

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO OBTIDO POR ASPERSÃO  
TÉRMICA APLICADO EM FIOS DE ALTA RESISTÊNCIA DA ARMADURA DE  
TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

JOÃO CARLOS BRANCHER BERTONCELLO

Porto Alegre  
2020

JOÃO CARLOS BRANCHER BERTONCELLO

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO OBTIDO POR ASPERSÃO  
TÉRMICA APLICADO EM FIOS DE ALTA RESISTÊNCIA DA ARMADURA DE  
TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Porto Alegre  
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL:

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-reitor: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto Silva Filho

Vice-diretora: Carla tem Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-coordenador: Andréa Moura Bernardes

Brancher Bertoncello, João Carlos  
AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO OBTIDO POR  
ASPERSÃO TÉRMICA APLICADO EM FIOS DE ALTA RESISTÊNCIA  
DA ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS / João Carlos  
Brancher Bertoncello. -- 2020.  
127 f.  
Orientador: Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Duto Flexível. 2. Aço de Alta Resistência. 3.  
Revestimento de Alumínio. 4. Trincamento Induzido por  
Sulfetos. 5. Trincamento Induzido por Hidrogênio. I.  
Fortis Kwietniewski, Carlos Eduardo, orient. II.  
Título.

JOÃO CARLOS BRANCHER BERTONCELLO

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO OBTIDO POR ASPERSÃO  
TÉRMICA APLICADO EM FIOS DE ALTA RESISTÊNCIA DA ARMADURA DE  
TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de doutor em engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M.

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

---

Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado em: 02 / 09 / 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Favaro Borges – DEMET/UFRGS

Dra. Joseane Ortiz Breitenbach Canterle – FAURGS

Prof. Dr. André Ronaldo Froehlich – UNISINOS

---

---

---

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, pelo conhecimento transmitido e por me aconselhar em momentos importantes.

Ao colega Paulo Emmanuel de Gryp da Cunha e Silva Junior, agradeço pela amizade e aos inúmeros serviços de usinagem que viabilizaram a realização dos testes eletroquímicos.

Ao colega Eng. Leonardo Simoni, pela ajuda na realização dos testes de permeação eletroquímica e na interpretação dos resultados eletroquímicos.

Agradeço ao Dr. Marcelo Piza (Petrobras) e a Eng. Mariana dos Reis Tagliari, pelo empenho em viabilizar o projeto de pesquisa que resultou nesta tese de doutorado.

Agradeço ao Eng. Tiago Brun Coser, pelas valiosas conversas e por compartilhar seu conhecimento.

Também gostaria de agradecer aos demais colegas do LAMEF que, de alguma forma, contribuíram com este trabalho.

## RESUMO

Dutos flexíveis são equipamentos fundamentais para a produção *offshore* de óleo e gás em todo o mundo. Um ambiente ácido poderá se formar no espaço anular, devido a permeação de H<sub>2</sub>S e a condensação de água ou alagamento pela ruptura da capa externa em conjunto com a permeação de H<sub>2</sub>S, expondo os fios da armadura de tração a um ambiente *sour*, o que pode levar ao trincamento induzido por sulfetos (TIS) e/ou trincamento induzido por hidrogênio (TIH). O objetivo do trabalho é avaliar, através de testes eletroquímicos e de carga constante, a eficiência de um revestimento de alumínio obtido por aspersão térmica em mitigar os fenômenos de TIS e TIH em aços de alta resistência, utilizados para a fabricação dos fios da armadura de tração de dutos flexíveis. Os testes eletroquímicos confirmaram o comportamento anódico do revestimento em relação ao aço e estimaram uma vida útil de 2,5 anos. Além disso, a permeação eletroquímica revelou uma redução significativa do hidrogênio que se difundiu pelo revestimento e chegou ao substrato. Os testes de carga constante indicaram que as amostras não revestidas falharam por TIS e também por TIH. Para as amostras totalmente revestidas, não foram observados os fenômenos de TIS e TIH. O revestimento de alumínio apresentou um efeito de dupla barreira, dificultando a corrosão do aço e a absorção de hidrogênio, eliminando o TIS e o TIH. As amostras revestidas com defeito foram catodicamente protegidas e não foram observadas trincas do tipo TIH.

Palavras-chave: Duto flexível, Aço de alta resistência; Revestimento de alumínio; Aspersão térmica por arco elétrico; Trincamento induzido por sulfeto; Trincamento induzido por hidrogênio.

## ABSTRACT

Flexible risers are critical equipment for the production of oil and gas in *offshore* fields around the world. An acidic environment may be formed in the annular space, due to H<sub>2</sub>S permeation and water condensation or flooding due to rupture of the external sheath, exposing the tensile armour steel wires to a sour environment, which may promote sulphide stress cracking (SSC) and/or hydrogen-induced cracking (HIC). This work aims to evaluate through electrochemical and constant displacement tests the effectiveness of thermal spray aluminium (TSA) coating to mitigate SSC and HIC in high strength steel used to manufacture the tensile armour of a flexible riser. Electrochemical tests confirmed the anodic behaviour of the coating against the steel and estimated a service life of 2.5 years. In addition, electrochemical permeation revealed a significant reduction in hydrogen that diffused through the coating and reached the substrate. The constant displacement test indicated that the non-coated samples failed by SSC although some cracks were also found in the samples mid-section due to HIC. For Al-coated samples, no signs of SSC and HIC were observed. The TSA coating showed a dual barrier effect, hindering either corrosion of steel or hydrogen up-taking, and neither SSC nor HIC was observed. Samples with a coating defect were cathodically protected and no HIC was observed.

Keywords: Flexible riser; High strength steel; Aluminium coating; Electric arc spray; Sulphide stress cracking; Hydrogen-induced cracking.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplo de um arranjo submarino de produção.....	20
Figura 2 – Aplicação de dutos flexíveis. ....	23
Figura 3 – Estrutura básica de um duto flexível .....	23
Figura 4 – Perfil em “S” típico da carcaça intertravada. ....	24
Figura 5 – Perfil típico da armadura de pressão: (a) Zeta, (b) C, (c) Theta tipo 1 e (d) Theta tipo 2. ....	26
Figura 6 – Corte longitudinal de um duto flexível, com destaque para o espaço anular. ....	28
Figura 7 – Detalhamento do espaço anular e permeação pelas camadas poliméricas. ....	29
Figura 8 – Mecanismo simplificado da corrosão de aço em um ambiente contendo H <sub>2</sub> S.....	31
Figura 9 – Produtos de corrosão formados em função da temperatura e da pressão parcial de H <sub>2</sub> S. ....	34
Figura 10 – Variação no pH em função da razão de confinamento, em solução de NaCl 3% saturada com 1 bar de CO <sub>2</sub> a 20°C.....	36
Figura 11 – Diagrama de susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio (TIH) e ao trincamento induzido por sulfeto (TIS).....	37
Figura 12 – Ilustração esquemática das reações de carregamento de hidrogênio na superfície.....	41
Figura 13 – Ilustração esquemática de regiões de aprisionamento do hidrogênio....	43
Figura 14 – Efeito do hidrogênio atuando na microestrutura perlítica. ....	45
Figura 15 – (a) propagação de trinca causada pelo TIH e (b) iniciação de uma trinca típica de TIH em uma inclusão sulfeto de manganês.....	47



Figura 16 – Mecanismo de falha causada pelo TIS. ....	49
Figura 17 – Ocorrência de TIS: (a) aço ASTM A216 e (b) AISI 304L.....	49
Figura 18 – Ilustração esquemática do mecanismo de fragilização induzido pela precipitação de hidretos. ....	51
Figura 19 – Mecanismo de trincamento explicado pela teoria da pressão interna. ...	52
Figura 20 – Diagrama esquemático do mecanismo de decoesão, envolvendo a separação dos átomos devido ao enfraquecimento das ligações interatômicas: (a) hidrogênio na rede cristalina e (b) hidrogênio na interface matriz/precipitado.....	53
Figura 21 – Diagrama esquemático do mecanismo de plasticidade local, envolvendo o processo de coalescência de microcavidades. ....	54
Figura 22 – Transiente da permeação de hidrogênio para o aço API X52 em meio contendo H <sub>2</sub> S. ....	57
Figura 23 – Estrutura típica de um revestimento obtido por aspensão térmica. ....	59
Figura 24 – Representação esquemática do processo de aspensão térmica por arco elétrico.....	60
Figura 25 – Influência dos parâmetros de pré-tratamento: (a) adesão do revestimento em função da rugosidade e (b) rugosidade em função da pressão de jateamento. ...	62
Figura 26 – Morfologia da partícula ao atingir o substrato e microestrutura do revestimento de alumínio, depositado por arco elétrico em aço inoxidável 304L polido, em função da temperatura de pré-aquecimento do substrato.....	64
Figura 27 – Diagrama de Pourbaix para o alumínio. ....	67
Figura 28 – Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho. ....	69
Figura 29 – Fios da armadura de tração utilizados no trabalho: (a) barras com 500 mm e (b) seção transversal de 14 x 6 mm. ....	70

Figura 30 – Equipamento de aspersão térmica por arco elétrico utilizado: (a) fonte de energia e console de controle; (b) pistola de aspersão. ....	71
Figura 31 – Esquema ilustrativo da aplicação do revestimento.....	72
Figura 32 – Defeito intencionalmente inserido na região central das amostras. ....	73
Figura 33 – Método comparativo para determinar o nível de porosidade, de acordo com a norma ASTM E2109 (2014).....	75
Figura 34 – Aparato experimental utilizado para determinação da resistência ao arrancamento, conforme método D da norma ASTM D4541. ....	77
Figura 35 – Chapa de aço SAE 10710 revestidas com alumínio, utilizadas nos ensaios de adesão.....	77
Figura 36 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada.....	79
Figura 37 – Dispositivo de flexão a quatro pontos (a) e autoclave de ensaio (b). ....	81
Figura 38 – Inspeção por ultrassom para identificação de trincas internas.....	81
Figura 39 – Aparato experimental utilizado nos ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio.....	83
Figura 40 – Micrografia do ANR: (a) direção longitudinal e (b) direção transversal. Ataque Nital 2%.....	84
Figura 41 – Micrografias do AR nas direções: (a) longitudinal e (b) transversal. Ataque Nital 2%.....	85
Figura 42 – Tratamento de imagem para medição da espessura do revestimento nas direções: (a) longitudinal e (b) transversal. ....	86
Figura 43 – Tratamento de imagem para destacar a porosidade do revestimento nas direções: (a) longitudinal e (b) transversal . ....	87

Figura 44 – Detalhe da microestrutura do arame: (a) perlita alinhada no sentido de conformação mecânica e (b) predominância de perlita e ferrita proeutetoide. Imagem obtida em MEV-SE.....	88
Figura 45 – Inclusões identificadas no aço: (a) MnS e (b) inclusões de óxido. ....	89
Figura 46 – Revestimento de alumínio obtido por aspensão térmica, em vista de topo. ....	90
Figura 47 – Análise realizada por interferometria óptica para a obtenção da relação entre a área planar e área real do revestimento.....	91
Figura 48 – Curvas tensão-deformação de engenharia de fios da armadura de tração não revestidos. ....	92
Figura 49 – Amostras submetidas aos ensaios de adesão. ....	93
Figura 50 – Voltametria de varredura linear para amostra ANR e AR.....	94
Figura 51 – Obtenção da taxa de corrosão e $E_{OCP}$ : (a) ANR e (b) AR. ....	95
Figura 52 – Amostras não revestidas submetidas ao ensaio de carga constante em ambiente contendo 10.000 ppm de $H_2S$ : (a) Face trativa, (b) Trincas secundárias e trinca na face lateral e (c) Corrosão localizada. ....	98
Figura 53 – Fraturas das amostras não revestidas submetidas ao ensaio de carga constante em ambiente contendo 10.000 ppm de $H_2S$ . ....	99
Figura 54 – Macrografia da região da fratura mostrando o modo de propagação da trinca e a presença de trinca interna. ....	100
Figura 55 – Face trativa das amostras revestidas submetidas ao ensaio de carga constante em ambiente contendo 10.000 ppm de $H_2S$ : (a) AR e (b) ARD. ....	101
Figura 56 – Macrografia após ensaio de carga constante: (a) AR, (b) ARD e (c) ARD na região do defeito.....	102

Figura 57 – Identificação da mackinawita como produto de corrosão formado nas amostras ANR, após ensaio de carga constante. ....	103
Figura 58 – Investigação do fenômeno TIS: (a) nucleação da trinca e propagação a partir do fundo do pite, (b) detalhe da propagação alternando entre as direções longitudinal e transversal e (c) propagação da trinca através da perlita altamente orientada. ....	104
Figura 59 – Ilustração esquemática associando o diagrama momento fletor e a ocorrência da falha nas amostras ANR. ....	106
Figura 60 – Macrografia da ANR após os ensaios de carga constante, mostrando trincas na região central dos arames detectadas por US. ....	107
Figura 61 – Análise MEV/EDS em amostra que apresentou o fenômeno de TIH. Análise realizada na direção longitudinal. ....	108
Figura 62 – Curvas de permeação de hidrogênio para as condições testadas. ....	110
Figura 63 – Difusão do hidrogênio ao longo da estrutura perlítica na direção transversal e longitudinal. ....	111
Figura 64 – Transientes de permeação normalizado. ....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quadro comparativo para os fenômenos de TIH e TIS. ....	50
Tabela 2 – Composição química do arame de aço (% em massa). ....	70
Tabela 3 – Parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica. ....	72
Tabela 4 – Espessura do revestimento de alumínio medido nas direções longitudinal e transversal. ....	86
Tabela 5 – Parâmetro $R_a$ e $R_t$ . ....	91
Tabela 6 – Relação entre a área planar e área real, determinada a partir de análise por interferometria óptica nas amostras revestidas. ....	92
Tabela 7 – Resultados dos ensaios de tração realizados nos fios da armadura de tração sem revestimento. ....	92
Tabela 8 – Resistência ao arrancamento obtidas no ensaio de adesão. ....	93
Tabela 9 – Constantes de Tafel utilizadas para cálculo da taxa de corrosão. ....	96
Tabela 10 – Coeficiente de difusão calculado conforme método do <i>Time-lag</i> e <i>Breakthrough</i> . ....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ANR	Amostra não revestida
ANR <sub>L</sub>	Amostra não revestida na direção longitudinal
ANR <sub>T</sub>	Amostra não revestida na direção transversal
API	<i>American Petroleum Institute</i>
AR	Amostra revestida
ARD	Amostra revestida com defeito
BSE	Elétrons retro-espalhados
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
CH <sub>3</sub> COONa	Acetato de sódio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
D <sub>efetivo</sub>	Coefficiente de difusão efetivo
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EEO	Espectroscopia de emissão óptica
F	Constante de Faraday
FPSO	<i>Floating, Production, Storage and Offloading</i>
H <sub>2</sub>	Hidrogênio molecular ou gás hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico
HC	Hexagonal compacto
HIC	<i>Hydrogen-induced cracking</i>
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
i	Densidade de corrente
J	Fluxo de hidrogênio
J <sub>ss</sub>	Fluxo de hidrogênio no estado estacionário
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MnS	Sulfeto de manganês
MO	Microscopia óptica
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio

NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NaCl	Cloreto de sódio
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
P&D	Pesquisa e desenvolvimento
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
ROV	<i>Remotely Operated Vehicle</i>
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SE	Elétrons secundários
SiC	Carbeto de silício
SSC	<i>Stress sulphide cracking</i>
t	Tempo
TIH:	Trincamento induzido por hidrogênio ( <i>HIC: hydrogen induced cracking</i> )
TIS:	Trincamento induzido por sulfeto ( <i>SSC: sulphide stress cracking</i> )
TLWP	<i>Tension Leg Wellhead Platform</i>
UEP	Unidade estacionária de produção
V/A	Razão de confinamento: relação entre o volume de eletrólito e a área
exposta	
$\sigma_e$	Tensão de escoamento
$\sigma_{LRT}$	Limite de resistência à tração

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	Produção de petróleo <i>offshore</i> .....	19
2.2	Dutos flexíveis .....	21
2.2.1	A estrutura de um duto flexível .....	23
2.2.2	Espaço anular .....	27
2.2.3	Origem do H <sub>2</sub> S na indústria de óleo e gás.....	30
2.2.4	Corrosão causada pelo H <sub>2</sub> S .....	30
2.2.5	Corrosão no espaço anular.....	35
2.3	Fragilização pelo hidrogênio .....	39
2.3.1	Difusão e as armadilhas de hidrogênio.....	42
2.3.2	Fenômenos de fragilização.....	44
2.3.3	Mecanismos da fragilização.....	50
2.3.4	Permeação eletroquímica .....	54
2.4	Aspersão térmica.....	57
2.4.1	Introdução .....	57
2.4.2	Aspersão térmica por arco elétrico .....	60
2.4.3	Preparação da superfície.....	62
2.4.4	Mecanismo de adesão.....	64
2.4.5	Por que o alumínio?.....	65
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>69</b>
3.1	Fio da armadura de tração.....	69
3.2	Aspersão térmica.....	70
3.3	Preparação dos corpos-de-prova para análise metalográfica.....	73
3.4	Microscopia óptica (MO) .....	74
3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
3.6	Espessura e porosidade .....	74
3.7	Caracterização topográfica .....	75
3.8	Ensaio de tração .....	75
3.9	Ensaio de adesão .....	76
3.10	Avaliação eletroquímica.....	78
3.11	Ensaio de carga constante e flexão a quatro pontos .....	80



3.12	Permeação eletroquímica de hidrogênio .....	82
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>84</b>
4.1	Caracterização microestrutural .....	84
4.1.1	Microscopia óptica .....	84
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	87
4.1.3	Caracterização topográfica .....	89
4.2	Ensaio de tração .....	92
4.3	Adesão .....	93
4.4	Avaliação eletroquímica .....	94
4.5	Ensaio de carga constante e flexão a quatro pontos .....	98
4.5.1	Amostras não revestidas .....	98
4.5.2	Amostras revestidas com alumínio .....	100
4.6	Trincamento induzido por sulfetos .....	102
4.7	Trincamento induzido por hidrogênio .....	106
4.8	Permeação eletroquímica .....	109
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>114</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>117</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da indústria de óleo e gás *offshore* para regiões com lâminas d'água ultraprofundas e em ambientes cada vez mais agressivos, torna-se necessária a utilização de materiais de alta resistência mecânica e que apresentem desempenho satisfatório frente aos meios corrosivos inerentes ao processo de produção.

A própria presença da água do mar é motivo de preocupação, já que esta apresenta um grande potencial de corroer as tubulações utilizadas na produção, devido a alta concentração de cloretos. Ainda, dependendo de alguns fatores geológicos, a produção do óleo pode estar associada a diferentes gases contaminantes, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), que podem potencializar o processo de corrosão.

Em virtude das características de operação, as tubulações ficam sujeitas a ocorrência de distintos mecanismos, que podem levar à deterioração prematura dos materiais, como no caso da corrosão sob-tensão, corrosão-fadiga, fragilização por hidrogênio e fragilização por sulfetos. No caso dos fenômenos de fragilização, há uma limitação de projeto, que inviabiliza a utilização de materiais de alta resistência mecânica. Isto ocorre porque, de fato, estes materiais apresentam uma maior susceptibilidade a falhas.

Destaca-se a utilização de dutos flexíveis na produção de petróleo brasileira, muitas vezes em poços que apresentam concentrações elevadas do gás sulfídrico (NEGREIROS, 2016). Sabidamente, os gases presentes no fluxo de produção permeiam pela barreira polimérica, alojando-se no espaço anular, justamente onde estão dispostos os arames da armadura de tração que devem suportar os principais esforços aos quais a tubulação é submetida durante a operação (BERGE *et al.*, 1992).

Meios contendo gás sulfídrico, notavelmente conhecido como um causador da fragilização em ligas metálicas de alta resistência, são classificados segundo a NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) de acordo com a concentração do gás em faixas que indicam potencial de falha em operação. Seguindo as recomendações vigentes, poços com alta concentração deste gás (*sour environment*) implicam na utilização de arames da armadura de tração de menor resistência mecânica para mitigar a ocorrência dos fenômenos de fragilização. Como resultado, as estruturas precisam ser mais robustas e, conseqüentemente, mais pesadas.

A utilização de fios da armadura de tração de alta resistência mecânica em poços denominados *sour* não é aceita, devido a grande susceptibilidade destes aos fenômenos de fragilização por hidrogênio. Portanto, justica-se a busca por soluções tecnológicas, que garantam a integridade estrutural de aços de alta resistência em ambientes fragilizantes.

O presente trabalho visa avaliar o efeito da aplicação de um revestimento de alumínio, através da técnica de aspersão térmica em fios da armadura de tração de alta resistência de dutos flexíveis, frente ao processo corrosivo e ao fenômeno de fragilização, em um meio salino com alta concentração de gás sulfídrico. Os fios revestidos serão testados em ensaios de carga constante e flexão a quatro pontos e o comportamento eletroquímico será avaliado através de medidas do potencial de circuito aberto, de voltametrias de varredura linear, resistência a polarização linear e permeação eletroquímica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Produção de petróleo *offshore*

Os primeiros desafios da produção de petróleo oceânica surgiram nas décadas de 1940 e 1950, quando foram encontradas jazidas de petróleo no Golfo do México (MORAIS, 2013). Até então, a indústria do óleo e gás não enfrentava uma série de limitações que a produção *offshore* impõe, como a necessidade de equipamentos e estruturas compactas, número limitado de poços e produção centralizada na plataforma (BAI; BAI, 2010).

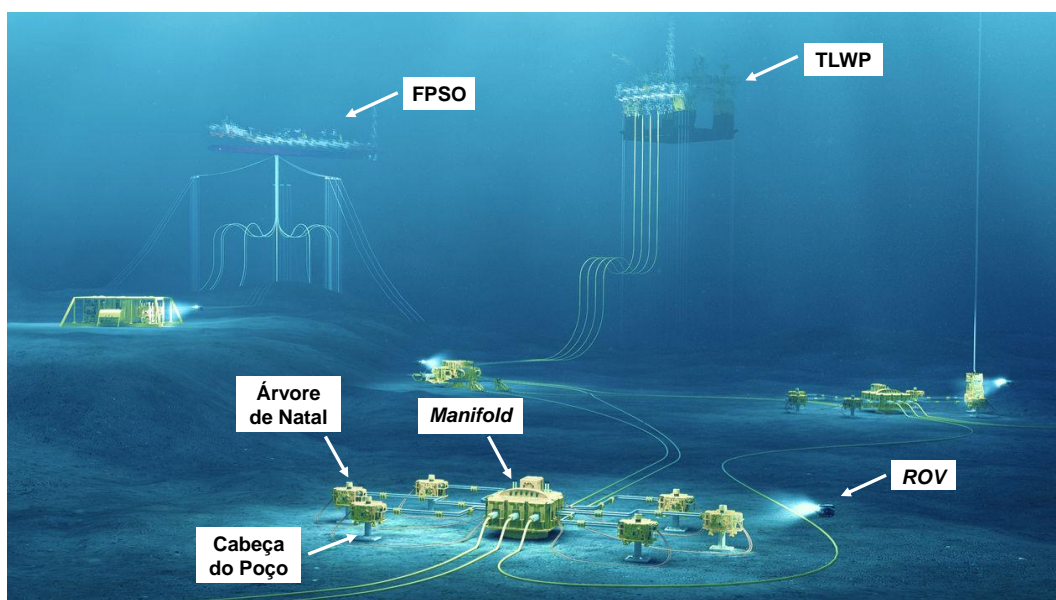
Além disso, foi necessária a compreensão de um novo ambiente de produção, sujeito a diferentes condições físicas e ambientais. Fatores como a velocidade dos ventos, a altura das ondas, a influência das correntes marinhas, a incidência de tempestades, a pressão hidrostática gerada pela coluna d'água, as baixas temperatura no fundo do mar, entre outros, passaram a demandar atenção redobrada, desde a etapa de projeto até a operação propriamente dita. A logística de produção também é complexa, como no o caso do Pré-sal brasileiro, onde algumas áreas produtivas estão localizadas a mais de 300 quilômetros da costa. A alta pressão exercida pela lâmina d'água existente entre os equipamentos submarinos e as plataformas exige que as operações de instalação, manutenção, reparo e monitoramento sejam realizadas quase que exclusivamente por Veículos de Operação Remota (*Remotely Operated Vehicle – ROV*) (MORAIS, 2013).

Essa nova fronteira de produção tornou necessário realizar grandes investimentos em centros de P&D e buscar cooperação com instituições científicas e universidades (MORAIS, 2013). Ao longo dos mais de 70 anos de produção de petróleo oceânica, diversas inovações importantes foram essenciais para garantir a produção inicialmente em águas rasas e, atualmente, em lâminas d'água

ultraprofundas que chegam a mais de 3.000 metros e em poços com profundidade de perfuração de 10.000 metros (DEEPWATER, 2018).

A produção no mar geralmente obriga a utilização de Unidades Estacionárias de Produção (UEPs), mais comumente denominadas plataformas de produção, além do uso de equipamentos e tubulações que conectem a UEP ao poço de produção localizado no leito marinho (NEGREIROS, 2016). Basicamente, um sistema de produção marinho possui um conjunto poço e cabeça de poço, árvore de natal (seca ou molhada), dutos de escoamento, equipamentos que permitem o controle e operação do poço e cabos eletro-hidráulicos (BAI; BAI, 2010). Esse arranjo submarino pode apresentar distintas configurações. A Figura 1 apresenta, de maneira ilustrativa, um sistema de produção de petróleo e gás no mar. No Brasil, a principal forma de escoamento até a UEP é através da utilização de dutos flexíveis.

Figura 1 – Exemplo de um arranjo submarino de produção.



Fonte: Adaptado de MARITIME-EXECUTIVE, 2016 .

## 2.2 Dutos flexíveis

O duto flexível pode ser definido como uma estrutura tubular com múltiplas camadas, que são superpostas e concêntricas (LEMOS, 2005). O duto flexível multicamadas foi desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo, no final da década de 60, sendo inicialmente desenvolvido para a utilização em sistemas de perfuração. A partir de 1971, esta tecnologia foi adaptada para aplicações em dutos flexíveis com a criação da empresa francesa Coflexip (4SUBSEA, 2013). No Brasil, as primeiras utilizações de dutos flexíveis ocorreram no final da década de 1970, nos campos de Enchova e Garoupa. Nas décadas seguintes, a eficiência da tecnologia de dutos flexíveis foi comprovada na produção brasileira e seu uso foi intensificado. Atualmente, o mercado brasileiro é um importante consumidor de flexíveis, além de incentivar o desenvolvimento de novas tecnologias para a aplicação em ambientes cada vez mais desafiadores (LEMOS, 2005; MORAIS, 2013).

Os dutos flexíveis podem ser classificados de acordo com a construção das diferentes camadas em:

- Aderentes (*bonded*): não há movimento relativo entre as camadas, pois durante a fabricação é promovida a adesão entre camadas pelo uso de adesivos ou aplicação de pressão e aquecimento (vulcanização) (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014);
- Não aderentes (*unbonded*): a fabricação permite o movimento relativo entre as camadas, devido ao método de fabricação, que garante baixo atrito entre elas (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014).

Geralmente, os flexíveis com camadas aderentes são utilizados como *jumpers*, em pequenos trechos de 12 a 100 metros, em situações que não apresentem gases sob alta pressão ou temperaturas extremas. Os de camadas não aderentes são

utilizados na maioria das aplicações, podendo chegar a vários quilômetros de comprimento, altas pressões e temperaturas de até 120 °C (BERGE *et al.*, 1992).

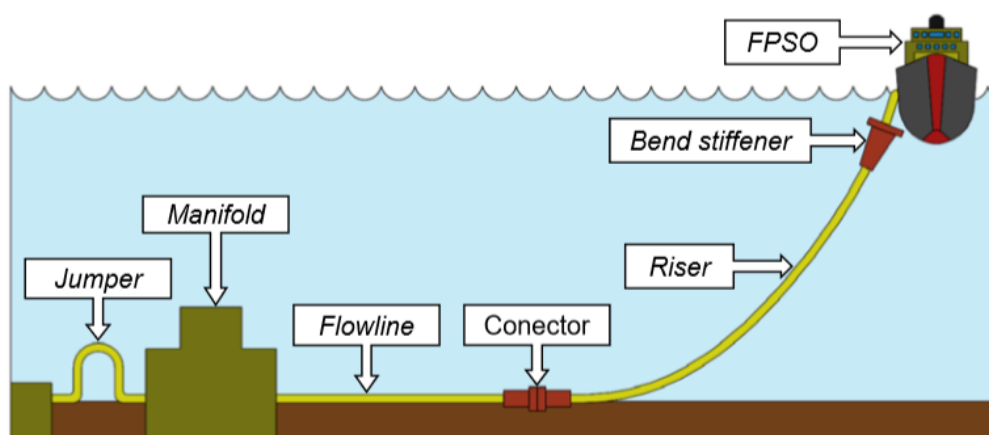
As principais propriedades mecânicas dos dutos flexíveis são a baixa rigidez à flexão e a alta resistência e rigidez axial. Estas características são resultantes da fabricação do duto com múltiplas camadas de diferentes materiais. Estas camadas conseguem deslizar uma sobre as outras (não aderentes) quando sob a influência de solicitações internas ou externas (BERGE *et al.*, 1992). A tecnologia flexível possui uma série de vantagens em relação ao sistema rígido, tais como a possibilidade de pré-fabricação, armazenamento de longos trechos em bobinas e custos reduzidos de transporte e instalação (BAI; BAI, 2010).

O sistema flexível possui distintas nomenclaturas que estão relacionadas com o tipo de aplicação do trecho (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014):

- *Flowline*: nome dado ao trecho que está apoiado no leito marinho, que transporta o fluido por longas distâncias e, via de regra, não está sujeito a cargas dinâmicas;
- *Jumpers*: pequenos trechos utilizados para conexões no leito ou no *topside*;
- *Risers*: trecho sujeito a cargas dinâmicas, responsável por conectar a UEP às estruturas submarinas. Podem ser subclassificados em *riser* de topo e *riser* de fundo.

A Figura 2 apresenta as diferentes aplicações de dutos flexíveis utilizados em um sistema de produção *offshore*.

Figura 2 – Aplicação de dutos flexíveis.



Fonte: COSER, 2016.

### 2.2.1 A estrutura de um duto flexível

As características desejáveis dos dutos flexíveis são possíveis em razão da sua construção em múltiplas camadas. A Figura 3 apresenta as principais camadas de um duto flexível convencional. De forma simples, pode-se considerar a carcaça intertravada, a camada polimérica interna, a armadura de pressão, a armadura de tração e a camada polimérica externa como sendo os principais componentes de um duto flexível.

Figura 3 – Estrutura básica de um duto flexível



- 1 – Carcaça intertravada
- 2 – Camada polimérica interna
- 3 – Armadura de pressão
- 4 – Camada/fita anti-atrito
- 5 – Armadura de tração
- 6 – Fita de alta resistência
- 7 – Camada polimérica externa

Fonte: Adaptado de COSER, 2016.

#### 2.2.1.1 Carcaça intertravada

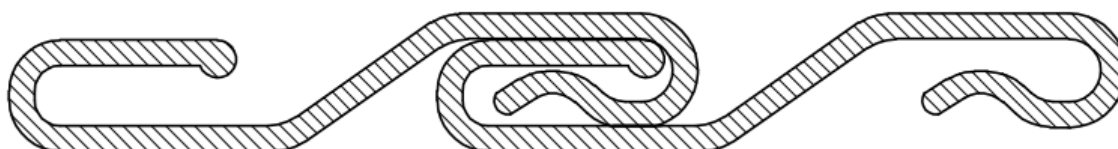
A carcaça é uma camada metálica intertravada mais internamente posicionada que evitará, totalmente ou parcialmente, o colapso da tubulação devido à



descompressão da linha, a pressão hidrodinâmica externa, a pressão da armadura de tração e a cargas de esmagamento durante instalação e manipulação. Por estar em contato direto com o fluido de produção e também a uma eventual exposição a ferramentas e/ou equipamentos que passam pelo interior da tubulação, este componente deve apresentar resistência satisfatória frente à corrosão e ao desgaste (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014; BERGE *et al.*, 1992).

Normalmente, a confecção é feita com aço inoxidável AISI 304, AISI 316 ou superdúplex. A carcaça é produzida a partir de tiras contínuas que são dobradas em forma de “S” e enroladas com a configuração de que a cada volta ocorra o travamento da estrutura (ver Figura 4). A estrutura cilíndrica fornece rigidez e resistência na direção radial e a capacidade de flexão é resultado da possibilidade de um perfil deslizar em relação ao seu vizinho. A carcaça é um componente que não confere estanqueidade ao duto, de forma que o óleo e o gás podem fluir através dela (BERGE *et al.*, 1992).

Figura 4 – Perfil em “S” típico da carcaça intertravada.



Fonte: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014.

### 2.2.1.2 Camada polimérica interna

A camada polimérica interna irá garantir a estanqueidade da tubulação flexível, sendo fabricada a partir de termoplásticos, que são extrudados sobre a carcaça intertravada. Assim como ocorre para a carcaça, a camada polimérica interna também entra em contato com o fluido de produção. Por isso, o material selecionado para a fabricação deverá ser compatível com as condições de operação, isto é, temperatura e pressão (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014; BERGE *et al.*, 1992).

Muitas vezes, os polímeros utilizados levam o nome do fabricante responsável pelo desenvolvimento, sendo protegidos por patentes e licenças. Contudo, basicamente, três classes poliméricas são empregadas na fabricação da camada interna (BERGE *et al.*, 1992):

- Polietileno de alta densidade (PEAD, em inglês, HDPE) e polietileno com formação em rede (PEX, em inglês, XLPE);
- Poliamida ou nylon (PA 11 ou PA 12);
- Fluoreto de polivinilideno (PVDF).

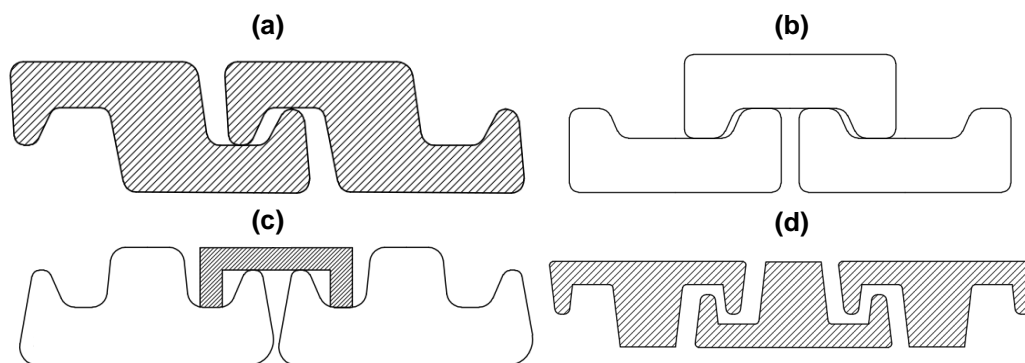
Se o fluido transportado contiver gás, o polímero deverá ser capaz de suportar rápida descompressão, sem sofrer degradação ou formação de bolhas. Ainda, o material deverá apresentar uma elevada resistência à permeação dos gases (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014).

### **2.2.1.3 Armadura de pressão**

A armadura de pressão é uma camada metálica intertravada com a função principal de suportar a pressão interna da linha. Este componente também suporta forças externas radiais, como no caso de cargas acidentais geradas durante a instalação e transporte. Esta armadura é fabricada em aço carbono com resistência à tração típica entre 700 e 900 MPa (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014; BERGE *et al.*, 1992).

A Figura 5 apresenta os mais comuns dos possíveis perfis utilizados na fabricação da armadura de pressão. Para garantir uma maior resistência aos esforços radiais, os perfis de aço são enrolados ao longo do seu eixo, com um ângulo de assentamento de aproximadamente 90° (BAI, YONG; BAI, 2005; BERGE *et al.*, 1992).

Figura 5 – Perfil típico da armadura de pressão: (a) Zeta, (b) C, (c) Theta tipo 1 e (d) Theta tipo 2.



Fonte: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014.

#### 2.2.1.4 Armadura de tração

A armadura de tração é composta por duas ou quatro camadas de arames que garantem resistência a esforços de tração causados pela pressão interna em dutos sem a camada zeta, peso da linha, movimento da UEP, ação das correntes marítimas, etc. Os arames são assentados de forma contra-helicoidal e, geralmente, o ângulo de assentamento dos fios varia entre  $20^\circ$  e  $60^\circ$  em relação ao eixo do duto. O ângulo irá garantir o balanço entre a rigidez axial e a rigidez radial, sendo que menores ângulos garantiriam maior absorção de esforços trativos e, conseqüentemente, menor resistência à pressão interna (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2014; BAI; BAI, 2010; BERGE *et al.*, 1992; SOUSA, 2005).

