

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ANDRE DI MONACO GRANJA

Influência de tratamento térmico para alívio de
tensões sobre o trincamento induzido por hidrogênio
(HIC) de tubos API 5L

São Paulo, 2013

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ANDRE DI MONACO GRANJA

**Influência de tratamento térmico para alívio de
tensões sobre o trincamento induzido por hidrogênio
(HIC) de tubos API 5L**

Projeto de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo,
no âmbito do Curso de Engenharia de
Materiais.

Orientadora

Prof(a) Dr(a) Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo, 2013

*Assim como falham as palavras quando querem exprimir qualquer pensamento,
Assim falham os pensamentos quando querem exprimir qualquer realidade.*

Alberto Caeiro

Agradecimentos

À minha família, especialmente meus pais, Niel Ajala Granja e Nadhia Chuluck di Monaco Granja, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Aos grandes amigos que dividiram as angústias, incertezas e muitas felicidades durante nossa vida acadêmica.

À orientadora Prof(a) Dr(a) Neusa Alonso-Falleiros pela dedicação e paciência, essencial na elaboração desse trabalho.

Ao mestre em engenharia Duberney Hincapié Ladino pela paciência e dedicação durante a elaboração desse trabalho.

Aos técnicos Antonio Livio da Silva Nunes e José Veríssimo Silva Santos pela disposição e grande ajuda na elaboração desse trabalho.

RESUMO

Diante do cenário mundial em que há crescente necessidade energética, é bastante natural que os meios para o fornecimento sejam cada vez mais viabilizados. Dentre os sintomas que afloram essa busca por eficiência, destaca-se os investimentos em pesquisa e desenvolvimento. Basicamente, o desenvolvimento tecnológico em questão busca possibilitar a exploração dos recursos energéticos inviável até décadas passadas.

Especificamente quanto ao transporte de produtos da indústria de óleo e gás, são usados aços de alta resistência de acordo com a American Petroleum Institute (API). O sulfeto de hidrogênio (H_2S) está presente na composição química desses produtos e é responsável por iniciar um mecanismo de fragilização do duto. O presente trabalho trata de estudar a influência de tratamento térmico de alívio de tensões sobre a resistência à fragilização por hidrogênio desse tipo de duto, mais especificamente tubos API 5L X65 e X80.

Submeteu-se as amostras em questão a tratamento térmico de baixas temperaturas a fim de que não houvesse qualquer alteração microestrutural e, enfim, a ensaio de fragilização por hidrogênio de acordo com a norma NACE TM0284-2011.

Após análise de microscopia óptica e imagens de elétrons secundários, notou-se a presença de microtrincas em todas as amostras, sejam do tubo API 5L X65 quanto API 5L X80, tanto as que sofreram tratamento térmico quanto aquelas que serviram como referência, ou seja, tais como recebidas. Sendo que não necessariamente as amostras que sofreram tratamento térmico de maior temperatura se notou trincas menores ou qualquer relação que se possa supor. Chegou-se a conclusão que os filmes de cementita intergranular são sítios preferenciais de nucleação da trinca, uma vez que são regiões de acúmulo de hidrogênio. No tubo API 5L X65, a propagação da trinca se deu pela fase perlítica. Já no tubo API 5L X80 a trinca nitidamente caminhou pelos filmes de cementita intergranulares.

Palavras chave: aços ARBL, sulfeto de hidrogênio (H_2S) fragilização por hidrogênio (HIC), tratamento térmico.

ABSTRACT

Given the global scenario in which there is growing energy needs, it is quite natural that the means for the supply are increasingly made possible. Among the symptoms that arise this search for efficiency, there are investments in research and development. Basically, the technological development in question seeking to enable the exploitation of energy resources unfeasible until decades past.

Specifically about the transportation of these products, whether raw or refined, high-strength steels in accordance with American Petroleum Institute (API) are used. Hydrogen sulfide (H_2S) is present in the chemical composition of these products and is responsible for initiating a mechanism for weakening the duct. This paper deals with studying the influence of heat treatment of relieving stress on the resistance to hydrogen embrittlement of this type of product, specifically pipe API 5L X65 and X80.

The samples were subjected to heat treatment in a matter of low temperatures so that there was no microstructural changes and, finally, the hydrogen embrittlement test according to NACE TM0284 -2011.

After analysis using optical microscopy and images of secondary electrons, it was noticed the presence of microcracks in all samples, both API 5L X65 and API 5L X80 pipe, as both the heat treated as those who served as a reference, ie such as received. Is not necessarily true that the samples heat treated in higher temperatures resulted in minor cracks or any relationship that would assume. It was concluded that the intergranular cementite films are preferential nucleation sites of the crack, since those regions accumulates hydrogen. In the pipe API 5L X65, crack propagation is given by the pearlite phase. Finally, the crack clearly walked by the intergranular cementite films in the API 5L X80 pipe.

Key words: HSLA steels, hydrogen sulfide (H_2S), hydrogen induced cracking (HIC)

Listas de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do processo de conformação UOE (4)	14
Figura 2 - Posição em que as amostras foram retiradas do tubo com referência ao eixo longitudinal do tubo. Indicação também das faces a serem examinadas após os ensaios. (NACE TM0284-2011).....	20
Figura 3 - Disposição das amostras dentro da célula de ensaio de forma que não houvesse contato entre as mesmas. (NACE TM0284-2011).....	21
Figura 4 - Arranjo experimental para o ensaio de H2S. (NACE TM0284-2011)	22
Figura 5 - Trinca observada após ensaio da norma TM0284-2011 para o Tubo API 5L X65, na condição TCR. A trinca ocorreu na região central da parede do tubo, apresenta degraus, típicos do trincamento induzido por hidrogênio. O comprimento da trinca foi obtido pelo software ImageJ, em que foi encontrado o valor de 12mm. Microscopia óptica, polimento até 1 μm , sem ataque.	26
Figura 6 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65, tratado a 496°C por 1h, com aumento de 2500x após ataque com nital 2%. P: perlita. α : ferrita. As setas indicam filmes de cementita intergranular (neste caso nos contornos ferrita / ferrita).	27
Figura 7 - Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 1000x após ataque com nital 2%. Nota-se bandas de segregação e o caminho preferencial da trinca pela perlita.	28
Figura 8 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 3500x após ataque com nital 2%. Nota-se a presença de filmes de cementita intergranulares nos contornos de grão ferrita / ferrita (indicados por setas), sendo que não há ocorrência de trincas nesses contornos.	29
Figura 9 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 10000x após ataque com nital 2%. Destaca-se a cementita intergranular em contornos ferrita / perlita.....	30
Figura 10 - Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 5000x após ataque com nital 2%. Destaca-se a propagação da trinca através da cementita intergranular em contornos ferrita/perlita.	31
Figura 11 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 2000x após ataque com nital 2%. Destaca-se o salto da trinca entre bandas de perlita.....	32
Figura 12 - Trinca observada após ensaio da norma TM0284-2011 para o Tubo API 5L X80 submetida a tratamento térmico de 496 oC. A trinca ocorreu na região central da parede do tubo, apresenta degraus, típicos do trincamento induzido por hidrogênio. O comprimento da trinca foi obtido pelo software ImageJ, encontrado o valor de 4,8mm.	34
Figura 13 – Imagem de elétrons retroespalhados do tubo API 5L X80 com aumento de 1500x, polido até 1 μm , sem ataque, mostrando a trinca e inclusões.....	35
Figura 14 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X80 com aumento de 2500x (a) e 5000x (b), polido até 1 μm , após ataque com nital 2%. Nota-se microestrutura bastante refinada e por comparação com a literatura (González R. Mario et al., 2008) tem-se que a microestrutura é constituída por: ferrita poligonal (matriz), agregados eutetóides (ferrita e cementita, não observados nesta micrografia, pois necessita maiores aumentos), microconstituente MA (martensita com austenita), que são as partículas claras.....	37
Figura 15 – Imagem de elétrons secundários mostrando a trinca no tubo API 5L X80 com aumento de 2500x (a) e 5000x (b), polido até 1 μm , após ataque com nital 2%. Nota-se a propagação da trinca através de filme de fase (cementita).	39

Figura 16 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X80 com aumento de 5000x, polido até 1 µm, após ataque com nital 2%. Destaca-se a propagação da trinca pelos filmes de cementita intergranulares ferrita/ferrita..... 40

Figura 17 – Detalhe da Figura 14, imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X80 com aumento de 10000x, polido até 1 µm, após ataque com nital 2%. Observa-se com nitidez a propagação da trinca pelos filmes de cementita. Nota-se também agregado eutetóide..... 41

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química (% em massa) dos tubos utilizados no presente trabalho. (9). 19

SUMÁRIO

<u>1</u>	<u>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</u>	<u>1</u>
<u>2</u>	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u>	<u>3</u>
2.1	AÇOS ARBL (HSLA - HIGH STRENGTH LOW ALLOY)	3
2.2	O DESENVOLVIMENTO DE AÇOS ARBL	5
2.3	A CONFORMABILIDADE DE AÇOS ARBL	8
2.4	CONTROLE DE INCLUSÕES NÃO METÁLICAS EM AÇOS ARBL	9
2.4.1	O EFEITO NA DUCTILIDADE.....	10
2.4.2	O EFEITO NA TENACIDADE	11
2.5	NORMAS API	12
2.6	AÇOS ARBL API 5L.....	13
2.7	PROCESSO UOE DE CONFORMAÇÃO DE AÇOS	13
2.8	DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO	14
2.8.1	HYDROGEN-ENHANCED LOCALISED PLASTICITY – HELP	15
2.8.2	HYDROGEN-ENHANCED DECOHESION – HEDE.....	15
2.8.3	ADSORPTION-INDUCED DISLOCATION EMISSION – AIDE.....	16
2.9	ALÍVIO DE TENSÕES RESIDUAIS	16
<u>3</u>	<u>OBJETIVO.....</u>	<u>18</u>
<u>4</u>	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>19</u>
4.1	AMOSTRAS	19
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO	20
4.3	ENSAIO DE FRAGILIZAÇÃO INDUZIDA POR HIDROGÊNIO.....	20
4.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	23
4.5	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	23
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	23
<u>5</u>	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>25</u>
5.1	TUBO X65	25
5.2	TUBO X80	33
<u>6</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>42</u>
<u>7</u>	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>43</u>

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Diante do cenário mundial em que há crescente necessidade energética, fundamental em qualquer nação com forte base industrial, é bastante natural que os meios para o fornecimento sejam cada vez mais viabilizados. Dentre os sintomas que afloram essa busca por eficiência, destaca-se os investimentos em pesquisa e desenvolvimento, seja pela iniciativa privada ou pelos incontáveis trabalhos de mestres e doutores nas universidades.

Basicamente, o desenvolvimento tecnológico em questão busca possibilitar a exploração dos recursos energéticos inviável até décadas passadas, seja pela impossibilidade técnica ou por ser impraticável economicamente. De uma forma ou de outra, a realidade atual trás muitos desafios aos envolvidos.

Há, ainda, de se ressaltar o grande avanço quanto as preocupações ambientais, que sem dúvida alguma acarretam em estender as discussões quanto a exequibilidade dos audaciosos projetos de engenharia, que envolvem desde a exploração do petróleo até a distribuição dos produtos refinados.

Especificamente quanto ao transporte desses produtos, sejam brutos ou refinados, são usados aços de alta resistência de acordo com a American Petroleum Institute (API). O sulfeto de hidrogênio (H_2S) está presente na composição química desses produtos e é responsável por iniciar um mecanismo de fragilização do duto. Os dutos podem apresentar microestruturas de ferrita e perlita ou misturas de ferrita granular, ferrita acicular com bainita e microconstituinte MA (martensita-austenita). Sabe-se que existe um forte comprometimento entre os microconstituintes e a nucleação e propagação das trincas por fragilização por hidrogênio. No entanto, também deve-se levar em conta que os processos de conformação dos dutos podem introduzir tensões residuais. Por isso, não basta apenas obter a melhor relação entre microestrutura e resistência à fragilização, também é necessário verificar se o processo de fabricação dos dutos introduz tensões capazes de acentuar a fragilização por hidrogênio.

Assim, o presente trabalho trata de estudar a influência de tratamento térmico de alívio de tensões sobre a resistência à fragilização por hidrogênio desse tipo de dutos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços ARBL (HSLA - HIGH STRENGTH LOW ALLOY)

Aços de alta resistência e baixa liga, cuja abreviatura ARBL é bastante difundida (em inglês HSLA de *high strength low alloy*), são materiais produzidos com maior ênfase nas propriedades mecânicas as quais são obtidas através de compromissos de composição química e processos de laminação controlada. Apesar da preocupação com a composição química, não se tratam aqui de aços de alta liga, pois a quantidade de elementos de liga adicionados aos aços ARBL são muito mais baixos do que em aços de outras classificações, sendo que tais materiais são comumente chamados de aços microligados.

A necessidade de desenvolvimento desse tipo de material foi impulsionada pela demanda por aços resistentes, tenazes e soldáveis para tubulações de transporte de óleo e gás, navios e plataformas de perfuração. Esses aços também são amplamente usados na indústria automobilística, uma vez que seu peso é considerado relativamente mais baixo.

