste e cps teste HIC nos suportes.....	63
Figura 30: Célula de teste contendo válvulas para entrada de gás, entrada de solução, retirada de alíquota e saída de gás. ....	64
Figura 31: Imagem dos corpos de prova, teste 1 – HIC – antes do ensaio, 0,2% $H_2S$ sem controle de pH. ....	65
Figura 32: Imagem dos corpos de prova, teste 2 – HIC – antes do ensaio, 0,3% $H_2S$ com controle de pH. ....	66
Figura 33: Imagem dos corpos de prova, teste 3 – HIC – antes do ensaio, 0,2% $H_2S$ com controle de pH. ....	66
Figura 34: Análise estereoscópica da região soldada. ....	68
Figura 35: Dimensionamento da extensão da região de segregação ( $\approx 0,4$ mm), da ZTA ( $\approx 0,5$ mm) e da região de todo o metal de solda ( $\approx 2,0$ mm). ....	68
Figura 36: Micrografias utilizadas para caracterização microestrutural. ....	70
Figura 37: Identificação dos microconstituintes na região do metal de solda, utilizando microscopia eletrônica de varredura, após ataque por imersão em solução de nital 2%.73	
Figura 38: Identificação dos microconstituintes na região do metal de solda, utilizando microscopia eletrônica de varredura, após ataque por imersão em solução de picral 4%. ....	74
Figura 39: Imagem de amostra soldada pelo procedimento padrão utilizada para quantificação do microconstituente M-A. ....	75

Figura 40: Caracterização microestrutural das diferentes amostras. (a)-(b) Grupo A, (c)-(d) Grupo B, (e)-(f) Grupo C e (g)-(h) Grupo D (todas as imagens foram obtidas com aumento de 500 x) .....	78
Figura 41: Ensaio de dobramento.....	79
Figura 42: Análise de partícula magnética após teste de dobramento.....	79
Figura 43: Resultados dos ensaios de tração para cada um dos grupos em estudo. ....	80
Figura 44: Redução de seção em função do tempo de alívio de tensões. (a) Grupo A, (b) Grupo B, (c) Grupo C e (d) Grupo D. ....	82
Figura 45: Correlação entre a redução de seção e o tempo de tratamento térmico. ....	83
Figura 46: Micromecanismo de fratura – Grupo A. ....	84
Figura 47: Micromecanismo de fratura – Grupo B. ....	85
Figura 48: Micromecanismo de fratura – Grupo C. ....	85
Figura 49: Micromecanismo de fratura – Grupo D. ....	86
Figura 50: Valores de microdureza Vickers com carga de 100 gf .....	87
Figura 51: Imagens dos corpos de prova, teste 1 – flx-4p – após do ensaio com 0,2% H <sub>2</sub> S sem controle de pH .....	90
Figura 52: Imagens dos corpos de prova, teste 2 – flx-4p – após do ensaio com 0,3% H <sub>2</sub> S com controle de pH.....	92
Figura 53: Imagem dos corpos de prova, teste 3 – flx-4p – após o ensaio, 0,2% H <sub>2</sub> S com controle de pH. ....	94
Figura 54: Análise da superfície de fratura após testes de corrosão sob tensão por flexão em quatro pontos em solução contendo 0,3% de H <sub>2</sub> S com controle de pH.....	97
Figura 55: Análise da superfície de fratura após testes de corrosão sob tensão por flexão em quatro ponto em solução contendo 0,2% de H <sub>2</sub> S com controle de pH.....	98
Figura 56: Imagem das amostras, HIC-teste 1 – após do ensaio, 0,2% H <sub>2</sub> S sem controle de pH. ....	99
Figura 57: Imagem das amostras, HIC-teste 2 – após do ensaio, 0,3% H <sub>2</sub> S com controle de pH. ....	99
Figura 58: Imagem das amostras, HIC-teste 3 — após do ensaio, 0,2% H <sub>2</sub> S com controle de pH. ....	100

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das etapas desenvolvidas no LNDC .....	48
Tabela 2 – Tipos, composição química, procedimento e finalidade dos ataques químicos, para caracterização microestrutural. [47].....	50
Tabela 3 – Grupo de amostras x Tempo de tratamento térmico pós-soldagem .....	51
Tabela 4 – Condições dos testes.....	55
Tabela 5 – Dados de aplicação da carga nos corpos de prova.....	58
Tabela 6 – Codificação das amostras para as condições de teste 1, 2 e 3 – SSC / flexão em 4 pontos.....	60
Tabela 7 – Composição química representativa das amostras do lote em estudo. ....	67
Tabela 8 – Percentual em peso de microconstituintes M-A e percentual total das outras fases e/ou microconstituintes presentes na amostra padrão .....	76
Tabela 9 – Resultados do ensaio de tração .....	80
Tabela 10 – Resultados dos testes de impacto Charpy V .....	88
Tabela 11 – Dados do ensaio de flexão em 4 pontos .....	89
Tabela 12 – Resultados do ensaio de flexão em 4 pontos .....	95

## I INTRODUÇÃO

Os recentes avanços no setor de óleo e gás brasileiro trouxeram desafios logísticos e tecnológicos para este segmento da indústria. A camada de pré-sal brasileiro abriga reservas de petróleo que se estendem entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina (englobando as Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo), a aproximadamente 300 km da costa, com profundidades variando de 1 a 2,5 km de lâmina d'água e entre 4 e 6 km de profundidade no subsolo, chegando, assim, até 8 km da superfície do mar e, incluindo, até 2 km de sal [1].

Para que este potencial possa ser explorado é necessária a viabilização da exploração de petróleo e gás em águas ultra profundas que superam os recordes de operação existentes até então. As condições de serviço para os campos do pré-sal, tais como pressão hidrostática devido à profundidade de operação, pressão dos reservatórios, temperatura dos fluidos e a presença de contaminantes, como  $H_2S$  e  $CO_2$  nos fluidos produzidos [1], são particulares desta nova fronteira acentuadamente mais críticas do que o habitual. A seleção e qualificação de materiais para aplicações em águas ultra profundas tornam-se fundamentais para o desenvolvimento de equipamentos e sistemas submarinos.

Um importante aspecto a ser considerado na produção de equipamentos e nas premissas de projeto consiste no fato de que grande parte dos campos de pré-sal brasileiro apresentam  $H_2S$  na composição dos fluidos produzidos. De acordo com um levantamento realizado pela American Petroleum Institute (API), 25% dos equipamentos utilizados na indústria de petróleo e gás apresentam trincas induzidas por hidrogênio [2]. No caso específico de sistemas de tubos flexíveis, suas características únicas representam diferentes critérios de projeto para cada uma de suas camadas.

Durante a exploração de óleo e gás por dutos flexíveis, os gases presentes na composição do fluido conduzido ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  e  $H_2O$ ) permeiam através da barreira polimérica até o espaço anular no tubo. Caso o material adotado para as camadas das armaduras não seja propriamente especificado, as mesmas podem estar sujeitas a um processo de fragilização devido à presença de hidrogênio livre no espaço anular, formado a partir dos gases permeados.

As análises de permeação para os fluidos esperados para o pré-sal brasileiro indicam que a pressão parcial de H<sub>2</sub>S encontra-se próxima ao limite de falha atualmente conhecido para os arames de alta resistência das armaduras de tração exigindo uma avaliação deste comportamento quando exposto a diferentes pressões parciais e níveis de acidez.

Em alguns casos específicos, a concentração de H<sub>2</sub>S dos fluidos conduzidos é limitada entre 5 a 10 ppm, enquanto a pressão parcial de H<sub>2</sub>S esperada para o anular do tubo pode variar entre 1 e 2 mbar, permitindo a utilização dos arames de tração de alta resistência de material para serviço *sweet*, sem presença de H<sub>2</sub>S, na estrutura. Os materiais das armaduras de tração já foram qualificados e demonstraram ser adequados para serviço neste tipo de meio, entretanto, surgiram preocupações em relação à adequação das juntas soldadas para este tipo de ambiente conhecido como *mild sour*, caracterizado por valores intermediários de H<sub>2</sub>S.

A desvantagem da utilização de um material próprio para serviço *sour*, no qual há presença de teores mais elevados de H<sub>2</sub>S, está relacionada com a consequente diminuição das propriedades mecânicas, pois aços de alta resistência são conhecidamente mais susceptíveis aos fenômenos de fragilização por hidrogênio. Sendo assim, a alteração do material com o qual as armaduras de tração são confeccionadas impacta diretamente no projeto do duto flexível, uma vez que um aço para serviço *sour* implica em um possível aumento do perfil do arame entre outros aspectos.

Nas tubulações, as regiões de junta soldada são as mais susceptíveis ao fenômeno de fragilização por H<sub>2</sub>S. Portanto, em função dos altos custos de paradas e reparos envolvidos, além da possibilidade de falha catastrófica, a avaliação da integridade de equipamentos, principalmente da junta soldada, em serviços em presença de H<sub>2</sub>S é de grande relevância [3]. O procedimento de soldagem bem como o tratamento térmico pós-soldagem dos arames das armaduras de tração é realizado por uma máquina automática que efetua uma solda de topo por resistência (*Upset Weld - UW*).

Nossa proposta de pesquisa objetivou a melhoria dos procedimentos de tratamento térmico pós soldagem para produzir juntas soldadas que possam suportar as condições de serviço exigidas pelo pré-sal brasileiro. Quatro grupos com diferentes tempos de tratamento térmico foram submetidos a uma avaliação microestrutural, ensaios mecânicos e de resistência a corrosão com o intuito de se investigar a influência das alterações microestruturais no comportamento do material.

## II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 A região do Pré-Sal

A camada pré-sal é um gigantesco reservatório de petróleo e gás natural, localizado nas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo (região litorânea entre os estados de Santa Catarina e o Espírito Santo) que se encontra abaixo da camada de sal (que pode ter até 2 km de espessura), entre 5 a 7 km abaixo do nível do mar [4].

O petróleo dos reservatórios do pré-sal possui alta qualidade e um bom valor de mercado devido ao seu alto grau na escala API. Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo foi classificado como 28,5° API, possuindo também baixa acidez e teor de enxofre [5].

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

Em setembro de 2008 a Petrobras começou a explorar petróleo da camada pré-sal em quantidade reduzida. Esta exploração inicial ocorreu no Campo de Jubarte (Bacia de Campos), através da plataforma P-34 [6]. Desde o começo da exploração do pré-sal até os dias de hoje, foram produzidos mais de 100 milhões de barris de petróleo. Diariamente são mais de 200 mil barris, nas bacias de Santos e de Campos. Em 2017, estima-se alcançar 1 milhão de barris por dia [5].

Entretanto, a exploração do pré-sal em larga escala ainda enfrenta desafios tecnológicos para os quais a Petrobras juntamente com a indústria têm buscado desenvolver e aprimorar sistemas, equipamentos e materiais. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático da localização da camada pré-sal [7].

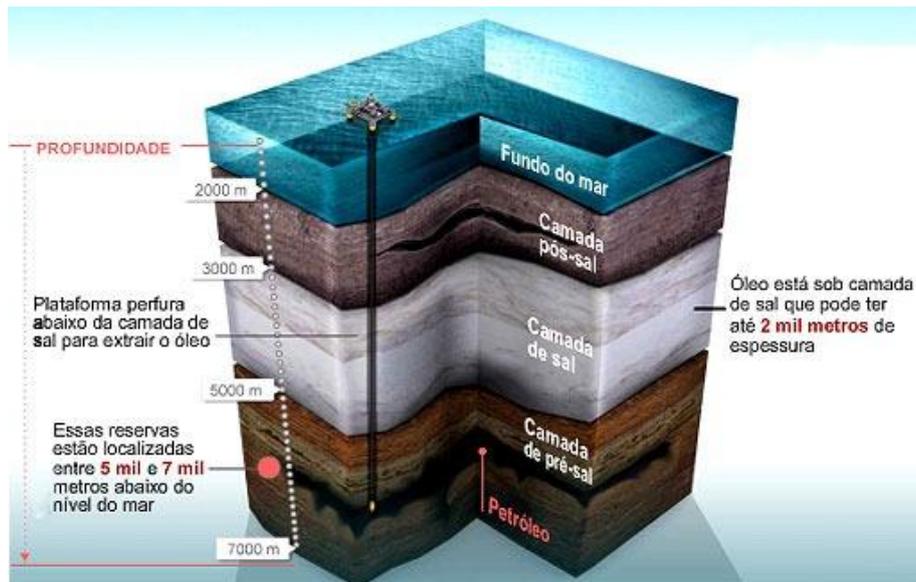


Figura 1: Localização da camada pré-sal no leito marinho [7].

A Figura 2 mostra a abrangência da região descoberta, até o momento, ao longo do litoral brasileiro. Somente na acumulação do Campo de Lula (anteriormente denominado Tupi), que representa uma pequena parte da nova fronteira na Bacia de Santos, poderá se aumentar em mais 50% as atuais reservas de petróleo e gás do país, que já somam hoje 14 bilhões de barris [8].



Figura 2: Abrangência da região do Pré-sal [8].

## II.2 Estrutura de um Duto Flexível

Os dutos flexíveis são estruturas utilizadas pela indústria na exploração de petróleo. Estes possuem a finalidade de interligar os poços petrolíferos com as plataformas, promovendo o transporte de fluidos como óleo, fluidos de injeção, gás ou água. Os dutos flexíveis possuem algumas características que podem ser consideradas como vantagens quando comparada aos sistemas convencionais de dutos rígidos. O processo de instalação dos dutos flexíveis se dá de forma mais rápida que a dos sistemas de dutos rígidos, utilizando embarcações com menor custo e viabilizando a produção de óleo e gás em um período de tempo mais curto [9].

Um duto flexível geralmente combina baixa rigidez a flexão e alta rigidez axial, sendo essas características obtidas através da construção de uma parede composta de camadas não aderidas uma às outras [10]. Este consiste em uma estrutura tubular formada pela superposição de camadas concêntricas cilíndricas poliméricas extrudadas (impermeabilizantes) e camadas metálicas com arranjo helicoidal (com função estrutural), cada uma delas possuindo uma função e características específicas que lhes conferem a capacidade de resistir às pressões do fluido interno, à pressão hidrostática devido à profundidade e às cargas dinâmicas de operação, conforme Figura 3.

A configuração e o dimensionamento das camadas do duto flexível são dependentes de variáveis de projeto, tais como: profundidade, fluido a ser transportado, temperatura do fluido, temperatura externa, pressão de operação, entre outros.

Existem dois tipos de dutos flexíveis, os “*flowlines*” e “*risers*”, sendo a diferença entre eles caracterizada pelo posicionamento no campo de exploração [10]. Os “*flowlines*” ficam assentados no leito marinho após a instalação, sendo utilizados em serviço primordialmente estático. Sua função consiste na interligação de equipamentos submarinos e os poços. Os “*risers*” são estruturas submetidas a carregamentos dinâmicos que conectam a unidade flutuante à tubulação destinada a serviço estático (“*flowline*”), podendo ser usados para injeção de água ou gás no poço, para produção de gás e óleo, além de outras aplicações.

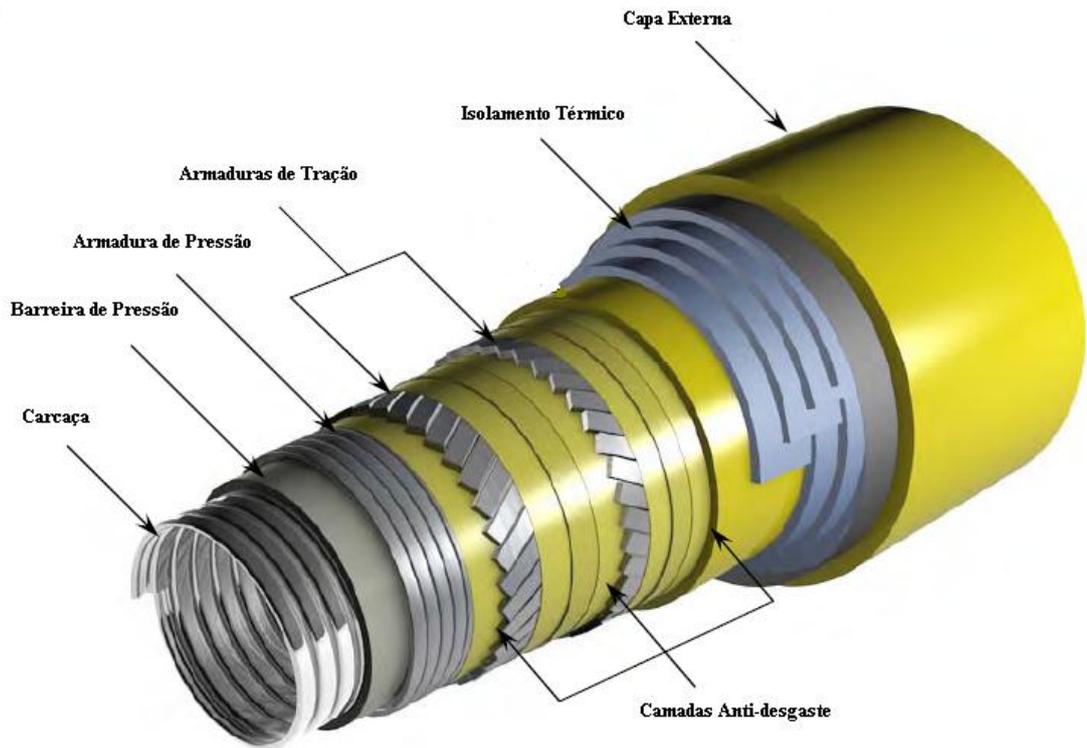


Figura 3: Camadas que constituem um duto flexível [9].

Cada uma dessas camadas possui uma função específica, conforme descrito a seguir:

- Carcaça – estrutura metálica intertravada fabricada em aço inoxidável, projetada para suportar a pressão externa, evitando o colapso do duto;
- Barreira de pressão interna – camada polimérica de selagem da carcaça, possui resistência química ao fluido e às condições de operação;
- Armadura de pressão – camada metálica intertravada helicoidal com perfil em forma de “Z”, fabricada em aço carbono que oferece resistência ao efeito radial da pressão interna;
- Camada anti-desgaste – fitas poliméricas cuja aplicação evita danos por atrito entre as camadas metálicas, não apresenta grande contribuição à resistência do duto;
- Armaduras de tração – fabricadas em aço carbono possuem perfis planos e retangulares que são aplicados helicoidalmente ao duto, cuja principal característica consiste em garantir a resistência do duto aos carregamentos axiais. São utilizadas em pares de camadas com os arames aplicados em sentidos opostos a fim de evitar a torção da estrutura devido as cargas trativas;

- Isolamento térmico – constituído por camadas de fita de espuma de polipropileno com microesferas de vidro. Tem como objetivo limitar a troca de calor com o ambiente;

- Capa externa – camada polimérica extrudada com a finalidade de proteger o duto flexível do meio externo, garantindo a estanqueidade do mesmo.

Em um duto flexível, o espaço contido entre a barreira de pressão polimérica e a capa externa é denominado anular. No espaço anular encontram-se as armaduras de tração e as armaduras de pressão, ambas constituídas por arames fabricados em aço carbono [9].

A seleção dos materiais empregados na fabricação da carcaça deve considerar o contato direto da camada com o fluido conduzido, bem como a pressão parcial de H<sub>2</sub>S esperada para o fluido para uma dada pressão de operação. No caso das armaduras de pressão e de tração, a pressão total esperada para o anular do flexível será fornecida pela análise de permeação para um dado fluido de produção sendo este um fator chave para a seleção de material. Em sua condição normal, estas estruturas não entrariam em contato com o fluido conduzido e o espaço anular do duto seria um ambiente seco. Entretanto, durante o serviço, ocorre o fenômeno da permeação de gases através da barreira de pressão [9].

O petróleo conduzido pelo duto é composto por diversos componentes e, em alguns casos, consiste em uma mistura bifásica de líquido e gases. Certos gases presentes na composição do fluido, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O permeiam através da barreira de pressão polimérica, chegando a ocupar o espaço anular do duto conforme mostrado na Figura 4.

Em contrapartida, a capa externa, que garante a estanqueidade do duto, pode sofrer danos ao longo do tempo ou então pode haver uma falha na vedação do conector, permitindo o ingresso de água do mar no espaço anular do duto flexível.

Como resultado da combinação desses fatores, o espaço anular deixa de ser um ambiente seco e, se torna, com a presença desses gases e de água, um ambiente agressivo, com o pH podendo chegar até 4.0 [11].

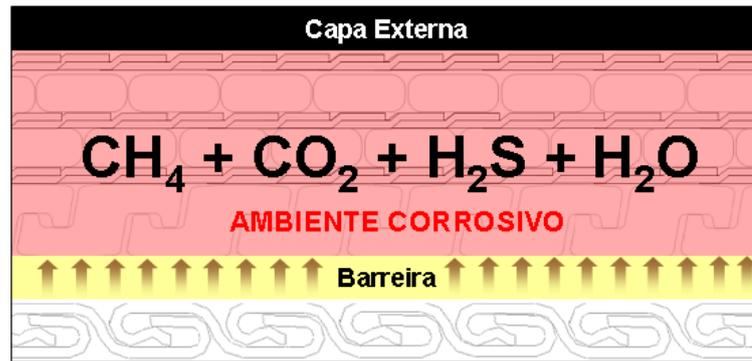


Figura 4: Permeação de gases para o espaço anular do duto flexível [11].

A agressividade do ambiente da região anular está relacionada a fatores como composição do fluido, polímero utilizado, temperatura externa e interna, pressão de operação, permeabilidade do fluido entre outros. Esses fatores variam a cada projeto, o que proporciona uma maior complexidade ao se estudar o comportamento do material das armaduras em relação ao ambiente de serviço [9].

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

O projeto de um duto flexível leva em consideração os resultados obtidos nas análises de permeação para a seleção dos materiais usados na confecção das camadas dos dutos flexíveis. A composição agressiva do ambiente pode levar à falha prematura da estrutura sob cargas consideravelmente menores do que o estimado para a condição seca.

### II.3 Solda de Topo por Resistência (*Upset Resistance Weld - UW*)

A *American Welding Society* (AWS) define o procedimento de soldagem como uma operação que tem como objetivo realizar a coalescência localizada produzida pelo aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem aplicação de pressão e de metal de adição [12].

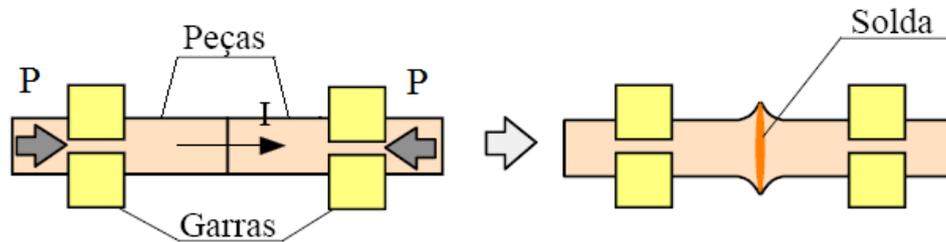
Durante o procedimento de soldagem de diversos materiais, a temperatura do metal adjacente à solda atinge faixas que podem promover transformações microestruturais. A ocorrência destas mudanças e o seu efeito sobre a junta soldada, em termos de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, está associada a fatores como o teor de elementos de liga, espessura da chapa, metal de adição utilizado, configuração da junta, método de soldagem utilizado e habilidade do soldador. Apesar destas transformações microestruturais, o principal objetivo da soldagem é produzir uma solda com qualidade igual ou superior àquela do metal de base [13].

A norma API 17J [14] exige que os fabricantes de tubulação flexível especifiquem os parâmetros e tolerâncias a serem monitorados durante a fabricação do produto, de acordo com procedimentos documentados. A utilização de processos especiais, tais como a soldagem, traz um nível adicional de exigência para o controle de qualidade. O atual sistema europeu de garantia da qualidade para itens produzidos por soldagem exige que o fabricante informe dados do projeto, seleção de materiais, fabricação, inspeção e qualificação do operador na fabricação do produto.

Os requisitos para a qualificação de procedimentos de soldagem nas etapas-chave de fabricação dos dutos flexíveis são definidos na API 17J [14]. Especificamente para as camadas metálicas, isto é, para arames planos, redondos e em diferentes formatos, o fabricante é obrigado a executar inspeção visual, partícula magnética, ensaio de tração e testes de dobramento. No caso de materiais para trabalho em serviço *sour*, as exigências adicionais para as amostras soldadas são a macrografia e o teste de dureza [15].

A união dos arames das armaduras de tração dos dutos flexíveis é realizada através do procedimento de soldagem de topo por resistência (*Upset Weld - UW*). A soldagem topo a topo é um tipo de solda por resistência no qual as duas superfícies de

contato devem possuir a mesma área para que seja possível que toda seção esteja submetida a mesma densidade de corrente e ao mesmo aquecimento.



I - corrente de soldagem

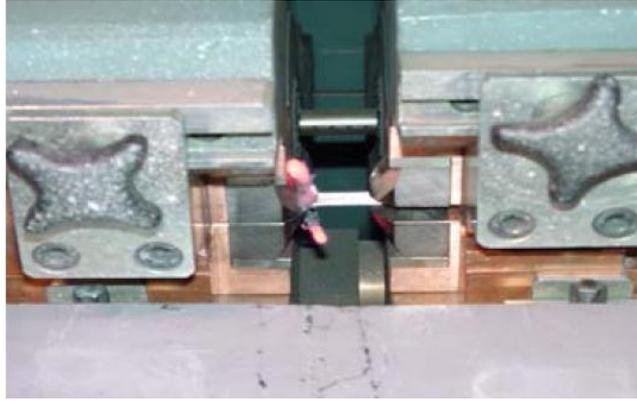
P - pressão

*Figura 5: Soldagem de topo por resistência (UW). Adaptado [12]*

A solda de topo por resistência é do mesmo grupo que a solda por percussão e por centelhamento, as quais são utilizadas para juntar peças com seção transversal semelhante através de uma solda realizada simultaneamente em toda área transversal da junta com adição de material. A pressão na solda de topo por resistência é aplicada em algum momento antes, durante ou depois do ciclo de aquecimento para colocar as partes em contato. O método de aquecimento e o tempo de aplicação da pressão distinguem esses três processos de soldagem [16].

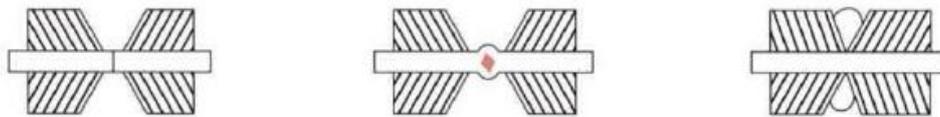
No processo de soldagem de topo por resistência as peças são posicionadas em contato e pressionadas uma contra a outra, por meio de eletrodos não consumíveis. A seguir, a corrente de soldagem é ligada, passando das garras para as peças e através destas. A região de contato entre as peças, na qual a resistência elétrica é maior, é aquecida por efeito Joule ( $Q = RI^2t$ , onde Q corresponde ao calor gerado, R é a resistência do condutor, I a corrente elétrica e t o tempo de passagem da corrente), causando uma redução de sua resistência mecânica. Como resultado, esta região passa a ser deformada plasticamente por ação da força de compressão aplicada inicialmente, a qual pode ser aumentada quando a junta estiver adequadamente aquecida. A soldagem é realizada, essencialmente, no estado sólido.

A Figura 6 mostra o arame da armadura de tração no equipamento de soldagem, sua fixação e o posicionamento dos eletrodos.



*Figura 6: Disposição do eletrodo e a fixação do arame para a realização do procedimento de soldagem de topo por resistência arames de armaduras de tração [15].*

A deformação plástica leva à formação da solda e força parte do material para fora da região de solda criando uma rebarba lateral entre as peças para onde as impurezas da região da junta tendem a migrar. Ao final do processo, a corrente é desligada, permitindo o resfriamento da solda. Em alguns casos, é possível aplicar, ainda, um tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões após a solda pela passagem de uma corrente menor que a usada na soldagem [12].



*Figura 7: Passo-a-passo da soldagem de topo por resistência [17].*

No equipamento utilizado por um fabricante de dutos flexíveis, modelo Hakusan BS-5D-A, as extremidades dos arames a serem soldados são posicionadas uma contra a outra, conforme representado na Figura 8 e na Figura 9, a uma distância (TD) de 2 a 2,5 vezes o diâmetro do arame e são fixados no equipamento de soldagem. Inicialmente, uma pequena pressão ( $P_1$ ) é aplicada na junta. Após o período de compressão ( $t_1$ ), uma corrente alta ( $I$ ) é aplicada à seção (I) até que um determinado comprimento de material ( $l_1$ ) se funde devido ao efeito Joule. Simultaneamente, uma pressão alta ( $P_2$ ) é aplicada, que causa a expulsão do excesso de material fundido da junta [17]. Após um tempo de espera ( $t_2$ ), as peças são liberadas e a operação é finalizada.

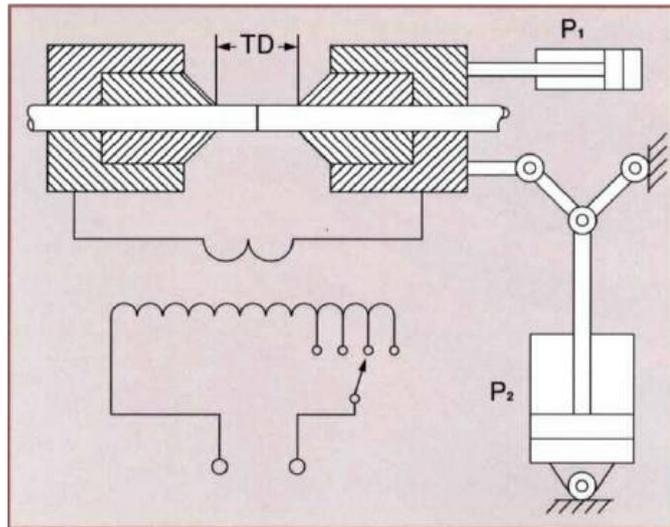


Figura 8: Esquemático do funcionamento do equipamento Hakusan BS-5D-A [17].

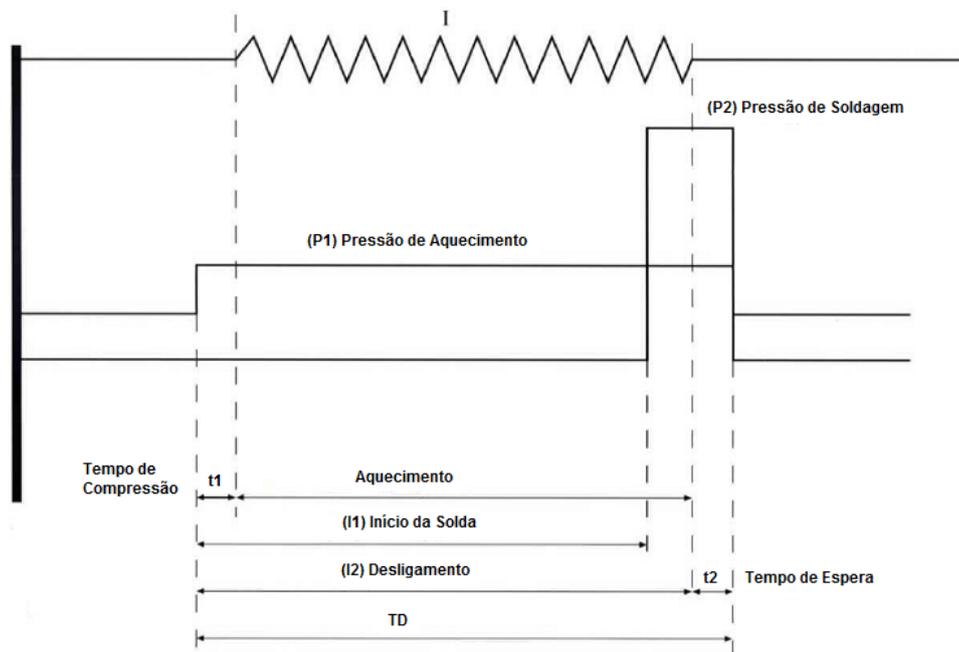


Figura 9: Representação gráfica das etapas de soldagem em função do tempo [17].

