

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

MARIANA AKEMI OKAMOTO

**DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO
EM AÇOS PARA TUBOS API 5L X65 E X80**

São Paulo, 2010

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

MARIANA AKEMI OKAMOTO

**DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO
EM AÇOS PARA TUBOS API 5L X65 E X80**

São Paulo, 2010

MARIANA AKEMI OKAMOTO

**DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO
EM AÇOS PARA TUBOS API 5L X65 E X80**

**Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Engenheiro Metalurgista**

Orientadora:

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

São Paulo, 2010

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força e inspiração.

À minha família, em especial a meus pais que sempre me apoiaram e me incentivaram nessa jornada.

Ao meu namorado *Gustavo Toso Rizzo Piazza* que esteve sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

A todos os amigos que dividiram comigo as alegrias e as tristezas da graduação.

Especialmente à minha orientadora *Prof (a).Dr(a). Neusa Alonso Falleiros* que com sua paciência e dedicação foi fundamental para a confecção deste trabalho.

Ao mestre em engenharia *Mario Fernando Gonzalez Ramirez* pela disponibilização de muitos resultados e muito tempo dedicado a este trabalho.

Ao prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf pelo fornecimento de amostras.

À TenarisConfab e CBMM pelo suporte experimental.

Aos técnicos do laboratório de corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP e do laboratório de fenômenos de superfície *Antonio Livio da Silva Nunes* e *Leandro Justino de Paula* pela dedicação e grande ajuda.

RESUMO

O Brasil passa atualmente por um momento muito interessante na área do petróleo e gás. Novas reservas estão sendo descobertas e existe muita euforia em torno do assunto, mas o foco dos profissionais dessa área deve estar voltado às tecnologias para possibilitar sua exploração. Essa exploração muitas vezes se dá em ambientes altamente corrosivos e os equipamentos (entre eles os tubos) devem ser capazes de exercer seu papel sem falhar durante sua vida útil. O presente trabalho trata, em particular, dos tubos API 5L X80 e API 5LX65 fabricados de acordo com a norma API (American Petroleum Institute) submetidos a ambientes com ácido sulfídrico (H_2S).

Este trabalho tem como objetivo principal fazer uma comparação do comportamento dos aços supracitados frente à exposição ao hidrogênio num ambiente corrosivo na presença de H_2S .

Através dos ensaios de fragilização pelo hidrogênio pôde-se verificar que o efeito do H_2S juntamente com a exposição ao hidrogênio provoca efeitos diferenciados nos aços dos tubos X80, X65 e chapa de X80. Os resultados mostram que a chapa de X80 e o tubo X80 são mais susceptíveis ao trincamento induzido por hidrogênio. Ambos apresentaram uma trinca longa bem no centro da espessura de seus corpos-de-prova. O tubo X65 não apresentou trincas (mas isso não significa que não tenha sido fragilizado). Chegou-se à conclusão de que inclusões de MnS alongadas são sítios de nucleação de trincas e alguns carbonetos podem ajudar na sua propagação. Além disso aços que possuam somente inclusões arredondadas também podem apresentar trincas.

Palavras-chave: Aços ARBL, Ácido Sulfídrico (H_2S), Fragilização por Hidrogênio, Trinca Induzida por Hidrogênio.

ABSTRACT

Brazil is currently undergoing an exciting time in the oil and gas industry. New reserves are being discovered and there is much hype surrounding the subject, but the focus of professionals in this area should be directed to technologies to enable its operation. This exploration often occurs in highly corrosive environments and equipment (including pipes) should be able to perform his functions without failure during its lifetime. This paper deals with tubes manufactured according to API (American Petroleum Institute) submitted to environmental hydrogen sulfide (H₂S) made from steel API 5L X80 and API 5LX65 5LX80 API and a steel plate.

This paper's main objective is to compare the behavior of steel above in relation to hydrogen exposure in a corrosive environment in the presence of H₂S.

Through the testing of hydrogen embrittlement could be verified that the effect of H₂ along with exposure to hydrogen causes different effects in the steel tubes X80, X65 and X80 plate.

The results show that the plate of X80 and X80 pipe are more susceptible to hydrogen embrittlement. Both had a long crack in the center of the thickness of their samples. X65 pipe did not have any cracks, but it does not mean that this pipe had not been weakened.

This paper reached the conclusion that elongated MnS inclusions are the sites of crack nucleation and some carbides can help its spread. Moreover steels that have only rounded inclusions can also show cracks.

Keywords: HSLA steel, H₂S, Hydrogen Embrittlement, Hydrogen Induced Cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Correlação entre as tendências para dutos e os requisitos correspondentes para tubos.....	3
Figura 2: Fenômenos que ocorrem durante a laminação controlada.	4
Figura 3: Efeito do hidrogênio na velocidade das discordâncias.....	12
Figura 4: Avanço da ponta da trinca de acordo com o modelo HELP.....	13
Figura 5: Efeito do hidrogênio sobre a energia coesiva (U) e sobre a tensão coesiva (σ) do material.	14
Figura 6: Formação de bolhas e fratura induzida por hidrogênio	15
Figura 7: Esquema de formação de trincas na presença de inclusões alongadas.....	16
Figura 8: Esquema das trincas SOHIC. (19)	18
Figura 9: Equipamento utilizado para cortar os corpos-de-prova para análise metalográfica	22
Figura 10: Equipamento utilizado para embutir as amostras	22
Figura 11: Equipamento rotativo utilizado para lixamento e polimento	23
Figura 12: Indicação das faces que serão examinadas após o ensaio.	
Referência: norma NACE TM0284-2003.....	24
Figura 13: Corpos-de-prova para o ensaio de fragilização por hidrogênio.....	25
Figura 14: Disposição dos corpos-de-prova dentro da célula, sugerida pela norma TM 0284.	26
Figura 15: Esquema do arranjo experimental. Referência: norma NACE TM0284-2003.	27
Figura 16: Arranjo experimental executado em laboratório. (PMT/USP).....	27
Figura 17: Detalhe da célula de ensaio e solução de NaOH para neutralização do H ₂ S. (PMT/USP).....	28
Figura 18: Equipamento utilizado para cortar os corpos-de-prova sem danificar ou ocultar possíveis trincas. (PMT/USP)	29
Figura 19: Caracterização da amostra do tubo X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região com inclusões.....	30
Figura 20: Caracterização da amostra do tubo X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região sem muitas inclusões.	31
Figura 21: Observação de uma inclusão no MEV. (a) Aumento 8000X.	32
Figura 22: Composição química: inclusão de Al – Al ₂ O ₃	32
Figura 23: Inclusão observada no tubo X80 no MEV. (a) Aumento de 6500X (b) 15000X (c) Composição química: inclusão de compostos de Al e Mg.	33
Figura 24: Caracterização de inclusões do tubo X65 sem ataque em MO. Aumento de 50X.....	34
Figura 25: Inclusão encontrada no tubo X65. (a) Aumento 200X (b) Aumento 5.000X (c) Composição química:inclusão contendo Al, Ca e Mg	35
Figura 26: Caracterização da amostra da chapa X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região com menos inclusões.	36
Figura 27: Caracterização da amostra da chapa X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região com mais inclusões.	36
Figura 28: Caracterização da amostra da chapa X80 como recebida. Aumento 500X.....	37
Figura 29: Detalhe da figura anterior apresentando inclusão. Aumento 10.000X	37
Figura 30: Composição química: inclusão de Ca e S.....	38

Figura 31: Observação de inclusão arredondada. Aumento 8.000X	38
Figura 32: Composição química: inclusão contendo Fe, Mn, Ca e Mg.	39
Figura 33: Observação de inclusão arredondada. Aumento 12.000X	39
Figura 34: Composição química: inclusão contendo Ca, Mo, Fe e Al.	40
Figura 35: Micrografia ótica da seção transversal do tubo X80. Aumento 200X (a) parte superior (b) parte central (c) parte interna	41
Figura 36: Caracterização microestrutural em MEV do tubo X80. Aumento 1.500X	41
Figura 37: Caracterização microestrutural em MEV do tubo X80. Aumento 2.500X	42
Figura 38: Análise da microestrutura do tubo X65. Aumento 200X (a) parte superior (b) parte central (c) parte interna	42
Figura 39: Caracterização em MO da região central da amostra do tubo X65. Aumento 1.000X	43
Figura 40: Análise da microestrutura do chapa X80. Aumento 200X (a) parte superior (b) parte central (c) parte interna	43
Figura 41: Caracterização microestrutural em MEV da chapa X80. Aumento 2.500X	44
Figura 42: Aspecto dos corpos-de-prova depois do ensaio. Vista das faces internas dos tubos e uma das faces da chapa	44
Figura 43: Aspecto dos corpos-de-prova depois do ensaio. Vista das seções transversais ao sentido de laminação.	45
Figura 44: Perfil da trinca. Aumento 50X	46
Figura 45: Obervação de ramificação da trinca no ME. Aumento 1.500X	47
Figura 46: Possível inclusão no caminho da trinca. Aumento 5.000X	48
Figura 47: Zoom da figura anterior. Aumento 10.000X	48
Figura 48: Composição química: Fe, Mn, S	49
Figura 49: Possível inclusão no caminho da trinca. Aumento 2.000X	49
Figura 50: Possível inclusão no caminho da trinca. Aumento 10.000X	50
Figura 51: Composição química: máximos de Fe, Mn, S e O.	50
Figura 52: Inclusão no caminho da trinca. Aumento 8.000X	51
Figura 53: Composição química: máximo pico de Nb.	51
Figura 54: Inclusão no caminho da trinca. Aumento 8.000X	52
Figura 55: Composição química: máximos de Nb, Ti e Fe.	53
Figura 56: Local de traçado do perfil de composições. (a) As setas indicam uma descontinuidade da trinca (b) Perfil de composições	54
Figura 57: Caracterização da trinca do tubo X80 no MEV após ataque. Aumento 500X	54
Figura 58: Imagens da trinca com microestrutura atacada. Aumento 500X	55
Figura 59: Amostra do tubo X65 após ensaio. Aumento 100X	55
Figura 60: Perfil da trinca na chapa X80. Aumento 50X	57
Figura 61: Inclusão na trinca. Aumento 1.200X	58
Figura 62: Composição química: Ca e Al	58
Figura 63: Visão geral da trinca na chapa X80. Aumento 1.200X	59
Figura 64: Aumento na região indicada na figura anterior. Aumento 8.000X ...	59
Figura 65: Composição química: Al e Mg	60
Figura 66: Inclusão no meio da trinca. Aumento 3.500X	60
Figura 67: Composição química: Al, Mg, O	61
Figura 68: Visão geral da trinca na chapa. Aumento 500X	62

Figura 69: Trinca se propagando no meio de uma banda de segregação.

Aumento 2.000X..... 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Elementos e Efeitos nas Propriedades do Aço ARBL.	5
Tabela 2: Composição química requerida para tubos PSL 1	6
Tabela 3: Composição química requerida para tubos PSL 2	7
Tabela 4: Propriedades mecânicas requeridas para tubos PSL 1.....	7
Tabela 5: Propriedades mecânicas requeridas para tubos PSL 2.....	8
Tabela 6: Dimensões e identificação das amostras de tubos.	20
Tabela 7: Resultados do Ensaio de Tração.	20
Tabela 8: Composições Químicas.....	20

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL	2
2.1. Aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) e a Laminação Controlada ..	2
2.2. Especificações da American Petroleum Institute para tubulações	5
2.3. Danos devido ao hidrogênio.....	8
2.3.1. Fragilização por Hidrogênio	10
2.3.1.1. Hydride-Induced Embrittlement.....	11
2.3.1.2. Hydrogen enhanced localized plasticity (HELP).....	11
2.3.1.3. Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)	13
2.3.2. Fratura Induzida pelo Hidrogênio (HIC)	14
2.3.3. Corrosão sob Tensão na Presença de Hidrogênio (SSC)	17
2.3.4. Trinca Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão (SOHIC) ..	17
2.3.5. Fratura por Formação de Hidretos (Cracking from Hydride Formation)	18
2.3.6. Ataque pelo Hidrogênio (Hydrogen Attack)	19
2.3.7. Fontes de Contaminação pelo Hidrogênio.....	19
3. OBJETIVO	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1. Amostras	20
4.2. Exames Micrográficos	21
4.3. Ensaio e Corpos-de-Prova	23
4.3.1. Corpos-de-prova.....	23
4.3.2. Ensaio.....	25
4.3.3. Análise da falha	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Caracterização das amostras como recebidas	30
5.1.1. Análise das inclusões (MO e MEV)	30
5.1.2. Exame da Microestrutura.....	40
5.2. Ensaio de trincamento induzido por hidrogênio	44
5.2.1. Tubo X80	45
5.2.2. Tubo X65	55
5.2.3. Chapa X80.....	56
5.3. Métodos para evitar a fragilização pelo hidrogênio	63
6. CONCLUSÕES	63
7. RECOMENDAÇÕES.....	65

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
-------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O conforto e consumo da sociedade moderna demandam cada vez mais energia e suas fontes majoritárias são o petróleo e seus derivados. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo durante o ano de 2008 houve um consumo de quase 84 milhões de barris por dia, sendo dois milhões só no Brasil (1). O consumo de gás natural mundial também está em alta, vai aumentar de 104 trilhões de pés cúbicos em 2006 para 153 trilhões de pés cúbicos em 2030 (2).

Para transportar Gás Natural e Petróleo por longas distâncias usa-se o transporte dutoviário, que consiste em tubos de aço de alta resistência que obedecem a American Petroleum Institute (API) como o API X65 ou X80. A busca por redução de custos com instalação e manutenção tem demandado das siderúrgicas um aço mais resistente que permita a diminuição da espessura da parede do tubo e conseqüentemente de seu peso. Mas na contramão do aumento da resistência mecânica vem a diminuição da tenacidade, propriedade importante na soldagem e fragilização por hidrogênio. Esses dutos podem ter milhares de quilômetros e sua falha pode causar sérios danos ambientais, à saúde pública e trazer imenso prejuízo econômico.

Esses dutos podem falhar por diversos motivos, e os que geram mais interesse são: corrosão, danos mecânicos, danos devido ao hidrogênio e corrosão sob tensão. De acordo com Carneiro e colaboradores (3) 25% das falhas em equipamentos de refinarias de petróleo estão de algum modo associados aos danos pelo hidrogênio. Neste trabalho serão estudados os danos por hidrogênio de tubos API X80 e X65 e chapa API X80 disponíveis no mercado.

2. SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

2.1. Aços Alta Resistência Baixa Liga (ARBL) e a Laminação Controlada

Até trinta anos atrás, a laminação a quente de chapas grossas era exclusivamente usada para se dar forma ao material. O aço utilizados eram relativamente simples, C-Mn. Os mecanismos de endurecimento eram o refino de grão e solução sólida. A crise do petróleo ocorrida entre 1975 e 1985 promoveu a exploração de jazidas localizadas em regiões muito frias, na Sibéria e Alasca. Isso elevou as exigências em termos de tenacidade e soldabilidade do material. A necessidade de redução de custos também levou a maior exigência de resistência mecânica. A Figura 1 mostra a correlação entre as tendências para dutos e os requisitos correspondentes para tubos.

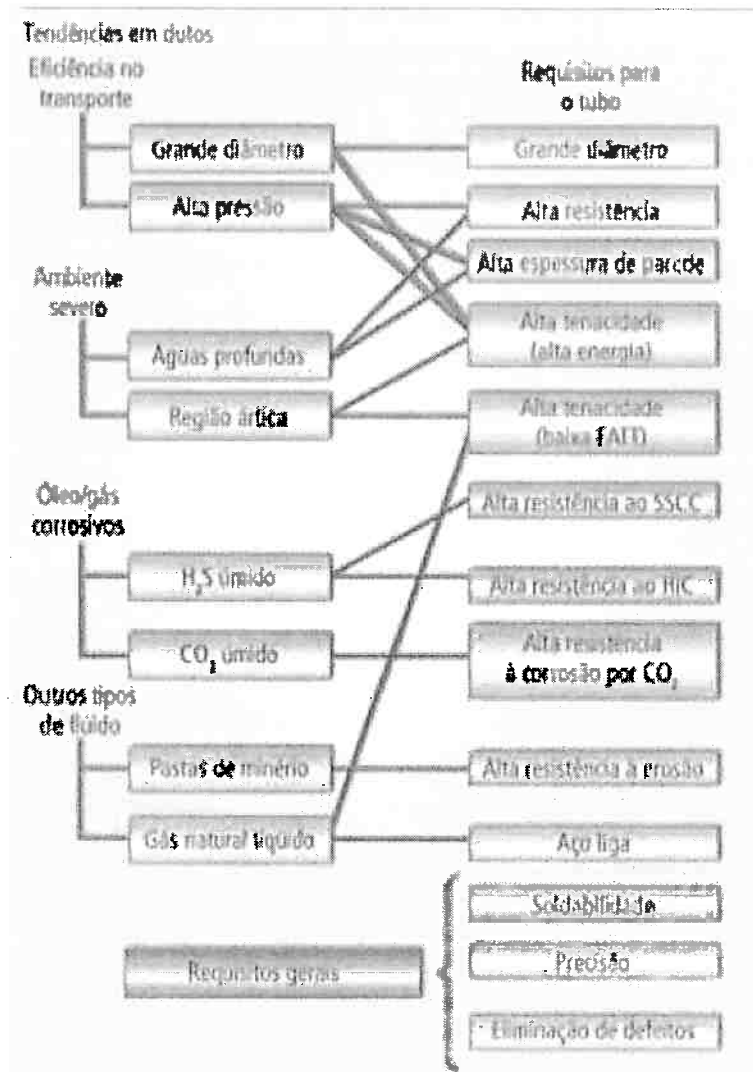


Figura 1: Correlação entre as tendências para dutos e os requisitos correspondentes para tubos. NARA, 1983 apud GORNI, 2006.

A conjugação desses fatores levou ao surgimento de um novo conceito de liga, os aços alta resistência e baixa liga (ARBL) microligados ao Nb, Ti e/ou V. Este novo tipo de liga se submetido ao processo de laminação controlada podia exibir características mecânicas desejadas assim que sai da laminação. O processo de laminação controlada consiste de duas etapas (Figura 2):

- esboçamento a alta temperatura (com recristalização plena da austenita entre passes)
- acabamento a baixa temperatura (com nenhuma recristalização da austenita entre passes)

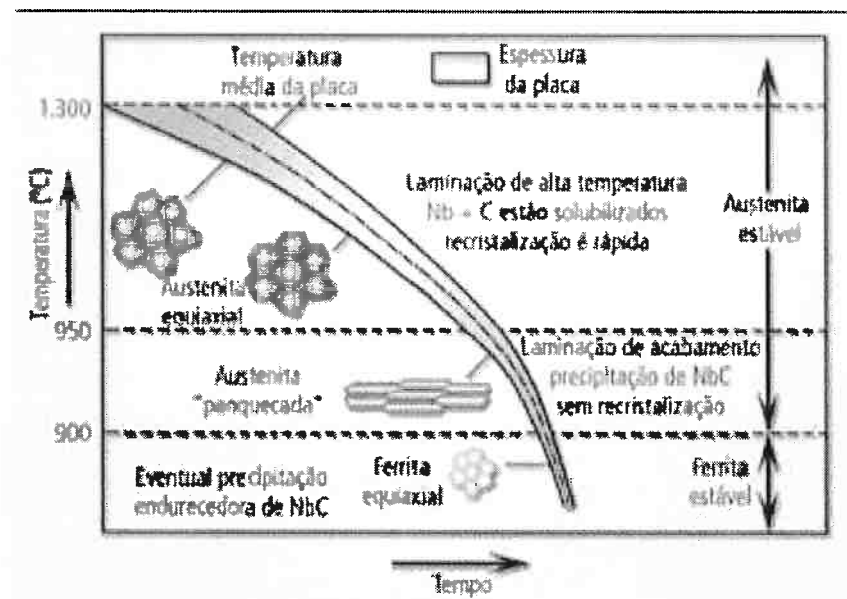


Figura 2: Fenômenos que ocorrem durante a laminação controlada. NARA, 1983 apud GORNI, 2006.

Geralmente há uma etapa intermediária de espera, onde não há aplicação de deformação na faixa de temperaturas em que a recristalização entre passes da austenita é incipiente, o que degradaria a tenacidade do material.

Maiores níveis de resistência mecânica e tenacidade são possíveis através do refinamento de grão, resultado da presença de elementos microligantes somada ao tratamento termomecânico aplicado. Os elementos microligantes remanescentes depois da laminação se precipitam na ferrita durante o resfriamento ao ar. A união do mecanismo de endurecimento por solução sólida com o tratamento termomecânico possibilitou a redução dos teores de carbono e elementos de liga, reduzindo o carbono equivalente (CE) e aumentando a soldabilidade do material.

Aços com teores relativamente altos de Nb, entre 0,060 e 0,100%, surgiram como solução às siderúrgicas que não possuíam laminadores potentes o suficiente para promover o tratamento mecânico adequado. (4) A tabela abaixo mostra alguns elementos e seus efeitos nas propriedades do aço.

Tabela 1: Elementos e Efeitos nas Propriedades do Aço ARBL. (5)

Elementos de liga num aço de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL, BLAR ou HSLA)		
Elemento	Percentagem (%)	Efeito nas propriedades
Cobre	0,2 – 1,5	Melhora a resistência à corrosão atmosférica
Níquel	Ao menos a metade do percentual do cobre	Beneficia a qualidade superficial
Nióbio	0,02	Aumenta o limite de resistência e o limite de escoamento
Nitrogênio	0,003 – 0,012	Contribui para a resistência e pode melhorar a soldabilidade
Vanádio	até 0,12	Melhora a resistência sem reduzir a soldabilidade
OBS: Pequenas quantidades de cálcio, terras raras e zircônio podem estar presentes para controle da forma de inclusões de sulfetos (globulização)		

2.2. Especificações da American Petroleum Institute para tubulações

A norma API tem como propósito fornecer padrões para tubulações que transportem gás, água e petróleo, cobrindo os tubos sem costura e os soldados. Existe um critério de classificação dos tubos dentro da norma chamado Product Specification Level (PSL), que divide os tubos entre PSL 1 e PSL 2. Tubos que se encaixam nessa última classificação são avaliados por critérios obrigatórios que não estão presentes na avaliação dos tubos PSL 1, como: limites específicos de Carbono Equivalente (CE), resistência ao entalhe, limite de escoamento e limite de resistência à tração. Tubos que se encaixam entre os graus A25 e X70 são classificados como PSL 1 e tubos que se encaixam entre os graus B até X80 são classificados como PSL 2. Graus compostos pelas letras A ou X têm relação com o limite mínimo de escoamento, que é dado pelos dois últimos dígitos em unidades americanas costumeiras.