Tipicamente, o desenvolvimento dos aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) é um caso de conexão entre fatores econômicos e tecnológicos. Mais especificamente, pequenas adições de nióbio para endurecer os aços ferrítico-perlíticos começaram em torno de 1930, mas na ocasião o custo do nióbio e, principalmente, a baixa procura por aços deste tipo limitaram o processo a nível de uma curiosidade científica. Foi somente ao final dos anos 1950 que a queda no preço do nióbio aliada a uma simultânea necessidade por maior resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade nos aços para tubulações levaram a um interesse mais verdadeiro e real pelo desenvolvimento dos aços ARBL. (1)

Nessa época, os estudos sobre os aços ARBL passou a se concentrar nos fatores que controlam a ductilidade, a tenacidade e a conformabilidade, especialmente no caso de aços com microestrutura ferrítico-perlítica, que constituem a maioria dos aços ARBL. Todavia, o projeto desses aços era inicialmente baseado na resistência à tração, com pouca atenção ao limite de escoamento, à tenacidade e à soldabilidade, uma vez que o método de junção mais comum era o rebitamento. Consequentemente os aços

apresentavam teores de carbono da ordem de 0,3 %, havendo poucas modificações ao longo de muitos anos. Na época (início dos anos 1930) os teores de manganês e carbono eram mais altos, enquanto os teores de silício eram mais baixos. O carbono era o elemento de liga mais barato e aumentava a resistência à tração desses aços, que eram utilizados na condição como laminados, mas com pouco ou nenhum controle de temperaturas de laminação. Por volta de 1934 o teor de carbono ainda era relativamente alto, da ordem de 0,27 %, mas o teor de manganês já havia aumentado para 1,5 %, segundo as especificações da época. (2)

Difundido o uso da soldagem em substituição ao rebitamento como processo de junção, foi necessário a redução do teor de carbono. Coube aumentar o teor de manganês para manter a resistência mecânica, embora não haja nenhuma constatação no ganho quanto a tenacidade. (2)

Como a tenacidade à fratura e ao impacto são propriedades essenciais em qualquer projeto de engenharia, as falhas de estruturas soldadas por fratura frágil resultaram no reconhecimento do fato de que era evidente a necessidade de obter baixa temperatura de transição de impacto. Também foi evidenciado que o limite de escoamento é uma propriedade mais relevante do que o limite de resistência à tração. Dessa forma, o teor de carbono foi reduzido ainda mais, enquanto o teor de manganês foi mantido em níveis bem elevados. As vantagens de altas razões entre os teores de manganês e de carbono para a tenacidade ao impacto são consideráveis, e finalmente passou a ser considerado também como requisito a obtenção de grãos finos.

Usou-se como elementos refinadores o alumínio e nitrogênio, mas isso só pode ser utilizado em aços na condição de normalizados. O resultado foi um aumento de limite de escoamento de 225 para 300 MPa e uma redução na temperatura de transição de impacto para valores inferiores a 0°C. (2)

Através de endurecimento por precipitação conseguiu-se aumentos adicionais ao limite de escoamento, porém ainda mantendo baixo teor de carbono e alto teor de manganês em aços com tamanhos de grãos bem finos. Foram utilizados o nióbio, o vanádio e o titânio, sendo o nióbio o elemento de liga mais usado, por permitir um aumento de resistência mecânica na condição como laminada, economicamente mais vantajoso.

Como no material laminado os grãos eram grosseiros, a tenacidade ao impacto não era satisfatória.

A solução para o problema do material laminado com grãos grosseiros foi realizar a laminação de acabamento em baixas temperaturas, que, além de produzir grãos finos, também manteve algum grau de endurecimento por precipitação. A resistência mecânica obtida aumentou para o patamar de 450 a 525 MPa, com temperaturas de transição de impacto tão baixas quanto – 80 °C. Esses aços ARBL produzidos por laminação controlada, quando submetidos a refino de grão e endurecimento por precipitação através das adições de nióbio, apresentaram a vantagem econômica de uma composição balanceada, assim permitindo alto rendimento de produção. (2)

Posteriormente os esforços de desenvolvimento desses aços concentraram-se em aumentar a conformabilidade, particularmente em melhorar a ductilidade através da espessura e a tenacidade da placa. A ocorrência de arranjos planares localizados de inclusões não metálicas não é apenas prejudicial à tenacidade e ductilidade, mas também resulta num defeito de soldagem denominado arrancamento lamelar. Para resolver esse problema passou-se a fazer uso intensivo de adições de zircônio, cério ou cálcio. Através de oxidantes objetiva-se eliminar o oxigênio dissolvido, em que há formação de óxidos que naturalmente vão para a escória. Ademais, o cálcio elimina também o enxofre. (2)

Os aços ARBL caracterizam-se, microestruturalmente, pela presença de ferrita e perlita, mas alguns outros aços dessa categoria apresentam outros tipos de microestrutura, como ferrita-bainita, martensita temperada ou bainita. Os aços bainíticos já constituem uma categoria à parte. (2)

2.2 O DESENVOLVIMENTO DE AÇOS ARBL

Os critérios mais importantes e observados para desenvolver e produzir aços ARBL são:

- (a) Alto limite de escoamento e baixa temperatura de transição de impacto. O que requer elementos de liga e parâmetros microestruturais que proporcionem o menor

aumento na temperatura de transição de impacto por aumento unitário de resistência ao escoamento.

(b) Soldabilidade, que é obtida por baixos teores de carbono equivalente, mínima redução da temperatura Ms e baixos teores de elementos que causem liquação. Também é necessário um mínimo teor de inclusões não metálicas para evitar o rasgamento lamelar.

(c) Conformabilidade de produtos planos laminados com pequena seção transversal que necessitem de conformação em componentes estruturais.

(d) Mínimo custo, que rege as condições de quase a totalidade dos projetos de engenharia.

Quanto maior a redução da temperatura de transição de impacto, mais apropriada é a aplicação dos aços ARBL. Essa redução é mais facilmente obtida com o aumento dos teores de alumínio e manganês, nessa ordem, e, por outro lado, elementos como fósforo, nitrogênio, carbono e silício, nessa ordem, são os mais prejudiciais (3). Assim sendo, aços de baixo carbono com grão refinado por adições de alumínio e altos teores de manganês são os que apresentam temperaturas de transição de impacto mais baixas, sendo que a função do alumínio, como elemento que remove o nitrogênio através da formação de nitretos de alumínio (AlN), é a mais efetiva. Porém, existem algumas limitações quanto ao teor de manganês, isso porque maiores quantidades desse elemento resultam na diminuição da temperatura na qual a bainita se forma, prejudicando tanto o limite de escoamento, devido às tensões internas, quanto as propriedades de impacto. Por esse motivo, geralmente se limita o teor de manganês a cerca de 1,5 %, embora este valor máximo seja menor quando o teor de carbono e a taxa de resfriamento aumentam. Como aços acalmados ao alumínio não são economicamente viáveis, o refino de grão também pode ser obtido com pequenas adições de nióbio, com a vantagem de que a composição do aço é balanceada, permitindo alto rendimento de produção. Enquanto o refino de grão só é obtido na condição normalizada, o nióbio se mostra vantajoso uma vez que favorece o endurecimento por precipitação, que é preferível ao endurecimento pelo aumento da densidade das discordâncias por deformação, ou ao endurecimento por solução sólida.

Contudo, o endurecimento por precipitação que o nióbio proporciona só ocorre após tratamento de solubilização em altas temperaturas, e assim pode ser produzido no aço na condição como laminado, desde que se faça o controle apropriado da temperatura de acabamento na laminação, o que é obtido por técnicas de laminação controlada, que garantem tanto grãos finos de ferrita quanto o efeito de precipitação. Por outro lado, os aços ao vanádio podem apresentar tanto refino de grão quanto endurecimento por precipitação no aço na condição convencional como normalizado.

Nenhum processo usaria elementos que endurecem por solução sólida, uma vez que, além de serem elementos caros, seus efeitos na resistência mecânica são pequenos, aumentam muito rapidamente a temperatura de transição de impacto, e aumentam tanto a temperabilidade que se forma bainita, ou mesmo martensita, em vez de ferrita poligonal, para taxas de resfriamento mais rápidas ou para reduzidos tamanhos de seção transversal do produto. Por outro lado, para certas finalidades específicas é apropriado adicionar cobre para aumentar o efeito de endurecimento por precipitação e a resistência à corrosão, mas certamente podem ocorrer problemas de produção quanto à qualidade superficial e trincas de solidificação. (1)

Os parâmetros fundamentais para manter um alto nível de soldabilidade são realmente a temperatura Ms e a dureza da martensita, de forma que uma temperatura Ms muito baixa e a dureza da martensita muito elevada levam à formação de trincas na zona afetada pelo calor (ZAC) ou no metal de solda. Existe um critério baseado no teor de carbono equivalente acima do qual a junta soldada do aço pode apresentar trincas. Essa equação expressa os efeitos de cada elemento de liga quanto a redução da temperatura Ms.:

$$CE = C + Mn/6 + (Ni+Cu)/15 + (Cr+Mo+V)/5 \quad (4)$$

Outra expressão semelhante apresenta algumas variações de acordo com os elementos de liga presentes no aço porventura estudado:

$$CE = C + Mn/20 + Si/30 + Ni/60+Cr/20 + Mo/15 +V/10+ Cu/20 +5B \quad (4)$$

A partir da equação do carbono equivalente (CE), a efetividade relativa de cada elemento é quantificada. São claras as vantagens do baixo teor de carbono e alto teor de manganês.

Em relação à conformabilidade desses aços também é recomendado reduzir o teor de carbono com a expectativa de aumentar a ductilidade total e aumentar a taxa de encruamento. Outro fator importante nesta análise é o teor de inclusões não metálicas, que deve ser mantido em patamares mínimos porém coerentes com o custo de fabricação, pois de modo geral as inclusões reduzem a ductilidade e a tenacidade. Particularmente quanto ao enxofre, o teor desse elemento deve ser o mais baixo possível, não apenas para reduzir a formação de sulfetos, mas também evitar a formação de trincas de liquação e o arrancamento lamelar durante a soldagem.

2.3 A CONFORMABILIDADE DE AÇOS ARBL

Para a produção de componentes estruturais, tiras laminadas planas requerem conformação a frio. A conformabilidade de um aço em uma série de processos depende majoritariamente dos seguintes parâmetros:

- (a) Limite de escoamento para uma dada deformação, que define as cargas de conformação.
- (b) Taxa de encruamento.
- (c) Máxima ductilidade uniforme anterior à estrição e a instabilidade plástica.
- (d) Ductilidade total disponível.

Um simples ensaio de tração pode determinar os parâmetros acima a partir dos dados de tensão verdadeira e deformação verdadeira. São equações empíricas que relacionam as propriedades com os teores dos elementos de liga (todas as propriedades), de perlita (limite de escoamento, taxa de encruamento e máxima deformação uniforme) e tamanho de grão (limite de escoamento, taxa de encruamento e ductilidade total).

Estas equações mostram que altos teores de carbono (ou seja, de perlita) aumentam o limite de escoamento e a taxa de encruamento, mas reduzem a ductilidade. Dessa forma, no que tange a conformabilidade o carbono é indesejável. O refino de grão aumenta a tensão de escoamento e a taxa de encruamento até aproximadamente o

mesmo ponto. O refino de grão não afeta a deformação uniforme, mas aumenta o alongamento total até a fratura.

Elementos que contribuem para o endurecimento por solução sólida aumentam a tensão de escoamento e a taxa de encruamento, mas apresentam efeitos variáveis nos parâmetros de ductilidade, devido a interações complexas envolvendo limite de escoamento, taxa de encruamento e tensão de fratura, caso do silício, fósforo e nitrogênio dissolvido intersticialmente. Quanto ao enxofre, a perda de ductilidade total que esse elemento causa reflete o efeito de partículas de segunda fase do tipo MnS. Um efeito semelhante é notado no caso da perlita e também no caso de inclusões de óxidos. A partir das equações disponíveis, poderia se inferir que os efeitos não são lineares, uma vez que as mesmas representam apenas um intervalo restrito de variação de teores de enxofre e de carbono. De fato, a ductilidade total cai exponencialmente com o aumento da fração volumétrica das partículas de segunda fase. (5)

Por conseguinte, é essencial para uma boa conformabilidade que o teor de carbono, ou seja, a presença de carbeto, e a fração volumétrica de inclusões não metálicas sejam os menores possíveis. Baixos teores de enxofre e aços limpos são essenciais, havendo uma tendência de produzir aços com teores de carbono muito baixos sem um consequente acréscimo no teor de inclusões de óxidos. (5)

Com o intuito de se obter altos níveis de resistência mecânica aliado a uma boa conformabilidade, os melhores mecanismos de endurecimento são o refino de grão e o endurecimento por precipitação ou por dispersão. Altos teores de carbono devem ser evitados, mas para uma dada fração volumétrica de perlita, a melhor conformabilidade será obtida com um tratamento térmico de esferoidização, o que em aços com baixos teores de carbono não diminuem muito o limite de escoamento. Aços limpos isentos de inclusões também são essenciais se se busca boa ductilidade e minimizar a ocorrência de trincas.