Os fios de aço possuem seção transversal praticamente retangular, com faces planas e laterais arredondadas, sendo produzidos pela trefilação e tratamentos térmicos de aços ao carbono ou aços baixa liga. Via de regra, os fios não são fabricados segundo classes padronizadas de materiais, sendo na maioria dos casos propriedade dos fabricantes de dutos (BERGE *et al.*, 1992).

A resistência mecânica do fio é, essencialmente, governada pelo teor de carbono e de elementos de liga, além processamento termomecânico, ficando os limites de resistência mecânica entre 900 MPa e 1.500 MPa. Entretanto, o uso de aços

com maior resistência é limitado pelas condições de operação do poço. Assim, a presença do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) em quantidades consideráveis pode causar a fragilização do aço. Em situações em que há exigência de elevada resistência mecânica, sem a presença de  $H_2S$ , os arames de tração são fabricados com aços de médio e alto carbono. Já aços de médio ou baixo carbono, com maior ductilidade, são aplicados em ambientes contendo este gás (BERGE *et al.*, 1992; NEGREIROS, 2016). Mais adiante, será aprofundando o ambiente de produção contendo este agente quimicamente agressivo.

Em particular, este componente vem demandando constante atenção para a indústria do óleo e gás. As recentes descobertas em lâminas d'água cada vez mais profundas geram tensões elevadíssimas na região do topo e, muitas vezes, a armadura de tração acaba sendo o componente limitante do projeto de flexíveis (DÉSAMAIS *et al.*, 2007; RUBIN; GUDME, 2006).

#### **2.2.1.5 Camada polimérica externa**

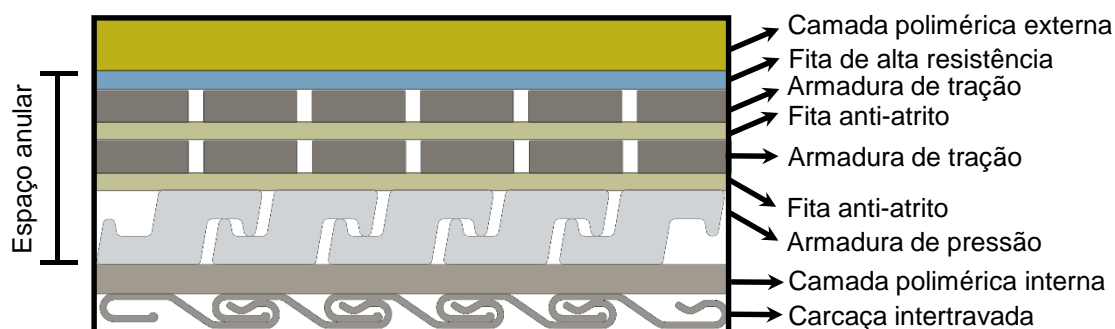
A camada polimérica externa tem como função isolar a tubulação flexível da água do mar, prevenindo a corrosão e protegendo a armadura de tração de impactos mecânicos (BERGE *et al.*, 1992). Esta camada é fabricada por extrusão, podendo ser utilizados os mesmos polímeros da camada polimérica interna (BAI, YONG; BAI, 2005).

#### **2.2.2 Espaço anular**

O espaço anular em dutos flexíveis é a região localizada entre a camada polimérica interna e a externa, (ver Figura 6) caracterizado por apresentar uma fração reduzida de espaços vazios, devido à presença da armadura de pressão, da armadura de tração e das fitas anti-atrito e/ou de alta resistência (BERGE *et al.*, 1992). Portanto,

cria-se um espaço confinado com uma relação volume livre e área exposta ( $V/A$ ) muito pequena, sendo estimada por Eriksen e Engelbreth (2014) em  $0,03 \text{ ml/cm}^2$ . Já Rubin *et al.* (2012) indicam uma relação entre  $0,005$  e  $0,1 \text{ ml/cm}^2$ . Em termos percentuais, as camadas metálicas e poliméricas ocupam entre 85 e 95% do volume (DUPOIRON, F.; TARAVEL-CONDAT, 2003). De fato, essa relação pode sofrer variação em função das espessuras, geometrias e diâmetros das camadas contidas no espaço anular (NEGREIROS, 2016). Além disso, a temperatura na região pode variar entre 20 e 80 °C (TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS, 2006).

Figura 6 – Corte longitudinal de um duto flexível, com destaque para o espaço anular.



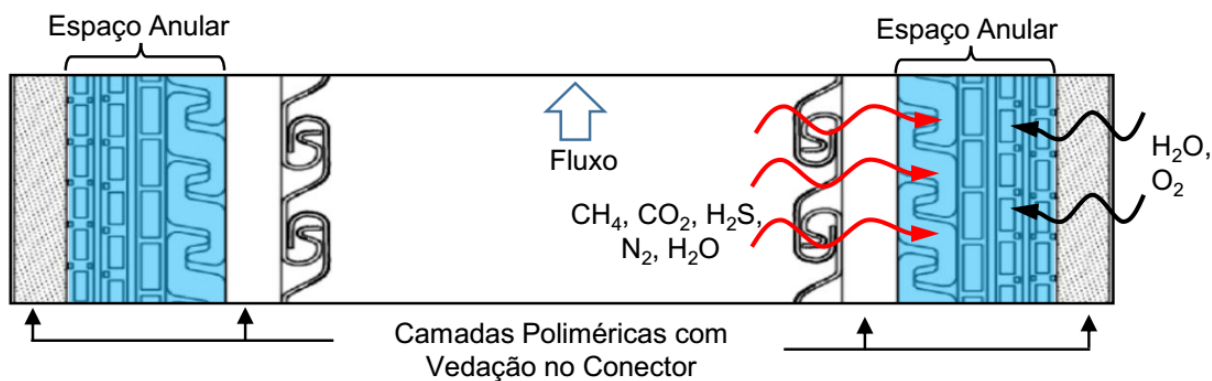
Fonte: Adaptado de COSER, 2016.

Antes de entrar em operação, ainda no estado como fabricado, os espaços vazios estão preenchidos com ar atmosférico e óleo lubrificante, oriundo do processo fabril. Entretanto, durante a operação, diversas situações podem alterar o preenchimento do anular. A camada externa polimérica pode ser danificada durante a instalação ou operação, causando o alagamento do espaço anular com água do mar. Dependendo das condições do dano, a água pode estar aerada pela constante renovação do eletrólito. Se o eletrólito ficar estagnado, haverá um rápido consumo do oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, um ambiente desaerado. Também, pode ocorrer a condensação de água no espaço anular (BERGE *et al.*, 1992).

Em dutos em que o fluido no bore está sob alta pressão, pode ocorrer a permeação de gases e líquidos pela camada polimérica interna. Gases como metano

(CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), além de moléculas de água presentes no fluxo (água de produção), podem lentamente superar a barreira polimérica interna, alojando-se no espaço anular (ver Figura 7) (BERGE *et al.*, 1992).

Figura 7 – Detalhamento do espaço anular e permeação pelas camadas poliméricas.



Fonte: NEGREIROS, 2016.

A água do mar, combinada com o sulfeto de hidrogênio e/ou dióxido de carbono, que permearam pela camada polimérica, podem resultar em um ambiente corrosivo. Este ambiente pode afetar significativamente o desempenho dos arames da armadura de tração, comprometendo a vida útil da linha flexível (BERGE *et al.*, 1992).

De fato, existem diversos estudos que apontam os modos de falhas mais comuns para dutos flexíveis. Segundo levantamento estatístico, referente a falhas e incidentes, apresentado por O'Brien *et al.* (2011), danos à camada polimérica externa representam 25% das ocorrências. Portanto, o alagamento do anular com água do mar é bastante frequente. Os autores relataram a ocorrência de corrosão e falhas por corrosão.

Apesar de ser conhecido o fato do anular muitas vezes trabalhar alagado com a presença de gases corrosivos, a determinação das condições neste ambiente é muito complexa, sendo foco de diversos estudos que buscam determinar a concentração dos gases e também como ocorre seu consumo (BENJELLOUN-DABAGHI; *et al.*, 2002; HAAHR *et al.*, 2016b; LAST *et al.*, 2002). De fato, já existem

indícios que os modelos tradicionais são muito conservadores, haja vista que a concentração dos gases corrosivos no anular é menor do que o previsto pelos modelos convencionais (HAAHR *et al.*, 2016b). Cabe ressaltar que estes modelos foram calculados para dutos preenchidos com fluido de produção, desconsiderando a técnica recente de injeção de gases para aumento da produção dos poços. O alto confinamento, a supersaturação em ferro e a não renovação do oxigênio no espaço anular resultam localmente no aumento do pH, em menores taxas de corrosão e redução nos fenômenos de fragilização por sulfetos e hidrogênio (TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS, 2006).

### **2.2.3 Origem do H<sub>2</sub>S na indústria de óleo e gás**

O H<sub>2</sub>S é um gás extremamente tóxico e pode ser um componente significativo na produção de óleo e gás. Para baixas concentrações, o gás apresenta um odor característico de ovo podre. Entretanto, para altas concentrações, o mesmo é inodoro. A exposição ao gás pode ser letal mesmo em curtos períodos de exposição, de forma que sua detecção e o monitoramento são essenciais durante as distintas etapas dos processos exploratório e produtivo.

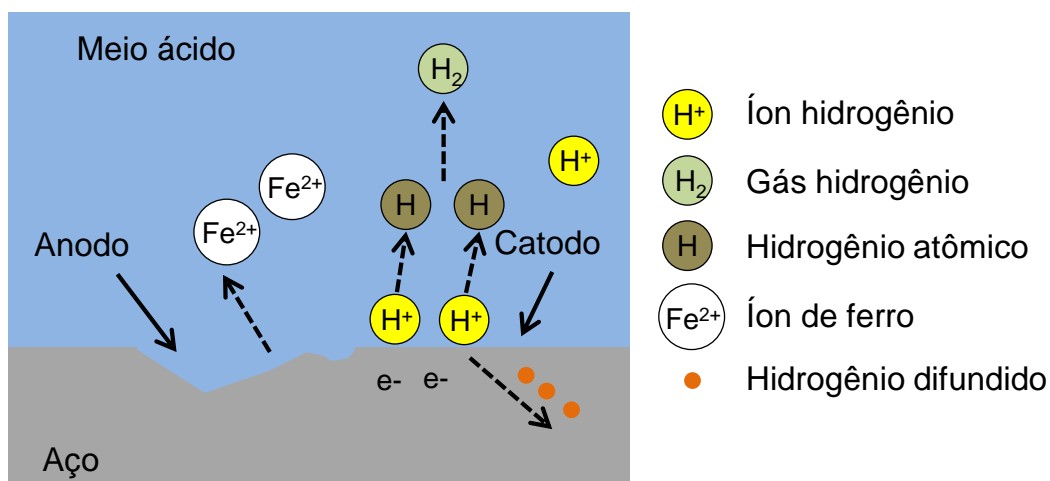
O gás sulfídrico pode ser gerado naturalmente *in situ*, a partir da biomassa do reservatório e de minerais contendo sulfato. Além disso, algumas tecnologias emegadas na produção de petróleo e gás podem contribuir para a sua formação. A drenagem assistida por vapor, empregada na recuperação de óleos pesados, e o fraturamento hidráulico, utilizado na produção do xisto, têm potencial importante de converter o enxofre presente no petróleo em H<sub>2</sub>S.

### **2.2.4 Corrosão causada pelo H<sub>2</sub>S**

O mecanismo da corrosão de ligas de ferro, exposto a um ambiente contendo H<sub>2</sub>S, pode ser visto de maneira simplificado na Figura 8 (TRAIDIA *et al.*, 2012), sendo

as reações apresentadas na sequência (WEN *et al.*, 2018). A imagem também destaca o hidrogênio que difunde no aço. O impacto deste hidrogênio no material será abordado profundamente em um capítulo específico.

Figura 8 – Mecanismo simplificado da corrosão de aço em um ambiente contendo H<sub>2</sub>S.



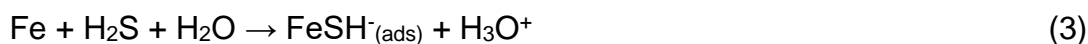
Fonte: Adaptado de TRAJDIA *et al.*, 2012.

(i) Reação de ionização do H<sub>2</sub>S:



O H<sub>2</sub>S é dissolvido na água, gerando os íons H<sup>+</sup> e HS<sup>-</sup> em um primeiro processo de ionização. O íon HS<sup>-</sup> sofre uma segunda ionização, formando H<sup>+</sup> e S<sup>2-</sup>.

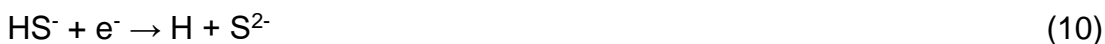
(ii) Reação anódica:



Basicamente, o H<sub>2</sub>S difunde para a superfície do aço e reage com o ferro para formar FeS (mackinawita).



(iii) Reação catódica



As reações catódicas são constituídas por uma série de processos de despolarização, envolvendo  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{H}^+$ . Resumidamente, na região anódica, o ferro metálico se dissolve gradualmente em solução na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , que se combina com o  $\text{H}_2\text{S}$  para formar um precipitado de  $\text{FeS}$ . Simultaneamente, o  $\text{H}^+$  gerado pela ionização do  $\text{H}_2\text{S}$  produz  $\text{H}_2$  na região catódica. Entretanto, a presença do  $\text{H}_2\text{S}$  impacta diretamente na reação de evolução de hidrogênio (atua como um envenenador para esta reação), facilitando a difusão de hidrogênio para o substrato.

A corrosão causada pelo  $\text{CO}_2$  na presença do  $\text{H}_2\text{S}$  vem sendo foco de diversos estudos desde a década de 1950. Notoriamente, pequenas concentrações de sulfeto de hidrogênio já são suficientes para modificar o mecanismo de corrosão causada por um ambiente contendo somente  $\text{CO}_2$ , devido à formação de sulfeto de ferro (SUN *et al.*, 2010). Diversos estudos apontam uma redução na taxa de corrosão em ambientes contendo  $\text{CO}_2$  e pequenas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  (LEE; NESIC, 2005; SINGER *et al.*, 2007; SMITH; PACHECO, 2002). Lee e Nesic (2005) investigaram pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica o efeito de traços de  $\text{H}_2\text{S}$  (3 ppm a 340 ppm) na corrosão causada pelo  $\text{CO}_2$ . A adição de  $\text{H}_2\text{S}$  diminuiu a taxa de corrosão, sendo esta redução explicada pela formação de um filme protetor de mackinawita.

Alguns estudos disponíveis na literatura reportaram a existência de uma relação envolvendo a pressão parcial dos dois gases para determinar qual gás atuaria predominantemente na corrosão do material. Dunlop, Hassel e Rhodes (1983) definiram como “regra de ouro” uma relação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  de 500 como o limiar entre um

ambiente *sweet* ou *sour*. Para a relação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S} > 500$  a formação de carbonato de ferro é esperada, já para uma relação menor que 500 o sulfeto de ferro predomina. Outros autores propuseram uma relação  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  de 20. Entretanto, a simples utilização desta relação é muito limitada, sendo recomendado o uso de ferramentas computacionais para modelar e prever a formação de carbonato ou sulfeto de ferro.

Diferente da simples formação de carbonato de ferro na corrosão por  $\text{CO}_2$  puro, distintos tipos de sulfeto de ferro, como o sulfeto de ferro amorfo, mackinawita, pirrotite, sulfeto de ferro cúbico, troilite, marcassita, pirita, entre outros, são reportados na corrosão envolvendo uma mistura  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , sendo dependentes, por exemplo, da pressão parcial dos gases, pH, temperatura, tempo de exposição, composição e fluxo do eletrólito (SUN *et al.*, 2010; WEN *et al.*, 2018). Entretanto, um levantamento histórico feito por Smith e Joosten (2015) mostrou que existe muita informação confusa e, muitas vezes, contraditória.

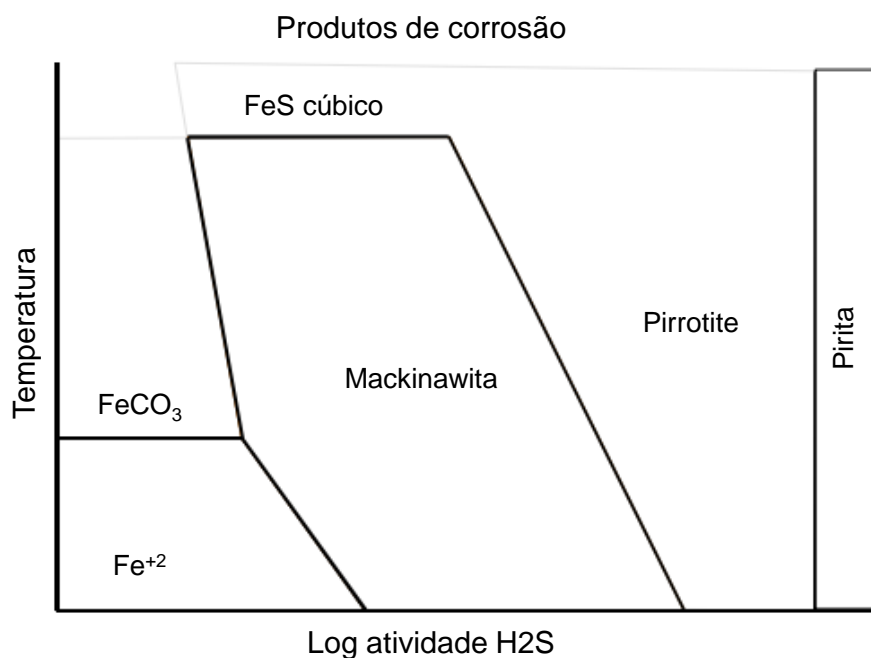
Smith e Pacheco (2002) relataram que, basicamente, três formas de sulfeto de ferro podem se formar no contexto da indústria de óleo e gás: mackinawita, pirrotite e pirita (NI *et al.*, 2014). Zheng *et al.* (2014) afirmam que, para baixas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ , a mackinawita e o  $\text{FeS}$  cúbico são os principais produtos de corrosão. Entretanto, a troilite e pirrotite são os principais produtos de corrosão formados em altas concentrações, além da possibilidade de observação da pirita (QI *et al.*, 2014).

Um mapa dos produtos de corrosão formados em função da temperatura e da pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  é apresentado na Figura 9. Portanto, a identificação do produto pode fornecer informações importantes sobre as condições de corrosão.

Vários estudos relatam que a medida que a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  aumenta, os filmes de sulfetos de ferro não apresentam uma característica protetora tão efetiva quanto para pequenas concentrações do gás (KVAREKVÅL; SVENNINGSEN, 2016;

REBAK; PEREZ, 2017; TJELTA; KVAREKVAL, 2016). A corrosão por pites é bastante relatada para este tipo de situação, sendo muitas vezes associada a fatores como: concentração de cloretos, presença de oxigênio e de CO<sub>2</sub> e a presença do elemento enxofre.

Figura 9 – Produtos de corrosão formados em função da temperatura e da pressão parcial de H<sub>2</sub>S.



Fonte: Adaptado de SMITH e PACHECO (2002).

Kvarekvål e Svenningsen (2016) estudaram o efeito da presença de depósitos de sulfeto de ferro na corrosão de um aço ao carbono em um ambiente *sour*. Os autores identificaram que a presença de filmes de sulfetos aumentou a taxa de corrosão e a penetração dos pites em um fator de até 20, em comparação com amostras de aço nú. Ainda, identificaram que a presença de íons de cloro dificulta a adesão dos filmes de sulfeto, o que facilita a formação de poros nos depósitos.

Tjelta e Kvarekval (2016) realizaram uma avaliação do efeito do par galvânico formado entre os filmes de sulfeto e o aço carbono. Os filmes investigados (troilite, pirrotite e pirita) atuam como cátodo, quando acoplados a um aço API X65. Portanto, a presença de trincas ou delaminações nos filmes de sulfetos facilitam a propagação

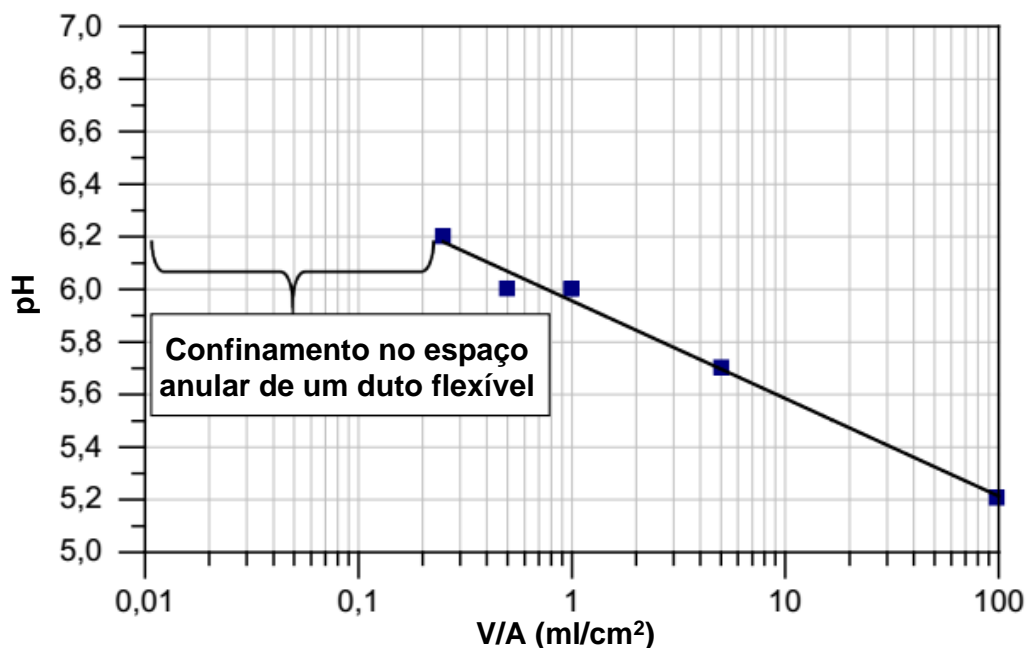
de corrosão localizada com alta intensidade, já que a área anódica será muito menor que a catódica.

### **2.2.5 Corrosão no espaço anular**

A combinação de uma solução aquosa – por exemplo, a água do mar ou água resultante da condensação – com o  $H_2S$  e  $CO_2$  que permearam pela camada polimérica interna resultará em um ambiente corrosivo. Este meio pode provocar corrosão sob-tensão, trincamento induzido pelo hidrogênio, corrosão por pite, corrosão generalizada ou, no caso de trechos sujeitos a cargas dinâmicas, a corrosão fadiga. O tipo de corrosão, sua severidade e a redução na vida útil da tubulação flexível depende do ambiente no espaço anular (LAST *et al.*, 2002; TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS, 2006).

Diversos estudos apontam que a alta razão de confinamento – que ocorre para dutos flexíveis – limita os processos corrosivos. Relatos apontam que o aumento do pH e supersaturação do eletrólito com íons de ferro ( $Fe^{2+}$ ) favorecem a formação de películas protetoras de carbonato de ferro e sulfeto de ferro (DUPOIRON, F.; TARAVEL-CONDAT, 2003; ROPITAL, F. CONDAT-TARAVEL, C. SAAS, J.N. DURET, 2000; RUBIN; GUDME, 2006; TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS, 2006). A Figura 10 mostra a variação do pH em função do grau de confinamento no espaço anular para uma solução de NaCl 3%, saturada com 1 bar de  $CO_2$  a 20 °C. À medida que a razão V/A diminui (maior grau de confinamento), o valor do pH aumenta, o que reduz a agressividade do meio. Os autores ainda realizaram medidas em condições contendo misturas  $CO_2/H_2S$  (0,1%  $H_2S$ , 1%  $H_2S$ , 10%  $H_2S$ ), em pressões de até 10 bar a 80 °C. Nas mais diversas situações, o pH medido foi bem superior ao valor estimado pelo modelo termodinâmico utilizado pela empresa fabricante na época (TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS, 2006).

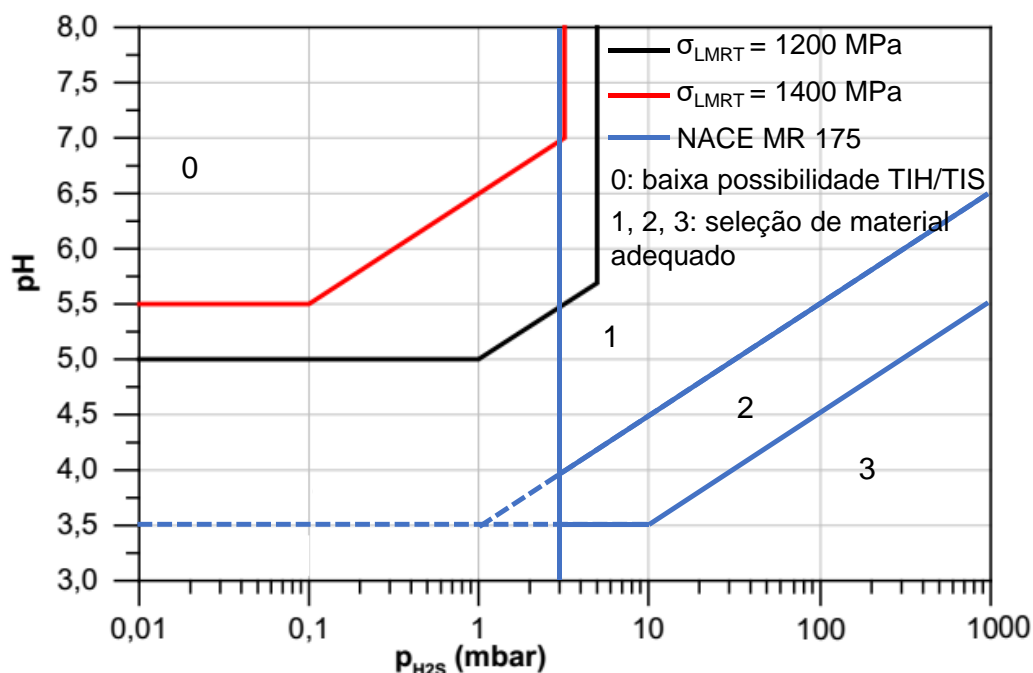
Figura 10 – Variação no pH em função da razão de confinamento, em solução de NaCl 3% saturada com 1 bar de CO<sub>2</sub> a 20°C.



Fonte: Adaptado de TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS (2006).

Désamais *et al.* (2007) investigaram duas classes de aços de alta resistência mecânica com limite de resistência à tração ( $\sigma_{LRT}$ ) de 1.200 e 1.400 MPa, em ambientes contendo H<sub>2</sub>S. Ambos os aços possuíam teor de carbono de 0,7% e foram trefilados e laminados a frio. Para aumentar a resistência ao ambiente *sour*, o arame de menor resistência mecânica passou por um tratamento térmico final. Os autores realizaram carregamentos uniaxiais até 90% da tensão de escoamento, sendo possível a construção de diagramas de pH em função da pressão parcial de H<sub>2</sub>S, como mostrado na Figura 11. O aço com  $\sigma_{LRT}$  de 1.400 MPa se mostrou muito sensível à presença do sulfeto de hidrogênio. Porém, o estudo demonstrou ser possível a utilização do aço de  $\sigma_{LRT}$  de 1.200 MPa em ambientes contendo um certo nível de H<sub>2</sub>S.

Figura 11 – Diagrama de susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio (TIH) e ao trincamento induzido por sulfeto (TIS).



Fonte: Adaptado de DÉSAMASIS *et al.* (2007).

No estudo citado acima, os autores ainda avaliaram a utilização do arame com  $\sigma_{LRT}$  de 1.200 MPa em substituição aos arames convencionalmente utilizados em ambientes contendo  $H_2S$  ( $\sigma_{LRT} = 850 \text{ MPa}$ ). Para uma tubulação de 8 polegadas, operando em lâmina d'água de 1.500 m, o peso da tubulação vazia reduziria em 26%, sendo que para a tubulação preenchida com óleo a redução é 35%. Conseqüentemente, com esta substituição por um material de maior resistência mecânica, existe a oportunidade de se reduzir de uma forma importante a solicitação mecânica na linha pelo seu próprio peso. Por exemplo, a tensão normal máxima durante a instalação reduziria de 2.575 KN para 1.500 KN (-42%) (DÉSAMASIS *et al.*, 2007).

Rubin *et al.* (2012) avaliaram a taxa de corrosão em arames de tração em ambientes confinados contendo  $CO_2$ , sem a presença de oxigênio. Nos diferentes ensaios, foi possível avaliar o impacto da razão de confinamento e a influência da espessura da película de eletrólito sobre a amostra na perda de massa dos arames.

Para todos os ensaios, a taxa de corrosão inicialmente é alta, diminuindo ao longo do tempo. Segundo os autores, esse fato é explicado pela saturação do eletrólito com íons de ferro. A alta oferta de ferro dissolvido torna favorável a precipitação de carbonatos na superfície dos arames ( $\text{FeCO}_3$ ), ajudando na sua passivação. Para uma razão V/A muito pequena, esta saturação é mais rapidamente alcançada e, portanto, a taxa de corrosão é menor em condições de alto confinamento. Entretanto, com o passar do tempo, a taxa de corrosão para as amostras com alta razão V/A se aproxima para as amostras em confinamento, reforçando a influência do fator saturação. Ainda, houve um aumento do pH na medida que houve saturação da solução, sendo que no teste confinado o pH subiu de 4,5 a 6,5 em apenas um dia. Já para o ensaio com recirculação de solução e pequena relação V/A, este mesmo valor foi alcançado em 25 dias. Com relação à influência da espessura da película de eletrólito na taxa de corrosão, os autores não apontaram como sendo um fator significativo, diferente do indicado por Remita *et al.* (2007).

A escolha dos arames de tração (nível de resistência) está totalmente relacionada com o ambiente no qual o duto flexível irá operar, já que a condição do anular está diretamente relacionada à corrosão da armadura de tração. Geralmente, em ambientes denominados de “ácidos” (*sour*), o limite de resistência à tração dos arames varia de 640 a 850 MPa (BERGE *et al.*, 1992; RUBIN; GUDME, 2006). Já para ambientes titulados como “doces” (*sweet*), os limites de resistência são maiores ficando na faixa de 1.200 a 1.500 MPa (BERGE *et al.*, 1992). No atual cenário de produção em águas cada vez mais profundas e com a exigência de materiais de elevadíssima resistência mecânica, poços contendo elevados teores do gás sulfídrico exigem a utilização de arames de tração de menor resistência mecânica, para evitar

os fenômenos de fragilização. Conseqüentemente, há aumento no peso da tubulação e, muitas vezes, isso pode inviabilizar o projeto.

### **2.3 Fragilização pelo hidrogênio**

Os efeitos nocivos provocados pelo hidrogênio no aço foram reportados pela primeira vez no início dos anos de 1870, e a primeira tentativa de explicar o fenômeno, nomeada de “hidrogênio nos interespaços impedindo o movimento das moléculas de ferro”, foi proposta na época (JOHNSON, 1875). Desde então, a fragilização provocada pelo hidrogênio têm sido efusivamente investigada para diversos materiais e ligas metálicas. O avanço das técnicas de caracterização dos materiais nos últimos 60 anos tem contribuído para elucidar este fenômeno de fragilização (RAJA; SHOJI, 2011).

A fragilização em ligas metálicas ocorre como resultado de uma série de eventos e pode causar uma redução significativa na ductilidade e no comportamento da fratura. O grau de fragilização causada pelo hidrogênio depende da quantidade de hidrogênio disponível, da sua absorção e difusão na estrutura cristalina (GENTIL, 2011). Inicialmente, há a adsorção de hidrogênio na superfície metálica. Na sequência, parte do hidrogênio pode ser absorvido e difundir através da rede cristalina, sendo aprisionado em locais específicos. Esse acúmulo de hidrogênio pode levar à formação de trincas, sendo que diversos fenômenos de fragilização podem ocorrer (AL-FAQEER; PICKERING, 2004). Diversos fatores podem afetar a fragilização como, por exemplo, a composição química, a condição superficial, a microestrutura, as condições de carregamento e deformação, a temperatura e o meio.

Distintos materiais metálicos são susceptíveis à fragilização por hidrogênio, sendo mais vulneráveis os aços de alta resistência, as ligas de titânio e as ligas de alumínio (RAJA; SHOJI, 2011). Aços martensíticos com tensão de escoamento



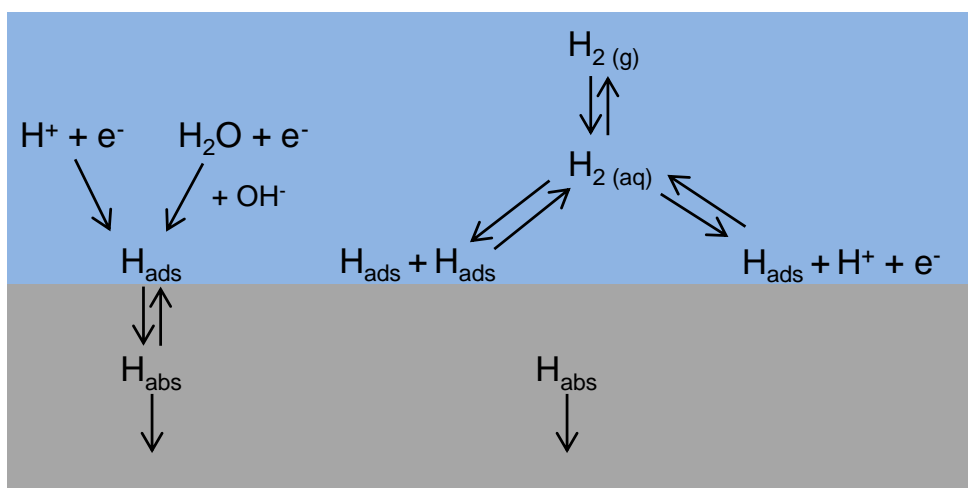
superior a 1.400 MPa são extremamente susceptíveis, sendo que uma concentração de hidrogênio solubilizada de apenas 0,5 a 1 ppm é suficiente para causar trincas. Para aços ferríticos com resistência inferior a 750 MPa, o valor crítico de hidrogênio é de aproximadamente 10 ppm. Para o aço API 5L X100, uma concentração de 3,24 ppm foi suficiente para provocar trincas associada a inclusões não metálicas (JIN; LIU; CHENG, 2010).

Em soluções aquosas, os materiais metálicos estão sujeitos à corrosão, que ocorre através de inúmeras reações que podem resultar na geração de hidrogênio (LIEGEN, T.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; BEECH, 2014). A natureza física das reações na interface metal-solução em um ambiente aquoso é ilustrado esquematicamente na Figura 12. A reação catódica predominante envolve a redução dos prótons e da água, sendo a magnitude dependente do pH da solução na interface metal-solução. A reação de evolução do hidrogênio envolve dois mecanismos: uma recombinação química (reação de Tafel) entre dois hidrogênios adsorvidos e uma dessorção eletroquímica (reação de Heyrovski), envolvendo um hidrogênio adsorvido e um próton (embora a água possa estar diretamente envolvida, para valores de pH elevados) (TURNBULL, 2015). Parte do hidrogênio adsorvido na superfície metálica será absorvido através da reação de absorção do hidrogênio, que ocorre simultaneamente às reações de evolução do hidrogênio (AL-FAQEER; PICKERING, 2004).

Dos vários fatores que afetam a solubilidade efetiva do hidrogênio nos aços, a existência e a natureza de filmes na superfície do material tem um papel decisivo (TURNBULL, 2015). A presença de um óxido, por exemplo, normalmente reduz a solubilidade já que o processo de difusão do hidrogênio envolve dois estágios (YEN, 1999): equilíbrio entre o hidrogênio adsorvido na superfície do óxido e os átomos de

hidrogênio dissolvidos no óxido; e o equilíbrio entre os átomos de hidrogênio dissolvidos no óxido e no substrato metálico, sendo o último o principal fator por reduzir a solubilidade no substrato. Obviamente, o efeito do filme é função da espessura e da uniformidade. Esse fato muitas vezes explica por quê uma sollicitação dinâmica impacta na susceptibilidade do material ao hidrogênio, haja vista que a ruptura do filme de óxido facilita a absorção dos átomos de hidrogênio (TURNBULL, 2015).

Figura 12 – Ilustração esquemática das reações de carregamento de hidrogênio na superfície.



Fonte: Adaptado de TURNBULL (2015).