Como já foi mencionado anteriormente, a norma cobre os tubos sem e com costura. Tubos sem costura sofrem um processo de conformação a quente e um posterior trabalho a frio que lhes dá a forma e dimensão requeridas sem a necessidade de junção. Tubos com costura são confeccionados a partir de produtos planos que são unidos por solda.

Os critérios para análise do aço utilizado para a confecção do tubo são composição química e propriedades mecânicas. A tabela 2 mostra a composição química requerida para tubos PSL 1 e a Tabela 3 mostra a composição química requerida para tubos PSL 2. Para tubos PSL 2 exige-se também o cálculo do carbono equivalente (CE).

Para teores de carbono menores ou iguais a 0,12% o CE deve ser calculado pela Equação 1.

$$CE(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad \text{Equação 1}$$

Quando o teor de carbono é maior do que 0,12% o CE é calculado pela Equação 2.

$$CE(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr+Mo+V)}{5} + \frac{(Ni+Cu)}{15} \quad \text{Equação 2}$$

Para graus X80 o teor de CE é o acertado entre o produtor e o comprador. Quando aplicável, pode-se usar os teores máximos de 0,25% (Pcm) e 0,43% (IIW).

Tabela 2: Composição química requerida para tubos PSL 1

Grade & Class	Carbon, Maximum ^a	Manganese, Maximum ^a	Phosphorus		Sulfur, Maximum	Titanium, Maximum	Other
			Minimum	Maximum			
Seamless							
A25, CII	0.21	0.60		0.030	0.030		
A25, CI II	0.21	0.60	0.045	0.080	0.030		
A	0.22	0.90		0.030	0.030		
B	0.28	1.20		0.030	0.030	0.04	b, c, d
X42	0.28	1.30		0.030	0.030	0.04	c, d
X46, X52, X56	0.28	1.40		0.030	0.030	0.04	c, d
X60 ^f	0.28	1.40		0.030	0.030	0.04	c, d
X65 ^f , X70 ^f	0.28	1.40		0.030	0.030	0.06	c, d
Welded							
A25, CII	0.21	0.60		0.030	0.030		
A25, CI II	0.21	0.60	0.045	0.080	0.030		
A	0.22	0.90		0.030	0.030		
B	0.26	1.20		0.030	0.030	0.04	b, c, d
X42	0.26	1.30		0.030	0.030	0.04	c, d
X46, X52, X56	0.26	1.40		0.030	0.030	0.04	c, d
X60 ^f	0.26	1.40		0.030	0.030	0.04	c, d
X65 ^f	0.26	1.45		0.030	0.030	0.06	c, d
X70 ^f	0.26	1.65		0.030	0.030	0.06	c, d

Tabela 3: Composição química requerida para tubos PSL 2

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Grade	Carbon, Maximum ^a	Manganese, Maximum ^a	Phosphorus, Maximum	Sulfur, Maximum	Titanium, Maximum	Other
Seamless						
B	0.24	1.20	0.025	0.015	0.04	d, e
X42	0.24	1.30	0.025	0.015	0.04	c, d
X46, X52, X56, X60 ^d	0.24	1.40	0.025	0.015	0.04	c, d
X65 ^d , X70 ^d , X80 ^d	0.24	1.40	0.025	0.015	0.06	c, d
Welded						
B	0.22	1.20	0.025	0.015	0.04	d, e
X42	0.22	1.30	0.025	0.015	0.04	c, d
X46, X52, X56	0.22	1.40	0.025	0.015	0.04	c, d
X60 ^d	0.22	1.40	0.025	0.015	0.04	c, d
X65 ^d	0.22	1.45	0.025	0.015	0.06	c, d
X70 ^d	0.22	1.65	0.025	0.015	0.06	c, d
X80 ^d	0.22	1.85	0.025	0.015	0.06	c, d

Footnotes to Tables 2A and 2B:

^aFor each reduction of 0.01% below the specified maximum carbon content, an increase of 0.05% above the specified maximum manganese content is permissible, up to a maximum of 1.50% for Grades X42 through X52, up to a maximum of 1.65% for grades higher than X52 but less than X70, and up to 2.00% for Grades X70 and higher.

^bThe sum of columbium [niobium] and vanadium contents shall not exceed 0.03%, except that, by agreement between the purchaser and the manufacturer, an alternative maximum may be established.

^cColumbium [niobium], vanadium, or combinations thereof may be used at the discretion of the manufacturer.

^dThe sum of the columbium [niobium], vanadium, and titanium contents shall not exceed 0.15%.

^eThe sum of the columbium [niobium], and vanadium contents shall not exceed 0.06% except that, by agreement between the purchaser and the manufacturer, an alternative maximum may be established.

^fOther chemical compositions may be furnished by agreement between purchaser and manufacturer, providing that the limits of footnote d, and the tabular limits for phosphorus and sulfur are met.

A tabela 4 esclarece as propriedades mecânicas mínimas para tubos PSL 1 e a Tabela 5 para tubos PSL 2.

Tabela 4: Propriedades mecânicas requeridas para tubos PSL 1

Grade	Yield Strength, Minimum		Ultimate Tensile Strength, Minimum		Elongation in 2 in. (50.8 mm), Minimum, Percent
	psi	MPa	psi	MPa	
A25	25,000	(172)	45,000	(310)	a
A	30,000	(207)	48,000	(331)	a
B	35,000	(241)	60,000	(414)	a
X42	42,000	(290)	60,000	(414)	a
X46	46,000	(317)	63,000	(434)	a
X52	52,000	(359)	66,000	(455)	a
X56	56,000	(386)	71,000	(490)	a
X60	60,000	(414)	75,000	(517)	a
X65	65,000	(448)	77,000	(531)	a
X70	70,000	(483)	82,000	(565)	a

Tabela 5: Propriedades mecânicas requeridas para tubos PSL 2

Grade	Yield Strength, Minimum		Yield Strength, Maximum ^b		Ultimate Tensile Strength, Minimum		Ultimate Tensile Strength, Maximum ^c		Elongation in 2 in. (50.8 mm), Minimum, Percent
	psi	MPa	psi	MPa	psi	MPa	psi	MPa	
B	35,000	(241)	65,000 ^d	(448)	60,000	(414)	110,000	(758)	a
X42	42,000	(290)	72,000	(496)	60,000	(414)	110,000	(758)	a
X46	46,000	(317)	76,000	(524)	63,000	(434)	110,000	(758)	a
X52	52,000	(359)	77,000	(531)	66,000	(455)	110,000	(758)	a
X56	56,000	(386)	79,000	(544)	71,000	(490)	110,000	(758)	a
X60	60,000	(414)	82,000	(565)	75,000	(517)	110,000	(758)	a
X65	65,000	(448)	87,000	(600)	77,000	(531)	110,000	(758)	a
X70	70,000	(483)	90,000	(621)	82,000	(565)	110,000	(758)	a
X80	80,000	(552)	100,000 ^e	(690)	90,000	(621)	120,000	(827)	a

Footnotes to Tables 3A and 3B:

^aThe minimum elongation in 2 in. (50.8 mm) shall be that determined by the following equation:

U.S. Customary Unit Equation

$$e = 625,000 \frac{A^{0.2}}{U^{0.9}}$$

SI Unit Equation

$$e = 1,944 \frac{A^{0.2}}{U^{0.9}}$$

where

e = minimum elongation in 2 in. (50.8 mm) in percent rounded to the nearest percent.

A = applicable tensile test specimen area, as follows:

a. For round bar specimens:

— 0.20 in.² (130 mm²) for the 0.500 in. and 0.350 in. specimens,

— 0.10 in.² (65 mm²) for the 0.250 in. specimen.

b. For full section specimens, the smaller of (i) 0.75 in.² (485 mm²) and (ii) the cross-sectional area of the test specimen, calculated using the specified outside diameter of the pipe and the specified wall thickness of the pipe, rounded to the nearest 0.01 in.² (10 mm²);

c. For strip specimens, the smaller of (i) 0.75 in.² (485 mm²) and (ii) the cross-sectional area of the test specimen, calculated using the specified width of the test specimen and the specified wall thickness of the pipe, rounded to the nearest 0.01 in.² (10 mm²).

U = specified minimum ultimate tensile strength in psi (MPa).

See Appendix D for the specified minimum elongation values for various tensile specimen sizes and grades.

^bMaximum yield strength for an intermediate grade shall be the maximum for the next higher listed grade.

^cAll intermediate grades have a maximum ultimate tensile strength of 110,000 psi (758 MPa).

^dMaximum yield strength for Grade B pipe in sizes subject to longitudinal testing is 72,000 psi (496 MPa).

^eFor wall thickness greater than 0.984 in. (25.0 mm), the maximum yield strength shall be determined by agreement between the purchaser and the manufacturer.

2.3. Danos devido ao hidrogênio

Como já foi mencionado anteriormente, a energia transportada por tubos de aço é muito importante para a sociedade e para a economia e suas falhas acarretam danos ambientais e econômicos muito grandes. As fraturas associadas com o hidrogênio, em particular, constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de óleo e gás (6). Elas acontecem devido à entrada de hidrogênio no interior do aço, cujos mecanismos serão descritos mais adiante.

Particularmente as falhas que ocorrem devido ao hidrogênio são perigosas porque acontecem sem aviso, e já que a concentração de hidrogênio nos combustíveis fósseis é muito grande, o estudo do comportamento do aço com o qual é feito o tubo é muito importante, principalmente quando exposto ao ácido sulfídrico (H₂S) (7) (8).

As interações do metal com o hidrogênio podem resultar na formação de soluções sólidas, hidrogênio molecular, produtos gasosos e hidretos (9). Dependendo dessa interação, algum tipo de dano se manifesta. Constatou-se durante a pesquisa bibliográfica que existe um certo desencontro na literatura no momento da classificação e descrição dos mecanismos de danos pelo hidrogênio (por exemplo, alguns artigos classificam a fratura induzida por hidrogênio (hydrogen induced cracking) como um tipo de fragilização por hidrogênio (hydrogen embrittlement) (10) (11) enquanto a maioria das referências os classifica em diferentes categorias). O presente trabalho procurou abranger o maior número de artigos, autores e pontos de vista possíveis para conceber a classificação a seguir.

Existem 6 tipos de danos pelo hidrogênio (alguns podem ocorrer somente em alguns tipos específicos de ligas sob condições específicas de operação):

- Fragilização pelo hidrogênio (Hydrogen Embrittlement - **HE**)
- Fratura Induzida pelo Hidrogênio (Hydrogen Blistering ou Hydrogen Induced Cracking - **HIC**)
- Corrosão sob Tensão na Presença de Sulfeto (Sulfide Stress Corrosion Cracking ou Sulfide Stress Cracking – **SSC**)
- Trinca induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão (Stress Oriented Hydrogen Induced Crack - **SOHIC**)
- Ataque pelo Hidrogênio (Hydrogen Attack)
- Fratura por Formação de Hidretos (Cracking from Hydride Formation)

A premissa adotada neste trabalho será de que a fragilização por hidrogênio (HE) é um fenômeno ligado à energia absorvida antes da fratura e não pode ser medido através de evidências macroscópicas como as trincas. Sua relação com os outros dois tipos que envolvem trincas (HIC, SSC e SOHIC) é de que eles são favorecidos pelo fenômeno da fragilização, ou seja, a ocorrência da fragilização (que possui mecanismos próprios) auxilia a HIC, SSC e a SOHIC e ambos são relacionados à presença de hidrogênio atômico no interior do metal (12) (13).

O foco do presente trabalho será o trincamento induzido pelo hidrogênio, mas outros casos podem fazer parte da pesquisa como forma de agregar discussão.

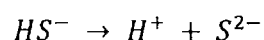
2.3.1. Fragilização por Hidrogênio

O fenômeno da fragilização é definido como a redução da habilidade do metal absorver energia durante a fratura ou a diminuição da ductilidade devido à interações entre o hidrogênio atômico e a estrutura atômica do metal que inibem a capacidade deste de deformar-se antes de fraturar.

As reações de corrosão do aço exposto ao H_2S mais aceitas são:

Reação Anódica: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Reações de Dissociação: $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$;



Reação Catódica: $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H$ (hidrogênio atômico)

Reação de formação de Hidrogênio Molecular: $2H \rightarrow H_2 \uparrow_{(gás)}$

Os íons H^+ presentes na solução ácida ou produzidos pelas reações de dissociação e meios básicos ou alcalinos sofrem reações de redução se combinando com os elétrons liberados pelo metal formando hidrogênio atômico em sua superfície. A maior parte dos átomos de hidrogênio pode se combinar e formar moléculas inofensivas para o metal, mas na presença de certas substâncias químicas a recombinação para a forma molecular na superfície fica prejudicada e o volume de hidrogênio atômico absorvido pelo metal aumenta. Essas substâncias são chamadas venenos catódicos e incluem fósforo, arsênio, antimônio, enxofre, selênio, telúrio e o íon cianeto. Dentre eles o sulfeto é o mais comum. No caso deste trabalho a espécie prejudicial é o H_2S .

Foram propostos muitos mecanismos que descreveriam a fragilização por hidrogênio, mas até agora nenhum deles foi unanimemente aceito. Os mecanismos mais citados nas referências consultadas são descritos a seguir.

- ❖ Hydride-Induced Embrittlement
- ❖ Hydrogen enhanced localized plasticity (HELP)
- ❖ Hydrogen Enhanced-decohesion (HEDE)

2.3.1.1. Hydride-Induced Embrittlement

Esse mecanismo é mais importante para titânio, tântalo, zircônia, urânio, tório e suas ligas. A presença dos hidretos nesses metais pode causar aumento de resistência mecânica e perda de ductilidade. Como em outros tipos de ligas, o excesso de hidrogênio é absorvido no estado líquido ou durante a solda, e a formação dos hidretos acontece durante a etapa de resfriamento (8). Os hidretos se formam no campo de tensões da trinca e não crescem individualmente, mas sim pela nucleação e crescimento de novos hidretos no campo de tensões dos hidretos existentes (14).

2.3.1.2. Hydrogen enhanced localized plasticity (HELP)

Esse mecanismo está baseado em observações consistentes de que a presença do hidrogênio em solução sólida aumenta a mobilidade das discordâncias e cria regiões localizadas de alta deformação (Figura 3).

O motivo para esse aumento de mobilidade é atribuído à redução de interações entre discordâncias e entre discordâncias e outros obstáculos (como átomos de carbono e contornos de grão) na presença de hidrogênio. O resultado é que regiões microscópicas de alta deformação (onde o hidrogênio aumentou a mobilidade das discordâncias) ficam cercadas por zonas menos dúteis onde há o empilhamento das discordâncias (Figura 4). A tensão do acúmulo de hidrogênio então se concentra apenas nessas zonas mais duras que representam apenas uma pequena porção da seção. Quando a tensão resultante nessas pequenas porções é maior que o limite de resistência à tração, a falha ocorre. Mesmo se num nível microscópico a plasticidade é aumentada pelo hidrogênio, num nível macroscópico o material exibe comportamento frágil. (15 p. 65)

De acordo com (16 p. 141), esse mecanismo foi validado por diversas observações experimentais: observações macroscópicas e observações

microscópicas. Nas observações macroscópicas observou-se que o hidrogênio realmente aumenta a velocidade de deformação plástica. E nas observações microscópicas verificou-se que o hidrogênio pode aumentar a densidade de discordâncias sendo que estas podem coalescer formando microtrincas pelo mecanismo de Stroh. Essa última afirmação é colocada em dúvida por algumas referências, (17) e (18), que afirmam que a fratura também pode se dar por coalescência de microporos. Apesar desse mecanismo ter suas comprovações experimentais, ainda existem muitas questões a serem respondidas: Quais são as interações entre os outros defeitos como os contornos de grão com a fratura HELP? Qual o mecanismo que leva à fratura propriamente dita? Como o efeito do hidrogênio numa escala microscópica influencia o comportamento numa escala macroscópica?

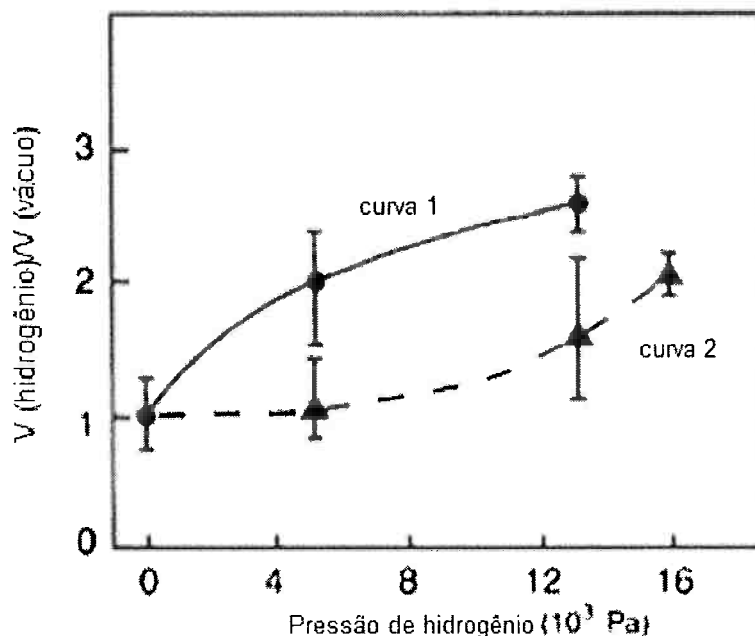
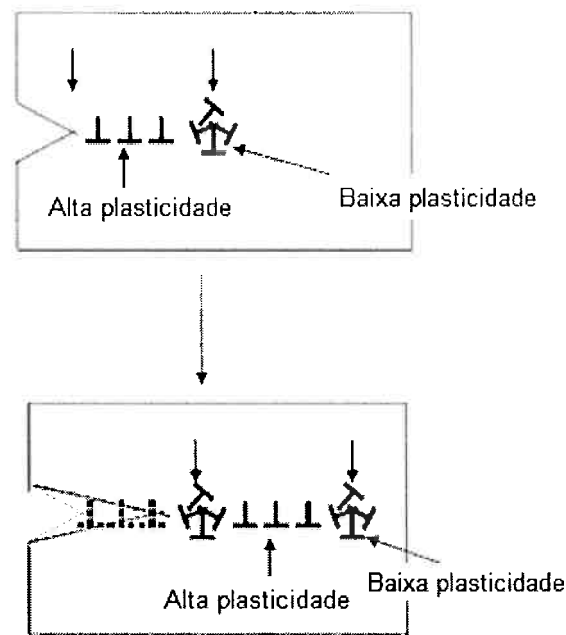


Figura 3: Efeito do hidrogênio na velocidade das discordâncias: a velocidade das discordâncias aumenta quando a pressão de hidrogênio aumenta. Na figura, relação da velocidade da discordância em atmosfera de hidrogênio em relação a velocidade da discordância no vácuo. A curva 1 mostra o efeito da introdução de hidrogênio pela primeira vez e a curva 2 o efeito da remoção de hidrogênio e sua posterior reintrodução. Testes conduzidos em titânio alfa. (15)



 Zonas de alta plasticidade, alta mobilidade de discordâncias
 Empilhamento de discordâncias, baixa plasticidade

Figura 4: Avanço da ponta da trinca de acordo com o modelo HELP. (15)

2.3.1.3. Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)

É um dos modelos mais antigos. Premissa básica do modelo: o hidrogênio tem alta solubilidade em campos de tensões como a ponta de uma trinca ou de uma discordância, e sua presença reduz as forças atômicas localmente. Isso resulta numa diminuição da tensão necessária para separar as duas metades de um sólido (17) (Figura 5). Assim, se a tensão na ponta da trinca fosse suficientemente alta, resultaria uma fratura frágil intergranular ou transgranular.

Esse modelo é suportado pelo fato de que as fraturas decorrentes da fragilização ocorrem quase sem deformação plástica localizada e por argumentos termodinâmicos.

Esse mecanismo não é suportado pela existência de locais onde há deformação plástica e não existem evidências experimentais diretas que comprovem esse mecanismo em sistemas com pouca solubilidade do hidrogênio como os aços. (15)

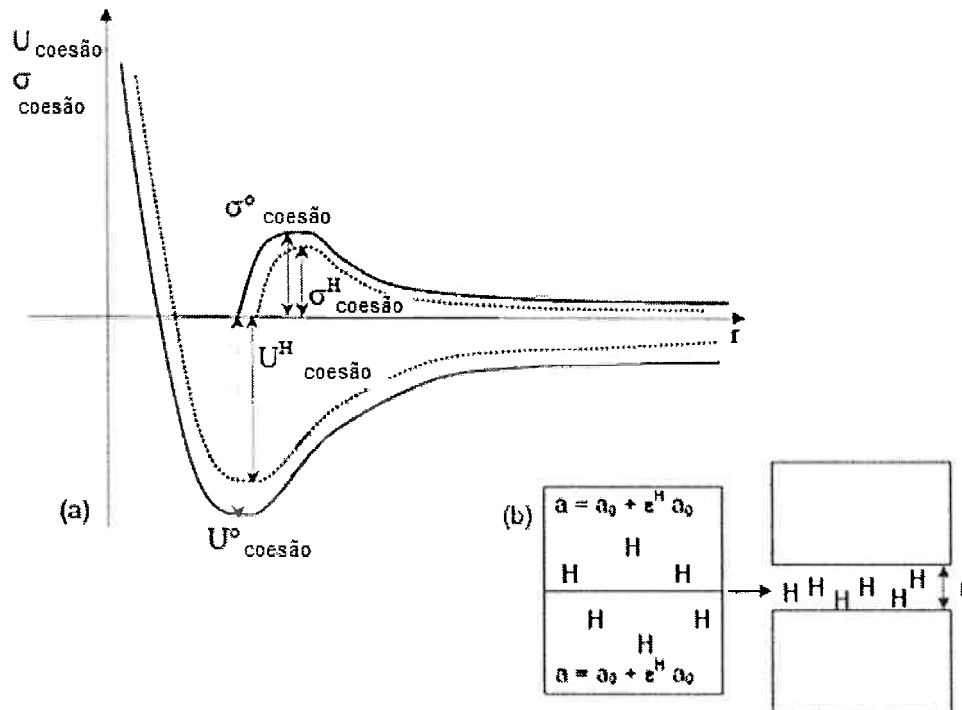


Figura 5: Efeito do hidrogênio sobre a energia coesiva (U) e sobre a tensão coesiva (σ) do material.