2.4 CONTROLE DE INCLUSÕES NÃO METÁLICAS EM AÇOS ARBL

A baixa ductilidade resultante da presença de partículas de inclusões não metálicas é um dos problemas que podem ocorrer com aços ARBL e que pode levar à fissuração durante o dobramento, ao arrancamento lamelar ou à falta de ductilidade em placas

submetidas à soldagem, ou a propriedades de impacto inadequadas. De um modo geral, a ductilidade diminui exponencialmente com o aumento da fração volumétrica de partículas de segunda fase, principalmente se estas forem inclusões não metálicas. O pior efeito ocorre quando estas inclusões são alongadas na forma de linhas ou tiras, principalmente no caso de sulfetos como o MnS. Este efeito prejudicial ocorre mesmo no caso de inclusões com grande plasticidade, não somente o sulfeto de manganês (MnS) mas também em óxidos. Quando as inclusões se formam em regiões segregadas localmente, como no caso do MnS, os arranjos planares alongados afetam bastante a ductilidade e a tenacidade.

Na intenção de minimizar esse problema, modifica-se ambos sulfetos e óxidos por adições de cálcio, zircônio ou cério (terrás raras). Esta modificação, que é mais efetiva no caso de sulfetos, é obtida pela redução da plasticidade das inclusões proporcionada por essas adições, tendo como resultado a formação de inclusões em forma de glóbulos ao invés de tiras ou arranjos planares alongados. Há um ganho nas propriedades de tenacidade e ductilidade nas direções transversais ou através da espessura, já que o material não apresenta um plano que seja conveniente para a fratura.

2.4.1 O efeito na ductilidade

Os vazios adjacentes às inclusões de sulfetos e de outros tipos são nucleados durante a deformação, as quais crescem e se ligam para então acarretarem a subsequente fratura dúctil. Outras inclusões, como por exemplo carbetas, podem fraturar e assim favorecer a nucleação de vazios. Devido ao baixo fator de concentração de tensões na direção transversal, as inclusões globulares ocasionam um crescimento de vazios muito menos rápido do que as inclusões planares, quando o ensaio é feito na direção transversal. Dessa forma, a ductilidade total para uma dada fração volumétrica de inclusões é muito maior quando medida na direção paralela às tiras ou linhas de sulfetos do que quando medida na direção transversal às mesmas.

Quanto as adições de cálcio, zircônio e cério, o controle das inclusões pode ser feito da seguinte forma: (2)

(a) Adições de cálcio, que globulizam tanto óxidos quanto sulfetos. Devido à sua alta pressão de vapor, baixa solubilidade e alta reatividade, seu efeito é de difícil controle durante a fabricação do aço;

(b) Adições de zircônio, em pequenas quantidades, com o qual se combina o nitrogênio e o enxofre. O zircônio pode dissolver-se no sulfeto MnS e diminuir sua plasticidade, porém mais frequentemente substitui o MnS por um sulfeto de zircônio praticamente não deformável. O zircônio não pode ser usado como agente modificador nos aços ligados ao nitrogênio. Neste caso, são utilizadas adições de cério. Entretanto, o zircônio pode ser usado nos aços que contêm nióbio.

(c) Adições de cério, elemento caro que requer uma razão mínima Ce/S de 1,5 para que a modificação do sulfeto seja completa.

Vale ressaltar que cério e zircônio são usados sobretudo para controlar a forma dos sulfetos, já cálcio é mais usado para o controle quanto a forma dos óxidos. O principal efeito destas adições é o aumento da ductilidade transversal ou através da espessura para valores mais compatíveis aos valores obtidos na direção longitudinal.

2.4.2 O efeito na tenacidade

Como já discutido, as inclusões não metálicas diminuem consideravelmente o patamar de energia de impacto no ensaio Charpy acima da temperatura de transição, principalmente nas direções transversal ou através da espessura de placas. O controle da forma das inclusões, em geral através de adições de cálcio, possibilita aumentar o valor do patamar de energia de impacto na direção transversal, e a razão entre os valores de patamar de energia de impacto nas direções longitudinal e transversal então se aproxima de um. Há indícios de que esta razão se aproxima de um quando se aumenta a adição de zircônio e cério (terrás raras). As quantidades necessárias para tanto são semelhantes a aquelas necessárias para proporcionar os efeitos buscados em termos de ductilidade. (3)

Não é tão evidente o efeito das inclusões na temperatura de transição de impacto. Há evidências, mas como os carbetas trincados podem iniciar trincas de clivagem e aumentar a temperatura de transição de impacto, há razões para desconfiar que essas

inclusões podem trincar, produzindo um resultado similar. Aumentar a fração volumétrica do sulfeto de manganês (MnS) primeiramente aumenta a temperatura de transição de impacto e depois leva à sua diminuição para frações volumétricas de MnS mais elevadas, tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal. Isso pode ser causado pelo aumento inicial de sítios preferenciais para a nucleação de trincas, seguido por um aumento da quantidade de linhas de sulfeto que podem atuar como obstáculos à propagação das trincas a medida que a fração volumétrica de MnS aumenta. Este efeito é particularmente evidente nos ensaios na direção longitudinal, quando a trinca tem que se propagar através de muitas inclusões. Ao eliminá-las, o controle da forma de inclusões através de adições de zircônio pode aumentar em cerca de 50 °C a temperatura de transição de impacto, uma vez que minimiza os efeitos dessas barreiras à propagação de trincas. Ainda, se o teor de zircônio for alto, formam-se compostos como ZrC e $Zr_4C_2S_2$, que fragilizam o aço e reduzem o patamar de energia de impacto. Embora favorável para o patamar de energia de impacto quando cuidadosamente controlado, não há certeza quanto à eficácia do controle de forma de inclusões quanto a temperatura de transição de impacto. (1)

Enfim, os aços ARBL tiveram sua produção sustentada por diversos segmentos industriais, devido as suas características mais evidentes, que são alto limite de resistência, tenacidade satisfatória, boa conformabilidade, além de apresentar baixo valor de carbono equivalente, o que implica em boa soldabilidade. Ou seja, esse aço apresenta excelentes propriedades mecânicas usando baixa quantidade de elementos de liga.

De maneira geral, os elementos de liga adicionados são titânio, nióbio e vanádio, que somados são inferiores a 2%, destacando que o percentual de carbono gira em torno de 0,1%.

2.5 NORMAS API

Os aços que seguem as normas redigidas pelo API (*American Petroleum Institute*) são destinados a duas aplicações principais, que de certa forma são correlatas. São elas: tubos de exploração de poços de petróleo, denominadas OCTG (*Oil Country Tubular*

Goods) que são usadas em terra (*onshore*) ou mar (*offshore*); e tubos usados para condução de materiais diversos, como óleo, gás, minério e também petróleo, esta denominada *PipeLine*. (6)

2.6 Aços ARBL API 5L

Os aços com especificação ARBL API 5L tem um valor mínimo de limite de escoamento representado pelo grau do mesmo, sendo que a unidade usada é [ksi]. Ou seja, os aços estudados no presente trabalho são o X65 e X80, que apresentam 65 ksi e 80 ksi, respectivamente, como valor mínimo do limite de escoamento. Em unidades do SI, os valores encontrados são 448 MPa e 552 MPa para o X65 e X80, respectivamente. Quanto ao limite de resistência, os valores mínimos encontrados são de 530 MPa e 551 MPa, dependendo da especificação do duto, para o API 5L X65. Para a mesma propriedade mecânica do X80 o valor encontrado varia de 620 MPa a 827 MPa. (4)

2.7 PROCESSO UOE DE CONFORMAÇÃO DE AÇOS

O processo de conformação de aços UOE a partir das chapas envolve as seguintes etapas: (7)

1. prensa “U” e “O”
2. soldagem automática interna e externa por arco submerso
3. expansão a frio
4. testes hidrostáticos
5. ensaios não destrutivos
6. ensaios dimensionais
7. ensaios de laboratório

A Figura 1 ilustra todo o processo.

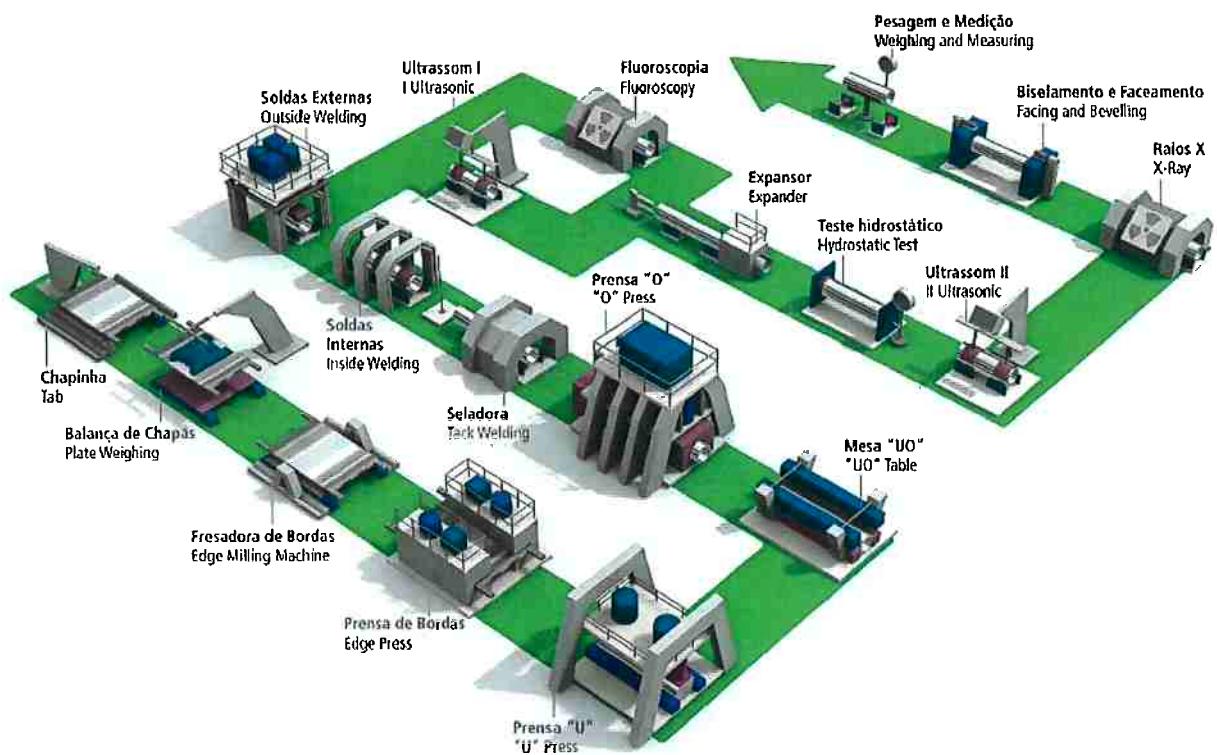


Figura 1 - Representação esquemática do processo de conformação UOE (7)

2.8 DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO

A interação entre aço e hidrogênio presente nos diversos compostos que os dutos de petróleo transportam pode se dar de várias formas, dependendo das condições de trabalho.

Uma das formas de fragilização por hidrogênio é o Trincamento Induzido por Hidrogênio, o qual recebe a sigla HIC, do inglês: Hydrogen Induced Cracking. Esse mecanismo está associado à corrosão do aço, o qual gera hidrogênio atômico e sua subsequente difusão para o interior do material, modificando a tenacidade e ductilidade de aço causando uma ruptura frágil. O hidrogênio precisa estar em um estado monoatômico para difundir intersticialmente na maioria dos metais. O hidrogênio tende a ser preso em imperfeições, tais como interfaces de segunda fase ou contornos de grãos. Hidrogênio provoca uma redução na ductilidade metal e aumenta a probabilidade de

fratura. Átomos de hidrogênio formado pelo processo de corrosão podem se combinar para formar hidrogênio molecular, que então podem ser expelidos para fora da superfície da amostra; a falha ocorre, quando a formação de hidrogênio molecular fica impedida, pelas substâncias conhecidas como venenos catódicos, H₂S nesse caso, e nessa condição, ocorre a difusão atômica do hidrogênio na estrutura do aço. (8)

A entrada de hidrogênio nos metais envolve os seguintes passos: (8)

- (a) fase eletroquímica, em que o hidrogênio é produzido devido à reação parcial catódica de hidrogênio;
- (b) fase de absorção, em que o hidrogênio atômico é atraído para a superfície do metal para finalmente migrar para o interior do mesmo.

Aços fragilizados podem fraturar tanto de modo transgranular quanto intergranular.

Alguns mecanismos de falha por hidrogênio estão descritos a seguir.