A interface eletrólito-metal tem efeito importante na intensidade das reações de evolução e absorção do hidrogênio. Espécies presentes no meio podem influenciar significativamente a quantidade de hidrogênio que poderá entrar no metal. Entre estes elementos, pode-se citar a presença de  $H_2S$  na indústria de óleo e gás (AL-FAQEER; PICKERING, 2004; KITTEL *et al.*, 2013; TRAUDIA *et al.*, 2012; WEN *et al.*, 2018). Na maioria dos ambientes corrosivos, a maior parte do hidrogênio atômico adsorvido na superfície consegue se recombinar na superfície do metal, sendo liberado na forma de gás ( $H_2$ ). Entretanto, a presença de íons de sulfeto facilita a radicalização do hidrogênio atômico na superfície, retardando a cinética da recombinação e aumentando a absorção de hidrogênio atômico. Por isso, é dito que o  $H_2S$  possui o

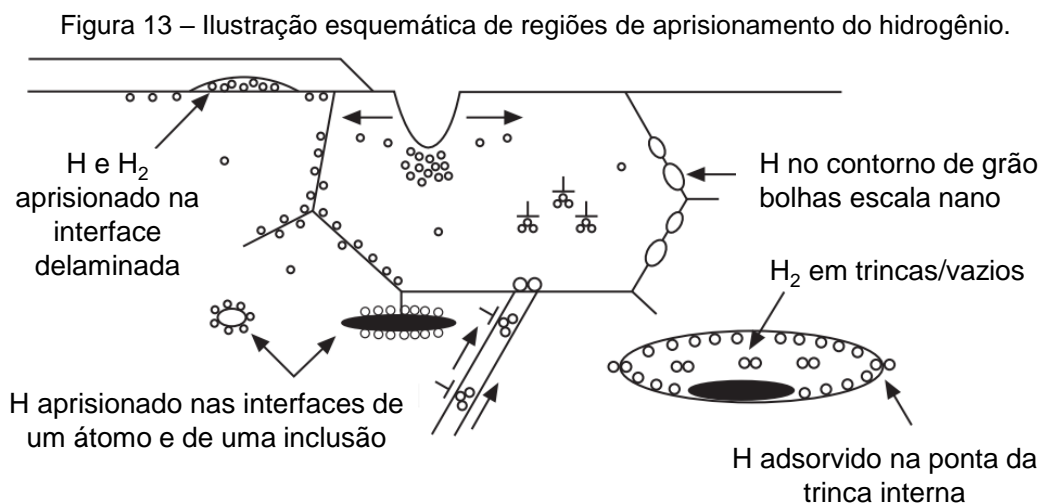
efeito envenenador da reação de evolução de hidrogênio (AL-FAQEER; PICKERING, 2004; GONZALEZ *et al.*, 1997; KANE; CAYARD, 1998; MOHTADI-BONAB *et al.*, 2015; MOHTADI-BONAB; GHESMATI-KUCHEKI, 2019).

### **2.3.1 Difusão e as armadilhas de hidrogênio**

A taxa de difusão do hidrogênio em metais puros, na temperatura ambiente, depende especialmente da estrutura cristalina do material. Para uma temperatura de 20 °C, o coeficiente de difusão (D) tem uma ordem de grandeza 4 a 5 vezes maior para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), quando comparada a metais com estrutura cúbica de faces centradas (CFC) ou hexagonal compacta (HC) (NOWICK; BURTON, 1975). Para o ferro totalmente recozido, o coeficiente de difusão é da ordem de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, o que corresponde a uma magnitude 12 vezes maior do que a difusão de átomos de carbono e nitrogênio (AL-FAQEER; PICKERING, 2004). Entretanto, a solubilidade do hidrogênio em estruturas CCC é consideravelmente menor do que na estrutura CFC (FALLAHMOHAMMADI; BOLZONI; LAZZARI, 2013).

Em uma situação de equilíbrio e sob a influência de uma pressão moderada, o hidrogênio pode estar em solução sólida no metal, sendo que sua concentração irá seguir a Lei de Siverts (BRASS; CHÊNE; COUDREUSE, 2010). Contudo, o hidrogênio também pode ser aprisionado em locais energeticamente favoráveis, as chamadas armadilhas de hidrogênio. O hidrogênio atômico difunde facilmente da superfície para a rede cristalina do aço, podendo ser aprisionado em contornos de grão, discordâncias, inclusões, precipitados, região de defeitos (trincas, vazios) (RAJA; SHOJI, 2011), como mostra a Figura 13. Com relação ao aprisionamento do hidrogênio nas discordâncias, é importante salientar este papel nos mecanismos de fragilização. Como é de conhecimento, essas armadilhas podem se movimentar durante a deformação. Por isso, dependendo das condições, as discordâncias podem

se movimentar na rede cristalina acompanhadas de sua “atmosfera” de hidrogênio (BRASS; CHÊNE; COUDREUSE, 2010).



Fonte: Adaptado de RAJA e SHOJI (2011).

As armadilhas de hidrogênio são classificadas em função da sua localização, do tamanho, do tipo de interação (elástica, eletrônica ou química), da existência ou não de uma interação a longa distância entre a armadilha e o hidrogênio absorvido e da profundidade ou do valor da energia de interação hidrogênio-armadilha (BRASS; CHÊNE; COUDREUSE, 2010; MCNABB; FOSTER, 1963; SIMONI, 2016). Para uma determinada temperatura, a existência de uma forte energia de interação indica que a probabilidade de desaprisionamento do hidrogênio é quase nula, típico de armadilhas ditas irreversíveis. De maneira oposta, nas armadilhas reversíveis com menor energia de interação, ocorre um equilíbrio entre os átomos de hidrogênio da armadilha e o dos sítio da rede cristalina. Cabe ressaltar que a definição de armadilha reversível ou irreversível somente é verdadeira para uma temperatura específica (BRASS; CHÊNE; COUDREUSE, 2010; MCNABB; FOSTER, 1963; SIMONI, 2016).

As armadilhas reversíveis propiciam um reservatório de hidrogênio com alta mobilidade. Áreas que apresentam um menor potencial químico de hidrogênio são alimentadas pela difusão de hidrogênio, como ocorre, por exemplo, na ponta de uma trinca que está sob o efeito de uma tensão trativa. A literatura indica inúmeras teorias

baseadas no transporte preferencial de hidrogênio para regiões de alta triaxialidade de tensões, que leva ao trincamento por ação do hidrogênio (ANDERSEN, 2013; LEE; LEE, 1986; MCNABB; FOSTER, 1963; TIEN; THOMPSON, A. W; BERNSTEIN, I. M.; RICHARDS, 1976; TURNBULL; CARROLL; FERRISS, 1989).

### **2.3.2 Fenômenos de fragilização**

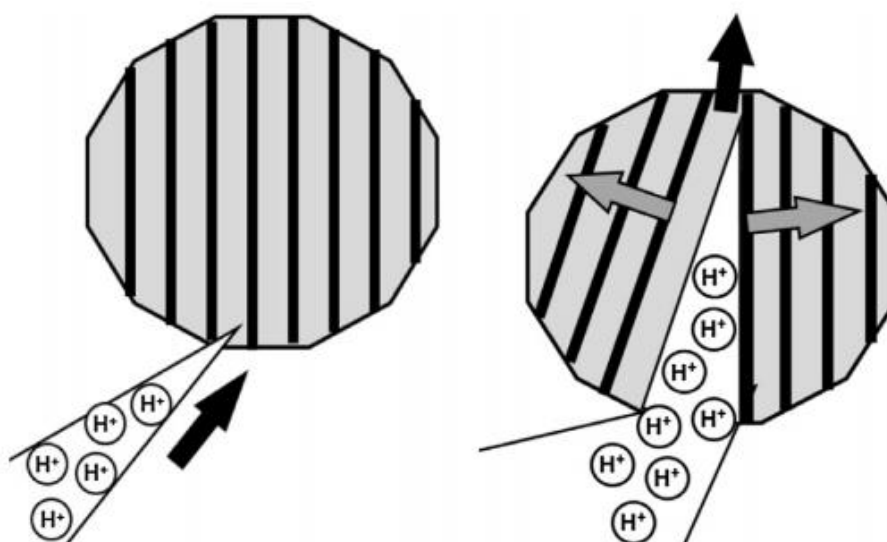
Em ambientes *sour*, o trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH) – em inglês, *hydrogen-induced cracking* (HIC) – e o trincamento induzido por sulfeto (TIS) – em inglês, *sulphide stress cracking* (SSC) – são as duas formas de fragilização mais recorrentes para aços ao carbono e aços baixa liga (LIEGEN, T.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; BEECH, 2014; WEN *et al.*, 2018). A seleção dos materiais é realizada conforme as premissas apresentadas na norma NACE MR0175/ISO 15156 (NACE, 2015). Para se determinar a susceptibilidade dos arames da armadura de tração aos fenômenos TIH e TIS, estes são submetidos ao testes descritos nas normas NACE TM0284 (NACE, 2016) e NACE TM0177 (NACE, 2005), respectivamente. Basicamente, os testes se diferenciam pelo fato do TIH não exigir a aplicação de carga externa, onde as trincas são causadas pela absorção de hidrogênio a partir de um meio aquoso contendo H<sub>2</sub>S (LIEGEN, T.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; BEECH, 2014).

Os aços perlíticos possuem grande potencial para aplicação em distintas áreas da engenharia. A partir do processamento a frio, as propriedades mecânicas podem ser consideravelmente alteradas (KRAUSS, 2004). Como resultado do trabalho a frio, uma forte orientação microestrutural acompanha o sentido de conformação mecânica gerando uma condição de anisotropia. Contudo, a performance dos aços perlíticos pode ser seriamente afetada na presença de um meio contendo H<sub>2</sub>S ou na presença de proteção catódica, devido ao fenômeno de fragilização por hidrogênio (TORIBIO *et al.*, 2011; TORIBIO; VERGARA; LORENZO, 2017).

Esta característica anisotrópica da microestrutura foi avaliada em um estudo realizado por Toribio, Vergara e Lorenzo (2017). Os autores impuseram diversos graus de trabalho a frio em um aço perlítico e avaliaram o comportamento da fratura das amostras após falha em teste de tração em baixa taxa de deformação, sob regime de hidrogenação. Para amostras ensaiadas ao ar, a fratura se deu conforme o modo I de propagação (isotrópico). Porém, as fraturas das amostras ensaiadas sob regime catódico, revelaram que o grau de anisotropia está diretamente relacionado com o aparecimento de deflexões no caminho da trinca principal, ou seja, seguindo a propagação em modo misto (anisotrópico).

O hidrogênio tem papel fundamental neste comportamento de alteração na propagação da trinca principal. No caso da microestrutura perlítica, o hidrogênio possui a difusão facilitada através da ferrita, já que a cementita atua como uma barreira para a difusão. Esta situação acaba promovendo a propagação de trincas preferencialmente pela ferrita, causando a separação desta e da cementita, conforme apresentado na Figura 14. Portanto, o ângulo das lamelas de ferrita em relação a direção de trabalho a frio irá definir o caminho preferencial de propagação de trincas.

Figura 14 – Efeito do hidrogênio atuando na microestrutura perlítica.



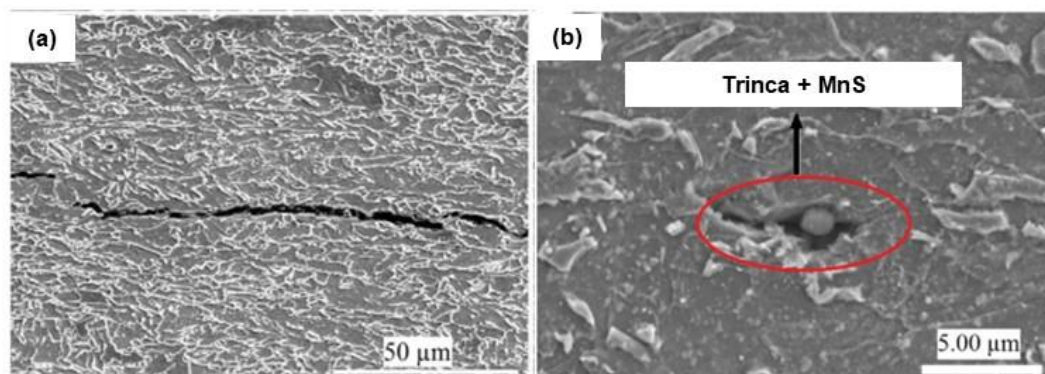
Fonte: Adaptado de TORIBIO, VERGARA e LORENZO (2017).

### 2.3.2.1 Trincamento induzido por hidrogênio (TIH)

O TIH é um dos principais problemas enfrentados por dutos expostos ao gás sulfídrico (FUJISHIRO; HARA, 2018). A susceptibilidade ao TIH está relacionado a fatores metalúrgicos resultantes do processo de fabricação e do processamento termo-mecânico, sendo que o material não precisa estar sob carregamento mecânico externo. A presença de inclusões, precipitados, microestrutura e a dureza são fatores decisivos para a ocorrência do fenômeno (BUENO; MOREIRA; GOMES, 2014; JIN; LIU; CHENG, 2010; KIM *et al.*, 2008; KITTEL *et al.*, 2010b).

As inclusões são classificadas com armadilhas irreversíveis formadas durante a fabricação do aço nas etapas de desoxidação e dessulfuração. As inclusões não metálicas e os precipitados aumentam a susceptibilidade ao TIH, já que são regiões propícias para o acúmulo de hidrogênio. Além disso, as inclusões criam interfaces incoerentes com a matriz metálica e que aumentam o aprisionamento de hidrogênio no aço. As inclusões de sulfeto de manganês (MnS) são apontadas como locais de iniciação de trincas, já que seu formato acaba gerando um concentrador de tensões (MOHTADI-BONAB; GHESMATI-KUCHEKI, 2019). Segundo Szklarska-Śmialowska e Lunarska (1981), o coeficiente de expansão térmica da inclusão de MnS é maior que o da matriz metálica. Portanto, durante a solidificação, ocorre a formação de uma cavidade entre a inclusão e a matriz metálica, aumentando a tensão na interface. Essa tensão cria algumas trincas entre a inclusão e a matriz metálica. A Figura 15a apresenta uma trinca típica do fenômeno de TIH se propagando na direção longitudinal em um aço API X70. A Figura 15b mostra na direção transversal que a iniciação da trinca ocorreu em uma inclusão de MnS.

Figura 15 – (a) propagação de trinca causada pelo TIH e (b) iniciação de uma trinca típica de TIH em uma inclusão sulfeto de manganês.



Fonte: Adaptado de MOHTADI-BONAB (2015).

A resistência ao TIH é reduzida para maiores valores de dureza, bem como pela presença de uma microestrutura bandeadada e regiões de segregação. Portanto, existem três fatores que demandam foco dos fabricantes e centros de pesquisa para aumentar a resistência ao TIH: aços mais limpos, microestrutura uniforme e baixa dureza. Além disso, o trincamento ocorre paralelamente ao sentido de conformação mecânica, sendo que por conta disso existem estudos voltados à investigação da textura cristalográfica (FUJISHIRO; HARA, 2018).

Geralmente, o fenômeno de TIH acaba sendo o limitador dos fios da armadura de tração de dutos flexíveis, pois o processo de fabricação para a obtenção de arames de alta resistência acaba gerando uma microestrutura com textura longitudinal e, conseqüentemente, mais susceptível ao trincamento por hidrogênio (DÉSAMAIS *et al.*, 2007). Esta situação foi observada por Coser (2016), o autor detectou a presença de trincas internas (TIH) em arames com limite de resistência à tração de 1.488 MPa, submetidos a um ensaio de 720 h em meio contendo 1 mbar de H<sub>2</sub>S com balanço em CO<sub>2</sub>, sendo que nenhuma amostra apresentou ruptura sendo, portanto, resistentes ao fenômeno de TIS.

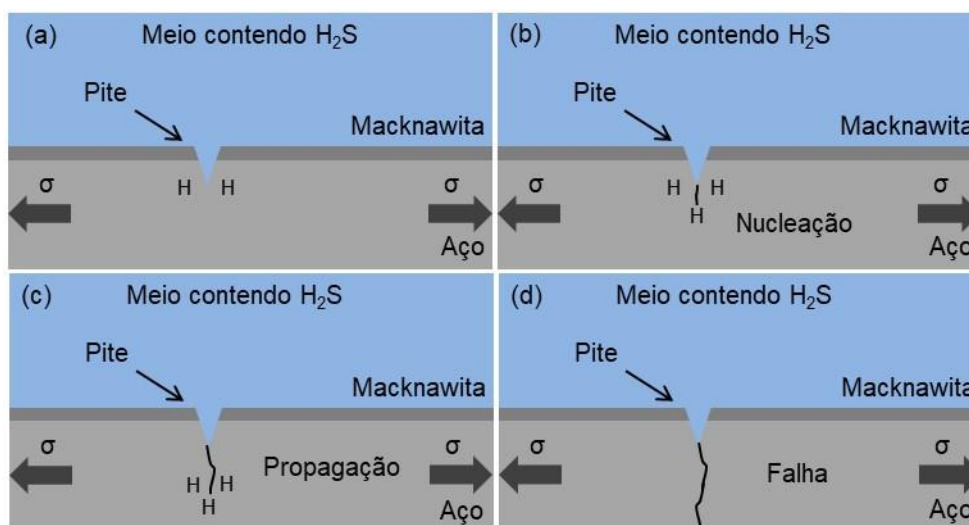


### 2.3.2.2 Trincamento induzidos por sulfetos (TIS)

O TIS foi inicialmente identificado em 1940 após a ocorrência de diversas falhas de dutos no Texas e no Canadá (MOHTADI-BONAB; GHESMATI-KUCHEKI, 2019). O TIS é uma forma de fragilização por hidrogênio que pode acontecer em materiais susceptíveis, pela presença simultânea de uma tensão e um ambiente corrosivo contendo teor suficiente de H<sub>2</sub>S (MENDIBIDE; SOURMAIL, 2009). O papel do H<sub>2</sub>S neste fenômeno de fragilização pode ser atribuído ao aumento da taxa de corrosão do aço em soluções aquosas e ao fato de facilitar a difusão de hidrogênio no metal – envenenador da reação de evolução do hidrogênio (KANE; CAYARD, 1998).

Este tipo de trincamento ocorre em materiais susceptíveis devido à ação simultânea de tensão externa e/ou residual e átomos de hidrogênio difusível produzidos nos processos corrosivos (REVIE, 2015). A Figura 16 ilustra os passos que levam à falha pelo TIS. Inicialmente, o meio corrosivo contendo H<sub>2</sub>S provoca a corrosão do ferro e a formação do filme de sulfeto (mackinawita) e, posteriormente, a formação de pites de corrosão (ver Figura 16a). Na ponta do pite, ocorre o acúmulo de hidrogênio difusível devido à triaxialidade de tensões. A combinação de uma tensão aplicada com uma concentração mínima (crítica) de hidrogênio resulta na nucleação de uma trinca que irá se propagar perpendicularmente ao sentido de aplicação da tensão (ver Figura 16b e c). O avanço da trinca será facilitado pela ação do hidrogênio até o momento da falha (ver Figura 16d). Geralmente, a propagação da trinca ocorrerá de forma intergranular para aços com maior resistência mecânica ( $\sigma_e > 690$  MPa) (MOHTADI-BONAB; GHESMATI-KUCHEKI, 2019; REVIE, 2015).

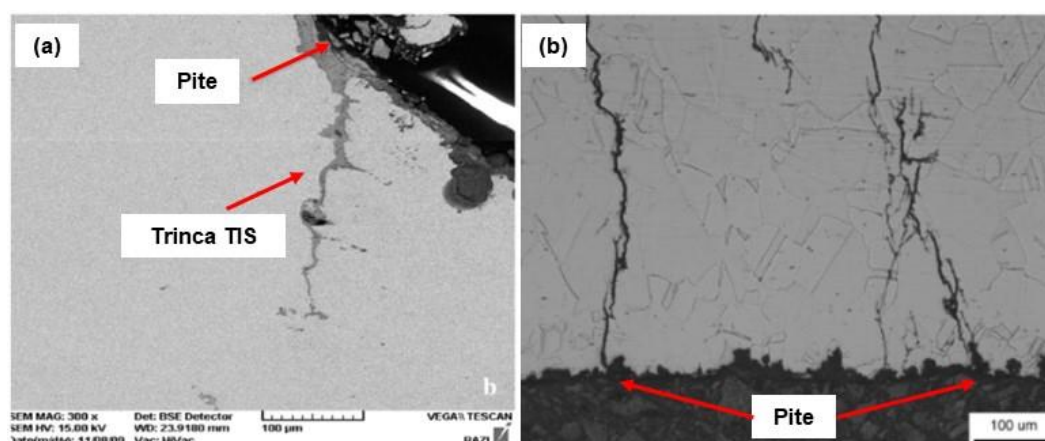
Figura 16 – Mecanismo de falha causada pelo TIS.



Fonte: Adaptado de MOHTADI-BONAB e GHESMATI-KUCHEKI (2019).

As propriedades mecânicas do aço têm influência direta na susceptibilidade ao TIS, em particular, a dureza e a tensão de escoamento, assim como a microestrutura e a composição química. Mendibide e Sourmail (2009) avaliaram o efeito da adição de elementos de liga em um aço AISI 4145. Segundo os autores, a adição de nióbio e cromo mostrou-se favorável frente ao TIS. Entretanto, a adição de cobre aumentou a possibilidade de trincamento. A Figura 17a apresenta a ocorrência de TIS para uma válvula de controle de fluxo fabricada em aço ASTM A216 (ZIAEI; KOKABI; NASR-ESFEHANI, 2013). Já a Figura 17b mostra o trincamento de um duto de aço inoxidável austenítico AISI 304L (ROFFEY; DAVIES, 2014).

Figura 17 – Ocorrência de TIS: (a) aço ASTM A216 e (b) AISI 304L.



Fonte: Adaptado de: (a) ROFFEY e DAVIES (2014) e (b) ZIAEI, KOKABI e NASR-ESFEHANI (2013).

Normalmente, os testes de laboratório para avaliar a ocorrência do TIS são realizados em soluções salinas, em uma faixa de pH entre 3 e 5,5 e com a presença de agentes tamponantes (acetato ou bicarbonato). Genericamente, pode-se afirmar que menores valores de pH aumentam a possibilidade de trincamento, devido a uma maior oferta de hidrogênio, assim como ocorre para maiores pressões parcial de H<sub>2</sub>S (REVIE, 2015).

A Tabela 1 apresenta um quadro comparativo com características típicas para ambos os fenômenos de fragilização, frequentemente encontrados em ambientes contendo gás sulfídrico.

Tabela 1 – Quadro comparativo para os fenômenos de TIH e TIS.

Característica	TIH	TIS
Direção da trinca	Microestrutura e morfologia inclusões	Perpendicular a carga
Tensão aplicada	Não é mandatória	Mandatória
Resistência mecânica	Preferencialmente ABRM*	Preferencialmente AARM**
Localização	Núcleo (segregação)	Qualquer local
Microestrutura	Grau limpeza e inclusões	Efeito crítico
Ambiente	Altamente corrosivo, intensa absorção H	Média corrosividade

\*Aço baixa resistência mecânica

\*\*Aço alta resistência mecânica

Fonte: (REVIE, 2011)

### 2.3.3 Mecanismos da fragilização

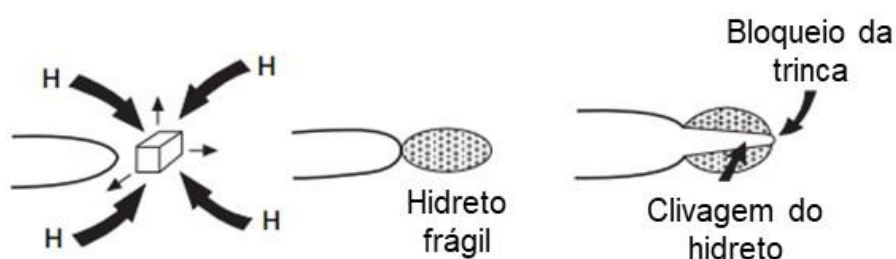
Várias teorias já foram propostas na literatura, visando explicar os danos causados pelo hidrogênio. Muitas vezes, os mecanismos podem ocorrer simultaneamente, levando em consideração a complexidade dos processos e a variabilidade de fatores envolvidos (MOHTADI-BONAB; GHESMATI-KUCHEKI, 2019; RAJA; SHOJI, 2011).

#### 2.3.3.1 Trincamento induzido pela precipitação de hidretos

Esse mecanismo de fragilização foi proposto por Westlake (1969), sendo aceito para alguns metais que apresentam a tendência de formar hidretos, como o nióbio, titânio, vanádio e zircônio (BIRNBAUM, 1990; BIRNBAUM *et al.*, 1997). Para as ligas

ferrosas, existem relatos da ocorrência deste fenômeno em aços inoxidáveis austeníticos submetidos a severos carregamentos de hidrogênio (INTERRANTE; PRESSOUYRE, 1982; NARITA; ALTSTETTER; BIRNBAUM, 1982). O mecanismo básico envolve a seguinte sequência que se repete a cada ciclo: (i) difusão de hidrogênio para regiões com estado triaxial de tensões (frente da trinca), (ii) nucleação e crescimento de hidretos, (iii) clivagem do hidreto e (iv) bloqueio da trinca na interface hidreto/matriz, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Ilustração esquemática do mecanismo de fragilização induzido pela precipitação de hidretos.



Fonte: Adaptado de RAJA e SHOJI ( 2011).

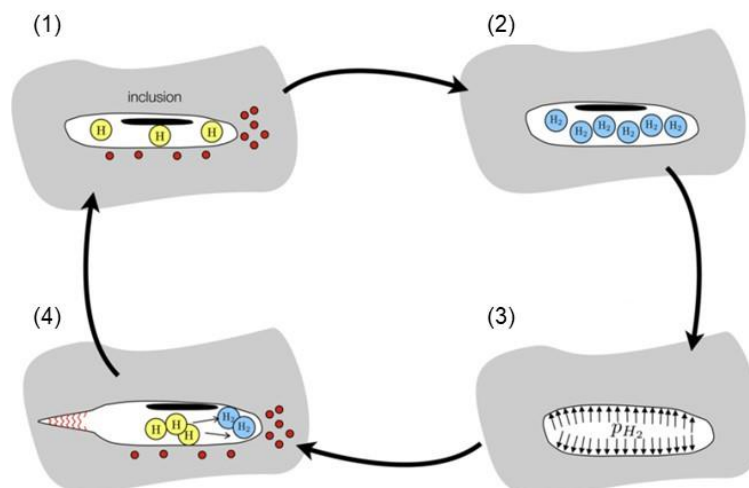
A ocorrência deste mecanismo só é possível para condições de temperatura e deformação em que o hidrogênio tenha tempo de difundir até a região à frente da trinca e que o hidreto formado seja estável e frágil (BIRNBAUM, 1990; BIRNBAUM *et al.*, 1997).

### 2.3.3.2 Teoria da pressão interna

Basicamente, a teoria de fragilização proposta por Zapffe e Sims (1941) possui quatro passos, conforme apresentado na Figura 19. Inicialmente, o hidrogênio difunde através da estrutura cristalina do material e se acumula em porosidades internas e/ou inclusões (passo 1). Nestes locais, o hidrogênio atômico se recombina sob a forma molecular (gás) (passo 2), levando ao aumento da pressão interna e consequente geração de tensão (passo 3). Se um valor crítico de tensão for alcançado, ocorre a

nucleação de uma trinca (passo 4) e sua propagação é possível devido a difusão e a novos ciclos de recombinação e aumento local da pressão.

Figura 19 – Mecanismo de trincamento explicado pela teoria da pressão interna.



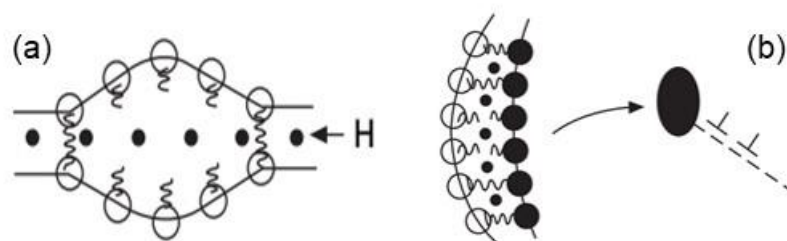
Fonte: Adaptado de TRAIIDIA *et al.* (2012).

### 2.3.3.3 Mecanismo de decoesão induzida pelo hidrogênio (*hydrogen-enhanced decohesion – HEDE*)

A teoria da decoesão foi inicialmente proposta por Pfeil (1926), seguida por estudos de Troiano (1960), sendo finalmente desenvolvida por Oriani (1972). Este mecanismo presume que o hidrogênio absorvido pelo material metálico diminui a força coesiva existente entre os átomos na rede cristalina, nos contornos de grão e em interfaces matriz/precipitado, como apresentado na Figura 20 (HE *et al.*, 2019; ORIANI, 1972; STROE, 2006). Esta teoria considera a existência de uma concentração crítica de átomos de hidrogênio para ocorrência da falha e a ausência de plasticidade associada à fratura (STROE, 2006).

O crescimento da trinca é proporcionado quando, localmente, a tensão elástica normal ao plano da trinca se iguala a força coesiva por unidade de área, esta drasticamente reduzida por elevadas concentrações de hidrogênio, sendo a velocidade de propagação proporcional ao transporte de hidrogênio (ORIANI, 1972).

Figura 20 – Diagrama esquemático do mecanismo de decoesão, envolvendo a separação dos átomos devido ao enfraquecimento das ligações interatômicas: (a) hidrogênio na rede cristalina e (b) hidrogênio na interface matriz/precipitado.



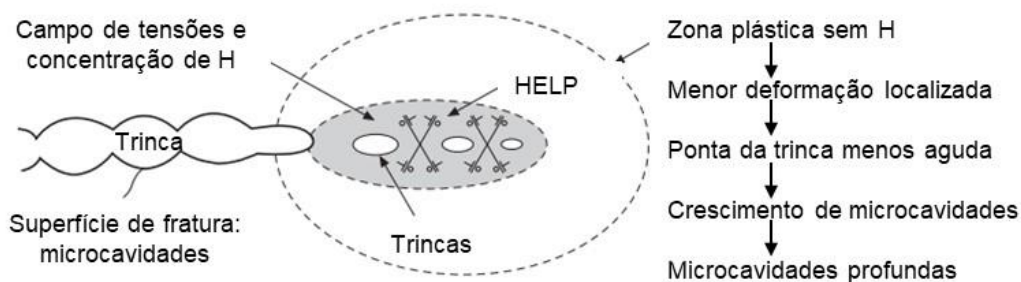
Fonte: Adaptado de RAJA e SHOJI ( 2011).

#### 2.3.3.4 Plasticidade local induzida pelo hidrogênio (*hydrogen-enhanced localised plasticity – HELP*)

Este mecanismo foi proposto por Beachem (1972), a partir da análise de superfícies de fratura assistidas por hidrogênio. O modelo propõe a existência de uma interação do hidrogênio com o campo de tensões ao redor de discordâncias associada ao aumento da plasticidade na ponta da trinca. O hidrogênio absorvido reduz as barreiras ao movimento das discordâncias, facilitando o deslizamento planar e o empilhamento de discordâncias (LUO; HUANG; GAO, 2019; MARTIN *et al.*, 2019).

Em determinadas faixas de temperatura e deformação, o hidrogênio em solução sólida facilita a deformação localizada à superfície de fratura (SIMONI, 2016). O aprisionamento de átomos de hidrogênio próximo à trinca resulta numa queda de resistência localizada, acelerando o crescimento da trinca e reduzindo a tensão necessária para falha (LUO; HUANG; GAO, 2019), conforme indicado na Figura 21. Ainda, é relatado que o crescimento da trinca ocorre após o processo de coalescência de microcavidades. A propagação da trinca pode ocorrer de forma intergranular ou transgranular, conforme a localização de maior quantidade do hidrogênio: ou se no contorno ou no interior dos grãos (RAJA; SHOJI, 2011).

Figura 21 – Diagrama esquemático do mecanismo de plasticidade local, envolvendo o processo de coalescência de microcavidades.



Fonte: Adaptado de RAJA e SHOJI ( 2011).

### 2.3.4 Permeação eletroquímica

O modelo de permeação eletroquímica do hidrogênio foi desenvolvida por Devanathan e Stachurski (1962), sendo atualmente parametrizado pelas normas ASTM G148 (1997) e ISO 17081 (2013). Basicamente, uma fina membrana do material de interesse é disposta entre duas células eletroquímicas independentes. No lado de entrada do hidrogênio – também denominado célula de carregamento – o hidrogênio é introduzido na membrana metálica. O hidrogênio absorvido irá difundir através da membrana e será oxidado no lado de saída ou lado de oxidação. Este método permite determinar com bastante precisão o fluxo de hidrogênio por um determinado tempo.

O carregamento com hidrogênio atômico pode ser realizado a partir da exposição da membrana a um meio aquoso sob controle galvanostático, sob controle potencioestático, em potencial de circuito aberto ou ainda a uma atmosfera gasosa. No lado de oxidação, o potencial do eletrodo é controlado em um valor suficientemente positivo que garantirá que a cinética de oxidação seja limitada pelo fluxo da átomos de hidrogênio (ASTM G148, 1997; ISO 17081, 2013).

Em um metal “perfeito”, o fluxo e a concentração de hidrogênio são descritos pelas Leis de Fick, sendo considerado que o coeficiente de difusão “D” é independente da concentração de hidrogênio. Geralmente, estima-se que a concentração de

hidrogênio é zero ao longo da membrana para  $t = 0$ . Já para  $t > 0$ , a concentração de hidrogênio é considerada constante durante todo o período e zero na superfície de descarga, sendo linear o gradiente de concentração no estado estacionário (SIMONI, 2016).

A presença de armadilhas afeta a difusão de hidrogênio nos metais, sendo necessária a aplicação do conceito do coeficiente de difusão efetivo ou aparente ( $D_{\text{efetivo}}$ ). Os métodos para a obtenção do coeficiente de difusão são resultantes da resolução das equações de Fick, baseados no fluxo de permeação no estado estacionário ou em pontos específicos do transiente de permeação. Normalmente, o método *Time-lag* e o *Breakthrough* são os mais utilizados.

A obtenção do fluxo de hidrogênio, pode ser obtida pela seguinte equação (ASTM G148, 1997; ISO 17081, 2013):

$$J(t) = \frac{i(t)}{F.A} \quad (12)$$

Onde,  $J(t)$  é o fluxo de hidrogênio,  $i(t)$  é a corrente,  $F$  é a constante de Faraday e  $A$  é área da membrana exposta.

Método *Time-lag*: O coeficiente de difusão efetivo, baseado no tempo decorrido para que  $J(t)/J_{\text{ss}} = 0,63$ , é calculado com o emprego da equação abaixo (ASTM G148, 1997; ISO 17081, 2013):

$$D_{\text{efetivo}} = \frac{L^2}{6t_{\text{lag}}} \quad (13)$$

Onde,  $D_{\text{efetivo}}$  é o coeficiente de difusão efetivo ou aparente,  $L$  é a espessura da membrana e  $t_{\text{lag}}$  é o tempo em que  $J(t)/J_{\text{ss}} = 0,63$ . Sendo,  $J_{\text{ss}}$  o fluxo de hidrogênio no estado estacionário e  $J(t)/J_{\text{ss}}$  o fluxo de hidrogênio normalizado.

Método *Breakthrough*: A seguinte equação é utilizada para determinação do coeficiente de difusão (ASTM G148, 1997; ISO 17081, 2013):



$$D_{efetivo} = \frac{L^2}{15,3t_b} \quad (14)$$

Onde,  $D_{efetivo}$  é o coeficiente de difusão efetivo ou aparente,  $L$  é a espessura da membrana e  $t_b$  é o tempo obtido pela extrapolação da porção linear crescente do transiente de permeação.

Basicamente, o *breakthrough time* é o tempo necessário para o primeiro átomo de hidrogênio difundir através da membrana e ser oxidado no lado de descarga. Este tempo é independente da quantidade de fluxo de hidrogênio que está passando pela membrana. Portanto, indica principalmente a resistência da membrana à difusão. Por sua vez, o *time-lag* representa o tempo necessário para a obtenção de um fluxo estacionário através da membrana (BOES; ZÜCHNER, 1976).