Um contato uniforme entre as peças na região a ser soldada é fundamental para garantir uma união isenta de discontinuidades com o processo UW [12].

Para possibilitar o aquecimento uniforme das superfícies a serem soldadas estas devem estar planas, regulares e perpendiculares à direção da pressão. Antes da soldagem, elas devem ser limpas para remover qualquer sujeira, óleo, oxidação ou outros materiais que possam impedir a solda. A resistência de contato entre as superfícies é função da limpeza e regularidade destas e, também, da pressão de contato.

### **II.3.1 Equipamento de Soldagem**

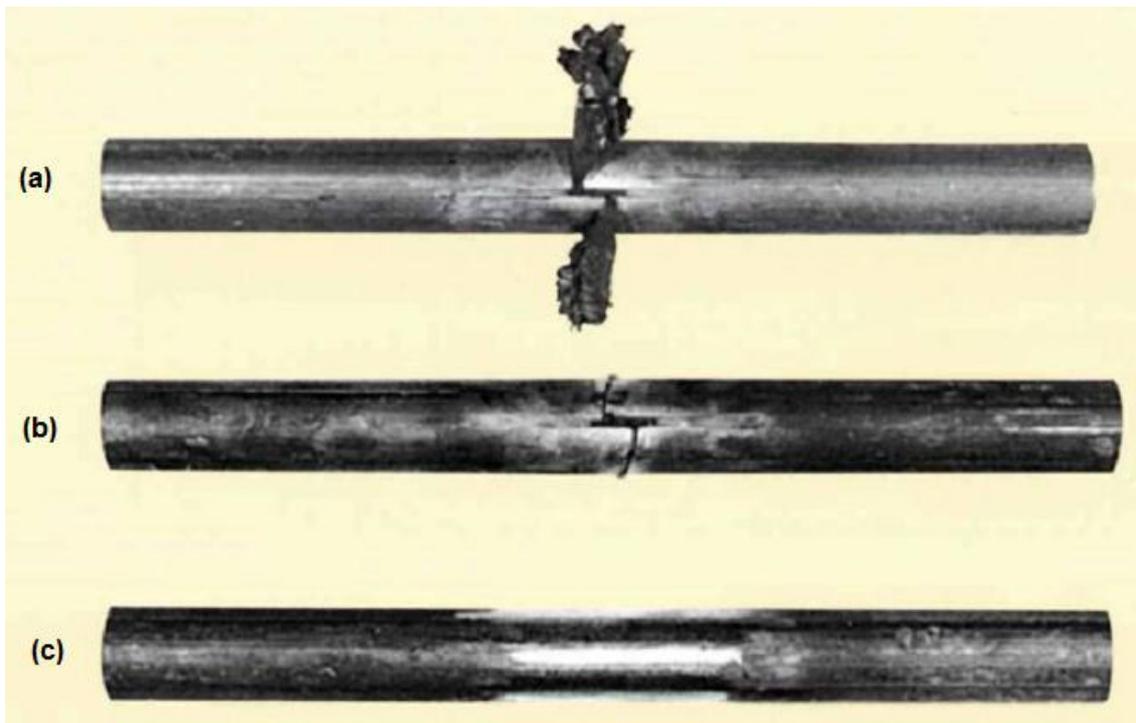
O equipamento de solda possui, basicamente, duas placas com fixadores, uma estacionária e uma móvel, com o objetivo de possibilitar a aplicação da pressão de soldagem. A pressão de soldagem pode ser produzida por um sistema mecânico, pneumático ou hidráulico.

A corrente elétrica para o aquecimento é fornecida por um transformador que converte a energia para uma condição de baixa tensão e alta corrente. Tensões secundárias sem carga estão na faixa de 0,4 a 8V e a corrente secundária é controlada por um transformador de chave ou por mudança de fase eletrônica.

### **II.3.2 Aplicações**

Este procedimento de soldagem é utilizado em arames e na fabricação de produtos confeccionados com arames. Nas aplicações de arames o processo de soldagem tem como objetivo unir bobinas de arames umas com as outras para facilitar processos contínuos. Arames e varas de 0,05 até 1,25 polegadas (1,27 até 31,75 mm) de diâmetro podem ser soldadas desta forma.

A solda pode ser avaliada por teste de tração e as propriedades são comparadas com as do material de base. Técnicas como metalografia e líquido penetrante também podem ser utilizadas. Um método comum para avaliação é o ensaio de dobramento. Se a fratura ocorrer na interface da solda, mas mostrar fusão completa, ou se ocorrer fora da solda a qualidade desta é considerada satisfatória.



*Figura 10: Aparência da região soldada (a) após a solda; (b) após a remoção de rebarbas e (c) com acabamento finalizado [17].*

Para que este processo seja utilizado, a relação entre três fatores importantes deve ser observado: aquecimento, tempo e pressão [18].

- **Aquecimento**

A temperatura deve atingir  $1300^{\circ}\text{C}$  no núcleo de solda para obter a fusão adequada. Para tal é necessária uma resistência elevada na superfície de contato entre os materiais a serem soldados;

- **Tempo**

Tempo necessário para a corrente fluir e realizar a solda, afeta diretamente o calor gerado. O tempo é basicamente usado para desenvolver a lente requerida para a solda, a fim de obter a resistência mecânica necessária ao conjunto soldado;

- **Pressão**

A compressão sofrida pelas peças é de vital importância no controle de qualidade da solda, pois ela afeta a resistência na face de contato entre os materiais e, como consequência, o calor gerado. Decrescendo a resistência há um aumento da intensidade de corrente (considerando a tensão constante) e aumento do aquecimento produzido. Decrescendo a pressão ou a força dos eletrodos também aumenta o

aquecimento na face dos eletrodos podendo resultar em um desgaste excessivo dos mesmos. Por outro lado, se aumentarmos demasiadamente a pressão dos eletrodos, resultará em deformação mecânica dos mesmos. Baseado nesse conhecimento, deve-se descobrir um meio termo adequado para a pressão.

As partes metálicas também exercem pressão sobre as peças durante os processos de aquecimento e resfriamento. Esta pressão, aplicada sob os materiais sujeitos a temperaturas elevadas e mantida durante o resfriamento, promove a união entre as partes [17], conforme mencionado anteriormente.

## **II.4 Metalurgia da Soldagem**

A soldagem de aços de alta resistência requer consideração especial para que o calor gerado não prejudique sua microestrutura. A razão pela qual esses aços não podem ser soldados sem o uso de materiais especiais ou operações complementares é que os mesmos são mais facilmente alterados pelo calor de soldagem. A aplicação do calor produz uma alteração estrutural, efeitos térmicos e mecânicos no metal a ser soldado ou em qualquer outro que venha a ser parte integrante da união. Entre esses efeitos podemos citar a expansão e contração, mudanças metalúrgicas (tais como, crescimento de grão e precipitação de fases) e alterações composicionais. No componente soldado, estes fenômenos podem ser verificados de duas maneiras [13]:

- A presença de trincas no metal base e no metal de solda, bem como porosidade ou inclusões no metal de solda;
- Mudanças nas propriedades do metal base tais como resistência, ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão.

Estes efeitos da soldagem podem ser minimizados ou eliminados através de mudanças nos métodos, práticas e parâmetros envolvidos na soldagem [13]. Portanto, o conhecimento das propriedades da junta é fundamental para o projeto da estrutura soldada e influencia diretamente no desempenho da mesma. As propriedades mais importantes incluem o limite de resistência à ruptura, ductilidade, tenacidade da fratura, resistência à fadiga, propriedades a temperatura elevada e resistência à corrosão. As propriedades dos materiais e aquelas requeridas na junta soldada ditam os

procedimentos de soldagem a serem adotados. A seguir são citados alguns exemplos que se aplicam diretamente ao objeto de estudo deste trabalho:

- Aços resistentes ao desgaste e de alta temperabilidade necessitam de tratamentos de pré e pós-aquecimento para evitar a formação de estruturas frágeis na zona afetada pelo calor;
- Materiais susceptíveis à corrosão sob tensão devem ser submetidos a tratamento de alívio de tensão [13].

O calor utilizado nos processos de soldagem representa uma fonte potencial de problemas ocasionada pela sua influência direta nas transformações metalúrgicas que ocorrem na junta soldada. Portanto, deve-se estabelecer condições térmicas na solda e nas regiões próximas para controlar os fenômenos metalúrgicos decorrentes do processo de soldagem. De particular interesse, pode-se citar:

- Aporte de energia ou de calor à junta soldada;
- Rendimento térmico;
- Distribuição da temperatura máxima (ciclo térmico) na zona termicamente afetada (ZTA);
- Velocidades de resfriamento em pontos do metal de solda e zona termicamente afetada;
- Velocidade de solidificação do metal de solda.

A velocidade de resfriamento é um dos aspectos mais importantes do fluxo térmico, uma vez que, após um ponto de solda ter alcançado sua temperatura máxima, o seu tempo de resfriamento exerce um efeito significativo sobre a estrutura e as propriedades do metal de base.

#### **II.4.1 Macroestrutura de uma Junta Soldada**

Os componentes soldados apresentam três zonas de particular interesse, as quais podem ser identificadas por exame macrográfico, conforme exemplificado na Figura 11, e suas definições encontram-se na sequência [13].

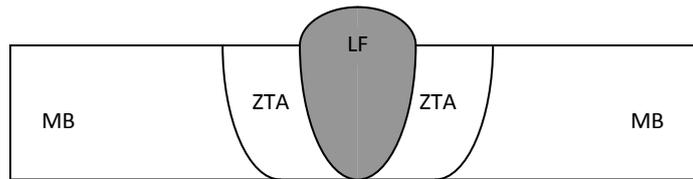


Figura 11: Macrografia de uma junta soldada [13].

**Linha de Fusão (LF) ou Zona de Fusão** → é composta pelo conjunto metal de base e metal de adição, ou somente pelo metal de base, no caso de soldagem autógena como a UW. Nesta área as temperaturas são maiores que a temperatura de fusão do material, pois esta é a região na qual efetivamente ocorreu a fusão e, subsequentemente, a solidificação do material.

**Zona Termicamente Afetada (ZTA)** → corresponde à região do metal de base não fundida adjacente à linha de fusão, entretanto, suas temperaturas são elevadas podendo provocar alterações em suas propriedades e microestrutura. Também é conhecida como Zona Afetada pelo Calor (ZAC).

As características da ZTA dependem principalmente do tipo de metal de base e dos procedimentos de soldagem (ciclo térmico e repartição térmica). Nos metais transformáveis, a ZTA é mais complexa. No caso dos aços carbono e aços baixa liga, a ZTA apresentará as seguintes regiões características.

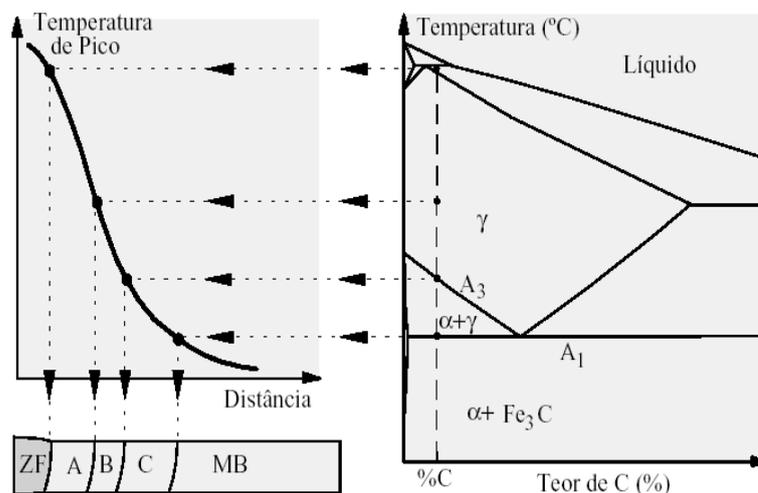


Figura 12: Regiões características da ZTA [13].

A) **Região de Crescimento de Grão**: região do metal de base mais próxima da solda, submetida a temperaturas próximas da temperatura de fusão. Neste caso, a estrutura austenítica sofre um grande crescimento de grão, constituindo a região mais

problemática da ZTA e podendo apresentar menor tenacidade e problemas de fissuração. É caracterizada por uma microestrutura grosseira, com placas de ferrita, podendo apresentar perlita, bainita ou martensita;

B) Região de Refino de Grão: região da junta aquecida a temperaturas comumente usadas na normalização dos aços (900 a 1000°C). Após o processo de soldagem, é caracterizada por uma estrutura fina de ferrita e perlita, não sendo problemática na maioria dos casos;

C) Região Intertrítica: nesta região, a temperatura de pico varia entre 727°C e a linha A3, sendo caracterizada pela transformação parcial da estrutura original do metal de base.

**Metal de Base (MB)** → região mais distante do cordão de solda moderadamente aquecida ou sem nenhuma influência do calor de soldagem. Não apresentam mudanças microestruturais perceptíveis. As temperaturas são inferiores às temperaturas críticas para o material (no caso dos aços carbono, inferior a 727°C).

## II.4.2 Ciclos Térmicos de Soldagem

O processo de aquecimento e resfriamento da junta é denominado ciclo térmico de soldagem, representado esquematicamente na Figura 13. Este consiste basicamente de três fases: aquecimento do material no início do processo, o ponto em que a temperatura máxima é atingida e, finalmente, a etapa de resfriamento gradual até que a temperatura retorne ao valor inicial.

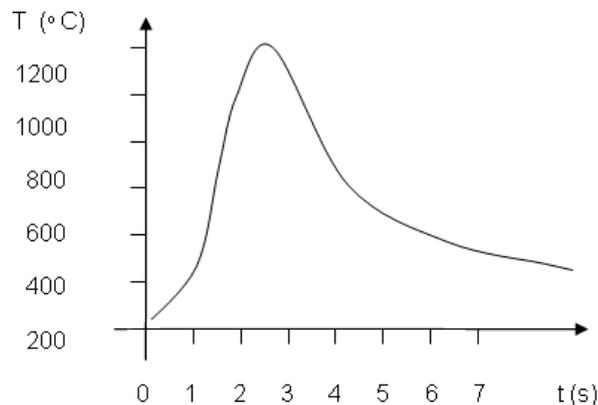


Figura 13: Ciclo Térmico de Soldagem [13]

Durante a soldagem cada ponto de material processado passa por um ciclo térmico cuja intensidade será função de sua localização em relação à fonte de energia, no caso, o eletrodo. Dessa maneira, esse ciclo térmico representa as temperaturas que o ponto em estudo atinge em cada instante do processo e no qual é possível obter para qualquer ponto do sólido em estudo o valor instantâneo da temperatura [13].

Para uma dada temperatura de pré-aquecimento os tempos de permanência de um ponto considerado à temperatura máxima aumentam com o aumento do aporte de energia e causam um decréscimo na velocidade de resfriamento. Para um determinado valor de energia absorvida, aumentando-se a temperatura de pré aquecimento diminui-se a velocidade de resfriamento. Cabe destacar os seguintes aspectos [13]:

- A temperatura máxima alcançada decresce rapidamente com o aumento da distância do ponto considerado ao centro da solda;
- O tempo requerido para se chegar à temperatura máxima cresce à medida em que se aumenta a distância em relação ao centro do cordão;
- As velocidades de aquecimento e resfriamento decrescem à medida em que aumenta sua distância em relação ao centro do cordão.

### **II.4.3 Velocidade de Resfriamento e Temperaturas Máximas**

Normalmente, a etapa de resfriamento é caracterizada pelo valor da velocidade de resfriamento a uma determinada temperatura,  $T$ , ou pelo tempo,  $t$ , necessário para o ponto resfriar de uma temperatura  $T_1$  a outra  $T_2$ . Diversos fatores podem influenciar a velocidade de resfriamento de um material, dentre os quais:

a) Tipo de Metal de Base: quanto maior a condutividade térmica do material, maior é a velocidade de resfriamento;

b) Geometria da Junta: considerando todos os outros parâmetros idênticos, uma junta em T possui três direções para o fluxo de calor, enquanto uma junta de topo possui apenas duas. Logo, juntas em T tendem a resfriar mais rapidamente.

c) Espessura da Junta: até uma espessura limite, a velocidade de resfriamento aumenta com a espessura da peça. Acima deste limite, a velocidade de resfriamento

independe da espessura. O aumento da velocidade de resfriamento em função do aumento da espessura pode ser explicado pelo efeito de contorno, o qual representa a condução de calor na peça a partir da extremidade.

d) Energia de Soldagem e Temperatura Inicial da Peça: a velocidade de resfriamento diminui com o aumento destes dois parâmetros e a repartição térmica torna-se mais larga. Com temperaturas de pré-aquecimento mais altas, o gradiente de temperatura é menor e, portanto, menor será a velocidade de resfriamento.

#### **II.4.4 Tratamentos Térmicos**

Com base no exposto, podemos dizer que para se obter o controle metalúrgico de uma junta soldada e, conseqüentemente, o controle das propriedades mecânicas, é necessário conhecer os ciclos térmicos aos quais a junta soldada é submetida. Os tratamentos térmicos têm o objetivo de alterar ou conferir determinadas características à junta soldada.

Os tratamentos térmicos mais comumente empregados para melhorar as propriedades das juntas soldadas são: pré-aquecimento (antes da soldagem), recozimento para alívio de tensões, recozimento pleno e normalização (após a soldagem).

#### **II.5 Corrosão em Juntas Soldadas**

A utilização de soldas na indústria de óleo e gás é bastante difundida, e inclui diversos tipos de equipamentos como tubulações, cabeças de poço (*wellhead*), equipamentos para elevação de gás, compressores entre outros.

A grande variedade de equipamentos com diversas funcionalidades resultam em diferentes requisitos de projeto. Um desses requisitos especiais está relacionado a ambientes contendo alta concentração de gases como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Sendo assim, para trabalhar neste tipo de serviço a junta soldada precisa de requisitos adicionais de resistência a corrosão e ao trincamento induzido pelo ambiente [19].

A susceptibilidade do material de base e suas soldas ao trincamento induzido pelo ambiente cresce com o aumento do nível de resistência mecânica do material. Isso significa que, no caso de materiais de alta resistência, deve-se ficar atento quanto ao potencial destes para desenvolvimento de trinca induzida pelo ambiente [19].

Um dos problemas mais recorrentes e frustrantes que a indústria tem que lidar está em obter alta resistência associada a outras propriedades desejadas, como resistência a trinca induzida pelo ambiente, elevada resistência ao impacto e a fratura. A questão principal é que estas propriedades tendem a diminuir com o aumento da resistência.

Normalmente uma junta soldada apresenta uma resistência à corrosão similar ao metal de base. Entretanto, variações de composição química e alterações metalúrgicas e geométricas resultantes da soldagem podem favorecer o aparecimento de problemas de corrosão em algumas situações [20].

Desta maneira, a resistência a corrosão em juntas soldadas na indústria do petróleo é um desafio a ser superado. A estrutura soldada é uma estrutura de fusão na qual podem haver variações composicionais que resultam em regiões pontuais que são mais ricas ou pobres em um determinado elemento de liga. Essas diferenças podem ocasionar, por exemplo quebra local da camada protetora de óxido, resultando em corrosão por pite [19].

A resistência a corrosão pode também ser afetada pela precipitação de novas fases microestruturais na zona de fusão ou na zona termicamente afetada.

As soldas podem apresentar todas as formas clássicas de corrosão, mas são particularmente susceptíveis àquelas relacionadas às variações microestruturais e de composição, especialmente corrosão galvânica, por pite, sob tensão, intergranular e trinca induzida por hidrogênio.

Para algumas combinações de material e ambiente, tensões residuais de soldagem também favorecem problemas específicos de corrosão. Nestes casos, falhas prematuras associadas a problemas de corrosão podem ocorrer em equipamentos ou estruturas, caso uma seleção e controle adequados de materiais e procedimentos de soldagem não forem realizados.

Mesmo em condições de junta aliviada o nível de tensões residuais ainda é maior nas adjacências da solda, favorecendo mecanismos de corrosão localizada do tipo corrosão sob tensão, corrosão-fadiga e fragilização por hidrogênio.

A técnica de soldagem e o projeto da junta podem afetar diretamente a vida da solda. A existência de camadas espessas de óxidos e a presença de descontinuidades como porosidades, trincas superficiais, mordeduras ou falta de fusão podem causar a acumulação de agentes agressivos nestes locais [13]. Em geral deve-se procurar evitar pontos descontínuos nas superfícies dos metais.

Na região da solda as tensões residuais podem atingir um valor próximo ao limite de escoamento do material e superior ao limite mínimo para a formação de trincas de corrosão sob tensão. Outro exemplo de problemas é a trinca induzida por hidrogênio orientada pela tensão (SOHIC), caracterizada pela formação de uma rede de pequenas trincas causadas pelo hidrogênio, na direção perpendicular à tensão principal (aplicada ou residual), resultando em uma matriz de trincas com forma de escada. O coalescimento destas trincas pode formar uma trinca que atravessa toda a espessura da parede. Este caso é observado no metal base de dutos com costura longitudinal e na zona termicamente afetada (ZTA) de soldas em vasos de pressão.

Para materiais metálicos em meio contendo  $H_2S$ , a norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156 [21] funciona como um guia para escolha do material. A norma possui algumas recomendações, como requisitos de dureza para o material de base que estabelecem limite de 248 Vickers. Mesmo assim, o cumprimento desses requisitos não garante que o risco de trincamento seja anulado [19].

O problema potencial com a trinca assistida pelo ambiente será sempre uma preocupação, pois existem características inerentes nas soldas que são imutáveis. As soldas sempre terão variações nas propriedades devido a fusão do material. Sabe-se por experiência e testes que tratamentos térmicos completos, como reaustenitização, têmpera e revenido para aços, aproximam a resistência ao trincamento da junta soldada àquela apresentada pelo metal de base [19].

## II.5.1 Falhas em Ambientes *Sour*

Aços de alta resistência utilizados na perfuração e completção de poços de petróleo e gás podem apresentar falha em ambientes *sour*. A causa básica da falha gerada pela presença do sulfeto de hidrogênio, H<sub>2</sub>S, é a fragilização por hidrogênio resultante da absorção deste pelo aço durante a corrosão em ambientes *sour* [22].

A presença de sulfeto de hidrogênio no ambiente torna o mesmo mais agressivo e, portanto, mais susceptível de causar fragilização por hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio é um processo extremamente perigoso, pois o comprometimento da integridade estrutural pode se dar de forma repentina e de difícil percepção, afetando principalmente aços de alta resistência.

O hidrogênio é um elemento químico de diâmetro muito pequeno e devido a este aspecto em particular, o hidrogênio pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas e mover-se por difusão no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio se solubiliza e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos, como, por exemplo: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura do meio [23].

O hidrogênio é geralmente um subproduto de processos de corrosão eletroquímica em soluções aquosas, podendo também surgir como resultado de outros tipos de contaminação ou ser gerado por sistemas de proteção catódica. A presença de hidrogênio na estrutura do material atua negativamente, afetando a qualidade e as propriedades deste durante sua fabricação e sua aplicação nas condições de serviço. Quando o átomo de hidrogênio entra no aço e em certas outras ligas, por exemplo, ligas de alumínio e titânio, isto pode causar, por exemplo, perda de ductilidade, diminuição da capacidade de carregamento, trincamento (geralmente como trincas sub-microscópicas), fraturas frágeis catastróficas com a aplicação de cargas bem abaixo da tensão de escoamento e até mesmo do critério de resistência de projeto para dados materiais.

O efeito do hidrogênio em aços, comumente conhecido como fragilização por hidrogênio, foi estudado durante os últimos setenta anos, mas nenhuma teoria geral para sua explicação completa foi incontestavelmente formulada e aceita. Muitos

pesquisadores têm proposto mecanismos alternativos sobre os efeitos de hidrogênio em aços, mas três mecanismos são os mais aceitáveis para explicar o fenômeno [24].

A primeira é a teoria de Pressão de Hidrogênio (HP) de Zapffe & Sims 1940 [25], a qual afirma que o hidrogênio atômico se acumula no interior da estrutura de aço, em armadilhas reversíveis (locais naturais intersticiais) ou irreversíveis (vazios, deslocamentos, contorno de grãos, etc) e se recombina para formar hidrogênio molecular. O hidrogênio molecular recombinado resulta em alta pressão que pode reduzir a tensão necessária para propagação de vazios.

A segunda é a teoria da Decoesão Induzida pelo Hidrogênio (HID) discutida por Oriani e Josephic em 1974 [26] e por Troiano em 1960 [27], que é baseada na suposição de que o hidrogênio dissolvido em altas concentrações locais reduz a força de coesão agindo contra a separação dos átomos de metal. Esta teoria também explica a descoesão partícula-matriz (ou inclusão, segunda fase), o que pode ter uma maior concentração de hidrogênio na interface.

A terceira é Plasticidade Local Reforçada pelo Hidrogênio (HELP) de Beachem, 1972 [28], em que a presença de hidrogênio em solução sólida diminui as barreiras ao movimento de deslocamento, aumentando assim a quantidade de deformação que ocorre em uma região localizada adjacente à superfície de fratura. Nesse caso, o processo de fratura é um processo plástico altamente localizado em vez de uma fragilização.

Independente da teoria aceita para o estudo da fragilização por hidrogênio, é sabido que a presença deste na rede metálica pode levar a nucleação de uma trinca, a qual, sob determinadas condições, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos.

O efeito de degradação que o hidrogênio tem em materiais metálicos pode se manifestar de variadas maneiras como a trinca assistida ambientalmente, corrosão sob tensão, corrosão sob tensão na presença de sulfetos e trinca induzida por hidrogênio.

Os tipos de danos acima mencionados são todos relacionados ao hidrogênio, mas diferem em relação ao mecanismo de formação. A identificação do tipo de dano aplicado a cada aço e cada ambiente é um passo importante para a compreensão das falhas relacionadas ao hidrogênio em aços nas condições de funcionamento reais [24].

Na indústria petrolífera, o fator mais preocupante no que diz respeito a fragilização por hidrogênio é a presença de  $H_2S$ , sendo este um dos principais agentes

corrosivos. Este aspecto é dado em consequência de duas características determinantes do H<sub>2</sub>S: sua natureza ácida e sua capacidade hidrogenante. Esta última possui extrema importância, pois uma vez formado o hidrogênio, sua permeação através da estrutura de determinados materiais metálicos poderá originar danos internos irreversíveis. Uma das possibilidades é que na presença de água, a dissociação do H<sub>2</sub>S ocorra através da seguinte reação [29, 30]:



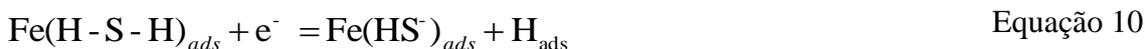
Para o caso do Fe:



Ou através da formação de um complexo intermediário:



Nota-se que o H<sub>2</sub>S é regenerado, agindo como catalisador no processo de corrosão. O ferro reage com o HS<sup>-</sup> da primeira reação:



O íon H<sup>+</sup>, por sua vez, se reduzirá sobre a superfície do ferro, adquirindo um elétron e se tornando um átomo neutro:



A possibilidade do átomo de hidrogênio penetrar no metal, ou formar H<sub>2</sub>, está ligada a diversos fatores, entre eles estão: pH, pressões parciais de H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, teor de contaminantes (como cianetos), presença de óxidos, defeitos do material, microestrutura, etc.

Outro provável mecanismo para dissolução do ferro, em ambientes aquosos contendo  $H_2S$ , é baseado na formação do filme de macknawite ( $FeS$ ), conforme proposto por Sun et al [31] na Figura 14.

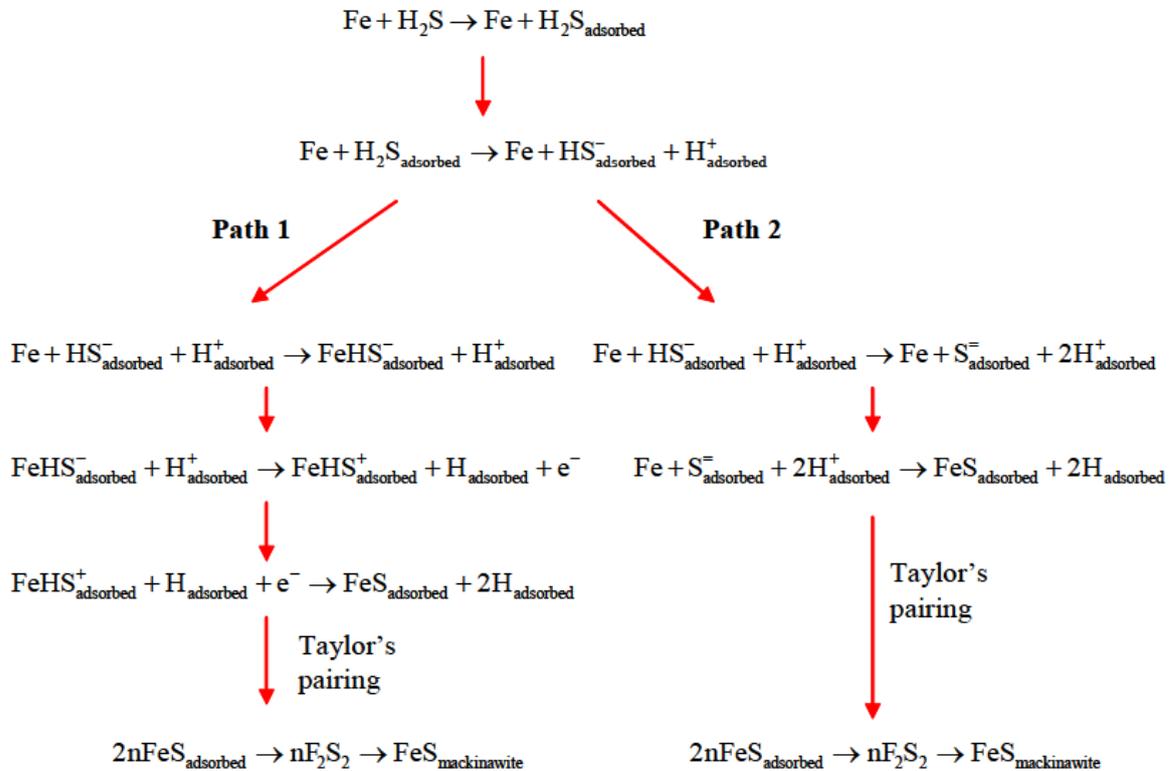


Figura 14: Mecanismos propostos para a corrosão do ferro por  $H_2S$  [13]

A formação de camadas superficiais é um dos importantes fatores que governam a velocidade de corrosão. O crescimento desta camada depende primeiramente de sua cinética de formação. Em ambientes contendo  $H_2S$ , diversos tipos de sulfeto de ferro podem ser formados como sulfeto de ferro amorfo, *macknawite*, sulfeto de ferro cúbico, *smythita*, *greigita*, *pirrotita*, *troilite* e *pirita*, entre eles o filme de *macknawite* é considerado a ser o primeiro a ser formado na superfície do aço por uma reação direta. A falta de conhecimento sobre os mecanismos de corrosão por  $H_2S$  torna difícil quantificar a cinética da formação da camada de sulfeto de ferro e representa um aspecto crítico para a compreensão, prevenção e controle da corrosão por  $H_2S$ .