2.8.1 Hydrogen-enhanced localised plasticity – HELP

Esse mecanismo assume que o hidrogênio provoca um aumento na plasticidade localizada numa escala microscópica. O acúmulo de hidrogênio na estrutura à frente da ponta da trinca pode modificar o processo tanto de deformação plástica quanto de fratura. É suposto que o aumento da plasticidade causa um aumento na concentração de tensão local, de modo que a falha em defeitos planares pode iniciar mais facilmente do que quando o hidrogênio não está presente. (8)

2.8.2 Hydrogen-enhanced decohesion – HEDE

Esse mecanismo assume que o hidrogênio dissolvido em região de alta tensão causa um enfraquecimento das ligações entre os planos atômicos adjacentes na matriz do metal. Esta diminuição na resistência de ligação causa uma falha planar na presença de hidrogênio. Uma pequena tensão já é necessária para iniciar ou propagar a fratura. Se

existem defeitos planares no material, estes poderiam atuar como armadilhas para hidrogênio, com o hidrogênio preso enfraquecendo a ligação no defeito planar. (5)

Quando o hidrogênio não está presente, a superfície de fractura do material mostra características de formação de micro alvéolos e coalescência. Na presença de hidrogênio suficiente, o modo de falha é caracterizada por uma falha ao longo dos contornos de grão e nas intersecções de deslocamento da banda de deslizamento. (8)

2.8.3 Adsorption-induced dislocation emission – AIDE

Este mecanismo propõe que o hidrogênio sobre a superfície e entre as primeiras poucas camadas atômicas enfraquecem as ligações interatômicas, facilitando a emissão de discordância partir da extremidade da fenda. Crescimento de fraturas por AIDE ocorre principalmente por escorregamento da trinca com contribuições de plasticidade e caminhos vazios a frente da trinca. (8)

2.9 ALÍVIO DE TENSÕES RESIDUAIS

Alívio de tensões residuais através de recozimento é um processo para diminuir tensões internas criadas no metal quando durante a deformação plástica necessária aos processos de manufatura comumente usados na indústria siderúrgica. Tensões residuais podem ser criadas de diversas formas, desde o lingotamento até manufatura do produto final. O tratamento de alívio de tensões também ajuda a remover tensões residuais causadas por aquecimento ou resfriamento descontrolados em soldagem, fundição e forjamentos. Essas tensões residuais podem causar sérias deformações até mesmo fraturas localizadas. Tensões residuais algumas vezes causam deformações mesmo depois de serem trabalhadas em máquinas bastante precisas. (9)

Alívio de tensões consiste em tratar termicamente o material até uma temperatura adequada, manter a mesma sob essa temperatura durante um intervalo de tempo que garanta a uniformidade dessa temperatura ao longo da peça, e então resfria-la ao ar. Cuidados devem ser tomados para garantir resfriamento uniforme, especialmente quando o material apresenta variação no tamanho das seções. Se a taxa de resfriamento não for uniforme e constante, o resultado do tratamento pode ser novas tensões residuais, iguais ou maiores que as originais. (9)

Tratamento para alívio de tensões são frequentemente usados depois de operações para aumento de dureza, isso porque podem ser feitos sem que traga prejuízos às propriedades de dureza e resistência do material.

Usualmente, o processo em questão feito a baixas temperaturas (cerca de 550°F/288°C) em aços trabalhados a frio são algumas vezes chamados de revenido. Já quando ocorre em temperaturas próximas a crítica são comumente chamados de recozimento. Para aço carbono (seja forjado a quente ou a frio), a temperatura recomendada varia entre 925-1200°F (496-649°C) e o tempo de aquecimento é de 1 (uma) hora. (5) (10)

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de tubos de aços API 5L X80 e API 5L X65 quando submetidos a tratamento térmico de baixas temperaturas, cuja microestrutura não sofre qualquer transformação, sobre o trincamento induzido por hidrogênio (HIC). Pretende-se verificar se tais tratamentos promovem o aumento da resistência à fragilização por hidrogênio, a partir do alívio de tensões geradas no processo de conformação dos tubos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS

O material foco do presente estudo são amostras, gentilmente cedidas pela Tenaris Confab, de tubos feitos de aços que seguem a especificação API 5L X65 e API 5L X80. A composição química dos tubos também foi fornecida pela Tenaris Confab (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química (% em massa) dos tubos utilizados no presente trabalho. (9)

TUBO	C	P	S	Mn	Si	Nb+Ti +V	Ni	Al	Cu	Cr	Mo
X65	0,04	0,005	0,001	1,79	0,33	0,059	0,012	0,034	0,013	0,163	0,003
X80	0,07	0,005	0,001	1,52	0,33	0,057	0,002	0,035	0,013	0,164	0,130

Trata-se de 4 amostras de cada especificação em formato de um paralelograma. As amostras foram retiradas, conforme ilustra a Figura 2, de acordo com a norma NACE TM0284-2011. Na mesma figura, são indicadas as faces que posteriormente serão observadas para verificação de trincamento tanto por microscopia ótica (MO) quanto por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas indicadas na Figura 2 estão em milímetros. Assim, para atingir as medidas requeridas de 100 mm x 20 mm, o corte foi feito usando serra de fita.

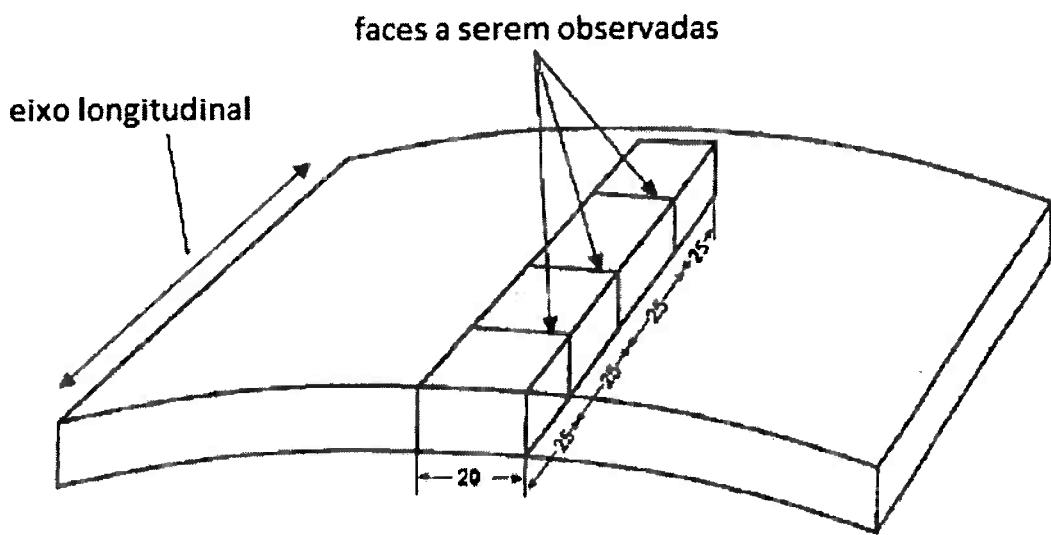


Figura 2 - Posição em que as amostras foram retiradas do tubo com referência ao eixo longitudinal do tubo. Indicação também das faces a serem examinadas após os ensaios. (NACE TM0284-2011)

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Para tratamento térmico foram encaminhadas ao forno 3 amostras para serem tratadas em 3 temperaturas distintas e uma amostra mantida tal como recebida (TCR), ou seja, sem tratamento térmico, que foi utilizada como referência.

A literatura (9) sugere para tratamentos de alívio de tensão de aços as temperaturas entre 496 °C e 649°C. Desse modo, consultando também a curva tempo-temperatura-transformação (TTT) para os aços de especificação API 5L, escolheu-se as temperaturas de 496 °C (769 K), 593 °C (866 K) e 649 °C (922 K), e resfriamento ao ar. O critério adotado foi o de que as temperaturas escolhidas não promovessem qualquer mudança microestrutural em nenhum dos aços estudados, uma vez que isso só ocorre em temperaturas superiores a 832 °C (1105 K) (12). Os tratamentos térmicos foram realizados por 1 hora após atingirem as temperaturas desejadas e as amostras foram resfriadas ao ar, cuja temperatura ambiente era de 24 °C.

4.3 ENSAIO DE FRAGILIZAÇÃO INDUZIDA POR HIDROGÊNIO

A norma NACE TM0284-2011 descreve os procedimentos e condições para avaliar a resistência ao trincamento de aços usados na indústria de exploração e refino de óleo e

gás, ricos em sulfeto de hidrogênio (H_2S). Naturalmente, tentou-se reproduzir as circunstâncias apresentadas pela norma em questão.

Assim, após o tratamento térmico as amostras foram lixadas com granulometria 100, 180, 220 e, finalmente, 320. Seguidas então de lavagem usando álcool, secas e armazenadas a vácuo em um dessecador.

Paralelamente, e sempre de acordo com a norma citada, foi preparada a solução ácida sob a qual os corpos de prova ficaram submetidos durante o ensaio. A solução, que corresponde a solução A na norma NACE TM0284-2011, continha 5% em massa de cloreto de sódio ($NaCl$) e 0,5% em massa de ácido acético (CH_3COOH), perfazendo o total de 5L de solução. O pH da mesma foi medido e obtido o valor de 2,7, com erro de 0,1 (valor que está de acordo com a norma TM0284-2011).

Depois de preparada e medido o pH, a solução foi transferida ao recipiente onde foi feita a purga (remoção de oxigênio dissolvido) usando gás nitrogênio (N_2) introduzido pelo fundo do vasilhame por uma hora à uma taxa de 100 mL/min por litro de solução.

As amostras foram cuidadosamente colocadas na célula de ensaio, de forma que não se tocassem entre si, conforme ilustra a Figura 3.

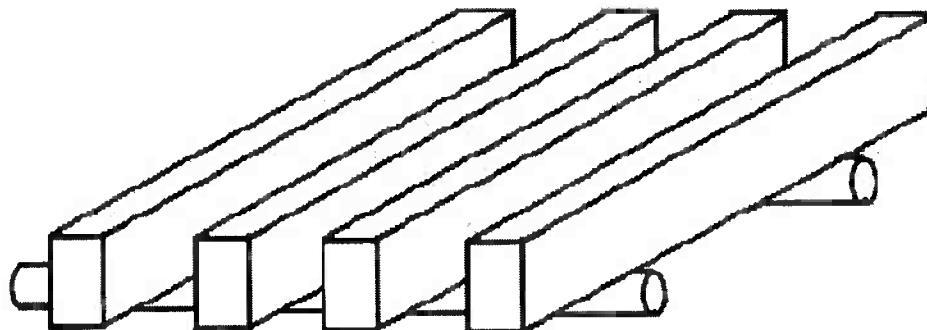


Figura 3 - Disposição das amostras dentro da célula de ensaio de forma que não houvesse contato entre as mesmas. (NACE TM0284-2011)

A célula de ensaio foi preenchida com a solução preparada usando todo o conteúdo de 5L, sempre com cuidado para que as amostras não se tocassesem nem tampouco ficassem muito próximas umas das outras.

Já na capela, foi feita uma nova purga também com gás nitrogênio por três horas a mesma taxa de 100 mL/min por litro de solução. Em seguida, sulfeto de hidrogênio gasoso (H_2S) foi injetado no eletrólito a uma taxa de 200 mL/min por litro de solução durante uma hora. O gás em excesso era vazado por uma saída na parte superior da célula para um compartimento com uma solução básica de hidróxido de sódio a fim de ser neutralizado. A Figura 4 ilustra o processo.

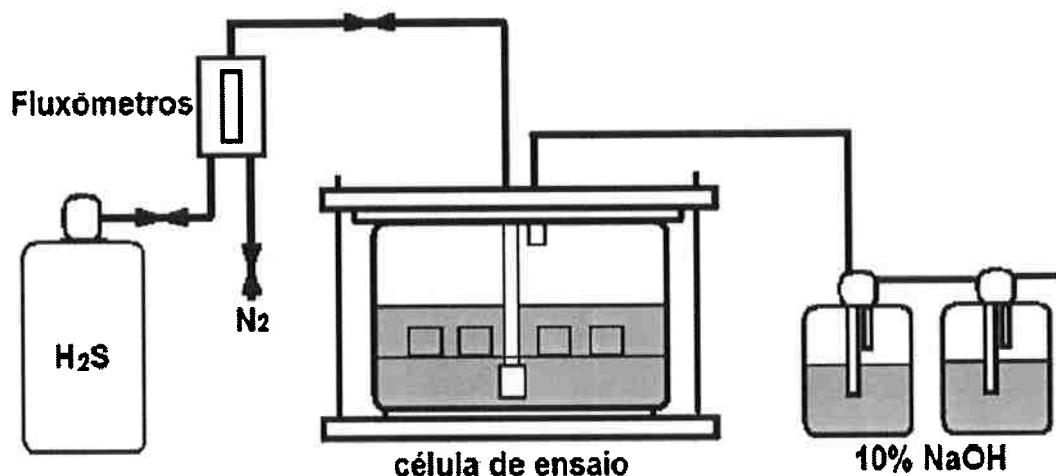


Figura 4 - Arranjo experimental para o ensaio de H_2S . (13)

Seguindo a recomendação da referida norma, após uma hora de injeção do sulfeto de hidrogênio (H_2S), estabeleceu-se as seguintes 96 horas como o tempo de duração do ensaio. Durante esse período, a temperatura permaneceu dentro de $(25 \pm 3)^\circ C$. Transcorrido o tempo total do ensaio, nitrogênio (N_2) foi novamente injetado para remover o H_2S residual na célula. Finalizada a injeção, as amostras foram recuperadas, limpas e armazenadas a vácuo em um dessecador.

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

De acordo com a Figura 2, as faces a serem analisadas exigiam corte transversais das amostras. Esse procedimento foi feito usando uma máquina de corte de precisão ISOMET com disco diamantado, em que os parâmetros da máquina foram ajustados com velocidade de 400 rpm.

O produto do corte das amostras foram 32 corpos de prova com dimensão longitudinal de (24 ± 1) mm, que foram embutidas no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert do PMT (LCMHC).

Para análise microscópica, as amostras foram novamente lixadas, mas com granulometria 220, 320, 600 e 1200. O polimento usado foi de 6 μm , seguido por 3 μm e 1 μm , enfim. Os corpos de prova foram acondicionados novamente a vácuo em um dessecador.