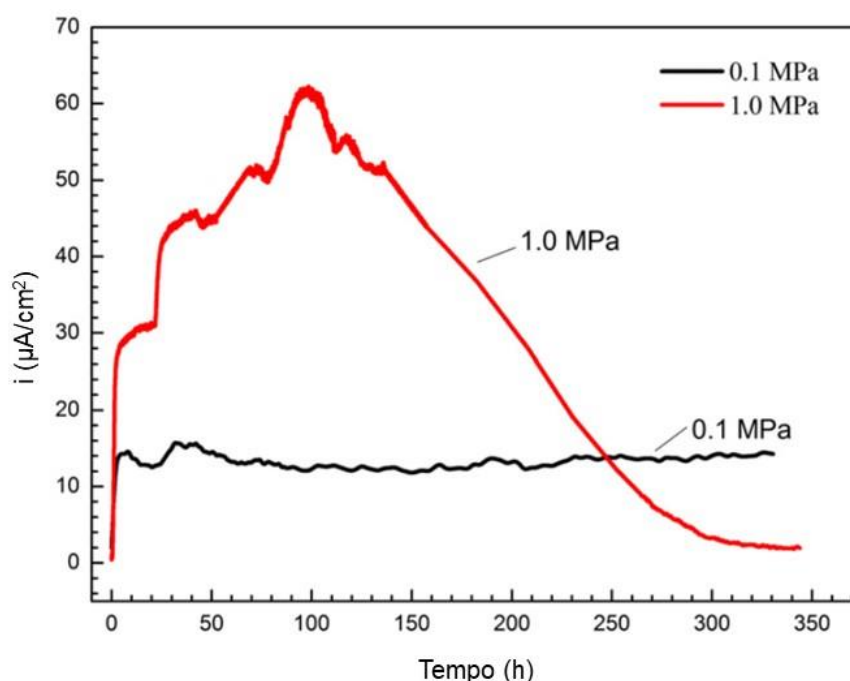
No primeiro transiente de permeação, a taxa de transporte de átomos de hidrogênio através da membrana pode ser afetada pela presença das armadilhas reversíveis e irreversíveis (ASTM G148, 1997; ISO 17081, 2013). Após atingir o estado estacionário, as armadilhas irreversíveis se encontram ocupadas, de forma que se os átomos móveis forem removidos e um segundo ciclo de permeação, é possível avaliar o efeito das armadilhas irreversíveis na difusão durante o primeiro transiente.

Para determinados meios, o lado de carregamento pode ser alterado, por exemplo, pela formação de produtos de corrosão na superfície da membrana. Nessa situação, a corrente de oxidação irá apresentar um decaimento após alcançar a corrente estacionária. De fato, esta situação é reportada para ensaios de permeação em aço carbono exposto ao  $H_2S$  (KIM *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2013, 2014).

Zhou *et al.* (2013) avaliaram o efeito da pressão parcial de  $H_2S$  na permeação do hidrogênio em uma aço API X52. O teste foi realizado em uma solução de 5% de NaCl a 25 °C para pressões parciais de 0,1 e 1,0 MPa de  $H_2S$  (ver Figura 22). Para

1,0 MPa, foi observado um pico de densidade de corrente de aproximadamente  $62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , assim como a ausência de patamar estacionário. A não existência de um patamar estacionário foi atribuída a formação de um filme protetor no lado de carga composto por troilita, mackinawita e sulfeto de ferro metaestável. Com relação a menor pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$ , o filme de sulfeto apresentou uma espessura bem inferior e também uma menor adesão, inclusive houve a formação de um patamar estacionário na corrente de oxidação.

Figura 22 – Transiente da permeação de hidrogênio para o aço API X52 em meio contendo  $\text{H}_2\text{S}$ .



Fonte: Adaptado de (ZHOU *et al.*, 2013).

## 2.4 Aspersão térmica

### 2.4.1 Introdução

O processo de aspersão de um metal fundido sobre o aço foi patenteado pelo pesquisador suíço Max Ulrich Schoop, em 1909, mas este método não se tornou comercial antes da década de 1920 (MEYER, 1996). No Reino Unido, antes da Segunda Grande Guerra, diversos componentes para pontes já eram protegidos por revestimentos aspergidos. Devido à redução significativa na manutenção, a

combinação de um revestimento de zinco, depositado via aspersão por chama, com um revestimento inorgânico, foi largamente empregada na fabricação e reparo de pontes, incluindo: *Auckland Bridge* (1958), *Forth Road Bridge* (1964) e a ponte suspensa *Pierre-Laport* (1978) (SNOOK, 1983).

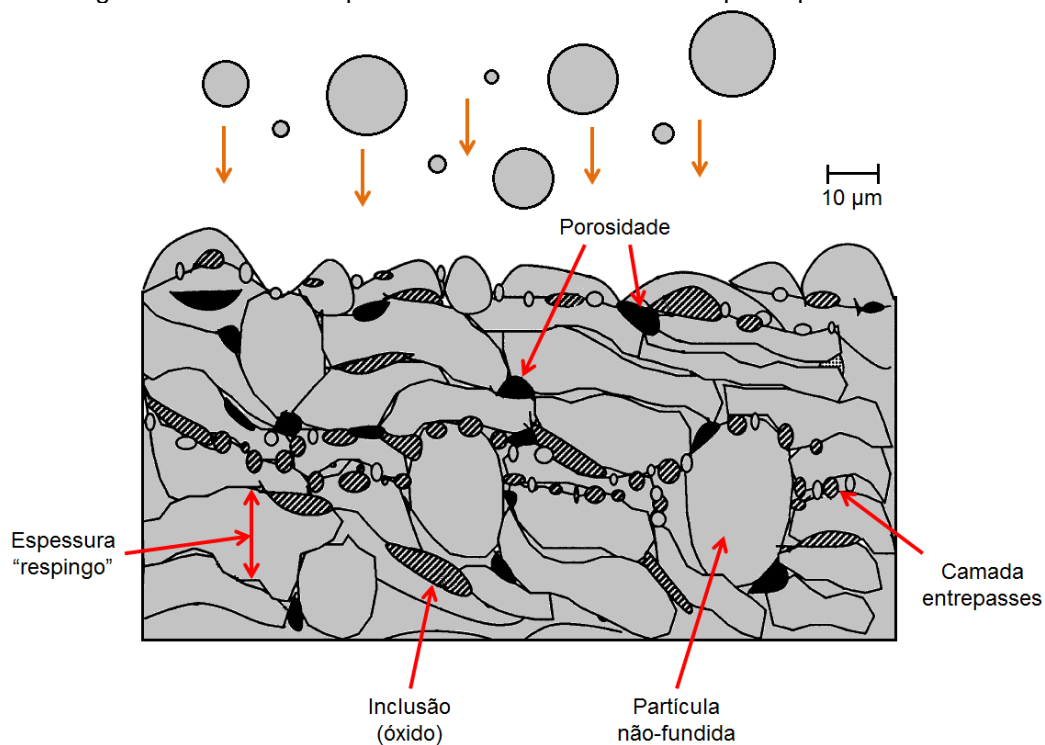
Na década de 1970, o uso do processo por chama como *primer* para a pintura caiu em desuso devido ao desenvolvimento de revestimentos inorgânicos de silicatos de zinco. O processo de aspersão por arco elétrico surgiu em meados da década de 1960, sendo capaz de produzir revestimentos com capacidade superior de adesão em relação à aplicação por chama. Com o surgimento de sistemas de alta deposição e baixa energia, no início dos anos 1990, foi possível o desenvolvimento de equipamentos compactos e portáteis, viabilizando a aplicação do processo de aspersão a arco em campo (MANDENO, 2012).

A aspersão térmica, também conhecida como metalização, é composta por um grupo de processos capaz de produzir revestimentos metálicos ou não metálicos, em um substrato previamente preparado. A fonte de calor necessária para a execução do processo pode ser gerada por chama, por arco elétrico ou por plasma. O material do revestimento pode estar inicialmente na forma de pó ou fio, sendo fundido ou parcialmente fundido pela fonte de energia. As partículas são propelidas contra o substrato a ser revestido através de um fluxo gasoso ou por um jato de atomização. Com o impacto, há uma interação entre partículas e substrato, sendo que, com a continuidade do processo, as próximas partículas ao atingirem o substrato são responsáveis pelo aumento de espessura da camada depositada (DAVIS, 2004).

O revestimento obtido em processos de aspersão térmica apresenta uma estrutura característica, sempre com um certo nível de porosidade, oxidação e

estrutura com aspecto lamelar (DESHPANDE *et al.*, 2004), conforme mostra a Figura 23.

Figura 23 – Estrutura típica de um revestimento obtido por aspersão térmica.



Fonte: Adaptado de DAVIS (2004).

Segundo Davis (2004), as principais vantagens do processo são:

- Possibilidade de emprego de diversos materiais como revestimento, virtualmente qualquer material que não se degrade durante a fusão;
- Obtenção de revestimentos com baixo aporte térmico;
- Baixo custo de operação, já que o processo aceita altas taxas de deposição;
- Facilidade de remoção e reaplicação de revestimentos em regiões que sofreram algum dano na camada;
- Ampla faixa de espessura de camada, desde revestimentos com 50 µm até 6,5 mm.

Obviamente, o processo também apresenta algumas desvantagens. Comparado com outros métodos de deposição, a aspersão térmica produz

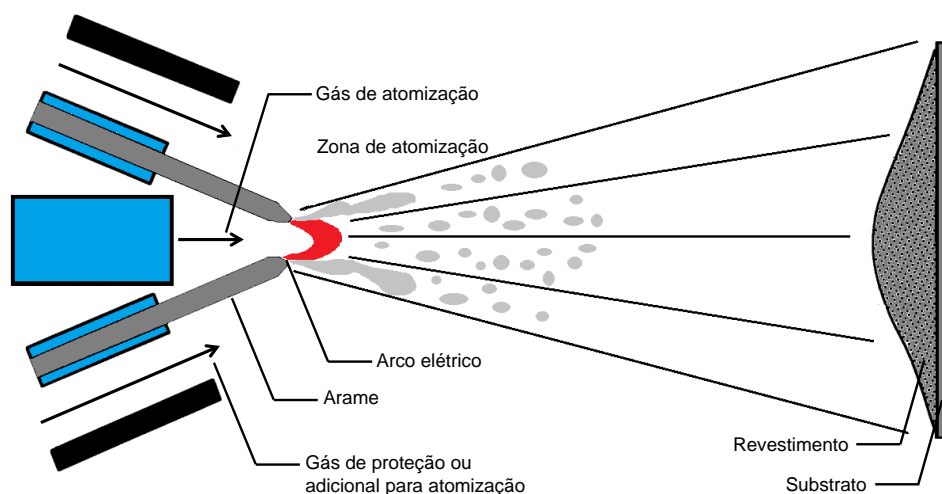
revestimentos com menor adesão. Devido às características do processo, o revestimento irá apresentar um certo nível de porosidade e oxidação, além de uma característica anisotrópica por apresentar camadas lamelares, possuindo maior resistência na direção longitudinal (DAVIS, 2004).

#### 2.4.2 Aspersão térmica por arco elétrico

Na aspersão térmica por arco elétrico, uma diferença de potencial é estabelecida entre dois arames consumíveis que são constantemente alimentados. Quando os arames atingem uma separação crítica, forma-se um arco elétrico que irá fundir o material, que será atomizado e propelido por um fluxo de ar (NEWBERY, A.P.; CANTOR, B.; JORDAN, R.M.; SINGER, 1996). Caso os arames sejam de diferentes ligas metálicas, o revestimento depositado apresentará uma composição química intermediária (PAWLOWSKI, 2008). A Figura 24 apresenta um esquema ilustrando o processo de aspersão térmica por arco elétrico.

Como a fusão do consumível é realizada pelo arco elétrico, a eficiência térmica do processo é alta, quando comparada aos demais processos. Os consumíveis são limitados aos materiais condutores de eletricidade, apesar de ser crescente o uso de tubos preenchidos com materiais cerâmicos e amorfos (DAVIS, 2004).

Figura 24 – Representação esquemática do processo de aspersão térmica por arco elétrico.



Fonte: Adaptado de DAVIS (2004).

Notavelmente, o processo por arco elétrico produz o menor impacto térmico ao substrato. Esta característica torna o processo vantajoso em operações onde o aquecimento do substrato é crítico, como no revestimento de polímeros, fibra de vidro, madeira e produtos de papel (DAVIS, 2004).

Em geral, os revestimentos obtidos a partir deste processo apresentam resistência ao arrancamento entre 10 e 40 MPa, teores de oxidação na ordem de 15% e a porosidade geralmente inferior a 10% (ABEDINI *et al.*, 2006; DAVIS, 2004; MALEK *et al.*, 2013).

Para minimizar o nível de oxidação, o tempo que as partículas levam para atingirem o substrato deve ser minimizado, reduzindo-se a distância pistola-substrato ou aumentando-se o fluxo do gás de atomização (DAVIS, 2004). No caso do alumínio, a oxidação resultará na formação do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que apresenta natureza cerâmica e, portanto, aumentará a dureza do revestimento (MALEK *et al.*, 2013).

O contato incompleto entre sucessivas partículas propelidas ao substrato e a presença de partículas não-fundidas resulta na formação de espaços vazios. A rápida solidificação e a alta velocidade de impacto das partículas fundidas dão origem aos poros interlamelares, enquanto as trincas estão associadas à contração volumétrica (HERMAN, 1988).

A microestrutura do revestimento formado pelo acúmulo de partículas que chegam ao substrato, basicamente, dependem de (FAUCHAIS; VARDELLE, 2012):

- Parâmetros das partículas de impacto: temperatura, estado de fusão, velocidade e tamanho;
- Condições do substrato: forma, rugosidade, condição química superficial;

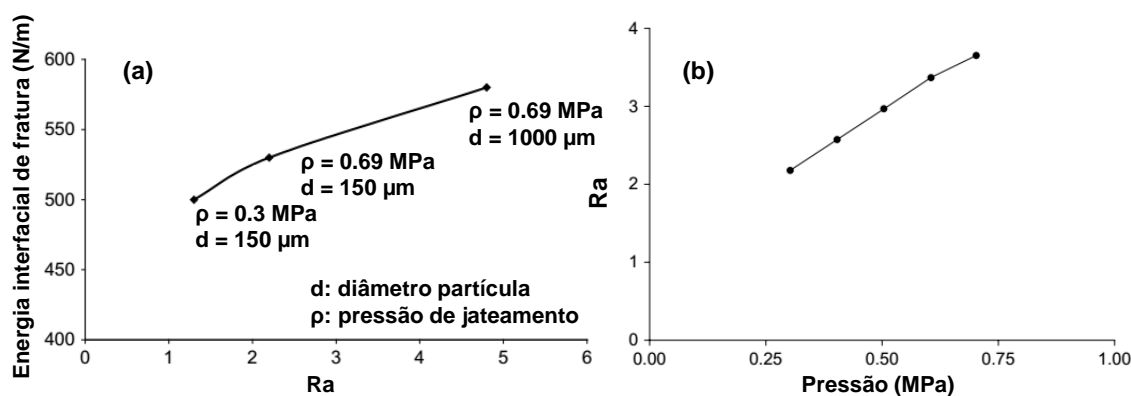
- Controle de temperatura do substrato e do revestimento;
- Padrão de pulverização.

### 2.4.3 Preparação da superfície

A etapa prévia de preparação da superfície do substrato é fundamental para a obtenção de um revestimento adequado. Normalmente, as etapas de desengraxe e ativação da superfície fazem parte do pré-tratamento. O desengraxe pode ser realizado a partir do uso de solventes orgânicos, como álcool metílico ou acetona, água quente sob alta pressão ou vapor d'água e limpeza ultrassônica; (DAVIS, 2004; PAWLOWSKI, 2008).

A ativação da superfície pode ser realizada por jateamento abrasivo, jato d'água ou ataque químico, destacando-se o jateamento. A rugosidade do substrato está diretamente relacionada ao grau de jateamento e afeta fortemente a adesão do revestimento ao substrato. A Figura 25 mostra que a adesão ao substrato aumenta para maiores valores de rugosidade. Também, percebe-se que para uma mesma partícula, uma maior pressão de jateamento aumenta a adesão ao substrato. Já para uma mesma pressão, partículas maiores aumentam a adesão.

Figura 25 – Influência dos parâmetros de pré-tratamento: (a) adesão do revestimento em função da rugosidade e (b) rugosidade em função da pressão de jateamento.



Fonte: Adaptado de PAWLOWSKI (2008).

Outros fatores como o tempo e a distância de jateamento não possuem impacto significativo no processo. Entretanto, o intervalo entre o jateamento e a aplicação do

revestimento deve ser o menor possível, não excedendo poucas horas. Intervalos expressivos permitem que a superfície sofra oxidação, o que pode afetar a adesão do revestimento. Um problema frequente relacionado a etapa de jateamento é a contaminação da superfície. Partículas utilizadas no jateamento podem ficar aderidas no substrato e, posteriormente, aprisionados pela deposição do revestimento (PAWLOWSKI, 2008).

O pré-aquecimento do substrato elimina contaminantes voláteis, aumenta o contato entre as partículas propelidas e o substrato, reduz a taxa de resfriamento e o tempo de solidificação, permitindo que as gotas fluam entre as cavidades antes do resfriamento total, aumentando a adesão mecânica (ABEDINI *et al.*, 2006). Este procedimento também ajuda a reduzir o nível de tensão residual gerada durante o resfriamento do revestimento após a aspersão térmica (DAVIS, 2004).

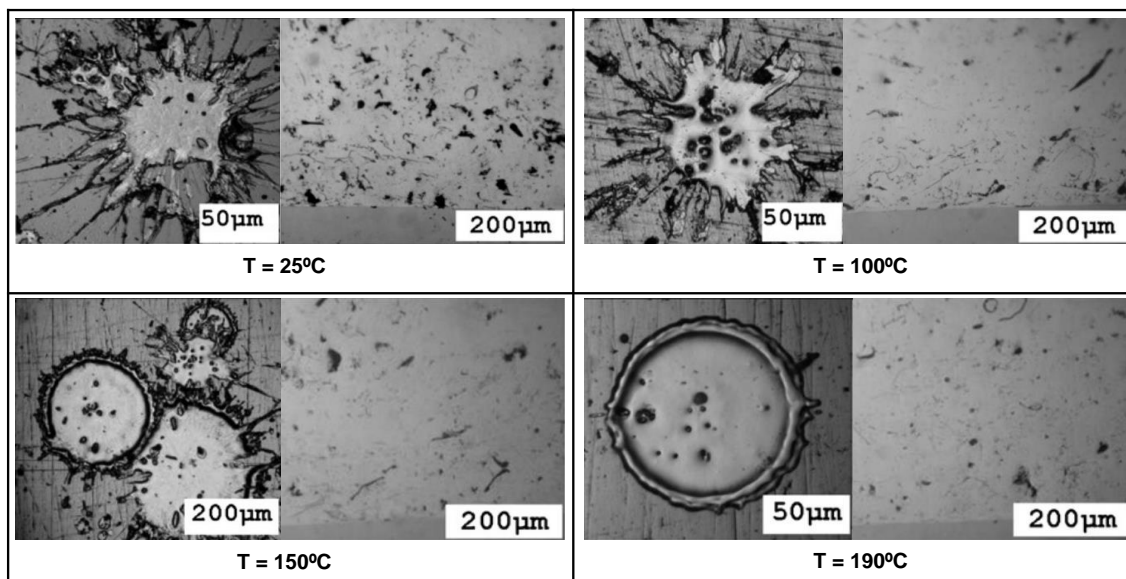
O efeito mais visível do pré-aquecimento do substrato é a alteração do formato achatado que as partículas adquirem após colisão e solidificação. Uma partícula termo-aspergida colidindo com uma superfície não pré-aquecida ficará com aspecto de respingo, formando fragmentos com bordas irregulares. Com o aumento da temperatura do substrato as partículas tendem a formar discos circulares sem evidência de respingo (ABEDINI *et al.*, 2006).

Na Figura 26, é possível avaliar a evolução do formato das partículas de alumínio aspergidas sobre uma superfície polida de aço inoxidável 304L e também o impacto na microestrutura do revestimento em secção transversal, em função da temperatura de pré-aquecimento. Para temperaturas do substrato de 25 °C e 100 °C, o impacto gera um aspecto irregular com a formação de respingos, o que acaba gerando um maior nível de porosidade no revestimento, além de frequentemente apresentar trincas na interface revestimento-substrato. Já para pré-aquecimentos de



150 °C e 190 °C, as partículas mantêm um formato mais regular ao colidirem com o substrato, reduzindo significativamente a porosidade da camada depositada (ABEDINI *et al.*, 2006).

Figura 26 – Morfologia da partícula ao atingir o substrato e microestrutura do revestimento de alumínio, depositado por arco elétrico em aço inoxidável 304L polido, em função da temperatura de pré-aquecimento do substrato



Fonte: Adaptado de ABEDINI *et al.* (2006).

#### 2.4.4 Mecanismo de adesão

As microgotas fundidas ou semi-fundidas colidem com o substrato e rapidamente solidificam, formando uma fina camada de partículas achatadas. O depósito é construído pela sucessiva interligação de novas camadas achatadas (HERMAN; SAMPATH; MCCUNE, 2000). O desempenho mecânico de um revestimento termo-aspergido depende principalmente da aderência ao substrato e da coesão entre as diversas camadas achatadas depositadas. Portanto, a aderência é dependente da combinação de três mecanismos fundamentais: forças mecânicas, forças químicas e forças físicas (PAREDES; AMICO; D'OLIVEIRA, 2006).

A força mecânica é resultado do ancoramento mecânico, que ocorre entre as partículas achatadas e às irregularidades da superfície. Devido à diferença química existente entre o revestimento e o substrato, a velocidade da partícula e o calor

transferido para o substrato pode gerar uma microsoldagem, com fusão localizada, permitir a difusão atômica com formação de solução-sólida ou compostos intermetálicos, caracterizando as forças químicas de adesão. Por fim, a força física é resultante da formação de ligações tipo Van-der-Waals, sendo que a importância deste último mecanismo é secundária (PAREDES; AMICO; D'OLIVEIRA, 2006).

#### **2.4.5 Por que o alumínio?**

Em junho de 1984, a plataforma Hutton, do tipo semissubmersível, foi instalada no Mar do Norte em uma lâmina d'água de 146 m. Em diversos componentes da plataforma, foi aplicado um revestimento de alumínio com pureza de 99,5%, via o processo de aspersão por chama. Após quatro e cinco anos de operação, respectivamente, um tendão de fixação e um duto de produção foram removidos para inspeção. Apesar da detecção de bolhas no revestimento, o revestimento estava em excelentes condições, sem perda de espessura ou dano por corrosão. Após 8 anos de operação, um duto de produção foi completamente inspecionado, devido ao encerramento da produção no poço. A espessura do revestimento foi medida em diversos pontos do duto, não sendo encontrada variação significativa na espessura, sugerindo que não houve degradação da tubulação. De fato, após a remoção do revestimento, o substrato de aço estava intacto, indicando que o substrato metálico não foi exposto ao ambiente marítimo (FISCHER *et al.*, 1995).

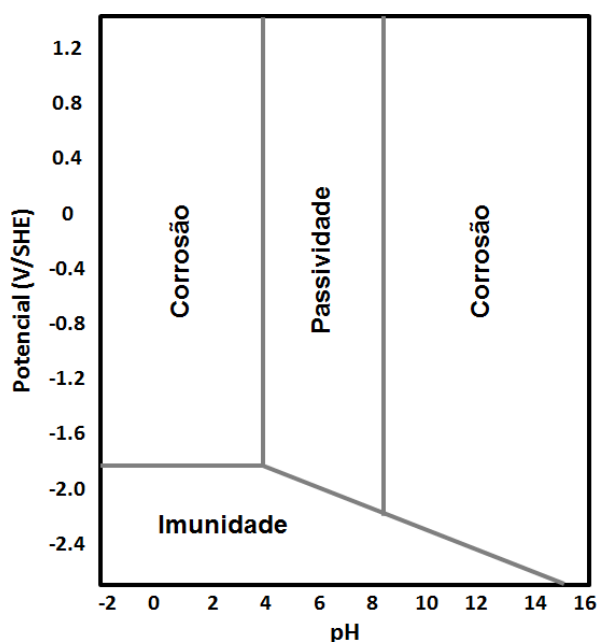
O alumínio é frequentemente utilizado em sistemas de proteção catódica por anodo de sacrifício. Devido a sua alta eletronegatividade, o alumínio é muito empregado para proteger vasos de pressão, dutos, estruturas *offshore* e navios. A maioria dos ânodos de sacrifício são produzidos a partir de ligas fundidas Al-Zn-Sn, Al-Zn-In ou Al-Zn-Hg, contendo de 94 a 95% de Al e 3,5 a 5% de Zn (DAVIS, 1999).

Quando o alumínio é exposto à atmosfera, imediatamente uma fina e invisível película de óxido se forma na superfície, protegendo o metal base. Essa característica autoprotetora torna o alumínio um resistente material em diversos ambientes corrosivos. Mantendo-se íntegra a camada protetora, o metal base permanecerá totalmente intacto. O alumínio apresenta bom desempenho às intempéries e ao ambiente industrial, além de ser resistente a diversos meios ácidos (DAVIS, 1999).

Notoriamente, o alumínio apresenta boa resistência à água na temperatura de 25 °C para uma faixa de pH entre 4 e 8,5, região de passividade pela formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , como pode ser visto no diagrama de Pourbaix (Figura 27). A alta resistência do alumínio em uma faixa de pH de 4 a 8,5 sugere que o alumínio pode ser utilizado como revestimento protetor em aços ao carbono, expostos a ambientes agressivos, presentes na indústria de óleo e gás. A aplicação via aspersão térmica de um revestimento metálico – como o alumínio – também é interessante quando comparado aos revestimentos orgânicos. Este revestimento irá resistir a temperaturas de trabalho elevadas (180 a 200 °C), não necessita tempo de cura após a aplicação, além de apresentar maior resistência a impactos mecânicos (PIZA, 2004).

Com relação à exposição do alumínio em ambientes contendo  $\text{H}_2\text{S}$ , a literatura é bastante escassa. Entretanto, os poucos trabalhos publicados são animadores, indicando uma redução na taxa de corrosão e aumento da resistência à fragilização pelo hidrogênio (BJØRGUM; SIGURDSSON; NISANCIOGLU, 1995; FALLAHMOHAMMADI *et al.*, 2018; JOIA; BERERRA; KANE, 1999; MICHLER; NAUMANN, 2009; OSHE; SAAKIYAN; EFREMOV, 2001; PAES *et al.*, 2004; ŠEKULARAC; MILOŠEV, 2018; SINYAVSKII; KALININ, 2005).

Figura 27 – Diagrama de Pourbaix para o alumínio.



Fonte: Adaptado de POURBAIX (1966).

Um estudo recente avaliou um revestimento cladeado de alumínio para proteger fios de aço perlítico da armadura de tração de *risers* flexíveis, frente ao fenômeno de TIH e TIS (FALLAHMOHAMMADI *et al.*, 2018). O revestimento apresentou excelente desempenho já que as amostras não apresentaram rupturas ou trincas em ensaios de carga constante e flexão a quatro pontos. As amostras foram expostas em ensaios de curta (720 h) e longa duração (3000 h) para concentrações levadas de H<sub>2</sub>S (10% e 100%). Os autores atribuíram os resultados ao fato de o alumínio não reagir com o H<sub>2</sub>S, bem como devido a baixa permeabilidade do hidrogênio ao alumínio e do efeito de proteção catódica, gerada pelo consumo do alumínio.

Coser (2016) avaliou o efeito de um revestimento de alumínio aplicado em arames da armadura de tração com  $\sigma_{LRT}$  de 1488 MPa. Testes de corrosão-fadiga e de carga constante e flexão a quatro pontos foram realizados em um ambiente salino. Uma mistura gasosa contendo 0,1% de H<sub>2</sub>S com balanço em CO<sub>2</sub> foi empregada durante a saturação do eletrólito, sendo o pH inicialmente ajustado para 4,5. Nos

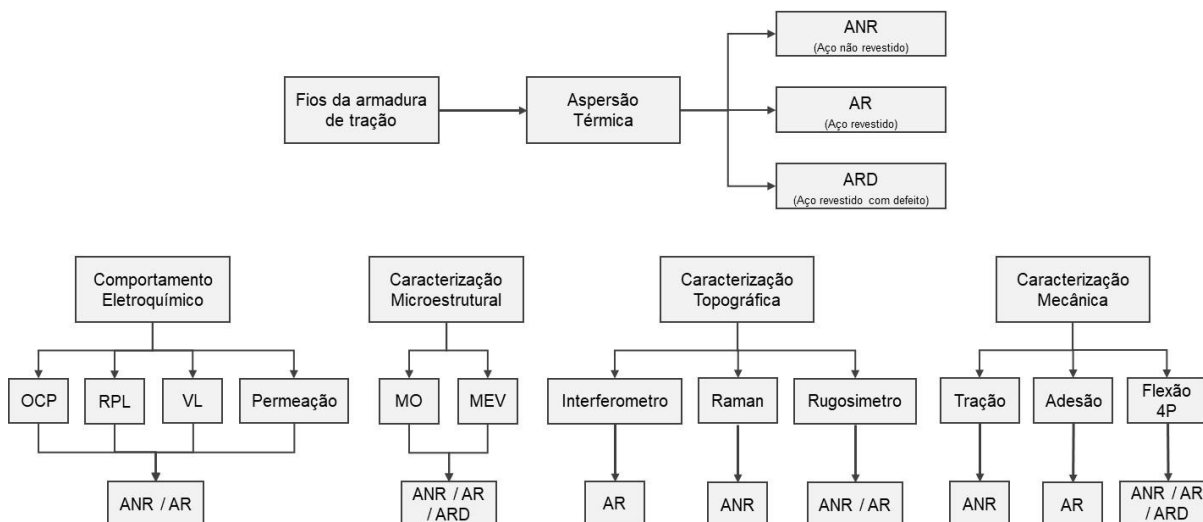
ensaios de corrosão-fadiga, a presença do revestimento modificou positivamente a inclinação da curva média, além de deslocá-la para a direita, ou seja, para um número maior de ciclos. Nos ensaios de carga constante, trincas do tipo TIH foi observada em uma amostra não revestida, o que não foi detectado para as amostras revestidas. O autor não observou trincas do tipo TIS para as amostras não revestidas, indicando uma baixa severidade do ambiente testado, já que o arame utilizado apresenta alta susceptibilidade a um ambiente *sour*.

Os revestimentos obtidos por aspensão térmica apresentam diversas características, muitas vezes vistas como desvantagens do processo, como é o caso da porosidade e da rugosidade superficial. Entretanto, estas características podem atuar benéficamente frente à difusão do hidrogênio. Segundo relatos (GAO *et al.*, 2016; SOLMAZ; DÖNER; KARDAŞ, 2008; VARGAS; LATORRE; URIBE, 2003; ZHANG *et al.*, 2019), a porosidade reduz a permeação do hidrogênio no substrato, já que os espaços vazios atuam como locais preferenciais para recombinação do hidrogênio e também como barreira em si à difusão. Conforme reportado por Vargas, Latorre e Uribe (2003), comparando revestimentos com distintos níveis de porosidade, o coeficiente de difusão efetivo ( $D_{\text{efetivo}}$ ) foi dez vezes menor para o revestimento com um nível de porosidade duas vezes maior. Com relação à rugosidade superficial, Escobar *et al.* (2014) reportaram que uma superfície polida apresentou maior permeação de hidrogênio que uma apenas lixada. Já Warriier *et al.* (2009) indicaram que a reação de evolução de hidrogênio é facilitada em superfícies rugosas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado conforme o fluxograma apresentado na Figura 28. Inicialmente, as condições de amostras estudadas foram definidas, sendo: aço não revestido (ANR), aço revestido (AR) e aço revestido com defeito (ARD).

Figura 28 – Fluxograma da metodologia utilizada no presente trabalho.

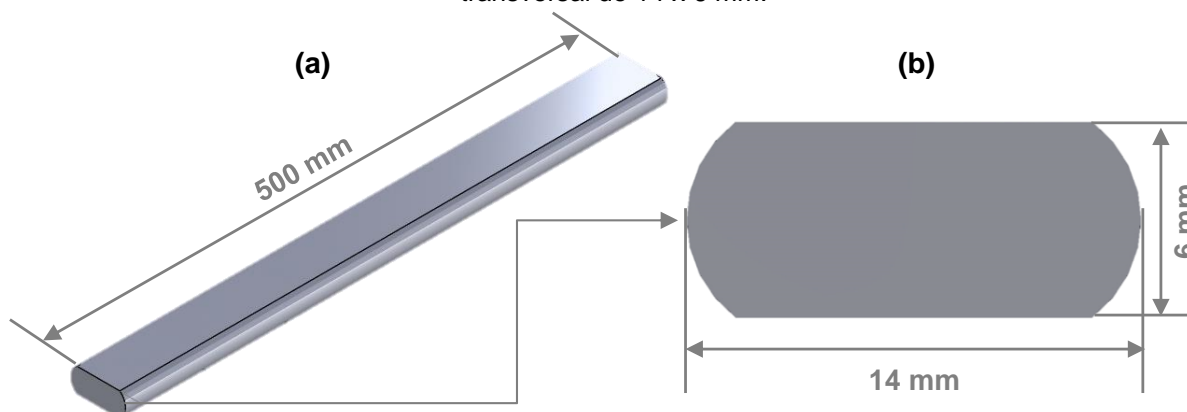


Fonte: O AUTOR (2020).

#### 3.1 Fio da armadura de tração

Para a execução do trabalho, foram utilizados fios da armadura de tração de dutos flexíveis, recebidos em barras com comprimento de 500 mm (ver Figura 29a). Os fios não passaram pela etapa de conformação para seu assentamento e formação da armadura de tração, de forma que não apresentavam o formato helicoidal característico. O fio apresenta uma geometria quase retangular, com as bordas arredondadas, sendo a seção transversal de 14 x 6 mm, como mostra a Figura 29b.

Figura 29 – Fios da armadura de tração utilizados no trabalho: (a) barras com 500 mm e (b) seção transversal de 14 x 6 mm.



Fonte: O AUTOR (2020).

Um Espectrômetro de Emissão Óptica (EEO) da marca *Spectro*, modelo *Spectrolab*, foi empregado para a realização da análise da composição química, conforme a Tabela 2. O resultado apresentado representa a média de três medidas realizadas na mesma amostra. O fio da armadura de tração utilizado é similar ao aço SAE 1060.

Tabela 2 – Composição química do arame de aço (% em massa).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Nb	Fe
0,643	0,244	0,780	0,014	0,014	0,017	0,023	0,009	0,02	Bal.

Fonte: O AUTOR (2020).

### 3.2 Aspersão térmica

Para aspersão térmica foram destinadas trinta barras dos fios da armadura de tração. Posteriormente, foram selecionadas amostras revestidas de distintas barras para realização dos ensaios e caracterizações previstas. Basicamente, a seleção foi realizada para contemplar amostras que apresentassem a variabilidade do processo de deposição.

Previamente ao processo de aspersão térmica, os corpos de prova foram limpos com Acetona P.A. para remoção de umidade e oleosidade. Após a limpeza, as amostras foram submetidas ao processo de jateamento com óxido de alumínio (*Elfusa*), para adequar a rugosidade superficial e garantir maior adesão do

revestimento. O processo foi realizado em cabine fechada *Febratec Tecjato*. Posteriormente, as amostras foram revestidas a partir de arames de alumínio, liga 1100 da marca *Eutectic*.

Os fios da armadura de tração foram revestidos com alumínio, pelo processo de aspersão térmica por arco elétrico. O equipamento da marca *Praxair Tafa* modelo 8830, que foi utilizado para obtenção do revestimento, é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Equipamento de aspersão térmica por arco elétrico utilizado: (a) fonte de energia e console de controle; (b) pistola de aspersão.



Fonte: O AUTOR (2020).

Antes da aspersão de alumínio, as barras foram submetidas a um jato de ar comprimido, para garantir a remoção de qualquer impureza do processo de jateamento. Nas etapas de jateamento e aspersão, foi utilizado ar comprimido, livre de umidade e óleo, como fonte de propulsão. Os parâmetros do processo são apresentados na Tabela 3.



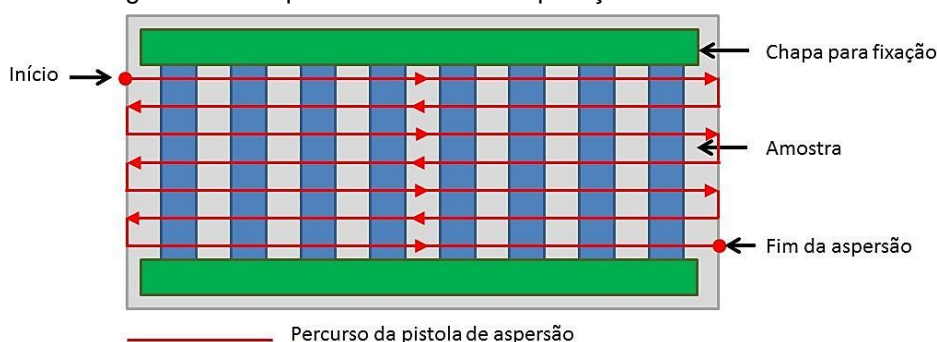
Tabela 3 – Parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica.

Parâmetro	
Pressão de jateamento (bar)	6 – 8
Distância de jateamento (mm)	100 – 200
Grau de pureza do abrasivo (%)	≥ 99
Granulometria do abrasivo (µm)	700 – 1000
Diâmetro do arame (mm)	1,6
Tensão arco elétrico (V)	28 – 32
Corrente (A)	190 – 220
Pressão do ar de atomização (bar)	4 – 5
Pressão alimentação arame (bar)	3 – 4
Distância de aspersão (mm)	100 – 150

Fonte: O AUTOR (2020).