U^0 é a energia coesiva (energia necessária para separar duas metades de um sólido ao longo do plano de clivagem a uma distância maior que a distância crítica (r) na ausência de hidrogênio)

U^H é a energia coesiva na presença de hidrogênio em solução sólida

σ^0 é a tensão coesiva (tensão para quebrar as ligações atômicas na ausência de hidrogênio)

σ^H é a tensão coesiva na presença de hidrogênio em solução sólida

a é o parâmetro do reticulado

ϵ^H é a deformação induzida pelo hidrogênio em solução sólida. (17)

2.3.2. Fratura Induzida pelo Hidrogênio (HIC)

A fratura induzida por hidrogênio (também chamada de trincas em degraus – stepwise cracking ou bolhas – blister cracking) se manifesta na forma de

pequenas trincas ou bolhas. Esse tipo de trinca é tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da chapa e está associada a inclusões e bandas de segregação do metal. Essas trincas podem aparecer na ausência de tensão e se propagam na forma de degraus, levando o componente à fratura por redução de espessura efetiva do material. A força motriz da propagação da trinca é o aumento de pressão de hidrogênio no interior da trinca.

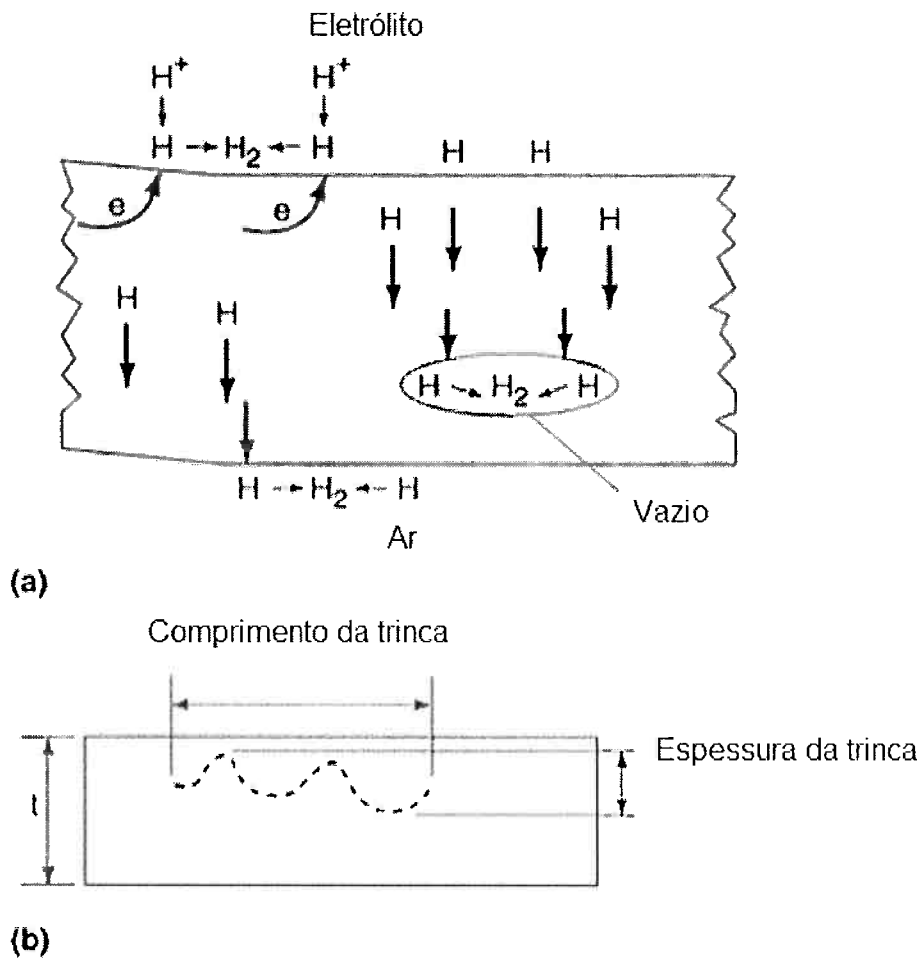


Figura 6: Formação de bolhas e fratura induzida por hidrogênio (a) Esquema de formação de bolhas (b) Esquema de formação da fratura induzida pelo hidrogênio. (19)

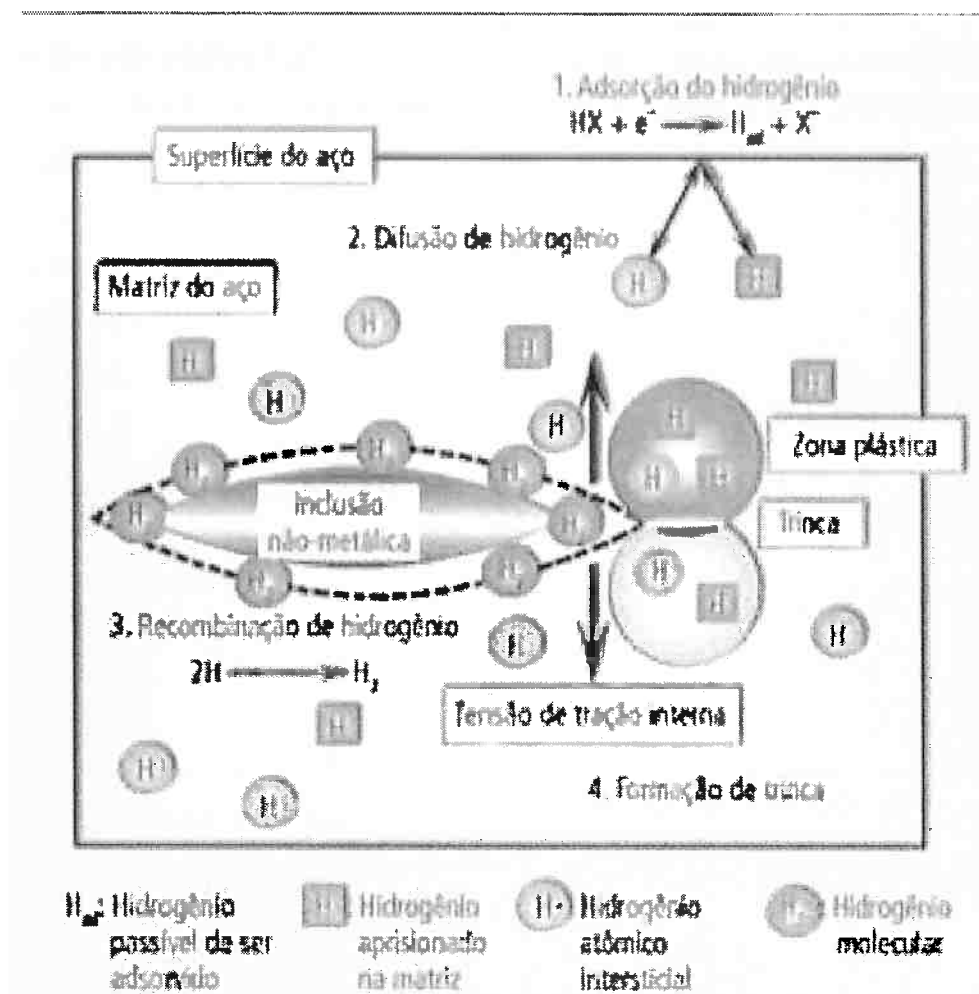


Figura 7: Esquema de formação de trincas na presença de inclusões alongadas. NARA, 1983 apud GORNI, 2006.

As bolhas internas se formam em discontinuidades do aço, que podem ser produtos de transformação de fase de baixa temperatura. Entretanto, inclusões de sulfeto de manganês (MnS) são o sítio preferencial para isso acontecer (Figura 7). A formação das bolhas nesses locais é facilitada pelo espaço que existe em volta dessas inclusões devido à diferença de coeficiente de expansão entre as duas espécies. De forma geral, sulfetos alongados são sítios muito atrativos para a concentração de gás.

Para controlar o aparecimento desse dano pode-se controlar a formação do gás na superfície do metal, inserir um filme protetor que inibe a corrosão e eliminar os sítios preferenciais de acúmulo de gás controlando a geometria das

inclusões sulfetadas. Essas inclusões alongadas promovem iniciação da trinca e sua propagação devido à geometria de sua ponta. Inclusões de alumina promovem a fragilização por hidrogênio na matriz à sua volta devido ao campo de tensões que exercem, e essa matriz fragilizada promove a propagação de trincas. Assim, controle da composição química também é muito importante (redução do teor de enxofre e alumínio). Adições de cálcio ou terras raras fazem o sulfeto ficar esférico, e devido à sua dureza eles permanecem esféricos mesmo após a laminação. Outros elementos de liga que reduzem a permeabilidade do hidrogênio como o cobre até 0,25% e cobalto também são benéficos. (19)

2.3.3. Corrosão sob Tensão na Presença de Hidrogênio (SSC)

Ao contrário da fratura induzida por hidrogênio a SSC não envolve a formação de bolhas, mas sim a fratura devido à presença simultânea de altas tensões e fragilização por hidrogênio do metal.

A corrosão sob tensão ocorre em metais de mais alta resistência do que os metais que são mais susceptíveis ao HIC (como os aços usados em refinarias e equipamentos de petroquímicas) ou em pontos de alta dureza associados à solda ou tratamentos térmicos. (19)

Essa fratura é geralmente transgranular, contém produtos de corrosão sulfetados e também ocorre em temperatura ambiente e em ambientes corrosivos.

2.3.4. Trinca Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão (SOHIC)

Esse tipo de trinca é uma forma clássica de HIC na qual a trinca tem uma orientação específica em relação à tensão aplicada e/ou tensão residual. Tem mecanismo similar ao HIC e tende a se empilhar na direção da espessura do tubo, tipicamente na Zona Afetada pelo Calor (ZAC) das soldas onde as tensões residuais são altas e em áreas onde há muita tensão aplicada ou de concentração de tensões. Mecanismo proposto na figura a seguir. (19)

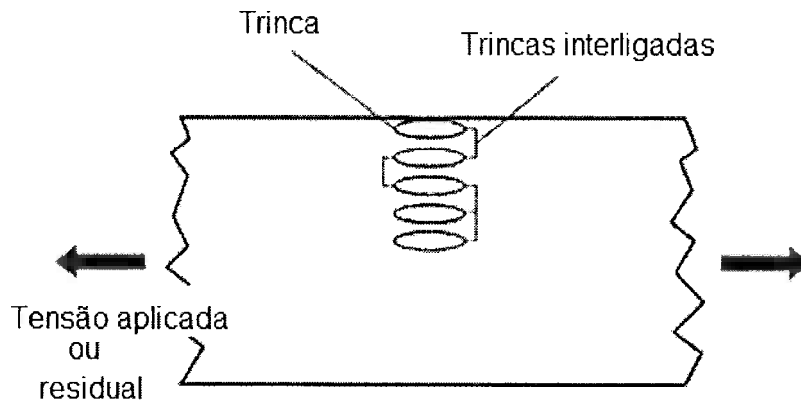


Figura 8: Esquema das trincas SOHIC. (19)

2.3.5. Fratura por Formação de Hidretos (Cracking from Hydride Formation)

Alguns metais de transição, terras raras, metais alcalinos e suas ligas estão sujeitos à fragilização e fratura devido à formação de hidretos. Entre esses metais os mais importantes comercialmente são titânio, tântalo, zircônio, urânio, tório e suas ligas. A presença de hidretos nesses metais pode causar aumento significativo na resistência e grande perda de ductilidade e tenacidade. Como em outros tipos de ligas, hidrogênio em excesso é rapidamente absorvido durante a fusão e soldagem e a formação de hidretos acontece durante o resfriamento subsequente. O uso de fusão no vácuo e a modificação de composição química podem reduzir a susceptibilidade à formação de hidretos. O hidrogênio também pode ser removido no recozimento à vácuo. No caso da solda deve-se utilizar proteção de gás inerte para diminuir a absorção de hidrogênio.

As partículas de hidretos frequentemente tem a forma de plaquetas e mostram orientação preferencial no reticulado, dependendo do metal e da composição química. A grande mudança no volume associada à formação dos hidretos leva a uma forte interação entre o processo de formação dos hidretos e as tensões aplicadas. Essas tensões podem causar alinhamento preferencial dos hidretos

ou realinhamento. Na maioria dos casos a fase hidreto tem ductilidade muito menor que a fase matriz. (20)

2.3.6. Ataque pelo Hidrogênio (Hydrogen Attack)

Quando o aço é exposto a alta temperatura e a altas pressões de hidrogênio seu comportamento parece inalterado por dias ou meses e repentinamente perde sua resistência e ductilidade. Este tipo de dano é chamado de ataque pelo hidrogênio. É importante notar que o ataque pelo hidrogênio é diferente da fragilização pelo hidrogênio. O ataque pelo hidrogênio é irreversível e ocorre a altas temperaturas enquanto a fragilização é reversível e ocorre a temperaturas abaixo de 200 °C.

No ataque pelo hidrogênio no aço o hidrogênio absorvido reage internamente com carbonetos para produzir bolhas de metano ao longo dos contornos de grão. Essas bolhas crescem e se juntam formando fissuras. Essa falha é caracterizada por descarbonetização e fratura no contorno de grão ou bolhas na matriz. Esse tipo de falha é mais documentada em aços sujeitos a elevadas temperaturas em equipamentos de refinarias. (20)

2.3.7. Fontes de Contaminação pelo Hidrogênio

O hidrogênio sempre penetra no metal como uma contaminação exógena. Um componente ou sistema pode ser contaminado em vários estágios de sua vida útil. Pode começar nos processos metalúrgicos pois a solubilidade no metal fundido é muito maior que no estado sólido. Essa carga de hidrogênio é reversível porque é causada principalmente pelo acúmulo nas posições intersticiais. (21) Outra fonte durante o processo de manufatura é a galvanização. O hidrogênio é produzido na reação catódica do processo eletroquímico. (21 pp. 427-450) A absorção de hidrogênio durante a solda na forma de umidade nos consumíveis, nos materiais de enchimento, fluxos ou gases de proteção é também um mecanismo muito comum.

3. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é comparar a resistência ao trincamento induzido por hidrogênio na presença de gás sulfídrico do metal de base de dois tubos API 5L (um deles X65 e outro X80 e uma chapa API X80) através da observação de trincas tendo como referência a norma NACE TM0284-2003.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Foram utilizadas amostras de tubos disponíveis no LPE (Laboratório de Processos Eletroquímicos) do PMT. As propriedades mencionadas a seguir constam dos arquivos do LPE. A amostra da chapa foi gentilmente doada pelo Professor Fernando José Gomes Landgraf do PMT.

Tabela 6: Dimensões e identificação das amostras de tubos.

Identificação do tubo	Diâmetro Externo (cm)	Diâmetro Interno (cm)	Espessura (mm)	Perímetro externo medido (cm)	Perímetro externo calculado (cm)	Altura da amostra (cm)
X80	51	47	19	160	160,14	40
X65	45,5	40,5	22	143	142,87	40

Tabela 7: Resultados do Ensaio de Tração.

Tubo	YS (Mpa)	UTS (Mpa)	YS/UTS	El %	Solda UTS (Mpa)
X80	582	722	0,81	39,6	736
X65	495	579	0,86	50	638

Tabela 8: Composições Químicas

Material	C	S	N	O	Al	Si	P	Co
X80 Tubo	0,07	0,001	0,004	-	0,035	0,33	0,005	-
X65 Tubo	0,04	0,001	0,004	-	0,034	0,33	0,005	-
X80 Placa	0,0679	0,003	-	-	0,0243	0,193	0,0192	0,0189

Material	Ti	Nb	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo
X80 Tubo		0,057		0,164	1,79	0,002	0,013	0,13
X65 Tubo		0,059		0,163	1,52	0,012	0,013	0,003
X80 Placa		0,104		0,189	1,83	0,0165	0,0115	0,245

Material	B	Ca	Pb	Sn	As	Sb	Bi
X80 Tubo	-	-	-	-	-	-	-
X65 Tubo	0,0002	0,0001	0,0008	0,0002	0,002	0	0,001
X80 Placa	-	-	-	-	-	-	-

De acordo com os limites estabelecidos pela norma API 5L PSL2 os aços estão de acordo com relação à composição química.

4.2. Exames Micrográficos

Foram realizados exames micrográficos no sentido transversal das amostras de metal base (MB) dos tubos. As inclusões também foram caracterizadas em microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A metalografia é uma etapa importante para a caracterização do material, pois revela a microestrutura do metal, um dos parâmetros mais importantes na determinação de suas propriedades mecânicas. Assim, pretende-se examinar a microestrutura desses aços e correlacioná-la ao seu desempenho quanto à fragilização pelo hidrogênio.

As amostras disponíveis dos tubos e da chapa foram cortadas e embutidas para originar os corpos-de-prova para análise metalográfica. As faces observadas foram as faces transversais ao sentido de laminação.



Figura 9: Equipamento utilizado para cortar os corpos-de-prova para análise metalográfica (PMT/USP).

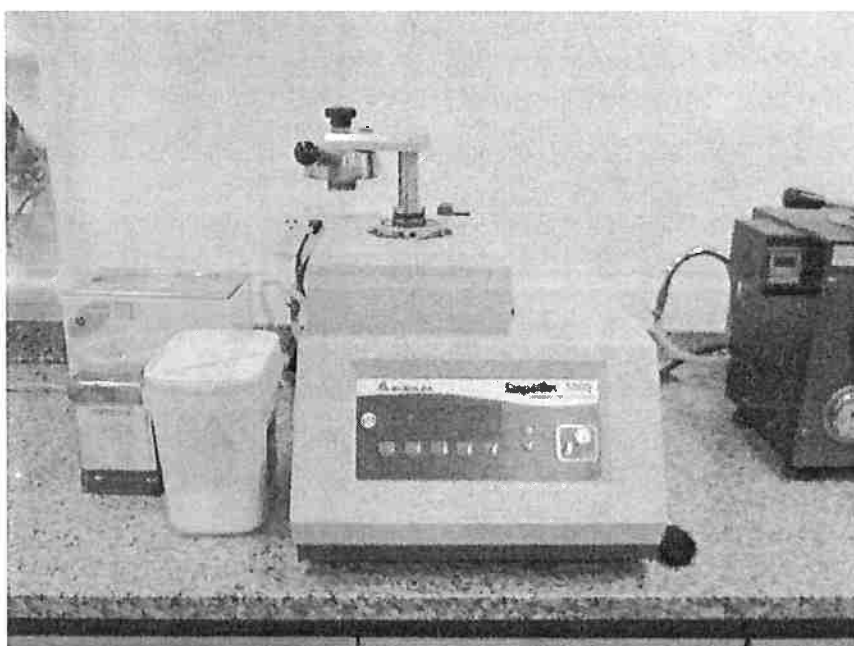


Figura 10: Equipamento utilizado para embutir as amostras (LFS/USP).

Já na fase de preparação, as amostras foram submetidas ao processo de lixamento com o objetivo de eliminar as imperfeições da superfície da amostra tais como oxidação, rebarbas e riscos profundos. O lixamento foi realizado

utilizando-se um equipamento rotativo Struers. Iniciou-se o lixamento com a lixa de granulometria 220 por 8 minutos de acordo com o procedimento programado do equipamento. Todo o processo de lixamento foi feito com refrigeração a água. A etapa de polimento consistiu no polimento com panos de 6 microns, 3 microns e 1 micron por 2 minutos e meio cada um.



Figura 11: Equipamento rotativo utilizado para lixamento e polimento (LFS/USP).

Nesta fase do procedimento, as amostras já sem apresentar nenhum risco na superfície preparada, foram examinadas em MO sem nenhum ataque para exame de inclusões.

Posteriormente, as amostras receberam ataque químico, feito por imersão da amostra, durante um período de aproximadamente 10 segundos, para que houvesse a revelação da microestrutura. O reagente utilizado foi o NITAL 2% (solução de ácido nítrico em álcool etílico).

4.3. Ensaios e Corpos-de-Prova

4.3.1. Corpos-de-prova

Para cada tubo e chapa testados foram extraídos três corpos-de-prova com dimensões de (100 ± 1) mm de comprimento por (20 ± 1) mm de largura do

MB (caso dos tubos), sempre na direção de laminação da chapa. A espessura dos corpos-de-prova é a própria espessura dos tubos/chapa. Os corpos-de-prova não foram aplainados. As setas na Figura 12 mostram as faces que serão examinadas depois do ensaio. Não foram cortadas nesta etapa do trabalho.

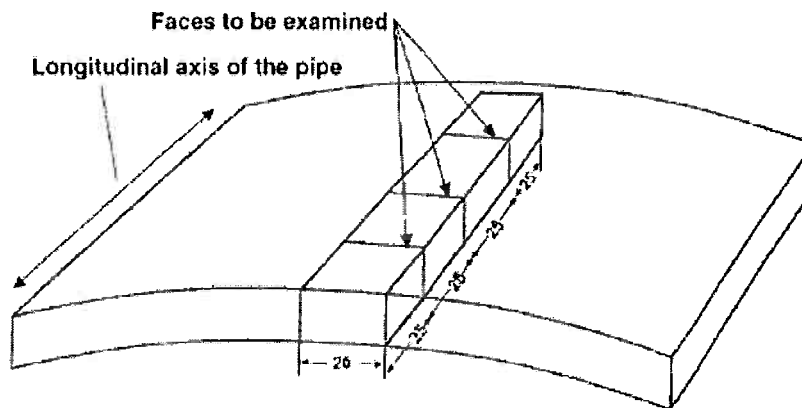


Figura 12: Indicação das faces que serão examinadas após o ensaio. Referência: norma NACE TM0284-2003.