4.5 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A norma TM0284-2011 determina que as superfícies das amostras sejam examinadas em microscópio óptico, polidas até 1 μm , sem ataque, para verificação da presença de trincas e medição de seu comprimento. O objetivo foi de verificar a ocorrência ou não de trincamento, bem como de identificar o mecanismo de nucleação e propagação. Assim, foi utilizado o microscópio óptico da marca OLYMPUS modelo BX60M pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert do PMT (LCMHC).

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

De posse das amostras já polidas, foram escolhidas três amostras para análise em MEV. Sendo duas amostras X80, uma sem ataque e outra atacada com nital 2% durante cerca de 5 s, e uma amostra X65 também atacada com nital 2% com a mesma permanência sob o ácido. Mais precisamente, as amostras analisadas por MEV de X80 foram as que sofreram tratamento térmico até 496 °C (769 K) e a X65 foi a amostra tal como recebida. Essa escolha foi baseada nos resultados obtidos nos exames em MO, em que procurou-se escolher as amostras onde as trincas eram mais evidentes.

O ataque com nital permite visualizar a microestrutura e então relacioná-la com os mecanismos de nucleação e/ou propagação da microtrinca.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Tubo X65

A microscopia ótica revelou a existência de trincas em todas as amostras de tubo API 5L X65 analisadas, não apresentando qualquer correlação entre tamanho de trinca e tratamento térmico usado. Ou seja, não necessariamente a amostra submetida a maior temperatura sofreu menor ou maior trincamento, ou qualquer relação que se suponha. A amostra tal como recebida (TCR), que não foi submetida a tratamento térmico, também apresentou trincas. Para efeito de documentação, escolheu-se a amostra TCR para ilustrar as trincas encontradas, conforme mostra a Figura 5.

A trinca ocorreu na região central da parede do tubo, apresenta degraus, típicos do trincamento induzido por hidrogênio. O comprimento da trinca foi obtido pelo software ImageJ, em que foi encontrado o valor de 12mm, o que representa 60% do comprimento total da seção observada.

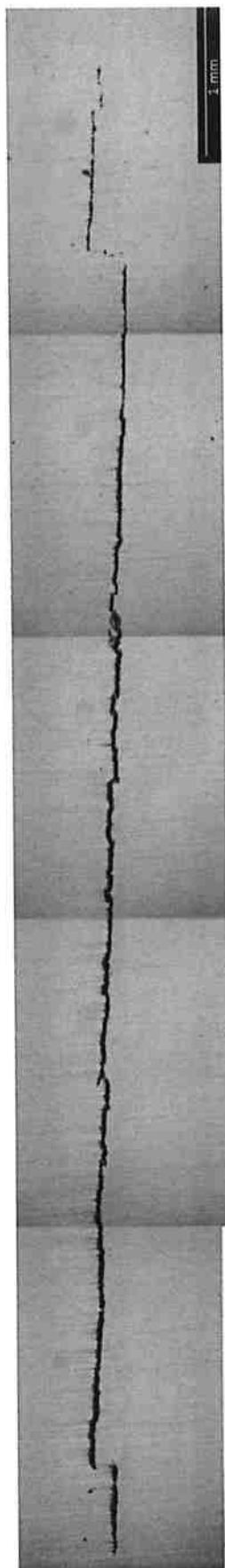


Figura 5 - Trinca observada após ensaio da norma TM0284-2011 para o Tubo API 5L X65, na condição TCR. A trinca ocorreu na região central da parede do tubo, apresenta degraus, típicos do trincamento induzido por hidrogênio. O comprimento da trinca foi obtido pelo software ImageJ, em que foi encontrado o valor de 12mm. Microscopia óptica, polimento até 1 μ m, sem ataque.

Dessa forma, a microscopia eletrônica de varredura se fez necessária para se estudar o mecanismo de nucleação e propagação da trinca e relacioná-lo com a microestrutura da amostra estudada.

A microscopia eletrônica de varredura revelou a microestrutura da amostra do tubo API 5L X65. Como mostra a Figura 6, obtida com aumento de 2500 vezes, trata-se majoritariamente de ferrita com regiões de perlita. E ainda nota-se filmes de cementita intergranular.

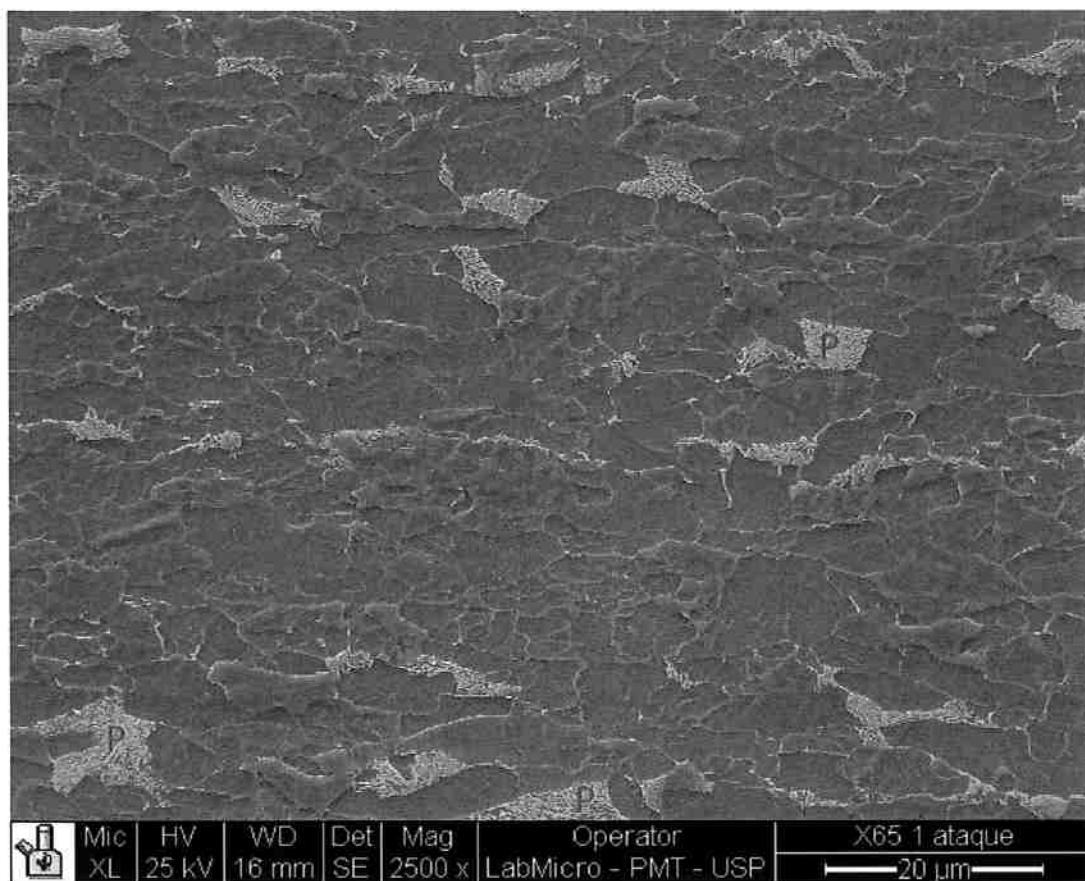


Figura 6 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65, tratado a 496°C por 1h, com aumento de 2500x após ataque com nital 2%. P: perlita. α : ferrita. As setas indicam filmes de cementita intergranular (neste caso nos contornos ferrita / ferrita).

Com foco em investigar especificamente a região onde ocorreu a microtrinca e usando para tanto um menor aumento, ou seja, 1000 vezes (Figura 7), nota-se bandas de segregação (bandeamento). Encontram-se na microestrutura bandas de perlita e ferrita, bem como a propagação da trinca pela fase perlítica, dura e frágil.

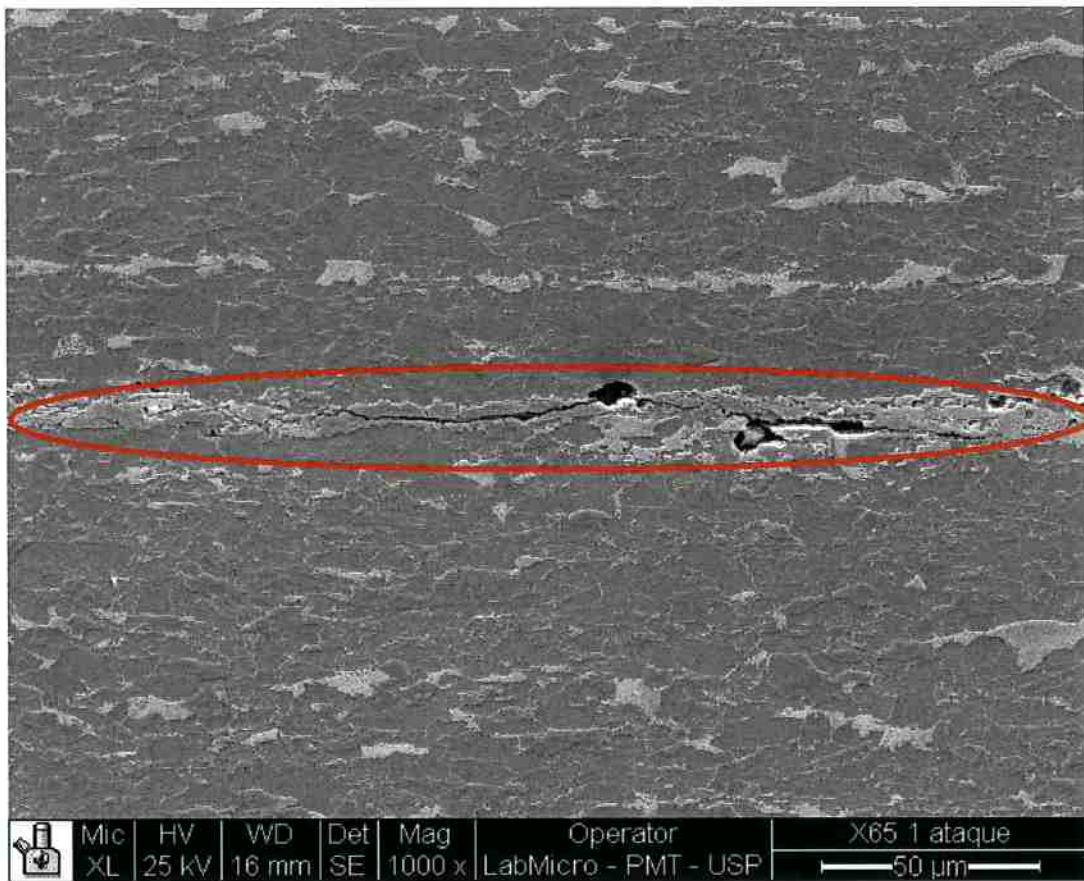


Figura 7 - Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 1000x após ataque com nital 2%. Nota-se bandas de segregação e o caminho preferencial da trinca pela perlita.

A imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 3500 vezes após ataque com nital 2%, vista na Figura 8, mostra com bastante nitidez e são destacados por setas os filmes de cementita intergranular nos contornos de grão ferrita/ferrita. Nota-se que não houve ocorrência de trinca nessas regiões indicadas por setas.

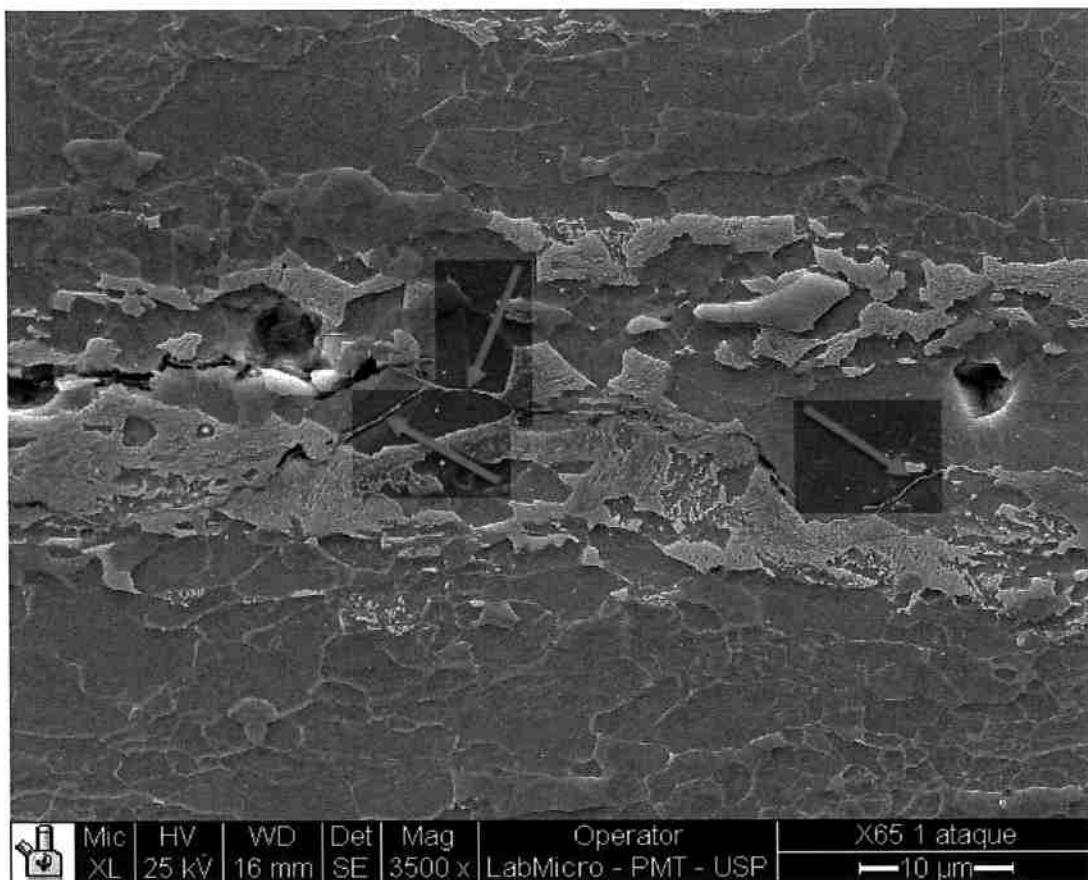


Figura 8 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 3500x após ataque com nital 2%. Nota-se a presença de filmes de cementita intergranulares nos contornos de grão ferrita / ferrita (indicados por setas), sendo que não há ocorrência de trincas nesses contornos.