A permeação de hidrogênio pode ocasionar danos no metal e consiste em duas etapas básicas: adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície metálica e a difusão do hidrogênio adsorvido para o interior do metal. No interior do metal o hidrogênio possui a capacidade de fragilizar o mesmo.

### **II.5.1.1 Adsorção**

Durante a adsorção, a concentração de hidrogênio atômico na superfície do metal pode ser expressa em mol/cm<sup>2</sup>, ou como fração da superfície ocupada por uma camada monoatômica de hidrogênio, denominada grau de recobrimento de hidrogênio,  $\theta_H$ . [29].

Um aspecto importante é a presença de íons ou moléculas no eletrólito, que competem com o hidrogênio na adsorção sobre o metal. Quando o equilíbrio é estabelecido entre as reações parciais e a adsorção competitiva, tem-se, para um determinado potencial e corrente, um  $\theta_H$  característico. Existem outras variáveis que influem no  $\theta_H$ , sendo elas: a composição do eletrólito, o fluxo, a pressão parcial de hidrogênio e a temperatura.

Gases dissolvidos no eletrólito também podem influenciar a adsorção de hidrogênio, por exemplo, o borbulhamento de CO<sub>2</sub> aumenta  $\theta_H$  enquanto o de O<sub>2</sub> diminui.

Entretanto, fatores como a simples adsorção do oxigênio sobre o ferro, cuja energia de adsorção da ordem da formação do óxido, poderia reduzir o  $\theta_H$  através do bloqueamento dos sítios disponíveis para a adsorção de hidrogênio.

O conhecimento das variáveis que governam  $\theta_H$  é de importância fundamental pois este é o fator determinante da corrente de permeação de hidrogênio para o interior do metal.

### **II.5.1.2 Difusão**

Na segunda etapa da permeação, que consiste na difusão do hidrogênio no material, os valores dos coeficientes de difusão,  $D$ , de hidrogênio, citados pela bibliografia, apresentam uma grande discrepância entre si. Geralmente, estas anomalias são explicadas pela presença de "armadilhas" no material, que aprisionam o hidrogênio em concentrações superiores às existentes na rede cristalina. São exemplos de armadilhas defeitos cristalinos tais como contornos de grão, discordâncias, interfaces

entre matriz e inclusões e outros locais onde a energia de interação com o hidrogênio é maior do que entre o hidrogênio e os espaços da rede cristalina [29].

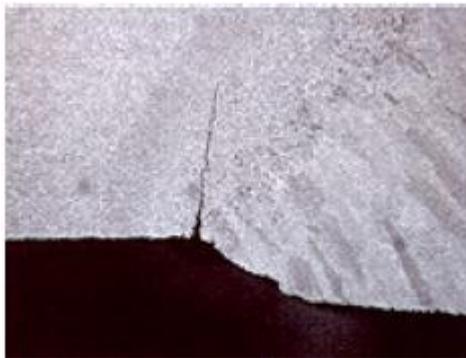
A energia de interação das armadilhas com o hidrogênio tende a tornar-se desprezível quando comparada à energia cinética disponível na rede cristalina com o aumento de temperatura, minimizando o efeito das armadilhas.

Em relação à energia de interação, podemos classificar as "armadilhas" da seguinte maneira:

- Armadilhas reversíveis: são aquelas nas quais o hidrogênio tem pouco tempo de residência na temperatura de interesse, isto é, possuem baixa energia de interação;
- Armadilhas irreversíveis: são aquelas com ínfima taxa de liberação de hidrogênio e alta energia de interação.

## II.5.2 Trinca Assistida Ambientalmente

O termo trinca assistida ambientalmente é usado para descrever diversos tipos de corrosão. A Figura 15 mostra um exemplo desse fenômeno ocorrido na zona termicamente afetada (ZTA) de uma solda [32].



*Figura 15: Trinca ocasionada pela corrosão sob tensão [32].*

Exemplos de trinca assistida pelo ambiente:

- Corrosão sob tensão (SCC);
- Corrosão sob tensão por sulfeto (SSC), também conhecida como corrosão sob tensão pela presença de sulfeto (SSCC);

- Trinca induzida por hidrogênio (HIC), também conhecida como a fragilização por hidrogênio (HE);
- Outras formas de SCC, tais como corrosão sob tensão por cloretos (CSCC), são tratados de maneira semelhante aos outros tipos de corrosão induzidas pelo ambiente.

### **II.5.2.1 Corrosão Sob tensão “Stress Corrosion Cracking” (SCC)**

A ação conjunta de tensões de tração e de um ambiente agressivo pode resultar na formação de trincas de corrosão sob tensão. A fissuração por corrosão sob tensão pode ser causada por tensões residuais resultantes de trabalho a frio, soldagem, tratamento térmico ou tensões externamente aplicadas durante a vida em serviço.

Embora, não seja específico de juntas soldadas, a soldagem pode contribuir indiretamente pelas tensões residuais de tração, resultantes dos diferentes ciclos térmicos de soldagem.

Não há dúvida de que as tensões residuais de soldagem podem contribuir para a SCC em ambientes específicos nos quais a falha representa um perigo. A falha pode ser especialmente decorrente da baixa entrada de calor na solda, devido a maior susceptibilidade de estruturas endurecidas inevitavelmente formadas.

Na região da solda, as tensões residuais presentes podem atingir um valor próximo ao limite de escoamento do material e, em geral, superior ao limite mínimo para a formação de trincas de corrosão sob tensão. Isto, contudo, não é sempre verdade e, em alguns casos, a formação de trincas pode ser inibida pelo controle do procedimento de soldagem.

A maioria dos estudos SCC de soldas em carbono e aços carbono-manganês têm avaliado a resistência à SCC induzida pelo hidrogênio, especialmente em ambiente *sour* como no caso da indústria de petróleo e gás, que é referida comumente como corrosão sob tensão induzida por sulfeto (SSC).

Materiais e metais de solda submetidos a tensões mecânicas, tais como processamento térmico, tensões residuais e práticas de produção, expostos a um fluido

de produção de baixo pH que contém sulfeto de hidrogênio, podem experimentar trincas quando submetido a tensões mecânicas levando à fragilização local.

### **II.5.2.2 Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos “Sulfide Stress Cracking” (SSC)**

Esta forma de corrosão sob tensão é caracterizada pela fratura frágil por trincamento sob ação combinada da tensão de tração e corrosão na presença de água contendo  $H_2S$ . É uma forma de corrosão assistida pelo hidrogênio, resultante da absorção de hidrogênio atômico produzido pelo processo de corrosão por sulfetos na superfície do metal.

O SSC pode ter início na superfície do aço em zonas localizadas de alta dureza, no metal de solda e na zona afetada termicamente. A susceptibilidade das soldas ao SSC parece ser maior que a do metal de base e fatores como elevada dureza e tensões residuais resultantes do procedimento de soldagem são considerados os responsáveis pelo aumento desta susceptibilidade.

### **II.5.2.3 Trinca Induzida por Hidrogênio**

A trinca induzida por hidrogênio ou hydrogen induced cracking (HIC) está associada às condições de serviço em ambiente *sour* [32].

Neste caso, os átomos de hidrogênio encontram inclusões não metálicas e, em seguida, se recombinam para formar hidrogênio molecular. Este processo resulta no acúmulo de hidrogênio molecular, com um aumento na pressão dentro da matriz do aço.

Isso continua até que o acúmulo de pressão é suficiente para iniciar a fratura. Uma série de fatores influenciam o processo, tais como pH, volume de hidrogênio difundido, fração de volume, forma de inclusões presentes e a microestrutura ao redor. A tensão neste caso não é tão crítica em comparação com o SCC e o SSC. Os tipos de falha são as seguintes [32]:

- Trinca induzida por hidrogênio (HIC)
- Stepwise cracking (SWC)
- Trinca orientada induzida por hidrogênio (SOHIC)
- Empolamento por hidrogênio

A Figura 16 fornece um exemplo de trinca induzida por hidrogênio em que o material continha uma alta fração de volume de inclusões. Recomenda-se que os níveis de enxofre para o serviço em ambientes aquosos contendo  $H_2S$  seja controlado em 0,002% no máximo para evitar HIC. Adições de elementos de controle das formas de inclusão, como o cálcio ou elementos terra raras, também são usados para prevenir HIC.



*Figura 16: Trinca induzida por hidrogênio [32].*

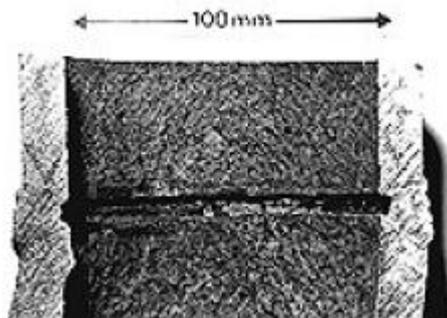
#### **II.5.2.4 Corrosão Preferencial da Solda**

Esta forma de corrosão é o resultado de acoplamento galvânico, no qual o metal de solda atua como um anodo e do material da tubulação que age como um catodo. A reação de corrosão envolvida produz hidrogênio, que reduz o pH da água do mar resultando em um aumento da acidez [32].

Embora não estejam diretamente associados à separação de hidrocarbonetos, os sistemas de injeção de água salgada usados para injetar água do mar no reservatório são exemplos de equipamentos suscetíveis à corrosão preferencial da solda.

O teor de oxigênio da água do mar também influencia na formação de óxido ferroso, que é facilmente removido quando a velocidade da água do mar na região é de no mínimo de 2,5 m/s. Um exemplo deste tipo de corrosão é ilustrado na Figura 17. Para evitar a corrosão preferencial da solda, o índice de oxigênio da água do mar tem que ser baixo e a linha de fusão e a ZTA devem se comportar catodicamente em relação

ao metal de base. Isto é garantido pela seleção de um eletrodo de composição adequada, que se comporte de maneira catódica [32].



*Figura 17: Corrosão preferencial da região soldada [32].*

Uma vasta gama de microestruturas podem ser produzidas na ZTA devido a sua proximidade com a linha de fusão. A transformação da ZTA em austenita será seguida, no aquecimento, pela transformação para originar tanto uma microestrutura ferrita-carbeto quanto martensita, dependendo da composição do material, temperatura de pico e taxa de resfriamento. Na região mais afastada da solda, o material será exposto a uma menor temperatura de pico, assim apenas a reaustenitização parcial ocorrerá, e as áreas aquecidas abaixo do teto-temperatura de transformação da austenita ( $Ac_1$ ) não serão afetadas significativamente, com exceção de algum crescimento de carbeto e têmpera. Apesar dessas variações, na maioria das aplicações, há pouca influência sobre o desempenho de corrosão, e a corrosão preferencial da ZTA é relativamente rara.

A corrosão preferencial da ZTA em água do mar é atribuída a presença de produtos resultantes de transformação em baixa temperatura como a martensita, bainita inferior ou austenita retida.

Estudos da ZTA mostram que a corrosão pode ser consideravelmente mais severa quando a composição do material e os parâmetros de soldagem favorecem a formação de microestruturas com maior dureza. Sabe-se que um aço de elevada dureza pode sofrer com o fenômeno da corrosão em condições ácidas mais rapidamente que um material completamente temperado e esse aspecto está ligado, aparentemente, a microcatodos locais na superfície endurecida que estimulam a reação catódica do hidrogênio.

Normalmente, a taxa de corrosão é regida pela reação catódica (redução), quando outros fatores limitantes não estão presentes. Mesmo com um pH próximo de 8, a redução de íons de hidrogênio ( $H^+$ ) pode ser responsável por cerca de 20% do total da

corrente de corrosão; valores de pH substancialmente acima desse nível seriam necessários para suprimir completamente esse efeito.

Um caso particular de corrosão preferencial em soldas que deve ser destacado está relacionado à soldagem por resistência elétrica ou a soldagem por indução de alta frequência (ERW / HFI) de uma tubulação, onde o ataque da união na região ZTA / linha de fusão pode ocorrer em ambientes aquosos ou quando expostos a fase aquosa em um sistema de fase mista, devido ao fluxo de condições ou de evasão de água nos pontos baixos. Este tipo de corrosão tem sido atribuído às inclusões no material da tubulação expostos na superfície da tubulação e modificados pelo ciclo térmico de soldagem [32].

### **II.5.3 Fatores que Afetam a Ocorrência de Corrosão em Juntas Soldadas**

Algumas vezes é difícil precisar porque as soldas sofrem corrosão, todavia, um ou mais dos seguintes fatores geralmente estão implicados: projeto da solda, processo de fabricação, execução da solda, sequência de soldagem, contaminação, espécies químicas orgânicas ou inorgânicas, filme de óxido, escória, falta de penetração ou fusão, porosidade, frestas, altas tensões residuais, escolha imprópria de material de adição e acabamento superficial.

O ciclo de aquecimento e resfriamento que ocorre durante o procedimento de soldagem afeta a microestrutura e a composição superficial das soldas e do metal de base adjacente. Consequentemente, a resistência a corrosão de soldas autógenas e feitas com metal de adição podem ser inferiores às propriedades do metal de base devido a fatores como microsegregação, precipitação de fases secundárias, formação de zonas não homogêneas, recristalização e crescimento de grão na ZTA, volatilização de elementos de liga da poça de fusão e contaminação da poça de fusão.

Dentre os fatores que influenciam a corrosão de juntas soldadas, podemos citar:

- **Temperatura** – O aquecimento a 200-250°C inverte a dureza até certo ponto e permite ao material recuperar parte da ductilidade perdida. Esta mudança permite a soldagem com o devido desenvolvimento dos

procedimentos de soldagem que reduzirão o risco do trincamento pós soldagem.

- **Concentração de hidrogênio** – O aumento do ingresso de hidrogênio no metal aumenta o nível de tensão e a dureza levando a falha prematura. O mecanismo de trincamento é explicado pelo desenvolvimento de pressão interna no pressuposto que o hidrogênio atômico intersticial é liberado como moléculas de hidrogênio nos vazios ou outros espaços sobre pressão extrema que resulta na formação de defeitos visíveis associados ao HIC especialmente vistos em materiais dúcteis polarizados catodicamente. O trincamento retardado é normalmente associado com alta resistência do aço.
- **Presença de inclusões** - As falhas internas geradas no aço pela presença de inclusões não metálicas como sulfeto de mangânes (MnS), frequentemente nucleiam defeitos causados pelo hidrogênio. Estes contribuem para a falha da tubulação por trinca induzida por hidrogênio, sob condições similares, materiais menos dúcteis quebrariam.
- **Tempo** - A trinca por hidrogênio está associada ao tempo de atraso, o qual é apenas ligeiramente dependente da tensão aplicada. O tempo de atraso diminui com a concentração de hidrogênio no aço e aumenta com a dureza ou resistência a tração. Para pequenas concentrações a fratura pode ocorrer diversos dias após a aplicação da tensão.
- **Trabalho a frio** – Aumenta consideravelmente a taxa de corrosão em meios ácidos. A causa do aumento da taxa de corrosão não é a tensão residual, mas a segregação dos átomos de carbono ou nitrogênio em espaços imperfeitos produzidos pela deformação plástica. Estes espaços exibem uma menor sobretensão de hidrogênio do que a cementita ou o ferro. Este é possivelmente fator mais importante para aumento da taxa de corrosão em aços trabalhados a frio em ambientes ácidos.
- **Microestrutura da solda** - Os efeitos da composição do metal de base e do metal de solda devem ser levados em consideração bem como os diferentes processos de soldagem utilizados. O metal de base experimenta faixas de temperaturas desde a ambiente até a da linha de fusão durante a solda. Entretanto, as transformações metalúrgicas ocorrem em todo metal de solda

e ZTA, e essas microestruturas podem alterar significativamente a taxa intrínseca de corrosão do aço. A fusão na soldagem produz um metal de solda que, devido à alta taxa de resfriamento, é efetivamente um fundido contendo uma alta densidade de defeitos e segregação de elementos. Uma vasta gama de microestruturas pode ser desenvolvida em uma soldagem baseado na taxa de resfriamento e essas microestruturas são dependentes do input de energia, pré-aquecimento, espessura do metal (*heat sink effects*), tamanho da poça da solda e efeitos de reaquecimento devido a soldagem multipasse.

- **Tensão Residual** - Durante a soldagem, o metal de base, a ZTA e as sublinhas de passe experimentam tensões devido à expansão térmica e contração. Na solidificação, altos níveis de tensão residual, em geral próximos ao limite de escoamento do material, permanecem como resultado da contração da solda. Efeitos de concentração de tensão como resultado das descontinuidades geométricas, como reforço da solda (excesso de solda) e falta de penetração total (perigosa devido a probabilidade de corrosão por frestas e a possibilidade do surgimento de trincas por fadiga), também são importantes devido a possibilidade de corrosão sob tensão em alguns meios.

Como resultado dos diferentes picos de temperatura, composições químicas e inclusões de solda (óxidos e sulfetos), as microestruturas do metal de solda são significativamente diferentes dos da ZTA e do metal base.

Outro fator importante a se notar é que para uma dada composição os níveis de dureza serão mais baixos para as entradas de calor intenso, tais como os produzidos por soldagens por arco submerso, e será maior para soldagens de baixo consumo energético (com taxas de resfriamento mais rápidas).

## II.6 Estado da Arte

A maioria das pesquisas realizadas sobre os fenômenos de trinca induzida por hidrogênio (HIC) e corrosão sob tensão na presença de sulfetos (SSC) são focadas nos processos de formação das trincas. Enquanto isso, o efeito combinado das diferenças microestruturais aliado à presença de hidrogênio ainda não foi totalmente esclarecido.

Em ambientes com  $H_2S$ , a reação de recombinação dos átomos de hidrogênio, produzidos pela superfície de corrosão do aço, é retardada, permitindo a difusão do hidrogênio atômico no material. Os átomos de hidrogênio difundidos no aço são aprisionados em defeitos metalúrgicos sensíveis, tais como a interface entre inclusões não-metálicas e a matriz do aço. O trincamento ocorre quando a quantidade crítica de hidrogênio necessária para nucleação de uma trinca é atingida. A ferrita acicular é considerada como a microestrutura mais desejável para aços de alta resistência, no que diz respeito a uma melhor resistência à corrosão por HIC e SSC. Entretanto, o seu papel nessa melhora não foi propriamente esclarecido, mas sabe-se que está diretamente relacionado com a difusão do hidrogênio.

De um modo geral, a bainita inferior pode oferecer maior resistência do que a ferrita acicular e apresenta menor susceptibilidade à fragilização por hidrogênio se comparada à martensita temperada e revenida. No entanto, nenhum estudo foi realizado para comparar o comportamento da difusão de hidrogênio na ferrita acicular e na bainita. A relação entre microestruturas e a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio carece de estudos mais abrangentes e conclusivos.

Huang *et al* [33] e Park *et al* [34] realizaram estudos com o objetivo de avaliar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio em aços de grau X120 e X65, respectivamente, através da avaliação microestrutural e das propriedades de permeabilidade ao hidrogênio ( $J_{SSL}$ ), difusividade aparente ( $D_{app}$ ) e a solubilidade do hidrogênio no aço estudado ( $C_{app}$ ). A capacidade da microestrutura e das inclusões de aprisionar hidrogênio foi explicada por eles através desses parâmetros. Quanto mais baixos os valores de  $D_{app}$  e  $J_{SSL}$  e quanto maior o valor de  $C_{app}$ , maior será a ocorrência do aprisionamento de hidrogênio no caso do aço e, portanto, maior a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio.

Adicionalmente, no trabalho de Huang et al [33], foi verificada que as inclusões e a microestrutura desempenham papéis fundamentais na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio dos aços X120. O aumento na quantidade, área e fração de volume de inclusões e microestruturas contendo bainita granular (B) e microconstituente martensita-austenita (M-A) torna o material mais propício aos fenômenos de HIC e SSC. Tendo em vista que dos três aços testados, cada um com diferentes teores de Mn e Al, o aço que apresentava bainita granular e microconstituente M-A sofreu danos mais graves do que os outros dois aços em estudo, entende-se que a presença de constituintes com elevada dureza, como B e M-A, pode promover a nucleação e o crescimento de trincas de HIC e SSC.

O constituinte ou microconstituente M-A ou ainda microfase M-A é caracterizado como sendo regiões de dimensões microscópicas presentes nos aços C-Mn e baixa liga, constituídas de células de austenita estabilizada. A martensita é encontrada geralmente, e em teores elevados, nessas “ilhas” de austenita, por isso a denominação de martensita-austenita [35]. A presença do constituinte M-A, mesmo em baixos teores, é um fator preocupante devido ao seu alto poder fragilizante.

No caso analisado por Park et al [34], um mesmo aço grau API X65 foi submetido a um processo termomecânico controlado, no qual foram utilizados três diferentes níveis para a temperatura inicial de resfriamento e para a temperatura final de resfriamento. Desta forma, três microestruturas foram obtidas: ferrita/perlita degenerada (F/DP), ferrita/ferrita acicular (F/AF) e ferrita/bainita (F/B); todas as amostras foram submetidas a ensaio de HIC. Ao final do estudo verificou-se que o local de iniciação da trinca interna não estava relacionado às inclusões não-metálicas, como frequentemente relatado para de iniciação de trincas, mas sim à aglomerados do microconstituente M-A para aços com F/AF ou F/B. Aços que apresentam esses aglomerados são facilmente fragilizados por hidrogênio, à medida que a microestrutura é alterada de F/AF para F/B, ocorre o aumento da susceptibilidade ao HIC e isto pode ser explicado pela elevada tenacidade da AF impedindo a propagação da trinca.

Como pode ser percebido, a alteração tanto da composição do aço ou a alteração de um processo de tratamento termomecânico ou térmico resulta em diferentes microestruturas, com características distintas de permeabilidade, difusividade e solubilidade de hidrogênio, sendo estes fatores diretamente ligados a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Microestruturas de elevada dureza, como o

microconstituente M-A, são conhecidamente locais propícios para o aprisionamento de hidrogênio, enquanto constituintes relacionados a boa tenacidade são preferíveis para aços utilizados em serviços em ambiente contendo H<sub>2</sub>S.

As ressalvas em relação a microestrutura dos materiais utilizados na presença de H<sub>2</sub>S tornam-se mais preocupantes se considerarmos os possíveis efeitos em materiais soldados. Estas preocupações têm sido abordadas em estudos de comportamento de vários tipos de equipamentos utilizados na indústria de óleo e gás.

Falhas recentes decorrentes do SCC em várias refinarias têm mostrado que as trincas podem surgir paralelas ou normais as soldas, dependendo da orientação das principais tensões de tração. O surgimento de trincas tem sido relatado tanto como transgranular quanto como intergranular. Entre os equipamentos que sofrem com essas trincas encontram-se incluídos tanques, tambores de tratamento de carbono e tubulações.

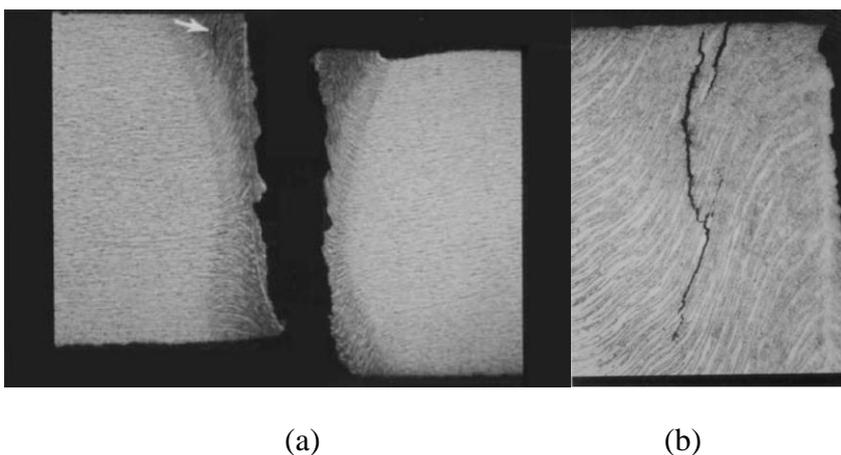
Beidokhti *et al* [36] avaliaram a susceptibilidade à trinca induzida por hidrogênio (HIC) e a corrosão sob tensão por sulfetos (SSC) de tubulações de aço API 5L-X70 soldadas por arco submerso com diferentes concentrações de titânio e com dois níveis de manganês (1,4% e 2 %). Foi constatado que o aumento da quantidade de ferrita acicular na microestrutura melhora a resistência ao HIC e ao SSC, enquanto constituintes como bainita e martensita-austenita deterioram a aplicabilidade das amostras soldadas em ambientes *sour*. Os aços com soldas com 2% de Mn apresentaram uma maior susceptibilidade ao SSC do que os com 1,4% de Mn devido aos elevados valores de dureza das soldas. Esses resultados estão alinhados com os obtidos para materiais de base citados acima.

Pesquisas realizadas por várias refinarias para definir a extensão do problema de SCC em ambientes ricos em H<sub>2</sub>S concluíram que a realização do tratamento de alívio de tensões pós-soldagem nos equipamentos diminuía a ocorrência do problema. Atualmente, qualquer equipamento em qualquer temperatura e em qualquer concentração de H<sub>2</sub>S está sendo submetido ao alívio de tensões pós-soldagem [37].

Um outra abordagem é dada pelo trabalho de Bruno [38], que apresenta um resumo das variáveis que controlam a ocorrência de SSC em soldas, bem como seu estado atual de conhecimento. Conforme observado, é comum associar a susceptibilidade ao SSC aos altos níveis de dureza e, embora não sejam absolutos, esses

limites de dureza são eficazes sendo normalmente, utilizados como orientações. No entanto, existem várias questões em aberto relacionadas aos limites de dureza, e relatos do surgimento de trincas na ZTA em condições de baixa dureza ao invés de alta. O estudo considerou equipamentos soldados pelos processos de arco submerso, resistência elétrica, eletrodo revestido e MIG / MAG (*Metal Inert Gas Welding / Metal Active Gas Welding*). As tensões, residuais e aplicadas, variam para cada tipo de procedimento e possuem uma grande influência na susceptibilidade do equipamento ao surgimento de trincas.

Ainda de acordo com Bruno, existem duas condições que podem levar a ocorrência de SSC nas soldas por resistência elétrica, ambas relacionadas com alta dureza. A primeira está ligada a dureza da ZTA, caso a extensão desta seja relativamente pequena e resfriada rapidamente, a dureza da solda por resistência pode ser bastante elevada (isto é, pode assumir valores bem acima do equivalente a 22 HRC). Por essas e outras razões a solda normalmente passa por um tratamento térmico pós-soldagem. As soldas por resistência elétrica são tratadas termicamente com o uso de bobinas de indução, embora alguns equipamentos sejam inteiramente tratados em fornos. A Figura 18 mostra um exemplo de falha por SSC em uma ZTA que apresenta alta dureza de um tubo soldado por resistência elétrica submetido a condições de serviço *sour*. As soldas não sofreram tratamento térmico e as trincas tiveram início na microestrutura martensítica.



*Figura 18: (a) falhas e trincas (seta) em uma tubulação soldada por resistência elétrica (b) área indicada pela seta em (a) com aumento [38].*

O segundo fator que pode levar ao SSC na soldagem por resistência elétrica está associado a segregação de elementos de liga. Os equipamentos soldados geralmente

contêm finas camadas ou bandas alternadas de ferrita e perlita. A formação dessas bandas está associada principalmente a segregação de manganês e carbono, fato que reduz a temperatura de transformação da austenita. Como resultado, as bandas mais ricas em elementos de liga são mais endurecíveis. As bandas ricas em elementos de liga podem conter bainita ou martensita como resultado do ciclo térmico de soldagem. Mesmo após o tratamento térmico da solda, essas bandas podem permanecer com elevada dureza e, conseqüentemente, susceptíveis ao SSC. Tensões residuais, microestrutura, composição química entre outras propriedades dos aços também afetam a resistência a SSC.

Tang *et al* [39] realizaram uma pesquisa para avaliar a susceptibilidade das soldas de dois tipos de aço (16 MnR e SPV50Q) expostos a um ambiente aquoso contendo H<sub>2</sub>S. Nesta pesquisa foi utilizado um ensaio de baixa taxa de deformação para avaliação da resistência a corrosão. Os resultados mostraram que para o aço 16MnR a fratura em um ambiente com H<sub>2</sub>S ocorre devido a interação dos fenômenos de HIC e SSC e as áreas de falha se localizaram no metal de base. Por sua vez, a falha do aço SPV50Q ocorreu predominantemente devido ao SSC na ZTA. Esta diferença de comportamento de falha se deve principalmente a diferença de composição entre os aços, no caso devido aos teores de Mn e S presentes no aço 16MnR.

Outro estudo realizado por Omweg *et al* [40,41], teve como objetivo avaliar o conservadorismo da norma NACE utilizada como principal guia para selecionar materiais para as condições de serviço *sour*, com foco nos requisitos de dureza e extrapolação das condições de serviço. A norma NACE MR0175 [21] determina que estruturas de aço carbono, bem como as suas soldas, não podem exceder uma dureza de 22 HRc para aplicações em ambientes de serviço considerados *sour*, devido a sua maior susceptibilidade ao SSC.

Esse requisito exclui o uso de vários aços de alta resistência e alta liga (HSLA), especialmente nos materiais soldados devido a alta dureza do metal de base ou a formação de regiões de alta dureza na zona termicamente afetada.

A indústria de petróleo e gás tem cada vez mais necessidade do uso de aços HSLA devido à redução de custos, especialmente em longas tubulações para transporte de petróleo bruto ou gás natural. As condições de transporte, no entanto, estão se tornando cada vez mais críticas (maiores concentrações de H<sub>2</sub>S) e o uso de materiais

com maiores graus de resistência é impedido, pois a NACE MR0175 [21] é empregada como uma regulamentação governamental.

Dessa maneira, o trabalho de Omweg *et al* investigou a suscetibilidade dos aço API 5L X70 e X80 soldados a corrosão sob tensão induzida por sulfetos (SSC) utilizando duas tensões aplicadas e três concentrações de H<sub>2</sub>S. O efeito do pico de dureza da solda foi examinada através de três condições de soldagem. A dureza da solda foi caracterizada utilizando o mapeamento pelos métodos Rockwell C e Vickers (HV) de 10 kg. Diversas soldas que passaram no critério de 22 HRc de dureza falharam por SSC. Várias condições de solda contendo durezas que excedem o limite de 248 HV, o que equivale a 22 HRc, foram resistentes ao SSC em baixas concentrações de H<sub>2</sub>S, sugerindo que os níveis de dureza superior 248 HV são adequados para serviço *sour*. O nível de dureza ditou o desempenho do material X70, enquanto o X80 foi mais suscetível a menor dureza devido à deformação plástica localizada nas regiões de aquecimento intercrítico da ZTA. O teste de dureza na região da solda de aços HSLA é, em geral, realizado utilizando o método Vickers devido a dificuldade de medição das estreitas regiões da ZTA, apesar da norma NACE estabelecer os parâmetros de dureza baseados na escala Rockwell C.