Os corpos-de-prova foram retirados com serra de fita. Todas as superfícies dos corpos-de-prova foram lixadas até a lixa 320; em seguida, foram enxaguados com acetona, secos com jato de ar e acondicionados no vácuo.

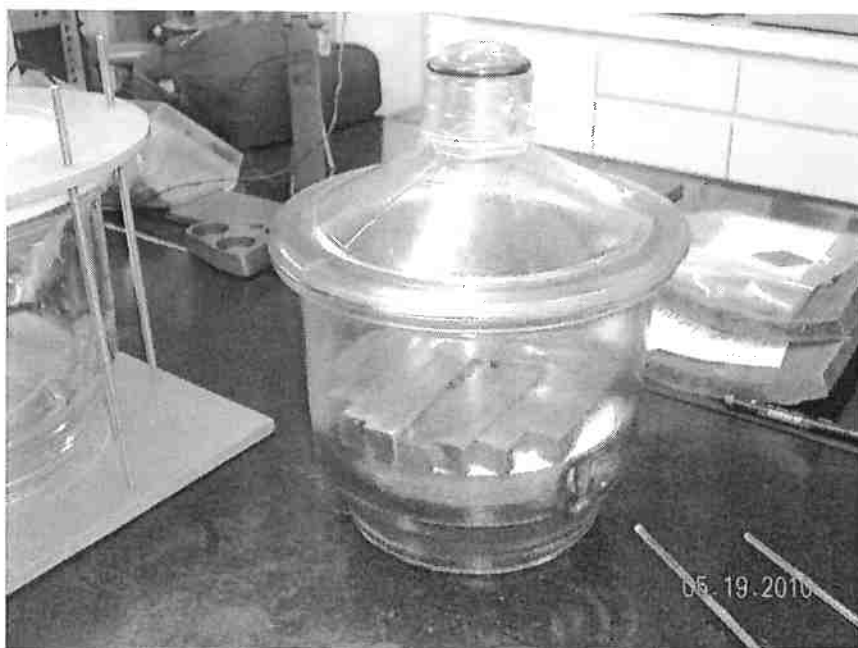


Figura 13: Corpos-de-prova para o ensaio de fragilização por hidrogênio.

4.3.2. Ensaio

O ensaio de trincamento induzido por hidrogênio foi realizado seguindo-se as recomendações da norma **NACE TM0284-2003**. O eletrólito utilizado foi composto de 5% NaCl (cloreto de sódio) e 0,5% CH_3COOH (ácido acético) em água destilada. O pH da solução logo após sua confecção era 2,55 e após desaeração foi 2,46.

A solução foi preparada num recipiente separado e transferida para o recipiente onde ocorreu a purga com nitrogênio por uma hora à taxa superior à recomendada pela norma que é de 100mL por minuto por litro de solução. O nitrogênio foi introduzido perto do fundo do recipiente.

A seguir os corpos-de-prova foram colocados na célula de ensaio de maneira que não tocassem uns aos outros. A célula foi preenchida com o eletrólito proveniente do recipiente de purga, fechada e selada. O volume de eletrólito de teste foi de 5L, o que garantiu um volume muito maior do que o exigido pela norma TM 0284, que é de 3 mL por cm^2 .

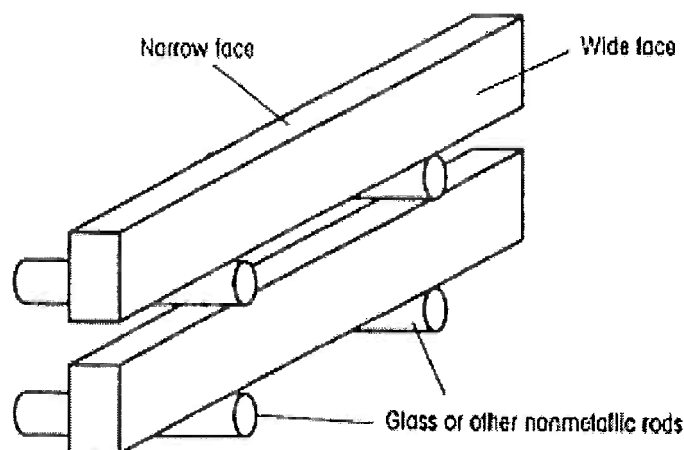


Figura 14: Disposição dos corpos-de-prova dentro da célula, sugerida pela norma TM 0284.

Efetuuou-se a purga, através da passagem de gás nitrogênio UP introduzindo perto do fundo do recipiente de ensaio, por 3 (três) horas a uma taxa maior que 100 ml por minuto por litro de solução de teste. Depois da purga, prosseguiu-se com a passagem do gás H_2S , sendo o mesmo borbulhado no eletrólito. A taxa de borbulhamento foi superior a 200 ml por minuto por litro de solução para os primeiros 60 minutos; seguida de uma pressão positiva de H_2S (fluxo contínuo de poucas bolhas por minuto), mantida até o final do ensaio.

A duração do teste foi de 96 horas, conforme recomendação da TM 0284. O tempo do teste foi computado imediatamente depois de completado o período inicial de 60 minutos de introdução do H_2S . A temperatura da solução foi monitorada permanecendo dentro da faixa exigida pela norma NACE TM 0284, ou seja, $(25 \pm 3)^\circ C$.

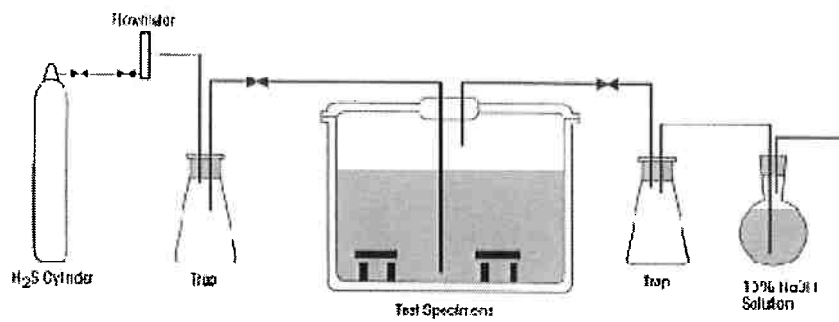


Figura 15: Esquema do arranjo experimental. Referência: norma NACE TM0284-2003.

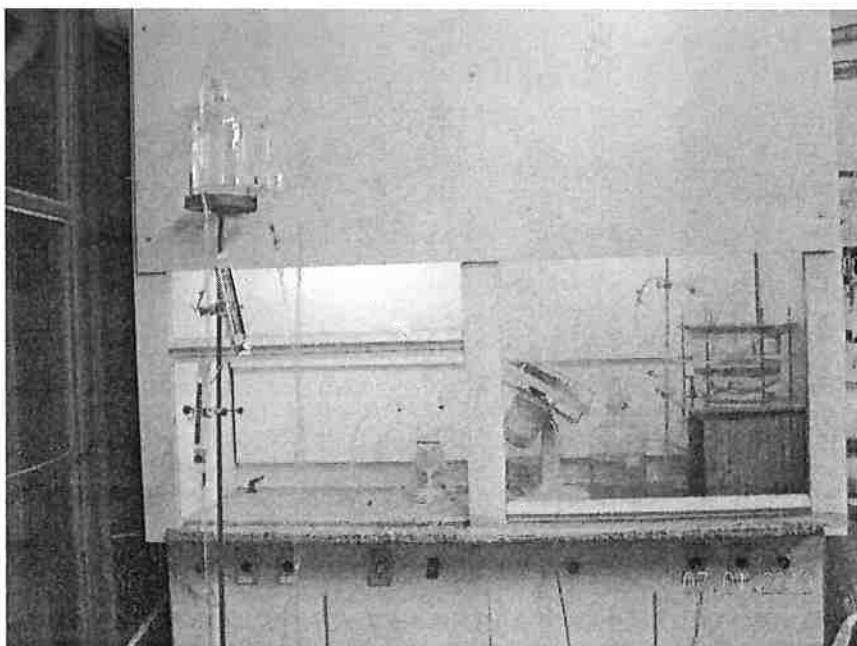
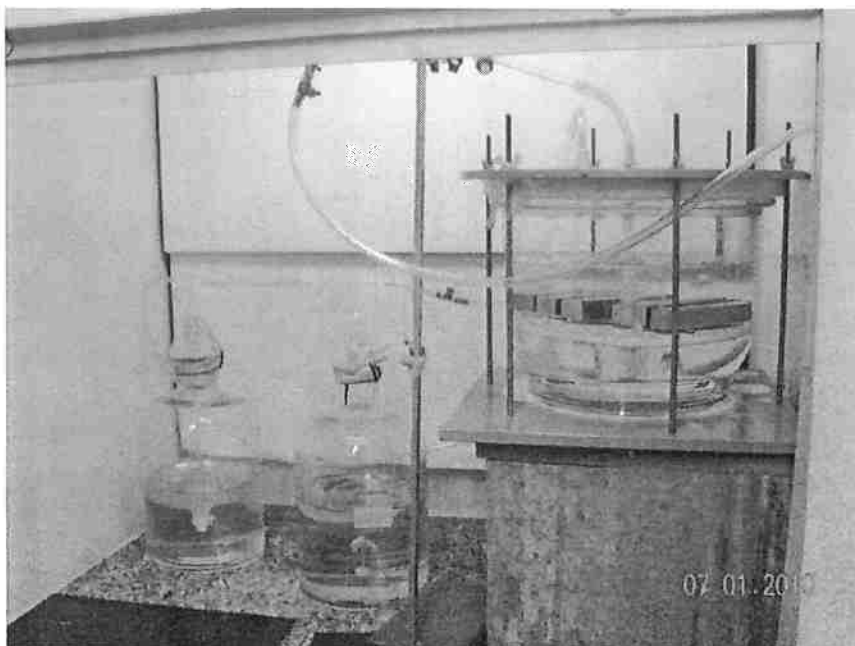


Figura 16: Arranjo experimental executado em laboratório. (PMT/USP)



**Figura 17: Detalhe da célula de ensaio e solução de NaOH para neutralização do H_2S .
(PMT/USP)**

4.3.3. Análise da falha

Depois da exposição, cada amostra foi limpa para remover óxidos ou depósitos. Essa limpeza foi feita com detergente e escova macia de nylon.

Cada corpo-de-prova foi seccionado de acordo com a Figura 12 utilizando-se uma IsoMet e preparado de acordo com o item 4.2.

Os corpos-de-prova foram examinados em MO e em MEV, a fim de se medir o comprimento das trincas, investigar os sítios preferenciais de nucleação, bem como o caminho de sua propagação.



Figura 18: Equipamento utilizado para cortar os corpos-de-prova sem danificar ou ocultar possíveis trincas. (PMT/USP)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das amostras como recebidas

5.1.1. Análise das inclusões (MO e MEV)

Após a preparação descrita no item 4.2 deste trabalho, amostras dos tubos e da chapa como recebidas foram submetidas a exames metalográficos em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura. O objetivo era verificar o nível de inclusões dos aços.

Tubo X80

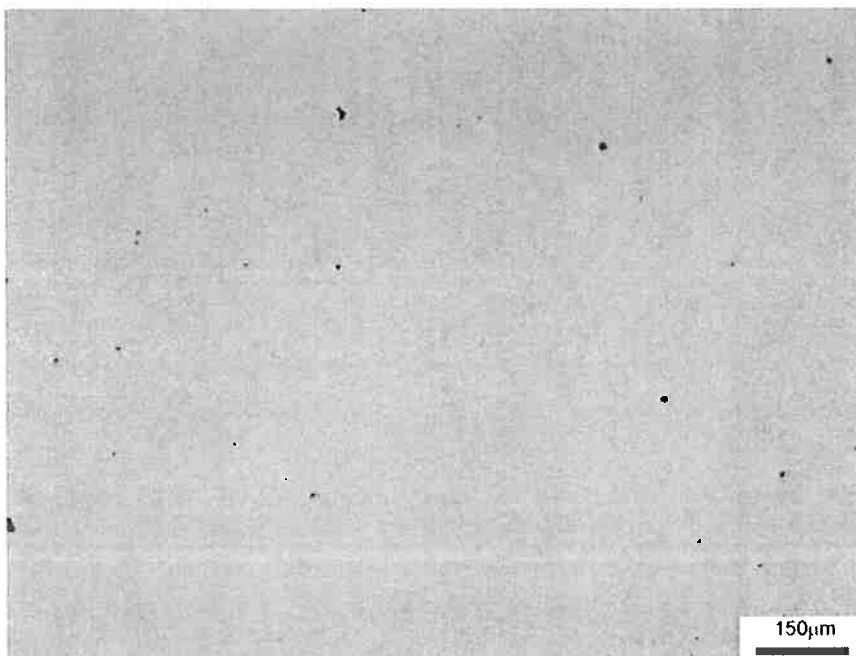


Figura 19: Caracterização da amostra do tubo X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região com inclusões.

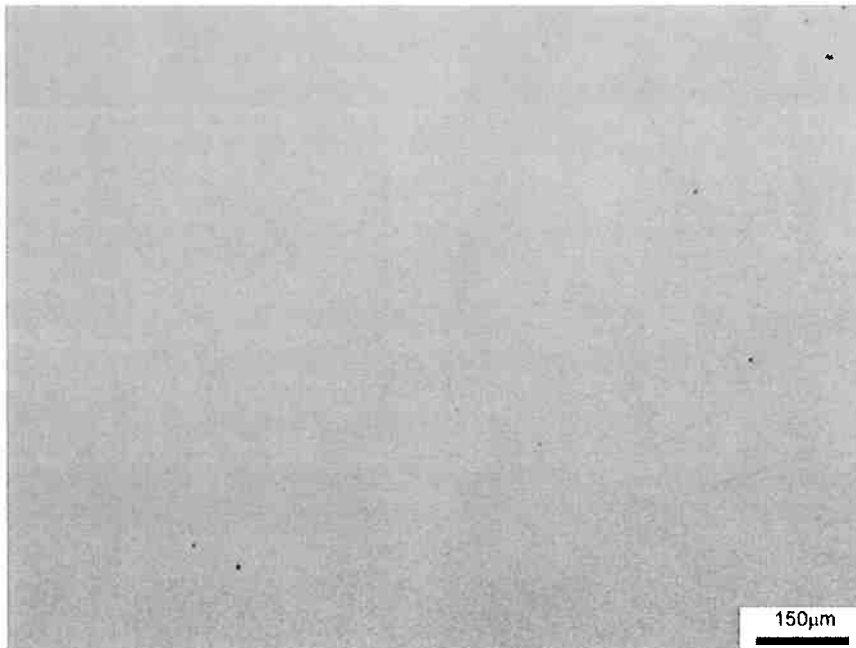


Figura 20: Caracterização da amostra do tubo X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região sem muitas inclusões.

Essa amostra de tubo X80 não apresenta concentração homogênea de inclusões. Existem regiões onde a concentração é maior e menor, como mostram as imagens anteriores. De um modo geral apresenta uma quantidade considerável de inclusões.

No MEV pôde-se observar com mais detalhes algumas inclusões, como mostrado nas próximas imagens.

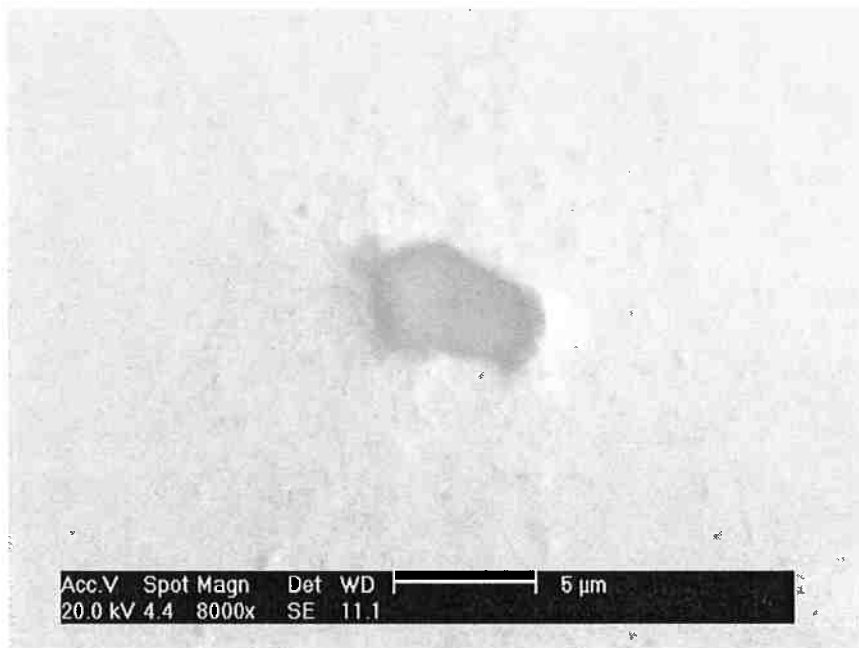


Figura 21: Observação de uma inclusão no MEV. (a) Aumento 8000X.

Label A:

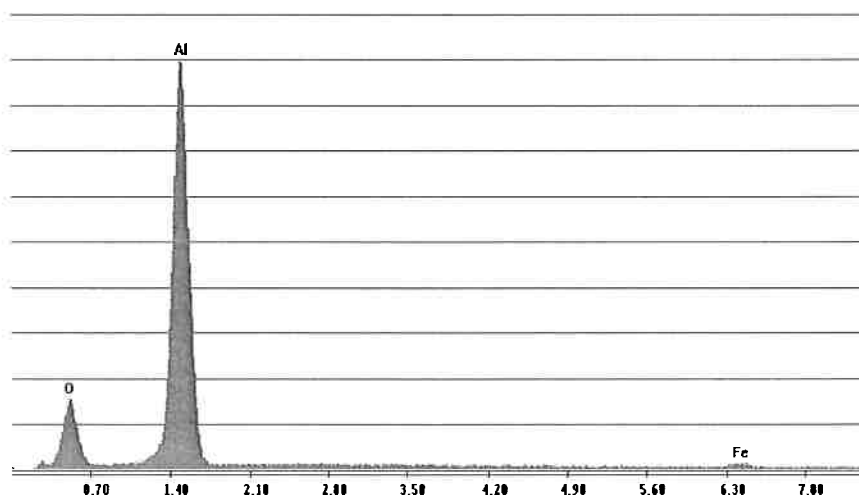
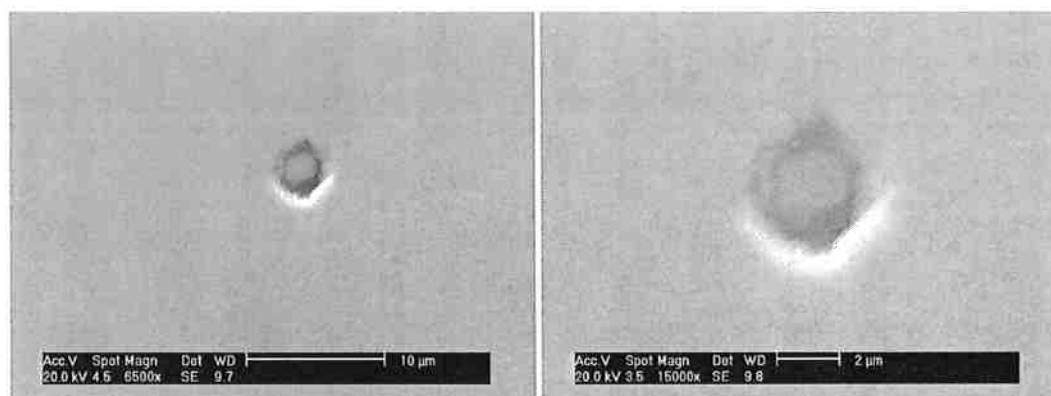


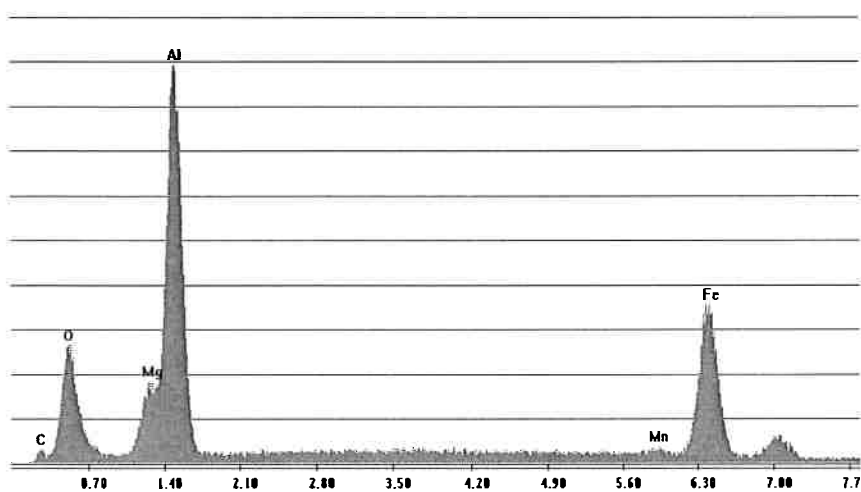
Figura 22: Composição química: inclusão de Al – Al_2O_3 .



(a)

(b)

Label A:



(c)

Figura 23: Inclusão observada no tubo X80 no MEV. (a) Aumento de 6500X (b) 15000X (c) Composição química: inclusão de compostos de Al e Mg.