Na Figura 9 tem-se a imagem de elétrons secundários do tubo em questão com aumento de 10000 vezes após ataque com nital 2%. Destaca-se a cementita intergranular em contornos ferrita/perlita, que é justamente a interface mais frágil, sendo preferencialmente passível de propagação da trinca, o que a Figura 10 evidencia.

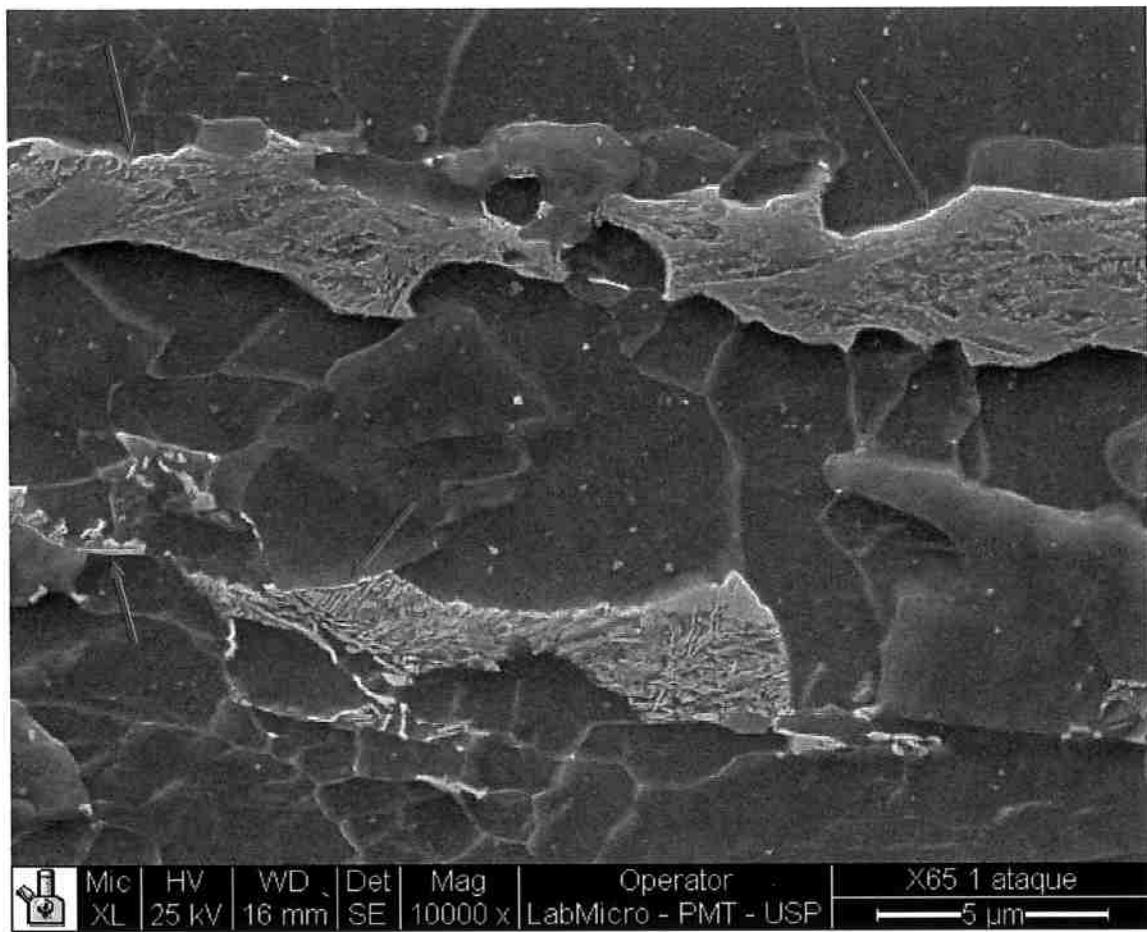


Figura 9 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 10000x após ataque com nital 2%. Destaca-se a cementita intergranular em contornos ferrita / perlita.

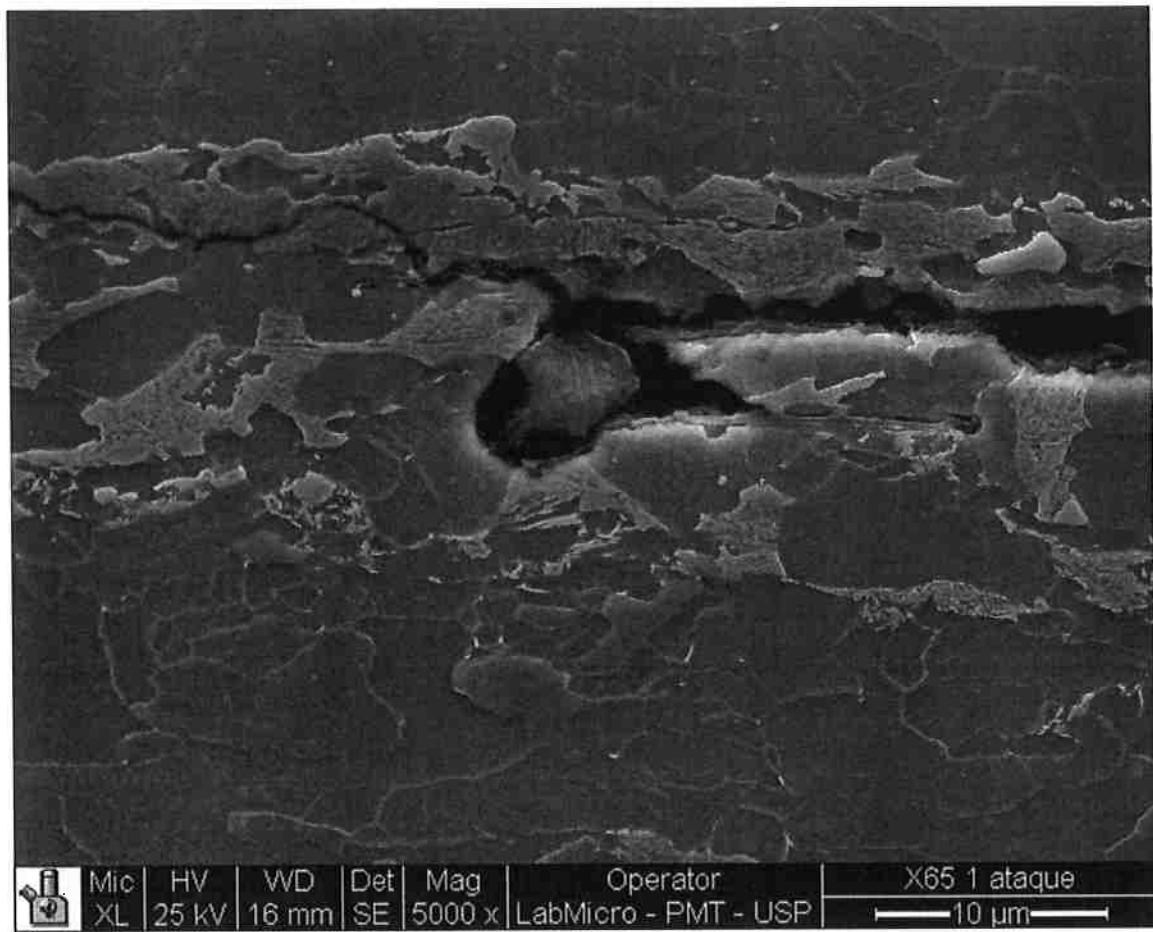


Figura 10 - Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 5000x após ataque com nital 2%. Destaca-se a propagação da trinca através da cementita intergranular em contornos ferrita/perlita.

A imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 2000 vezes após ataque com nital 2%, vista na Figura 11, mostra o salto da trinca entre bandas de perlita.

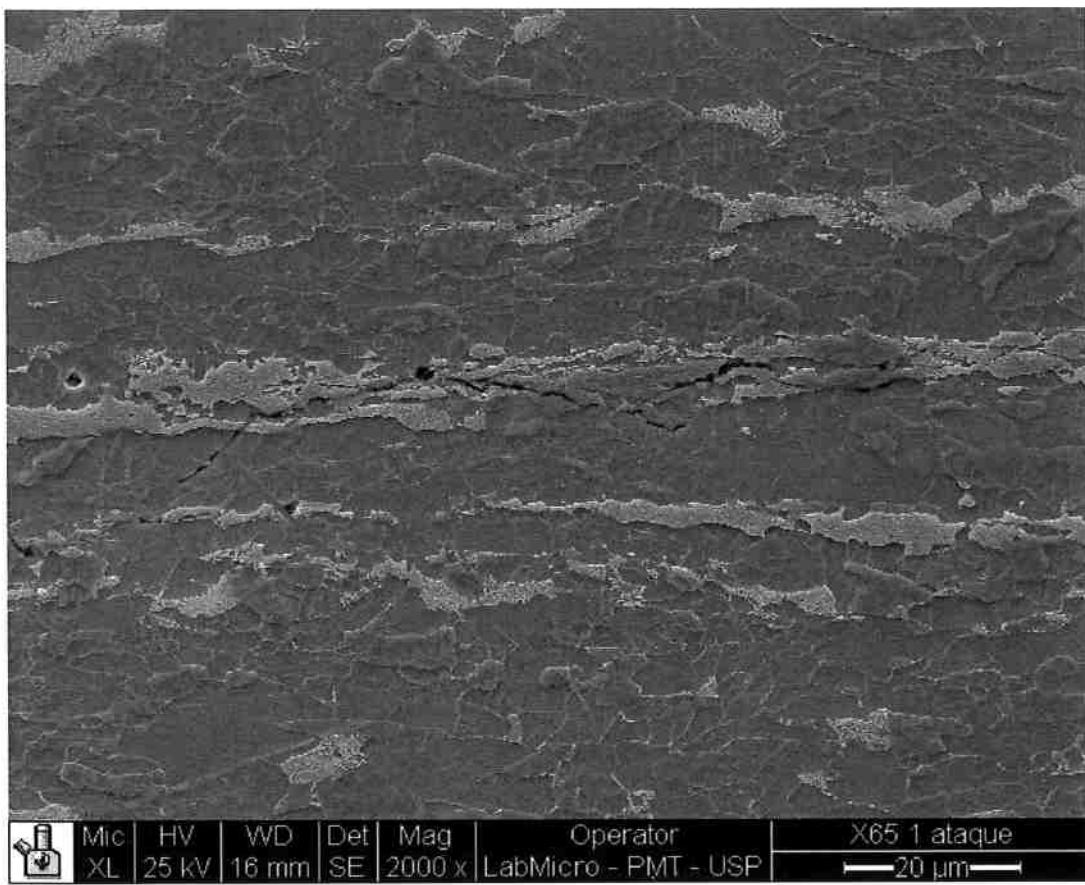


Figura 11 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X65 com aumento de 2000x após ataque com nital 2%. Destaca-se o salto da trinca entre bandas de perlita.

5.2 TUBO X80

Assim como na amostra de tubo API 5L X65, a amostra de tubo API 5L X80 também apresentou trincas em todas as amostras, tanto as que sofreram tratamento térmico quanto a amostra TCR. E ainda, novamente não necessariamente a amostra submetida a maior temperatura sofreu menor ou maior trincamento, ou qualquer relação que se suponha. Para efeito de documentação, escolheu-se a amostra que sofreu tratamento térmico de 496 °C para ilustrar as trincas encontradas, conforme mostra a Figura 12.

A trinca ocorreu na região central da parede do tubo, apresenta degraus, típicos do trincamento induzido por hidrogênio. O comprimento total da trinca foi obtido pelo software ImageJ, em que foi encontrado o valor de 4,8mm, o que representa 24% do comprimento total da seção observada.