Concluiu-se que o limite de 22 HRc de dureza adotado pela NACE é um critério não conservativo para soldas sujeitas a condições de serviço *sour* por causa dos efeitos em regiões da ZTA. Uma dureza máxima de 248 HV deve ser mantida para o aço carbono e suas soldagens que estão em contato direto com ambientes de serviço *sour*.

O aço X80 mostrou-se mais resistente ao SSC na condição soldada, além de tolerar uma maior tração absoluta do que o aço X70 soldado. Em geral, com base nas observações experimentais, a tubulação de aço X80 foi mais resistente na primeira condição e o aço X70 na terceira. Os testes SSC mostraram que a região de segregação central nos aços que passaram pelo processo de laminação controlada é suscetível a SSC e pode ditar tanto a susceptibilidade da liga quanto a da solda.

Por fim, Omweg *et al* concluem que os critérios de falha da NACE não foram adequados para detectar SSC associada à região de segregação central / interseção da solda. Uma avaliação metalográfica mais detalhada é recomendada para soldagens de aço carbono no qual o metal de base contém essa região central de segregação.

Cho *et al.* [42] conduziram uma investigação das características de resistência ao ambiente *sour* de soldas do aço API X70, desenvolvido pela Posco Gwangyang, realizadas utilizando o procedimento de soldagem por resistência elétrica (Electrical Resistance Welding – ERW).

Esta foi mais uma avaliação realizada devido a demanda crescente de aços com grau API X70s e até mais elevados que isso (> X80s) que possam ser utilizados em ambientes *sour* pela indústria de petróleo e gás, dado o aumento de poços de petróleo que contém grande quantidade de gás H<sub>2</sub>S.

Em geral, os aços com maior resistência mecânica são mais susceptíveis ao trincamento induzido pelo hidrogênio (HIC) tanto no metal de base quanto na região da solda no caso de utilização de um processo de solda autógena, como a solda por resistência elétrica investigada por Cho. O processo de soldagem pode ocasionar a formação de fases de alta dureza, tais como microconstituente M-A e bainita, sendo este um dos fatores que pode levar a ocorrência de HIC, de modo que o aumento da fração de fases duras na matriz causa uma maior susceptibilidade ao HIC em aços de alta resistência e baixa liga.

No processo de fabricação de tubos por soldagem de resistência elétrica, propriedades físicas do metal de solda (linha de fusão) são alteradas devido à fusão e reformulação do metal de solda. Assim, propriedades dos metais de solda tais como a resistência HIC, à tração, ao impacto, etc, são determinadas pela definição dos parâmetros da soldagem ERW, como a energia de soldagem, velocidade da linha, upset distância, etc.

Cho *et al* utilizaram um simulador de solda ERW para otimizar os parâmetros de soldagem com o intuito de se aumentar a resistência ao HIC. 25 condições de soldagem foram testadas para descobrir os parâmetros ideais para a soldagem do aço API X70s para serviço *sour*. Uma ampla faixa de parâmetros de soldagem, potência (235kW ~ 305kW), velocidade de linha (14mpm ~ 18mpm), e *upset* (4mm ~ 8mm ), foram testados.

Os testes de HIC para o metal de base e a linha de fusão da solda ERW foram realizados conforme a norma NACE TM0284-2003 [43].

Para a avaliação das características de HIC nas linhas de fusão da solda ERW, foi realizado o teste de ultra-som (UT) antes e após os testes de HIC para demonstrar os

efeitos da presença de trincas nas amostras. A superfície fraturada foi observada usando microscópio eletrônico de varredura (MEV), e a análise elementar por difração de raios X (EDAX) foi realizada para detectar a composição química dos óxidos sobre a superfície fraturada. Muitos óxidos (como por exemplo de Ca, Al e Mg) estavam dispersos na área de trincamento por HIC e provavelmente essas pequenas inclusões de óxido serviram como ponto de partida para nucleação e de caminho de propagação das trincas para formação do HIC.

De acordo com os resultados da avaliação do HIC, após o ensaio surgiram mais trincas nas amostras que já continham trincas antes do teste de HIC, mas as amostras sem nenhuma trinca também apresentaram trincas geradas no ensaio de HIC. Portanto, concluiu-se que as pequenas inclusões de óxido, penetrantes, não detectadas pelo ultrassom, são a principal causa de defeitos de HIC na linha de fusão da solda.

Em geral, foram encontradas mais trincas de HIC na linha de fusão da solda ERW do que no metal de base o que mostra que a linha de fusão é mais susceptível à formação de HIC. Cho *et al* constataram que os parâmetros de soldagem ERW, principalmente potência, velocidades de linha e distância, precisam ser sintonizados para se encontrar os parâmetros de soldagem ótimos para a redução de trincas de HIC devido à presença de óxidos na linha de fusão.

Para investigar o comportamento da solda por resistência elétrica, imagens sequenciais da solda foram obtidas por uma câmera de alta velocidade, e sinais DC de alta voltagem foram adquiridos. De acordo com as imagens, as soldas podem ser categorizadas em termos dos parâmetros de soldagem. Especialmente, a distância entre as extremidades a serem soldadas mostrou-se como um importante fator para a determinação da quantidade de metal fundido produzido na soldagem.

Aparentemente, a distância seria o fator dominante que melhora a resistência ao HIC na linha de fusão da solda por resistência elétrica comparando-se com os outros parâmetros avaliados. O aumento da distância mostrou um forte efeito na redução das trincas de HIC na linha de fusão. De acordo com os resultados dos testes de HIC considerando-se as 25 condições de soldagem avaliadas, os parâmetros de soldagem que melhoram as características de resistência ao HIC na linha de fusão são alta potência, velocidade de soldagem, e aumento da distância. Por fim, Cho *et al* concluem que os parâmetros de soldagem ótimos para o aço de resistência ao ambiente *sour* vão de encontro a especificação API 5L.

Em um outro caso, Hong *et al* [44] propuseram uma otimização das condições da soldagem por resistência elétrica com o intuito de promover uma melhora na resistência às trincas induzidas por hidrogênio na linha de fusão de tubos de pequenos diâmetros API X60.

Uma das maiores preocupações com o uso da solda por resistência elétrica é a maneira como componentes heterogêneos não-metálicos e microestruturas não homogêneas afetam a resistência ao HIC ao longo da linha de fusão, o que pode levar a falhas inesperadas em serviços críticos com hidrocarbonetos.

Não obstante, poucos estudos examinaram os casos de HIC na linha de fusão ou forneceram uma explicação clara sobre as principais causas de HIC. Existe pouca informação disponível sobre a relação entre os graus de segregação presentes no material e a susceptibilidade da solda por resistência elétrica ao HIC.

No que diz respeito a melhora na resistência ao HIC na linha de fusão, os fatores essenciais são o metal de base, as operações de soldagem e o tratamento subsequente de alívio de tensão da área soldada. A otimização dos parâmetros de solda foi estudada utilizando o método de projeto experimental para selecionar quais variáveis podem minimizar os fatores metalúrgicos que prejudicam a resistência ao HIC.

O material utilizado no trabalho de Hong *et al* foi um aço classe API 5L X60 com espessuras variando de 6 a 10 mm para uma tubulação de serviço *sour*. Para esta investigação, amostras soldadas por resistência elétrica foram obtidas variando a potência (290 kW até 400 kW), a velocidade da solda (de 13 m/min até 23 m/min), e a distância entre as extremidades soldadas (de 1.8 mm a 3.5 mm) em um tubo com diâmetro externo de 8.6 polegadas. Cada uma das amostras foi então submetida a testes de HIC de acordo com a norma NACE TM0284-2003 [43].

Após os testes, a área na qual ocorreu a trinca de HIC foi avaliada utilizando um ultrassom pelo método c-scan para examinar a área. Uma sonda de elétrons EPMA foi usada para realizar uma medida quantitativa do índice de segregação (SI) na área soldada.

A faixa de parâmetros de soldagem na qual as amostras testadas foram confeccionadas permitiu a definição dos valores ótimos de potência, velocidade de soldagem, distância entre as extremidades soldadas e espessura do material soldado. A alteração desses parâmetros provocou uma melhora na resistência ao HIC,

comprovando que o controle dos parâmetros durante a operação de soldagem e o consequente controle microestrutural da linha de fusão resulta em condições menos propícias ao trincamento pelo hidrogênio.

Considerando os trabalhos descritos, observamos que ainda existem muitas incertezas em relação ao comportamento das soldas em ambientes agressivos, sendo necessária a realização de estudos complementares que possam assegurar a utilização de determinados tipos de aços e procedimentos de soldagem na indústria do petróleo, sem que esta represente um risco. Uma avaliação criteriosa da microestrutura obtida após o procedimento de soldagem e tratamentos térmicos pós-soldagem deve ser realizada com o intuito de se observar a presença de constituintes que aumentem a susceptibilidade ao  $H_2S$ , lembrando que esses aspectos variam de acordo com o material e o procedimento de soldagem.

Através do conhecimento da microestrutura dos materiais soldados e da influência dos parâmetros de soldagem e tratamento térmico pode-se definir valores ótimos para estes parâmetros, possibilitando o controle microestrutural e, consequentemente, a resistência da junta soldada à fragilização por hidrogênio, aproximando-a da do material de base.

Neste sentido está inserido nossa proposta de dissertação, que propõe a melhoria da resistência a corrosão sob tensão por  $H_2S$  das soldas de arames de armaduras de tração utilizadas em dutos flexíveis com base no estudo da microestrutura obtida após a soldagem por resistência elétrica e tratamento térmico de alívio de tensões, tendo como principal objetivo a produção de juntas soldadas que possam suportar as condições de serviço exigidas pelo pré-sal brasileiro.

Foi realizado um trabalho de avaliação metalúrgico/morfológico e de corrosão das variáveis envolvidas no processo de solda utilizado por uma empresa fabricante de dutos flexíveis em arames de armadura de tração. Inicialmente, as propriedades de amostras soldadas conforme o procedimento padrão de tal fabricante foram caracterizadas e, com base nas observações realizadas foram propostas alterações no tempo de tratamento térmico, resultando em quatro grupos de amostras. Estes foram submetidos à procedimentos de caracterização microestrutural, avaliação das propriedades mecânicas e de resistência a corrosão.

### III MATERIAIS E METODOLOGIA

O desenvolvimento do trabalho consistiu na avaliação de quatro diferentes grupos de amostras soldadas (grupo A, grupo B, grupo C e grupo D), sendo o primeiro deles soldado de acordo com os parâmetros da especificação de procedimento de soldagem utilizada atualmente por um fabricante de dutos flexíveis. Os corpos de prova utilizados foram confeccionados em aço carbono e soldados pelo processo automático de solda de topo por resistência. As amostras que constituem os quatro grupos avaliados foram provenientes do mesmo lote de material.

As etapas para a avaliação da solda em cada um dos quatro grupos consistiram em: preparação dos corpos de prova e metalografia quantitativa; caracterização microestrutural e análise fractográfica; teste de impacto Charpy V e dobramento; teste de dureza, teste de corrosão sob tensão por flexão em 4 pontos e teste de corrosão (HIC) NACE TM 0284 [43]. Após a conclusão de todas as etapas para as amostras do grupo A, os resultados obtidos foram analisados e, com base nesses dados, foi realizada uma alteração no tempo do tratamento térmico para a confecção das amostras dos grupos B, C e D.

### III.1 Material

Conforme citado anteriormente, os corpos de prova utilizados neste estudo são arames de aço carbono utilizados nas armaduras de tração de dutos flexíveis, soldados pelo processo automático de soldagem de topo por resistência. A Figura 19 apresenta a localização dessas armaduras de tração em um duto flexível. Sua gama atual de perfis possui diferentes seções retangulares que variam de 5x2 mm até 16x7 mm, com diferentes razões de aspecto.



*Figura 19: Armaduras de Tração de um duto flexível [11]*

As amostras que constituem os três grupos a serem avaliados são provenientes do mesmo lote de material e possuem o perfil de 12 x 6 mm.

Nos aços carbono comuns, os elementos carbono e manganês têm influência no controle da resistência, ductilidade e soldabilidade. A maior parte dos aços carbono estruturais apresenta mais de 98% de Ferro, de 0,2 a 1% de Carbono e, aproximadamente, 1% de Manganês (em peso). O carbono aumenta a dureza e a resistência, entretanto, por outro lado, afeta a ductilidade e a soldabilidade. Assim, pequenas quantidades de outros elementos de liga são utilizadas na melhoria das propriedades do aço.

A fabricação dos arames é realizada através do processo de laminação à frio ou, alternativamente, laminação à quente e, em seguida, para finalizar, laminação à frio. Durante o processo de fabricação, níveis de tolerância em relação à espessura e a largura do arame devem ser respeitados.

## III.2 Metodologia

Na primeira parte do trabalho, foi realizada a caracterização das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sob tensão da junta soldada de acordo com os padrões estabelecidos pela Especificação de Procedimento de Soldagem de um fabricante de dutos flexíveis. Esse primeiro grupo de corpos de prova foi nomeado como grupo A.

A Tabela 1 apresenta as atividades desenvolvidas no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos e Corrosão (LNDC) / COPPE, com um resumo de cada uma delas com base em aspectos técnicos relevantes a serem analisados.

**Tabela 1 - Resumo das etapas desenvolvidas no LNDC**

<b>Etapas</b>	<b>Finalidade</b>
Preparação dos corpos-de-prova e metalografia quantitativa	Realização de metalografia qualitativa e quantitativa, com o uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura, bem como softwares para tratamento e quantificação automatizada
Caracterização microestrutural e análise fractográfica	Identificar as principais alterações microestruturais relacionados ao aporte de calor (precipitação de fases e ou microconstituintes, bandeamento de constituintes eutéticos) e aspectos de morfologia e identificação do micro-mecanismo da superfície de fratura
Testes de impacto Charpy V e dobramento	Avaliar as propriedades mecânicas e de tenacidade ao impacto Charpy V correlacionando com a caracterização microestrutural realizada, em função dos parâmetros de soldagem utilizados
Testes de dureza Vickers ou Brinell ou Rockwell	Verificar o perfil de dureza desde o metal de base não afetado termicamente até o metal de solda, visando identificar regiões susceptíveis a precipitação de fases frágeis (segundo a norma DNV OS F 101)
Testes de corrosão sob tensão em flexão 4 pontos	Avaliar a resistência a corrosão sob tensão em meio hidrogenado, através de testes em flexão em 4 pontos
Testes de corrosão NACE TM 0284	Avaliar a resistência a corrosão em meio hidrogenado

Todos os grupos foram submetidos às etapas de teste citadas na Tabela 1 para efeitos de comparação.

### **III.2.1 Composição Química**

A composição química do lote em estudo foi enviada para análise no Laboratório Falcão Bauer localizado em São Paulo. As normas utilizadas para a análise foram ASTM E 1019 – 08 [45] e ASTM E 350 – 95 [46].

### **III.2.2 Preparação dos Corpos de Prova**

O procedimento metalográfico, caracterização microestrutural das diferentes regiões (metal de base não afetado termicamente, metal de base termicamente afetado e metal de solda) consistiu nas seguintes etapas:

- Corte dos corpos de prova
- Lixamento mecânico em lixas de granulometria #220, #320, #400, #500, #600, #1000, #1500 até #2400  $\mu\text{m}$
- Polimento mecânico em pasta de diamante de granulometrias 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ , ou alumina 6, 3, 1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$
- Ataque químico por imersão
- Análise microestrutural utilizando estereoscopia, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Os diferentes tipos de ataque comumente utilizados na caracterização microestrutural, bem como o procedimento e finalidade de cada um deles podem ser vistos na Tabela 2 [47].

**Tabela 2 – Tipos, composição química, procedimento e finalidade dos ataques químicos, para caracterização microestrutural. [47]**

Nome	Composição	Procedimento	Finalidade
Nital 2%	2ml HNO <sub>3</sub> + 100ml CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Imersão por poucos segundos	Observação geral das principais fases e/ou microconstituintes presentes
Picral 4%	2ml HNO <sub>3</sub> + 100ml C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Imersão por poucos segundos	Observação seletiva de constituintes Martensita-Austenita (M-A)
Metabissulfito de potássio 10%	10 ml K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 100 ml H <sub>2</sub> O	Imersão por poucos segundos	Observação de constituintes M-A e ferrita ( $\alpha$ ) pro-eutetóide, acicular, com segunda fase alinhada e de contorno de grão
Le Pera	2ml HNO <sub>3</sub> + 100ml C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> + 10 ml K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 100 ml H <sub>2</sub> O (proporção 1:1)	Imersão por poucos segundos	Observação seletiva de constituintes Martensita-Austenita (M-A)

### III.2.3 Caracterização Microestrutural

Um estudo das características microestruturais da solda em questão foi necessário para observação das fases resultantes do processo de soldagem por resistência elétrica seguido de tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões empregado nos arames das armaduras de tração.

Os tempos definidos para o tratamento térmico de cada um dos grupos de amostras testadas são informados na Tabela 3, sendo a capacidade do equipamento de soldagem um fator determinante para esta escolha.

**Tabela 3 – Grupo de amostras x Tempo de tratamento térmico pós-soldagem**

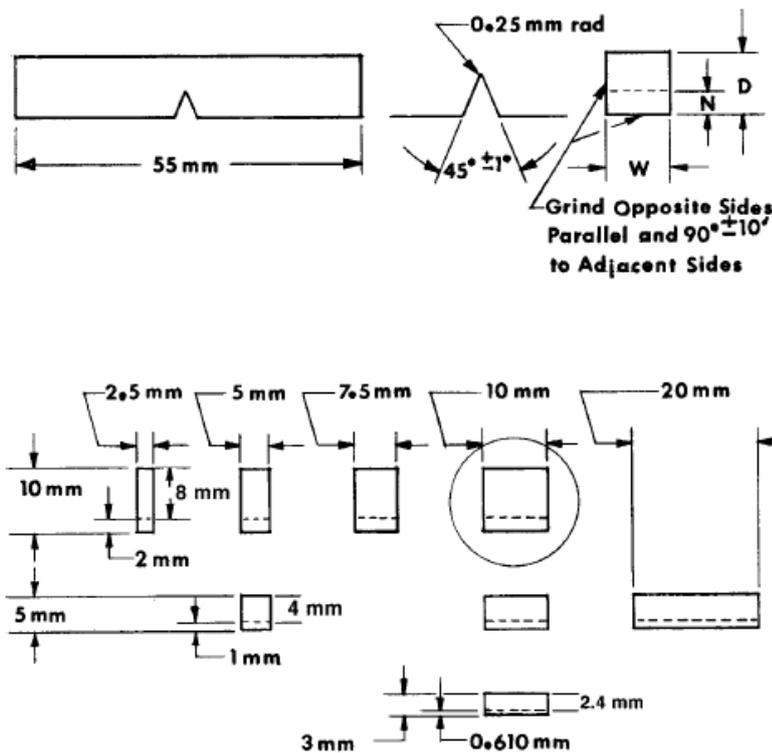
Tratamento Térmico Pós-soldagem	Tempo (s)
A	60
B	90
C	120
D	180

### III.2.4 Teste de Impacto Charpy V

Os testes de impacto Charpy V foram realizados de acordo com a norma ASTM E23 [48]. As amostras foram ensaiadas à temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

Devido ao perfil do arame em estudo, os corpos de prova utilizados no ensaio tiveram as dimensões reduzidas para 10 x 5 mm, conforme orientações do Anexo A.3 da norma [48].

Nos corpos de prova com tamanho reduzido, *sub-size*, os valores do comprimento, ângulo e raio do entalhe permanecem constantes. Em contrapartida, os valores da altura e largura da seção transversal bem como a profundidade do entalhe variam conforme Figura 20 [48].



\* Amostra padrão circulada.

Figura 20: Dimensões reduzidas para corpos de prova de teste de impacto Charpy V [48].

Torna-se importante salientar que os resultados obtidos a partir das amostras com dimensões reduzidas não podem ser comparados diretamente com os ensaios realizados utilizando amostra padrão.

### III.2.5 Teste de Dobramento

O ensaio de dobramento ao qual as amostras soldadas de arames de tração foram submetidas tem como base as especificações para dutos flexíveis da norma API 17J [14]. Esta estabelece que o diâmetro do mandril utilizado para o dobramento deve proporcionar tensões representativas do processo fabril na área da solda para comprovar a qualidade da mesma.

Desta forma, estabeleceu-se que o diâmetro adotado para os testes de dobramento seria de 10 vezes a espessura do arame ( $10t$ ) e o ângulo de  $180^\circ$ , uma vez que, durante o procedimento de fabricação da armadura de tração, o diâmetro mínimo

permitido para o dobramento do arame de 12x6 mm varia entre 100 e 150 mm. Assim, o valor de 60mm (10t) é conservativo para a aplicação.

Uma amostra de cada grupo foi submetida ao ensaio de dobramento. O dispositivo de ensaio utilizado é de propriedade da empresa fabricante de dutos flexíveis e está representado na Figura 21.



*Figura 21: Dispositivo utilizado para execução do teste de dobramento.*

### **III.2.6 Ensaio de Tração**

As propriedades mecânicas de resistência a tração e alongamento foram avaliados para cada um dos quatro grupos em estudo de acordo com a norma ASTM E8/E8M [49]. Não houve necessidade de usinagem nas amostras de arame submetidas aos ensaios de tração.

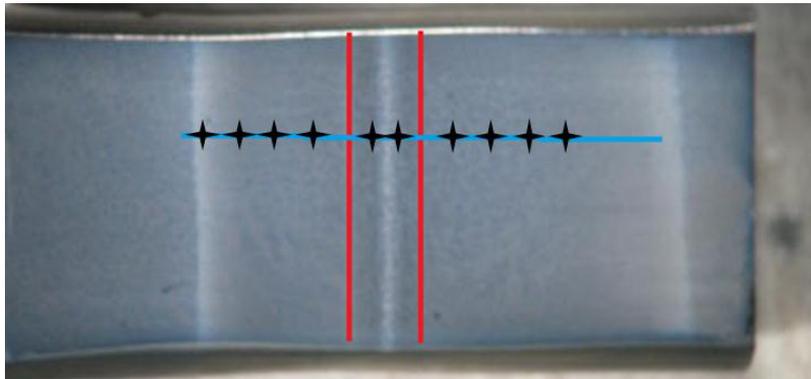
O equipamento utilizado para realização dos ensaios foi uma Máquina universal de ensaio da marca EMIC modelo DL 10000. Para cada grupo, 3 amostras foram submetidas ao ensaio de tração, todos os testes foram realizados em temperatura ambiente.

### III.2.7 Fractografia

As superfícies de fratura das amostras submetidas ao ensaio de tração foram investigadas utilizando microscopia eletrônica de varredura para caracterizar o comportamento do material, bem como os micromecanismos de falha para os diferentes grupos avaliados.

### III.2.8 Ensaio de Dureza Vickers

Foi realizado um perfil de dureza Vickers seguindo as diretrizes da norma ASTM E 384 [50], com carga de 10 kgf, partindo de quatro pontos na zona termicamente afetada à esquerda (ZTA) medindo dois pontos na linha de fusão (LF) e finalizando com mais quatro pontos na ZTA direita, conforme representado na Figura 22.



*Figura 22: Esquema mostrando as regiões onde foram realizadas as indentações.*

### III.2.9 Teste de Corrosão Sob Tensão em Flexão 4 pontos

Os ensaios de corrosão sob tensão foram realizados seguindo as orientações das normas ASTM G39 [51] e NACE TM 0177 [52].

As amostras soldadas de arames de armaduras de tração com perfil 12 x 6 mm foram cortadas com o intuito de atingirem o comprimento final de 127,00 mm em virtude das dimensões das garras utilizadas no laboratório. O material cortado ficou armazenado no dessecador até o momento da realização do ensaio.

#### III.2.9.1 Condições de Teste

As amostras foram avaliadas em três condições de teste distintas conforme descrito na Tabela 4.

**Tabela 4 – Condições dos testes.**

Teste	Descrição
1	0,2% H <sub>2</sub> S balanço com 1 bar de CO <sub>2</sub> sem controle de pH
2	0,3% H <sub>2</sub> S balanço com 1 bar de CO <sub>2</sub> com controle de pH
3	0,2% H <sub>2</sub> S balanço com 1 bar de CO <sub>2</sub> com controle de pH

Na primeira etapa de testes, somente as amostras do grupo A foram avaliadas (teste 1) com o intuito de se conhecer o comportamento das amostras confeccionadas pelo procedimento padrão do fabricante de dutos flexíveis. Posteriormente, os quatro grupos em estudo foram avaliados em outras duas condições de teste.

#### III.2.9.2 Dados e Propriedades de Material

O carregamento estático que deve ser utilizado nos testes de flexão em 4 pontos consiste em 90% do limite de escoamento do material. Para garantir a aplicação do carregamento correto é necessário conhecer as propriedades do material. Estas são utilizadas na fase de determinação da deformação correspondente ao carregamento necessário.

Abaixo destacam-se as informações de material relevantes para este teste:

- Perfil 12 x 6mm;
- Área da Seção Transversal: 188,5 mm<sup>4</sup>;
- Módulo de Elasticidade: 206.8 GPa;
- LE: 931 MPa ;
- Carregamento de 90% LE: 837,9 MPa.

Os valores de tração foram baseados em ensaios realizados no laboratório Tork, no Rio de Janeiro, para amostra de material base.

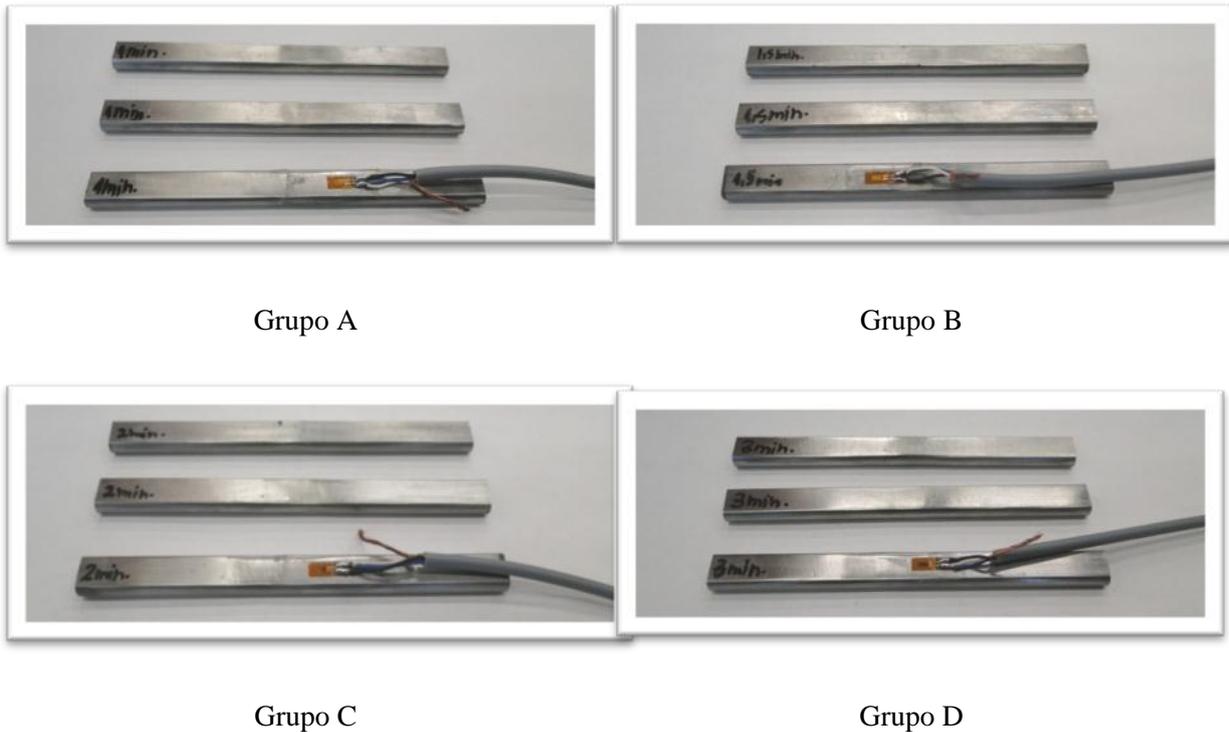
### **III.2.9.3      Preparação das amostras**

Os corpos de prova foram limpos com detergente neutro (Extran-Merck), lavados com água corrente, desengordurados com acetona e secos com ar levemente aquecido. As extremidades foram protegidas com revestimento de teflon líquido, resistente a H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> em meios contendo cloreto. As amostras não foram usinadas para realização deste teste.

### **III.2.9.4      Instrumentação dos Cps**

Com o intuito de determinar o valor de deformação correspondente ao carregamento de 90% do escoamento, um dos corpos de prova foi instrumentado utilizando *strain gage* para aço ferrítico. Estes foram colados na superfície externa do corpo de prova e próximo a solda para aferição da aplicação de carga trativa (Figura 23). A carga aplicada foi baseada na deformação medida pelos *straingages*.

Tais medidas foram obtidas através do hardware MGCPlus da HBM. Após este procedimento os *strain gages* foram removidos e a superfície limpa com acetona.



*Figura 23: Imagens dos corpos de prova instrumentados.*

### III.2.9.5 Calibração do sistema MGCPlus

A calibração, após a zeragem do sistema de aquisição de dados, foi executada através do desbalanceamento interno da resistência (SHUNT). Para evitar a histerese durante o ensaio, se fez necessário uma aplicação de carga próxima a utilizada no ensaio, com o objetivo de evitar qualquer tipo de relaxamento da carga.

A Figura 25 apresenta o sistema utilizado para a aplicação da carga nos corpos de prova, sendo (A) máquina de “peso morto”, (B) aplicação da carga e (C) garra de flexão em 4 pontos com o corpo de prova.

Todos os corpos de prova foram carregados com a carga correspondente a 90% do limite de escoamento (LE) e, no caso, o valor aplicado de tensão, com base nos dados do material, foi 837,9 MPa.

Após a aplicação da carga os corpos de prova permaneceram nesta condição durante 24h para garantir que todo o conjunto sofresse histerese. Ao término deste período, a carga foi aliviada e reaplicada (Figura 25).