As análises anteriores mostram inclusões de óxido de alumínio, eventualmente contendo Mg, o que pode indicar que o aço passou por processo de desoxidação e dessulfuração. (22) (23)

Tubo X65

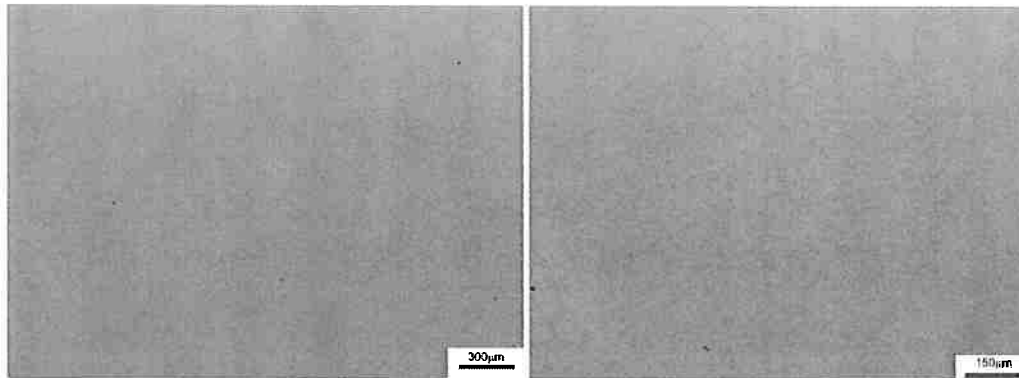
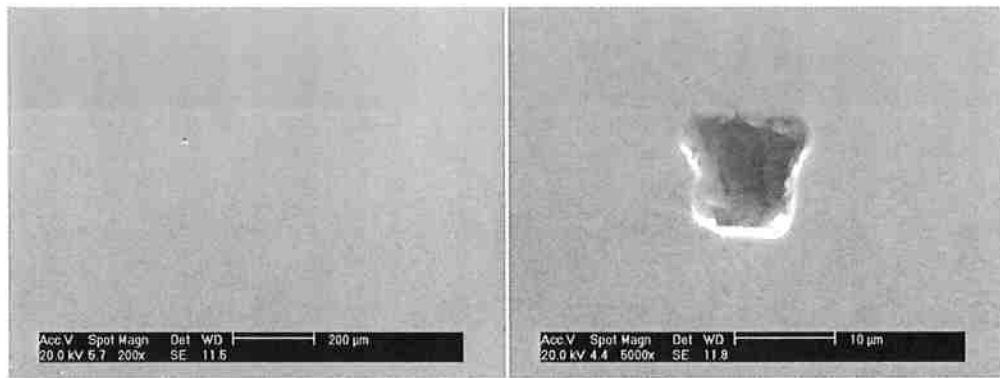


Figura 24: Caracterização de inclusões do tubo X65 sem ataque em MO. Aumento de 50X.

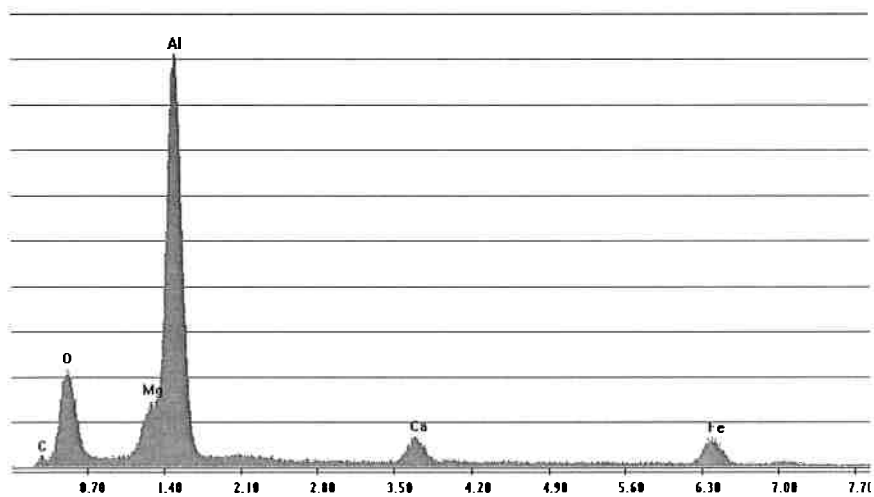
As imagens de MO mostram que o aço do qual é feito o tubo X65 é consideravelmente limpo de inclusões. Como era esperado, a análise em MEV encontrou pouquíssimas inclusões. Um exemplo de inclusão encontrada está mostrado a seguir.



(a)

(b)

Label A:



(c)

Figura 25: Inclusão encontrada no tubo X65. (a) Aumento 200X (b) Aumento 5.000X (c) Composição química: inclusão contendo Al, Ca e Mg

Essa inclusão provavelmente é de óxido de alumínio. Por sua vez, a presença de Ca indica que o aço passou por tratamento especial para as inclusões. O Ca altera o formato pontiagudo das inclusões para glóbulos esféricos menores e dispersos, trazendo benefícios aos aços. **(24)**

Chapa X80

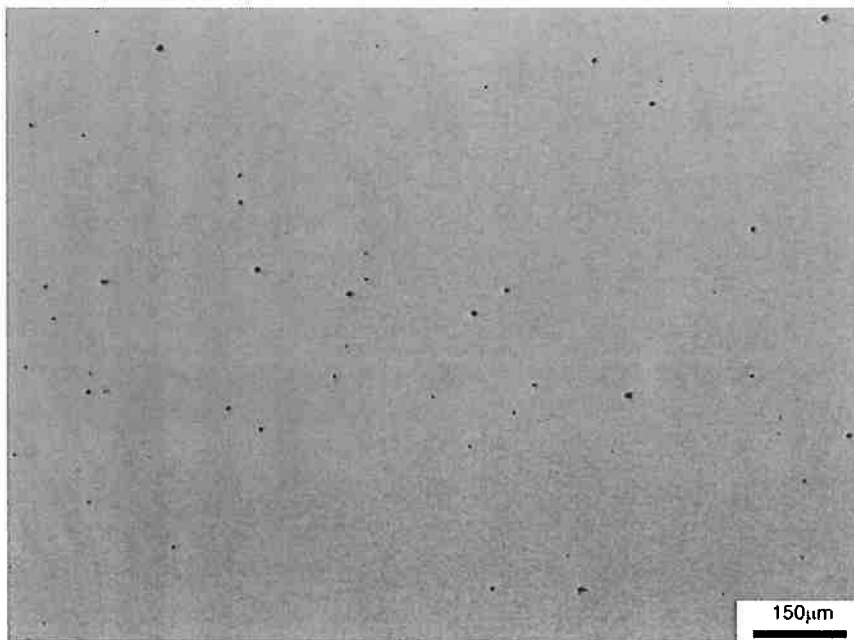


Figura 26: Caracterização da amostra da chapa X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região com menos inclusões.

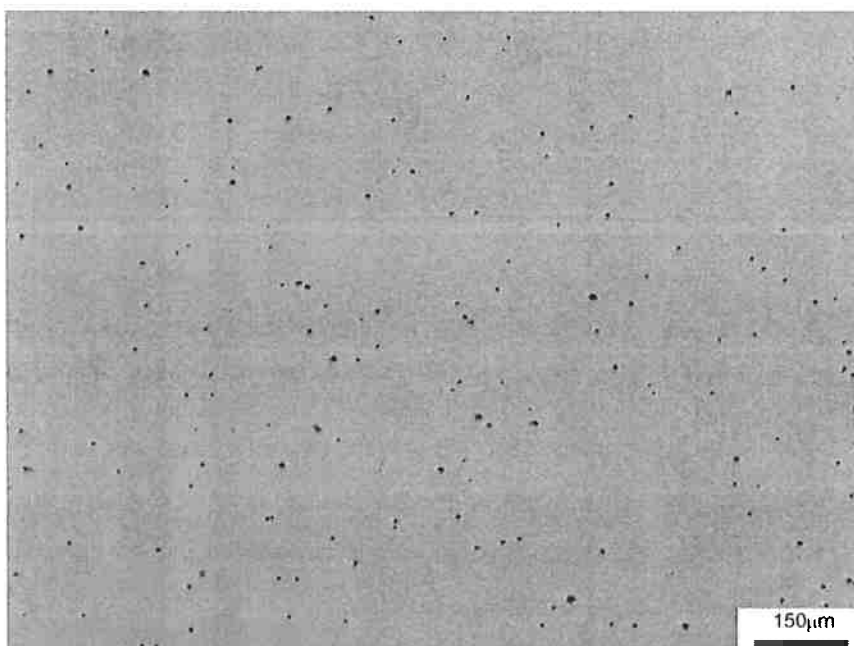


Figura 27: Caracterização da amostra da chapa X80 como recebido em MO. Aumento 100X. Região com mais inclusões.

Em comparação com os dois aços anteriores esse aço da chapa X80 apresenta muitas inclusões heterogeneamente distribuídas. A seguir resultados da observação em MEV são apresentados.

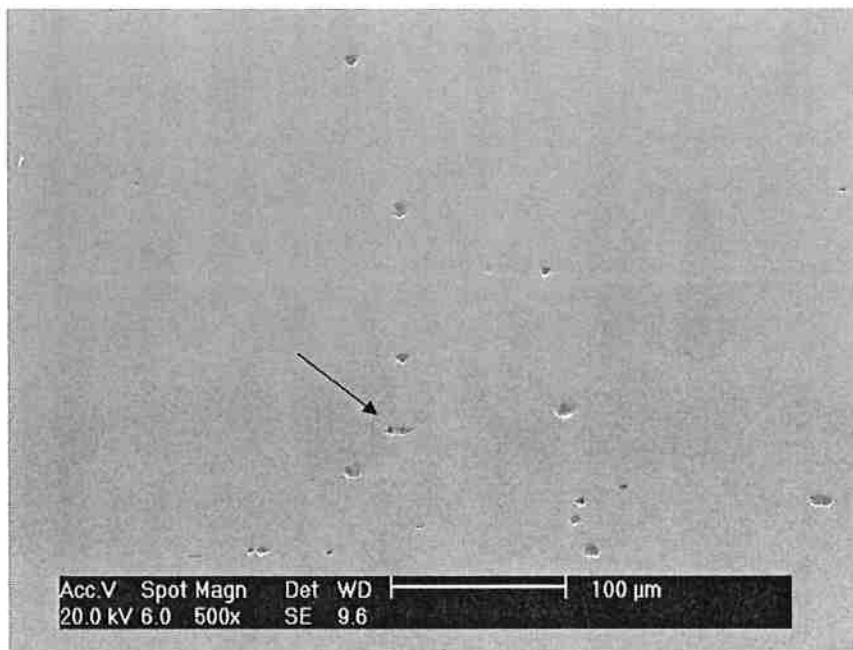


Figura 28: Caracterização da amostra da chapa X80 como recebida. Aumento 500X.

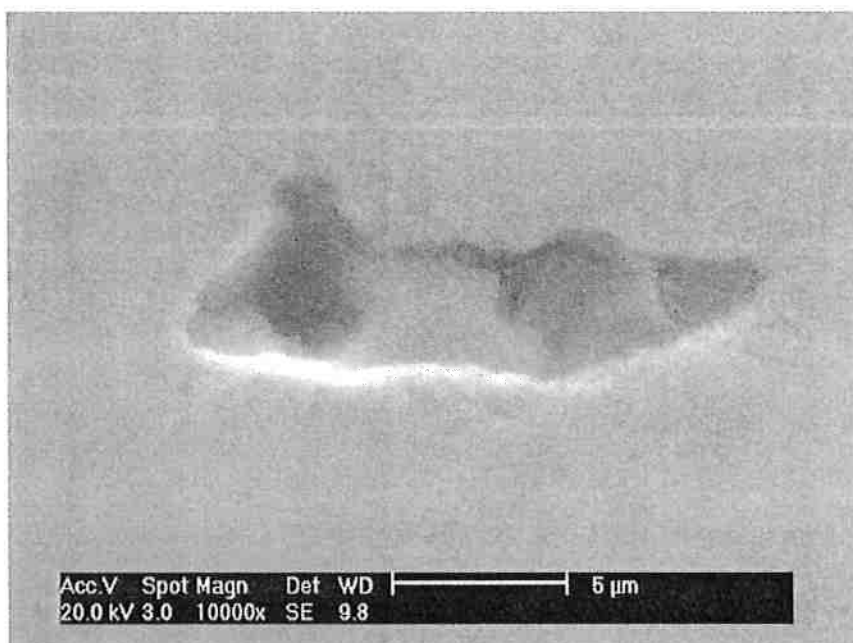


Figura 29: Detalhe da figura anterior apresentando inclusão. Aumento 10.000X

Label A:

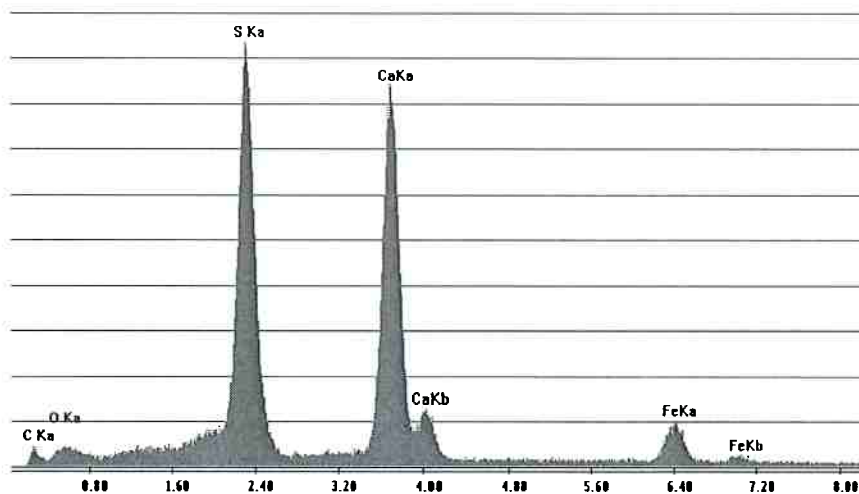


Figura 30: Composição química: inclusão de Ca e S.



Figura 31: Observação de inclusão arredondada. Aumento 8.000X

Label A:

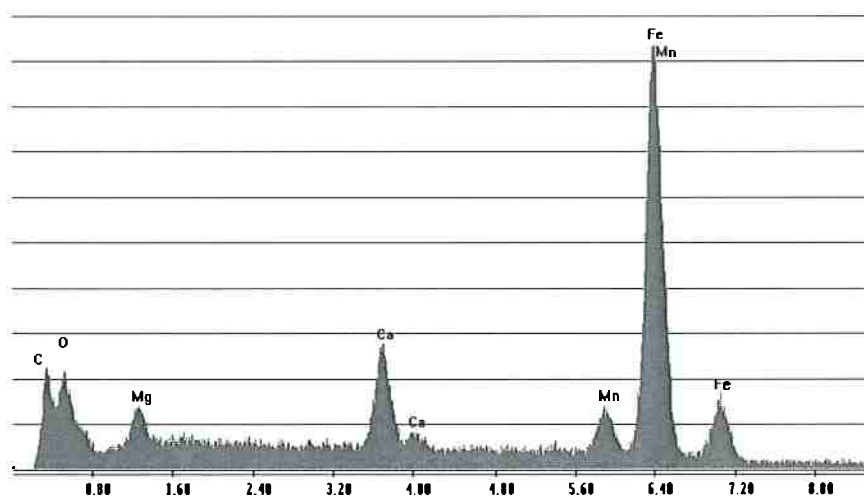


Figura 32: Composição química: inclusão contendo Fe, Mn, Ca e Mg.



Figura 33: Observação de inclusão arredondada. Aumento 12.000X

tabela A.

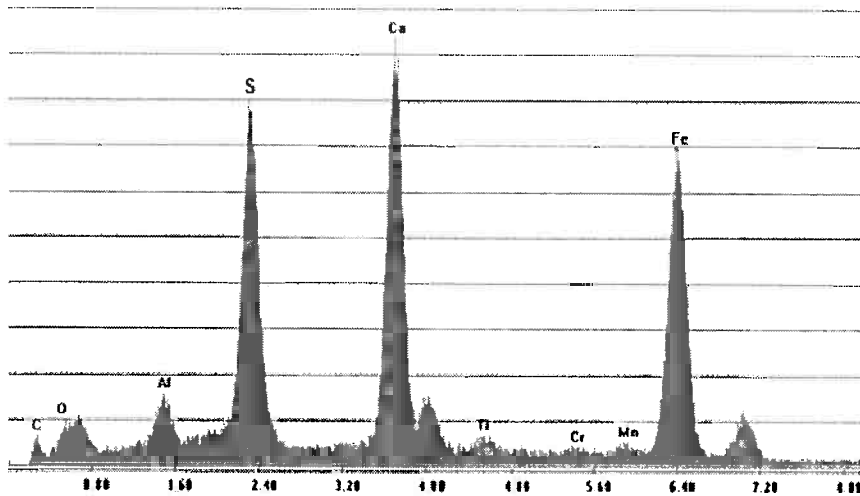


Figura 34: Composição química: inclusão contendo Ca, S, Fe e Al.

As seguintes figuras: Figura 29, Figura 31 e Figura 33 apresentam algumas análises de inclusões, podendo-se destacar, inclusão de CaS (Figura 29), inclusões contendo Fe, Mn, Ca e Mg (Figura 31) e Ca, S, Fe e Al (Figura 33). Novamente, a presença de Mg indica tratamento de dessulfuração do aço e a presença de Ca (e inclusão de CaS) indica tratamento de globulização. Tais procedimentos de elaboração do aço minimizam as inclusões, tornando o aço limpo, como constatado nos exames microscópicos e, como consequência, são esperadas melhores propriedades do aço.

5.1.2. Exame da Microestrutura

Neste item são apresentadas apenas algumas micrografias óticas de baixo aumento com objetivo de caracterizar as amostras ao longo de suas espessuras e imagens obtidas no MEV que auxiliam na caracterização microestrutural de alguma região específica. As figuras abaixo demonstram que com baixo aumento não são observadas heterogeneidades ao longo da espessura. O aumento de 200X funciona como uma macrografia.

Tubo X80

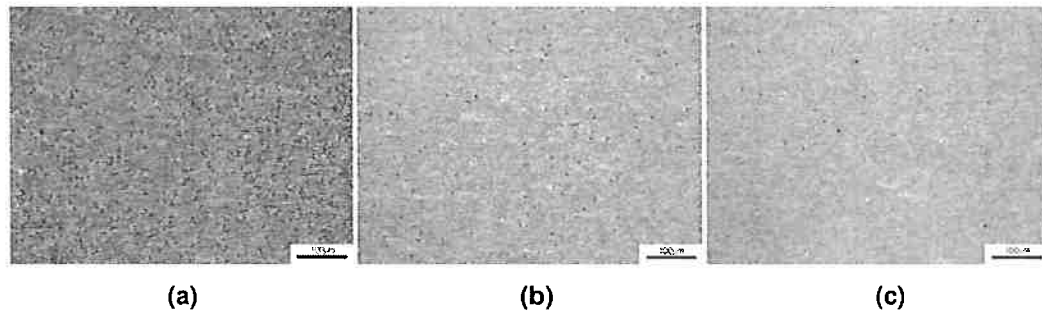


Figura 35: Micrografia ótica da seção transversal do tubo X80. Aumento 200X (a) parte superior (b) parte central (c) parte interna

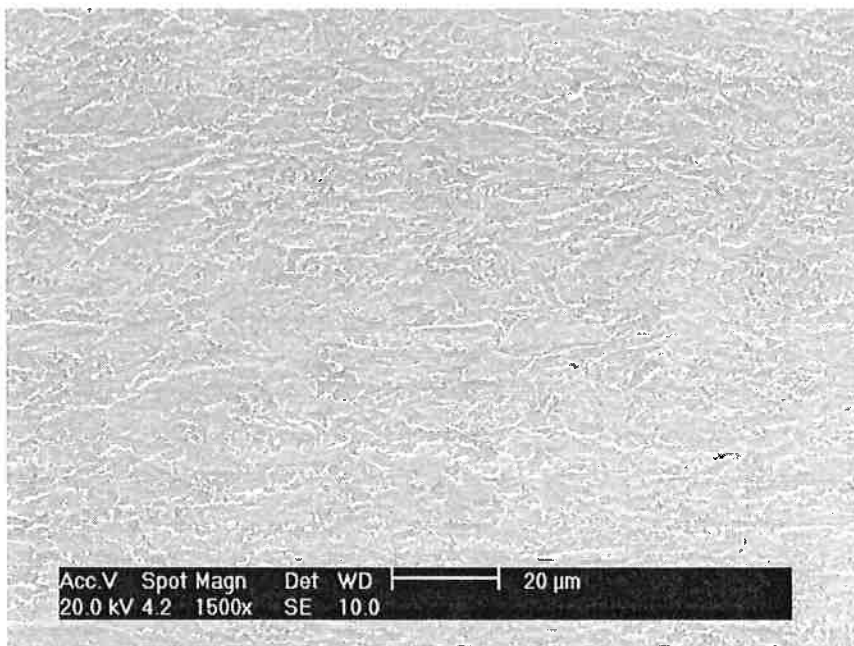


Figura 36: Caracterização microestrutural em MEV do tubo X80. Aumento 1.500X

De acordo com algumas referências (10), (25), (26) e a observação da microestrutura acima pode-se afirmar que a microestrutura é composta por ferrita acicular. Além disso as referências (25) e (26) apontam essa microestrutura como a mais favorável em relação à resistência à trinca induzida pelo hidrogênio.

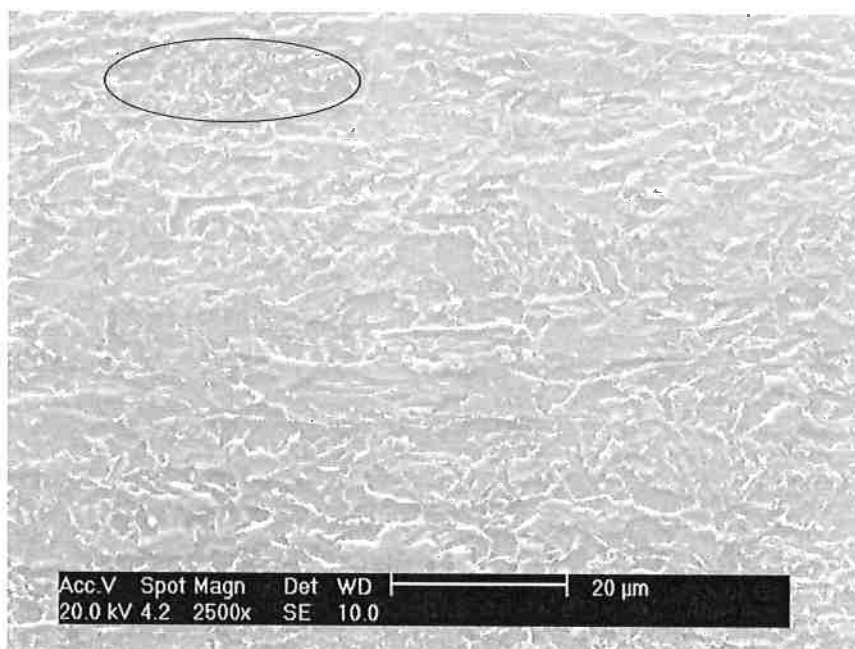


Figura 37: Caracterização microestrutural em MEV do tubo X80. Aumento 2.500X

Com maiores aumentos pode-se reconhecer em algumas regiões formatos que lembram a microestrutura de perlita degenerada. Há dificuldade na caracterização pois a microestrutura é muito refinada, provavelmente devido ao resfriamento acelerado no processamento.