O processo de aspersão por arco elétrico é caracterizado pelo aspecto manual durante a aplicação, o que, inevitavelmente, leva a uma grande variação na camada depositada (DAVIS, 2004). Para garantir a espessura do revestimento desejada de 200 a 500 µm, utilizou-se um medidor de espessura, marca *Positector Advanced* modelo 6000. A temperatura foi verificada com um termômetro infravermelho de mira *laser*, da marca *AKSO* modelo *AK32*. Devido a alta pressão de ar empregada durante a aspersão, as amostras precisaram ser fixadas à mesa de trabalho, para que não se movimentassem durante a aplicação do revestimento. O percurso percorrido pela pistola de aplicação do revestimento é apresentado de forma ilustrativa na Figura 31.

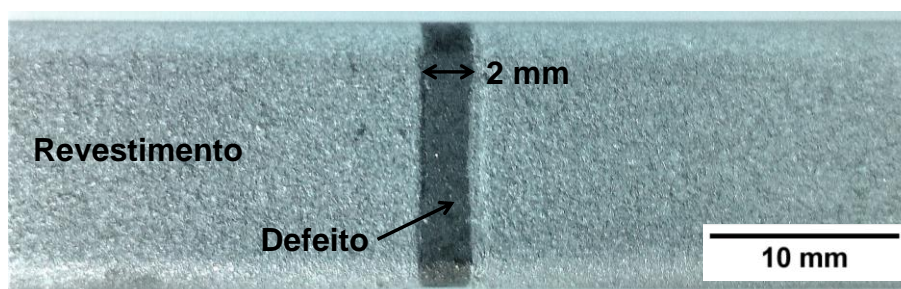
Figura 31 – Esquema ilustrativo da aplicação do revestimento.



Fonte: O AUTOR (2020).

Defeitos ou falhas são esperados na aplicação de revestimento. Para avaliar o efeito de um defeito no revestimento, foi utilizada uma máscara, para manter a região central dos corpos de prova sem revestimento. O defeito produzido apresenta aproximadamente 2 mm de largura, conforme apresentado na Figura 32. Essa região do defeito foi posteriormente submetida ao máximo carregamento durante o ensaio de carga constante, que será explicado no tópico 3.11.

Figura 32 – Defeito intencionalmente inserido na região central das amostras.



Fonte: O AUTOR (2020).

### 3.3 Preparação dos corpos-de-prova para análise metalográfica

Para evitar alterações microestruturais provocadas pelo aquecimento gerado durante o corte, utilizou-se um equipamento CNC, corte a jato de água mono apoiada, marca *Golden Arrow, Jetstream II*, para amostras maiores e uma cortadeira de precisão com disco diamantado e fluido de refrigeração, marca *Pantec*, modelo *GTQ-5000*, para amostras menores ou revestidas com alumínio.

Após o corte, as amostras foram embutidas e lixadas manualmente com lixas de Carbetto de Silício (SiC), seguindo a ordem de granulometria #120, #220, #320, #400, #600 e #1200. Posteriormente, realizou-se o polimento com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , em pano de polimento apropriado.

### **3.4 Microscopia óptica (MO)**

Para a realização da microscopia óptica (MO), foi utilizado um microscópio *Olympus BX-51*, equipado com contraste de interferência diferencial e filtros de polarização, acoplado a uma câmera digital.

Para revelar a microestrutura dos arames de aço, as amostras foram imersas durante 5 s em reagente Nital 2% (2 ml HNO<sub>3</sub> e 98 ml de álcool etílico), sendo em seguida exaguadas com água destilada, álcool e secas com ar quente.

### **3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

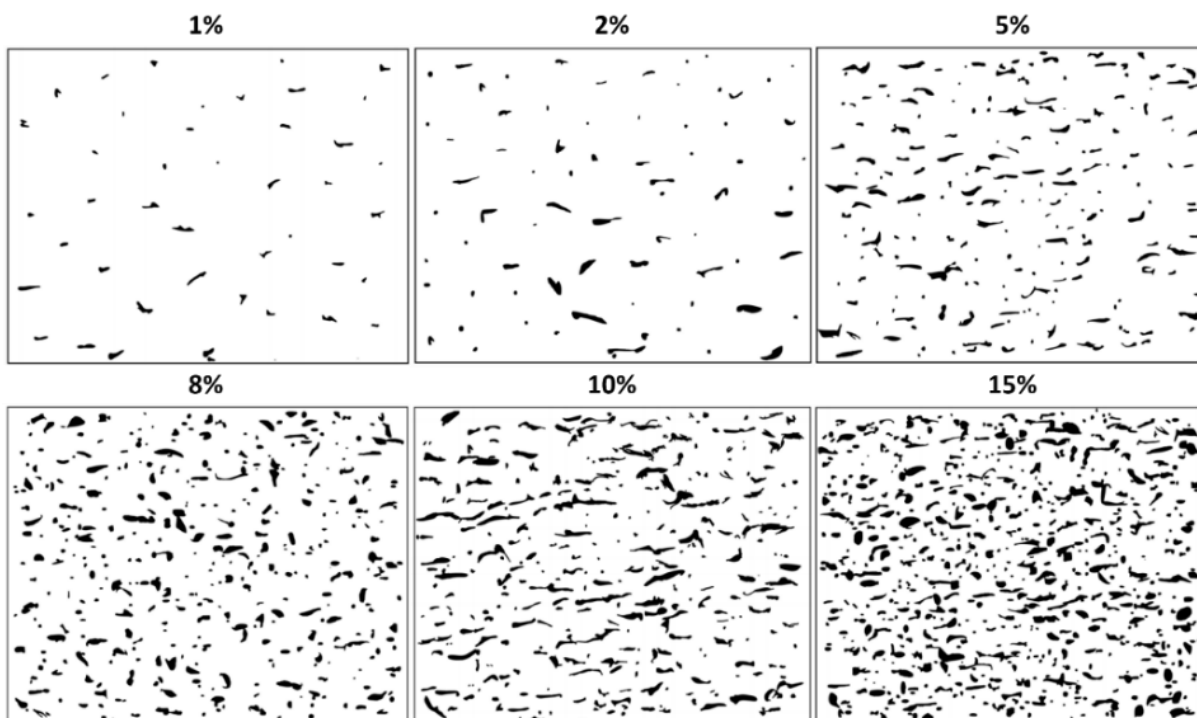
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em microscópio *Zeiss EVO MA 10*, equipado com espectroscopia de raios X, por dispersão de energia (EDS) *Brucker Nano GmbH XFlash Detector 610Mi*. A tensão de trabalho utilizada foi de 20 keV, a altura de trabalho variou de 10 a 20 mm. As imagens foram obtidas com a utilização de elétrons secundários (SE) e elétrons retro-espalhados (BSE).

### **3.6 Espessura e porosidade**

A espessura do revestimento foi medida nas direções longitudinal e transversal, mediante análise de imagens utilizando os software *ImageJ*. Inicialmente, o revestimento foi registrado em ambas as direções, via MO, com aumento de 100x. Posteriormente, foram aplicadas ferramentas de tratamento de imagens para isolar a região de interesse, sendo realizada a medição em cinquenta e um pontos. Esse procedimento foi realizado para três amostras.

Para determinação da porosidade, utilizou-se um procedimento similar de análise de imagens, porém com magnificação de 200x. Posteriormente, a porosidade foi estimada pelo método de comparação, conforme apresentado na Figura 33 e recomendado da norma ASTM E2109 (2014).

Figura 33 – Método comparativo para determinar o nível de porosidade, de acordo com a norma ASTM E2109 (2014)



Fonte: Adaptado de ASTM E-2109 (2014)

### 3.7 Caracterização topográfica

A rugosidade dos fios da armadura de tração foi avaliada no estado como recebido, jateados e revestidos com alumínio, utilizando-se um rugosímetro portátil *Mitutoyo*, modelo *Surftest SJ 500*. Os revestimentos obtidos por asperção térmica apresentam uma topografia bastante irregular. Visando caracterizar a superfície do revestimento, foi utilizado um interferômetro ótico *Bruker* modelo *ContourGT*, equipado com lentes de aumento de 2,5x, 5,0x, 20x e 50x.

Além disso, o produto de corrosão foi caracterizado a partir de Espectroscopia Raman, utilizando equipamento da marca *Renishaw*, modelo *inVia*. Um laser de 532 nm foi empregado como fonte de excitação.

### 3.8 Ensaio de tração

Ensaio de tração de arames não revestidos foram realizados em uma máquina eletromecânica, marca *Instron* modelo *5585H*, com capacidade máxima de 250 kN. A

taxa de deslocamento utilizada foi de  $0,375 \text{ mm.min}^{-1}$  e a base de medida ( $L_0$ ), utilizada para determinar o alongamento, foi de 25 mm.

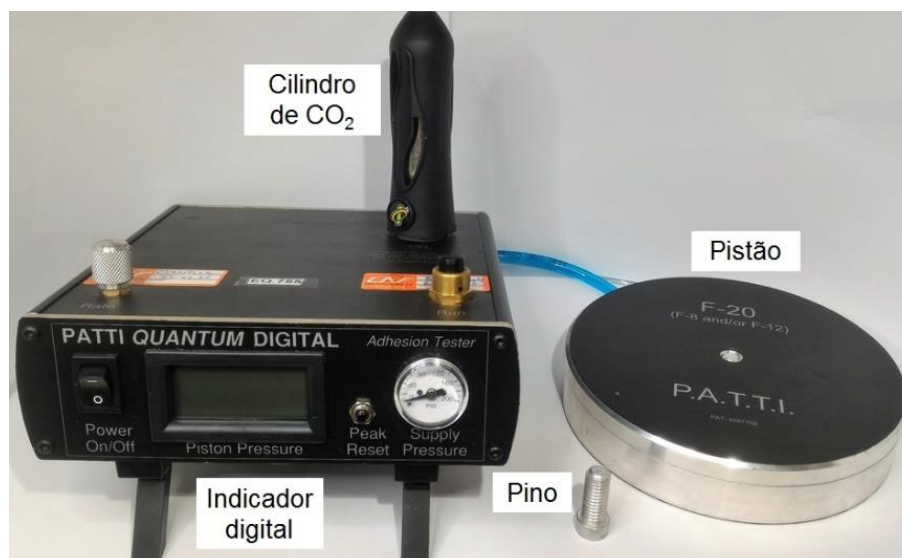
A usinagem dos corpos de prova seguiu as dimensões da amostra tipo *subsize*, indicada na norma ASTM E8/E8M (2010). A tensão de escoamento a 0,2% de deformação ( $\sigma_e$ ), o limite de resistência à tração ( $\sigma_{LRT}$ ) e o alongamento até a fratura (A) foram determinados seguindo as orientações da norma ISO 6892-1 (2015). Duas amostras foram ensaiadas.

### 3.9 Ensaio de adesão

A determinação da força de adesão foi baseada nas normas ASTM D-4551 (2017), método D e Petrobras N-2568 (2011). O procedimento auxilia na determinação da máxima tensão que uma determinada área superficial do revestimento pode suportar antes do descolamento. O procedimento também pode ser usado na qualificação de revestimentos, avaliando se estes permanecem íntegros para uma força previamente estipulada, sendo assim, um teste tipo passa ou não passa.

O aparato experimental é apresentado na Figura 34. Foi utilizado o equipamento *Patti Quantum® Digital*. Basicamente, o equipamento é composto por um pistão pneumático, onde é acoplado um pino de alumínio que será colado no revestimento em avaliação, um cilindro de  $\text{CO}_2$  e um indicador digital da pressão do cilindro. Posteriormente será transformada em uma resistência ao arrancamento, levando-se em consideração a área de contato do pino e a área da placa de reação do pistão.

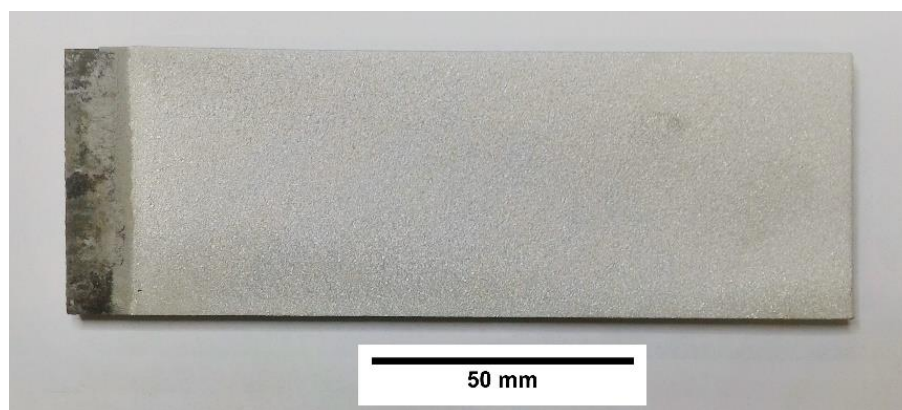
Figura 34 – Aparato experimental utilizado para determinação da resistência ao arrancamento, conforme método D da norma ASTM D4541.



Fonte: O AUTOR (2020).

Devido às dimensões reduzidas do arame para a realização dos ensaios de adesão, foram utilizadas chapas do aço SAE 1070, com dimensões de 150 x 50 x 8 mm, previamente revestidas com alumínio, conforme procedimento apresentado no tópico 3.2 (ver Figura 35).

Figura 35 – Chapa de aço SAE 10710 revestidas com alumínio, utilizadas nos ensaios de adesão.



Fonte: O AUTOR (2020).

O ensaio inicia com a colagem de um pino de alumínio com diâmetro de 12,7 mm e uma área de contato de aproximadamente 127 mm<sup>2</sup>. Para a colagem do pino, foi utilizado o adesivo de baixa viscosidade *Loctite*<sup>®</sup> 496<sup>™</sup>, de base química de metilcianoacrilato, ideal para a união de substratos metálicos e recomendados pela norma N-2568. Conforme orientações contidas na ficha técnica do produto, o tempo total de

cura é de 24h. Por isso, as amostras foram mantidas em temperatura de  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  por 24h. Após a cura do adesivo, o pistão foi cuidadosamente rosqueado no pino de alumínio e o ensaio foi realizado com uma taxa de pressurização de aproximadamente 1 MPa/s.

### 3.10 Avaliação eletroquímica

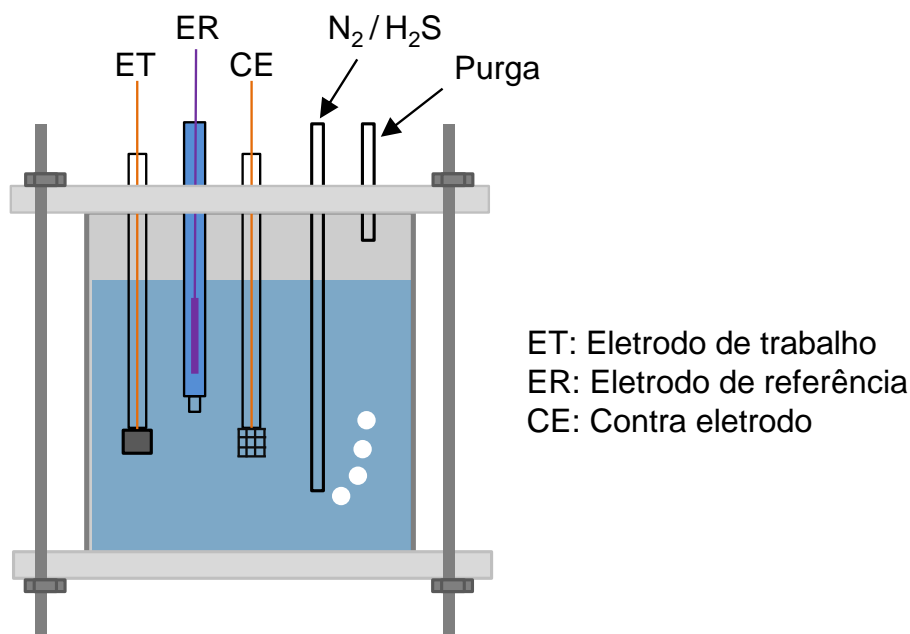
O comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado através de medidas de voltametria de varredura linear (VL), do potencial de circuito aberto ( $E_{\text{OCP}}$ ) e da resistência a polarização linear (RPL). A avaliação eletroquímica foi realizada em duas condições distintas: fio da armadura de tração não revestido (ANR) e fio da armadura de tração revestido com alumínio (AR). As amostras revestidas não passaram por preparação superficial prévia, haja vista que é importante caracterizar o comportamento eletroquímico, levando em consideração a morfologia (rugosidade, porosidade, oxidação, etc.) e característica do processo de aspersão térmica.

Os experimentos foram executados em potenciostato-galvanostato da marca *Gamry*, modelo *Interface 1000*, acoplado a uma célula eletroquímica de três eletrodos (ver Figura 36), contendo 600 ml de uma solução contendo 5% (em peso) de NaCl e 0,41% (em peso) de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dissolvidos em água destilada. O pH inicial foi ajustado para 4 com HCl. A amostra sem revestimento ou revestida, uma grade de platina e um eletrodo comercial de Ag/AgCl (3M) foram conectados como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. A área das janelas de medição foi de aproximadamente  $0,6 \text{ cm}^2$ , sendo delimitadas com a utilização de resina epóxi.

Antes da realização dos ensaios, a solução foi desaerada por 2 h, utilizando nitrogênio de alta pureza, seguido do procedimento de saturação por 1 h com uma mistura gasosa contendo 1% de  $\text{H}_2\text{S}$  com balanço em  $\text{CO}_2$ . Em ambas as etapas de

desaeração e saturação, o fluxo gasoso foi ajustado para 100 ml/min, sendo mantido uma bolha por segundo pelo restante do ensaio. Após procedimentos de desaeração e saturação, as amostras foram imersas e mantidas em OCP por 60 minutos. Após esse período de imersão, os ensaios foram realizados.

Figura 36 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada.



Fonte: O AUTOR (2020).

A VL iniciou em um potencial de -300 mV com relação ao  $E_{OCP}$  e foi realizada com uma taxa de varredura de 1 mV/s. A VL terminou no momento em que a densidade de corrente alcançou um valor de aproximadamente 3 mA/cm<sup>2</sup>. As extrapolações de Tafel foram aplicadas para a determinação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e da densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ).

As medidas do  $E_{OCP}$  e da RPL foram realizadas concomitantemente por 138 h, isto é, a cada 4 h de registro do  $E_{OCP}$ , um ensaio de RPL foi realizado. A RPL foi realizada em uma faixa de potencial de -10 mV a +10 mV em torno do  $E_{OCP}$ , com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s. Por fim, as taxas de corrosão foram calculadas de acordo com as equações de Stern-Geary (STERN; GEARY, 1957).

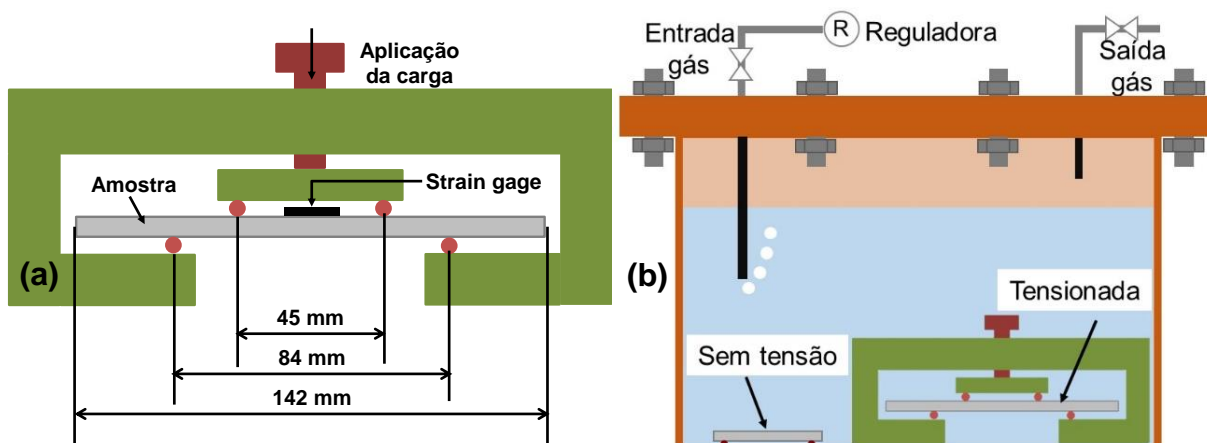


### 3.11 Ensaio de carga constante e flexão a quatro pontos

Para a avaliação da susceptibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH) e ao trincamento induzido por sulfetos (TIS), foi utilizado o método de flexão a quatro pontos, seguindo as premissas da norma NACE TM 0177 (2005). A deflexão foi aplicada em um dispositivo com parafuso de passo fino até a obtenção de uma carga de 90% da tensão de escoamento do material na face do arame, submetida a esforços trativos (ver Figura 37a). A face sujeita a cargas compressivas foi instrumentada com um extensômetro, para acompanhamento da tensão aplicada durante o carregamento. Nas amostras revestidas, a região prevista para colagem dos extensômetros foi protegida, portanto, não passou pelas etapas de jateamento e aspensão térmica. A aquisição dos dados foi realizada por um sistema *Canhead* e software *Catman 4.0*, ambos da marca *HBM*. Os corpos de prova não passaram por um processo de usinagem, mantendo-se, portanto, a geometria do arame (14 x 6 mm), sendo o comprimento total de 142 mm. Três condições de amostras foram ensaiadas: amostra não revestido (ANR); amostra revestida (AR); amostra revestida com defeito (ARD) na região central, conforme apresentado na Figura 32.

As amostras foram carregadas, sendo a carga verificada duas vezes a cada 30 minutos antes do início do ensaio. Após o carregamento, as amostras foram posicionadas na autoclave de ensaio (ver Figura 37b). Posteriormente, a autoclave foi preenchida com 10 litros da solução de ensaio. Esta era composta de NaCl 5% em peso e CH<sub>3</sub>COONa 0,41% em peso, dissolvidos em água destilada. O pH inicial foi ajustado para 4 com HCl. Em cada condição de ensaio, cinco amostras foram ensaiadas. Além disso, amostras sem carregamento externo foram dispostas na autoclave de ensaio com intuito de avaliar, isoladamente, o efeito do meio corrosivo.

Figura 37 – Dispositivo de flexão a quatro pontos (a) e autoclave de ensaio (b).



Fonte: O AUTOR (2020).

A solução de ensaio foi desaerada com nitrogênio de alta pureza ( $N_2$ ) por um período não inferior a 12 h, superior à recomendação na norma NACE TM 0177 (2005) que sugere uma desaeração de 1 h/L de solução a um fluxo de 100 ml/min. Uma mistura gasosa contendo 10.000 ppm de  $H_2S$ , com balanço em  $CO_2$ , foi utilizada nas saturações, sendo estas realizadas três vezes por semana com fluxo de 100 ml/min durante 4 h. A temperatura de ensaio foi mantida em  $24 \pm 3^\circ C$ .

Após as 720 h de ensaio, a solução foi inertizada com nitrogênio para garantir remoção dos gases presentes na cuba, antes da abertura desta. As amostras foram removidas dos dispositivos, sendo realizado o registro fotográfico e a inspeção com um medidor de espessura por ultrassom (US), marca GE modelo DM5E, para a detecção de trincas internas (ver Figura 38).

Figura 38 – Inspeção por ultrassom para identificação de trincas internas.



Fonte: O AUTOR (2020).

### 3.12 Permeação eletroquímica de hidrogênio

Com o intuito de avaliar a difusão do hidrogênio nos fios da armadura de tração e o efeito da aplicação do revestimento de alumínio, amostras de aço com e sem revestimento foram expostas a mesma solução utilizada nos ensaios eletroquímicos e de carga constante. As amostras foram avaliadas pela técnica de permeação eletroquímica de hidrogênio.

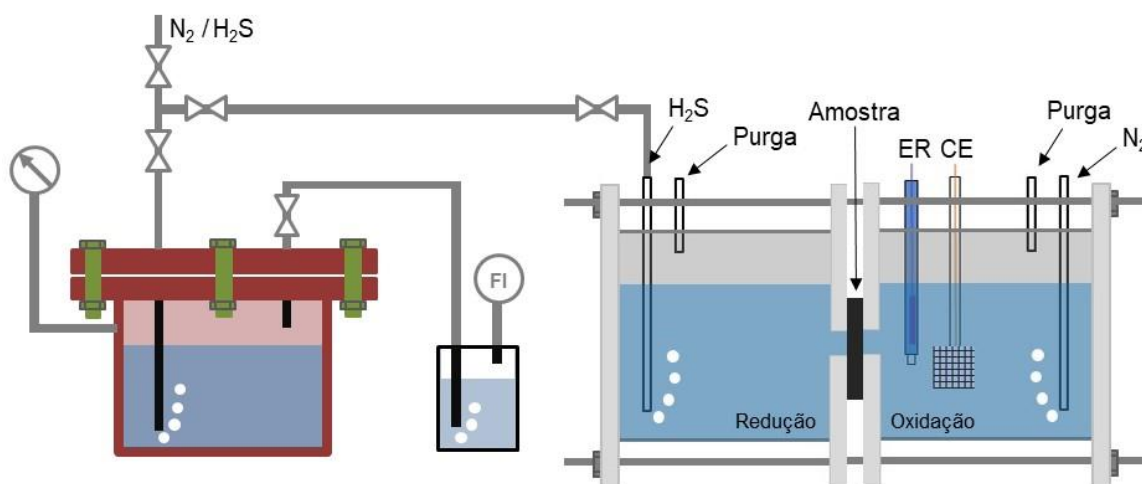
Como amostra de trabalho (membrana), foram avaliadas as seguintes condições: ANR<sub>L</sub> (direção longitudinal), ANR<sub>T</sub> (direção transversal) e AR (aço + revestimento). *O-rings* com diâmetro interno de 9,25mm (área 0,67 cm<sup>2</sup>) foram utilizadas em ambos os lados da membrana, para delimitar a área de ensaio. Para a condição ANR<sub>T</sub>, foi necessário utilizar um *o-ring* com diâmetro de 5,28 mm (área 0,22 cm<sup>2</sup>), já que a espessura do fio da armadura de tração é de 6 mm.

Uma autoclave auxiliar foi utilizada em conjunto com o aparato do teste de permeação, representado na Figura 39. Na primeira autoclave, 500 ml de solução de NaCl 5% em peso e CH<sub>3</sub>COONa 0,41% em peso, dissolvidos em água destilada, foi desaerada com nitrogênio por 1 h e saturada por 20 min com uma mistura gasosa contendo 1% de H<sub>2</sub>S com balanço em CO<sub>2</sub>. Em ambas as etapas de desaeração e saturação, o fluxo gasoso foi ajustado para 100 ml/min. O pH inicial foi ajustado para 4 com HCl. Para os ensaios de permeação, foram utilizadas duas células de vidro com volume aproximado de 400 ml, seguindo as recomendações da norma ISO 17081 (2013).

No lado anódico (oxidação), foi utilizada uma solução de NaOH 0,1 M desaerada com nitrogênio de alta pureza, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3 M) e um contra-eletrodo de platina, acoplados a um potenciostato/galvanostato da marca Gamry, modelo *Interface 1000*. Após a desaeração, um potencial anódico de +100 mV

foi imposto, sendo monitorada a corrente de fundo. Este procedimento é fundamental para garantir que a superfície do lado anódico permaneça passiva. Logo, toda a corrente medida durante a permeação é resultante da oxidação do hidrogênio que permeou pela membrana.

Figura 39 – Aparato experimental utilizado nos ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio.



Fonte: O AUTOR (2020).

Quando a corrente de fundo alcançou valores abaixo de  $100 \text{ nA/cm}^2$ , o lado de carregamento (redução) foi exposto a solução de trabalho previamente saturada e com borbulhamento contínuo da mistura gasosa. O lado anódico da membrana foi lixado até a lixa #600 e revestido eletroquimicamente com uma fina camada de níquel. A superfície do lado catódico não passou por preparação superficial para as condições  $\text{ANR}_L$  e  $\text{AR}$ . Por ser necessária etapa de corte, a condição  $\text{ANR}_T$  foi lixada até lixa #600, que representa uma condição superficial próxima à amostra como recebida.

## 4. RESULTADOS

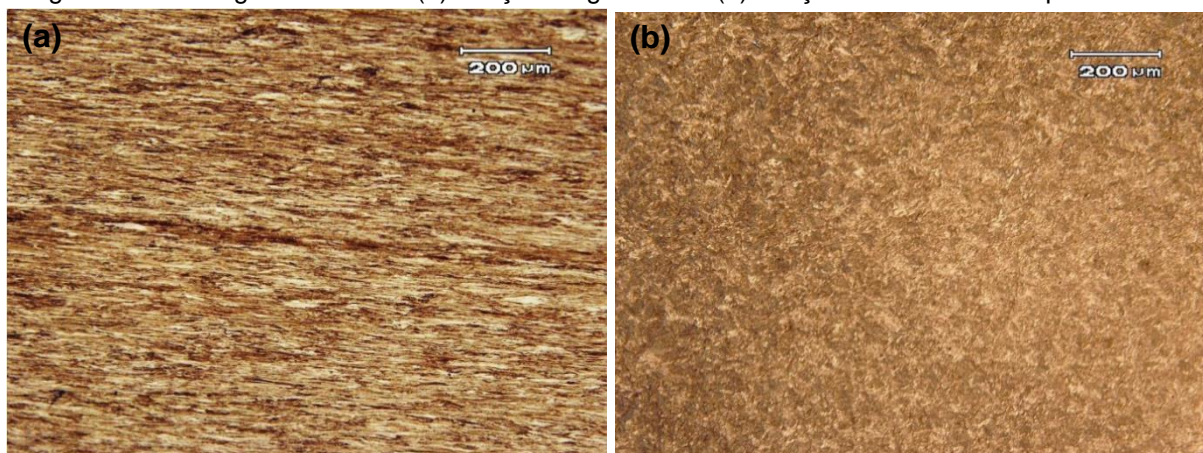
### 4.1 Caracterização microestrutural

#### 4.1.1 Microscopia óptica

A Figura 40a apresenta a metalografia do fio de aço na direção longitudinal da armadura de tração, atacada com reagente *Nital* 2%. A microestrutura mostra-se bastante refinada e encruada, sendo predominantemente composta por perlita e uma pequena quantidade de ferrita próeutetóide. Também, percebe-se que o material apresenta forte orientação microestrutural na direção de conformação.

Segundo Krauss (2004), a alta deformação plástica ao longo da direção axial provoca a orientação preferencial das colônias de perlita com redução do espaçamento entre as lamelas, levando a um aumento exponencial da resistência mecânica do aço. Devido ao alto refinamento da estrutura, a MO não apresentou resolução suficiente para avaliar o espaçamento interlamelar.

Figura 40 – Micrografia do ANR: (a) direção longitudinal e (b) direção transversal. Ataque *Nital* 2%.



Fonte: O AUTOR (2020).

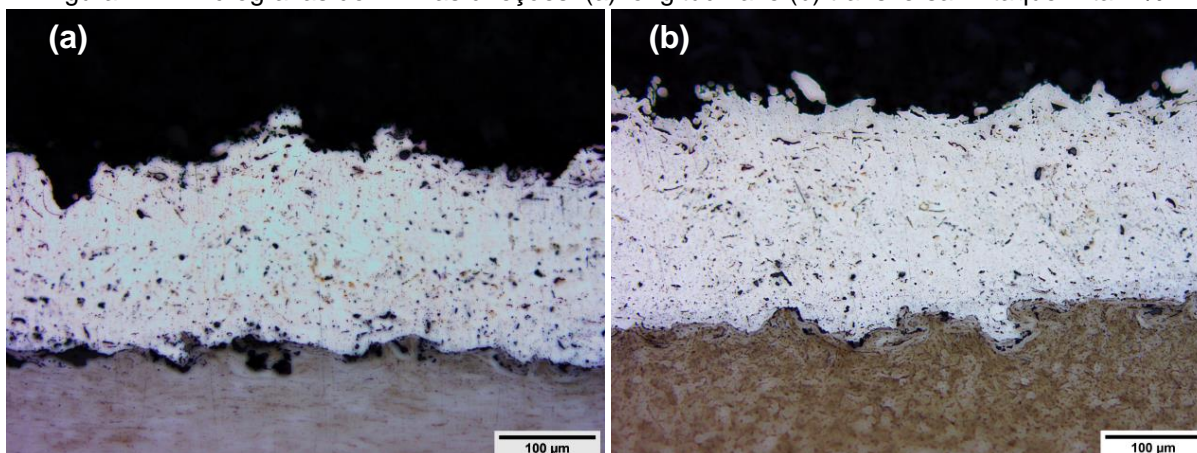
Na direção transversal, como esperado, a microestrutura não apresenta direcionalidade em função do processo de fabricação, como apresentado na direção longitudinal (ver Figura 40b).

A Figura 41a e a Figura 41b apresentam imagens obtidas por MO do revestimento em corte longitudinal e transversal, respectivamente. Observa-se que o

revestimento apresenta certa variação na espessura, bem como porosidades, o que, segundo Davis (2004), é esperado para o processo de aspensão térmica por arco elétrico. Entretanto, é importante destacar que não se observa a presença de porosidades passantes em ambas as direções.

Em relação à interface revestimento-substrato, é possível observar que o jateamento abrasivo provoca considerável mudança na rugosidade superficial do arame. Contudo, aparentemente, não houve alteração microestrutural na superfície do arame em função da aspensão térmica, o que está de acordo com a literatura, já que o processo se caracteriza por apresentar baixo aporte térmico (DAVIS, 2004).

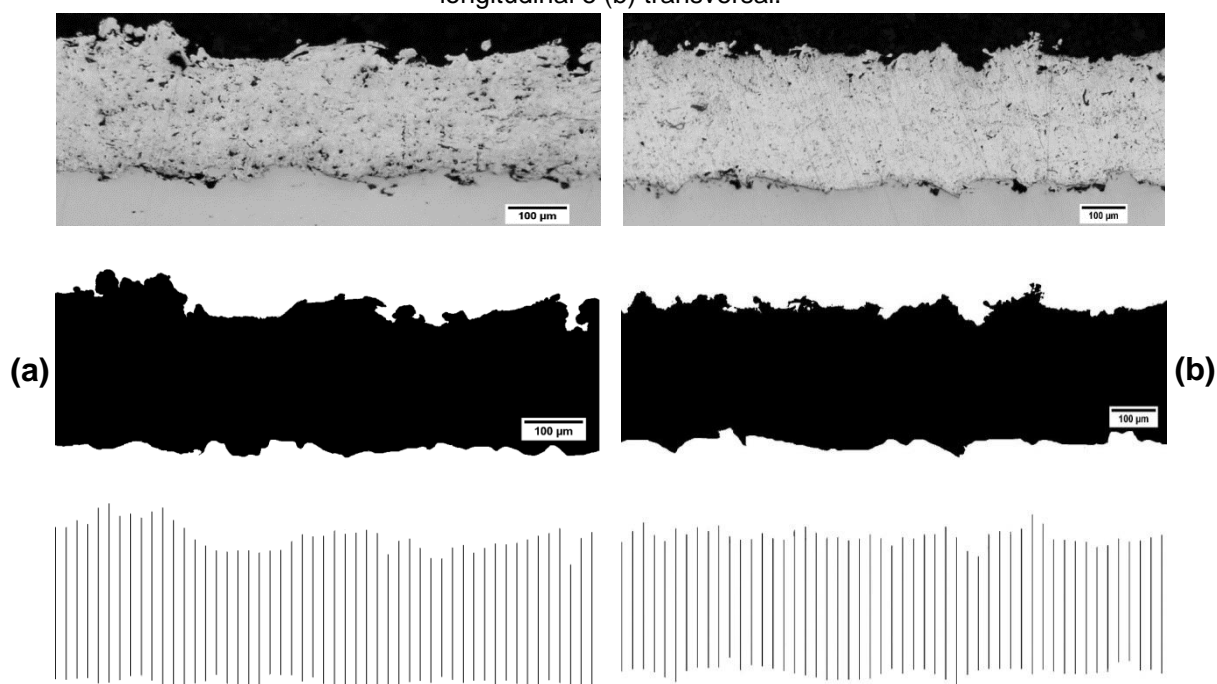
Figura 41 – Micrografias do AR nas direções: (a) longitudinal e (b) transversal. Ataque Nital 2%.



Fonte: O AUTOR (2020).

A espessura foi medida nas direções longitudinal (ver Figura 42a) e transversal (ver Figura 42b), mediante análise de imagens utilizando o software *ImageJ*.

Figura 42 – Tratamento de imagem para medição da espessura do revestimento nas direções: (a) longitudinal e (b) transversal.



Fonte: O AUTOR (2020).