As telas de carregamento podem ser visualizadas na Figura 24 e os dados da aplicação da carga nos corpos de prova são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Dados de aplicação da carga nos corpos de prova.**

Dimensões dos CPs 12x6 (mm x mm)	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Carga Aplicada (90% L.E.) (MPa)	Deformação Equivalente a 90% L.E. (ideal) ( $\mu\text{d}$ )	Deformação Equivalente a 90% L.E. (aplicada) ( $\mu\text{d}$ )
1 min (T1)	931	206800	837.9	4051.74	4235.02
1 min (T2 e T3)	931	206800	837.9	4051.74	4067.84
1.5 min (T2 e T3)	931	206800	837.9	4051.74	4281.20
2 min (T2 e T3)	931	206800	837.9	4051.74	4085.07
3 min (T2 e T3)	931	206800	837.9	4051.74	4152.01

Slot	ID	Name	Type	Reading	Unit	Signal	AP	Sensor	Transducer circuit	Excitation
5.4	1	MGC CH 5-4	ML450	0.000	%	Net	AP 450	Sensor ID scan not allowed	Frequency (2 kHz)	Direct
6	1	multi channel modul	ML801		%	Net	AP 418i	Sensor ID scan not allowed	Dehlaton (TM) 10 V	2-20 mA
6.1	1	MGC CH 6-1	ML801	210.447	%	Net	AP 418i	Sensor ID scan not allowed	Dehlaton (TM) 10 V	
6.2	1	MGC CH 6-2	ML801	210.447	%	Net	AP 418i	Sensor ID scan not allowed	Dehlaton (TM) 10 V	
6.3	1	MGC CH 6-3	ML801	210.447	%	Net	AP 418i	Sensor ID scan not allowed	Dehlaton (TM) 10 V	
6.4	1	MGC CH 6-4	ML801	210.447	%	Net	AP 418i	Sensor ID scan not allowed	Dehlaton (TM) 10 V	
7	1	multi channel modul	ML801		°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	None
7.1	<	Temp1	ML801	4443.775	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.2	<	Temp2	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.3	<	MGC CH 7-3	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.4	<	MGC CH 7-4	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.5	<	MGC CH 7-5	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.6	<	MGC CH 7-6	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.7	<	MGC CH 7-7	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
7.8	<	MGC CH 7-8	ML801	4473.524	°C	Net	AP 809	Sensor ID scan not allowed	Thermocouple K	
8	1	multi channel modul	ML801		µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	2.5 V
8.1	1	MGC CH 8-1	ML801	79570.768	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.2	1	MGC CH 8-2	ML801	79570.458	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.3	1	MGC CH 8-3	ML801	79570.729	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.4	1	MGC CH 8-4	ML801	79570.768	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.5	1	MGC CH 8-5	ML801	79570.768	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.6	1	MGC CH 8-6	ML801	79570.768	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.7	1	MGC CH 8-7	ML801	79570.768	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
8.8	1	MGC CH 8-8	ML801	79570.768	µm/m	Net	AP 814	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 120/3-wire	
9	1	CANHEAD bus	ML74				AP 74	Sensor ID scan not allowed		
HEAD1	1	Sno.: 310807009	CB1014		µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	0.5 V
9.1.1	1	CP12x6_1min	CB1014	4868.295	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.2	1	CP12x6_1.5min	CB1014	4282.445	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.3	1	11	CB1014	46516.148	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.4	1	CP12x6_2min	CB1014	4895.965	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.5	1	CP12x6_3min	CB1014	4152.010	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.6	1	---	CB1014	46516.148	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.7	1	---	CB1014	46516.148	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.8	1	---	CB1014	46516.148	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.9	1	unnamed	CB1014	46516.148	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	
9.1.10	1	unnamed	CB1014	46516.148	µm/m		AP 74	Sensor ID scan not allowed	SG quarter bridge 350/3-wire	

*Figura 24: Tela com registro da aplicação de carga para os cps dos testes 1 e 2, valores em microdeformação.*

### III.2.9.6 Carregamento Para os Testes de Flexão em 4 pontos

Na sequência, os corpos de prova foram centralizados na garra e posicionados na máquina de aplicação de “peso morto” conforme ilustra a Figura 25 e uma pré-carga aplicada apenas para aproximar os apoios e evitar a movimentação da amostra.

Um relógio comparador foi posicionado para medir a deformação aplicada, garantindo que o valor utilizado foi o mesmo determinado através do procedimento citado acima.

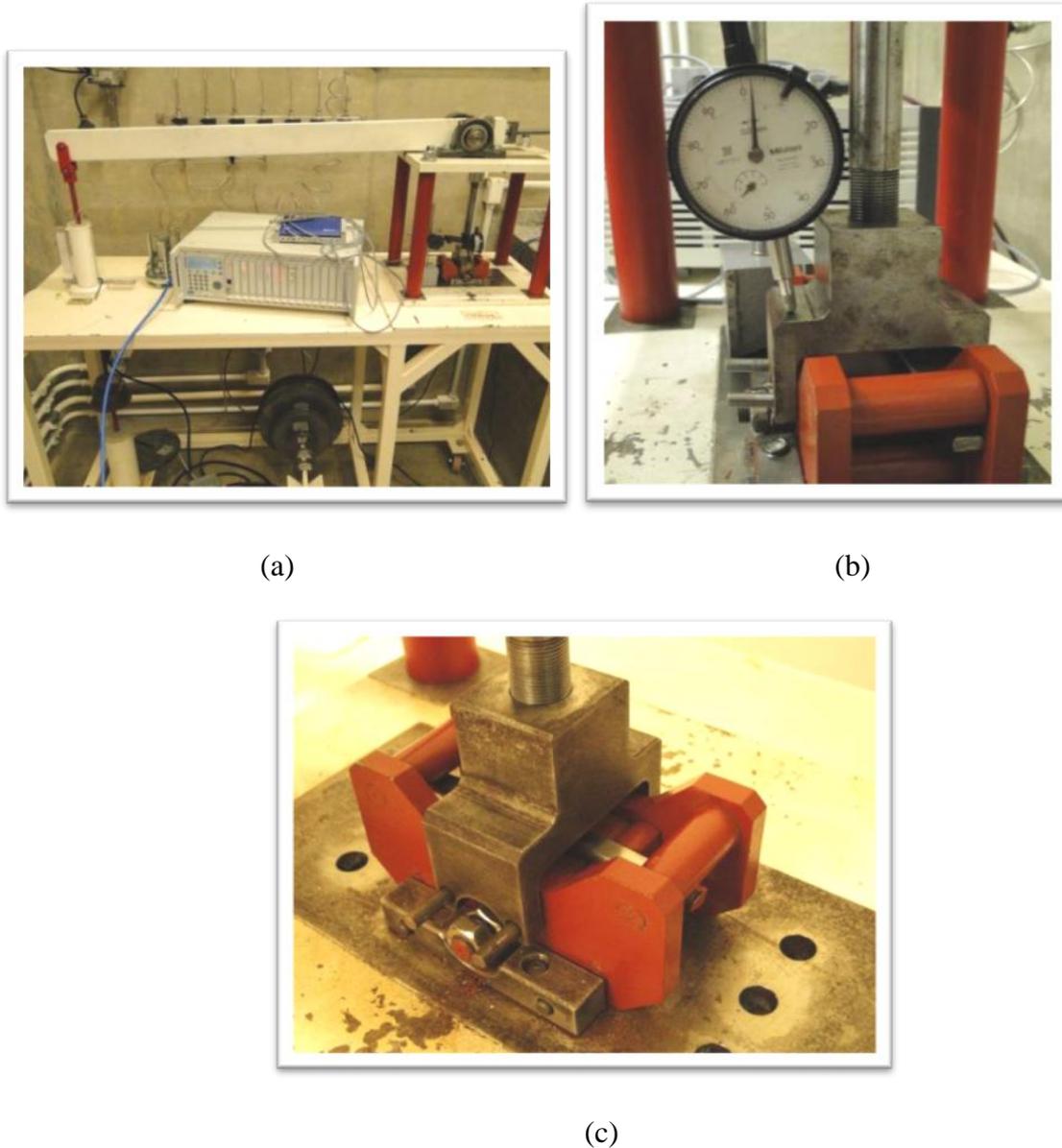


Figura 25: (a) máquina de “peso morto” usada na aplicação da carga, (b) aplicação da carga, (c) garra de flexão em 4 pontos com o corpo de prova.

Este procedimento de aplicação de carga foi realizado para cada uma das amostras de todos os quatros grupos, totalizando 24 amostras. Cada garra de flexão em 4 pontos possui uma numeração específica, possibilitando a identificação das amostras, conforme descrito na Tabela 6.

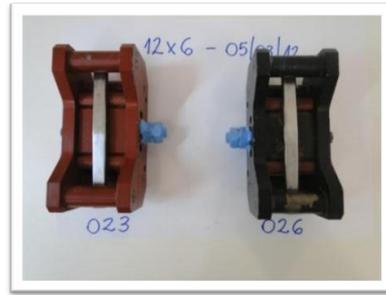
**Tabela 6 – Codificação das amostras para as condições de teste 1, 2 e 3 – SSC / flexão em 4 pontos.**

Teste	Descrição	Grupo	Garra (Flexão em 4 pontos)
T1	0,2% H <sub>2</sub> S balanço com 1bar de CO <sub>2</sub> sem controle de pH	A	23
		A	26
		A	14
		A	08
		A	28
T2	0,3% H <sub>2</sub> S balanço com 1bar de CO <sub>2</sub> com controle de pH	A	3
		A	8
		A	23
		B	6
		B	14
		B	28
		C	20
		C	22
		C	29
		D	24
D	26		
T3	0,2% H <sub>2</sub> S balanço com 1bar de CO <sub>2</sub> com controle de pH	A	3
		A	8
		B	6
		B	14
		C	20
		C	22
		D	24
		D	26

Nas Figura 26, Figura 27 e Figura 28 podem ser observados os corpos de prova nas respectivas garras após a aplicação de carga e imediatamente antes de serem colocados na célula de teste.



Grupo A

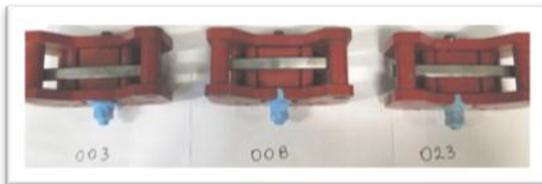


Grupo A



Grupo A

Figura 26: Imagens dos corpos de prova, teste 1 ( $0,2\%H_2S/CO_2$  sem controle de pH) antes do teste.



Grupo A



Grupo B



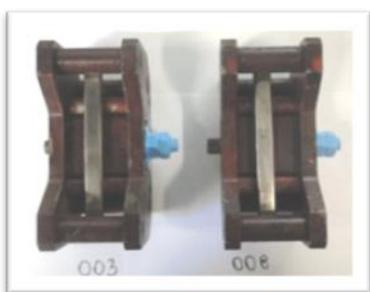
Grupo C



Grupo D

Figura 27: Imagens dos corpos de prova, teste 2 ( $0,3\%H_2S/CO_2$  com controle de pH) antes do teste.

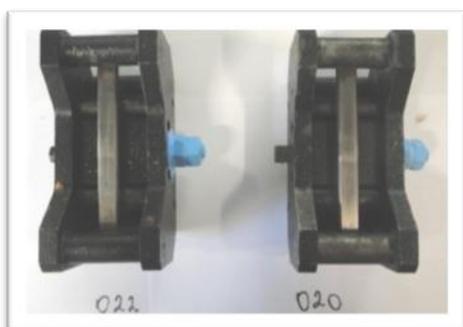
teste.



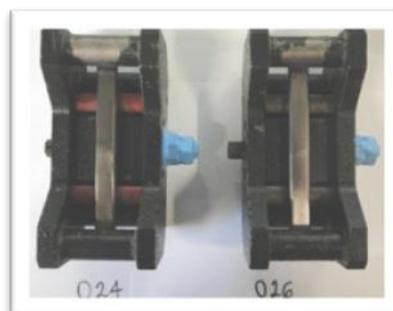
Grupo A



Grupo B



Grupo C



Grupo D

Figura 28: Imagens dos corpos de prova, teste 3 ( $0,2\%H_2S/CO_2$  com controle de pH) antes do teste.

### III.2.9.7 Montagem do Teste

Em um primeiro momento, somente as amostras do grupo A foram avaliadas, condição de teste 1, este primeiro teste possibilitou a verificação de uma significativa alteração no pH final da solução. Com base nesses resultados, ficou estabelecido que nas condições de teste seguintes o pH seria controlado através da utilização de um tampão. Com exceção da aplicação do tampão, todo o procedimento do teste de flexão em 4 pontos foi igual para as três condições de teste.

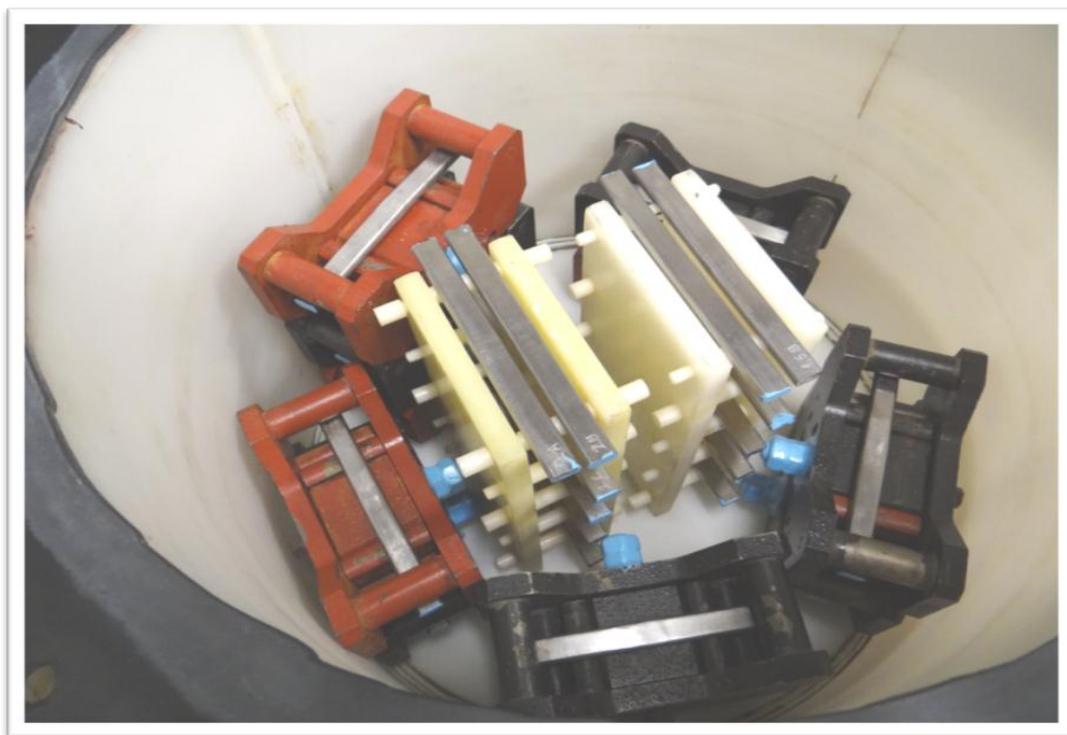
As garras com os corpos de prova mostrados nas Figura 26, Figura 27 e Figura 28 foram colocadas dentro da célula de teste confeccionada em polipropileno e a solução de 3,5% de Na Cl adicionada em seguida, conforme ilustrada nas Figura 29. A célula foi fechada e procedeu-se a desaeração com nitrogênio 5.0 analítico, fornecido

pela White Martins, até que a razão de 1 h/L de solução fosse alcançada (vazão de  $N_2 \cong 200 \text{ mL/min}$ ), Figura 30.

Na sequência, uma alíquota da solução foi retirada para medir o pH e logo após iniciou-se a saturação da mesma com a mistura gasosa de  $CO_2/H_2S$  descrita na Tabela 6. Após o período correspondente a uma hora de saturação por litro de solução, o pH foi novamente verificado e a temperatura ambiente registrada.

O fluxo da mistura gasosa  $CO_2/H_2S$  e a temperatura da sala foram mantidos constantes durante os 30 dias dos ensaios.

Após o período de 30 dias, retirou-se uma alíquota e mediu-se o pH. O sistema foi então desaerado com  $N_2 5.0$  por 2 h/L de solução e, em seguida, desmontado e os corpos de prova retirados das garras para inspeção visual e avaliação de trincas.



*Figura 29: Garras com os corpos de prova dentro da célula de teste e cps teste HIC nos suportes.*

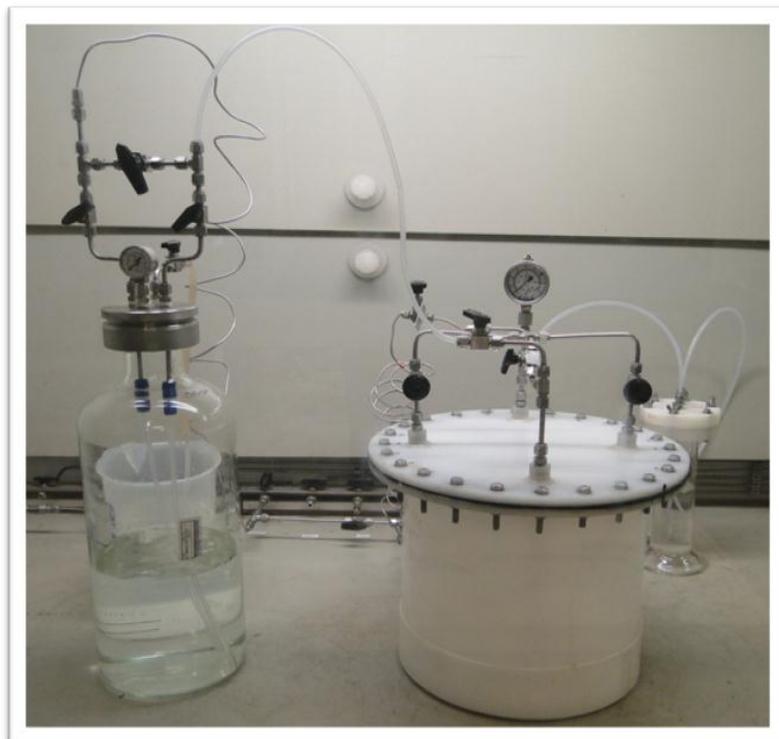


Figura 30: Célula de teste contendo válvulas para entrada de gás, entrada de solução, retirada de alíquota e saída de gás.

### III.2.10 Teste de Corrosão NACE TM0284

Os testes de corrosão por trinca induzida por hidrogênio (*Hydrogen induced cracking* - HIC) foram realizados com base nas diretrizes da norma NACE TM0284 [43].

Segundo essa norma, as trincas identificadas após o ensaio separadas por menos que 0,5 mm devem ser consideradas como uma única trinca e todas as trincas visíveis em aumentos de até 100x incluídas no cálculo, com exceção daquelas que estiverem inteiramente dentro de 1 mm da superfície interna ou externa do cp.

Razão de sensibilidade da trinca,  $RST = [\sum(a \times b)/(W \times T)] \times 100\%$  Equação 12

Razão de comprimento da trinca,  $RCT = [\sum a/W] \times 100\%$  Equação 13

Razão de espessura da trinca,  $RET = [\sum b/T] \times 100\%$  Equação 14

Sendo: a = comprimento da trinca; b = espessura da trinca; W = largura da seção; T = espessura do cp

### III.2.10.1 Preparação das amostras

Os corpos de prova foram lavados com detergente neutro (extran-Merck), enxaguados com água, desengraxados com acetona e secos ao ar levemente aquecido. As extremidades foram protegidas com revestimento resistente a  $H_2S/CO_2$  em meios contendo cloreto. As amostras não foram usinadas para realização deste teste.

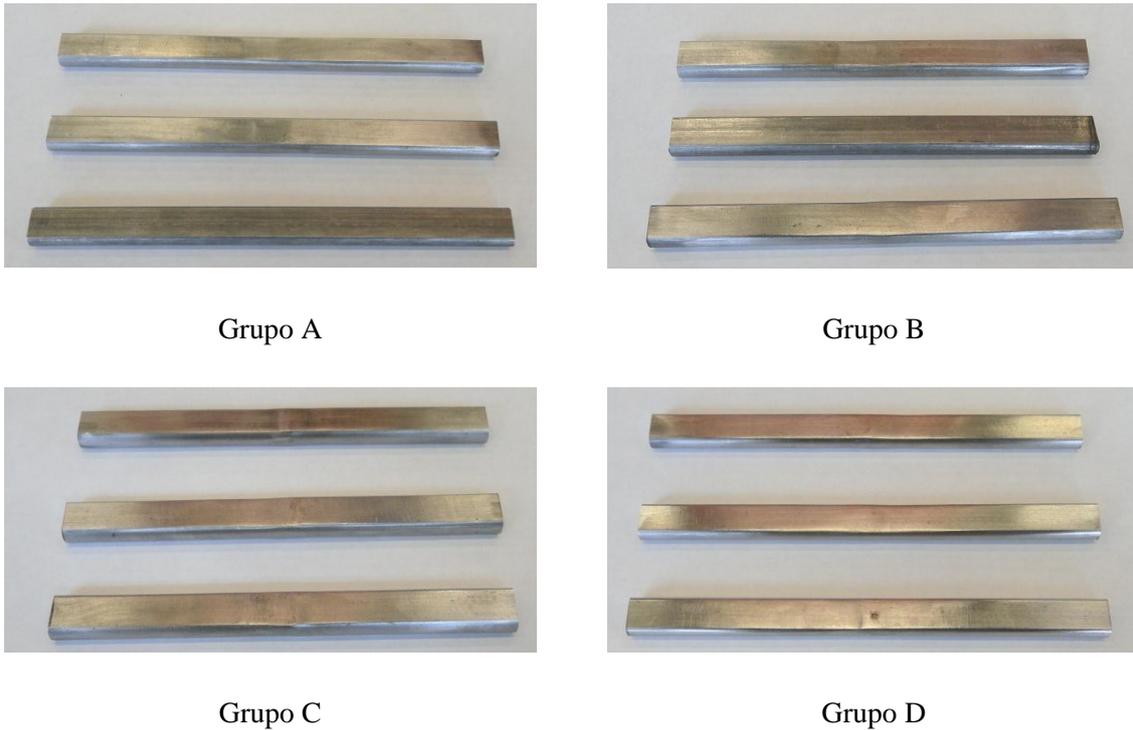
### III.2.10.2 Condições de teste

Os corpos de prova foram submetidos às mesmas condições de teste descritas no procedimento para o teste de flexão em 4 pontos (ver Tabela 4). A Figura 31, a Figura 32 e a Figura 33 mostram os corpos de prova dos testes 1, 2 e 3 antes da imersão.



Grupo A

*Figura 31: Imagem dos corpos de prova, teste 1 – HIC – antes do ensaio, 0,2%  $H_2S$  sem controle de pH.*



*Figura 32: Imagem dos corpos de prova, teste 2 – HIC – antes do ensaio, 0,3% $H_2S$  com controle de pH.*



*Figura 33: Imagem dos corpos de prova, teste 3 – HIC – antes do ensaio, 0,2% $H_2S$  com controle de pH.*

As amostras do teste de imersão foram colocadas em estantes de material polimérico na mesma célula de teste que as amostras do ensaio de flexão em 4 pontos, conforme pode ser observado na Figura 29. Após o posicionamento das amostras de HIC na célula de teste, o ensaio de imersão compartilhou dos mesmos procedimentos de montagem, preparação, colocação da mistura e medições realizados para o ensaio de flexão em 4 pontos e detalhados no item III.2.9.7.

## IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 Microestrutura e Propriedades Mecânicas

A caracterização da microestrutura e avaliação das propriedades mecânicas resultantes para os quatro grupos bem como a comparação entre os resultados obtidos são apresentadas nos próximos itens.

#### IV.1.1 Resultados da Composição Química

Os resultados obtidos para a composição química do lote em estudo estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Composição química representativa das amostras do lote em estudo.**

Parâmetros	Resultados (%)
Carbono	0.6445
Enxofre	0.0088
Manganês	0.7707
Silício	0.1984
Fósforo	0.0156

#### IV.1.2 Resultados da caracterização microestrutural

Inicialmente, as amostras do grupo A, soldadas conforme procedimento padrão utilizado em dutos flexíveis, foram submetidas à análise por estereoscopia, de modo a obter uma visão geral da região do metal de solda e identificação das regiões com aspectos microestruturais relevantes. Estas regiões foram selecionadas para uma avaliação mais refinada com o uso de microscopia óptica, eletrônica de varredura e

metalografia quantitativa. Os resultados obtidos encontram-se na

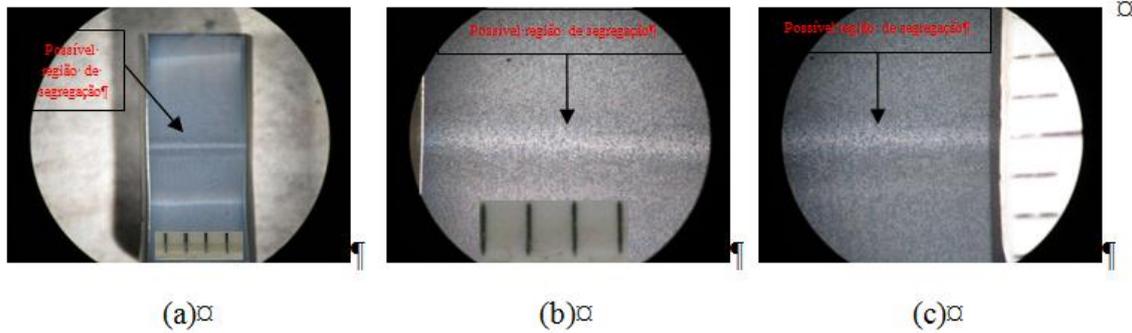


Figura 34.

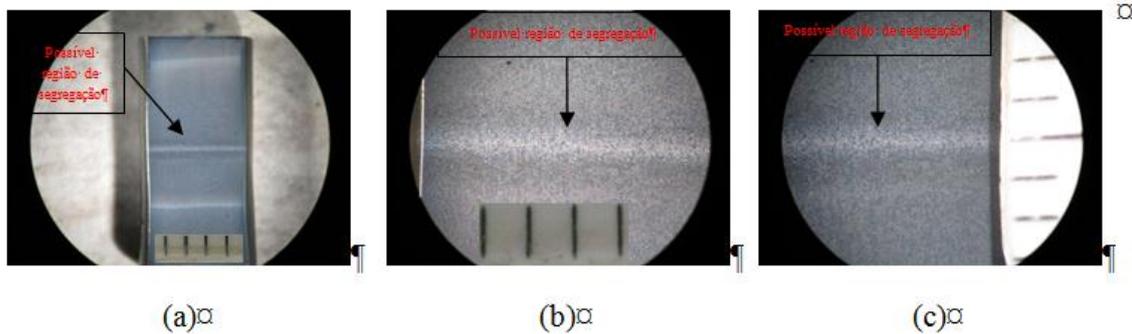


Figura 34: Análise estereoscópica da região soldada.

Com base nas imagens é possível identificar ao longo de toda região de solda do arame uma região de segregação clara. Esta foi uma das regiões analisadas com maior enfoque, objetivando a identificação de quais fases e/ou constituintes estão presentes e, ainda, se há alguma relação entre estes e o desempenho do arame nos testes mecânicos e de resistência a corrosão.

Outra variável importante é a extensão da zona termicamente afetada, bem como a extensão da ZTA de crescimento de grão. Para arames de mesma composição química, estas serão função do aporte de calor utilizado. No presente estudo a avaliação da extensão foi feita através de software específico e o resultado pode ser visto na Figura 35.

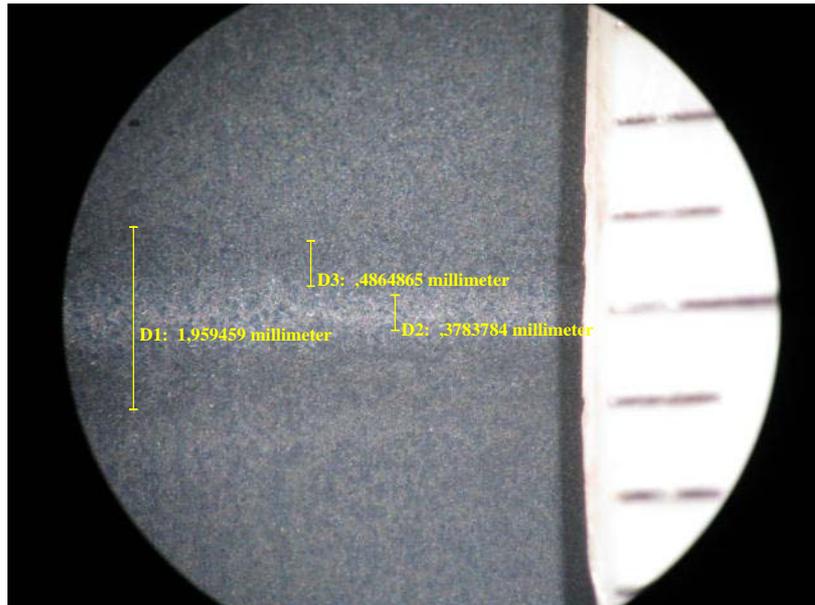
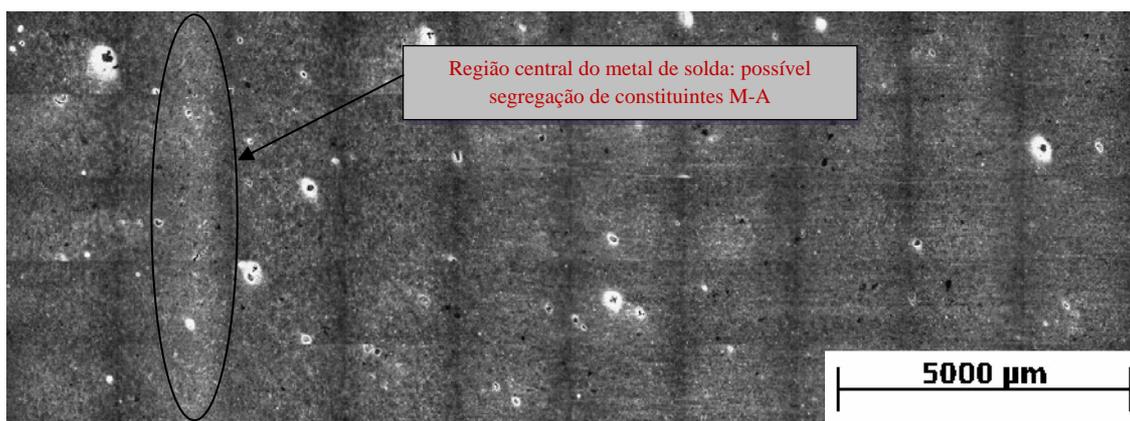
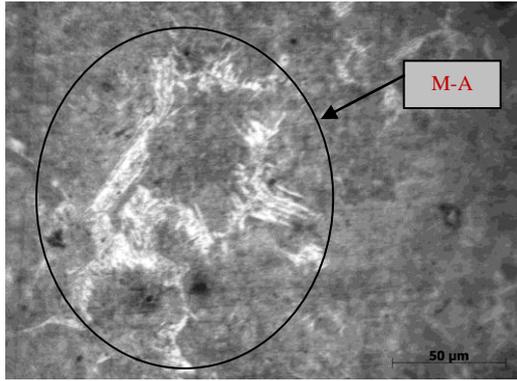


Figura 35: Dimensionamento da extensão da região de segregação ( $\approx 0,4$  mm), da ZTA ( $\approx 0,5$  mm) e da região de todo o metal de solda ( $\approx 2,0$  mm).

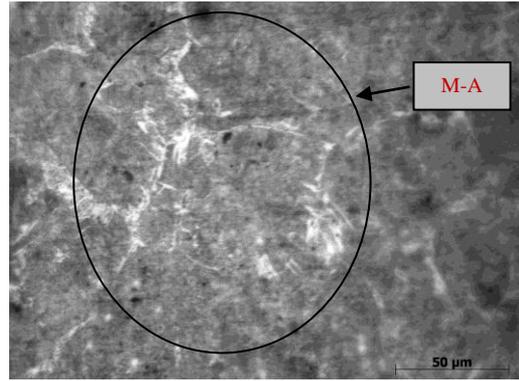
Após a análise com o estereoscópio, identificação das regiões de interesse, seleção dos ataques e definição do procedimento metalográfico utilizado, as micrografias obtidas após corte, lixamento e polimento em solução de alumina, com os respectivos ataques químicos, para identificação das fases e/ou microconstituintes de interesse, utilizando microscopia óptica podem ser observadas na montagem apresentada na Figura 36.