Tubo X65

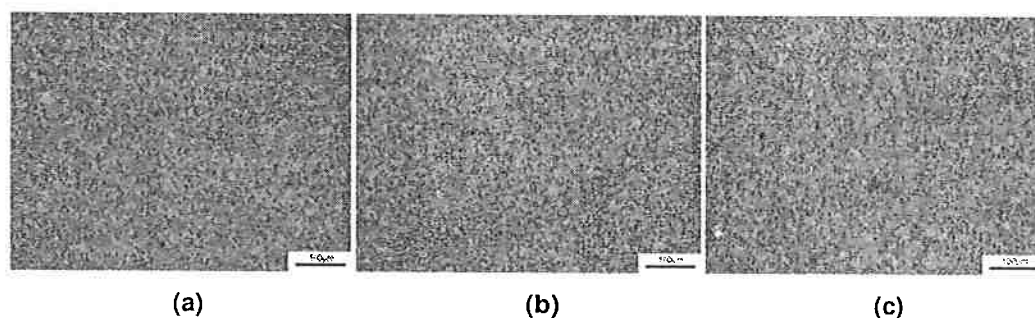


Figura 38: Análise da microestrutura do tubo X65. Aumento 200X (a) parte superior (b) parte central (c) parte interna

A Figura 38 mostra uma microestrutura homogênea e sem bandas de segregação. Na referência (27) o aumento era da mesma ordem de grandeza da figura e as bandas de segregação já podiam ser detectadas. Portanto, podemos afirmar que as bandas de segregação da amostra deste trabalho não existem ou são relativamente finas.

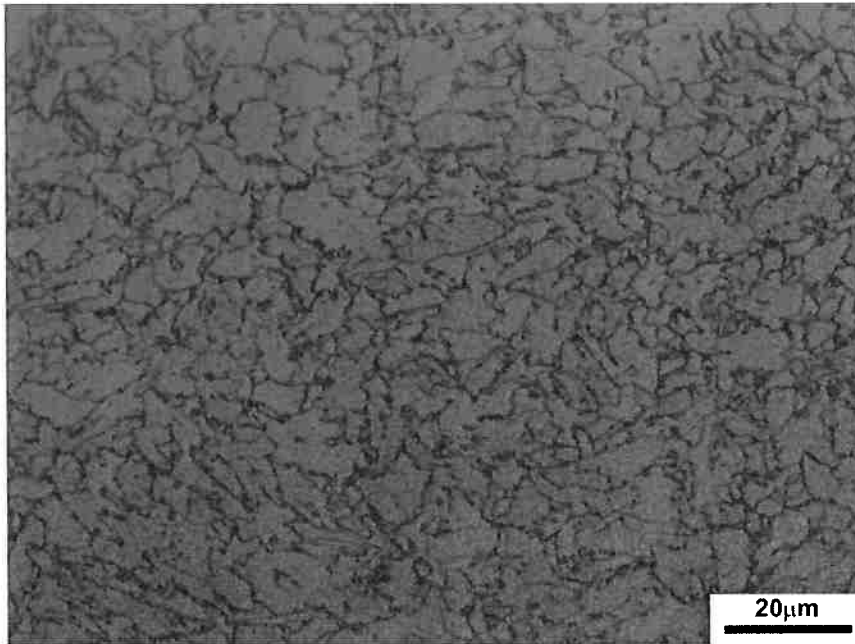


Figura 39: Caracterização em MO da região central da amostra do tubo X65. Aumento 1.000X

Ainda de acordo com (27), podemos afirmar que a microestrutura demonstrada na Figura 39 contém ferrita acicular.

Chapa X80

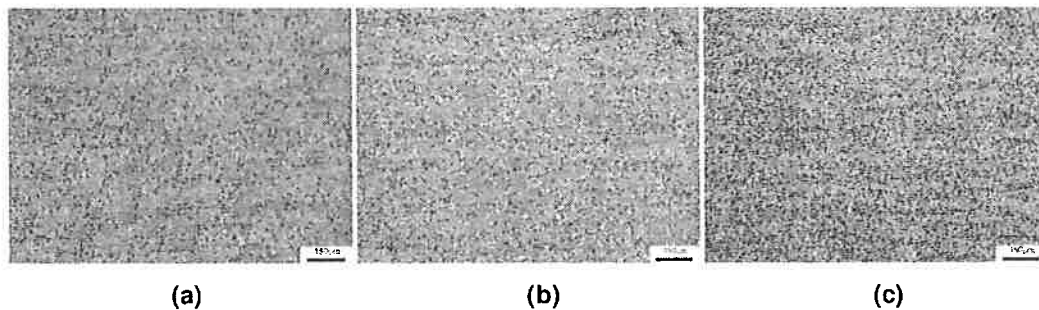


Figura 40: Análise da microestrutura do chapa X80. Aumento 200X (a) parte superior (b) parte central (c) parte interna

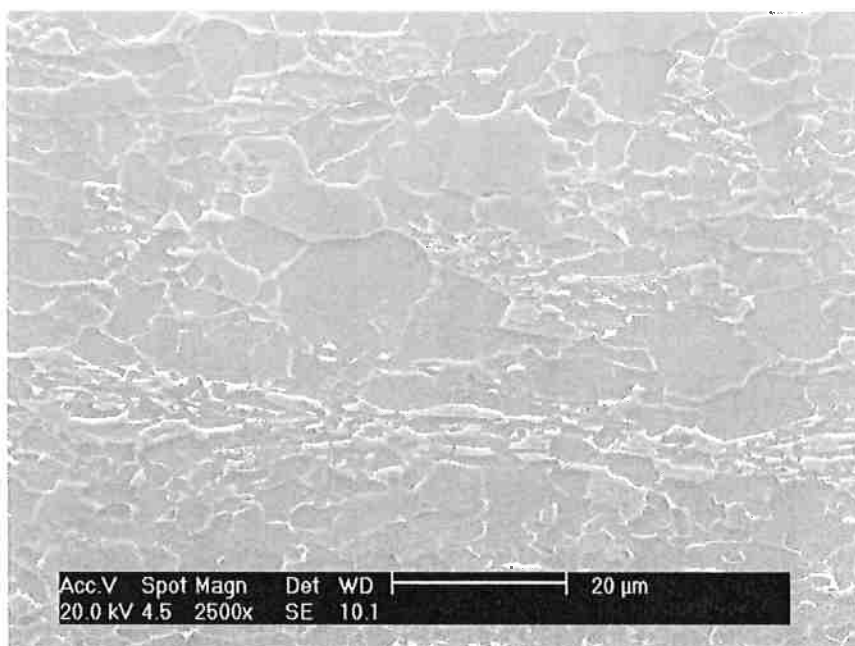


Figura 41: Caracterização microestrutural em MEV da chapa X80. Aumento 2.500X

A microestrutura da chapa é muito menos refinada que a microestrutura do tubo. É composta por ferrita poligonal e agregados eutetóides orientados no sentido da laminação. (28)

5.2. Ensaio de trincamento induzido por hidrogênio

Como foi discutido no item 4.3.2, foi realizado ensaio de trincamento induzido por hidrogênio de acordo com a norma NACE TM0284-2003. Os resultados estão reportados a seguir.

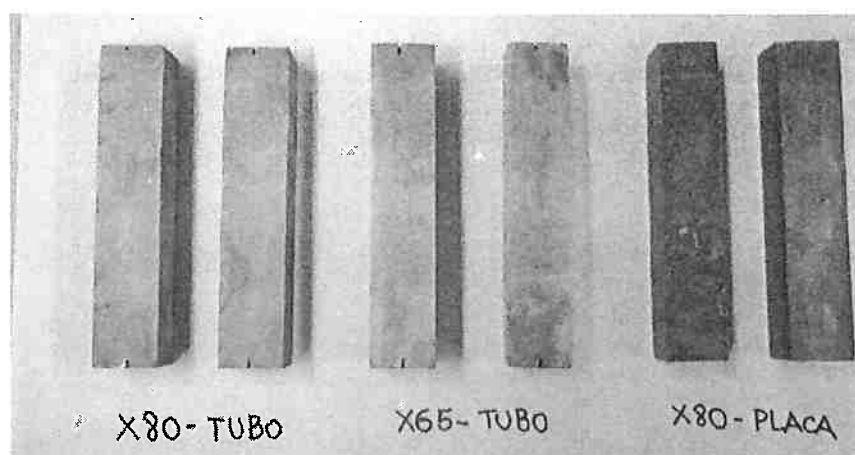


Figura 42: Aspecto dos corpos-de-prova depois do ensaio. Vista das faces internas dos tubos e uma das faces da chapa

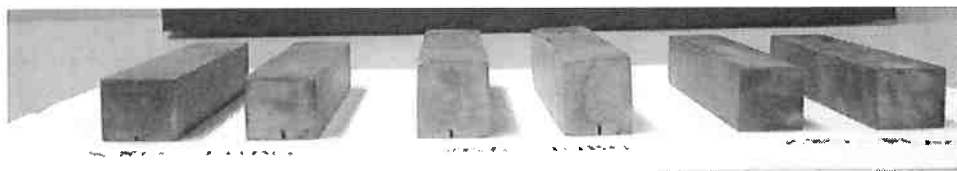


Figura 43: Aspecto dos corpos-de-prova depois do ensaio. Vista das seções transversais ao sentido de laminação.

Durante o ensaio pôde-se observar pequenas bolhas formando um formato parecido com uma “cortina” de bolhas saindo da parte central do corpo-de-prova da chapa de X80. Esse fato durante o ensaio já indicou que esse corpo-de-prova estava sofrendo corrosão localizada na linha de centro chapa

A observação do aspecto dos corpos-de-prova após o ensaio (Figura 42) confirmou esse fato, uma vez que os corpos-de-prova da chapa X80 apresentavam coloração mais escura que as demais.

Após o ensaio as amostras foram preparadas da mesma maneira descrita no item anterior e observadas no MO e no MEV para verificar o resultado do ensaio.

5.2.1. Tubo X80

A amostra do tubo X80 apresentou trincamento devido à absorção de hidrogênio. De acordo com os critérios da norma NACE TM0284-2003, houve apenas uma trinca longa localizada bem no centro da espessura, orientada na direção de laminação. A figura a seguir apresenta um perfil da trinca obtido através da manipulação de imagens de microscopia ótica.

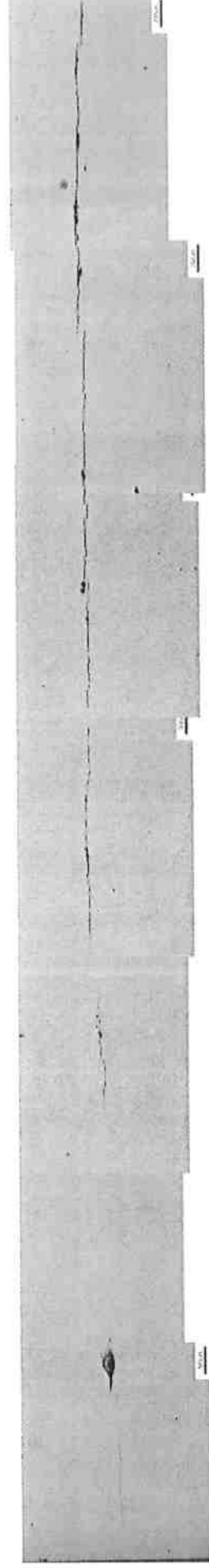


Figura 44: Perfil da trinca. Aumento 50X.

A observação no MO forneceu informações importantes como a largura de 8,4 mm de largura da trinca, quantidade de trincas e sua localização, mas só se pode aprofundar o estudo através de observação em MEV. A seguir são apresentadas algumas fotos que podem ajudar a esclarecer o fenômeno.

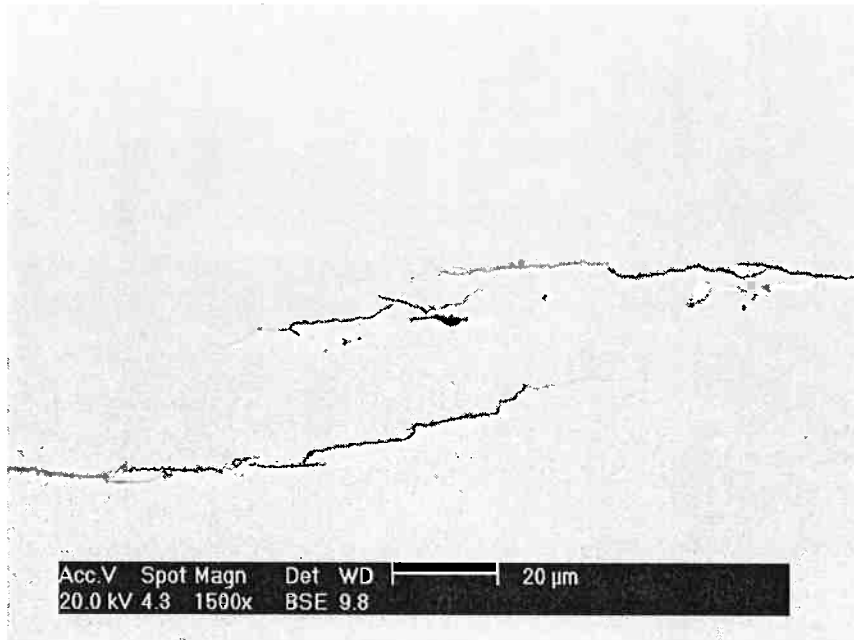


Figura 45: Observação de ramificação da trinca no ME. Aumento 1.500X.

Observa-se na Figura 45 que a trinca se propaga na forma de degraus. De acordo com o que foi discutido no item 2.3.2, pode-se concluir que essa é uma fratura induzida pelo hidrogênio, uma vez que o ensaio não aplicou nenhum tipo de tensão externa.

A próxima etapa do estudo é verificar se o caminho das trincas ocorreu preferencialmente por inclusões ou bandas de segregação do material. A trinca foi analisada em toda sua extensão (de ponta a ponta) no MEV à procura de inclusões.

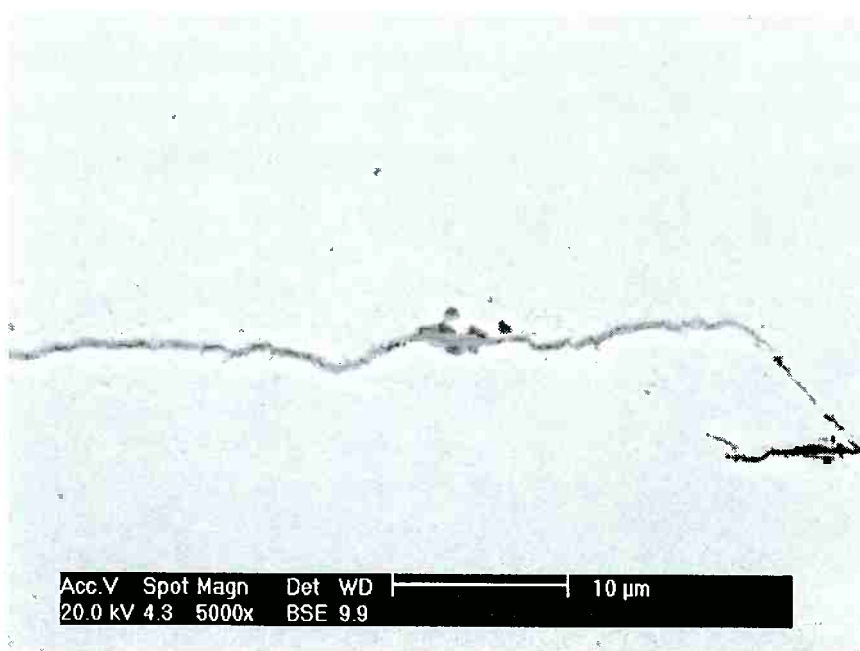


Figura 46: Possível inclusão no caminho da trinca. Aumento 5.000X



Figura 47: Zoom da figura anterior. Aumento 10.000X

Label A:

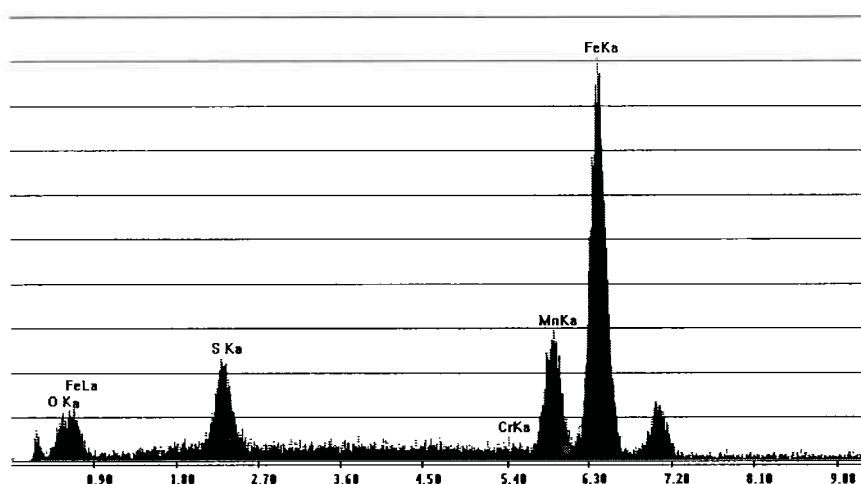


Figura 48: Composição química: Fe, Mn, S

A Figura 46 mostra uma inclusão no caminho da trinca. Os máximos mostrados na composição química não são muito altos devido à uma limitação do equipamento que não é capaz de detectar composições químicas com a precisão exigida para esse tamanho de inclusão. O que se pode inferir do formato da inclusão e dos máximos de composição química é que se trata de uma inclusão de sulfeto de manganês (MnS).

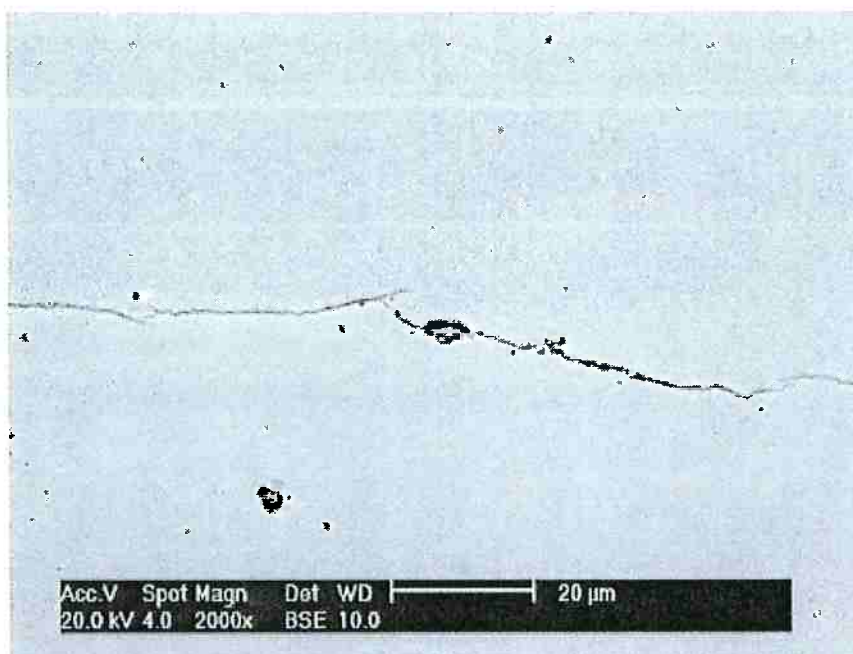


Figura 49: Possível inclusão no caminho da trinca. Aumento 2.000X



Figura 50: Possível inclusão no caminho da trinca. Aumento 10.000X

Label A:

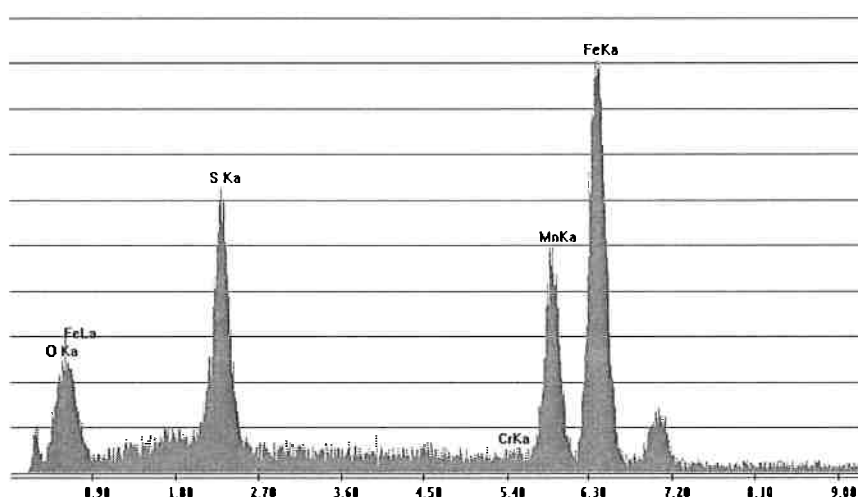


Figura 51: Composição química: máximos de Fe, Mn, S e O.

A Figura 51 mostra uma outra inclusão de sulfeto de manganês (MnS) no caminho da trinca. Nesse caso os máximos da composição química foram um pouco mais decisivos para a conclusão principalmente devido ao tamanho da inclusão.

Isso é uma forte evidência da participação das inclusões de sulfeto de manganês no processo de trincamento induzido pelo hidrogênio. Fato

experimental do esquema apresentado na Figura 7. Provavelmente átomos de H atingiram a interface do sulfeto, se transformaram em H molecular e iniciaram a propagação da trinca para os dois lados da inclusão.