A Tabela 4 apresenta os resultados das medições de espessura após o tratamento das imagens. Observa-se que a espessura em ambas as direções está na faixa de 200 a 300  $\mu\text{m}$ , sendo ligeiramente superior na direção transversal. Os resultados exibidos na tabela são referentes à análise realizada em três amostras distintas, retiradas de diferentes fios revestidos.

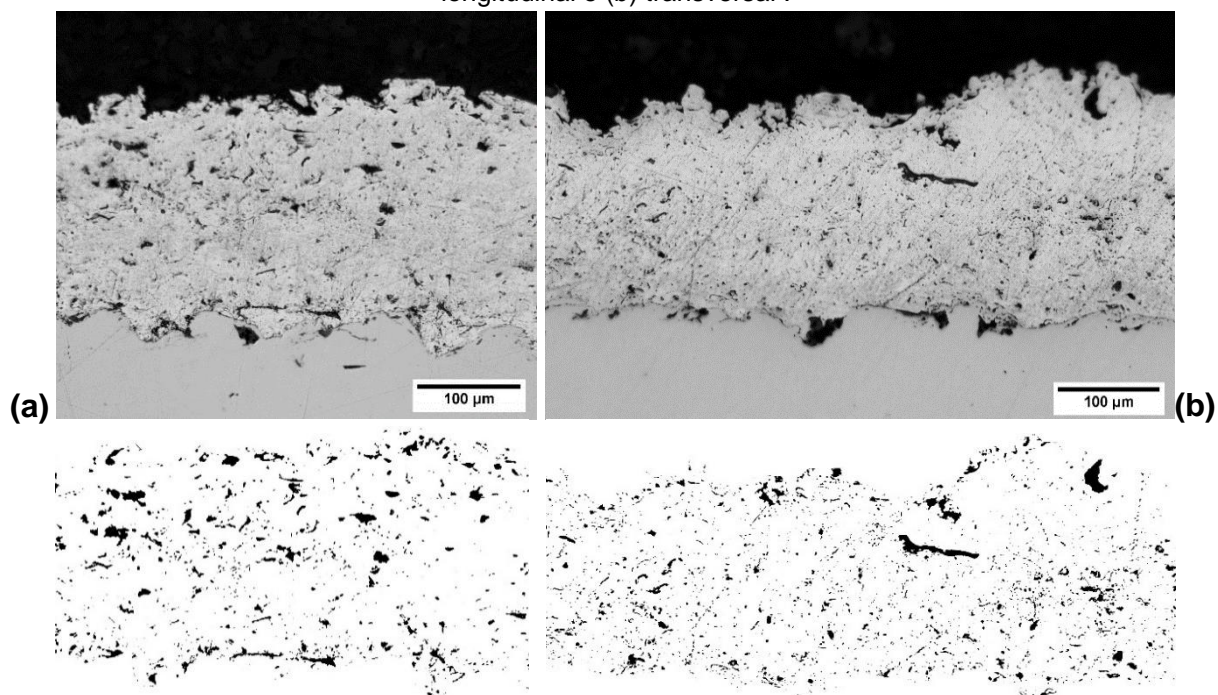
Tabela 4 – Espessura do revestimento de alumínio medido nas direções longitudinal e transversal.

Direção	Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )	Mínimo ( $\mu\text{m}$ )
Longitudinal	248,1	24,6	303,9	201,1
Transversal	264,8	17,3	310,6	221,4

Fonte: O AUTOR (2019).

Procedimento similar foi realizado para a medição da porosidade do revestimento. A Figura 43a apresenta o tratamento na direção longitudinal e a Figura 43b na direção transversal. As imagens foram capturadas com uma magnificação de 200x. Conforme apresentado na Figura 33, é possível inferir que a porosidade do revestimento está entre 5 e 8%.

Figura 43 – Tratamento de imagem para destacar a porosidade do revestimento nas direções: (a) longitudinal e (b) transversal .



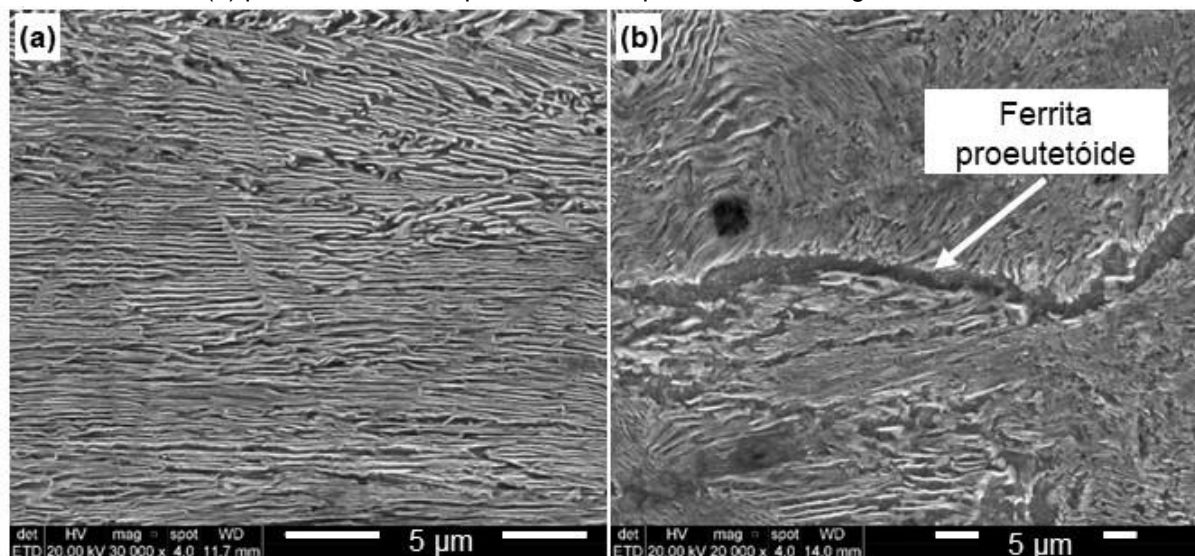
Fonte: O AUTOR (2020).

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise por MO não apresentou resolução suficiente para distinguir a perlita da ferrita proeutetoide, em virtude do elevado grau de refinamento da microestrutura. Utilizando o MEV, foi possível avaliar com maior resolução a distribuição da perlita e da ferrita, sendo possível perceber que o espaçamento interlamelar é de aproximadamente 80 nm. O processo de fabricação gera alinhamento na direção longitudinal, produzindo um alto grau de anisotropia (ver Figura 44a). Além disso, observa-se a predominância da perlita em relação à ferrita proeutetoide (ver Figura 44b).



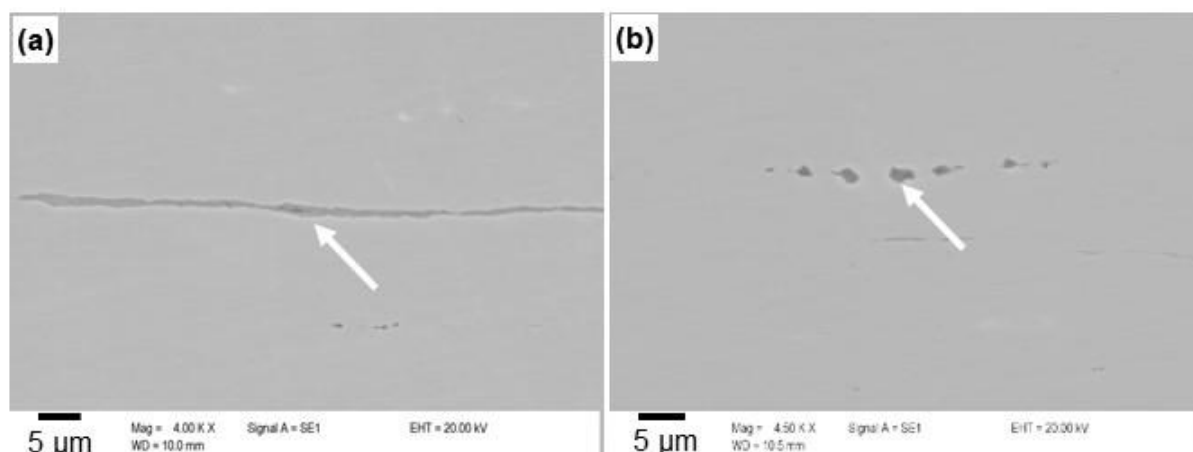
Figura 44 – Detalhe da microestrutura do arame: (a) perlita alinhada no sentido de conformação mecânica e (b) predominância de perlita e ferrita proeutetóide. Imagem obtida em MEV-SE.



Fonte: O AUTOR (2020).

A presença de impurezas nos aços apresenta elevado impacto na fragilização por hidrogênio (JIN; LIU; CHENG, 2010; KIM *et al.*, 2008; KITTEL *et al.*, 2010a). Por isso, uma profunda investigação de inclusões foi realizada. Inicialmente, foi empregado o método previsto pela norma ASTM E45 (2018). A avaliação por MO não revelou a presença de inclusões. Entretanto, a partir da análise realizada por MEV-EDS, como apresentado na Figura 45, foi possível identificar inclusões alongadas de sulfeto de manganês (MnS) (ver Figura 45a) e inclusões de óxido com formato irregular (ver Figura 45b), produzidas pela combinação entre o oxigênio dissolvido no aço e elementos utilizados na desoxidação como Al, Ca, Si e Mn. A distribuição das inclusões segue a orientação no sentido da conformação e estão concentradas preferencialmente na região central do arame, isto é, em uma profundidade de 3 mm. Como a análise se limita a uma região muito pequena da amostra, não é possível realizar uma quantificação das inclusões.

Figura 45 – Inclusões identificadas no aço: (a) MnS e (b) inclusões de óxido.



Fonte: O AUTOR (2020).

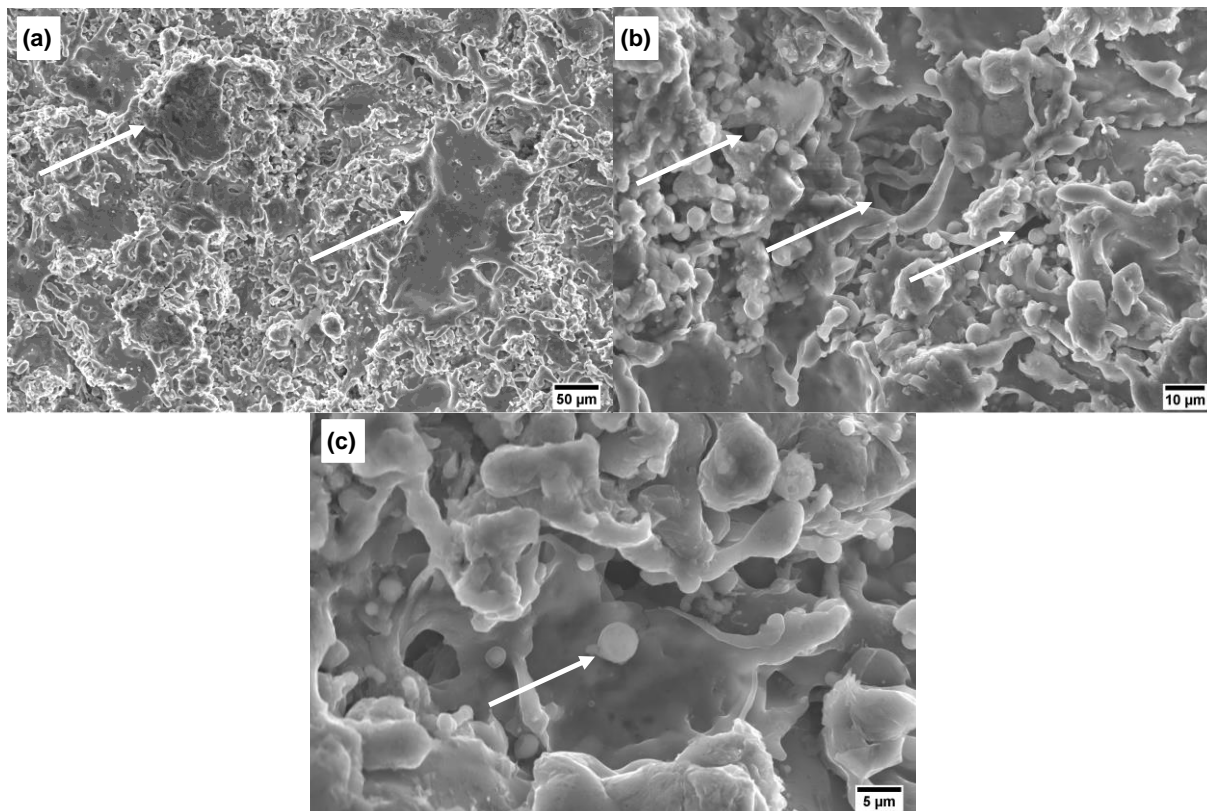
#### 4.1.3 Caracterização topográfica

O revestimento foi avaliado na vista de topo em MEV, sendo o resultado apresentado na Figura 46. É possível observar algumas características marcantes de revestimentos obtidos por aspersão térmica por arco elétrico. Durante a deposição, as partículas fundidas e atomizadas que atingirem o substrato, antes de sofrerem completa solidificação, irão se achatar no impacto (ver Figura 46a). Isso resultará na estrutura lamelar do revestimento, o que indica o grau de fusão do processo, conforme relatado por Davis (2004). A Figura 46b mostra de forma mais detalhada a irregularidade do revestimento, com destaque para a porosidade. Eventualmente, durante o voo das partículas atomizadas, estas poderão se solidificar por completo, mantendo o formato esférico, como apresentado na Figura 46c.

Como comentando anteriormente, a condição superficial impacta diretamente na adesão dos revestimentos obtidos por aspersão térmica (PAREDES; AMICO; D'OLIVEIRA, 2006). Além disso, a rugosidade superficial característica de revestimentos termoaspergidos pode influenciar na reação de evolução de hidrogênio, afetando os mecanismos de fragilização por hidrogênio (GAO *et al.*, 2016; PÉREZ

ESCOBAR *et al.*, 2014; SOLMAZ; DÖNER; KARDAŞ, 2008; VARGAS; LATORRE; URIBE, 2003; WARRIER *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2019).

Figura 46 – Revestimento de alumínio obtido por aspersione térmica, em vista de topo.



Fonte: O AUTOR (2020).

Os parâmetros  $R_a$  e  $R_t$  de rugosidade foram avaliados e são apresentados na Tabela 5.  $R_a$  é o parâmetro de rugosidade média e  $R_t$  se refere a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo. A adesão de revestimento obtidos por aspersione térmica basicamente ocorre por ancoramento mecânico (PAWLOWSKI, 2008). O jateamento com óxido de alumínio aumentou a rugosidade em aproximadamente dez vezes. Após a aplicação do revestimento, a rugosidade aumentou duas vezes quando comparado com as amostras jateadas, o que é típico para processos de aspersione térmica.

A morfologia do revestimento é bastante irregular, conforme apresentado na Figura 46 e confirmado pelas medidas de rugosidade. Esta característica acaba gerando uma discrepância entre a área planar do revestimento e a área real

considerando a rugosidade característica. Por isso, buscou-se estabelecer uma relação entre a área planar e a área real.

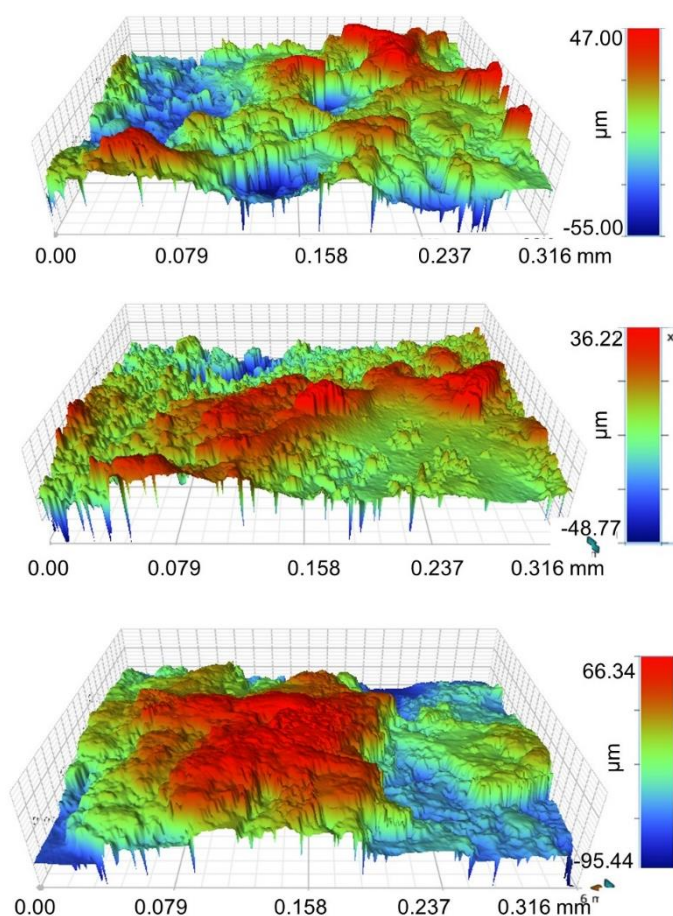
Tabela 5 – Parâmetro  $R_a$  e  $R_t$ .

Condição	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_t$ ( $\mu\text{m}$ )
Aço como recebido	$0,50 \pm 0,25$	$4,87 \pm 1,98$
Aço após jateamento	$5,30 \pm 0,75$	$38,75 \pm 6,15$
Revestimento	$10,49 \pm 1,67$	$66,76 \pm 11,77$

Fonte: O AUTOR (2020).

Três amostras revestidas foram analisadas no interferômetro ótico com magnificação de 20x, sendo encontrada uma relação de  $3,36 \pm 0,17$ . Portanto, a área real é aproximadamente três vezes maior que a área planar. A Figura 47 apresenta o resultado obtido por interferometria para uma das amostras. Este fator de correção entre as áreas foi aplicado nos ensaios eletroquímicos realizados neste trabalho.

Figura 47 – Análise realizada por interferometria ótica para a obtenção da relação entre a área planar e área real do revestimento.



Fonte: O AUTOR (2020).

A Tabela 6 apresenta o resultado da análise realizada por interferometria óptica.

Tabela 6 – Relação entre a área planar e área real, determinada a partir de análise por interferometria óptica nas amostras revestidas.

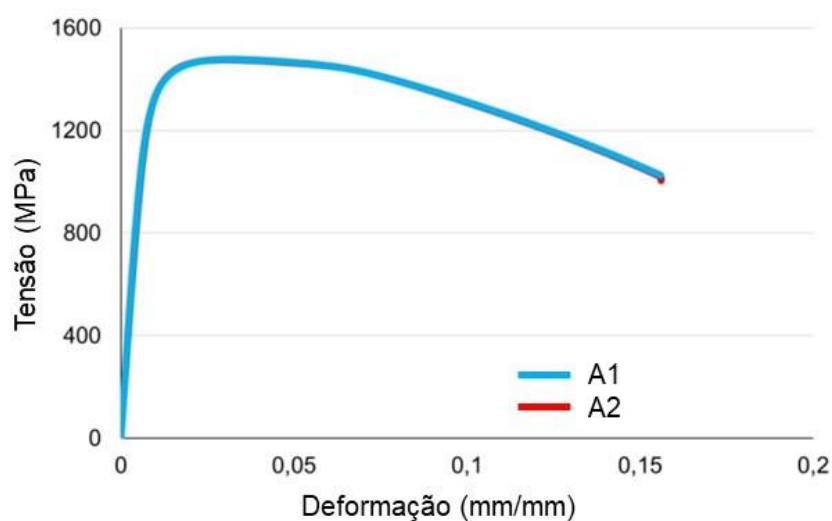
Medida	Relação	Média
# 1	3,204	3,36 ± 0,17
# 2	3,268	
# 3	3,601	

Fonte: O AUTOR (2020).

#### 4.2 Ensaio de tração

A Figura 48 apresenta as curvas tensão-deformação de engenharia dos fios da armadura de tração não revestidas. A tensão de escoamento a 0,2% encontrada foi de  $1.272 \pm 8,5$  MPa e o limite de resistência a tração foi de  $1.476 \pm 1,0$  MPa.

Figura 48 – Curvas tensão-deformação de engenharia de fios da armadura de tração não revestidos.



Fonte: O AUTOR (2020).

A Tabela 7 apresenta os resultados do ensaio de tração.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de tração realizados nos fios da armadura de tração sem revestimento.

Medida	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{LRT}$ (MPa)
# 1	1280	1476
# 2	1263	1477

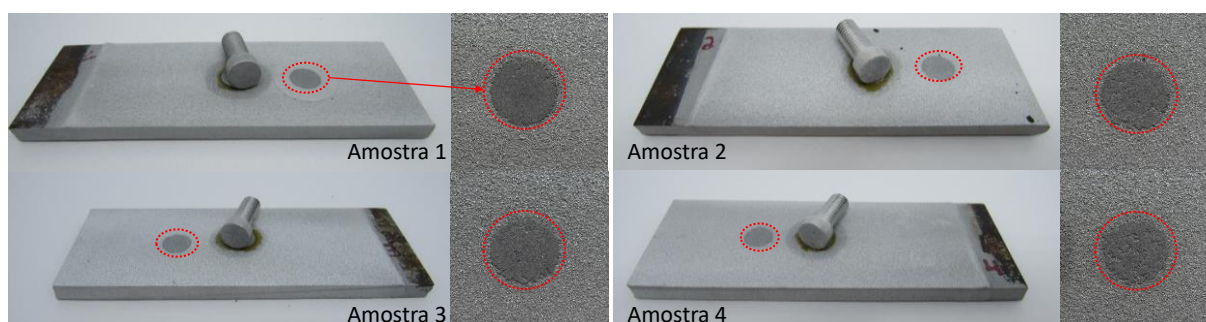
Fonte: O AUTOR (2020).

### 4.3 Adesão

O documento técnico N-2568 (PETROBRAS, 2011) aceita uma resistência ao arrancamento mínima de 7 MPa para cada amostra e um valor médio de 10 MPa para revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica por arco elétrico. Segundo a norma ISO 12944-6 (2018), revestimentos protetores devem apresentar uma resistência ao arrancamento de pelo menos 5 MPa para que possam ser expostos a ambientes agressivos.

A Figura 49 apresenta o resultado após o arrancamento dos pinos. Percebe-se que, em todos os ensaios, o revestimento não foi arrancado, sendo que a falha ocorreu no adesivo utilizado para unir o pino ao revestimento.

Figura 49 – Amostras submetidas aos ensaios de adesão.



Fonte: O AUTOR (2020).

Para os cinco ensaios realizados, encontrou-se um valor médio de arrancamento de 12,6 MPa, sendo que o menor valor medido foi de 9,2 MPa. Portanto, os valores encontrados atendem ambos os documentos citados acima. A Tabela 8 sumariza os resultados encontrados.

Tabela 8 – Resistência ao arrancamento obtidas no ensaio de adesão.

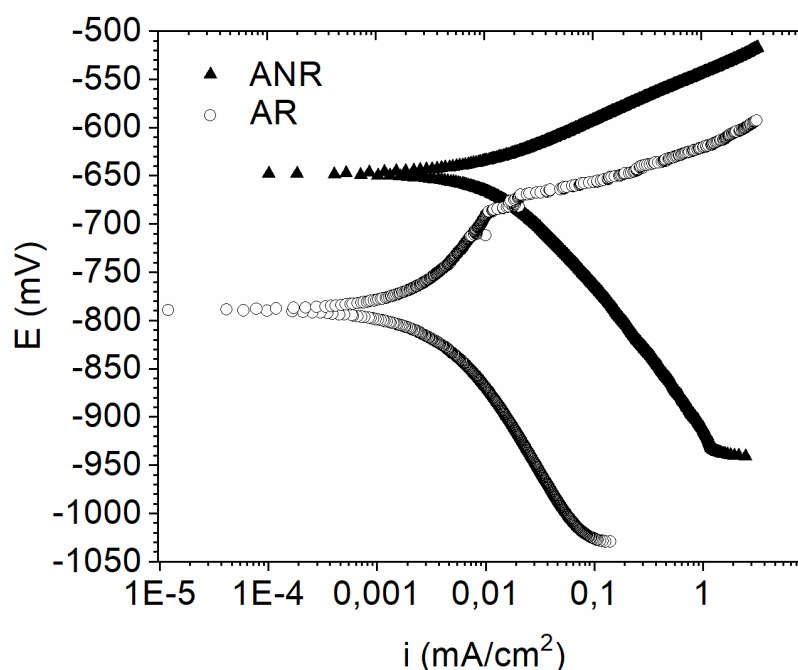
Medida	Resistência ao arrancamento (MPa)	Tensão média (MPa)
# 1	20,2	12,6 ± 4,6
# 2	10,4	
# 3	9,4	
# 4	13,7	
# 5	9,2	

Fonte: O AUTOR (2020).

#### 4.4 Avaliação eletroquímica

A Figura 50 apresenta as voltametrias de varredura linear para as amostras ANR e AR no ambiente *sour* investigado. Para a amostra ANR, é possível observar um potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) de  $-636,4 \pm 2,5$  mV e uma densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) de  $9,19 \pm 0,56$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Por outro lado, a amostra AR apresentou um  $E_{\text{corr}}$  de  $-804,4 \pm 14,0$  mV e  $i_{\text{corr}}$   $2,9 \pm 0,74$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Figura 50 – Voltametria de varredura linear para amostra ANR e AR.



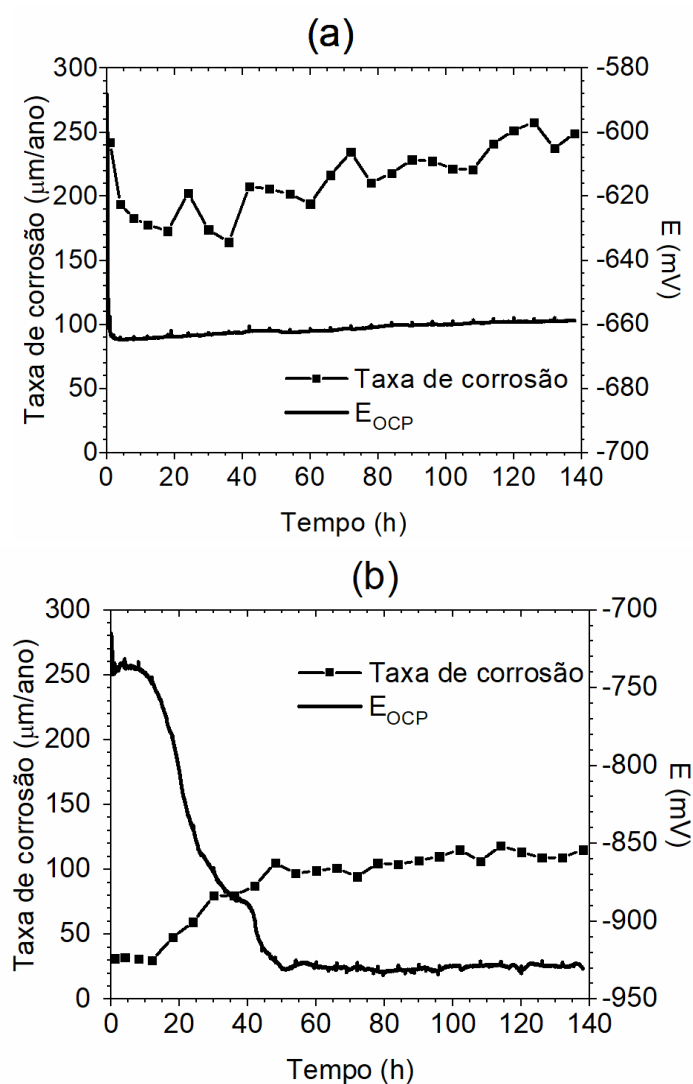
Fonte: O AUTOR (2020).

A amostra ANR apresentou um comportamento típico de um material ativo, caracterizada por uma região ativa no ramo anódico e a ausência de um platô de passivação (LÓPEZ-ORTEGA *et al.*, 2018). A amostra AR apresentou um potencial de corrosão mais negativo que a condição ANR, indicando a tendência de proteger catodicamente (efeito anodo de sacrifício) o aço em uma eventual exposição do substrato. Ainda, na região anódica, a densidade de corrente não aumentou rapidamente com o aumento do potencial, indicando um comportamento típico de filmes passivos. Para um potencial próximo a -650 mV, foi observado um rápido aumento na densidade de corrente de quase duas ordens de grandeza, para um

pequeno incremento de potencial de 50 mV, o que deve estar associado à corrosão por pites.

A Figura 51 mostra os transientes do potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ ) e as taxas de corrosão resultantes das medições de resistência à polarização linear para as amostras ANR e AR, ao longo de 138 h de teste. As constantes de Tafel, isto é, constante anódica ( $\beta_a$ ) e constante catódica ( $\beta_b$ ), são apresentadas na Tabela 9. Estas foram determinadas conforme o modelo disponível na literatura (TAFEL, 1905) e consideradas constantes durante todo o período de imersão já que não apresentaram variação significativa.

Figura 51 – Obtenção da taxa de corrosão e  $E_{OCP}$ : (a) ANR e (b) AR.



Fonte: O AUTOR (2020).



O  $E_{OCP}$  para a amostra ANR (ver Figura 51a) rapidamente atinge um patamar próximo a -660 mV, dado que vem ao encontro do que foi reportado na literatura para aços API (PESSU *et al.*, 2016; QUISPE-AVILÉS *et al.*, 2019). A taxa de corrosão também acompanhou esse comportamento, sendo o valor médio de  $216,8 \pm 26,06$   $\mu\text{m}/\text{ano}$ . Na literatura, aços expostos a ambientes contendo  $\text{H}_2\text{S}$  apresentam taxa de corrosão de até 500  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (CHENG *et al.*, 1998; IINO *et al.*, 1982; SHOESMITH *et al.*, 1980; SMITH; CRAIG, 2008). Considerando que o comportamento eletroquímico é fortemente afetado pelos parâmetros de teste, como pH, temperatura, pressão parcial e concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , essa variação é esperada (SMITH; CRAIG, 2008).

Tabela 9 – Constantes de Tafel utilizadas para cálculo da taxa de corrosão.

Condição	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)
ANR	42,54	76,46
AR	76,20	60,57

Fonte: O AUTOR (2020).

Por outro lado, a amostra AR apresentou três regiões distintas (ver Figura 51b). Inicialmente, no período entre 0 h e 12 h, tanto o  $E_{OCP}$  como a taxa de corrosão permaneceram praticamente constante em -735 mV e  $31,5 \pm 0,76$   $\mu\text{m}/\text{ano}$ , respectivamente. Posteriormente, entre 12 h e 42 h, o  $E_{OCP}$  apresentou uma queda para valores mais negativos, enquanto que a taxa de corrosão aumentou. A partir de 48 h de ensaio, o  $E_{OCP}$  e taxa de corrosão alcançaram platôs de -930 mV e  $106,8 \pm 6,58$   $\mu\text{m}/\text{ano}$ , respectivamente. Oshe, Saakiyan e Efremov (2001) investigaram a taxa de corrosão de ligas de alumínio expostas a um ambiente *sour*, encontrando valores entre 15 e 176  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , o que corrobora com os resultados aqui apresentados.

De acordo com López-Ortega *et al.* (2018), essa variação no potencial de circuito aberto pode estar associada à penetração da solução através da topografia irregular do revestimento de alumínio obtido por aspersão térmica. Além disso, Syrek-Gerstenkorn, Paul e Davenport (2019) também explicaram esse efeito baseado no

conceito da dissolução de camadas oxidadas e penetração do eletrólito no revestimento. Como apresentado na Figura 50, a amostra AR apresentou uma região associada à presença de filmes passivos. Portanto, é plausível afirmar que a queda no potencial é consequência da dissolução das camadas passivas e penetração do eletrólito, o que acaba elevando a taxa de corrosão.

Tomando como referência o comportamento da amostra AR após 48 h de imersão, ou seja,  $E_{OCP}$  de -930 mV e taxa de corrosão de  $106,8 \pm 6,58 \mu\text{m/ano}$ , o revestimento de alumínio apresentou uma taxa de corrosão aproximadamente 50% menor do que a amostra ANR. Além disso, pode-se estimar uma vida útil do revestimento de aproximadamente 2,5 anos.

Entretanto, é notório o fato do espaço anular ser um ambiente extremamente confinado, sendo estimada uma relação volume e área superficial variando entre  $0,005 \text{ ml/cm}^2$  e  $0,1 \text{ ml/cm}^2$  (DUPOIRON, F.; TARAVEL-CONDAT, 2003; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; RUBIN, A.; OVERBY, S.; NIELSEN, T.S.; HAARH, M.H.; GUDME, 2012). Diversos estudos apontam que, na prática, o espaço anular é bem menos quimicamente agressivo do que a condição “*bulk*” avaliada nesse trabalho, já que a corrosão acaba sendo limitada pelo aumento do pH e saturação do eletrólito com íons de ferro, os quais promovem a formação de filmes protetores (DÉSAMAIS *et al.*, 2007; DUPOIRON, F.; TARAVEL-CONDAT, 2003; HAAHR *et al.*, 2016a; ROPITAL, F. CONDAT-TARAVEL, C. SAAS, J.N. DURET, 2000; RUBIN, A.; OVERBY, S.; NIELSEN, T.S.; HAARH, M.H.; GUDME, 2012; TARAVEL-CONDAT; DESAMAIS, 2006).

Portanto, considerando os argumentos aqui apresentados que indicam uma menor agressividade na região do anular, pode ser esperada uma vida em serviço para o revestimento de alumínio maior que a determinada pela taxa de corrosão,

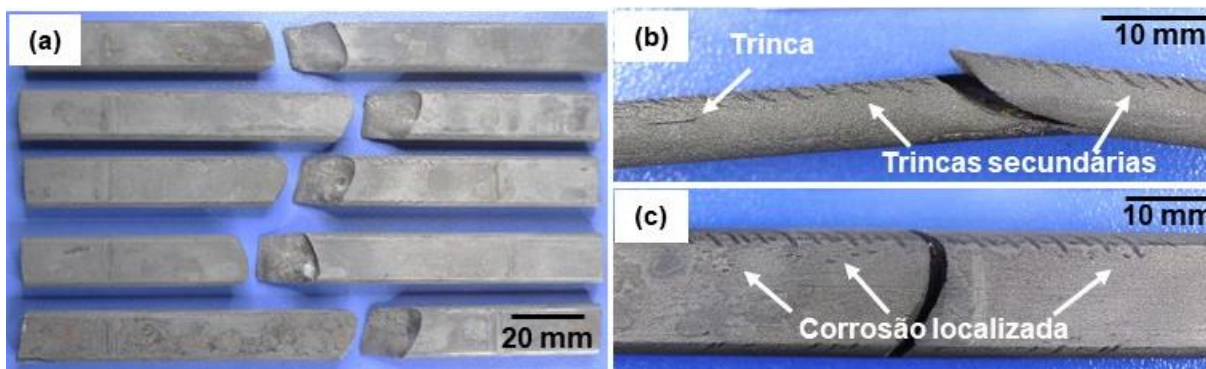
indicando que o revestimento de alumínio pode ser uma boa estratégia para proteger os fios da armadura de tração de dutos flexíveis expostos a ambientes contendo  $H_2S$ . Entretanto, estudos específicos avaliando o efeito do confinamento devem ser realizados para confirmar esta expectativa.

## 4.5 Ensaio de carga constante e flexão a quatro pontos

### 4.5.1 Amostras não revestidas

A Figura 52 apresenta a condição superficial dos fios não revestidos após 720 h do ensaio de flexão a quatro pontos, com carregamento constante a 90% da tensão de escoamento. Todas as amostras sem revestimento (ANR) fraturaram durante o teste, justamente na região submetida ao máximo esforço de flexão (ver Figura 52a). Além disso, é possível observar trincas secundárias (ver Figura 52b), corrosão localizada (ver Figura 52c) e trincas paralelas à superfície na face lateral das amostras (ver Figura 52b).

Figura 52 – Amostras não revestidas submetidas ao ensaio de carga constante em ambiente contendo 10.000 ppm de  $H_2S$ : (a) Face trativa, (b) Trincas secundárias e trinca na face lateral e (c) Corrosão localizada.