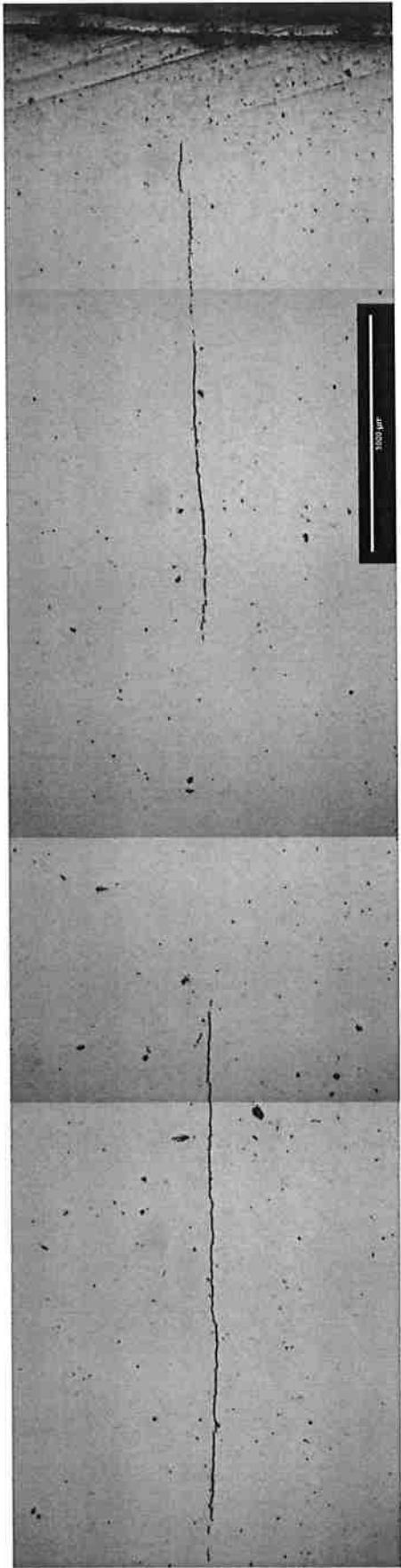


Figura 12 - Trinca observada após ensaio da norma TM0284-2011 para o Tubo API 5L X80 submetida a tratamento térmico de 496 °C. A trinca ocorreu na região central da parede do tubo, apresenta degraus, típicos do trincamento induzido por hidrogênio. O comprimento da trinca foi obtido pelo software ImageJ, encontrado o valor de 4,8mm.

Na imagem de elétrons retroespelhados do tubo API 5L X80 com aumento de 1500 vezes sem ataque, Figura 13, nota-se uma região com trinca, além da presença de inclusões (já caracterizadas em trabalhos anteriores (14))

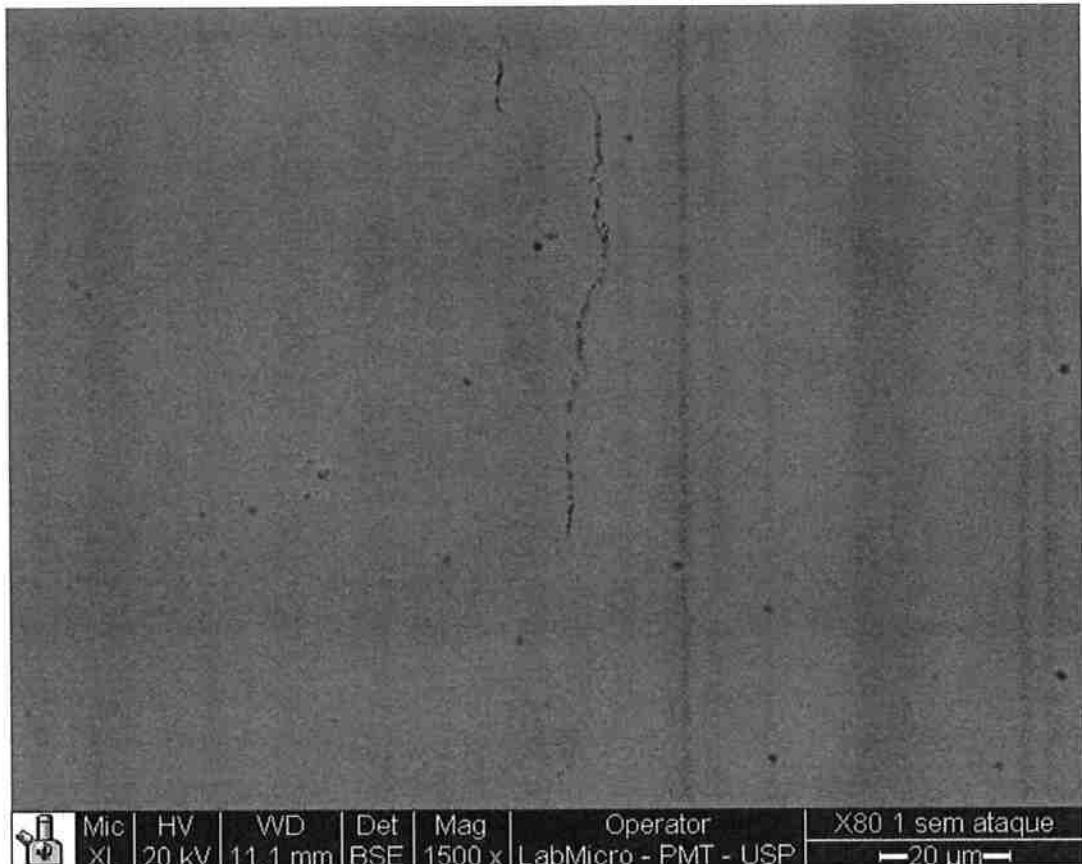
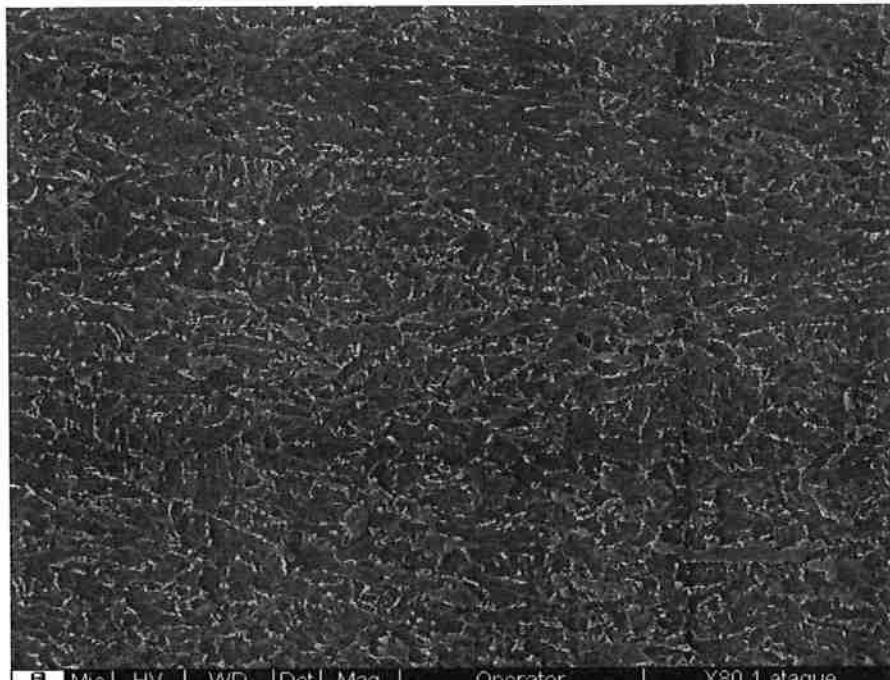


Figura 13 – Imagem de elétrons retroespelhados do tubo API 5L X80 com aumento de 1500x, polido até 1 µm, sem ataque, mostrando a trinca e inclusões.

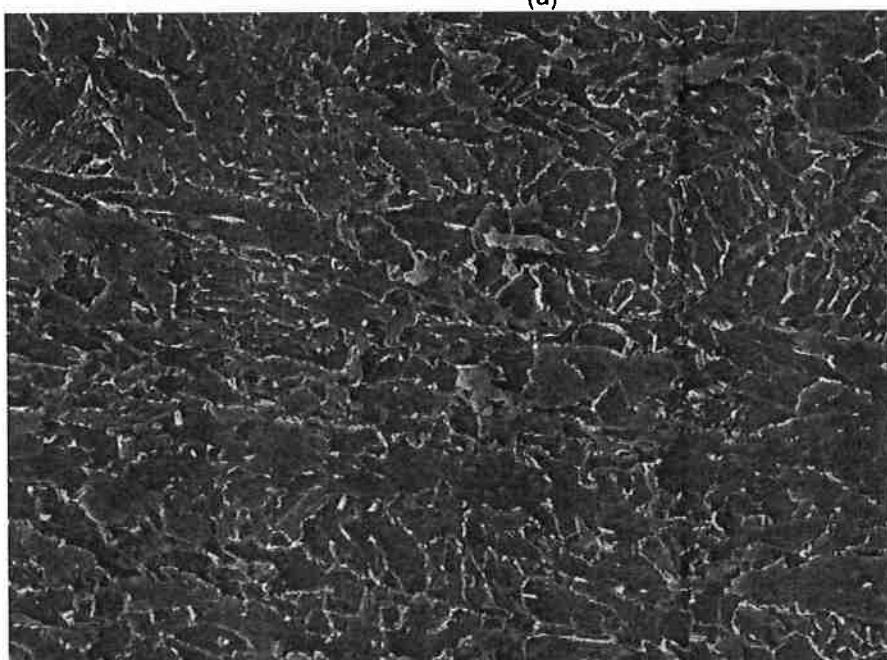
Novamente a fim de se estudar o mecanismo de nucleação e propagação da trinca e relacioná-lo com a microestrutura, fez-se uso da microscopia eletrônica de varredura com imagem de elétrons retroespelhados do tubo em questão.

De uma perspectiva um tanto cautelosa quanto a afirmações sobre a microestrutura, limita-se a concluir, a partir da Figura 14, que se trata de uma microestrutura bastante refinada e que não há bandeamento. Usando-se então, a literatura (González R. Mario et al., 2008) como suporte para comparação tem-se que a microestrutura é constituída por uma matriz de ferrita poligonal, agregados eutetóides de ferrita e cementita, que naturalmente não são observados na micrografia pois há necessidade de se ter maiores

aumentos, e microconstituente MA (martensita com austenita), que são as partículas claras.



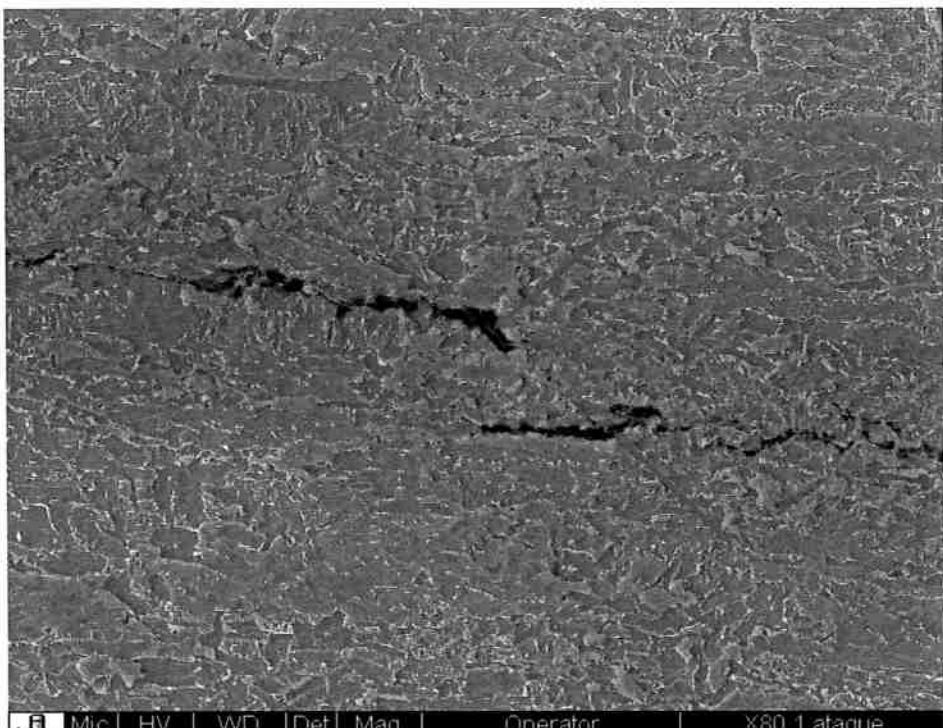
(a)



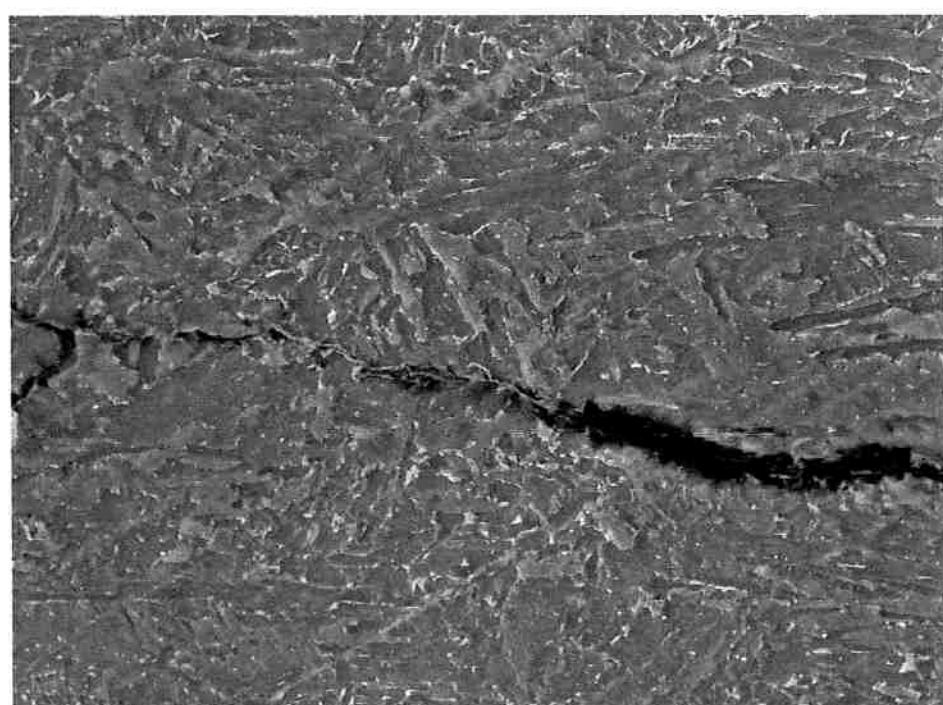
(b)

Figura 14 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X80 com aumento de 2500x (a) e 5000x (b), polido até 1 μ m, após ataque com nital 2%. Nota-se microestrutura bastante refinada e por comparação com a literatura (González R. Mario et al., 2008) tem-se que a microestrutura é constituída por: ferrita poligonal (matriz), agregados eutetóides (ferrita e cementita, não observados nesta micrografia, pois necessita maiores aumentos), microconstituente MA (martensita com austenita), que são as partículas claras.