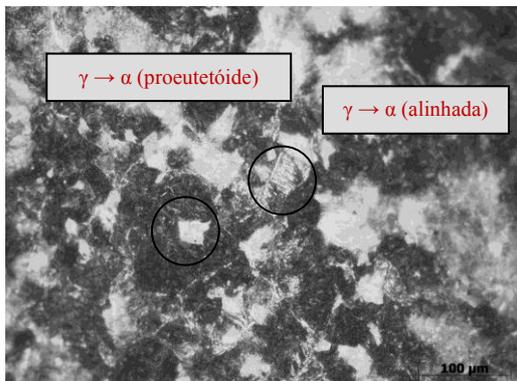
(a)



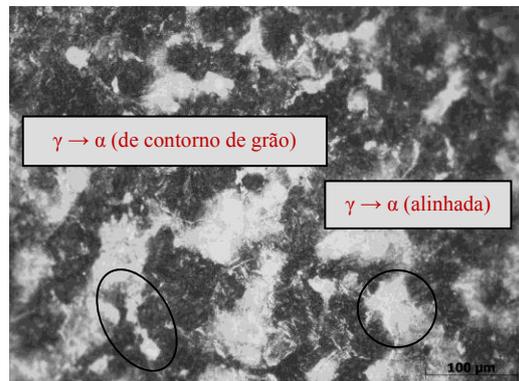
(b)



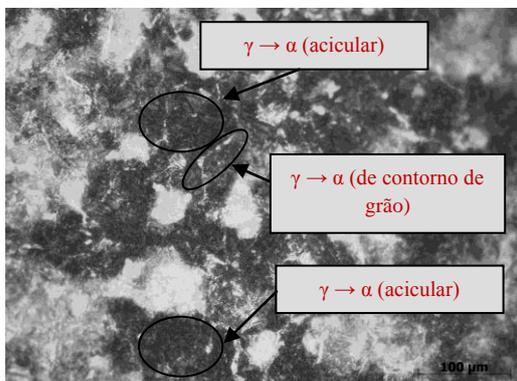
(c)



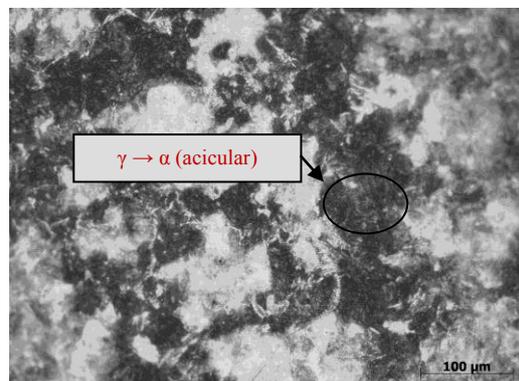
(d)



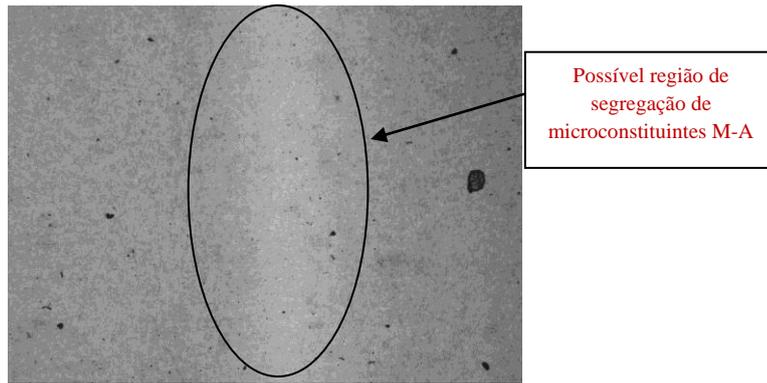
(e)



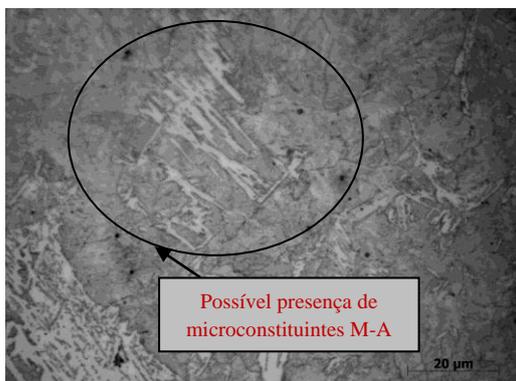
(f)



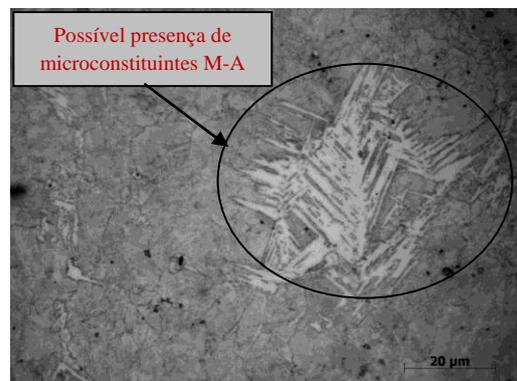
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 36: Micrografias utilizadas para caracterização microestrutural.

Com base nas imagens apresentadas na Figura 36, podemos avaliar os constituintes presentes na região da solda e destacar algumas observações:

- Figura 36a: macrografia da região soldada, após ataque por imersão em solução de metabissulfito de potássio (10%), apresentando uma região de segregação (possivelmente constituintes do tipo martensita-austenita, M-A) no centro do metal de solda;
- Figura 36b-c (barra de dimensões 50μm): confirmação da presença de constituintes M-A (ataque por imersão em solução de metabissulfito de potássio). Este é característico de altas taxas de resfriamento. Tendo em vista o aprisionamento de elementos austenitizantes (principalmente carbono na forma intersticial) na austenita prévia e a formação uma solução sólida supersaturada, quando combinada com altas taxas de resfriamento, impede que ocorram transformações difusionais ( $\gamma \rightarrow \alpha$  (acicular),  $\gamma \rightarrow \alpha$  (com segunda fase alinhada e não alinhada),  $\gamma \rightarrow \alpha$  (de

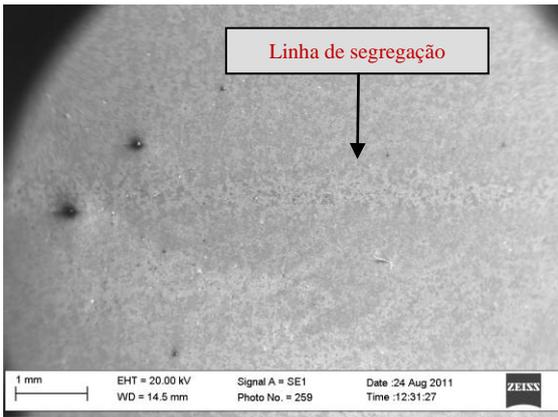
contorno de grão, equiaxial ou proeutetóide), dando preferência às transformações totalmente adifusionais;

- Figura 36d-g (barra de dimensões 100 $\mu\text{m}$ ): presença de outras fases e/ou microconstituintes, possivelmente  $\gamma \rightarrow \alpha$  (acicular),  $\gamma \rightarrow \alpha$  (com segunda fase alinhada e não alinhada) e  $\gamma \rightarrow \alpha$  (de contorno de grão, equiaxial ou proeutetóide), após ataque por imersão em solução de nital 2%. A caracterização para estas fases foi realizada de forma qualitativa, através das técnicas microscópicas utilizadas (microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica). Para uma análise mais precisa, seria necessário o uso de técnicas microscópicas com maiores resoluções espaciais (microscopia eletrônica de transmissão);
- Figura 36h-j (barra de dimensões 20 $\mu\text{m}$ ): possivelmente microconstituintes M-A, após ataque por imersão em solução de picral 4%.

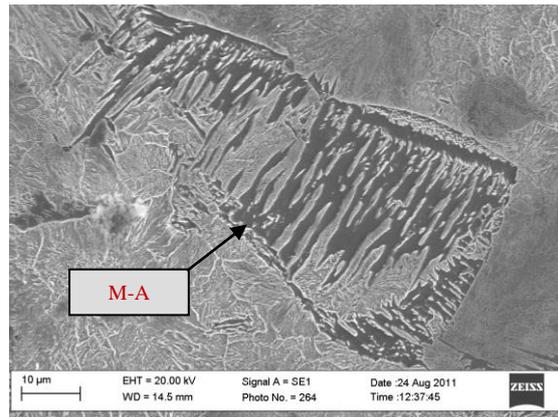
Cabe ressaltar que as propriedades do material dependem do correto balanço entre as fases e/ou microconstituintes presentes. O ideal é que tenhamos uma combinação de percentuais em peso de  $\gamma \rightarrow \alpha$  (acicular) variando entre 65%-85% e baixo percentual de  $\gamma \rightarrow \alpha$  (com segunda fase alinhada, não alinhada e de contorno de grão).

A ausência de microconstituente M-A é um fator fundamental para o controle da tenacidade da solda, bem como sua distribuição e morfologia. O efeito deletério causado pela presença de M-A é maior para altas taxas de resfriamento ou quando este microconstituente se apresenta com morfologia angular e se concentra nos contornos de grão da austenita prévia fornecendo posições preferenciais para início de uma fratura. Devido a esses aspectos torna-se importante quantificar a presença deste microconstituente [53].

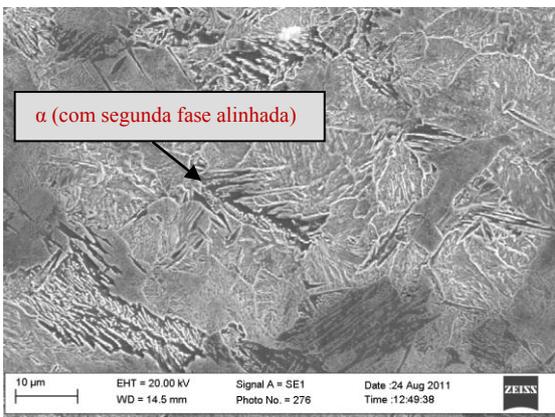
A fim de corroborar com os resultados obtidos, utilizando microscopia óptica, apresentamos ainda na Figura 37 e na Figura 38 uma caracterização microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura, das regiões de interesse, em termos de identificação dos microconstituintes, e utilizando diferentes ataques (nital 2% e picral 4%).



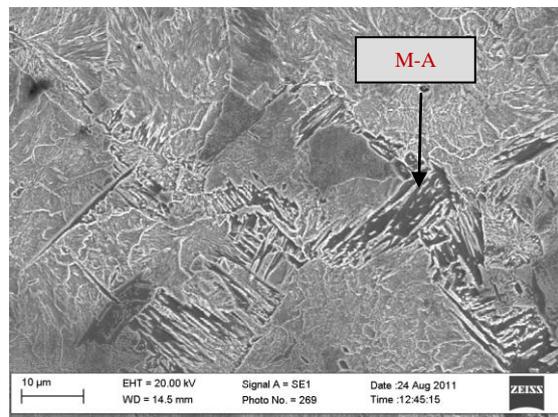
(a)



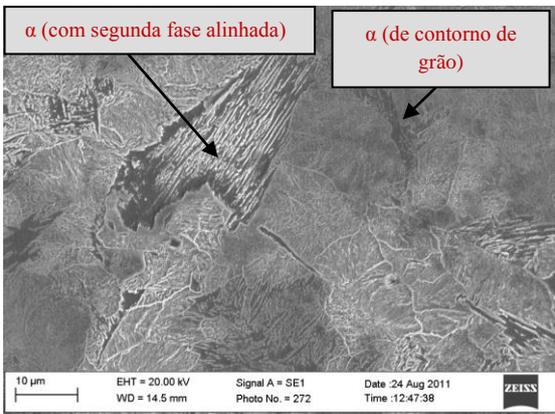
(b)



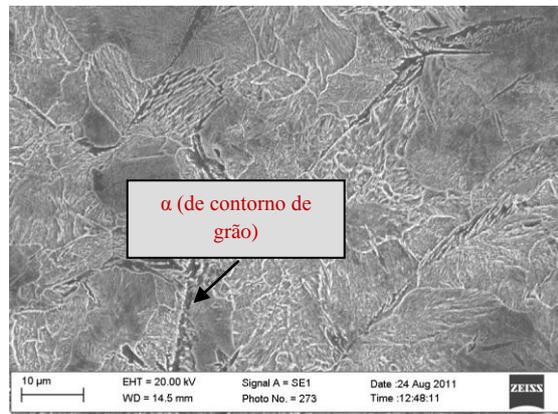
(c)



(d)

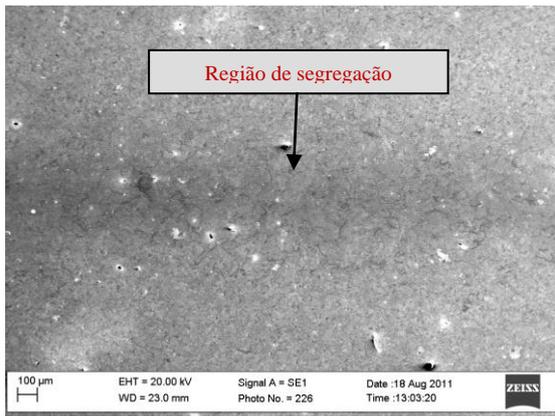


(e)

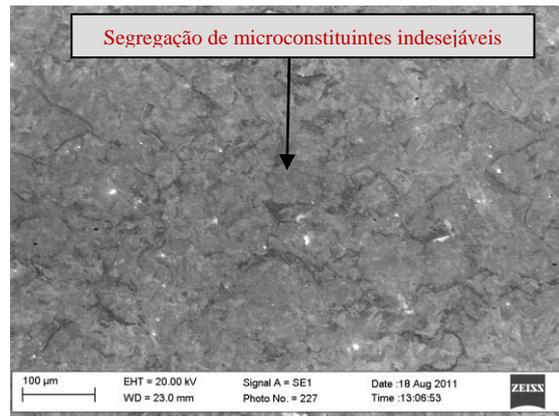


(f)

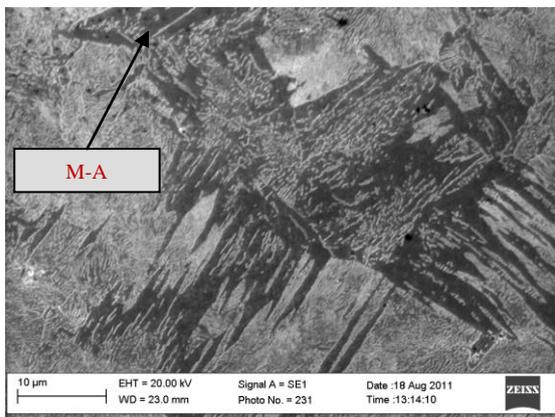
Figura 37: Identificação dos microconstituintes na região do metal de solda, utilizando microscopia eletrônica de varredura, após ataque por imersão em solução de nital 2%.



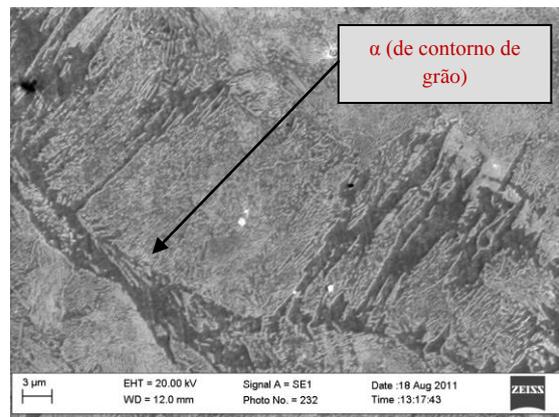
(a)



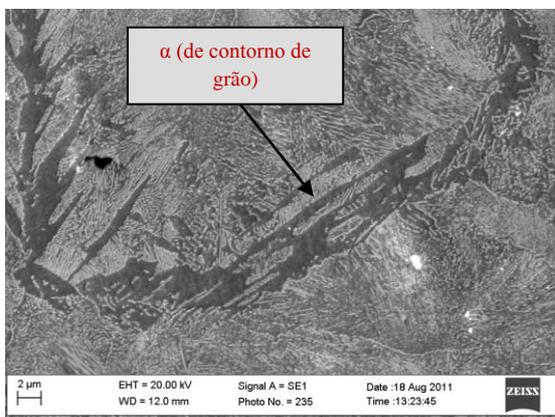
(b)



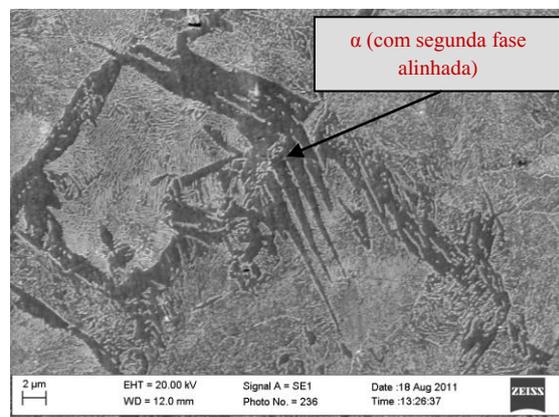
(c)



(d)



(e)

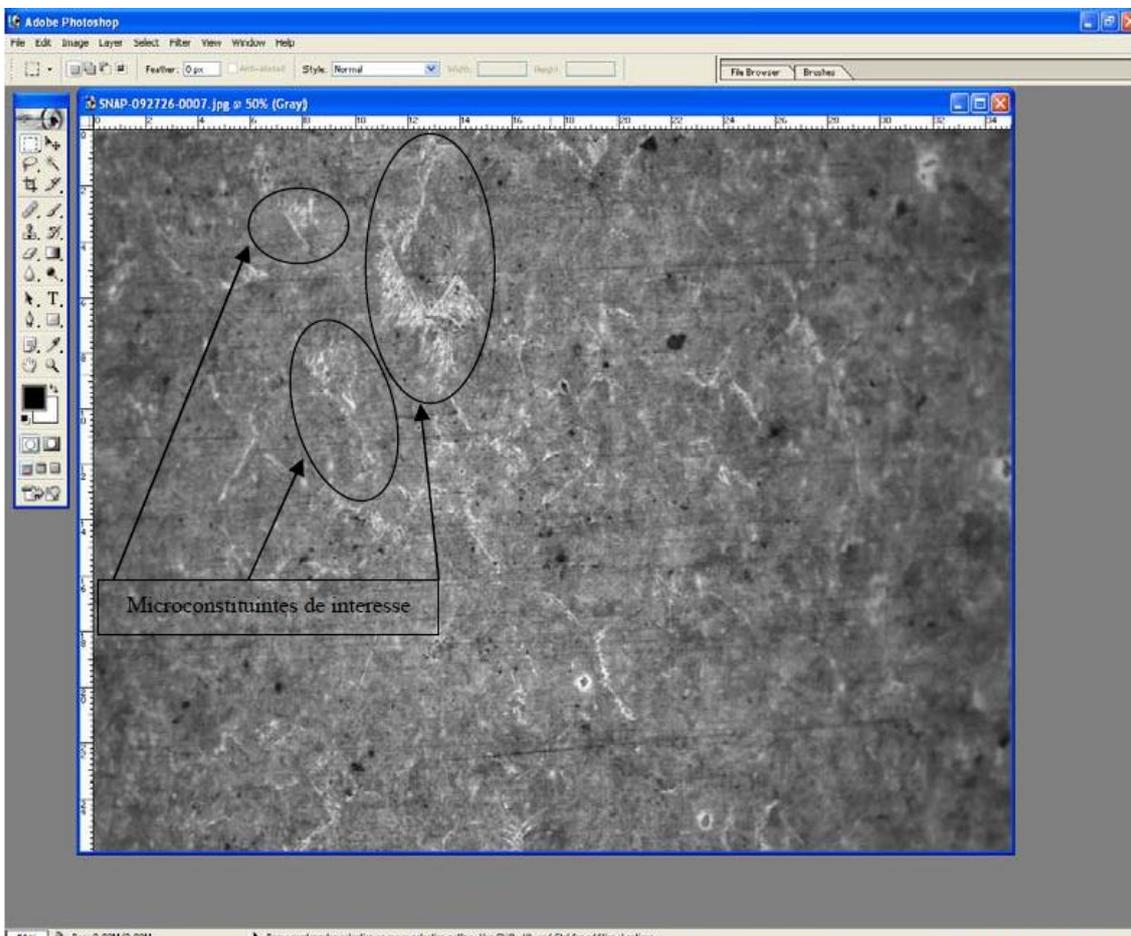


(f)

*Figura 38: Identificação dos microconstituintes na região do metal de solda, utilizando microscopia eletrônica de varredura, após ataque por imersão em solução de picral 4%.*

Do ponto de vista de caracterização microestrutural, as análises utilizando diferentes técnicas, microscopia óptica e eletrônica de varredura, na Figura 37 e na Figura 38, apresentaram resultados semelhantes: a presença de constituintes M-A, ferrita com segunda fase alinhada e não alinhada, ferrita de contorno de grão e ferrita

acicular. Após a identificação das fases e constituintes de interesse foi realizado um procedimento de metalografia quantitativa (de acordo com a norma ASTM E1245-03 [54]) em 15 imagens, com o uso dos softwares *Photoshop 7.0* e *Image Pro 7.0.1* para tratamento e quantificação automatizada, conforme apresentado na Figura 39.



*Figura 39: Imagem de amostra soldada pelo procedimento padrão utilizada para quantificação do microconstituente M-A.*

Os resultados obtidos com o ataque de metabissulfito de potássio (10%), reagente específico para revelar constituintes frágeis e de baixa temperatura de transformação, possibilitaram a obtenção do percentual em peso de microconstituintes M-A, dentro de um intervalo de confiança de 95% (os valores obtidos durante a quantificação estão descritos na Tabela 8).

**Tabela 8 – Percentual em peso de microconstituintes M-A e percentual total das outras fases e/ou microconstituintes presentes na amostra padrão**

% Constituinte M-A		% de outras fases	
Imagem	% M-A	Imagem	% outras microconstituintes
1	7,03	1	92,97
2	6,05	2	93,95
3	5,21	3	94,79
4	4,13	4	95,87
5	5,37	5	94,63
6	4,71	6	95,29
7	4,41	7	95,59
8	2,64	8	97,36
9	4,35	9	95,65
10	7,58	10	92,42
11	7,79	11	92,22
12	4,01	12	95,99
13	4,79	13	95,21
14	5,56	14	94,44
15	5,93	15	94,07
média	5,30 ± 0,78	média	94,70 ± 0,68

A partir da Tabela 8 obtém-se informações importantes acerca dos percentuais em peso do microconstituintes M-A, que podem estar associados aos resultados dos testes mecânicos de dureza, Charpy V e dobramento obtidos para os quatro grupos em estudo.

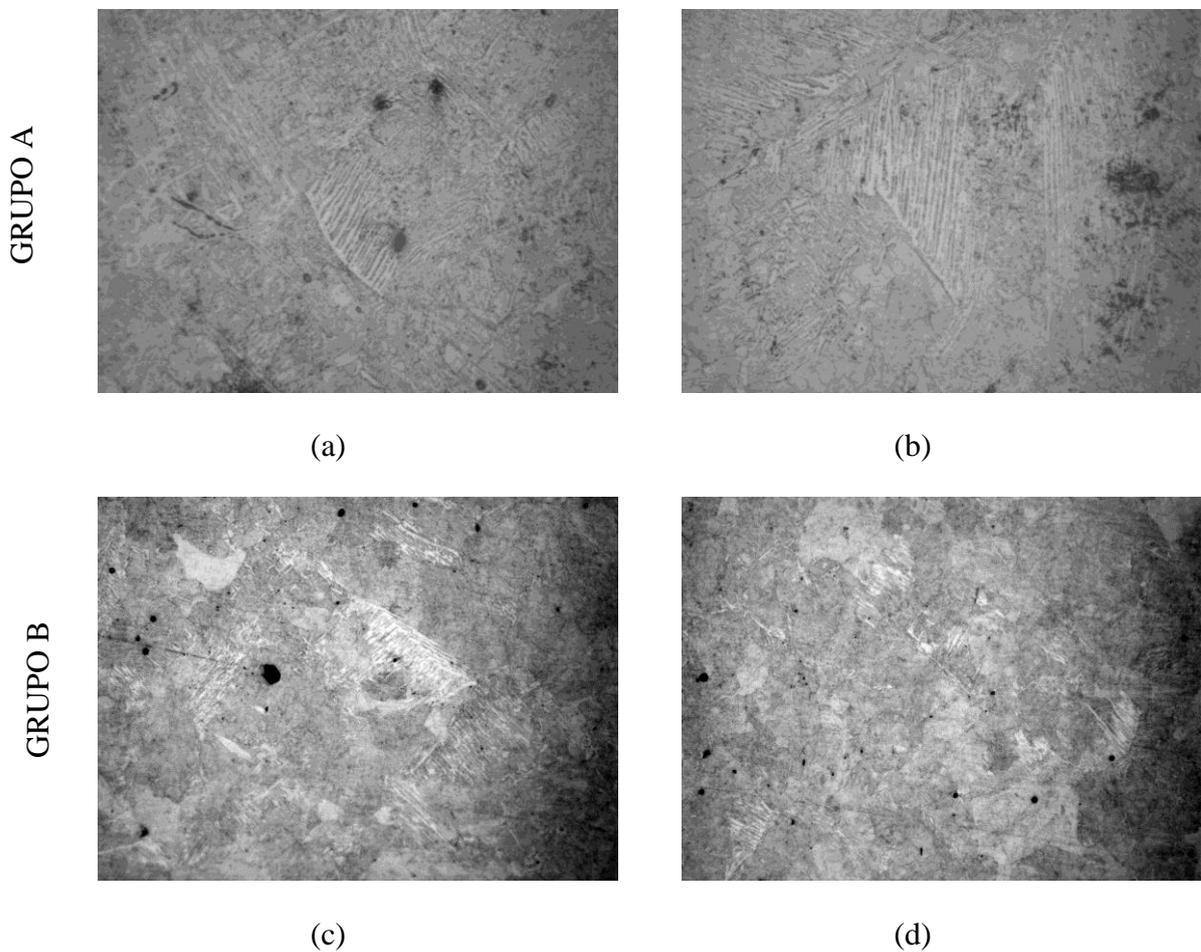
Com base nesta caracterização microestrutural, que detectou um percentual considerável de microconstituinte M-A conhecido por ser fragilizante, o parâmetro escolhido para ser alterado foi o tempo do tratamento térmico de alívio de tensões uma vez que a formação desse microconstituinte está diretamente ligada a este parâmetro.

Cabe ressaltar que em relação à resistência a corrosão, o microconstituinte M-A, por sua elevada dureza, pode ser uma “armadilha” tornando-se um local propício para o acúmulo de hidrogênio que poderá ocasionar a falha prematura do componente. Este aspecto foi averiguado em outro estudos [33, 34, 36], comprovando que presença do

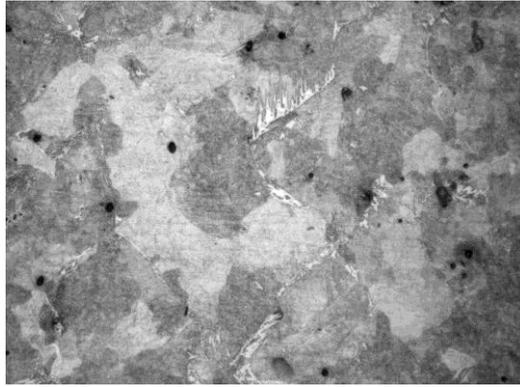
microconstituente M-A eleva a possibilidade de ocorrência da fragilização por hidrogênio.

Os diferentes grupos de amostras também foram submetidos a uma caracterização microestrutural, objetivando a análise da evolução do microconstituente MA em contrapartida às alterações no tempo de tratamento térmico pós-soldagem.

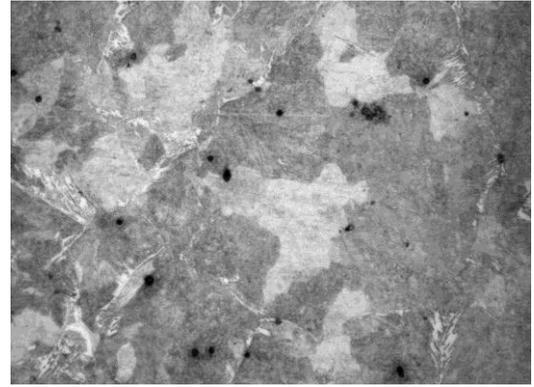
As micrografias obtidas para cada um dos grupos são apresentadas na Figura 40, na qual é possível observar que as regiões de M-A desaparecem a medida que o tempo de recozimento aumenta. No grupo D a presença deste microconstituente é praticamente inexistente.



GRUPO C

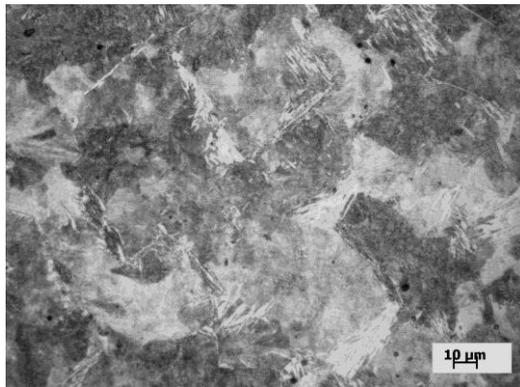


(e)

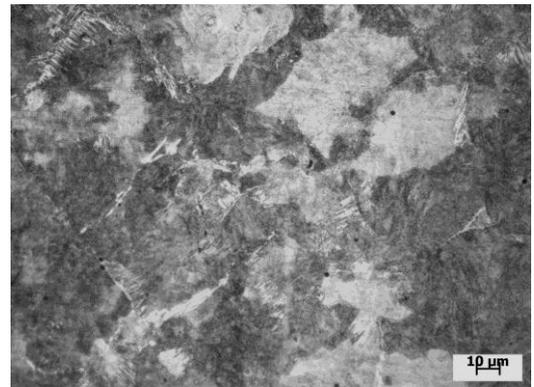


(f)

GRUPO D



(g)



(h)

*Figura 40: Caracterização microestrutural das diferentes amostras. (a)-(b) Grupo A, (c)-(d) Grupo B, (e)-(f) Grupo C e (g)-(h) Grupo D (todas as imagens foram obtidas com aumento de 500 x)*

#### **IV.1.3 Resultados dos testes de dobramento**

As amostras testadas de todos os grupos não sofreram ruptura conforme pode ser verificado na Figura 41, todavia, para garantir a não existência de descontinuidades na região da solda, as amostras passaram por uma avaliação utilizando o método de partícula magnética, conforme Figura 42. Em nenhuma delas foi verificada a presença de descontinuidades, portanto todas foram consideradas aprovadas no ensaio de dobramento.



*Figura 41: Ensaio de dobramento.*



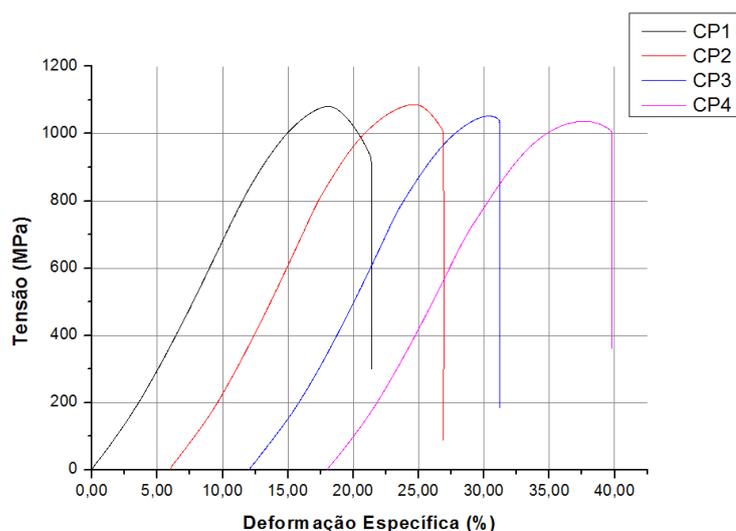
*Figura 42: Análise de partícula magnética após teste de dobramento.*

#### **IV.1.4 Resultados dos testes de tração**

Os resultados obtidos após o ensaio de tração são representados na Tabela 9, na qual podemos observar que com o aumento do tempo de recozimento para alívio de tensões as propriedades mecânicas de resistência à ruptura ( $\sigma_R$ ) e limite de escoamento ( $\sigma_{LE}$ ) na região da solda tendem a diminuir. A Figura 43 compara graficamente a curva tensão x deformação para as amostras dos grupos estudados.