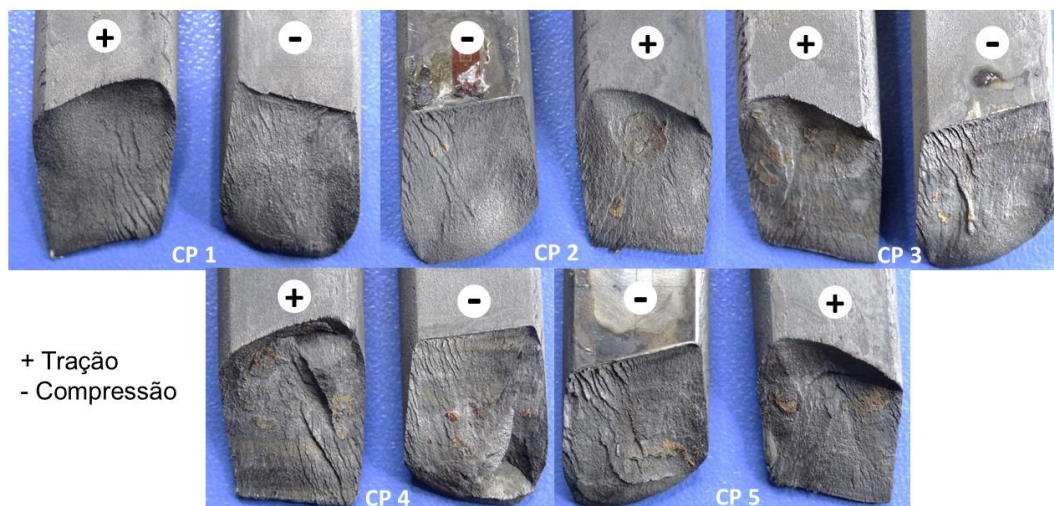


Fonte: O AUTOR (2020).

A Figura 53 apresenta as macrografias das fraturas da condição ANR. Macroscopicamente, se pode afirmar que a propagação iniciou no lado trativo das amostras e que a maioria destas apresentou mais de uma frente de propagação. A

concentração preferencial de trincas secundárias e corrosão localizada nas bordas indica a região de nucleação e propagação da trinca principal a partir desta região.

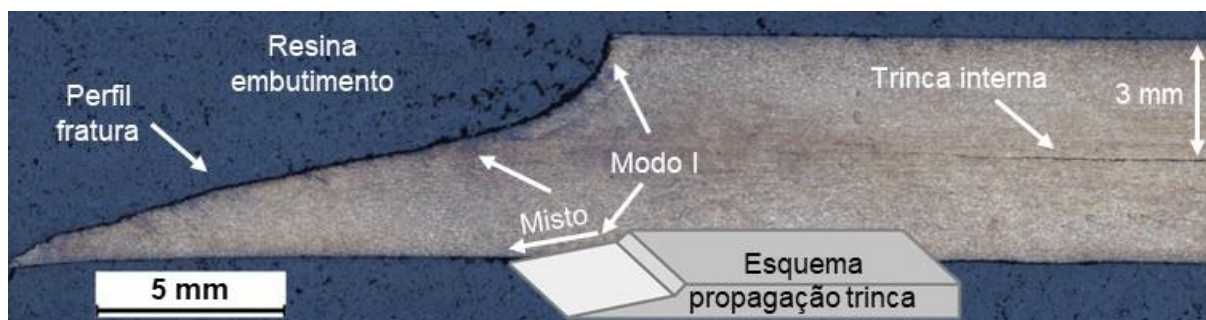
Figura 53 – Fraturas das amostras não revestidas submetidas ao ensaio de carga constante em ambiente contendo 10.000 ppm de H<sub>2</sub>S.



Fonte: O AUTOR (2020).

Avaliando a Figura 54, nitidamente percebe-se que a trinca propagou-se perpendicularmente ao esforço trativo, isto é, na direção normal ao eixo do fio da armadura de tração, seguindo o modo de propagação isotrópico (modo I). Após essa propagação inicial, a trinca apresentou uma deflexão, propagando-se quase que de maneira longitudinal, ou seja, no sentido do alinhamento da microestrutura, conforme o modo de propagação misto até o rompimento da amostra, como descrito na literatura (WU *et al.*, 2018). Devido às características do ensaio, foi impossível determinar o momento exato de fratura das amostras, já que a autoclave de ensaio só foi aberta após a conclusão do ensaio (720 h). As fraturas também foram analisadas em MEV, mas não foi possível obter informações claras com relação ao local de nucleação das trincas, já que as fraturas apresentavam um alto nível de corrosão, indicando que estas ficaram expostas ao meio de teste por tempo considerável, o que poderia indicar um rápido rompimento.

Figura 54 – Macrografia da região da fratura mostrando o modo de propagação da trinca e a presença de trinca interna.



Fonte: O AUTOR (2020).

As amostras foram inspecionadas com um medidor de espessura por princípio ultrassônico (US), que indicou a presença de trincas internas nos fios não revestidos em uma profundidade entre 2 e 4 mm (ver Figura 54). As trincas identificadas na face lateral (ver Figura 52b) possivelmente são trincas internas que afloraram na face lateral dos fios da armadura, já que a profundidade detectada no US é similar a posição das trincas na borda. Além disso, cabe ressaltar que estas trincas também foram observadas nos corpos de prova sem carregamento externo, indicando que o carregamento externo não foi um fator mandatório para a ocorrência do fenômeno, típico do TIH.

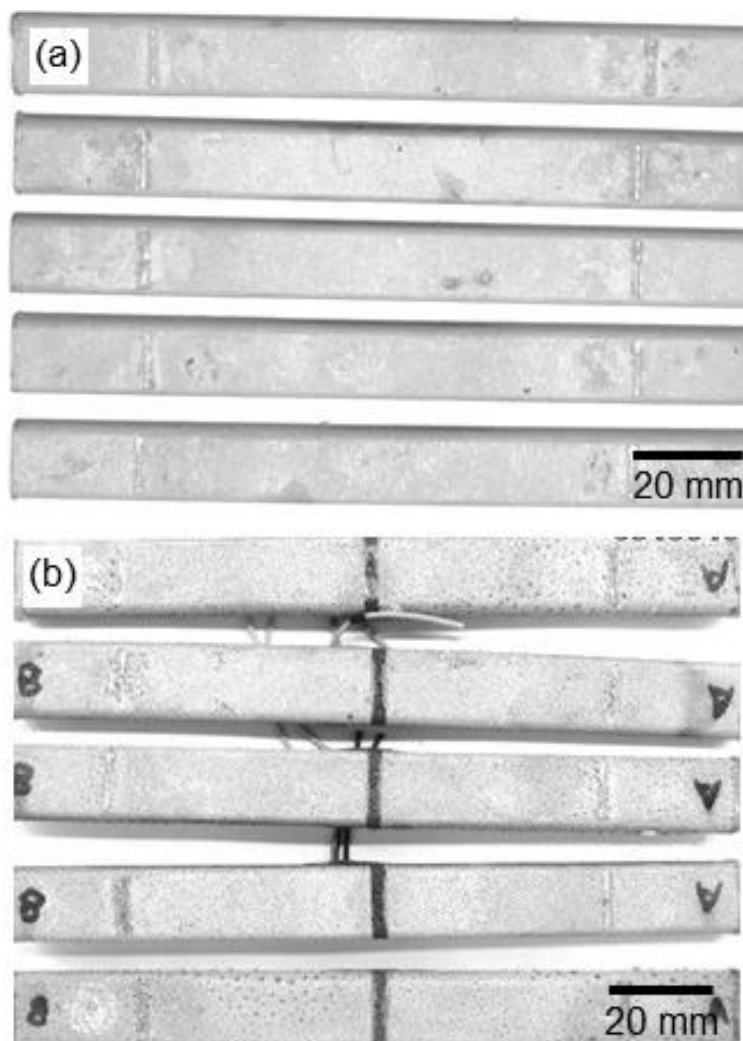
#### 4.5.2 Amostras revestidas com alumínio

A Figura 55 apresenta a face trativa das amostras revestidas, submetidas ao ensaio de flexão a quatro pontos com carga constante a 90% da tensão de escoamento.

Diferente das amostras sem revestimento, ambas as condições de amostras revestidas, isto é, totalmente revestidas (AR) e revestidas com um defeito intencional (ARD) posicionado na região de máxima solicitação trativa, não apresentaram rupturas após o ensaio de flexão a quatro pontos com duração de 720 h (ver Figura

55a e b). A inspeção por US não revelou a presença de trincas internas, o que foi confirmado por análise metalográfica.

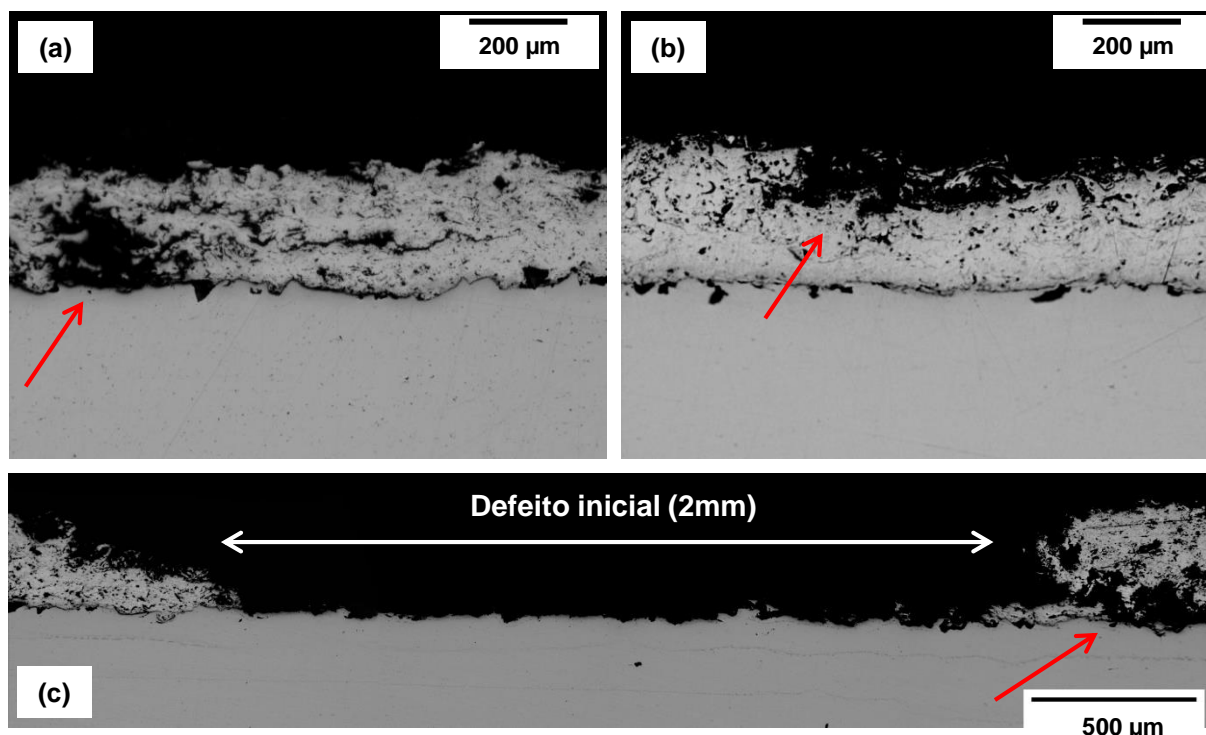
Figura 55 – Face trativa das amostras revestidas submetidas ao ensaio de carga constante em ambiente contendo 10.000 ppm de  $H_2S$ : (a) AR e (b) ARD.



Fonte: O AUTOR (2020).

A Figura 56 apresenta as metalografias realizadas nas amostras AR e ARD. Apesar não terem sido observadas trincas, observa-se que o revestimento sofreu corrosão no meio de ensaio (ver setas na Figura 56). Ainda, a Figura 56c mostra, em corte transversal, a região do defeito inserido no revestimento e localizado na região de maior solicitação mecânica, onde se percebe consumo da camada de alumínio, possivelmente como resultado do efeito de proteção catódica da região do defeito, sem, contudo, nenhum indício de trincas ou corrosão localizada.

Figura 56 – Macrografia após ensaio de carga constante: (a) AR, (b) ARD e (c) ARD na região do defeito.



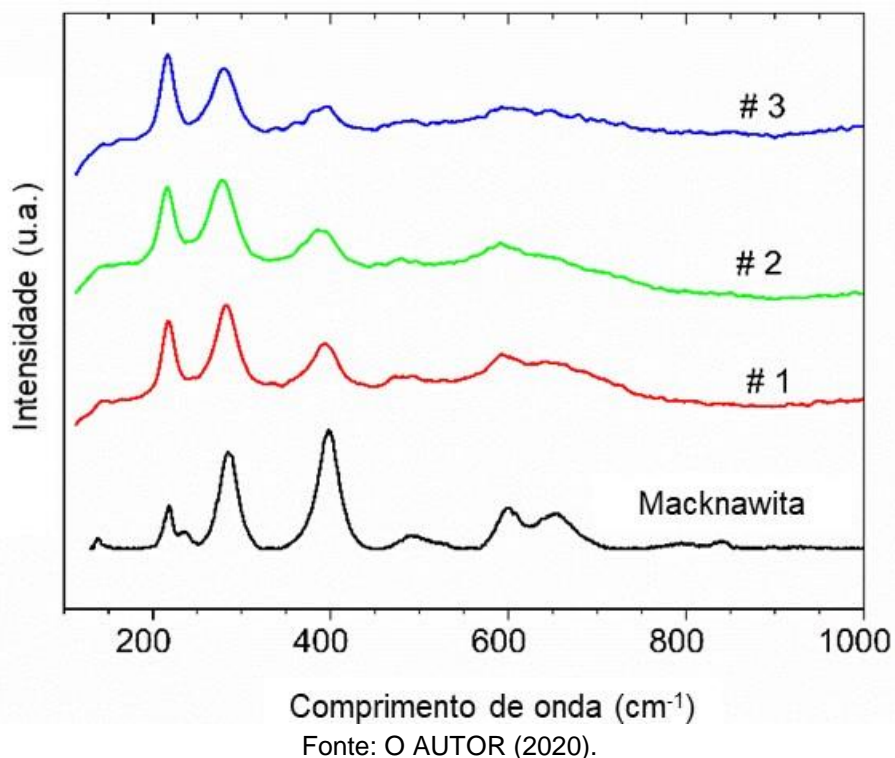
Fonte: O AUTOR (2020).

#### 4.6 Trincamento induzido por sulfetos

Após a realização dos ensaios de carga constante, o produto de corrosão foi avaliado via Espectroscopia Raman, sendo identificado como mackinawita, conforme apresentado na Figura 57.

A nucleação de pites é consequência de uma desestabilização local e fratura no filme de sulfeto com exposição do substrato, seguida pela formação de um par galvânico aço/mackinawita, conforme reportado na literatura (BROWN; YOUNG; NEŠIC, 2009; HO-CHUNG-QUI; WILLIAMSON, 1987; PESSU; BARKER; NEVILLE, 2017; SMITH; CRAIG, 2008; SRIDHAR *et al.*, 2001)

Figura 57 – Identificação da mackinawita como produto de corrosão formado nas amostras ANR, após ensaio de carga constante.

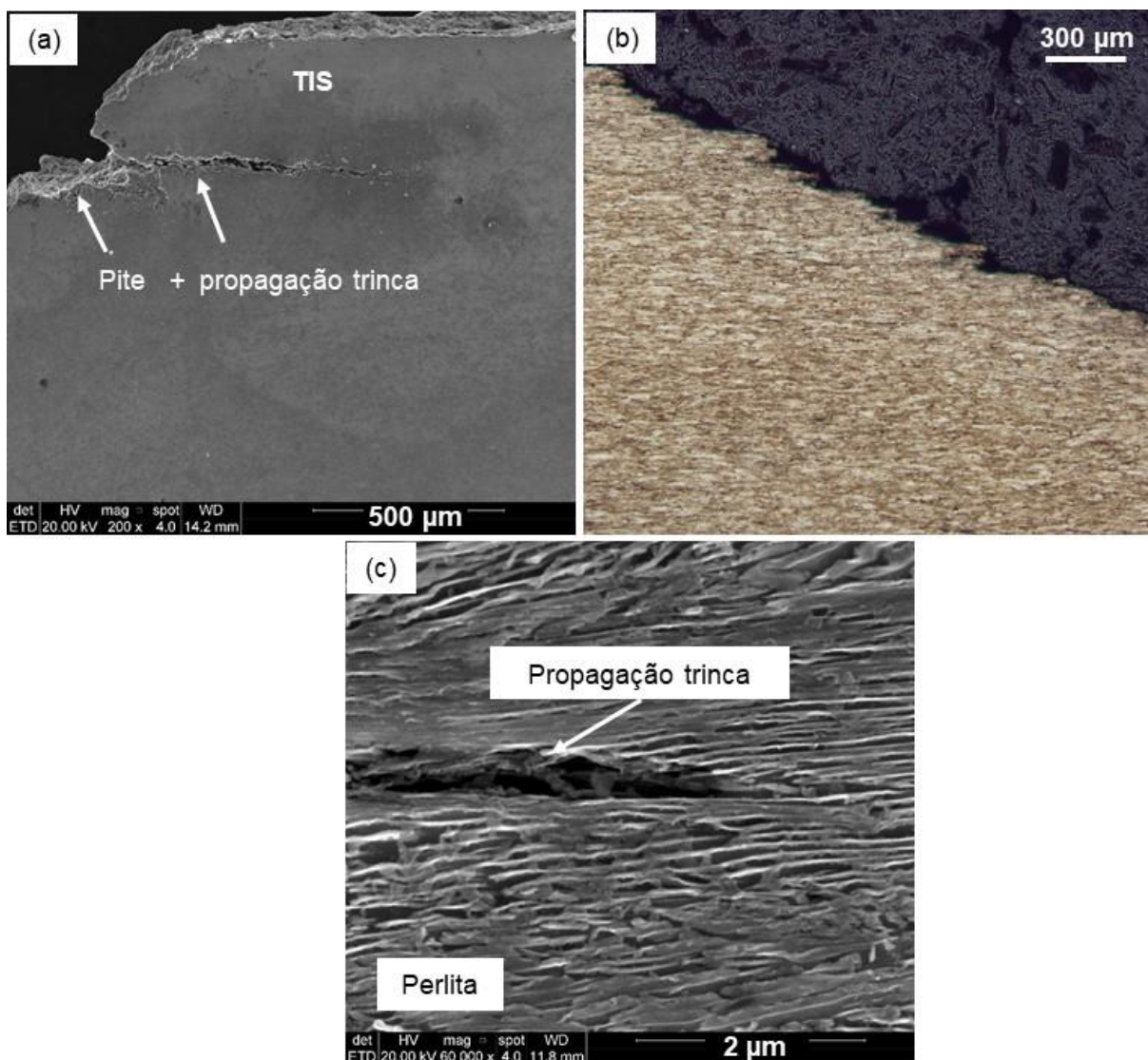


A reação catódica ocorre na superfície do filme de sulfeto, com a formação de hidrogênio. Em meios contendo  $H_2S$ , a difusão do hidrogênio para o substrato é facilitada pelo efeito envenenador, que atua suprimindo a reação de recombinação de hidrogênio (GAN *et al.*, 2018; GONZALEZ *et al.*, 1997; KANE; CAYARD, 1998; MOHTADI-BONAB *et al.*, 2015; WEN *et al.*, 2018).

O efeito de concentração de tensões no fundo do pite e o acúmulo de hidrogênio que difunde pela rede cristalina até estas regiões criam condições para a nucleação da trinca, conforme pode ser visto na trinca secundária, indicada na Figura 58a. Depois que ocorre a nucleação da trinca, existe um efeito preferencial de difusão e concentração de hidrogênio, imediatamente a frente da ponta da trinca. Quando a concentração de hidrogênio alcança um valor crítico, novo trincamento ocorre, seguido da conexão das trincas e propagação global segundo o modo I.



Figura 58 – Investigação do fenômeno TIS: (a) nucleação da trinca e propagação a partir do fundo do pite, (b) detalhe da propagação alternando entre as direções longitudinal e transversal e (c) propagação da trinca através da perlita altamente orientada.



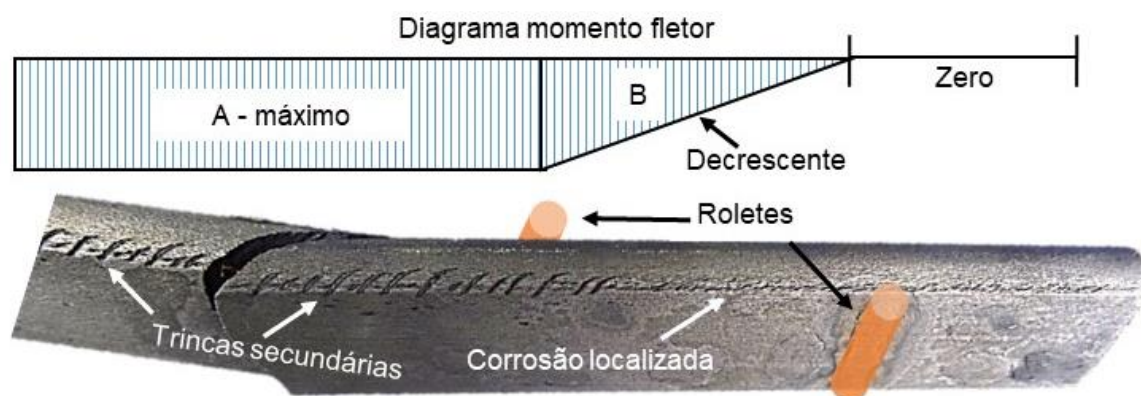
Fonte: O AUTOR (2020).

Após propagação inicial, macroscopicamente a fratura avança com um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  (ver Figura 58b), de acordo com o modo de propagação mista. Microscopicamente, na região de propagação pelo modo misto, a trinca avança alternando entre a direção transversal e normal ao sentido de deformação plástica, como sugerido na literatura (WU *et al.*, 2018). De acordo com os autores, essa mudança no modo de propagação pode ser atribuída ao efeito combinado do grau de redução imposto pelo trabalho a frio e pela magnitude da tensão aplicada. Adicionalmente, diversos estudos indicam que a estrutura lamelar formada por ferrita

e cementita, alinhadas ao sentido de conformação, contribuem para o desvio da fratura (BARNES, 2014; RAJA; SHOJI, 2011; TORIBIO; VERGARA; LORENZO, 2017). Além disso, as lamelas de cementita funcionam como uma barreira para a difusão do hidrogênio (TORIBIO; VERGARA; LORENZO, 2017), o que promove uma difusão basicamente através da ferrita, criando, portanto, um caminho preferencial de propagação de trinca (ver Figura 58c).

A Figura 59 apresenta um esquema que ilustra o mecanismo que levou a falha das amostras pelo TIS. O dispositivo de flexão a quatro pontos gera um momento fletor com três regiões de solitação: “A” – máximo, “B” – decrescente e “C” – zero. Em uma das faces da amostra, os esforços serão trativos e na outra face, compressivos. Percebe-se que a corrosão localizada se deu, preferencialmente, na fronteira entre a borda e a face plana, possivelmente explicado pelo formato geométrico do fio da armadura. Pode ser observado que na região “A” estão localizadas as trincas que levaram às rupturas. Além disso, identifica-se a nucleação de trincas secundárias na região “A” e na região “B”, preferencialmente onde a tensão aplicada é maior. Na região “zero”, onde não existe solitação mecânica, ocorre somente corrosão localizada. Portanto, um efeito sinérgico entre o meio corrosivo e a solitação mecânica levou à falha por TIS na condição ANR. A ocorrência de corrosão localizada sob a forma de pites levou à nucleação de uma trinca e, conseqüentemente, à falha, como reportado na literatura (MENDIBIDE; SOURMAIL, 2009; POURAZIZI; MOHTADI-BONAB; SZPUNAR, 2020).

Figura 59 – Ilustração esquemática associando o diagrama momento fletor e a ocorrência da falha nas amostras ANR.



Fonte: O AUTOR (2020).

As amostras revestidas com alumínio AR e ARD não apresentaram rupturas após ensaio de carga constante. Avaliando as amostra totalmente revestidas, o efeito barreira promovido pela aplicação do revestimento eliminou a corrosão do aço e a formação de pites eliminando, conseqüentemente, a nucleação de trincas, conforme descrito anteriormente (FALLAHMOHAMMADI *et al.*, 2018; FIGUEROA; ROBINSON, 2008; ISHIKAWA; MCLELLAN, 1986; OSHE; SAAKIYAN; EFREMOV, 2001). Como descrito previamente (Figura 56c), o aço exposto na região do defeito da amostra ARD não apresentou sinais de corrosão localizada, o que pode ser atribuído ao efeito da proteção catódica pelo consumo preferencial do alumínio.

#### 4.7 Trincamento induzido por hidrogênio

A formação de hidrogênio devido à corrosão de aços ao carbono em ambientes contendo  $H_2S$  já é bastante estudada. E, como discutido, o efeito envenenador limita a reação de recombinação do hidrogênio, aumentando a absorção deste elemento pelo aço. O hidrogênio difunde pela estrutura cristalina, sendo aprisionado em armadilhas e zonas tensionadas (GAN *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2008; WEN *et al.*, 2018). Nestes locais, como em inclusões de MnS (KITTEL *et al.*, 2010a; MOHTADI-BONAB *et al.*, 2015), e de acordo com a teoria da pressão interna proposta por Zapffe e Sims

(1941), átomos de hidrogênio irão se acumular, formando hidrogênio gasoso, aumentando localmente a pressão e promovendo o trincamento.

Para as amostras ANR, trincas internas foram observadas na região central, isto é, na metade da espessura do fio da armadura de tração, conforme apresentado na Figura 54 e na Figura 60. Essas trincas internas são paralelas à superfície das amostras e se propagaram extensivamente nas direções longitudinal e transversal, sendo observadas tanto para as amostras carregadas mecanicamente como as amostras sem solicitação externa.

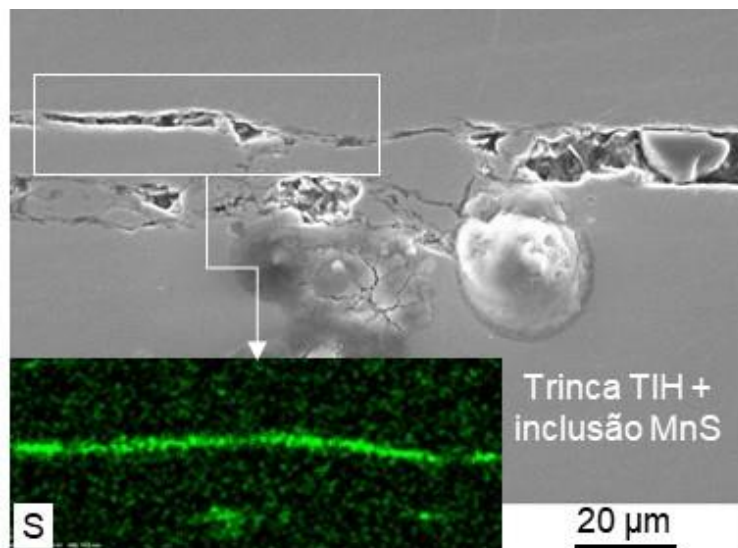
Figura 60 – Macrografia da ANR após os ensaios de carga constante, mostrando trincas na região central dos arames detectadas por US.



Fonte: O AUTOR (2020).

A Figura 61 apresenta uma imagem em MEV na região de uma trinca interna. Através da análise por EDS, é possível associar a formação das trincas com inclusões de MnS, fornecendo evidências adicionais que indicam a ocorrência do TIH. Os resultados aqui apresentados corroboram com vários estudos que apontam o papel das inclusões de MnS e de óxidos na ocorrência de TIH em ambientes *sour* (KITTEL *et al.*, 2010b; MOHTADI-BONAB *et al.*, 2015; MOHTADI-BONAB; ESKANDARI, 2017).

Figura 61 – Análise MEV/EDS em amostra que apresentou o fenômeno de TIH. Análise realizada na direção longitudinal.



Fonte: O AUTOR (2020).

Para as amostras revestidas AR e ARD, não foram observadas trincas do tipo TIH. Para a amostra AR, assim como explicado para a não ocorrência de trincas TIS, o efeito barreira do revestimento limitou a difusão do hidrogênio – o hidrogênio apresenta baixa permeabilidade e solubilidade no alumínio – restringindo a permeação de hidrogênio através da camada revestida, a difusão e acúmulo em regiões preferenciais do aço (FIGUEROA; ROBINSON, 2008; ISHIKAWA; MCLELLAN, 1986; OSHE; SAAKIYAN; EFREMOV, 2001).

Além do efeito barreira, algumas características do revestimento obtido por aspersão térmica, como a alta rugosidade superficial ( $R_a = 10,5 \mu\text{m}$ ) e a porosidade (entre 5 e 8%), podem ter elevado a resistência ao TIH. Pérez Escobar *et al.* (2014) reportaram que amostras polidas ( $R_a = 0,01 \mu\text{m}$ ) apresentaram maior tendência de absorver hidrogênio do que amostras apenas lixadas ( $R_a = 1,0 \mu\text{m}$ ). Além disso, Warriar *et al.* (2009) afirmam que a rugosidade superficial acentua a reação de recombinação de hidrogênio, em detrimento à reação de absorção. Da mesma forma, diversos estudos apontaram que a porosidade também acelera a evolução de hidrogênio, já que os espaços vazios atuam tanto como sítios para a recombinação

como barreira para a difusão (GAO *et al.*, 2016; SOLMAZ; DÖNER; KARDAŞ, 2008; VARGAS; LATORRE; URIBE, 2003; ZHANG *et al.*, 2019).

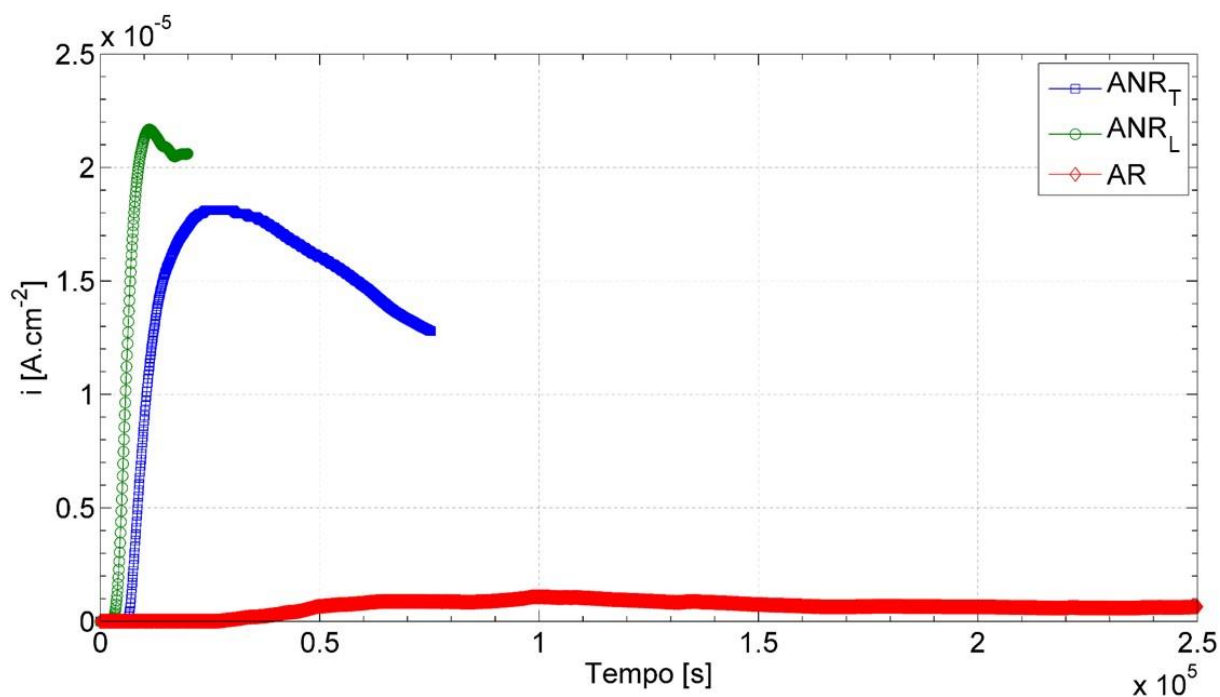
No caso das amostras revestidas com defeito ARD, a região exposta foi catodicamente protegida e, conseqüentemente, um certo nível de hidrogênio resultante da reação catódica pode ser esperado e, eventualmente, difundir para o aço promovendo o trincamento. Entretanto, não foram observadas trincas, de forma que se pode inferir que, no tempo de 720 h, não houve acúmulo de hidrogênio a níveis críticos para promover o trincamento.

#### **4.8 Permeação eletroquímica**

Para avaliar o efeito da difusão do hidrogênio no aço e no revestimento, foram realizados ensaios de permeação eletroquímica. O carregamento foi realizado em potencial de circuito aberto, em meio contendo H<sub>2</sub>S.

A Figura 62 apresenta o primeiro transiente de permeação obtido para as amostras de aço, na direção longitudinal (ANR<sub>L</sub>), na direção transversal (ANR<sub>T</sub>) e para as amostras revestidas (AR). A amostra ANR<sub>L</sub> apresentou a maior densidade de corrente de permeação de 22  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , assim como o menor tempo de difusão do hidrogênio ao longo da espessura da membrana. A amostra ANR<sub>T</sub> apresentou uma densidade de corrente de 18  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e um tempo levemente superior a amostra na transversal. Como era esperado, o fluxo de hidrogênio, o qual é proporcional à densidade de corrente de permeação, foi bem menos intenso na condição AR. A densidade máxima foi de 1  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , aproximadamente 20x inferior às amostras do fio da armadura sem revestimento. O tempo para que ocorresse a difusão ao longo da membrana foi aproximadamente 4 e 7x vezes maior na amostra revestida do que em ANR<sub>L</sub> e ANR<sub>T</sub>, respectivamente.

Figura 62 – Curvas de permeação de hidrogênio para as condições testadas.



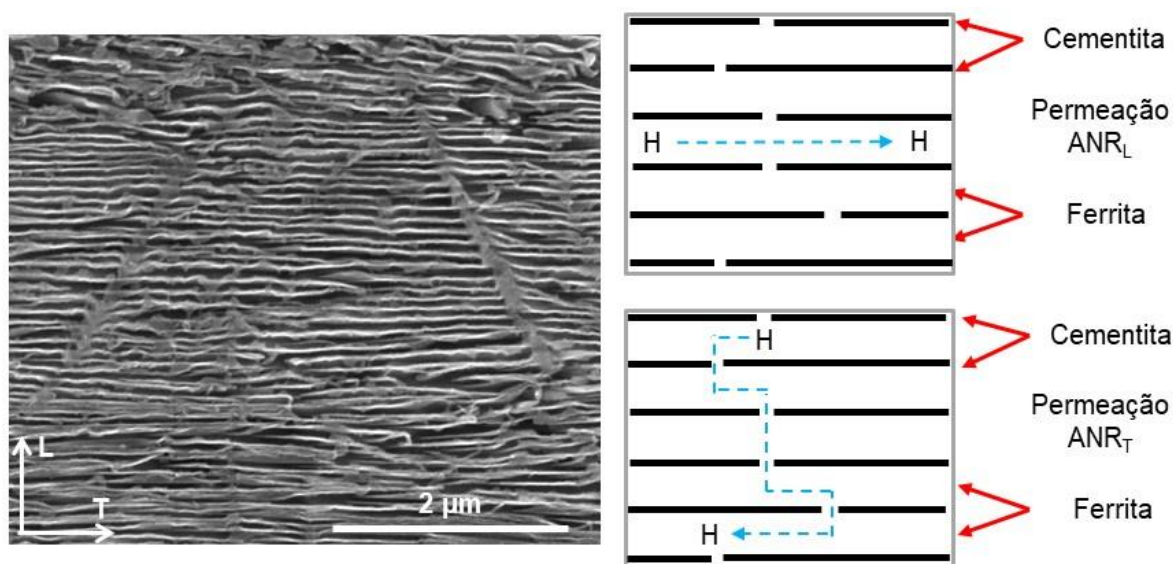
Fonte: O AUTOR (2020).

Para as três condições, após se alcançar um máximo valor de densidade de corrente, houve uma redução da permeação com o passar do tempo. Conforme reportado anteriormente (KIM *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2013, 2014), este comportamento indica que a superfície da membrana exposta ao carregamento está sofrendo modificação, possivelmente pela formação de um produto de corrosão. Por esse motivo, o presente trabalho limita-se a apresentar somente o primeiro transiente. Esse fato acaba impossibilitando a avaliação do efeito de armadilhas reversíveis e irreversíveis dos materiais de forma isolada.

Como já mencionado, o aço perlítico utilizado neste trabalho apresenta um alto grau de anisotropia, resultante do alinhamento da microestrutura no sentido de conformação mecânica. Como reportado na literatura, em estruturas perlíticas, o hidrogênio difunde pela ferrita, enquanto as lamelas de cementita atuam como barreira à difusão (TORIBIO; VERGARA; LORENZO, 2017). A Figura 63 apresenta, de forma esquemática, o processo de difusão de hidrogênio nas amostras de aço sem

revestimento. Na condição  $ANR_L$ , o carregamento de hidrogênio e a sua difusão ocorre de forma alinhada com as lamelas de ferrita, facilitando o transporte ao longo da membrana. Na  $ANR_T$ , o hidrogênio precisa desviar das lamelas de cementita, aumentando o tempo para difusão ao longo da membrana. Essa difusão facilitada na direção transversal ajuda a explicar a deflexão ocorrida na trinca principal e propagação quase que longitudinalmente nas amostras não revestidas submetidas ao ensaio de carga constante, conforme discutido nos capítulos 4.5.1 e 4.6 (ver Figura 54).

Figura 63 – Difusão do hidrogênio ao longo da estrutura perlítica na direção transversal e longitudinal.



Fonte: O AUTOR (2020).

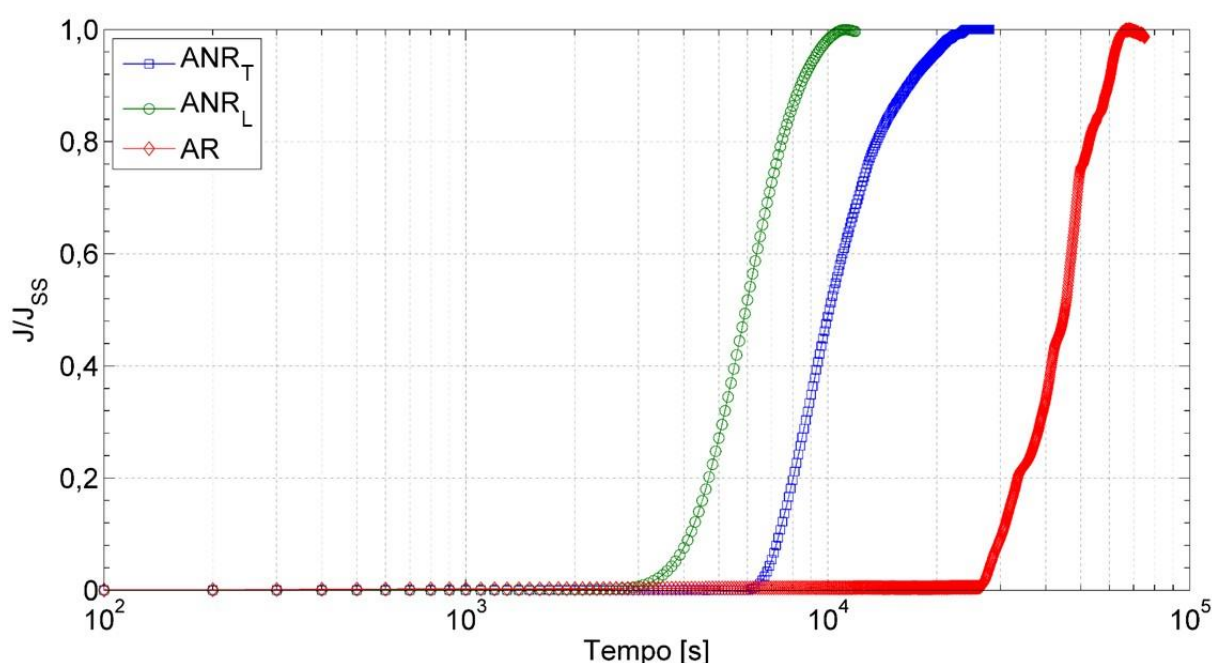
A Figura 64 apresenta o gráfico dos transientes de permeação do começo do ensaio até que o valor de densidade de corrente do pico tenha sido atingido, com relação ao fluxo normalizado em função do tempo em segundos. É importante ressaltar que o tempo não foi normalizado pelo fato das amostras AR serem bimetalicas. Mesmo assim, a espessura total de todas as amostras foi muito próxima ( $\sim 0,78$  mm para as amostras  $ANR_L$  e  $ANR_T$  e  $0,87$  mm para a amostra AR, sendo  $0,23$  mm de camada de alumínio e  $0,64$  mm de aço, medida após ensaio por MO). A partir



do gráfico, é possível a obtenção do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ), tanto pelo método *Time-lag* como pelo *Breakthrough*.

Para a obtenção do  $D_{ef}$  pelo método *Time-lag*, é feita a leitura do tempo em que  $J/J_{SS} = 0,63$ . Após, obtém-se o coeficiente a partir da equação apresentada no Capítulo 2.3.4. Para o método *Breakthrough*, determina-se o tempo a partir da extrapolação da porção linear crescente do transiente de permeação, sendo o coeficiente obtido pela equação anteriormente apresentada.

Figura 64 – Transientes de permeação normalizado.



Fonte: O AUTOR (2020).

A Tabela 10 apresenta os valores de  $D_{ef}$  determinados para as amostras ensaiadas, assim como o valor da densidade de corrente estacionária.

Tabela 10 – Coeficiente de difusão calculado conforme método do *Time-lag* e *Breakthrough*.

Condição	$D_{ef \text{ time-lag}}^*$	$D_{ef \text{ Breakthrough}}^*$	$i_{max}^{**}$
ANR <sub>L</sub>	$1,68 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-7}$	22
ANR <sub>T</sub>	$8,97 \times 10^{-8}$	$5,86 \times 10^{-8}$	18
AR	ND	ND	1

\* ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )      \*\* ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )      ND: Não determinado

Fonte: O AUTOR (2020).

Para a condição revestida, os coeficientes não foram determinados, pois a amostra apresenta uma condição diferenciada com a permeação, sendo feita no

revestimento e no substrato (permeação por dupla camada). Dessa forma, como a permeação se dá através de dois materiais distintos e existe uma interface entre estes, pode ocorrer uma descontinuidade no perfil de concentração de hidrogênio. Apesar desta limitação, tanto a menor densidade de corrente de permeação como o maior tempo para a difusão, indicam a efetividade do revestimento de alumínio frente à permeação de hidrogênio. Esse resultado ajuda a explicar o sucesso do revestimento de alumínio nos ensaios de carga constante, onde não foram observadas trincas.

Uma condição especial de revestimento foi produzida a partir da realização da aspersão térmica de alumínio sobre uma placa de teflon sem tratamento superficial, que permitiu o deslocamento do revestimento com espessura suficiente para realização do teste. Entretanto, o depósito de níquel eletroquímico não foi aderente e apresentou defeitos. Durante a imersão em NaOH, ocorreu ataque ao alumínio, já que o pH da solução do lado de descarga é muito alcalino. Portanto, não foi possível avaliar somente o efeito do revestimento frente à permeação e, conseqüentemente, determinar o coeficiente  $D_{\text{efetivo}}$ .

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados nesta tese, conclui-se que:

- As curvas de polarização linear confirmaram o efeito de proteção catódica do revestimento de alumínio aplicado sobre o aço de alta resistência mecânica, no ambiente testado;
- O ensaio de resistência à polarização linear indicou uma vida útil do revestimento de, pelo menos, 2,5 anos;
- As amostras não revestidas falharam pelos mecanismos de trincamento induzido por sulfetos e trincamento induzido por hidrogênio, revelando a alta susceptibilidade do aço de alta resistência mecânica a um ambiente contendo  $H_2S$ ;
- O mecanismo que levou a falha por TIS pode ser descrito pela formação inicial do produto de corrosão mackinawita na superfície do aço e posterior corrosão localizada sob a forma de pites. Na região submetida ao esforço trativo, trincas nuclearam no fundo dos pites, com posterior propagação sob efeito da oferta de hidrogênio;
- Com relação a falha causada pelo TIH, pode-se afirmar que as trincas foram causadas pelo acúmulo de hidrogênio nas inclusões presentes no material. O hidrogênio gerado a partir da reação catódica ocorrida durante a corrosão do aço tem sua recombinação reduzida pelo efeito envenenador do  $H_2S$ , o que facilita a absorção e difusão do hidrogênio;
- A aplicação do revestimento de alumínio por aspersione térmica com ou sem a presença de defeito, mostrou-se capaz de suprimir os fenômenos de TIS e TIH em um aço altamente susceptível a estes, em testes com duração de 720 h;

- A presença do revestimento eliminou a ocorrência de TIS em testes com duração de 720 h, pois o alumínio evitou a corrosão do substrato de aço, através do efeito barreira para as amostras totalmente revestidas. Para as amostras com defeito, o sucesso se deu devido à proteção catódica pelo consumo preferencial do alumínio;
- O revestimento de alumínio impediu o TIH devido ao efeito de barreira a difusão do hidrogênio. A alta rugosidade superficial do revestimento e a porosidade podem ter limitado a absorção do hidrogênio, o que facilitou a recombinação;
- Os ensaios de permeação eletroquímica revelaram que a densidade de corrente de permeação de hidrogênio, em amostras revestidas, foi aproximadamente 20x inferior à difusão no aço. Além disso, o tempo para que houvesse difusão na amostra revestida foi, pelo menos, 4x superior ao aço sem revestimento;
- A permeação eletroquímica indicou uma diferença importante da difusão no aço, quando avaliado no sentido transversal ou longitudinal. No sentido transversal, o hidrogênio teve sua difusão facilitada pelo alinhamento das lamelas de ferrita. Esse comportamento ajuda a explicar a deflexão da trinca, ocorrida no ensaio de carga constante.

## 6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da exposição do revestimento a elevadas temperaturas e pressões de H<sub>2</sub>S;
- Realizar ensaios de carga constante e flexão a quatro pontos para longos períodos de exposição;
- Avaliar o efeito da razão de confinamento nos ensaios de carga constante. Também, determinar o impacto de um ambiente confinado na taxa de corrosão das amostras com e sem revestimento de alumínio;
- Realizar ensaios com solicitação mecânica dinâmica, por exemplo, a partir de ensaios de corrosão-fadiga e/ou ensaios de baixa taxa de deformação;
- Executar ensaio em escala real em duto flexível com a armadura de tração revestida com alumínio;
- Analisar o desempenho do revestimento de alumínio em ambiente contendo alta pressão de CO<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

4SUBSEA. **Un-bonded flexible risers: recent field experience and actions for increased robustness**. [s. l.], 2013. Disponível em: [https://evalueringsportalen.no/evaluating/un-bonded-flexible-risers-recent-field-experience-and-actions-for-increased-robustness/4Subsea\\_PSA-Norway\\_Flexibles-rev5](https://evalueringsportalen.no/evaluating/un-bonded-flexible-risers-recent-field-experience-and-actions-for-increased-robustness/4Subsea_PSA-Norway_Flexibles-rev5) - Un-bonded Flexible Risers - Recent Field Experience and Actions for Increased Robustness. Acesso em: 2 mar. 2020.

ABEDINI, A. *et al.* Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 201, n. 6, p. 3350–3358, 2006.

AL-FAQEER, Faisal M.; PICKERING, Howard W. Kinetics of Electrochemical Hydrogen Entry into Metals and Alloys. *In: [S. l.: s. n.]*, p. 1–54. *E-book*. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-9027-3\\_1](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-9027-3_1)

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP 17B: Recommended practice for flexible pipe**. [S. l.]: American Petroleum Institute, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M: Standard test methods for tension testing of metallic materials 1**. [S. l.: s. n.]

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2109: Test Methods of Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings**. [S. l.: s. n.]

ANDERSEN, KJETIL. **HISC in Super Duplex Stainless Steels: A study of the relation between microstructure and susceptibility to hydrogen induced stress cracking**. 2013. - Norwegian University of Science and Technology, [s. l.], 2013.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G148: Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique**. West Conshohocken: ASM International, 1997.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4541-17, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers**. West Conshohocken: ASM International, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E45: Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel**. West Conshohocken: ASM International, 2018.

BAI, YONG; BAI, Qiang. **Subsea Pipelines and Risers**. First ed. [S. l.]: Elsevier, 2005. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080445663X50003>

BAI, Yong; BAI, Qiang. **Subsea Structural Engineering**. [S. l.: s. n.]

BARNES, Peter. **An Investigation into the Corrosion Fatigue Behaviour of High Strength Carbon Steel Tensile Armour Wires Table of Contents**. 2014. - The University of Manchester, [s. l.], 2014.

BEACHEM, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). **Metallurgical and Materials Transactions B**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 441–455, 1972. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02642048>

BENJELLOUN-DABAGHI, Z. *et al.* Moldi(Tm): a Fluid Permeation Model to Calculate the Annulus Composition in Flexible Pipes. **Oil & Gas Science and Technology**, [S. l.], v. 57, n. 2, p. 177–

192, 2002.

BERGE, Stig *et al.* **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes**. [S. l.: s. n.].

BIRNBAUM, H. K. MECHANISMS OF HYDROGEN RELATED FRACTURE OF METALS. *In*: 1990, Moran. **International conference on the effect of hydrogen on the behavior of materials**. Moran: Minerals, Metals, and Materials Society, 1990. p. 639–658.

BIRNBAUM, H. K. *et al.* Mechanisms of hydrogen related fracture – a review. *In*: 1997, London. **Second International Conference on Corrosion-Deformation Interactions**. London: CRC Press, 1997. p. 172–195.

BJØRGUM, A.; SIGURDSSON, H.; NISANCIOGLU, K. Effect of Hydrogen Sulfide on Aqueous Corrosion of Commercially Pure Al 99.5. **CORROSION**, [S. l.], v. 51, n. 8, p. 631–638, 1995. Disponível em: <http://corrosionjournal.org/doi/10.5006/1.3293624>

BOES, N.; ZÜCHNER, H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. **Journal of the Less Common Metals**, [S. l.], v. 49, p. 223–240, 1976. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022508876900370>

BRASS, Anne-Marie; CHÊNE, Jacques;; COUDREUSE, Lione; Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes. **Tech. L'ingénieur**, [S. l.], p. 1–12, 2010.

BROWN, B.; YOUNG, D.; NEŠIĆ, S. Localized Corrosion in an H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Environment. *In*: 2009, **17th International Corrosion Congress - Paper No. 2704**. [S. l.: s. n.] p. 1–24.

BUENO, A. H. S.; MOREIRA, E. D.; GOMES, J. A. C. P. Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 36, p. 423–431, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.11.012>

CHENG, X. L. *et al.* Corrosion of Iron in Acid Solutions with Hydrogen Sulfide. **Corrosion**, [S. l.], v. 54, n. 5, p. 369–376, 1998.

COSER, Tiago Brun. **AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO PROTETOR DE ALUMÍNIO APLICADO A ARAMES DA ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS**. 2016. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2016.

DAVIS, Joseph R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. [S. l.]: ASM International, 1999.

DAVIS, JOSEPH R. **Handbook of Thermal spray technology**. [S. l.]: ASM International, 2004.

DEEPWATER. **Rig Types. Ultra-deepwater**. [s. l.], 2018. Disponível em: <http://www.deepwater.com/our-fleet/rig-types>. Acesso em: 15 fev. 2018.

DÉSAMAIS, Nicolas *et al.* Use of high strength steel wires for flexible pipe in low sour service conditions: Impact on deep water applications. **Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference**, [S. l.], p. 1033–1038, 2007.

DESHPANDE, Swarnima *et al.* Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 187, n. 1, p. 6–16, 2004.

DEVANATHAN, M.A.V., STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. *In*: 1962, **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences Volume 270**. [S. l.: s. n.] p. 90–102.

DUNLOP, A. K. ...; HASSEL, H. I. ...; RHODES, P. R. Fundamental considerations in sweet well corrosion. *In*: 1983, **Corrosion**. : Nace International, 1983.

DUPOIRON, F.; TARAVEL-CONDAT, C. High strength metallic materials for flexible pipes: specific environments and corrosion behavior. *In*: 2003, San Diego. **Corrosion**. San Diego: Nace International, 2003. p. 1–17.

ERIKSEN, M.; ENGELBRETH, K. I. Outer cover damages on flexible pipes: corrosion and integrity challenges. *In*: 2014, San Francisco. **International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE)**. San Francisco: The American Society of Mechanical Engineers, 2014.

FALLAHMOHAMMADI, E. *et al.* Corrosion and SSC Resistant Cladding Material for H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Oil and Gas Containing Environment. *In*: 2018, **NACE Corrosion Conference & Expo 2018 - Paper No. 11070**. [S. l.: s. n.] p. 1–15.

FALLAHMOHAMMADI, E.; BOLZONI, F.; LAZZARI, L. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 38, n. 5, p. 2531–2543, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912025463>

FAUCHAIS, P.; VARDELLE, A. Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear. **Advanced Plasma Spray Applications**, [S. l.], p. 3–39, 2012.

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes**. 3rd Ed ed. Trondheim: NTNU, 2014.

FIGUEROA, D.; ROBINSON, M. J. The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 1066–1079, 2008.

FISCHER, Karl P. *et al.* **Performance history of thermal-sprayed aluminum coatings in offshore service**. [S. l.: s. n.]

FUJISHIRO, Taishi; HARA, Takuya. In situ observation of hydrogen-induced cracking propagation behavior. **Corrosion**, [S. l.], v. 74, n. 10, p. 1054–1062, 2018.

GAN, L. *et al.* Hydrogen trapping and hydrogen induced cracking of welded X100 pipeline steel in H<sub>2</sub>S environments. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, p. 2293–2306, 2018.

GAO, M. Y. *et al.* Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 215, p. 609–616, 2016.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. Sixth ed. São Paulo: LTC, 2011.

GONZALEZ, J. L. *et al.* Hydrogen-Induced Crack Growth Rate in Steel Plates Exposed to Sour Environments. **Corrosion (Houston)**, [S. l.], v. 53, n. 12, p. 935–943, 1997.

HAAHR, M. *et al.* H<sub>2</sub>S Consumption and the Derivation of a new Annulus Prediction Model for Offshore Flexible Pipes. *In*: 2016a, **Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering - OMAE2016-54472**. [S. l.: s. n.] p. 1–10.

HAAHR, Marie *et al.* OMAE2016-54472. [S. l.], p. 1–10, 2016 b.

HE, Shuang *et al.* Hydrogen-enhanced decohesion mechanism of the special  $\Sigma 5(0\ 1\ 2)[1\ 0\ 0]$  grain boundary in Ni with Mo and C solutes. **Computational Materials Science**, [S. l.], v. 167, p. 100–110, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025619303076>



HERMAN, H. Plasma sprayed coatings. **Scientific American**, [S. l.], v. 1259, n. 3, p. 112–117, 1988.

HERMAN, Herbert; SAMPATH, Sanjay; MCCUNE, Robert. Thermal Spray: Current Status and Future Trends. **MRS Bulletin**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 17–25, 2000. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identificier/S0883769400026853/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identificier/S0883769400026853/type/journal_article)

HO-CHUNG-QUI, D. F.; WILLIAMSON, A. I. Corrosion experiences and inhibition practices in wet sour gas gathering systems. *In*: 1987, San Francisco, CA. **Corrosion 87 - Paper No. 46**. San Francisco, CA [s. n.]

IINO, M. *et al.* Engineering solutions to the H<sub>2</sub>S problem in linepipes, current solutions to hydrogen problems in steels. *In*: 1982, Ohio. **International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels**. Ohio [s. n.]

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6892-1: Metallic materials — Tensile testing — Part 1: Method of test at room temperature**. [S. l.: s. n.]

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12944-6: Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 6: Laboratory performance test methods**. [S. l.]: ISO International, 2018.

INTERRANTE, C. G.; PRESSOUYRE, G. M. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels. *In*: 1982, Washington DC. **First International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels**. Washington DC: ASM International, 1982. p. 1–5.

ISHIKAWA, T.; MCLELLAN, R. B. The Diffusivity of Hydrogen in Aluminum. **Acta Metallurgica**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 1091–1095, 1986.

ISO. **ISO 17081:Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique**. [S. l.]: ISO International, 2013.

JIN, T. Y.; LIU, Z. Y.; CHENG, Y. F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 15, p. 8014–8021, 2010.

JOHNSON, William H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. **Proceedings of the Royal Society of London**, [S. l.], v. 23, n. 156–163, p. 168–179, 1875. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspl.1874.0024>

JOIA, C.; BERERRA, P.; KANE, R. D. Behaviour of thermal spray aluminum coating in wet H<sub>2</sub>S Environments. *In*: 1999, **NACE - International Corrosion Conference Series**. [S. l.: s. n.]

KANE, R. D.; CAYARD, M. S. Roles of H<sub>2</sub>S in the behavior of engineering alloys: A review of literature and experience. **NACE - International Corrosion Conference Series**, [S. l.], v. 1998-March, n. 274, 1998.

KIM, Wan Keun *et al.* Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 50, n. 12, p. 3336–3342, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.030>

KITTEL, J. *et al.* Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H<sub>2</sub>S. Part 1: Characterisation of H<sub>2</sub>S reduction on a 316L rotating disc electrode. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 66,

p. 324–329, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.036>

KITTEL, Jean *et al.* Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 1386–1392, 2010 a.

KITTEL, Jean *et al.* Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 4, p. 1386–1392, 2010 b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09006003>

KRAUSS, George. **Steels: Processing, Structure, And Performance**. [S. l.]: ASM International, 2004.

KVAREKVÁL, Jon; SVENNINGSSEN, Gaute. Effect of iron sulfide deposits on sour corrosion of carbon steel. *In*: 2016, **Corrosion**. : NACE International, 2016. p. 1–14.

LAST, Sijm *et al.* Comparison of Models to Predict the Annulus Conditions of Flexible Pipe. **Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference**, [S. l.], p. 619–628, 2002.

LEE, J. L. ...; LEE, J. Y. The interaction of hydrogen with the interface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in iron. **Metallurgical Transactions A1**, [S. l.], v. 17, p. 2183–2186, 1986.

LEE, Kun-lin John; NESIC, Srdjan. The Effect of Trace Amount of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> Corrosion Investigated by Using the EIS technique. *In*: 2005, **Corrosion 2005**. [S. l.: s. n.] p. 1–16.

LEMOS, Carlos Alberto Duarte de. **Análise de fadiga em risers flexíveis**. 2005. - ), Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2005.

LIEGEN, T.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; BEECH, I. B. **Understanding Biocorrosion**. [S. l.]: Elsevier, 2014. v. 53E-book. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20130164689>

LÓPEZ-ORTEGA, A. *et al.* **Corrosion, wear and tribocorrosion performance of a thermally sprayed aluminum coating modified by plasma electrolytic oxidation technique for offshore submerged components protection**. [S. l.: s. n.]

LUO, Tuo; HUANG, Chuanshi; GAO, Xiaosheng. An investigation of the effect of hydrogen on ductile fracture using a unit cell model. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 16, p. 8627–8640, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319919306536>

MALEK, Muhamad Hafiz Abd *et al.* Performance and microstructure analysis of 99.5% aluminium coating by thermal arc spray technique. **Procedia Engineering**, [S. l.], v. 68, p. 558–565, 2013.

MANDENO, W. L. Thermal metal spray: sucesses, failures and lessons learned. *In*: 2012, Victoria. **Annual Conference of the Australasian Corrosion Association ou corrosion & Prevetion**. Victoria [s. n.] p. 946–953.

MARITIME-EXECUTIVE. **Seven oil and gas research projects for North America**. [s. l.], 2016. Disponível em: <https://maritime-executive.com/article/seven-oil-and-gas-research-projects-for-north-america#gs.Osuw2eQ>. Acesso em: 2 mar. 2020.

MARTIN, May L. *et al.* Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials. **Acta Materialia**, [S. l.], v. 165, p. 734–750, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.014>

MCNABB, A. ...; FOSTER, P. K. ... A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. **TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME**, [S. l.], v. 227, p. 618–627, 1963.

MENDIBIDE, Christophe; SOURMAIL, Thomas. Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 51, n. 12, p. 2878–2884, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.013>

MEYER, W. B. Metal spraying in the United States: A JTST historical paper. **Journal of Thermal Spray Technology**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 79–83, 1996.

MICHLER, T.; NAUMANN, J. Coatings to reduce hydrogen environment embrittlement of 304 austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 203, p. 1819–1828, 2009.

MOHTADI-BONAB, M. A. *et al.* The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 2, p. 1096–1107, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.057>

MOHTADI-BONAB, M. A.; ESKANDARI, M. A focus on different factors affecting hydrogen induced cracking in oil and natural gas pipeline steel. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 79, n. September 2016, p. 351–360, 2017.

MOHTADI-BONAB, M. A.; GHESMATI-KUCHEKI, H. Important Factors on the Failure of Pipeline Steels with Focus on Hydrogen Induced Cracks and Improvement of Their Resistance: Review Paper. **Metals and Materials International**, [S. l.], v. 25, n. 5, p. 1109–1134, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00266-7>

MORAIS, José Mauro de. **Petróleo em águas profundas : uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. [S. l.: s. n.]. E-book. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5685850/>

NACE. **NACE TM 0177: Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments**. [S. l.]: Nace International, 2005.

NACE. **NACE MR 0175: Petroleum and natural gas industries. Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing. Environments in oil and gas production**. [S. l.]: NACE International, 2015.

NACE. **NACE TM0284: Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking**. [S. l.]: NACE International, 2016.

NARITA, N.; ALTSTETTER, C. J.; BIRNBAUM, H. K. Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, [S. l.], v. 13, n. 8, p. 1355–1365, 1982. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02642872>

NEGREIROS, LUIZ ANTONIO SULINO DE. **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA E CORROSÃO-FADIGA DA ARMADURA DE TRAÇÃO DE UM RISER FLEXÍVEL RETIRADO DE OPERAÇÃO**. 2016. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2016.

NEWBERY, A.P.; CANTOR, B.; JORDAN, R.M.; SINGER, A. R. E. NiAl deposits manufactured by electric arc spraying of Ni-Al cored wire. **Journal of materials synthesis and processing**, [S. l.], v. 4, p. 1–13, 1996.

NI, C. S. *et al.* **Evaluation of corrosion resistance of aluminium coating with and without annealing against molten carbonate using electrochemical impedance spectroscopy**. [S. l.: s. n.]

NOWICK, A. S. ...; BURTON, J. J. **Diffusion in Solids**. [S. l.]: Elsevier, 1975. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125226608X50016>

O'BRIEN, P.; MELDRUM, E.; OVERTON, C.; PICKSLEY, J.; ANDERSON, K. ...; MACLEOD, I. Outcomes from the sureflex joint industry project - an international initiative on flexible pipe integrity assurance. *In*: 2011, Houston. **Offshore Technology Conference (OTC)**. Houston: Offshore Technology Conference, 2011.

ORIANI, R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, [S. l.], v. 76, n. 8, p. 848–857, 1972.

OSHE, E. K.; SAAKIYAN, L. S.; EFREMOV, A. P. Corrosion behavior of aluminum alloys in the presence of hydrogen sulfide. **Zashchita Metallov**, [S. l.], v. 37, n. 6, p. 633–635, 2001.

PAES, Marcelo Torres Piza *et al.* Petrobras Experience with Thermally Sprayed Coatings for Protection of Carbon Steel against Corrosion (Case Studies). *In*: 2004, Florianópolis. **Encontro Brasileiro de Aspersão Térmica**. Florianópolis [s. n.]

PAREDES, Ramon S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 200, n. 9, p. 3049–3055, 2006.

PAWLOWSKI, Lech. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition**. [S. l.: s. n.]

PÉREZ ESCOBAR, D. *et al.* Influence of experimental parameters on thermal desorption spectroscopy measurements during evaluation of hydrogen trapping. **Journal of Nuclear Materials**, [S. l.], v. 450, n. 450, p. 32–41, 2014.

PESSU, Frederick *et al.* An Investigation into the Relevance of H<sub>2</sub>S:CO<sub>2</sub> Gas Ratios on The Corrosion Behavior of X65 Carbon Steel. **Corrosion 2016**, [S. l.], v. 65, n. 7643, 2016.

PESSU, Frederick; BARKER, Richard; NEVILLE, Anne. Pitting and Uniform Corrosion of X65 Carbon Steel in Sour Corrosion Environments: The Influence of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and Temperature. **Corrosion**, [S. l.], v. 73, n. 9, p. 1168–1183, 2017.

PETROBRAS. **N-2568: Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica**. [S. l.: s. n.]

PFEIL, Leonard Bessemer. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, [S. l.], v. 112, n. 760, p. 182–195, 1926. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1926.0103>

POURAZIZI, Reza; MOHTADI-BONAB, M. A.; SZPUNAR, J. A. Investigation of different failure modes in oil and natural gas pipeline steels. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 109, n. January, p. 104400, 2020.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. [S. l.]: Pergamon Press and Cebelcor, 1966.

QI, Yameng *et al.* Comparison of tensile and impact behavior of carbon steel in H<sub>2</sub>S environments. **Materials and Design**, [S. l.], v. 58, p. 234–241, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.065>

QUISPE-AVILÉS, Janeth Marlene *et al.* A comparative investigation of the corrosion resistance

and HiC susceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 steels. **Materials Research**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 1–13, 2019.

RAJA, V. S. ..; SHOJI, T. **Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2011.

REBAK, Raul B.; PEREZ, Teresa E. Effect of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide on the Localized Corrosion of Carbon Steels and Corrosion Resistant Alloys. *In*: 2017, **Corrosion**. : NACE International, 2017. p. 1–15.

REMITA, E. *et al.* A thin layer cell adapted for corrosion studies in confined aqueous environments. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 52, n. 27 SPEC. ISS., p. 7715–7723, 2007.

REVIE, R. Winston. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3rd. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

REVIE, R. Winston. **Oil and gas pipelines: Integrity and Safety Handbook**. First ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

ROFFEY, P.; DAVIES, E. H. The generation of corrosion under insulation and stress corrosion cracking due to sulphide stress cracking in an austenitic stainless steel hydrocarbon gas pipeline. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 44, p. 148–157, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350630714001514>

ROPITAL, F. CONDAT-TARAVEL, C. SAAS, J.N. DURET, C. Methodology To Study the General Corrosion of Steel Armours in. **Eurocorr**, [S. l.], n. 1, 2000.

RUBIN, A.; OVERBY, S.; NIELSEN, T.S.; HAARH, M.H.; GUDME, J. Corrosion rates of carbon steel in confined environments. *In*: 2012, **Corrosion**. : Nace International, 2012.

RUBIN, Adam; GUDME, Jonas. Qualification of Steel Wire for Flexible Pipes. *In*: 2006, **Corrosion**. [S. l.: s. n.] p. 1–19.

ŠEKULARAC, Gavrilo; MILOŠEV, Ingrid. Corrosion of aluminium alloy AlSi7Mg0.3 in artificial sea water with added sodium sulphide. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 144, n. May, p. 54–73, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.038>

SHOESMITH, D. W. *et al.* The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulphide. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 127, p. 1007–1015, 1980.

SIMONI, Leonardo. **Efeito da presença de depósito calcário formado durante a proteção catódica na absorção de hidrogênio e na fragilização pelo hidrogênio do aço API 5CT P110**. 2016. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2016.

SINGER, M. .. *et al.* Combined Effect of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and Acetic Acid on Bottom of the Line Corrosion. *In*: 2007, **Corrosion**. : Nace International, 2007. p. 1–25.

SINYAVSKII, V. S.; KALININ, V. D. Marine corrosion and protection of aluminum alloys according to their composition and structure. **Protection of Metals**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 317–328, 2005.

SMITH, L.; CRAIG, B. Corrosion mechanisms and material performance in environments containing hydrogen sulfide and elemental sulfur. **SACNUC Workshop**, [S. l.], v. 250, n. 2, p. 1–21, 2008.

SMITH, S. N.; PACHECO, J. L. Prediction of corrosion in slightly sour environments. **NACE -**

**International Corrosion Conference Series**, [S. l.], v. 2002-April, n. March 2002, 2002.

SMITH, Stephen N.; JOOSTEN, Michael W. Corrosion of carbon steel by H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub> containing oilfield environments - 10 year update. **NACE - International Corrosion Conference Series**, [S. l.], v. 2015-Janua, n. March, 2015.

SNOOK, R. Corrosion Control by Zinc Thermal Spraying. *In*: 1983, **Third World Congress on Coatings Systems for Bridges and Steel Structures**. [S. l.: s. n.]

SOLMAZ, Ramazan; DÖNER, Ali; KARDAŞ, Gülfeza. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. **Electrochemistry Communications**, [S. l.], v. 10, n. 12, p. 1909–1911, 2008.

SOUSA, J. R. M. **Análise local de linhas flexíveis pelo método dos elementos finitos**. 2005. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2005.

SRIDHAR, N. *et al.* Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines-modeling and experimental studies. **Corrosion**, [S. l.], v. 57, p. 221–235, 2001.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 104, n. 1, p. 56–63, 1957.

STROE, M. E. **Hydrogen embrittlement of ferrous materials**. 2006. - Université Libre de Bruxelles, [s. l.], 2006.

SUN, Wei *et al.* A Parametric Study of Sour Corrosion of Carbon Steel. *In*: 2010, Houston. **Corrosion**. Houston: Nace International, 2010. p. 21.

SYREK-GERSTENKORN, Berenika; PAUL, Shiladitya; DAVENPORT, Alison J. Use of thermally sprayed aluminium (TSA) coatings to protect offshore structures in submerged and splash zones. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 374, n. November 2018, p. 124–133, 2019.

SZKLARSKA-ŚMIALOWSKA, Z.; LUNARSKA, E. The effect of sulfide inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement. **Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion**, [S. l.], v. 32, n. 11, p. 478–485, 1981. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/maco.19810321103>

TAFEL, J. Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [S. l.], v. 50U, n. 1, p. 641–712, 1905.

TARAVEL-CONDAT, Carol; DESAMAIS, Nicolas. **Qualification of high strength carbon steel wires for use in specific annulus environment of flexible pipes containing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S**. [S. l.: s. n.]

TIEN, J. ..; THOMPSON, A. W; BERNSTEIN, I. M.; RICHARDS, R. Hydrogen transport by dislocations. **Metallurgical Transactions A**, [S. l.], v. 7, p. 821–829, 1976.

TJELTA, M.; KVAREKVAL, J. Electrochemistry of Iron Sulfide and its Galvanic Coupling to Carbon Steel in Sour Aqueous Solutions. *In*: 2016, **Corrosion**. : NACE International, 2016. p. 1–14.

TORIBIO, J. *et al.* Role of drawing-induced residual stresses and strains in the hydrogen embrittlement susceptibility of prestressing steels. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 10, p. 3346–3355, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.012>

TORIBIO, J.; VERGARA, D.; LORENZO, M. Hydrogen effects in multiaxial fracture of cold-drawn pearlitic steel wires. **Engineering Fracture Mechanics**, [S. l.], v. 174, p. 243–252, 2017.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2016.12.020>

TRAIDIA, Abderrazak *et al.* An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 37, n. 21, p. 16214–16230, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.046>

TROIANO, Alexander R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **American Society for Metals**, [S. l.], v. 52, p. 54–80, 1960.

TURNBULL, A. Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 47, p. 16961–16970, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.147>

TURNBULL, A. ...; CARROLL, M. W. ...; FERRISS, D. H. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel. **Acta Metallurgica**, [S. l.], v. 37, p. 2039–2046, 1989.

VARGAS, F.; LATORRE, G.; URIBE, I. Behavior of Thermal Spray Coatings Against Hydrogen Attack. **CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro**, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 65–73, 2003.

WARRIER, M. *et al.* A time dependent model to study the effect of surface roughness on reactive – diffusive transport in porous media. **Journal of Nuclear Materials**, [S. l.], v. 390–391, p. 203–206, 2009.

WEN, Xiangli *et al.* Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 139, n. February, p. 124–140, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002>

WESTLAKE, D. G. GENERALIZED MODEL FOR HYDROGEN EMBRITTLEMENT. **asm Trans. Quart.**, [S. l.], v. 62, p. 1000–1006, 1969.

WU, Saisai *et al.* Effects of environmental factors on stress corrosion cracking of cold-drawn high-carbon steel wires. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 132, n. November 2017, p. 234–243, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.014>

YEN, S. K. Retarding mechanism of thermally grown oxide films on hydrogen embrittlement of AISI 430 stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 59, n. 3, p. 210–219, 1999.

ZAPFFE, C. A., SIMS, C. E. Internal Stress and Defects in Steel. **American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, [S. l.], v. 1307, n. 274, p. 1–37, 1941.

ZAPFFE, C.; SIMS, C. E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, [S. l.], v. 145, p. 225–259, 1941.

ZHANG, Xundi *et al.* 3D hierarchical nanostructured Ni–Co alloy electrodes on porous nickel for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 57, p. 29946–29955, 2019.

ZHENG, Shuqi *et al.* Dependence of the abnormal protective property on the corrosion product film formed on H<sub>2</sub>S-adjacent API-X52 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 39, n. 25, p. 13919–13925, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.077>

ZHOU, Chengshuang *et al.* The effect of the partial pressure of H<sub>2</sub>S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 67, p. 184–192, 2013. Disponível

em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X12005008>

ZHOU, Chengshuang *et al.* Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H<sub>2</sub>S-containing solutions. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 89, p. 30–37, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X14003886>

ZIAEI, S. M. R.; KOKABI, A. H.; NASR-ESFEHANI, M. Sulfide stress corrosion cracking and hydrogen induced cracking of A216-WCC wellhead flow control valve body. **Case Studies in Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 1, n. 3, p. 223–234, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213290213000424>