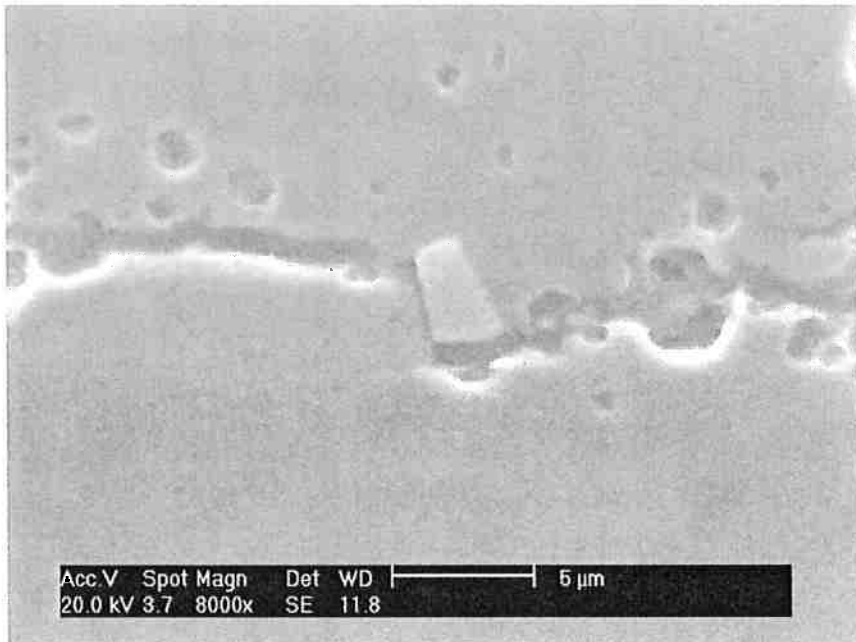


Figura 52: Inclusão no caminho da trinca. Aumento 8.000X

Label A:

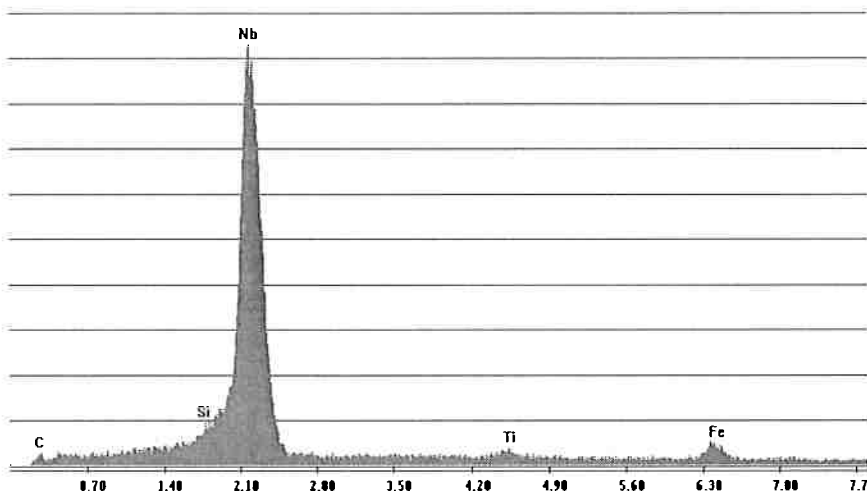


Figura 53: Composição química: máximo pico de Nb.

Por sua vez, a figura Figura 52 mostra a precipitação de uma segunda fase no caminho da trinca. Estes precipitados têm aspecto de carboneto primário de nióbio, uma vez que o máximo de composição química apresenta esse

elemento. Esses carbonetos são indesejáveis em materiais que exigem alta resistência mecânica associada à alta tenacidade. (29)

Existe uma diferença fundamental entre esse carboneto e a inclusão de MnS: todo o contorno da inclusão de MnS está deteriorado, corroborando o mecanismo apresentado no item 2.3.2. O mesmo não acontece com o carboneto de Nb cujos contornos não estão deteriorados, mostrando que não houve acúmulo de hidrogênio em suas interfaces. Inclusive observa-se que a trinca caminha por uma interface preferencial dos carbonetos (apenas parte dos contornos participam do trincamento). Isso mostra um caminho preferencial de propagação da trinca. Portanto é possível concluir que a trinca não se iniciou nesses carbonetos, apenas se propagou pelos mesmos. Nestes casos o caminho preferencial é determinado pela concentração de tensões gerada pela elevada angulosidade desses carbonetos.

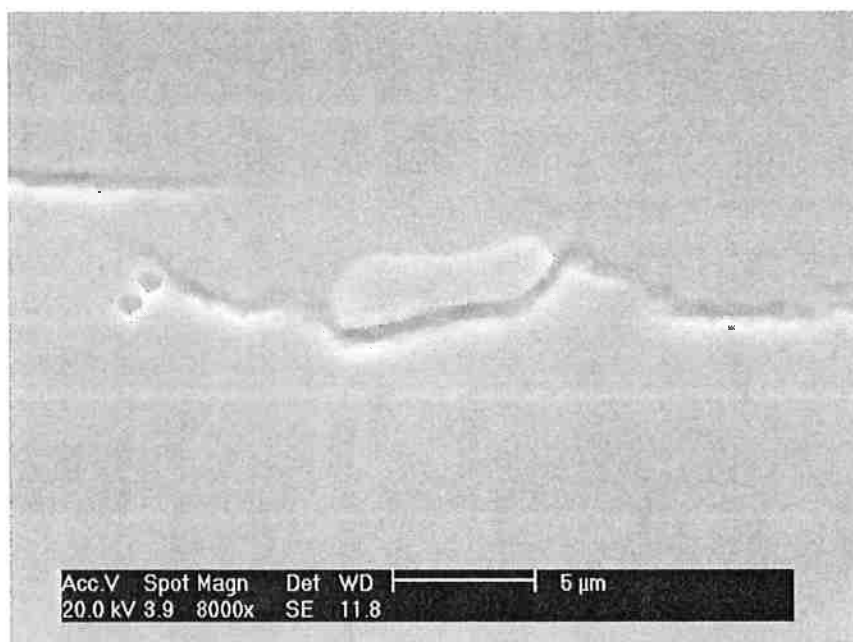


Figura 54: Inclusão no caminho da trinca. Aumento 8.000X

Label A:

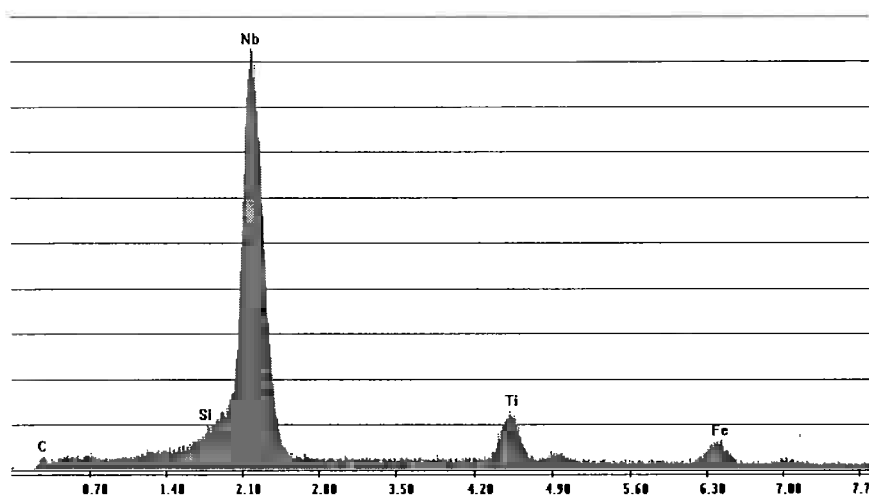


Figura 55: Composição química: máximos de Nb, Ti e Fe.

A Figura 54 mostra carboneto similar à Figura 52, a única diferença é o máximo de titânio no espectro. Trata-se provavelmente de TiNb(C,N).

Pode-se observar que o efeito produzido por esse carboneto foi similar ao efeito produzido pelo carboneto da figura Figura 52.

O Nb e Ti são adicionados para melhorar as propriedades mecânicas, mas isso só é conseguido quando estão finamente dispersos na matriz. Essa característica é conseguida no processo de laminação controlada. (30)

De acordo com as referências consultadas (31), (32), (33), (34), (4) a conjunção de dois fatores leva à trinca no centro da espessura: a presença de bandas de segregação e inclusões. Sabe-se que as bandas de segregação existem nas chapas grossas que dão origem aos tubos pois as chapas herdaram essa segregação das chapas. Como a solubilidade dos elementos de liga é menor no metal sólido do que no líquido, eles se movimentam por difusão para o metal líquido, concentrando-se na porção central da chapa. A esse fenômeno é dado o nome de macrossegregação. (35)

Neste trabalho foi feita uma tentativa de mostrar essa banda de segregação. A metodologia foi a seguinte: escolheu-se uma linha de 200 microns

perpendicular à linha da trinca e traçou-se o perfil de composições de alguns elementos nesse local.

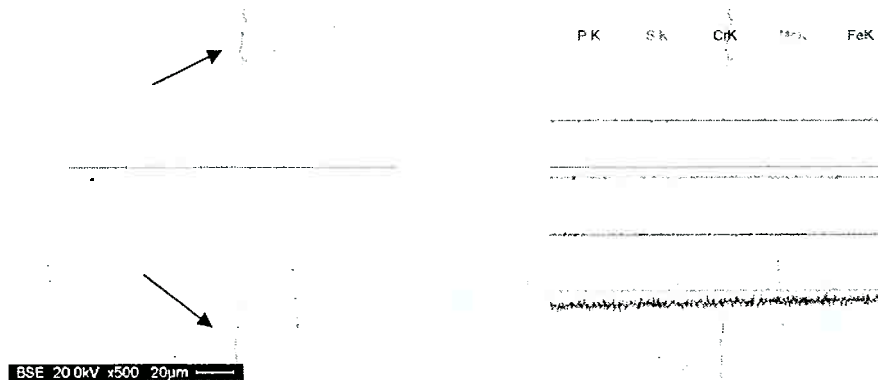


Figura 56: Local de traçado do perfil de composições. (a) As setas indicam uma descontinuidade da trinca (b) Perfil de composições

A Figura 56 não evidencia diferença de composição no centro do corpo-de-prova. Isso pode acontecer principalmente devido à pequena concentração dos microligantes. Apesar do fato dessa análise não indicar segregação, o bandeamento não pode ser descartado.

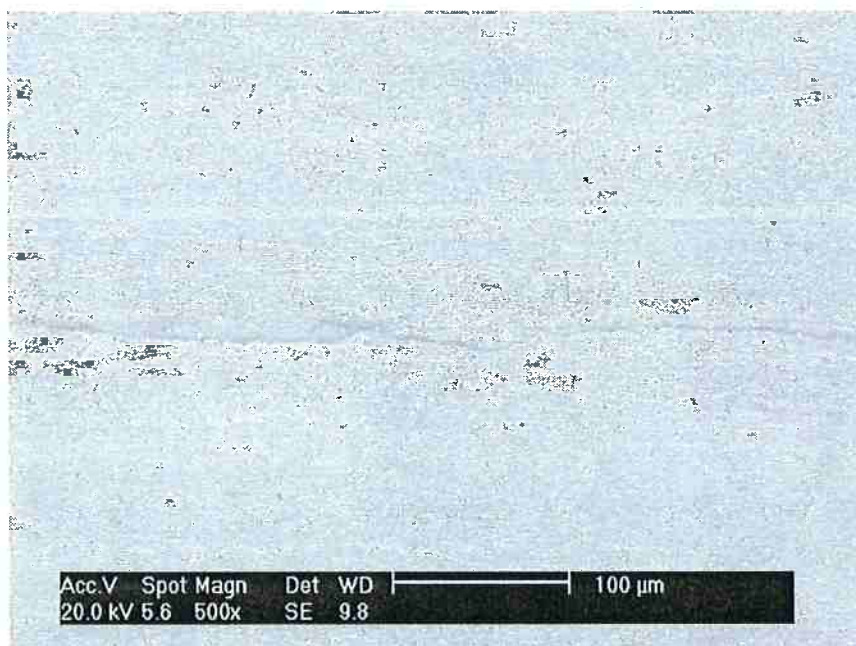


Figura 57: Caracterização da trinca do tubo X80 no MEV após ataque. Aumento 500X

A Figura 57 de fato também não evidencia nenhum tipo de segregação mais acentuada. Como já foi discutido anteriormente, essa chapa deve ter sofrido

resfriamento acelerado, que resultou numa microestrutura mais fina e bandas de segregação não tão evidentes.

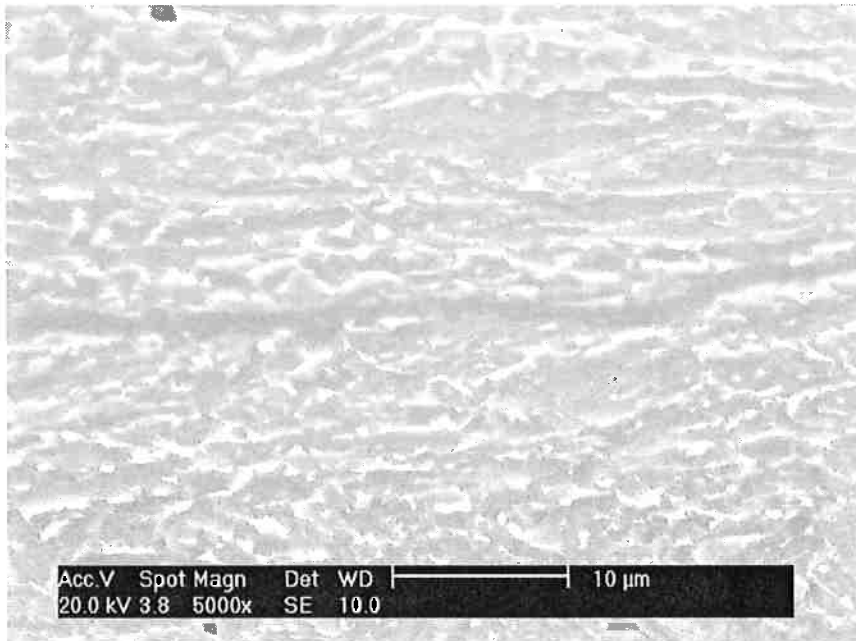


Figura 58: Imagens da trinca com microestrutura atacada. Aumento 500X

O que se pode afirmar sobre a propagação da trinca de acordo com a Figura 58 é que ela se propaga pelos contornos de grão.

5.2.2. Tubo X65

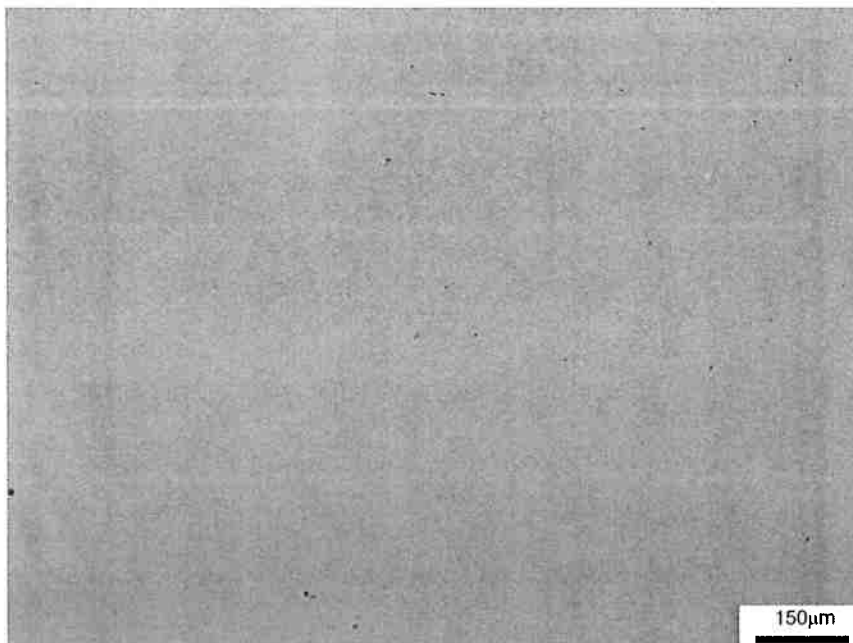


Figura 59: Amostra do tubo X65 após ensaio. Aumento 100X

Apesar de não se ter encontrado trincas (Figura 59), não se pode afirmar que a amostra não tenha sofrido fragilização pelo hidrogênio porque a fragilização é um fenômeno associado à energia e assim só poderia ser comprovado comparando-se as energias absorvidas pelo material (antes e depois da exposição ao hidrogênio) através de um ensaio Charpy. Como esse ensaio não pôde ser realizado durante este trabalho, a única afirmação que pode ser feita é que o material não apresentou trincamento.

Pode-se discutir sobre os possíveis motivos para a maior resistência ao trincamento induzido pelo hidrogênio em relação aos outros. O primeiro fator pode ser o menor teor de carbono. Como o teor de carbono aumenta a atividade do S (36), há mais inclusões alongadas em aços com maior teor de carbono. Dado que é nessas inclusões alongadas que acontece o início da trinca e os carbonetos de Nb e Ti só auxiliam na sua propagação, esses carbonetos não tiveram oportunidade de serem detectados. Além disso, os exames das inclusões realizados nesse aço apresentaram evidências que o aço passou por tratamento de globulização das inclusões, enquanto que o tubo X80 não teve esse tipo de tratamento.

5.2.3. Chapa X80

A amostra da chapa também apresentou trincamento induzido pelo hidrogênio. De acordo com os critérios da norma NACE TM0284-2003, houve apenas uma trinca longa localizada bem no centro da espessura orientada na direção de laminação. A Figura 60 a seguir apresenta um perfil da trinca obtido através da manipulação de imagens obtidas no MO. Em comparação com a trinca observada no tubo X80 essa trinca é uma trinca menos larga (7,1 mm) e com maior abertura.

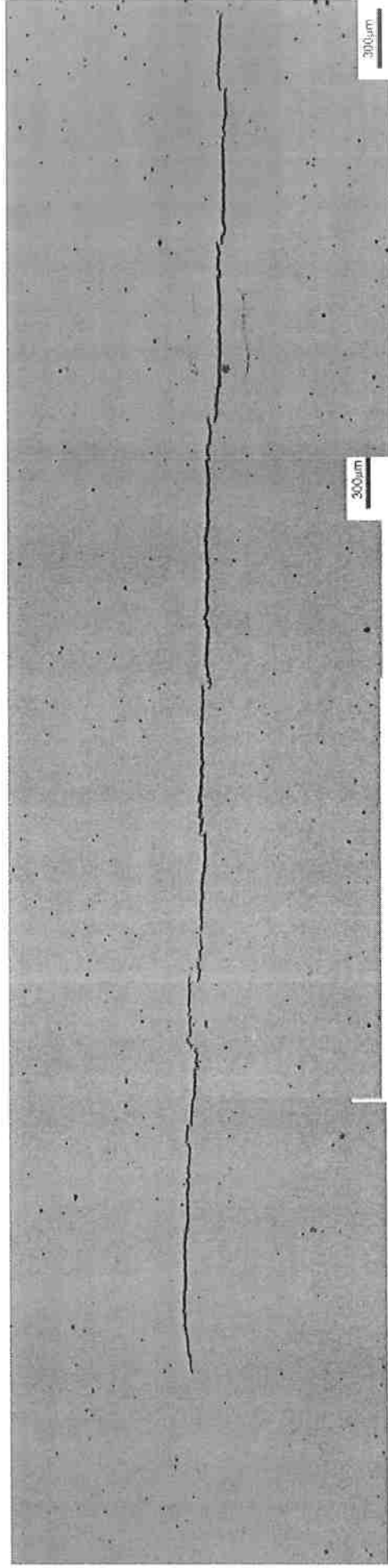


Figura 60: Perfil da trinca na chapa X80. Aumento 50X.

As análises conduzidas para a chapa de X80 foram as mesmas conduzidas para o tubo X80 e com os mesmos objetivos: descobrir se o caminho da trinca passa preferencialmente por inclusões e qual o efeito da microestrutura na nucleação e propagação das trincas.