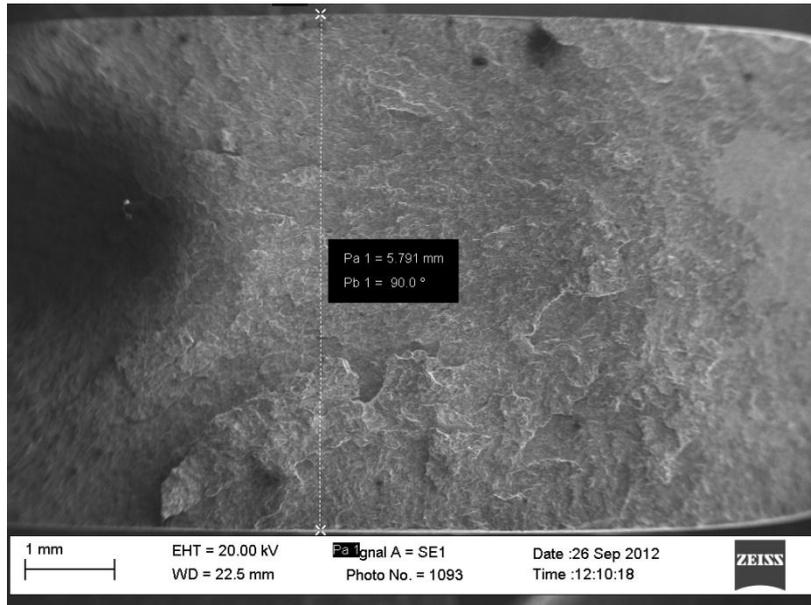
**Tabela 9 – Resultados do ensaio de tração**

Grupo de amostras	Redução de secção	$\sigma_{LE}$	$\sigma_R$
	(%)	(MPa)	(MPa)
A	6.14	873,7	1080,8
B	13.37	856,9	1086,7
C	31.43	829,6	1052,0
D	37.94	748,7	1036,8

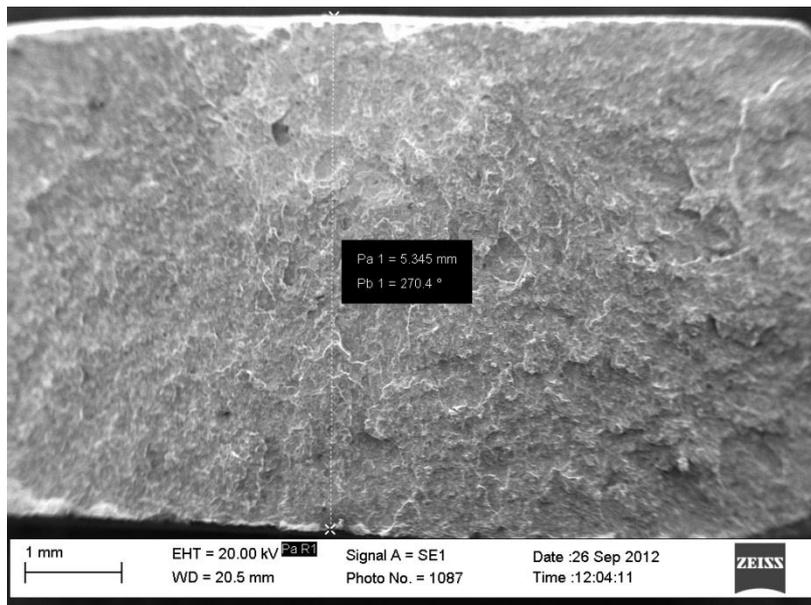


*Figura 43: Resultados dos ensaios de tração para cada um dos grupos em estudo.*

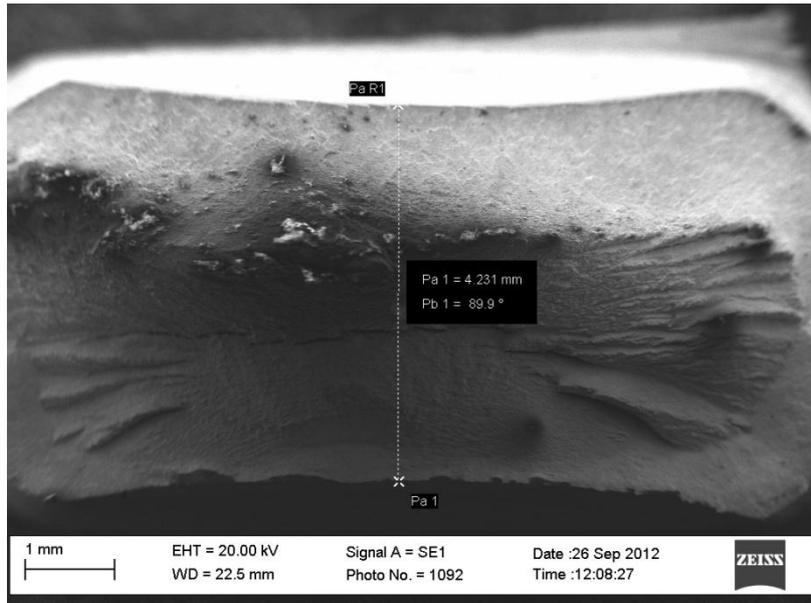
As superfícies de fratura resultantes do ensaio de tração das amostras correspondentes a cada um dos quatro grupos estão representadas na Figura 44. Comparando as imagens obtidas, pode-se perceber a variação na redução de seção em função do tempo de tratamento térmico. Esta variação pode ser melhor observada no gráfico da Figura 45 que correlaciona a redução de área da seção transversal com ao tempo de alívio de tensão de cada um dos grupos.



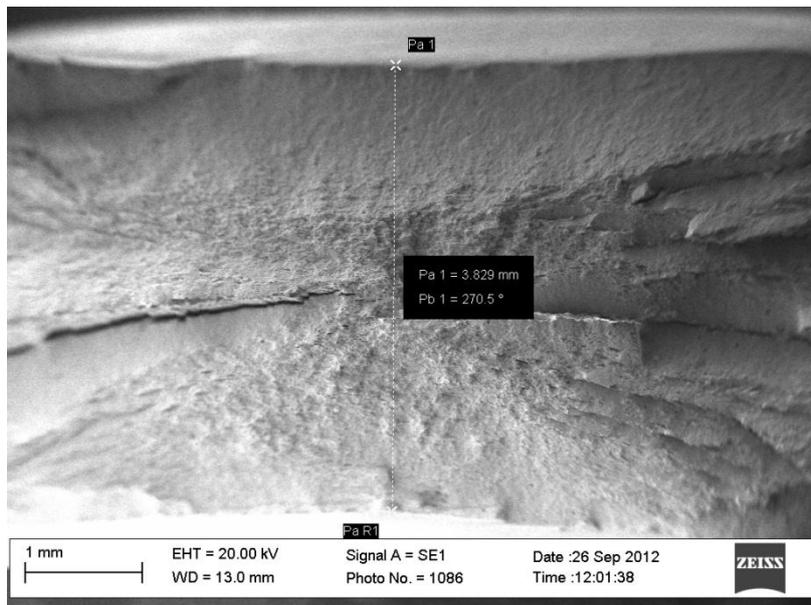
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44: Redução de seção em função do tempo de alívio de tensões. (a) Grupo A, (b) Grupo B, (c) Grupo C e (d) Grupo D.

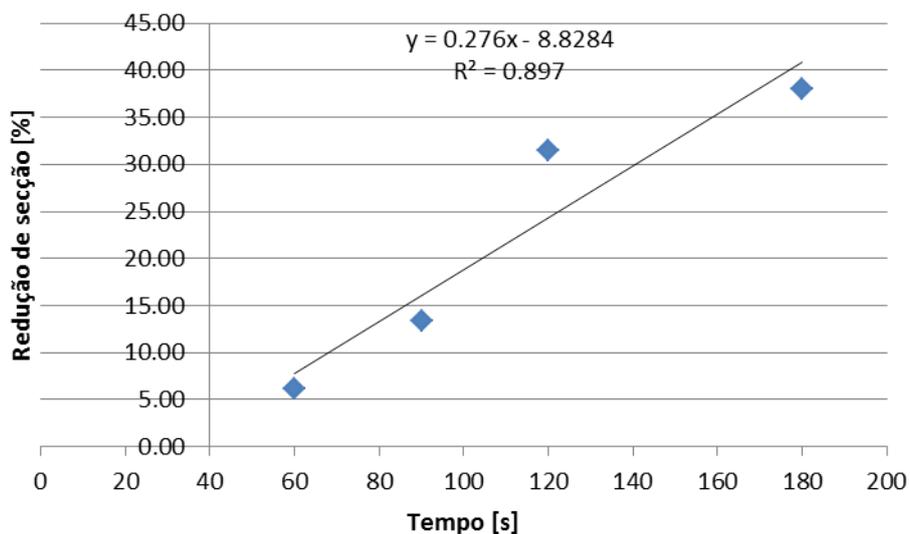


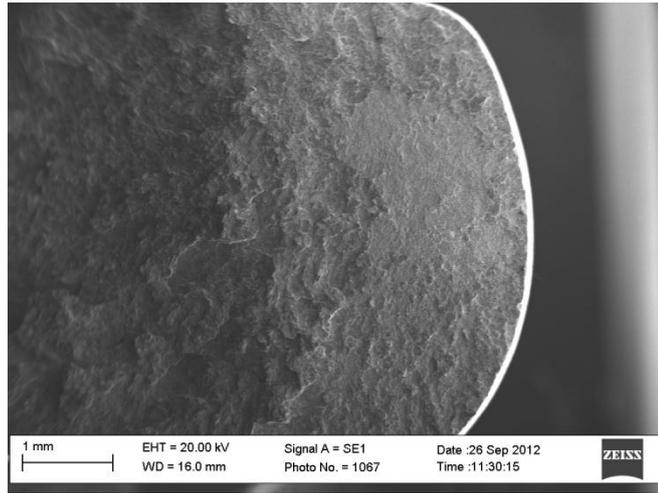
Figura 45: Correlação entre a redução de seção e o tempo de tratamento térmico.

Cabe ressaltar, que para a qualificação de um procedimento de soldagem, com base nas normas internas de uma empresa fabricante de dutos flexíveis, o limite último de resistência ( $\sigma_R$ ) das amostras soldadas deve ser no mínimo 1048MPa para as soldas. Portanto, o tempo de alívio de tensões do grupo D se mostrou inadequado para uso no processo de fabricação dos dutos flexíveis uma vez que não atende aos critérios mínimos de resistências do material.

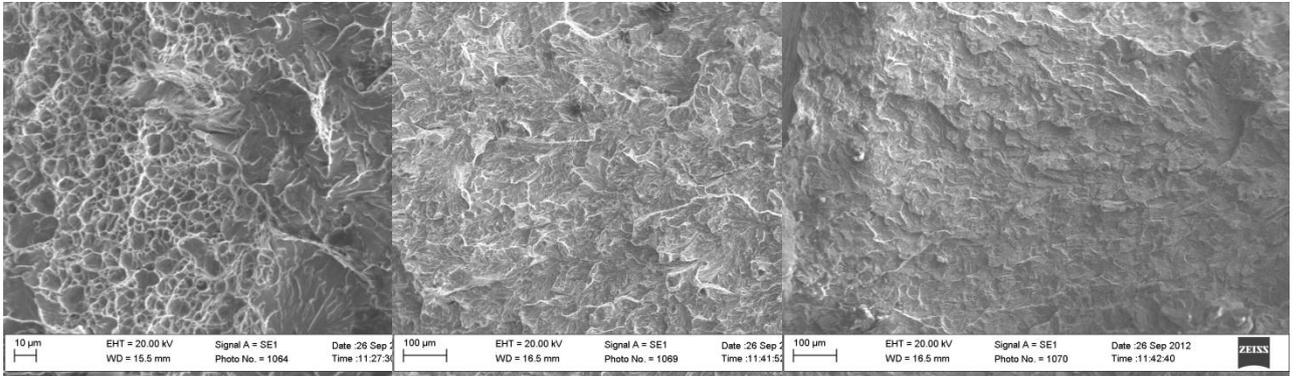
Com base no exposto acima pode ser visto que o tempo de 90 segundos utilizado no tratamento térmico do grupo B não causou mudanças significativas nas propriedades mecânicas do material e, por sua vez, diminuiu consideravelmente a quantidade de M-A na região da solda.

#### IV.1.5 Fractografia

Um estudo das superfícies de fratura obtidas após os ensaios de tração foi realizado objetivando a identificação dos micromecanismos de fratura para os grupos analisados. As imagens adquiridas utilizando um microscópio eletrônico de varredura podem ser observadas nas Figura 46 até Figura 49.



Panorâmica

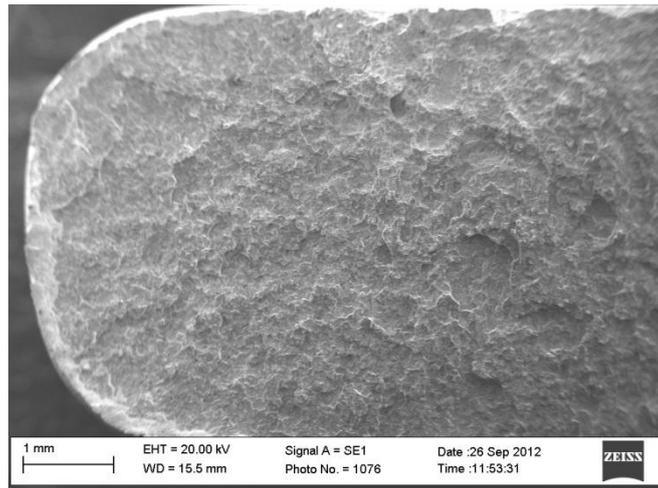


Início

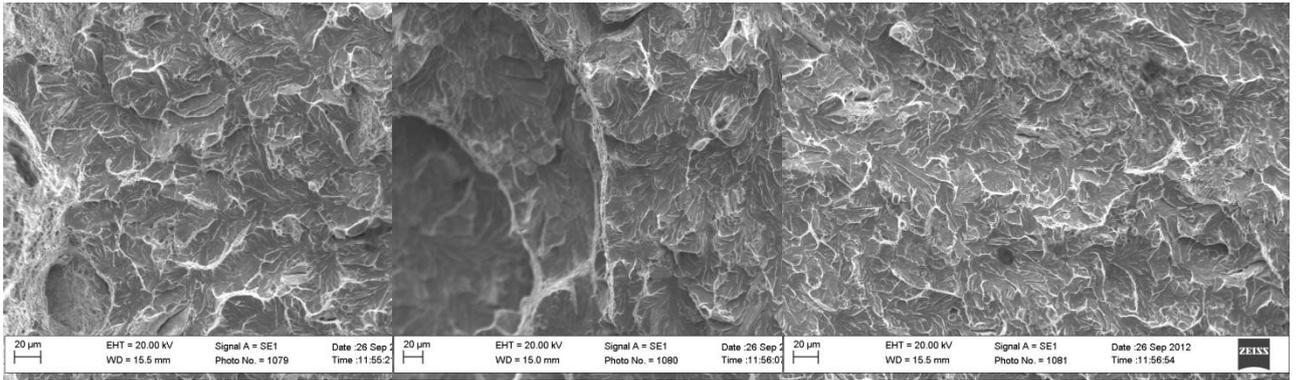
Meio

Fim

Figura 46: Micromecanismo de fratura – Grupo A.



Panorâmica

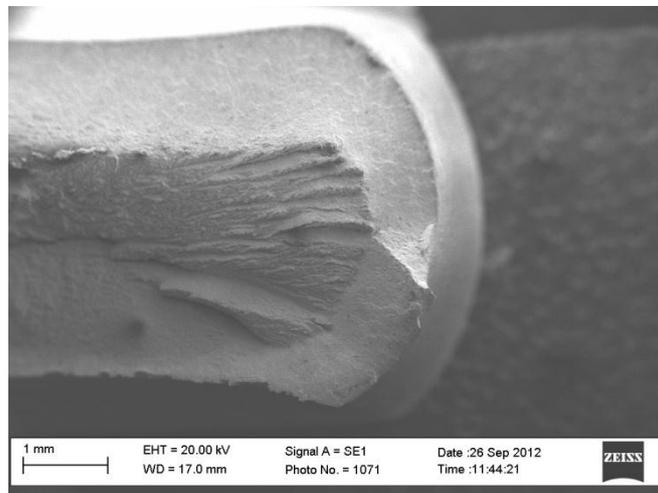


Início

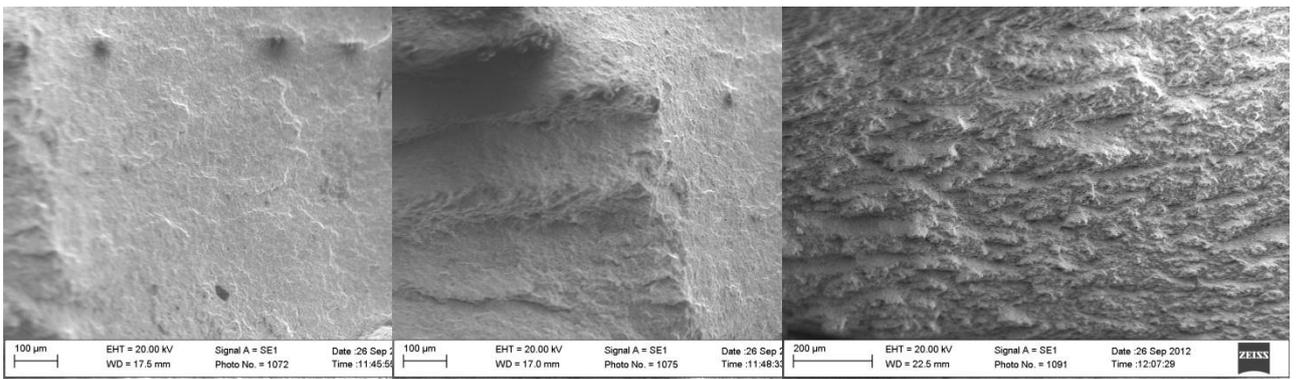
Meio

Fim

Figura 47: Micromecanismo de fratura – Grupo B.



Panorâmica

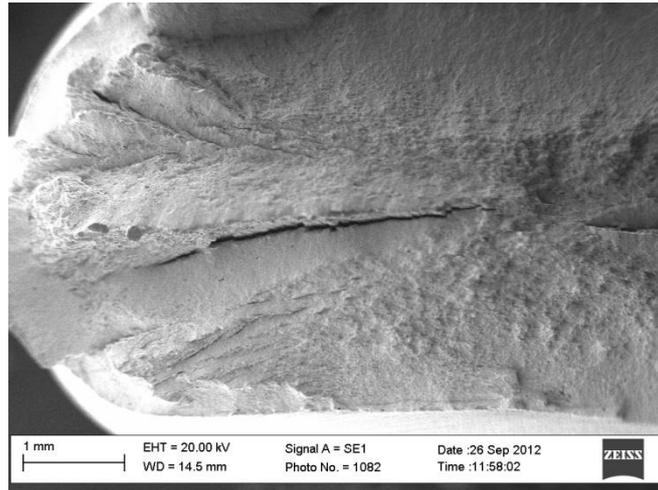


Início

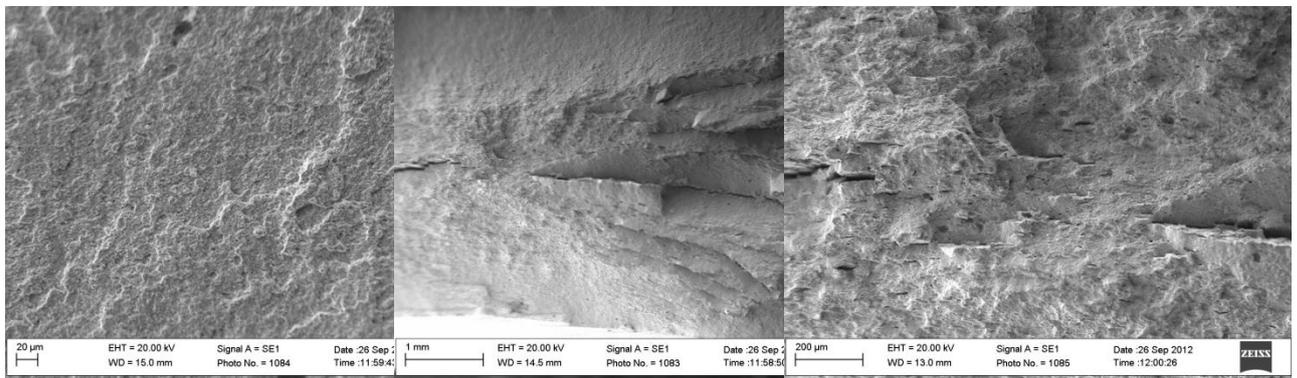
Meio

Fim

Figura 48: Micromecanismo de fratura – Grupo C.



Panorâmica



Início

Meio

Fim

Figura 49: Micromecanismo de fratura – Grupo D.

Conforme pode ser observado, em termos de fratura podemos agrupar os resultados obtidos em dois blocos: os grupos A e B, nos quais a fratura observada é predominantemente frágil e os grupos C e D nos quais a fratura identificada apresenta característica dúctil.

Estas características estão diretamente relacionadas as alterações microestruturais ocasionadas pelo aumento do tempo de tratamento térmico, pois este fator proporciona uma redução na presença de constituintes fragilizantes, como o microconstituente M-A. A análise fractográfica corrobora com os resultados de caracterização microestruturais mostrados no item IV.1.2.

#### IV.1.6 Resultados dos testes de dureza Vickers

Os resultados das medições de microdureza Vickers podem ser vistos na Figura 50.

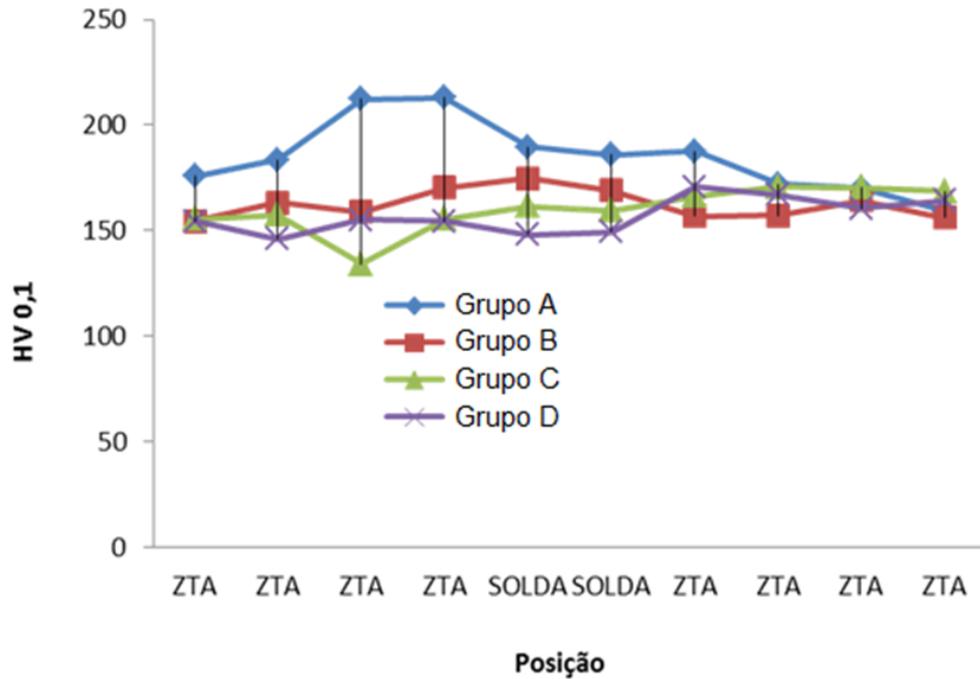


Figura 50: Valores de microdureza Vickers com carga de 100 gf

A dureza segue a tendência já observada anteriormente, tendendo a cair na medida que o tempo de alívio de tensões aumenta. Aparentemente para os grupos C e D, 2 e 3 minutos, há uma estabilização no processo.

Cabe destacar que todos os resultados estão de acordo com os critérios da norma ANSI/NACE MR0175/ISO 15156 [21] que estabelece como requisitos de dureza o limite de 248 Vickers para serviço em ambientes *sour*. Entretanto, deve-se lembrar que o cumprimento desses requisitos não garante a adequabilidade do material para este tipo de aplicação [19]. Ressaltando que os estudos realizados por Omweg *et al* [40, 41] demonstraram que nem sempre os critérios de falha da norma são verificados pois, em determinados casos, aços com valores de dureza superiores não apresentam fratura enquanto o surgimento de trincas em aços com dureza inferior já foi verificado.

#### IV.1.7 Testes de impacto Charpy V

Foram realizados testes de impacto Charpy V no LNDC e os resultados podem ser visualizados na Tabela 10.

**Tabela 10 – Resultados dos testes de impacto Charpy V**

Grupo de amostras	Valores Individuais	Média
	(J)	(J)
A	13.14	11.07 ± 2.10
	11.12	
	8.94	
B	14.58	13.52 ± 0.95
	13.22	
	12.75	
C	2.4	4.16 ± 1.55
	4.81	
	5.27	
D	1.93	3.14 ± 1.70
	4.34	
	-	

Observando os resultados apresentados para o ensaio Charpy V podemos verificar uma queda considerável na energia de impacto para os grupos C e D, que possuem os maiores tempos de tratamento térmico.

Mais uma vez os dados obtidos reforçam que as alterações no tempo de recozimento para alívio de tensões e, conseqüentemente, na microestrutura formada na linha de fusão implicam em propriedades mecânicas distintas para cada um dos grupos em estudo.

Este ensaio não teve como objetivo analisar de forma sistemática o tipo de fratura e as propriedades dúctil/frágil da mesma. Isto exigiria um maior número de amostras a serem ensaiadas em função da temperatura e possivelmente ensaios mais precisos, como o CTOD. O intuito principal foi mostrar que o material pode ser

dividido em dois grupos, corroborando com os resultados anteriores. O motivo da transição brusca do grupo A-B para C-D está provavelmente associado ao fenômeno de fratura transversal (delaminação) observado nas mesmas. Este fato é comum neste tipo de material sendo conhecido como trinca secundária.

## IV.2 Ensaios de Corrosão

A avaliação da resistência a corrosão por H<sub>2</sub>S dos quatro grupos de amostras em estudo consistiu na realização de dois ensaios: imersão (HIC) e corrosão sob tensão na presença de sulfetos (SSC). Os resultados para ambos os testes são descritos nos itens a seguir.

### IV.2.1 Corrosão sob tensão Flexão de 4 pontos

As amostras foram testadas durante 720 horas (30 dias) de acordo com a NACE TM 0177 [52] em uma solução contendo NaCl 3,5% m/m com volume utilizado de 18L, nas condições de teste 2 e 3 foi utilizado tampão de acetato para auxiliar na manutenção do pH. As quantidades utilizadas foram: 35 g/L NaCl + 6,37g/L + 200mL de ácido acético.

A Tabela 11 apresenta os dados dos para cada um dos ambientes corrosivos ensaiados. No teste 1, no qual não houve o controle de pH por tampão de acetato, verifica-se uma diferença significativa entre o pH inicial do teste e o final. Este fator teve uma importante influência nos resultados de teste.

**Tabela 11 – Dados do ensaio de flexão em 4 pontos**

Parâmetros medidos	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Temperatura da sala (°C)	23	21,2	21,0
pH inicial	4,02	3,99	3,96
pH após desaerar com N <sub>2</sub>	6,90	3,94	4,00
pH após saturar com H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub>	6,20	3,86	4,06
pH do final do teste	6,88	4,23	4,20

Os corpos de prova submetidos à condição de teste 1 não apresentaram ruptura após o período de teste, conforme ilustrado na Figura 51, além disso, nenhuma trinca foi observada durante a inspeção visual. Porém, é visível que a superfície do material apresentou corrosão generalizada e por fresta nas regiões de contato entre garra e os corpos de prova.



Grupo A

*Figura 51: Imagens dos corpos de prova, teste 1 – flx-4p – após do ensaio com 0,2% H<sub>2</sub>S sem controle de pH*

As imagens dos corpos de prova após o teste de flexão em 4 pontos para a condição 2 podem ser vistas na Figura 52. Nestas podemos observar que apenas a amostra que estava na garra de número 29 não rompeu. Esta amostra trata-se de um dos corpos de prova do grupo C. Foi verificada corrosão preferencial na interface entre a linha de fusão e o metal de base em todos os corpos de prova testados e essa corrosão ocorreu com maior intensidade na face da amostra submetida a tensões trativas.



Região trativa

Grupo A



Região trativa

Grupo B



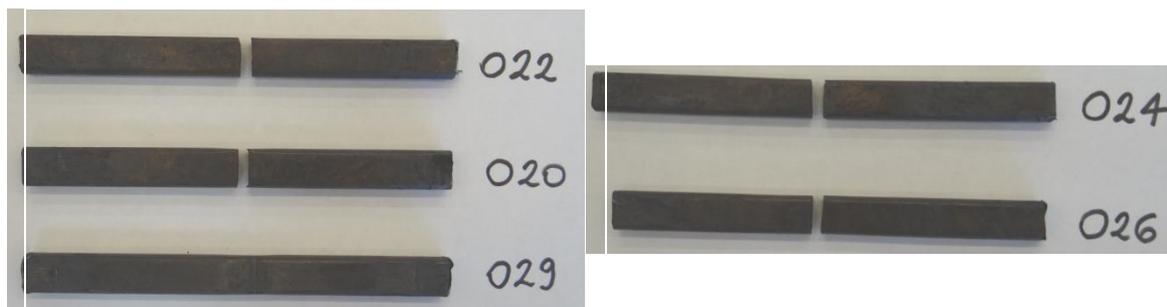
Região compressiva

Grupo A



Região compressiva

Grupo B



Região trativa

Grupo C



Região trativa

Grupo D



Região compressiva

Grupo C



Região compressiva

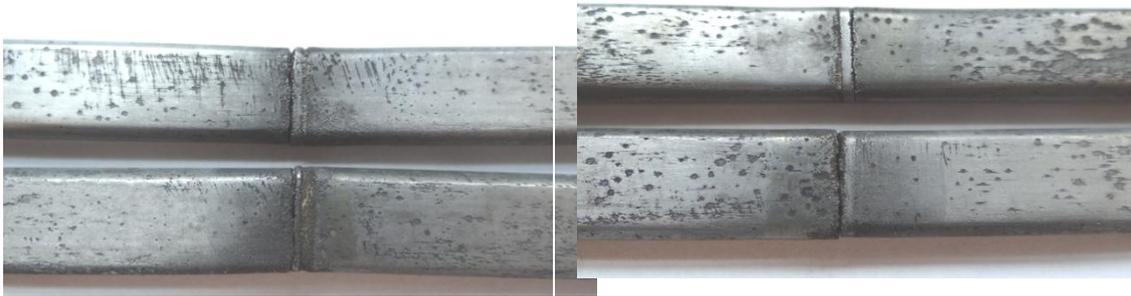
Grupo D

*Figura 52: Imagens dos corpos de prova, teste 2 – flx-4p – após do ensaio com 0,3% H<sub>2</sub>S com controle de pH*

A Figura 53 apresenta as imagens obtidas após o ensaio de corrosão sob tensão realizados na condição 3. Neste teste uma das amostras do grupo C (garra 22) e uma do grupo D (garra 26) não romperam quando testados em meio contendo 0,2% H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Também foi observada corrosão preferencial na interface entre a linha de fusão e o metal de base em todos os corpos de prova testados e essa corrosão ocorreu com maior intensidade na face da amostra submetida a tensões trativas.