Analisando-se, enfim, uma região do tubo API 5L X80 que sofreu trincamento usando imagem de elétrons secundários com aumento de 2500 vezes após ataque com nital 2%, mostrada na Figura 15, nota-se filmes de fase cementita ao longo da propagação da trinca, que são sítios preferenciais para acúmulo de hidrogênio e que enfim resultam na nucleação da trinca. No entanto, ainda não se pode afirmar algo quanto aos contornos intergranulares dos filmes de cementita.



(a)



(b)

Figura 15 – Imagem de elétrons secundários mostrando a trinca no tubo API 5L X80 com aumento de 2500x (a) e 5000x (b), polido até 1 µm, após ataque com nital 2%. Nota-se a propagação da trinca através de filme de fase (cementita).

Usando-se então um aumento maior (5000 vezes) na região da trinca, mostrada na Figura 16, é revelado que a propagação da trinca se dá preferencialmente pela interface cementita/perlita, por se tratar de uma região mais frágil que seu entorno.

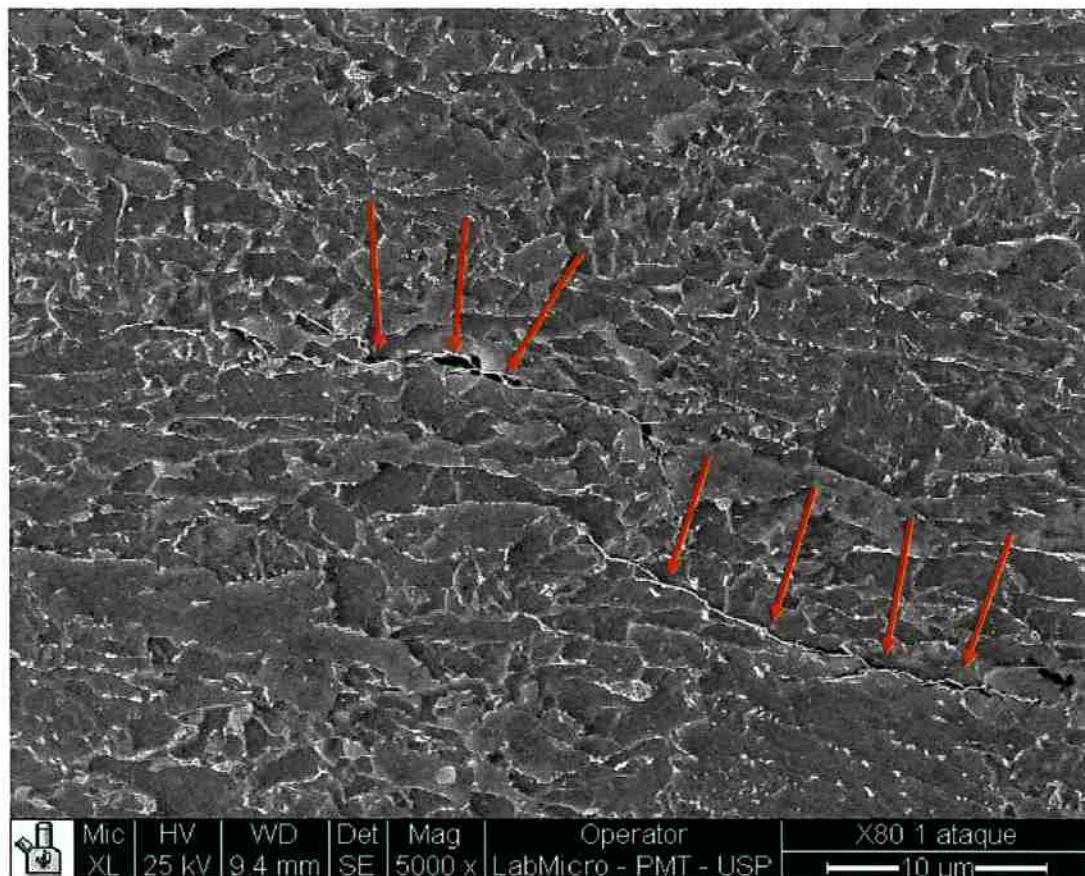


Figura 16 – Imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X80 com aumento de 5000x, polido até 1 μ m, após ataque com nital 2%. Destaca-se a propagação da trinca pelos filmes de cementita intergranulares ferrita/ferrita.

A Figura 17 mostra um detalhe a região da trinca destacada na Figura 16, o que dá mais clareza à ideia apresentada anteriormente quanto a nucleação da trinca nos sítios preferenciais onde ocorre acúmulo de hidrogênio, ou seja, os filmes de cementita. Ainda na Figura 17 é possível observar um agregado eutetóide, trata-se de perlita fina, uma região dura e frágil.

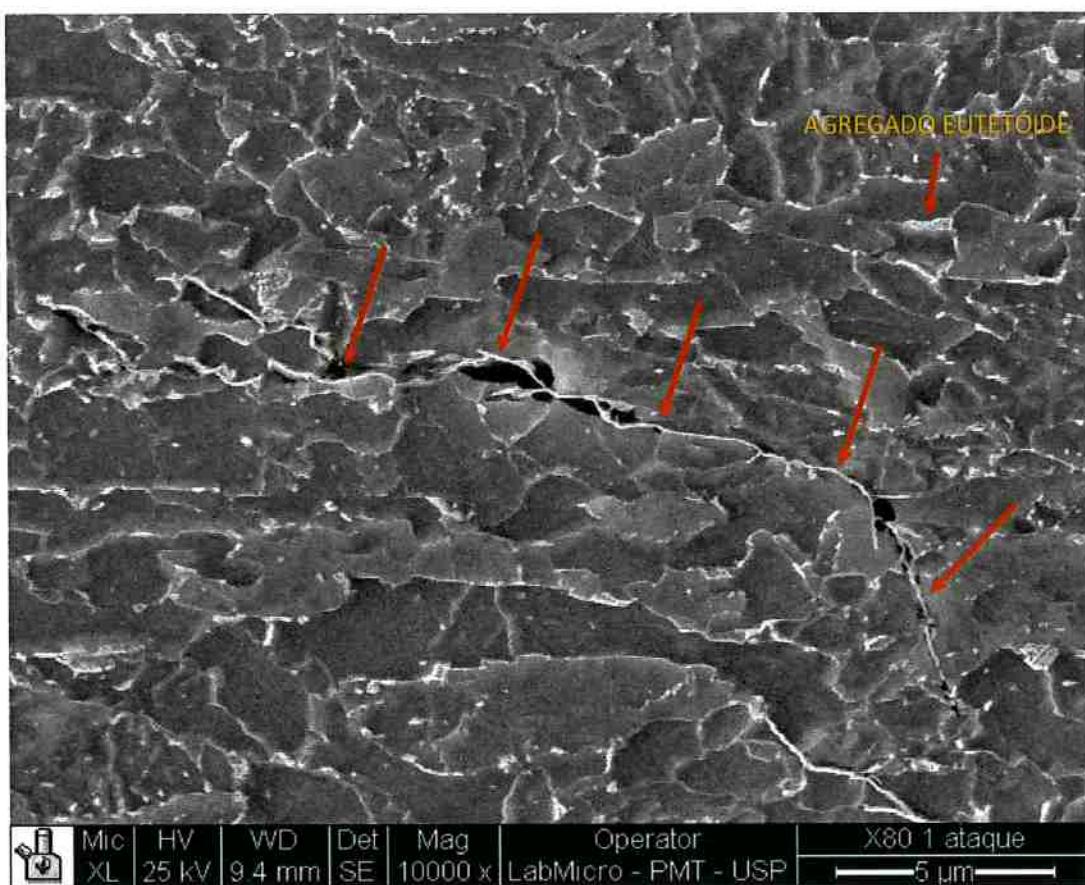


Figura 17 – Detalhe da Figura 14, imagem de elétrons secundários do tubo API 5L X80 com aumento de 10000x, polido até 1 μm , após ataque com nital 2%. Observa-se com nitidez a propagação da trinca pelos filmes de cementita. Nota-se também agregado eutetóide.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho concluiu que o tratamento térmico de baixas temperaturas em tubos API 5L X65 e X80 não teve qualquer influência sobre a resistência à fragilização por hidrogênio (HIC) a partir do alívio de tensões geradas no processo de conformação dos tubos, conhecido como processo U-O-E, uma vez que se constatou a presença de microtrincas em todas as amostras estudadas, sejam as submetidas a tratamento térmico quanto as tais como recebidas..

Microestruturalmente, observou-se que o tubo de especificação API 5L X65 apresenta estrutura com bandas de segregação. Trata-se majoritariamente de ferrita com regiões de perlita. E ainda nota-se filmes de cementita intergranular em contornos ferrita/perlita, sítios preferenciais de propagação da trinca.

Quanto ao tubo de especificação API 5L X80, recorreu-se a literatura para sua caracterização microestrutural (14), mas foi notada uma microestrutura bastante refinada sem bandeamento. Analogamente ao tubo X65, notou-se os filmes de cementita intergranular como sítios preferenciais para nucleação da trinca.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Leslie, William C. *The Physical Metallurgy of Steels*. New York : McGraw – Hill Book Company, 1981. pp. 189 - 201.
2. [www.infomet.com.br.](http://www.infomet.com.br/) *infomet*. [Online] [Citado em: 12 de maio de 2012.]
http://www.infomet.com.br/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?cod_tema=9&cod_secao=10&cod_assunto=117&cod_conteudo=199.
3. Pickering, F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. London : Applied Science Publishers Ltd., 1978. pp. 60 - 88.
4. Institute, International Iron and Steel. *High Strength Low Alloy Steels*. Brussels : Committee on Technology, 1987.
5. Robert H. Todd, Dell K. Allen, Leo Alting. *Fundamental Principles of Manufacturing Processes*. s.l. : Industrial Press Inc., 1994.
6. American Petroleum Institute. *American Petroleum Institute*. [Online] [Citado em: 13 de maio de 2012.] <http://www.api.org/>.
7. http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/files/processo_UOE.pdf.
www.tenaris.com. [Online]
8. Ernesto Villalba, Andrej Atrens. *Engineering Failure Analysis - Hydrogen embrittlement and rock bolt stress corrosion cracking*. 2009.
9. Chandler, Harry. *Heat Treater's Guide - Practices and Procedures for Irons and Steels*. s.l. : ASM, 1995.
10. Garverick, Linda. *Corrosion in the Petrochemical Industry*. s.l. : ASM, 1994.
11. **DAMAGES ORIGINATED BY HYDROGEN IN MICROALLOYED STEEL PLATES AND PIPES IN AGREEMENT TO API 5L X65 AND X80.** M. F. GONZÁLEZ, M. A. OKAMOTO, M. P. OLIVEIRA, H. GOLDENSTEIN, N. ALONSO-FALLEIROS. Rio de Janeiro - RJ - Brazil : IBP, 2011.
12. *Alloy Designs For High Strength Oil and Gas Transmission Linepipe Steels*. Douglas G. Stalheim, Keith R. Barnes, Dennis B. McCtcheon. s.l. : TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2007. International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry. p. 82.
13. Ladino, Duberney Hincapie. Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubo API 5L X65. São Paulo, Brasil : s.n., 2012. p. 55.
14. Okamoto, Mariana Akemi. *Danos causados pelo hidrogênio em aços API 5L X65 e X80*. PMT - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP. São Paulo : s.n., 2010. pp. 41 - 42.

15. *Curva TRC e sua Caracterização Microestrutural para um Aço Microligado para tubos API 5L X80.* González, R. Mário. Porto de Galinhas - PE - Brazil : CiBIM, 2008.
16. *High strength low alloy steels.* Brussels : International Iron and Steel Institute, Committee on Technology, 1987. p. 28.
17. International, NACE. Standard TM 0284. s.l. : NACE International - The Corrosion Society, 2011.