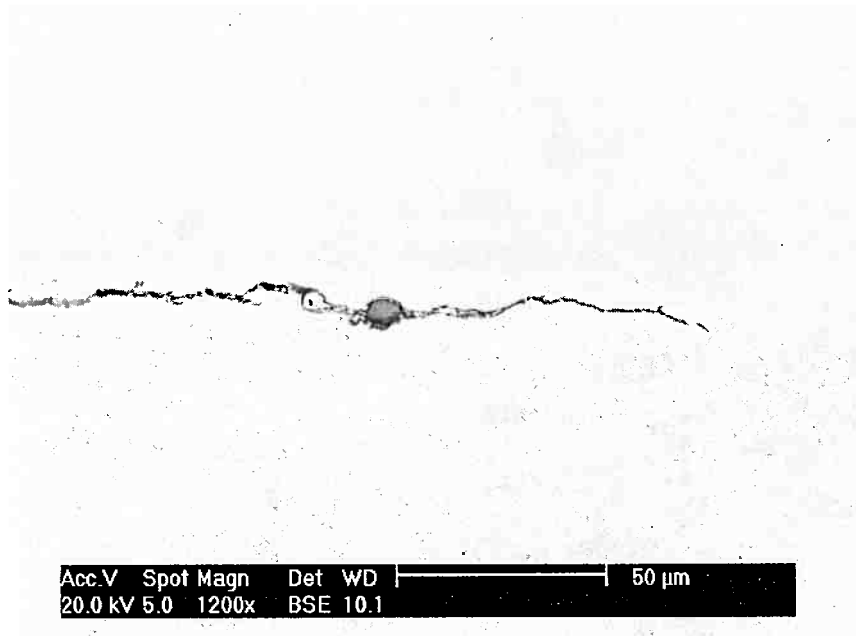


Figura 61: Inclusão na trinca. Aumento 1.200X

Label A:

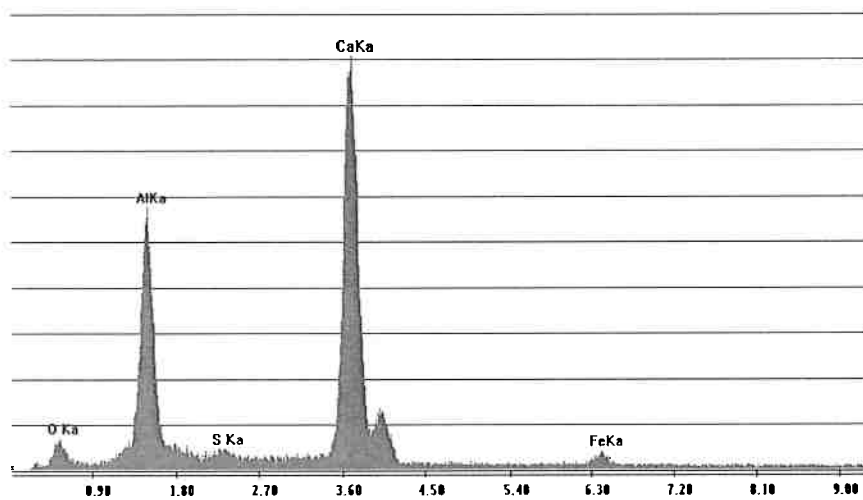


Figura 62: Composição química: Ca e Al

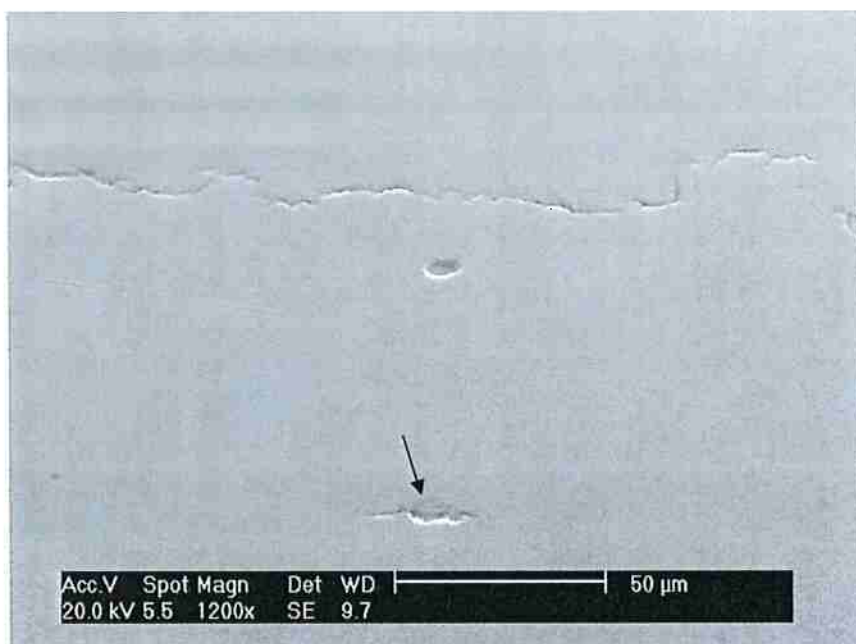


Figura 63: Visão geral da trinca na chapa X80. Aumento 1.200X



Figura 64: Aumento na região indicada na figura anterior. Aumento 8.000X

Label A:

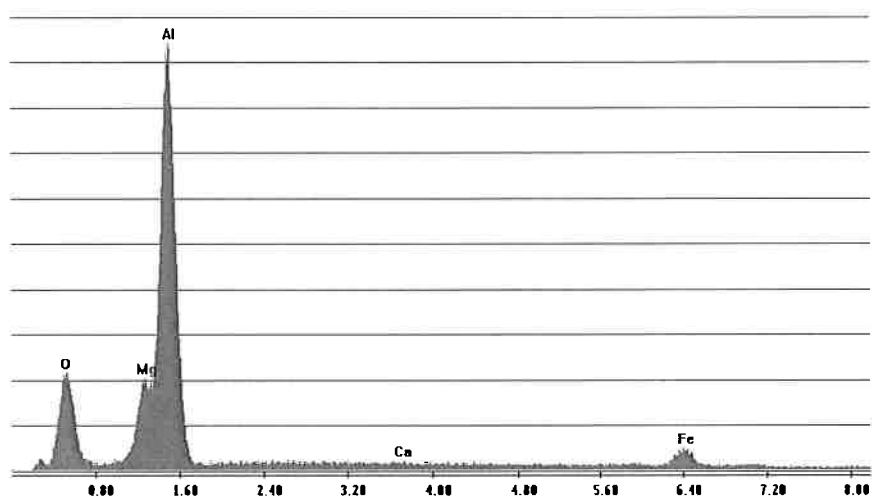


Figura 65: Composição química: Al e Mg

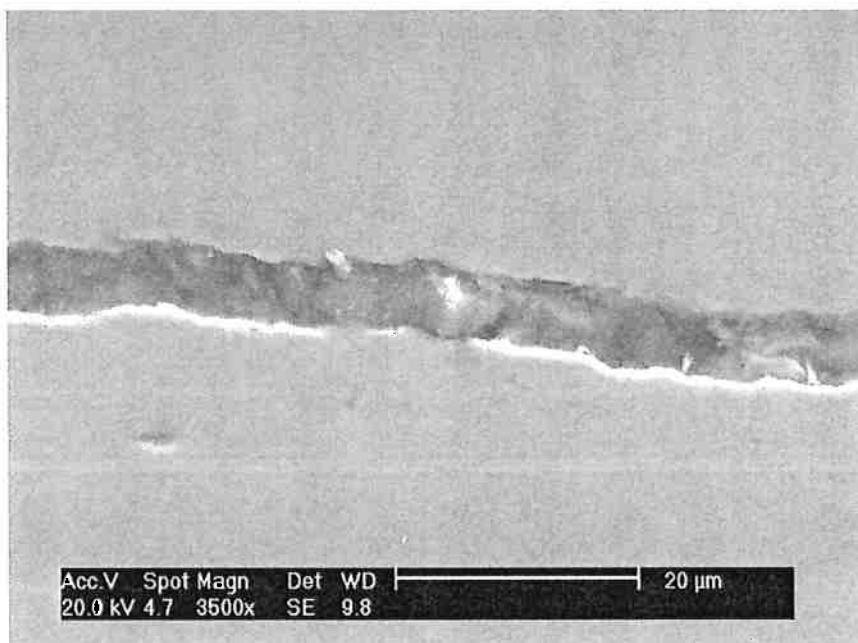


Figura 66: Inclusão no meio da trinca. Aumento 3.500X

Label A:

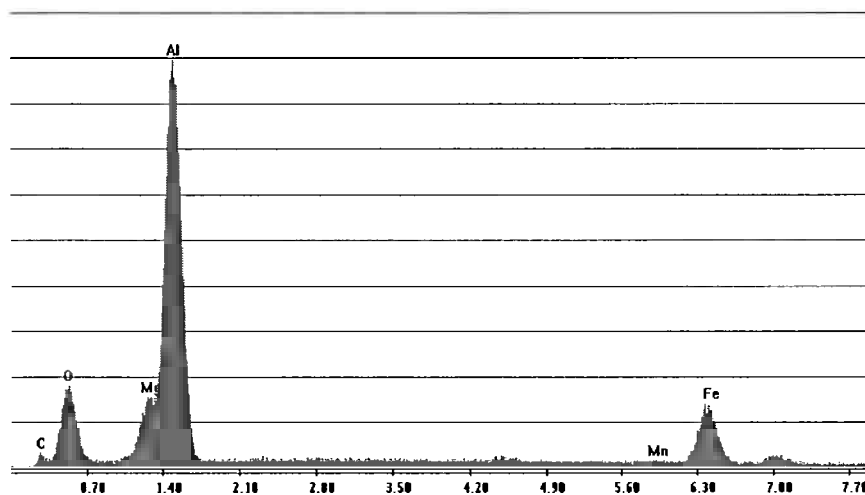


Figura 67: Composição química: Al, Mg, O

A Figura 61 mostra uma inclusão no meio da trinca composta por alumínio e cálcio com contorno deteriorado. Apesar de ter formato arredondado devido ao tratamento de globulização, essa inclusão apresenta o mesmo comportamento da inclusão de MnS. Isto é, a interface está atacada e a trinca se propaga para os dois lados da inclusão. Repete-se aqui o mesmo mecanismo da Figura 7.

E a Figura 64 traz inclusão de Al e Mg provenientes do processo de desoxidação e dessulfuração. Novamente são sítios de nucleação.

Já a Figura 66 apesar de trazer o mesmo tipo de inclusão da figura anterior, mostra um mecanismo de propagação da trinca. Com isso, pode-se concluir que as inclusões de Al e Mg podem se comportar como sítios de nucleação das trincas e também como agente de propagação das mesmas.

Apesar desse material apresentar altos teores de C e Nb, não foi possível encontrar carbonetos de nióbio, indicando que podem ser finos e dispersos na matriz devido ao processo de laminação ser bem controlado.

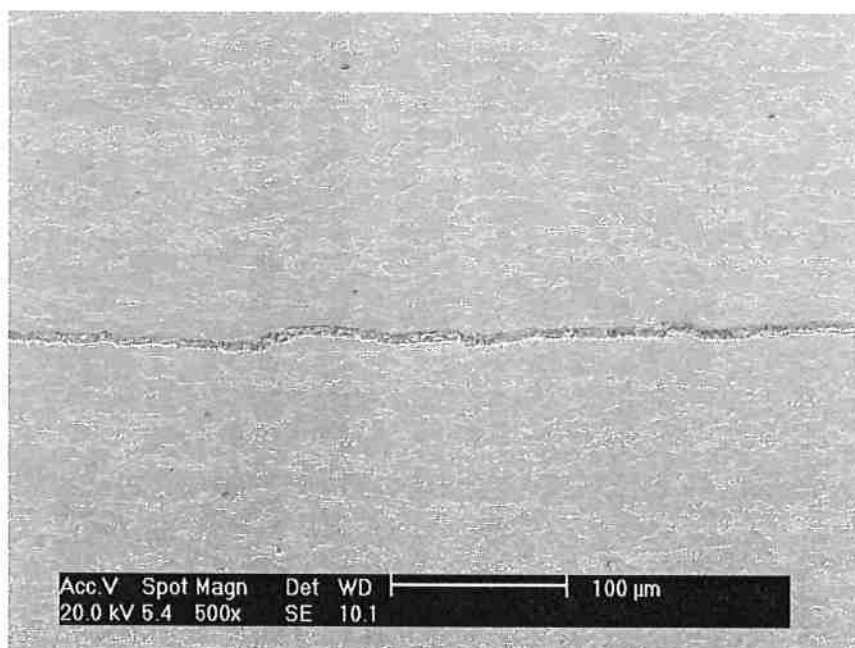


Figura 68: Visão geral da trinca na chapa. Aumento 500X

A Figura 68 dá uma visão geral da trinca e demonstra claramente as bandas de segregação do material alinhadas com o sentido de laminação.

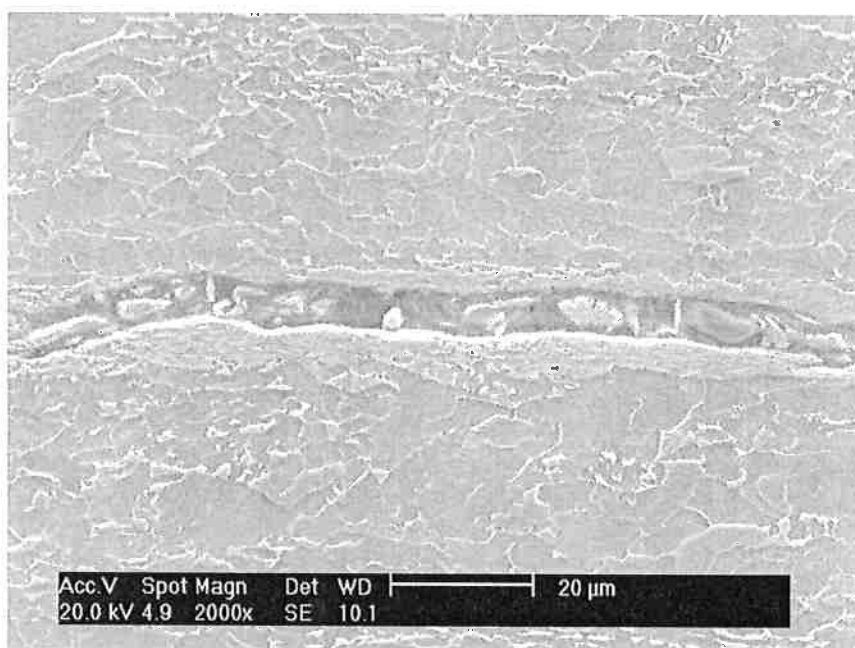


Figura 69: Trinca se propagando no meio de uma banda de segregação. Aumento 2.000X

Como já foi discutido anteriormente, as trincas procuram bandas de segregação de agregados eutetóides de maior dureza para se propagar. Isso pode ser observado na Figura 69.

5.3. Métodos para evitar a fragilização pelo hidrogênio

A fragilização pode ser combatida em duas frentes: no produto transportado e no aço do tubo. A purificação prévia ou adição de inibidores do óleo ou gás a serem transportados aumenta o custo operacional do duto. O ideal seria melhorar o material do tubo. Pode-se reduzir a presença de sulfetos na microestrutura do material e globulização das inclusões remanescentes através da metalurgia de panela. Outro fator importante é a redução da segregação central formada durante o lingotamento contínuo das chapas. Sob esse aspecto a redução dos teores de C, Mn e P da liga é bem-vinda. (4)

A referência (3) indica alternativa no controle da microestrutura obtida na laminação controlada: microestrutura refinada e homogênea temperada e revenida com bainita/martensita teria melhor performance por dificultar a propagação das trincas. A mesma referência indica adições de cobre da ordem de 0,3% para aumentar a resistência à fragilização pelo hidrogênio de aços expostos a ambientes com H_2S e pH de 5,0. O cobre forma um filme protetivo do tipo (FeCu).S no aço, o que retarda a reação de geração de hidrogênio.

6. CONCLUSÕES

1. Houve trincas induzidas pelo hidrogênio nos aços X80 tubo e chapa. O material do tubo X65 é mais resistente ao trincamento induzido por hidrogênio.
2. Inclusões de MnS são sítios de nucleação de trincas e carbonetos primários de Nb e Ti são sítios de propagação das mesmas. (Tubo X80)
3. Aços que não contenham inclusões de MnS podem ter trincas nucleadas também em inclusões globulizadas, que agem como sítios de nucleação e propagação. (Chapa X80)
4. Aços com teores baixos de carbono e que tenham inclusões tratadas não possuem sítios de nucleação. (Tubo X65)
5. O Nb quando presente finamente melhora as propriedades mecânicas e não se torna caminho preferencial de propagação de inclusões. (Tubo X65 e Chapa X80)

7. RECOMENDAÇÕES

Para futuros trabalhos que tenham como objeto de estudo a fragilização pelo hidrogênio e as trincas induzidas pelo hidrogênio em aços API, recomenda-se análise do efeito da fragilização na energia absorvida antes da fratura. Além disso pode-se descobrir mais sobre os mecanismos de formação da trinca induzida por hidrogênio se for possível observar a superfície da fratura.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [Online] [Citado em: 21 de 05 de 2010.] <http://www.anp.gov.br/?pg=8240>.
2. **U.S. Energy Information Administration.** International Energy outlook 2009. U.S. Energy Information Administration. [Online] [Citado em: 21 de 05 de 2010.] <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html>.
3. **Carneiro, Rogério Augusto, Ratnapuli, Rajindra Clement e Lins, Vanessa de Freitas Cunha.** The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. Materials Science & Engineering A. 2002.
4. **Gorni, A. A., Silveira, J. H. D. e Reis, J. S.S.** Um panorama do desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações. Corte & Conformação de Metais. Novembro, 2006.
5. [Online] [Citado em: 7 de Novembro de 2010.] http://java.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_10490.htm.
6. Estudo Da Influência Do Hidrogênio Permeado Nas Propriedades Eletroquímicas Do Nb/Nb2o5 Para O Desenvolvimento De Um Sensor. **Silva, Aleksandra G.S.G, Ponte, Harold A. e Pashchuk, Artem.** Campinas : 4o PDPETRO, 2007.
7. **Carter, T. J. e Cornish, L. A.** Hydrogen in Metals. Engineering Failure Analysis. 8, 2001.
8. **Kim, C. D.** Failure Analysis and Prevention. Metals Hanbook. pp. 245-251.
9. —. Failure Mechanisms and Related Environmental Factors. Metals Handbook.
10. **Kim, Wan Keun, et al.** Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking oh HSLA Steels. Corrosion Science. 2008, Vol. 50.
11. EBSD study of hydrogen-induced cracking in API-5L-X46 Pipeline Steel. **Venegas, V., et al.** s.l. : Scripta Materialia, 2005, Vol. 52.
12. Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide stress cracking of high-strength linepipe steel. **Kim, Wan Keun, et al.** s.l. : Scripta Materialia, 2010, Vol. 62.
13. Material Defects, Gas Purity and Hydrogen Embrittlement. **Louthan, R. M. e Swanson, R. E.** 7/8, Great Britain : International Association for Hydrogen Energy, 1985, Vol. 10.
14. **P. Sofronis, I. M. Robertson, Y. Liang, D. F. Teter, and N. Aravas.** Recent Advances In The Study Of Hydrogen. Urbana : s.n., 2001.

15. **Stroe, Mioara Elvira.** Hydrogen Embrittlement Of Ferrous Materials. Bruxelles : s.n., 2006. Tese de Ph.D. apresentada à Faculty of Applied Sciences, Université Libre de Bruxelles.
16. **Aly, Omar Fernandes.** Modelagem da Fratura por Corrosão sob Tensão nos Bocais do Mecanismo de Acionamento das Barras de Controle de Reator de Água Pressurizada. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo : s.n., 2006. Tese de Doutorado.
17. Hydrogen Embrittlement of Pipeline Steels: Causes and Remediation. **Sofronis, P., Robertson, I. e Johnson, D.** [ed.] University of Illinois at Urbana-Champaign. Oak Ridge : s.n., 2005.
18. **Wang, Rong.** Effects of Hydrogen on the Fracture Toughness of a X70 Pipeline Steel. Corrosion Science. 2009, Vol. 51.
19. Hydrogen Cracking in Wet H₂S. Metals Handbook. Vol. 19, 10.
20. **Kim, C. D.** Hydrogen-Damage Failures. [A. do livro] Metals Handbook. 9. Vol. 11.
21. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. **Woodtli, Jarmila e Kieselbach, Rolf.** Dubensorf : Pergamon, 1999, Vol. 7.
22. **Fuoco, Ricardo.** Fratura intergranular em peças fundidas de aço devido à precipitação de nitretos de alumínio. Tecnologia em Metalurgia e Materiais. São Paulo : s.n., 2005. Vol. 1.
23. **Costa, Sérgio Luiz de Souza, Alves, Ivan Lopes e Siqueira, Jorge Lima de.** Projeto e otimização de reator de dessulfuração do gusa através do modelo de transposição de resultados. Tecnologia em Metalurgia e Materiais. São Paulo : s.n., 2007. Vol. 3.
24. **Bielefeldt, Wagner Viana, Marcon, Leomar e Vilela, Antônio Cezar Faria.** Estudo experimental do tratamento de inclusões com cálcio em escala laboratorial. Tecnologia em Metalurgia e Materiais. São Paulo : s.n., 2008. Vol. 5.
25. **Park, Gyu Tae, et al.** Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. Corrosion Science. 2008. Vol. 50.
26. **Zhao, Ming Chun, et al.** Investigation on the H₂S resistant behaviours of acicular ferrite and ultrafine ferrite. Materials Letters. 2002. Vol. 57.
27. **Ogata, Paulo Henrique.** Caracterização microestrutural de aço para tubo API 5L-X65 em diferentes regiões da chapa como laminada e após austenitização e resfriamento sob diversas taxas de resfriamento. São Paulo : s.n., 2009.
28. **Ramirez, Mario Fernando Gonzalez.** Estudo da transformação durante o resfriamento contínuo e da microestrutura do aço microligado X80 utilizado na construção de tubos para transporte de gás natural e petróleo. São Paulo : s.n., 2008.
29. **Mesquita, Rafael Agnelli e Barbosa, Celso Antonio.** Novos aços para trabalho a quente. Anais do 1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes. São Paulo : s.n., 2003.
30. **Bremer, Sandrine, Knoop, Franz M. e Flaxa, Volker.** A Novel Alloying Concept For Thermo-Mechanical Hot-Rolled Strip For Large Diameter Hts (Helical Two Step) Line Pipe. Proceedings of IPC2008. Alberta : s.n., 2008. 7.
31. **Venegas, V., et al.** Role of Crystallographic Texture in Hydrogen-Induced Cracking of Low Carbon Steels for Sour Service Piping. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. 2007.

32. **Huang, F., et al.** Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. *Materials Science and Engineering A*. 527, 2010.
33. **Tamehiro, Hiroshi, et al.** Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe steel. *ISIJ*. 1985, 25.
34. **Qingwu, Cai, et al.** The effects of microstructure on resistance to HIC of High-Strength pipeline. *The 10th International Conference on Steel Rolling* . Beijing : s.n., 2010.
35. **Ogata, Paulo Henrique, et al.** Caracterização microestrutural ao longo da espessura de chapa grossa de aço microligado para tubos API 5L - X65.
36. **SIGWORTH, ELLIOTT.** The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Science* . 1974. Vol. 8.
37. **Fontana, Mars Guy.** *Corrosion Engineering*. Singapore : McGraw-Hill, 1987.
38. **Marcus, Philippe e Oudar, Jacques.** *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. New York : Marcel Dekker, Inc, 1995.
39. **Moore, E. M. e Warga, J. J.** Factors Influencing the Hydrogen Cracking Sensitivity of Pipeline Steels. [A. do livro] R. N. Tuttle e R. D. Kane. *H₂S Corrosion in Oil & Gas Production - A Compilation of Classic Papers*. Houston : National Association of Corrosion Engineers, 1976.
40. Hydrogen Induced Crack Growth Rate in Steel Plates Exposed to Sour Environments. **Gonzalez, J. L., et al.** 12, s.l. : NACE, 1997, Vol. 53.
41. Production of Line Pipe in Japan. **Nara, Y.** 1983, *Metals Technology*, Vol. 10.
42. **Bueno, Alysso Helton Santos.** *Avaliação Integrada de Mecanismos de Falha por Corrosão em Dutos*. [Tese de doutorado apresentada para UFRJ]. Rio de Janeiro : s.n., 2007.