Na amostra do grupo C a corrosão preferencial na região da solda foi mais intensa e avaliação por ultrassom indicou descontinuidade superficial nesta região. Já na

amostra do grupo D não foram evidenciadas descontinuidades na região da solda pelas análises de ultrassom e partícula magnética.

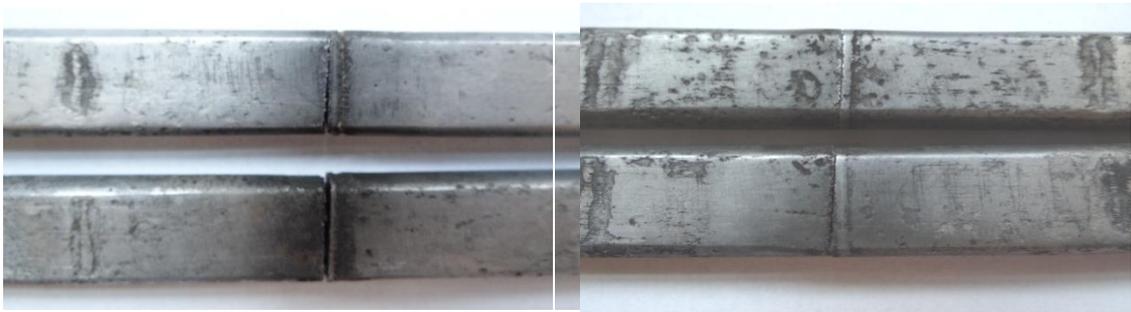


Região trativa

Região trativa

Grupo A

Grupo B

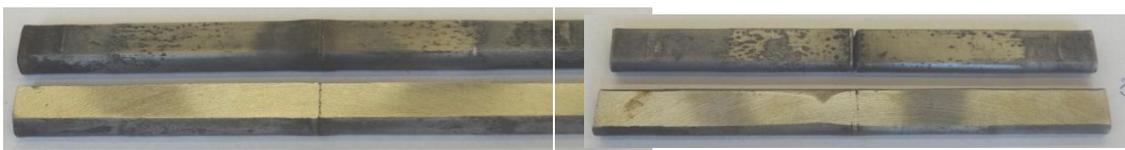


Região compressiva

Região compressiva

Grupo A

Grupo B



Região trativa

Região trativa

Grupo C

Grupo D



Região compressiva

Grupo C



Região compressiva

Grupo D

*Figura 53: Imagem dos corpos de prova, teste 3 – flx-4p – após o ensaio, 0,2% $H_2S$  com controle de pH.*

A corrosão preferencial observada nas amostras, está relacionado à soldagem por resistência elétrica, onde o ataque da união na região da linha de fusão ocorre em ambientes aquosos ou quando expostos a fase aquosa em um sistema de fase mista devido ao fluxo de condições ou de evasão de água nos pontos baixos. Este tipo de corrosão tem sido atribuído às inclusões no material exposto quando modificado pelo ciclo térmico de soldagem [32].

A Tabela 12 apresenta o resumo dos resultados obtidos no teste de flexão de 4 pontos para cada um dos ambientes corrosivos ensaiados.

**Tabela 12 – Resultados do ensaio de flexão em 4 pontos**

<b>Teste</b>	<b>Grupo</b>	<b>Garra (Flexão em 4 pontos)</b>	<b>Resultado flexão em 4 pontos</b>
1	A	23	não rompeu
	A	26	não rompeu
	A	14	não rompeu
	A	08	não rompeu
	A	28	não rompeu
2	A	03	rompeu
	A	08	rompeu
	A	23	rompeu
	B	06	rompeu
	B	14	rompeu
	B	28	rompeu
	C	20	rompeu
	C	22	rompeu
	C	29	não rompeu
	D	24	rompeu
	D	26	rompeu
3	A	03	rompeu
	A	08	rompeu
	B	06	rompeu
	B	14	rompeu
	C	20	rompeu
	C	22	não rompeu
	D	24	rompeu
	D	26	não rompeu

Conforme o esperado, a condição de teste 1, na qual não houve o controle do pH através da utilização de um tampão, não provocou a ruptura de nenhuma das amostras do grupo A uma vez que o pH final atingiu um valor em torno de 6.8. Em contrapartida, para

as condições 2 e 3 todas as amostras testadas do grupo A romperam no teste de flexão em 4 pontos.

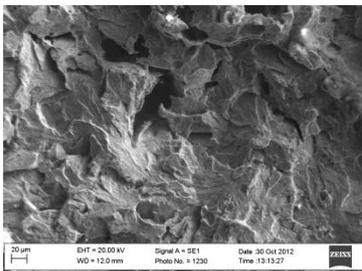
Considerando-se que a única distinção entre as condições de teste 1 e 3 está no controle do pH, concluí-se que a adoção de tampão na solução ocasionou a falha das amostras pois o pH final foi alterado de 6,88 no teste 1 para 4,2 no teste 3, alterando o comportamento do material. Por outro lado, os resultados do teste 3 mostraram a possibilidade de melhora na resistência à corrosão para as amostras do grupo C e D, nas quais há ausência do microconstituente M-A.

Cabe ressaltar que os fluidos do pré-sal possuem alta concentração de  $\text{CO}_2$  o que implica em valores mais baixos de pH no anular devido as maiores pressões parciais de  $\text{CO}_2$ . Portanto, existe a necessidade de que os materiais utilizados nas armaduras de tração sejam capazes de trabalhar nestas condições mais críticas.

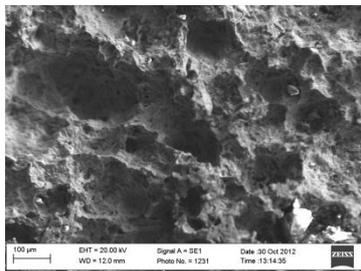
A realização de testes em um ambiente com 0,2% de  $\text{H}_2\text{S}$  em um pH intermediário ao adotado nos testes 1 e 3 pode levar a distinção entre os resultados de corrosão sob tensão das amostras dos quatro grupos. Somente através da realização destes novos testes poderá se afirmar a real influência da presença do microconstituente M-A na resistência à corrosão por  $\text{H}_2\text{S}$  nas amostras soldadas.

Em seguida, as superfícies de fratura obtidas após o teste de corrosão sob tensão por flexão em 4 pontos foram avaliadas utilizando-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas análises podem ser vistas na Figura 54 para a condição de teste 2 e na Figura 55 para a condição 3.

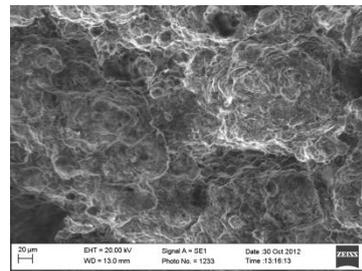
Início



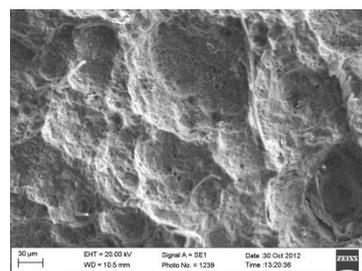
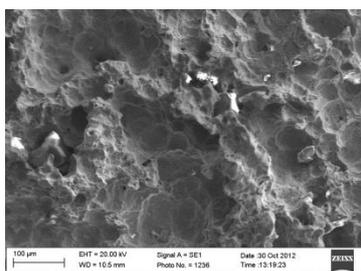
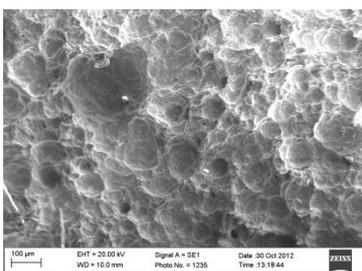
Meio



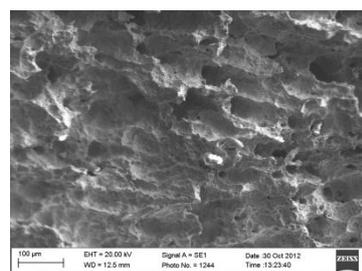
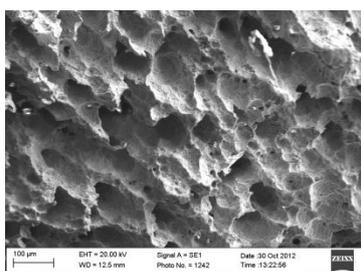
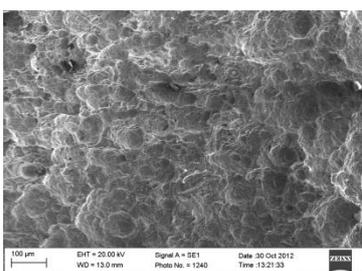
Fim



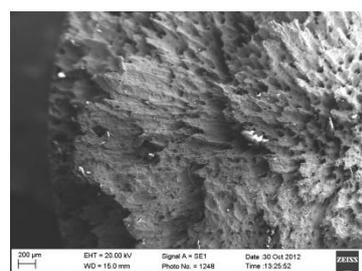
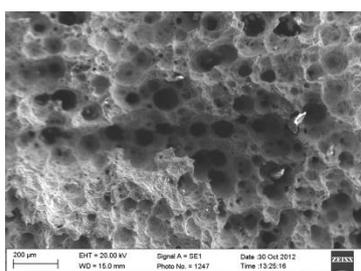
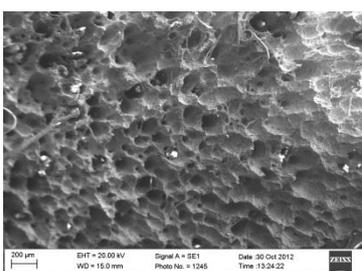
Grupo A



Grupo B

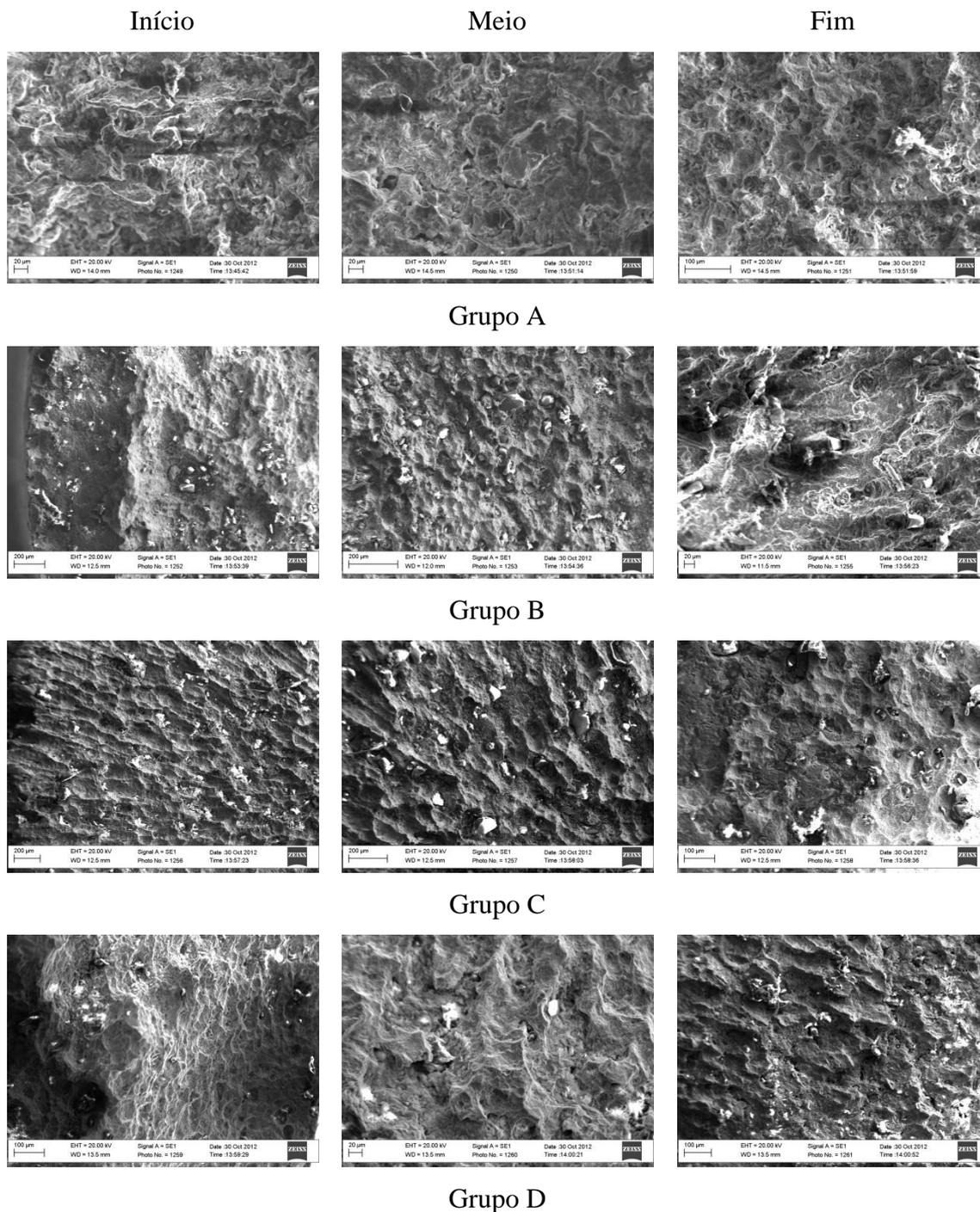


Grupo C



Grupo D

Figura 54: Análise da superfície de fratura após testes de corrosão sob tensão por flexão em quatro pontos em solução contendo 0,3% de  $H_2S$  com controle de pH.



*Figura 55: Análise da superfície de fratura após testes de corrosão sob tensão por flexão em quatro ponto em solução contendo 0,2% de H<sub>2</sub>S com controle de pH.*

A análise das superfícies de fraturas dos ensaios de corrosão assim como aquelas dos ensaios mecânicos leva a classificar as microestruturas obtidas pelos diferentes tempos de tratamento térmico em dois grupos: um com 1 e 1,5 minutos com fratura predominantemente frágil (grupo A e B) e outro de 2 e 3 minutos com fratura preferencialmente dúctil (grupo C e D). Corroborando com resultados obtidos nos ensaios mecânicos, principalmente quando comparado à fractografia das amostras de tração.

#### IV.2.2 Hydrogen Induced Cracking - HIC

Após as 720 horas de teste os corpos de prova foram cortados, lixados, polidos e atacados com Nital 2% por 10 segundos. As amostras da condição de teste 1 após o ensaio de HIC podem ser vista na Figura 56. Não foi verificada a presença de trincas em nenhuma das amostras.



Figura 56: Imagem das amostras, HIC-teste 1 – após do ensaio, 0,2% $H_2S$  sem controle de pH.

Na Figura 57 estão apresentados os corpos de prova referentes a condição 2 após os 30 dias de imersão. Não foram observadas trincas na região da solda em nenhuma das amostras ensaiadas.



Figura 57: Imagem das amostras, HIC-teste 2 – após do ensaio, 0,3% $H_2S$  com controle de pH.

Na Figura 58 estão apresentados os corpos de prova referentes a condição de teste 3 após os 30 dias de imersão. Não foram observadas trincas na região da solda em nenhuma das amostras ensaiadas. Em avaliação dos corpos de prova de cada um dos grupos por ultrassom e partícula magnética não foram encontradas descontinuidades.



*Figura 58: Imagem das amostras, HIC-teste 3 — após do ensaio, 0,2% $H_2S$  com controle de pH.*

A ausência de falhas no teste de trinca induzida por hidrogênio, em ambas as condições de teste, está relacionada a menor severidade deste em relação ao teste de corrosão sob tensão. Ao contrário do ensaio de flexão em 4 pontos, a diferenciação de comportamento de resistência a corrosão entre os grupos analisados não era esperada para o ensaio de HIC.

## V CONCLUSÕES

Os resultados apresentados para cada um dos quatro grupos mostraram ser possível melhorar a microestrutura do material na região da solda, no que concerne a presença de microestruturas fragilizantes, como o microconstituente M-A, aumentando-se o tempo do recozimento para alívio de tensões realizado após a soldagem. Os grupos C e D não apresentaram teores consideráveis do microconstituente M-A.

Entretanto, essas alterações microestruturais implicam em mudanças nas propriedades mecânicas. Observamos que com o aumento do tempo de tratamento térmico ocorreu uma redução nos valores medidos para as propriedades mecânicas, principalmente nos ensaios de tração e de impacto. Além disso, ao se realizar a fractografia das superfícies de amostras submetidas ao ensaio de tração consegue-se distinguir dois comportamentos, dos grupos A e B, os quais apresentam características de materiais predominantemente frágeis e dos grupos C e D, os quais apresentam características predominantemente ductéis.

É importante ressaltar que as propriedades mecânicas da solda do material dos arames da armadura de tração devem atender aos requisitos mínimos previstos no projeto de um duto flexível. Tendo em vista esta necessidade, um dos intuitos deste estudo consistiu em encontrar o ponto ótimo de equilíbrio entre a resistência mecânica e susceptibilidade à corrosão da microestrutura das soldas dos arames. Portanto as mudanças do tipo de comportamento de fratura e, conseqüentemente, a queda das propriedades mecânicas, indicam que a melhor alternativa dentre os grupos analisados seria o grupo B, pois embora a redução da quantidade de microestrutura M-A seja notada, esta não compromete a resistência mecânica do material soldado.

A avaliação da resistência a corrosão, realizada por meio dos ensaios de imersão e de corrosão sob tensão por flexão em 4 pontos, não possibilitou verificar a real influência da presença do microconstituente M-A. No teste de imersão não houve quebra em nenhuma das amostras dos quatro grupos testados para ambas as condições de teste.

No teste de corrosão sob tensão quase todas as amostras romperam na região da solda para as condições de teste 2 e 3, exceto por uma amostra do grupo C testada na condição 2 e duas amostras da condição de teste 3, sendo uma do grupo C e a outra do

grupo D, nas quais não foram constatadas falhas. Em contrapartida, não houve ruptura de nenhuma das amostras do grupo A avaliadas na condição de teste 1.

A dificuldade de se distinguir as características microestruturais de cada um dos grupos, do ponto de vista de corrosão, foi possivelmente ocasionada pela escolha das condições de teste que se mostraram agressivas para o material em estudo.

Verificou-se que o controle do pH foi determinante para a ruptura das amostras, uma vez que esta foi a única distinção entre as condições de teste 1 e 3. O resultados obtidos para o grupo A mostraram que na ausência do controle de pH o material permanece íntegro, enquanto que a manutenção do pH por meio do tampão de acetato provocou a falha das amostras soldadas pelo procedimento padrão.

Todavia, a ausência de falha em duas amostras para a condição de teste 3, nos grupos de maior tempo de tratamento térmico, é um indício de que a redução do microconstituente M-A possibilita uma melhora da resistência aos fenômenos de HIC e SSC. Uma avaliação mais abrangente dessa teoria deve ser realizada, sendo a alteração do pH, para valores entre 4,2 e 4,5, uma abordagem que pode levar a diferenciação dos resultados dos testes de corrosão entre os quatro grupos em estudo. Ressaltando que, para os casos do pré-sal, as condições de pH são acentuadamente mais críticas do que o normal devido aos elevados teores de CO<sub>2</sub> existentes na composição dos fluidos conduzidos.

Portanto, a ausência de resultados conclusivos nos testes de corrosão não deve ser encarada como uma negativa à hipótese levantada neste estudo sem que antes sejam realizados testes em condições de meio mais amenas. Além disso, outro aspecto a ser avaliado seria a influência das dimensões do perfil de um arame fabricado com a mesma especificação de material, uma vez que a velocidade de resfriamento seria alterada provocando mudanças na microestrutura da solda.

## **VI SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com base nos resultados, pode-se verificar a necessidade de novos testes de corrosão, HIC e SSC, com diferentes valores de pH, especificamente entre 4,2 e 4,5. Estes ensaios possibilitarão um melhor entendimento da influência da presença do microconstituente M-A na solda.

Além disso, este programa de pesquisa pode ser estendido utilizando-se amostras com outras dimensões, pois a velocidade de aquecimento e resfriamento variam de acordo com o perfil do material. Dessa forma, existe a necessidade de se estabelecer novos parâmetros do tratamento térmico que se adequem às diferenças dimensionais.

## VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- 1 BELTRÃO R.L.C., SOMBRA C.L., LAGE A.C.V.M. *et al.*. "Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil". *Offshore Technology Conference - OTC*, 19880. Houston, Texas, USA, 4-7 May 2009.
- 2 CARNEIRO, R.A., RATNAPULI, R. C., Lins, V. F. C. "The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking", *Materials Science and Engineering: A*, v. 357, n.1-2, pp. 104-110, Set. 2003.
- 3 SILVA, J. H. F., 2005, *Proposta de um Novo Ensaio para Avaliar a Susceptibilidade de Metais de solda ao fenômeno de trincas induzidas pelo hidrogênio em diferentes ambientes*. Tese de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- 4 ANÔNIMO, *Camada Pré-sal*. Disponível em : [http://www.oarquivo.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=1618:camada-pre-sal&catid=72:temas-diversos&Itemid=72](http://www.oarquivo.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1618:camada-pre-sal&catid=72:temas-diversos&Itemid=72) . Acesso em 18 de janeiro de 2013.
- 5 PETROBRAS, *Atuação no pré-sal*, Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>. Acesso em 13 de janeiro de 2013.
- 6 TOMASINI A. , 2011, *Fontes de Energia*, Disponível em: [http://www.cfnp.com.br/2011/material\\_de\\_apoio/GEO/3/FONTES%20DE%20ENERGIA%20-%20aula.pdf](http://www.cfnp.com.br/2011/material_de_apoio/GEO/3/FONTES%20DE%20ENERGIA%20-%20aula.pdf) >. Acesso em 07 abril 2012.
- 7 TALLISSON, 2011, *Pré-sal*, Disponível em: <http://tallisson2011.blogspot.com/2011/05/pre-sal.html>>. Acesso em 07 abril 2012.
- 8 MOTA, M. *Pré-Sal Brasileiro: Petróleo, Riqueza e Empregos*. Disponível em: <http://www.guiadacarreira.com.br/artigos/atualidades/pre-sal-brasileiro/>>. Acesso em 07 abril 2012.
- 9 POLOPONSKY, I., COELHO, P., 2010, *Desenvolvimento de Dispositivo de Baixa Taxa de Deformação para Ensaio de Corrosão Sob Tensão*. Projeto de Graduação,

---

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

10 API RP 17B, 1998, *Recommended Practice for Flexible Pipe*, 2 ed., Washington, American Petroleum Institute.

11 SANTOS, F. P., 2011, *Avaliação dos efeitos da pressão parcial de CO<sub>2</sub> no processo de corrosão-fadiga em armaduras e tração de dutos flexíveis*. Dissertação de M. Sc., Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

12 MODENESI, P.J., MARQUES, P. V., 2006, *Soldagem I - Introdução aos Processos de Soldagem*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

13 BARBOSA, R. P. B., 2007, *Tecnologia Mecânica Metalurgia da Soldagem Soldabilidade dos Materiais*, Centro Universitário do Leste de Minas de Gerais UNILESTEMG, Coronel Fabriciano, MG, Brasil.

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

15 RAFFERTY, J. G., “Optimisation of Heat Pressure Welding of Steel Wire in Flexible Riser Manufacture, Applying Taguchi Design-of-Experiment Approaches”. *International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering - OMAE*, 83644. Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 1-6 July, 2012.

16 AWS - AMERICAN WELDING SOCIETY, 1991, *Welding handbook - Welding Process*, 8 ed. Miami, American Welding Society.

17 FUKASE, T. *Heat Pressure Welder – Hakusan MFG CO.*, Disponível em <<http://Wwww.hakusan-mfg.Co.jp>>. Acesso em 13 de janeiro de 2013.

18 BRACARENSE, A. Q., *Soldagem por Alta Frequência - High Frequency Welding (HFW)*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

19 BADRAK, R. P., HOWIE, W.R., SCOTT, J. L., “Challenges in Welding High Strength Steels and High Strength Corrosion Resistant Alloys”. *Offshore Technology Conference – OTC*, 21972. Houston, Texas, USA, 2-5 May 2011.

---

20 MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B., 2006, *Introdução à Metalurgia da Soldagem*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

21 ANSI/NACE MR0175/ISO 15156, 2009, *Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production*, 2 ed., Houston, National Association of Corrosion Engineers International.

22 WAHID, A., OLSON, D. L., MATLOCK, D. K., *et al.*, “Basic Understanding of Weld Corrosion”. In: Davis, J. R. (ed), *Corrosion of Weldments*, 1 ed., chapter 1, Ohio, USA, ASM International, 2006.

23 OLIVEIRA S. P.; MIRANDA P. E. V., 2011, *Concentração Crítica de Hidrogênio para a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços*. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10111/index.html> Acessado em 14 de junho de 2011.

24 CHATZIDOUROS, E.V., PAPAZOGLU, J. V., PANTELLIS, D. I. “Hydrogen Effect on Fracture Toughness of API 5L X70, X65 and X52 Pipeline Steel Welds – An Overview”, *International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering - OMAE*, 49348. Rotterdam, The Netherlands, 19-24 June, 2011.

25 ZAPFFE, C. A., SIMS, C.E. “Hydrogen, Flakes and Shatter Cracks”. In: *Metals and Alloys*, v. 11, pp 145-151, 1940.

26 ORIANI, R. A., JOSEPHIC, E.H. “Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels”, *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 9, pp. 1065-1074, Set. 1974.

27 TROIANO, A. R. “The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals”, *Workshops on Abstract State Machines - ASM*, v. 12, n. 52, pp. 54-80, 1960.

28 BEACHEM, C. D. “A New Model for Hydrogen Assited Cracking”. *Metallurgical Transactions*, v. 3, n. 2, pp 437-151, Fev. 1972.

29 JAMBO, H. C. M., 2005, *Processo Eletroquímico para Conversão de Compostos de Enxofre em Águas Residuais em Refinarias*. Tese de D. S.c., Instituto Alberto Luiz Coimbra De Pós-Graduação E Pesquisa De Engenharia – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- 
- 30 POKHMURSKYI, V. I., RADKEVYCH, O. I., “Influence of Hydrogen Sulfide on Serviceability of Materials of Gas Field Equipment”, *Materials Science*, v. 37, n. 2, pp. 319-332, Mar. 2001.
- 31 SUN, W., MARQUEZ, A. I., BOTTE, G.G., *Theoretical Investigation of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel*. Disponível em <<http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/0249.pdf>>. Acesso em 29 de março de 2013.
- 32 AWS - AMERICAN WELDING SOCIETY, *Welding Journal*, Disponível em <[http://www.aws.org/wj/jan04/still\\_feature.html](http://www.aws.org/wj/jan04/still_feature.html)>. Acesso em 13 de janeiro de 2013.
- 33 HUANG, F., LIU, J., DENG, Z.J. *et al.*., “Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel“, *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n. 26, pp. 6997–7001, Out. 2010.
- 34 PARK, G. T., KOH, S. U., JUNG, H. G. *et al.*., “Effect of Microstructure on the Hydrogen Trapping Efficiency and Hydrogen Induced Cracking of Linepipe Steel”, *Corrosion Science*, v. 50, n. 7, pp. 1865-1871, Jul. 2008.
- 35 REBELLO, J. M. A.; SAUER, A., *O Constituinte Austenita-Martensita (AM)*, Disponível em <<http://buschinelli.emc.prof.ufsc.br/ZF%20-%20artigo%20Rebello-ConstitA-M.pdf>>. Acesso em 07 de abril de 2012.
- 36 BEIDOKHTI, B., DOLATI, A., KOUKABI, A. H., “Effects Of Alloying Elements and Microstructure on the Susceptibility of the Welded HSLA Steel to Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking”, *Materials Science and Engineering A*, v. 507, n. 1-2, pp. 167-173, Mai. 2009.
- 37 CRAMER, S. D., Covino, B. S., *ASM Handbook, Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. 1 ed. ASM International, 2003.
- 38 BRUNO, T.V., *SSC Resistance of Pipeline Welds*, Houston, Texas, USA, 1993.
- 39 TANG, J., GONG, J., ZHANG, X. *et al.* “Comparison on the Cracking Susceptibility of Different Low Alloy Steel Weldments Exposed to the Environment Containing Wet H<sub>2</sub>S”, *Engineering Failure Analysis*, v. 13, n. 7, pp. 1057-1064, Out. 2006.

---

40 OMWEG, G. M., FRANKEL, G. S., BRUCE, W. A. *et al.*. “Effect of Welding Parameters and H<sub>2</sub>S Partial Pressure on the Susceptibility of Welded HSLA Steels to Sulfide Stress Cracking”. *Welding Research*, pp. 136-144, Jun. 2003.

41 OMWEG, G. M., FRANKEL, G. S., BRUCE, W. A. *et al.*. “Performance of Welded High-Strength Low-Alloy Steels in Sour Environments”. *Corrosion Engineering Section*, v. 59, n. 7, pp. 640-653, Jul. 2003.

42 CHO, M. H., KIM, Y., KIM, S. E. *et al.*. “Development of High Strength API X70 ERW Pipe for Sour Service”, *Rio Pipeline*, IBP1236. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 20-22 Setembro, 2011.

43 NACE TM0284, 2011, *Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking*, Houston, National Association of Corrosion Engineers International.

44 HONG, H. U., Lee, J. B., CHOI, H. J., “Improvement of Resistance to hydrogen Induced cracking in electric resistance welded pipes fabricated with slit coins”. *Metallic Materials International*, v. 15, n. 1, pp. 133-139, 2009.

45 ASTM E1019, 2008, “Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys”, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.

46 ASTM E 350, 1995, “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron”, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.

47 BENSOTER, A. O., “Carbon and Alloy Steels: Metallographic Techniques and Microstructures” In: *ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures Metallographer*, Bethlehem Steel Corporation, pp. 273-302, 1992.

48 ASTM E23, 2007, “Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials”, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.

---

49 ASTM E8/E8M, 2009, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.

50 ASTM E384, 2008, “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.

51 ASTM G39, 1999, “Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens”, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.

52 NACE TM 0177, 2005, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments*, Houston, National Association of Corrosion Engineers International.

53 ALE, R. M., JORGE, J. C. F., REBELLO, J. M. A., “Constituinte Microestruturais de Soldas de Aço C-Mn Baixa liga. Parte II: Metal de Solda”, *Soldagem & Materiais*, v. 1, n. 2, pp. 18-25, 1993.

54 ASTM E1245, 2003, “Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis “, *Annual Book or ASTM Standards*, v. 3.01, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials.