

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PECE- PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA

MARCO AURÉLIO PEREIRA FIORI

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SOLDAGEM E DO
TRATAMENTO TÉRMICO PÓS SOLDAGEM NA DIFUSIVIDADE DO
HIDROGÊNIO EM TUBOS DE AÇO API 5L X65 SOUR**

São Paulo, 2016

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PECE- PROGRAMA DE EDUCAÇÃO CONTINUADA

MARCO AURÉLIO PEREIRA FIORI

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SOLDAGEM E DO
TRATAMENTO TÉRMICO PÓS SOLDAGEM NA DIFUSIVIDADE DO
HIDROGÊNIO EM TUBOS DE AÇO API 5L X65 SOUR**

São Paulo, 2016

MARCO AURÉLIO PEREIRA FIORI

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SOLDAGEM E DO
TRATAMENTO TÉRMICO PÓS SOLDAGEM NA DIFUSIVIDADE DO
HIDROGÊNIO EM TUBOS DE AÇO API 5L X65 SOUR**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para conclusão do curso de
especialização em engenharia de soldagem

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi

São Paulo, 2016

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial a meus pais e irmã que sempre me apoiaram. Especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Duarte Brandi pelas contribuições na condução deste trabalho.

Aos professores Dr. Hercílio Gomes de Melo e Dra. Neusa Alonso Falleiros pelas contribuições e pela disponibilidade dos recursos para execução dos ensaios.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP, especialmente, Antonio Livio da Silva Nunes pela ajuda.

A empresa Brasfond Fundações Especiais pelo imenso apoio.

E a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram neste trabalho.

RESUMO

A descoberta de novas fontes de petróleo e gás natural em regiões de difícil acesso promove a necessidade de se desenvolver tecnologias para exploração destes recursos de forma eficiente e segura. Essa exploração e extração muitas vezes se dão em ambientes altamente corrosivos, com alta concentração de ácido sulfídrico e os equipamentos devem apresentar propriedades que lhes permita operar com segurança nestes ambientes. Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são utilizados em tubulações para o transporte de gás natural e petróleo.

Estas tubulações devem operar em condições severas como altas pressões e temperatura e precisam apresentar boa resistência às falhas induzidas pela presença de hidrogênio (Hydrogen Induced Cracking – HIC).

Há vários mecanismos propostos na literatura para explicar o fenômeno de falhas associadas ao hidrogênio em ambiente sour (presença de H₂S), no entanto, existem ainda indefinições que demandam mais estudos sobre este tema. As alterações de composição química dos aços, processos de refino do aço, processos de conformação mecânica e processos de soldagem e tratamento térmico são responsáveis pela microestrutura final e determinantes da resistência à fragilização por hidrogênio.

O objetivo deste trabalho é avaliar como o processo de soldagem de tubos API 5L X65 Sour por indução a alta frequência (High Frequency Induction Welding-HFIW) seguido de tratamento térmico pós soldagem pode alterar a microestrutura do material, influenciando na difusividade do hidrogênio atômico através deste material e consequentemente na suscetibilidade do mesmo às falhas associadas ao hidrogênio.

O processo de soldagem e tratamento térmico foi conduzido por uma empresa européia reconhecida no mercado utilizando o “estado da arte” em termos de equipamento e processo.

Foram realizadas caracterizações microestruturais e ensaios de dureza para verificação das alterações microestruturais geradas pelos processos de soldagem e tratamento térmico. O ensaio de permeabilidade ao hidrogênio utilizando célula de permeabilidade modelo Devanathan-Stachursky e

eletrólitos recomendados pela norma NACE TM0284-2003 foi utilizado para avaliação da difusividade do hidrogênio na região da zona de ligação e do metal de base.

Foi possível observar que através da caracterização microestrutural e dos ensaios de dureza que a soldagem por HFIW seguida de tratamento térmico implica e alterações microestruturais e de propriedades mecânicas que influenciaram diretamente os resultados nos ensaios de permeabilidade da região da junta soldada.

Palavras chave: Aços ARBL, fragilização por hidrogênio, soldagem, HFIW, tratamento térmico, difusividade

ABSTRACT

The discovery of new oil and gas fields located in places where the access is hard promotes the need to develop technologies to explore these resources in an efficient and safe way. This exploration and extraction are conducted in high corrosive environments, with high concentration of hydrogen sulfide and the equipment must present properties that allow them to perform with safety in those environments. The high strength low alloy steels (HSLA) are used in tubes for transport of natural gas and oil.

These pipes must perform in severe conditions such as high pressure and temperature and must present good resistance to Hydrogen Induced Cracking-HIC.

There are several mechanisms suggested in the literature to explain the fails associated to hydrogen in sour environment (presence of H₂S), however there are some points that are not completely clarified and demand more studies. The changes in chemical composition of steels, refining process of steel, mechanical conformation process and welding and heat treatment process are responsible for the final microstructure and define the resistance of hydrogen embrittlement susceptibility.

The objective of this work is to evaluate how the HFIW welding process of API 5L X65 Sour followed by heat treatment can change the microstructure of the material, influencing the diffusivity of atomic hydrogen through the material and hence the susceptibility to fails associated to hydrogen.

The HFIW welding and heat treatment process were conducted by a recognized european company using "state of the art" equipment and process.

Microstructure characterization and hardness tests were conducted to verify the changes due to the welding and heat treatment process. The hydrogen permeability test using a Devanathan-Stachursky cell and electrolytes recommended by the NACE0284-2003 standard were applied to evaluate the hydrogen diffusivity in the welded joint and in the base metal.

It was possible to observe through the microstructure characterization and hardness test that the HFIW process followed by heat treatment, promoted

changes in the microstructure and mechanical properties of the material that influenced the results of the permeability tests on the welded joint

Key words: HSLA steels, hydrogen embrittlement, welding, HFIW, heat treatment, diffusivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Evolução dos elementos de liga e dos processos de fabricação de aços para tubulações. (Hillenbrand, Graf e Kalwa, 2001).....	7
Figura 2. Esquema de processo de fabricação de tubo com costura através de aplicação de pressão. (Brensing e Sommer).....	12
Figura 3. Esquema de linha para soldagem de tubos com costura demonstrando contatos para o caso da soldagem HFRW e bobina para o caso da soldagem HFIW.	13
Figura 4. Detalhes da soldagem de um tubo por indução a alta frequência (HFIW) (AWS Welding Handbook, 1992).....	14
Figura 5. Efeito da frequência na profundidade de penetração da corrente em vários materiais (AWS Welding Handbook, 1992).....	17
Figura 6. Ciclo de tratamento térmico de revestimento para tubo API.....	21
Figura 7. 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. (Stroe e Mioara, 2006).....	26
Figura 8. Avanço da ponta da trinca de acordo com o modelo HELP. (Stroe e Mioara, 2006).....	27
Figura 9. Efeito do hidrogênio sobre a energia coesiva (U) e sobre a tensão coesiva (σ) do material. (Sonofris, et. al., 2005).....	28
Figura 10. Formação de bolhas e fratura induzida por hidrogênio (a) Esquema de formação de bolhas (b) Esquema de formação da fratura induzida pelo hidrogênio. (ASM Metal Handbook, 1993).....	29
Figura 11. Esquema de formação de trincas na presença de inclusões alongadas. (Hulka, 2001).....	30

Figura 12. Esquema das trincas SOHIC. (Metals Handbook. Vol. 19, 10).....	32
Figura 13. Arranjo experimental da célula de Devanathan-Stachurski. ET: Eletrodo de trabalho, ER: Eletrodo de referência; CE: Contra-eletrodo. Modificado. (ASTM G148-97)	36
Figura 14. Curva típica do fluxo de permeação e obtenção do <i>t_{lag}</i> , (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962).	38
Figura 15. Esquema mostrando a vista superiro do tubo.....	41
Figura 16. a) Durômetro marca Zwick&Co. KG, modelo 3202.b) Medição de dureza de amostra embutida.....	42
Figura 17. Esquema de montagem de célula eletroquímica para execução de ensaio de permeabilidade (Doyama,2013).....	44
Figura 18. a) Serra de precisão marca Buhler, modelo Isomet 1000.b) Corte de amostra para ensaio de permeabilidade com aproximadamente 1mm de espessura.....	45
Figura 19. a) Arranjo experimental para niquelação. b) Potencióstato marca EG&G Instruments, modelo 362.	46
Figura 20. Célula eletroquímica para ensaio de permeabilidade (Devanathan-Stachursky) com conexões e amostra montadas para execução do ensaio.....	47
Figura 21. Potencióstato 273A da EG&G Princeton Applied Research.....	47
Figura 22. Perfil de dureza Vickers indicando variação da dureza em relação ao centro da zona de ligação.....	49
Figura 23. Perfil de dureza do metal de base e 3 regiões distintas (A,B e C)..	50
Figura 24. Imagens de microscopia óptica de região afastada da zona de ligação (15 mm de distância do centro da junta, aproximadamente). Amostra polida até 1 µm e atacada com nital 2%. A imagem a) apresenta aumento de 100x, b) de 200x, c) de 500x e d) de 1.000x.	51
Figura 25. Imagens de microscopia óptica de região central da zona de ligação polida até 1 µm e atacada com nital 2%. A imagem a) apresenta aumento de 100x, b) de 200x, c) de 500x e d) de 1.000x.....	52

Figura 26. Imagens de microscopia óptica de região do metal de base polida até 1 µm e atacada com nital 2%. A imagem a) apresenta aumento de 100x, b) de 200x, c) de 500x e d) de 1.000x.....	53
Figura 27. Imagem da microestrutura em região próxima ao centro da zona de ligação da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 1.000x.....	54
Figura 28. Imagem da microestrutura em região próxima ao centro da zona de ligação da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 2.000x.....	55
Figura 29. Imagem da microestrutura em região distando aproximadamente 6 mm do centro da zona de ligação da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 1.000x.....	56
Figura 30. Imagem da microestrutura em região distando aproximadamente 6 mm do centro da zona de ligação da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 2.000x.....	56
Figura 31. Imagem da microestrutura em região distando aproximadamente 15 mm do centro da zona de ligação da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 1.000x.....	57
Figura 32. Imagem da microestrutura em região distando aproximadamente 15 mm do centro da zona de ligação da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 2.000x.....	57
Figura 33. Imagem da microestrutura do metal de base. Ataque Nital 2%. Aumento de 1.000x.....	58
Figura 34. Imagem da microestrutura do metal de base. Ataque Nital 2%. Aumento de 2.000x.....	59
Figura 35. Imagem da microestrutura do metal de base. Ataque Nital 2%. Aumento de 10.000x.....	60
Figura 36. Gráfico de corrente elétrica (A) x tempo (s) para a primeira etapa do ensaio de permeabilidade.....	61

Figura 37. Gráfico de corrente elétrica (A) x tempo (s) para a segunda etapa do ensaio de permeabilidade.....	62
Figura 38. Plotagem da Difusividade aparente (D_{eff}) das amostras por região do tubo.....	66
Figura 39. Plotagem da Concentração máxima de H atômico (C_0) das amostras por região do tubo.....	68
Figura 40. Plotagem do Número de <i>traps</i> por volume (N_L) das amostras por região do tubo.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela	1. Composições típicas de aços utilizados em tubulações. Modificado. (International Iron and Steel, 1987).....	4
Tabela	2. Relação dos aços para uso em tubulações com sua microestrutura e composição. Modificada. (Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007).....	11
Tabela	3. Composição química do aço API X65 Sour utilizado no tubo soldado.....	40
Tabela	4. Tamanho médio de grão.....	53
Tabela	5. Dados consolidados das propriedades relacionadas a permeabilidade ao hidrogênio.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HFIW: High Frequency Induction Welding

API: American Petroleum Institute

ERW: Eletric Resistance Welding

PWHT: Pos Welding Heat Treatment

ARBL: Alta Resistência Baixa Liga

CE: Carbono Equivalente

DIN: Deutsches Institut für Normung

E: Potencial

Ecorr: Potencial de corrosão

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

H₂S: Sulfeto de Hidrogênio

HE: Hydrogen Embrittlement (Fragilização por hidrogênio)

HIC: Hydrogen Induced Cracking (trincamento induzido por hidrogênio)

HSLA: High Strength Low Alloy (Alta Resistencia Baixa Liga)

HTP: High Temperature Processing

i : densidade de corrente

Icorr: Corrente de corrosão

M/A: Microconstituinte agregado de martensita e austenita

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

MO: Microscópio Ótico

MPa: Megapascal

NACE: National Association of Corrosion Engineers

PSL: Product Specification Level

R_p: Resistência de Polarização

SOHIC: Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking

SRT: Slab Reheating Temperature

SSC: Sulfide Stress cracking

SSCC: Sulfide Stress Corrosion Cracking (trincamento por corrosão sob tensão associada a sulfeto)

TMCP: Thermomechanical Controlled Process

SUMÁRIO

1 Introdução e justificativa.....	1
2 Revisão bibliográfica.....	3
2.1 Aços ARBL.....	3
2.1.1 Introdução.....	3
2.1.2 Propriedades.....	4
2.1.3 Histórico.....	5
2.1.4 Efeito dos elementos de liga.....	7
2.1.5 Morfologia típica.....	9
2.2 Tubos com costura.....	11
2.3 Processo de soldagem a alta frequência.....	13
2.3.1 Histórico dos processo de soldagem a alta frequência.....	16
2.3.2 Características dos processos de soldagem a alta frequência	16
2.3.4 Equipamentos utilizados no processo.....	18
2.3.4.1 Fonte de energia.....	18
2.3.4.2 Bobinas de indução.....	19
2.3.4.3 Controles de processo.....	20
2.4 Tratamento térmico pós soldagem (PWHT).....	21
2.5 Falhas associadas ao hidrogênio em tubos API.....	22
2.5.1. Fragilização por hidrogênio.....	23
2.5.2 <i>Hydride-induced embrittlement</i>	24
2.5.3 <i>Hydrogen enhanced localized plasticity (HELP)</i>	25
2.5.4 <i>Hydrogen-enhanced decohesion (HEDE)</i>	27

2.5.5 Fratura induzida pelo hidrogênio (HIC).....	29
2.5.6 Corrosão sob tensão na presença de hidrogênio (SSC).....	31
2.5.7 Trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (SOHIC).....	32
2.5.8 Fratura por formação de hidretos (Cracking from hydride formation)....	32
2.5.9 Ataque pelo hidrogênio (Hydrogen Attack)	33
2.5.10 Fontes de contaminação por hidrogênio.....	34
2.6 Permeabilidade do hidrogênio em aços.....	34
3 Objetivo.....	39
4 Materiais e métodos.....	39
4.1 Caracterização microestrutural.....	41
4.2 Ensaio de dureza.....	41
4.3 Ensaio de permeabilidade ao hidrogênio.....	43
5 Resultados.....	48
5.1 Ensaio de dureza.....	48
5.2 Caracterização microestrutural.....	50
5.2.1 Análise por microscopia óptica (MO).....	50
5.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
5.3 Ensaio de permeabilidade ao hidrogênio.....	60
6 Discussão dos resultados.....	63
7 Conclusões.....	69
8 Referências.....	70

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A busca do homem por fontes de energia de origem mineral tais como gás e petróleo demanda o desenvolvimento de equipamentos para a exploração e transporte destes recursos. Assim, existe a necessidade de se produzir dutos capazes de permitir o transporte de gás e petróleo por longas distâncias com alto índice de confiabilidade e durabilidade, garantindo a segurança do processo e baixo valor de manutenção. Os dutos que transportam este tipo de material devem apresentar boas propriedades mecânicas tais como: elevado limite de resistência e ductilidade para suportar a pressão da passagem do fluido, boa soldabilidade e boa resistência à corrosão.

Tubos de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL) apresentam boas propriedades mecânicas e químicas, e assim são largamente utilizados na indústria de petróleo para fins de transporte de fluidos.

A condução de petróleo e gás expõe os tubos API 5L a ambientes extremamente corrosivos, especialmente pela presença de gás sulfídrico (H_2S). Cerca de 25% das falhas em equipamentos utilizados pela indústria petrolífera estão associadas a danos causados pelo hidrogênio (Bezerra, et. al., 1995). Assim, o estudo da suscetibilidade dos tubos API 5L aos danos causados pelo hidrogênio na presença de H_2S , objetivando-se compreender os mecanismos e buscar alternativas de processo para minimizá-los, é de grande importância econômica e tecnológica para a indústria de petróleo.

Os principais mecanismos de fratura induzida pela presença do hidrogênio em uma estrutura metálica submetida a um meio contendo H_2S são: a fragilização pelo hidrogênio (*Hydrogen Embrittlement*), fratura induzida pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking- HIC*), trinca induzida pelo hidrogênio orientada por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking- SOHIC*) e corrosão sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking-SSC*)(Kim, et.al.,2010). Todos são causados pelo acúmulo de hidrogênio atômico em sítios preferências da microestrutura do material tais como lacunas, inclusões, zonas micro segregadas e contornos de grão e sua posterior combinação com outro

hidrogênio atômico no interior do metal, sendo o principal produto o hidrogênio molecular (H_2) (Kim, 2008)

O acúmulo de H atômico na microestrutura do aço está diretamente relacionado à permeabilidade do material a esta espécie. A permeabilidade ao hidrogênio é uma relação entre a quantidade de hidrogênio que difunde para o material e a quantidade que permanece aprisionada em seu interior (Devanathan e Stachursky, 1962). Essa propriedade é dependente da composição química e da microestrutura do aço, a qual é fortemente influenciada tanto pelos processos de elaboração do material em fase líquida, como pelos processos de conformação mecânica do material sólido (laminação e deformações utilizadas para a produção dos gasodutos/oleodutos) e pelos processos de soldagem e tratamento térmico (Kushida, et. al., 1996)

Uma das etapas fundamentais do processamento dos aços destinados à produção de tubos API 5L é a laminação controlada (*Thermomechanical Rolling Controlled Processing-TMCP*). Nela a temperatura de resfriamento do aço durante o processo de laminação é controlada de modo a garantir uma microestrutura com grãos finos, o que melhora as propriedades mecânicas da chapa diminuindo o teor de carbono necessário para atingir os valores desejados destas propriedades na comparação com o processo de laminação clássico.(Gorni, 2006)

Outra etapa de processamento que altera a microestrutura do material na fabricação de tubos API é o processo de soldagem dos mesmos. O presente trabalho trata da soldagem de tubos através do processo de soldagem por Indução a Alta Frequência (*High Frequency Induction Welding – HFIW*). Embora este seja um processo de soldagem autógena, variáveis como a solidificação do metal e o aporte térmico podem produzir microestruturas diferentes do metal de base não só no cordão de solda como na Zona Afetada pelo Calor (ZAC). (AWS Welding Handbook, 1991)

A utilização de diferentes técnicas eletroquímicas no estudo dos fenômenos de corrosão proporciona uma previsão aproximada da vida útil das estruturas metálicas. Estas técnicas podem ser aplicadas em pequenas porções do metal e os ambientes de trabalho destas estruturas podem ser reproduzidos através

dos eletrólitos aos quais as amostras são expostas. Dentre as técnicas mais utilizadas para avaliação da suscetibilidade à corrosão de estruturas metálicas estão o levantamento de potenciais de corrosão, levantamento de curvas de Polarização Linear (*Linear Polarization Test-LPR*) e a Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS*).

A correlação entre os ensaios eletroquímicos para verificação da resistência à corrosão e a análise da microestrutura dos metais, permite um maior entendimento de quais microestruturas apresentam melhores propriedades em relação à resistência à corrosão. O resultado desta correlação permite-se uma orientação para que se possa otimizar os processos de fabricação de dutos de forma a se atingir as melhores propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS ARBL

2.1.1 INTRODUÇÃO

Aços ARBL são aços com baixo carbono em sua composição química, menos do que 0,12%. São aços que possuem baixo teor de manganês, menos do que 2,0%, a somatória da proporção de Mo, Cu, Ni e Cr deve ser menor do que 0,4% e podem ser microligados com elementos como Nb, V, Ti. Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas mais comuns dos aços utilizados na fabricação de tubulações. (International Iron and Steel, 1987)

Tabela 1– Composições típicas de aços utilizados em tubulações. Modificado. (International Iron and Steel, 1987)

Análise química	Classificação API			
	X80	X70 / R60	X70	X65
Carbono	0.08	0.09	0.05	0.04
Silício	0.3	0.4	0.25	0.25
Manganês	1.9	1.55	1.55	1.1
Fósforo	<0.025	<0.025	<0.025	<0.010
Enxofre	<0.003	0.004	0.003	0.001
Nióbio	0.005	0.004	0.004	0.005
Vanádio	-	0.07	-	-
Molibdênio	-	-	-	0.25
Titânio	0.02	-	0.02	0.02
Boro	-	-	0.001	-
Cobre	<0.10 total	-	0.15	0.25
Níquel	-	-	0.15	0.15
Cálcio	-	-	-	0.003
Resfriamento acelerado	sim	*	*	sim

* dependência com a temperatura final de laminação

2.1.2 PROPRIEDADES

Os aços ARBL apresentam boas propriedades mecânicas, alta resistência, tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Tais propriedades foram aprimoradas ao longo dos anos e novas tecnologias favoreceram a melhoria das características dos aços ARBL, fazendo dele o aço mais usado na produção e transporte de petróleo e gás natural. (Gorni, Silveira e Reis, 2006)

Pesquisas que buscam a diminuição dos custos de instalação, sem perda de resistência mecânica, visam a diminuição do peso do tubo, ou seja, da espessura, porém sem afetar significativamente a resistência mecânica. Esta elevada resistência mecânica deve ser alcançada com valores mínimos de carbono equivalente. Este parâmetro está relacionado com a dureza do material, e estabelece a soldabilidade, propriedade que afeta também os

custos da obra. De acordo com a norma API 5L, para aços com teores de carbono inferiores ou iguais a 0,12%, o carbono equivalente deve ser calculado de acordo com a equação 1: (Gorni, Silveira e Reis, 2006; API 5L, 2004)

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

E, para aços com teores de carbono superiores a 0,12%, deve ser usada a equação 2:

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

Outro parâmetro que não deve ser afetado é a tenacidade. A propagação de trincas em tubulações deste tipo podem gerar fraturas extensas, causando danos sérios ao meio ambiente e à população adjacente em caso de vazamento.

Outro aspecto relevante para os aços usados nestas tubulações é a resistência à corrosão. A superfície externa pode ficar sujeita a ambientes agressivos, exigindo uma elevada resistência à corrosão do material. Além disso, no transporte de petróleo e gás natural, as tubulações ficam expostas a altos teores de H₂S, criando um ambiente mais corrosivo. Isso leva à difusão de hidrogênio atômico para dentro do material, que se acumula em regiões preferenciais da microestrutura. O hidrogênio atômico se combina, formando H₂ no interior do aço. Este gás aumenta a pressão no interior do material, que, por deformação ou clivagem, leva à falha. Este mecanismo é chamado de fragilização induzida por hidrogênio e pode gerar fraturas repentinhas e em uma longa extensão da tubulação. (Gorni, Silveira e Reis, 2006; Huang et al., 2010).

2.1.3 HISTÓRICO

Em 1910, uma linha de tubulação para transporte de gás natural na Alemanha operava com tubos de diâmetro de 400 mm, uma pressão de operação de apenas 2 bar e usava cerca de metade do gás produzido como combustível para compressores que produziam esta pressão (International Iron and Steel,

1987). Ou seja, o custo de transporte do gás era mais caro do que o valor comercial do produto. Além disso, estes aços apresentavam resistência muito baixa, devido a sua baixa capacidade de absorção de impacto e baixa temperatura de transição. Assim, desenvolvimentos na produção de linhas para transporte de gás natural e petróleo se tornaram de suma importância.

Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) surgiram no final da década de 30. Na década de 50, foram feitos avanços em aços microligados com a introdução do X52, com adição de vanádio, e o X56. Na década seguinte, foi possível o desenvolvimento do X60.(Gray e Siciliano, 2009) Com ele, foi possível a construção de sistemas de transporte com diâmetros maiores (cerca de 900 mm) e também com pressões um pouco maiores (66 bar), porém ainda não era economicamente viável para o transporte de gás natural e petróleo.(International Iron and Steel, 1987)

Nas décadas de 60 e 70, grandes avanços foram feitos no entendimento dos mecanismos de endurecimento em aços microligados. Elementos como Mo, Al e V começaram a ser amplamente usados na fabricação dos aços ARBL. Isso levou a um grande desenvolvimento na fabricação de aços para tubulações e, já em 1980, começaram a ser utilizados os aços X65 e X70, e o diâmetro das tubulações passou a ser 1.420 mm, com 80 bar. Isso gerou um aumento de 75% na quantidade anual transportada em relação à década de 60, e com apenas 10,6% do gás produzido sendo usado como combustível. (International Iron and Steel, 1987; Gray e Siciliano, 2009; Palmer e King, 2004)

Estes grandes avanços ocorreram devido ao desenvolvimento das propriedades mecânicas dos aços ARBL, como aumento da resistência mecânica e tenacidade. A partir da década de 80, os aços mais utilizados passaram a ser X70 e X80. Nesta década e nas seguintes, a fabricação dos aços ARBL foi aprimorada, a partir da adição de diferentes elementos de liga, como Ni e Ti, em diferentes composições, e do desenvolvimento das técnicas de fabricação, mostrado na Figura 1. Inicialmente, aços eram microligados com vanádio e normalizados. Porém, surgiu à necessidade de melhoria de técnicas de refinamento de grão e as consequentes melhorias nas propriedades, então a fabricação passou a ser através de laminação controlada (laminação termomecânica), além da adição de nióbio na composição química do aço,

mantendo certa quantidade de vanádio para garantir dureza. Técnicas mais modernas permitiram o advento de aços X70 e X80 através de adição de uma combinação de elementos de liga e com tratamentos térmicos, como resfriamento acelerado após a laminação controlada. Isso permitiu a melhoria de parâmetros como tamanho de grão, precipitados, inclusões, gerando microestruturas que promovem propriedades como maior resistência mecânica, menor susceptibilidade à fratura, melhor soldabilidade. Esses desenvolvimentos possibilitaram um grande avanço na construção de sistemas de transporte de gás natural e petróleo com a utilização de aços ARBL. Porém, apesar dos grandes investimentos em pesquisas em aços como X100 e X120, tais aços de alta dureza ainda não são utilizados comercialmente. (International Iron and Steel, 1987; Palmer e King, 2004; Morrison, 2000)

Classificação API

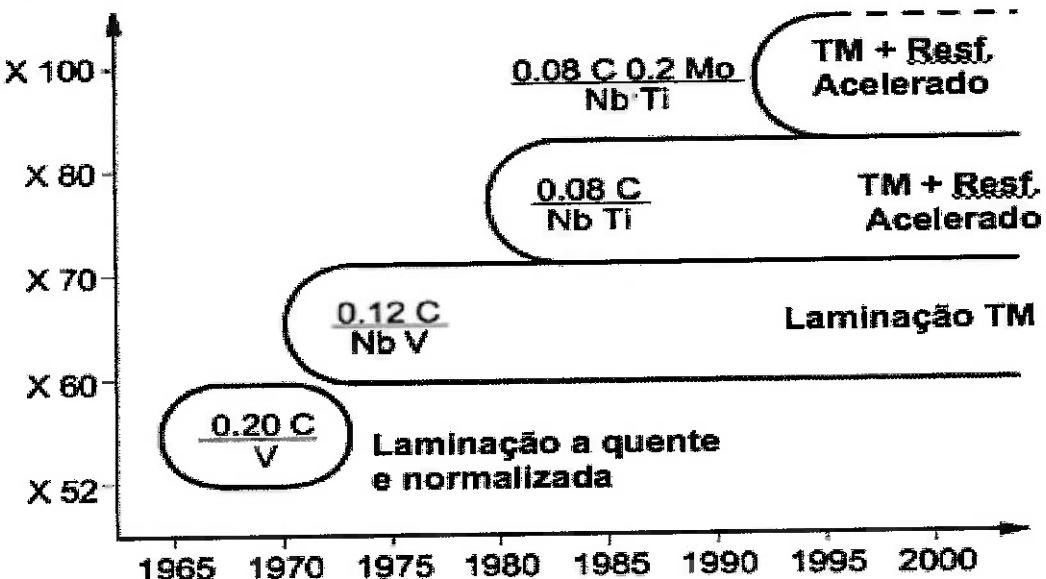


Figura 1. Evolução dos elementos de liga e dos processos de fabricação de aços para tubulações. (Hillenbrand, Graf e Kalwa, 2001)

2.1.4 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

Elementos de liga são adicionados a aços para formar os chamados “aços microligados”. Este termo, introduzido na década de 60, se refere à adição de elementos em ordem uma ou duas vezes menor do que a adição tipicamente

usada em aços. Tais elementos podem ser Al, B, Ti, V, Nb, Mo, entre outros, e uma pequena adição gera um efeito significativo na liga, agindo no refinamento do grão, nas transformações de fase, no endurecimento por solução sólida, e estes processos terão consequências importantes na qualidade do aço produzido. (Gray, 1973)

Aços ARBL podem ser microligados com V, Nb, e Ti, que são os elementos mais economicamente viáveis. Composições de adição típicas são 0,1 – 0,2% V e 0,05 – 0,1% Nb. Estes elementos são formadores de carbonetos (MC), nitretos (MN) e carbonitretos (MCN) que precipitam nos contornos de grão de austenita-ferrita, acontecendo, então, o endurecimento por diminuição do tamanho de grão e por precipitação. Destes elementos, o que promove maior endurecimento da estrutura é o vanádio, chegando a 1.500 MPa por unidade de peso. A adição de elementos microligantes como nióbio, vanádio e titânio é utilizada para dar melhores propriedades mecânicas por refino dos grãos de ferrita, por meio do controle da transformação de austenita em ferrita, pois estes elementos retardam a recristalização da austenita, e por meio do endurecimento por precipitação, sendo o principal elemento no refino de grão o Nb (Gray, 1973).

Outro método de endurecimento é o causado pela transformação de fase. Elementos como o boro precipitam nos contornos de grão da austenita, impedindo a transformação em fases como ferrita, bainita granular e bainita superior. Fases de dureza mais elevada são formadas, como bainita inferior e martensita, promovendo o endurecimento do aço.

A adição de elementos como C, Si, Mn, N, entre outros, aumentam a dureza do material pela formação de uma solução sólida. Estes elementos causam uma distorção no reticulado cristalino, reduzindo a mobilidade das discordâncias, gerando, portanto, um aumento da dureza. Porém este aumento da dureza também gera uma diminuição da ductilidade. Assim, se a adição destes elementos for excessiva, propriedades como tenacidade e soldabilidade são severamente comprometidas. Destes elementos, os que mais contribuem para o endurecimento por solução sólida é o carbono e o nitrogênio. O carbono também reduz a soldabilidade do aço, favorecendo o aparecimento de martensita, e promove a corrosão. O manganês promove boas qualidades ao

material pois, além de promover o endurecimento por solução sólida, gera também o refinamento do grão e melhora a distribuição de partículas que promovem o endurecimento por precipitação, aumentando a dureza e a resistência a abrasão. Porém, pode formar sulfetos que aumentam a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio.

Para promover o refinamento do grão, além do manganês, pode ser adicionado alumínio como elemento de liga. O alumínio, com adição de cerca de 0,03%, combina com o nitrogênio, formando nitreto de alumínio. Este nitreto de alumínio disperso na estrutura restringe os grãos de austenita, prevenindo seu crescimento. (Palmer e King, 2004; Koo et al., 2003)

2.1.5 MORFOLOGIA TÍPICA

Os elementos de liga, o tipo de fabricação e os tratamentos térmicos envolvidos no processo de fabricação irão determinar o tipo de microestrutura predominante no aço ARBL. Aços ARBL de dureza até X80 podem possuir microestrutura de Ferrita + Perlita ou Ferrita + Ferrita acicular.

Aços formados de Perlita + Ferrita são mais facilmente obtidos, com a adição de elementos de liga e independentemente do processo de fabricação. Geralmente, este tipo de microestrutura é a mais viável economicamente. Porém, microestruturas formadas preferencialmente de ferrita acicular podem se mostrar vantajosas. As colônias de ferrita acicular, definidas como bainita de baixo carbono, dispersas no material são formadas através de nucleação intergranular. Elas podem aumentar a tenacidade da microestrutura devido à presença de uma grande área de contornos de grão, que restringe o movimento de discordâncias. Assim, a nucleação e propagação de trincas é inibida pela presença de ferrita acicular. Este tipo de estrutura pode ser obtida com o uso de elementos de liga como Cu, Ni, Cr, individualmente ou com uma composição máxima de 0,6%, e com adição de 0,3% Mo, ou adição de 0,11%

Nb, combinados com o processo de fabricação adequados. (Zhao, Yang e Shan, 2002; Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)

Novas pesquisas em aços X100 e X120 mostraram outros tipos de microestruturas favoráveis. Adições maiores de elementos de liga, como Mn, Cu, Ni, Cr e Mo, são utilizadas na produção de aços X100 e X120, que apresentarão microestruturas com novas formas de bainita, e possivelmente martensita. Microestruturas predominantemente com bainita inferior, devido a sua simetria cúbica causada pela precipitação dispersa de carbetas, apresentam uma maior ductilidade e tenacidade do que estruturas como a martensítica. Na estrutura martensítica, há a precipitação intersticial de carbono, promovendo uma distorção tetragonal, assim a dureza é mais elevada, acompanhada de uma baixa tenacidade. Porém, se o material for temperado, os valores de tenacidade podem ser recuperados, sem uma perda muito grande da dureza, com o uso de elementos de liga adequados. Outra microestrutura encontrada é a microestrutura de dupla fase, que apresenta ferrita, fase de baixa dureza, altamente dispersa em uma matriz de uma fase de alta dureza como a martensita. Esta microestrutura combina a resistência a altas tensões nos esforços iniciais promovida pela fase férrica, com a dureza relacionada a fase martensítica. Alguns aços apresentam austenita retida em sua microestrutura de dupla fase, e são caracterizados por sua alta resistência e conformabilidade. A

Tabela 2 aponta as composições típicas de aços para construção de tubulações e suas microestruturas mais comuns. (Koo et al., 2003; Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)

Tabela 2. Relação dos aços para uso em tubulações com sua microestrutura e composição. Modificada. (Stalheim, Barnes e McCutcheon, 2007)

Classif. API	Microestrutura	Elementos de liga									
		C	Mn	Si	Nb	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Pcm
X120	FA / B / M	<0.10	<2.0	<0.40	<0.06	NE	NE	NE	NE	NE	<0.25
X100	FA / B	<0.06	<2.0	<0.40	<0.06	NE	NE	NE	NE	NE	<0.23
X80	F / FA	<0.06	<1.70	<0.40	<0.06	NE	NE	NE	---	---	<0.18
	F / FA	<0.06	<1.70	<0.40	<0.06	NE	NE	---	NE	---	<0.21
X70	D/t<50: F / FA	<0.06	<1.65	<0.40	<0.10	---	---	---	+Nb <0.10	---	<0.18/ <0.21
	D/t<50: F / P	<0.10	<1.65	<0.40	<0.065	---	---	---	---	+Nb <0.15	<0.20
X65	F / P	<0.10	<1.65	<0.40	<0.065	---	---	---	---	+Nb <0.15	<0.23
X65 ambiente agressivo	F / P	<0.05	<1.35	<0.30	<0.065	<0.70			---	+Nb <0.15	<0.15
X60	F / P	<0.10	<1.50	<0.40	+V = <0.12	---	---	---	---	+Nb <0.12	<0.23
X60 ambiente agressivo	F / P	<0.05	<1.20	<0.30	<0.065	<0.70			---	+Nb <0.12	<0.15
X52	F / P	<0.10	<1.20	<0.40	<0.050	---	---	---	---	---	<0.17
X52 ambiente agressivo	F / P	<0.05	<1.10	<0.30	<0.050	<0.60			---	+Nb <0.10	<0.13
X42	F / P	<0.10	<1.00	<0.40	<0.050	---	---	---	---	---	<0.16
SLB	F / P	<0.20	<1.00	<0.40	NP	---	---	---	---	---	<0.16

NE: Não especificado

2.2 TUBOS COM COSTURA

Tubos com costura são construídos a partir de chapas conformados até a geometria final do tubo e posteriormente soldadas na longitudinal. São largamente empregados nas indústrias petrolíferas constituindo tanto tubos de prospecção de petróleo. Também são empregados no transporte de gás natural da área produtora até as áreas consumidoras. (Brensing e Sommer)

Os processos de produção de tubos com costura dividem-se em duas categorias: os que envolvem soldagem através de aplicação de pressão e aqueles em que é realizada a soldagem por fusão. Este trabalho foca apenas na primeira categoria, com aplicação de pressão. (Brensing e Sommer)

O primeiro processo a aplicar o mecanismo de soldagem de tubos por aquecimento e pressão foi o processo Fretz-Moon (Figura 2) que data de 1931. A primeira etapa do processo consiste do desbobinamento de bobinas a elevadas velocidades e mantidas em acumuladores "loop". As chapas são aquecidas por meio de um forno túnel a temperaturas elevadas e continuamente deformadas por meio dos rolos de conformação, adquirindo formato de tubo com costura aberta. Finalizada a conformação o tubo segue para a etapa de soldagem combinada a aplicação de pressão e posteriormente para as etapas de tratamento térmico de revestimento e corte. Todas as etapas do processo estão ilustradas na figura 3.

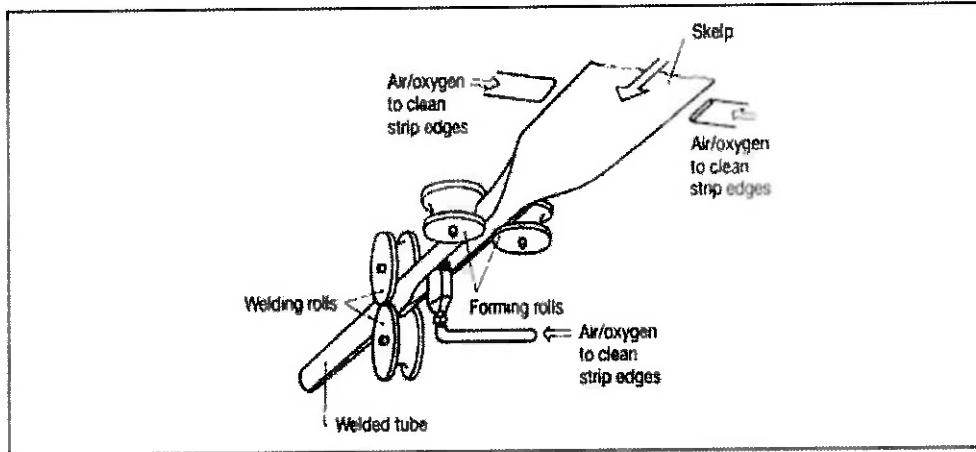


Figura 2. Esquema de processo de fabricação de tubo com costura através de aplicação de pressão. (Brensing e Sommer)

A soldagem acompanhada por aplicação de pressão de tubos de aço se dá pelo aquecimento da junta a ser soldada por efeito joule. O efeito joule é gerado em função da aplicação de uma corrente elétrica nesta região até que ocorra a fusão localizada do metal. Quando se aplica uma corrente contínua no tubo utilizando contatos elétricos o processo é chamado de *Electric Resistance Welding-ERW*. Já quando a corrente aplicada é alternada e de alta frequência o processo é chamado de *High Frequency Welding -HFW*. Simultaneamente a passagem de corrente, aplica-se uma força de compressão entre as abas da chapa conformada em formato de tubo, gerando assim o cordão de solda.

(AWS Welding Handbook, 1991) O escopo deste trabalho engloba apenas os processos de soldagem a alta frequência

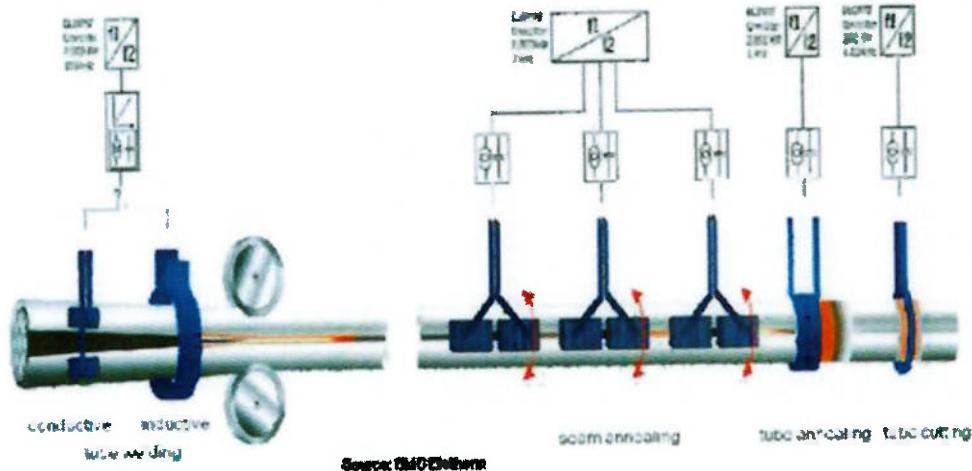


Figura 3. Esquema de linha para soldagem de tubos com costura demonstrando contatos para o caso da soldagem HFRW e bobina para o caso da soldagem HFIW.

2.3 PROCESSO DE SOLDAGEM A ALTA FREQUÊNCIA

Os processos de soldagem a alta frequência incluem processos onde a junção do metal ocorre devido ao calor gerado pela resistência elétrica do trabalho a corrente de alta frequência, acompanhado da aplicação de uma pressão sobre a junta para se obter um cordão de solda forjado. Nestes processos não se utiliza metal de adição para execução do cordão. Trata-se de uma soldagem autógena.

No processo de soldagem de tubos, arranjos como o proposto na figura 3 são utilizados para a soldagem de maneira continua. O processo HFIW costuma ser mais utilizado para a soldagem de tubos. O processo de conformação já foi descrito no início da seção 2.3. Na soldagem de tubos pelo processo HFIW uma bobina de indução, geralmente fabricada com tubos de cobre ou de chapas de cobre com tubos de resfriamento anexados, circundam o tubo de

aço já conformado mecanicamente à frente do ponto de início da soldagem. A corrente é induzida pela bobina fluindo ao redor da região do tubo que está circundada pela bobina e através das extremidades do tubo que ainda não estão soldadas até o ponto de soldagem. Este mecanismos está ilustrado em mais detalhes na figura 4.

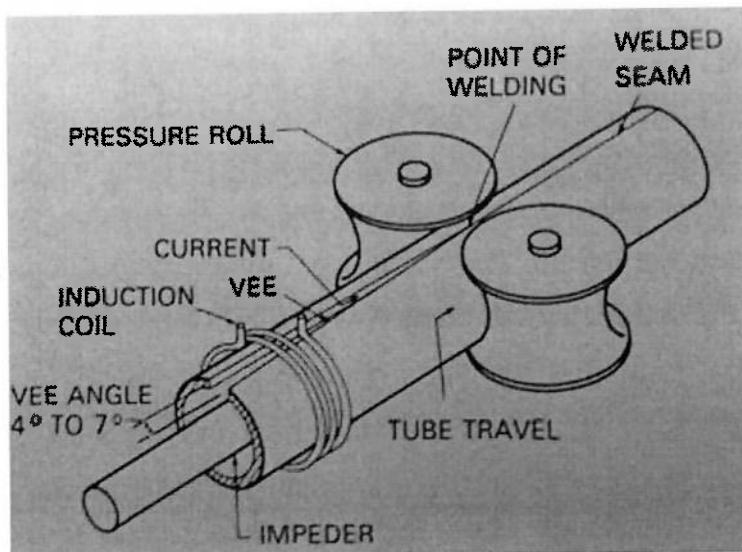


Figura 4. Detalhes da soldagem de um tubo por indução a alta frequência (HFIW) (AWS Welding Handbook, 1992)

A corrente em alta frequência flui de maneira concentrada e em sentidos opostos através dos dois lados do "V" formado entre as extremidades da chapa conformada que constituía a junta a ser soldada. As extremidades são então aquecidas por efeito joule em função da passagem de corrente. A velocidade de soldagem e a energia fornecida ao sistema são ajustadas de modo a garantir que no ponto de soldagem as extremidades estejam na temperatura estipulada pelo procedimento. No ponto de soldagem os rolos de pressão forjam as extremidades de modo a produzir o cordão de solda. Metal aquecido é expulso da região da junta para dentro e para fora do tubo. Este excesso de metal que é expulso é normalmente retirado posteriormente por um processo de usinagem.

Para soldagem de tubos de parede fina, onde a espessura de parede é da ordem de duas vezes a penetração da corrente ou menos, um dispositivo magnético chamado de *impeder* é utilizado dentro do tubo para limitar a

quantidade de corrente circulando na superfície interna do tubo. A corrente que circula internamente no tubo não tem utilidade para a soldagem portanto reduz a eficiência do processo.

O *impeder* é normalmente fabricado a partir de material ferítico e precisa ser resfriado para impedir que atinja a temperatura de Curie, durante o processo de soldagem, perdendo sua propriedade magnética.

O aumento do diâmetro do tubo implica em maior quantidade de corrente fluindo pela superfície externa do tubo e que não é utilizada para a soldagem das extremidades de tubo isto ocasiona perdas na eficiência do processo. Sendo assim o processo HFIW é mais eficiente para soldagem de tubos de menor diâmetro enquanto os processos de soldagem ERW são mais utilizados em tubos de maior diâmetro.

A grande vantagem dos processos de soldagem que utilizam corrente em alta frequência em relação aos processos tradicionais de Soldagem por Resistência Elétrica (*Electric Resistance Welding*), cuja frequência da corrente varia entre 50 e 360Hz, é o fato de a corrente se concentrar na superfície da peça podendo ser direcionada para uma determinada região. Isto permite que se aplique corrente elétrica de menor intensidade para se atingir o calor suficiente a soldagem. O controle da corrente da região da aplicação da corrente no caso da Soldagem a Alta Frequência se dá pelo posicionamento da fonte de corrente em relação junta. Como o calor gerado pela corrente elétrica é aplicado na peça de forma concentrar-se na região da junta, o processo de Soldagem a Alta Frequência torna-se extremamente eficiente em relação ao consumo energético.

Além do posicionamento da fonte geradora de corrente, da intensidade da corrente e da pressão aplicada durante a junção, o controle da geometria da junta a ser soldada (abas da chapa conformada) é fundamental para se garantir uma boa qualidade do cordão de solda. Outras variáveis como a utilização de fluxo ou de um gás inerte durante a soldagem podem ser utilizados quando se utilizam metais base reativos como Titânio.

2.3.1 HISTÓRICO DOS PROCESSO DE SOLDAGEM A ALTA FREQUÊNCIA

Em 1949 o primeiro processo de soldagem a alta frequência foi desenvolvido para a soldagem de tubos de aço utilizados de pequeno diâmetro. O primeiro equipamento utilizava uma fonte de 10kHz e bobinas que induziam a corrente nos tubos para a soldagem, princípio semelhante ao dos equipamentos utilizados na indústria para produção de tubos em série atualmente. Este equipamento apresentava a desvantagem de aquecer o tubo de forma dispersa o que reduzia a eficiência energética do mesmo.

Em 1952 Thomas Crawford realizou testes de soldagem contínua por indução em vários tubos de metal, já utilizando fontes com frequência de trabalho de 400 kHz. Também em 1952 W.C. Rudd e Robert Stanton desenvolveram o processo de soldagem por contato em Alta Frequência. Desde então as duas variáveis do processo de soldagem a alta frequência foram aperfeiçoadas e se difundiram na indústria de fabricação de tubos com costura. Hoje são aplicados para soldagem de tubos de diferentes metais de base, em uma vasta gama de diâmetros e espessuras de tubos.

2.3.2 CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE SOLDAGEM A ALTA FREQUÊNCIA

Os processos de soldagem alta frequência tem como característica muito relevante o fato de a corrente elétrica responsável pela soldagem fluir de maneira concentrada no arredores da superfície da peça em função do efeito conhecido como “skin effect” e por um caminho estreito e controlado em função do efeito conhecido como “proximity effect”.

A penetração da corrente aplicada em um dado material depende de características físicas deste material da frequência da corrente aplicada. O

controle da intensidade do “skin effect” pode ser estabelecido portanto através da frequência da corrente de soldagem aplicada. O gráfico da figura 4 mostra esta correlação entre metal de base, frequência da corrente aplicada e profundidade de penetração da corrente.

Já o controle do “proximity effect” está relacionado com o caminho do retorno da corrente para a fonte geradora, portanto, ao posicionamento seja da bobina indutora ou seja dos contatos elétricos em relação a peça.

Ambos os efeitos são intensificados com o aumento da frequência da corrente aplicada. Assim a resistência efetiva a passagem da corrente aumenta uma vez que o caminho da corrente fica mais estreito e mais “fino” (maior concentração da corrente por área). Esta concentração permite que se atinjam altos valores de temperatura de maneira extremamente alta. Para se beneficiar desta combinação de variáveis na soldagem basta posicionar o equipamento de forma que está região de altas taxas de aquecimentos coincida com a junta a ser soldada.

O fato de corrente fluir de maneira controlada por um caminho bastante estreito na peça, não se dispersando, resulta em taxas de aquecimento bastante altas, permitindo que o processo atinja altas velocidades de soldagem e baixo consumo energético.

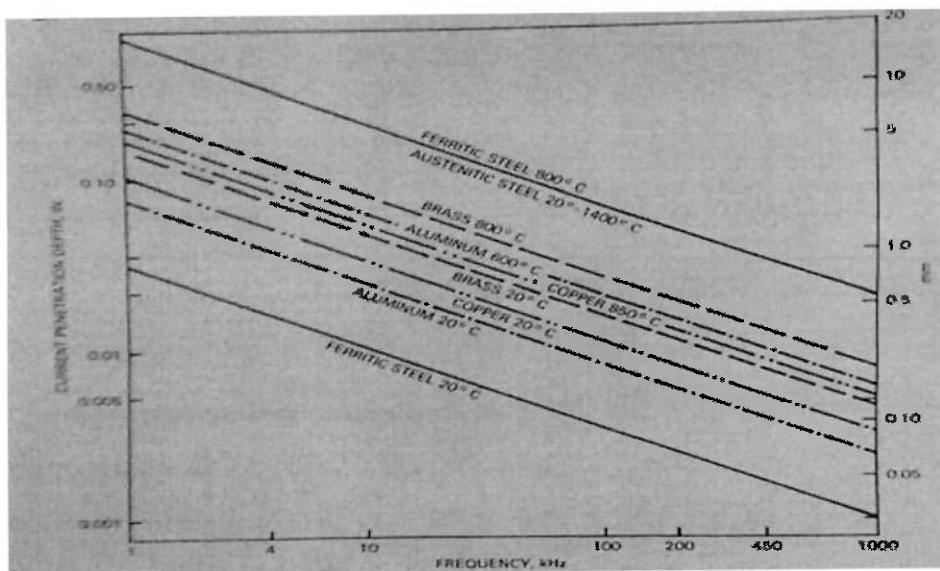


Figura 5. Efeito da frequência na profundidade de penetração da corrente em vários materiais (AWS Welding Handbook, 1992)

Outro benefício importante do processo que se justifica pela alta concentração da corrente, portanto do calor aplicado a peça, é que a zona afetada pelo calor gerada na soldagem é muito estreita na comparação com outros processos de soldagem.

Outras vantagens seriam a vasta gama de diâmetros, espessuras e metais de base de tubos que podem ser soldados pelos processos de soldagem a alta frequência. Pode-se soldar tubos com espessura de parede inferiores a 0,13mm até 25mm. Os processos podem ser aplicados a tubos de aço carbono, baixa liga, inoxidáveis, tubos em ligas de alumínio, cobre, titânio, níquel entre outros.

Como os processos de soldagem a alta frequência permitem velocidades muito altas, o tempo de permanência da junta na temperatura de soldagem é muito pequeno, o que garante baixa oxidação, descoloração e distorção da junta soldada.

A grande desvantagem dos processos de soldagem a alta frequência é a complexidade do equipamento. O processo é necessariamente automático, depende de um alto grau de precisão no posicionamento da peça para que a distância entre as bobinas de indução ou os contatos elétricos estejam na distância correta da junta. Outro ponto relevante é o cuidado que deve se tomar com o isolamento adequado da planta já que se trabalham com fontes que atingem faixas de radio frequência.

2.3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO HFIW

2.3.4.1 FONTE DE ENERGIA

As fontes de energia utilizadas nos processos de soldagem são osciladores a vácuo que fornecem energia de saída variando entre 50 e 1200kW em

frequências que variam entre 200 e 500kHz. Estas fontes utilizam tensões de entrada de 460V ou 380V e possuem um tiristor do tipo SCR para manter a tensão constante e para permitir o controle automático desta tensão de acordo com as variáveis do processo.

Um transformador é utilizado para converter esta tensão controlada em uma alta tensão que é convertida em corrente contínua e fornecida ao circuito do oscilador. O oscilador, por sua vez, converte a corrente contínua em uma corrente de alta frequência que é dirigida ao transformador de saída. Este transformador converte a corrente a energia de alta tensão e baixa corrente que chega até ele em energia de baixa tensão e alta corrente que é requerida pelo processo de soldagem.

Fontes de tensão transistorizadas foram desenvolvidas para a aplicação em soldagem de tubos. Esta fonte chega a atingir eficiência energética de 80% contra 50% de eficiência dos osciladores a vácuo. Outra vantagem das fontes transistorizadas são suas menores dimensões em relação ao osciladores. O padrão de qualidade da soldagem em ambas as fontes é similar.

2.3.4.2 BOBINAS DE INDUÇÃO

As bobinas de indução ou indutores são fabricadas de tubos, chapas ou barras de cobre e refrigeradas a água. São fabricadas de modo a envolver toda a circunferência do tubo, dando uma ou mais voltas sobre o mesmo, o que confere maior eficiência ao dispositivo. A dimensão do campo magnético que induz a corrente utilizada na soldagem do tubo diminui de forma diretamente proporcional a distância entre a parede do tubo e a bobina. Sendo assim quanto maior a proximidade entre o tubo e a bobina maior será a eficiência do processo. A distância média entre a bobina e a parede do tubo varia entre 3 e 25 mm, conforme o diâmetro do tubo a ser soldado.

2.3.4.3 CONTROLES DE PROCESSO

Basicamente são utilizados três dispositivos de controle nos processos de soldagem a alta frequência: regulador de tensão, regulador de velocidade de energia e de controle de temperatura.

Os reguladores de tensão são fundamentais devido a grande sensibilidade do processo de soldagem a flutuações na energia fornecida ao processo, que podem causar defeitos no cordão. Assim o controle da tensão fornecido é feito de forma contínua pelos reguladores.

Os reguladores de tensão são construídos a partir de circuitos elétricos a base de tiristores que corrigem a tensão de entrada na fonte, regulam a tensão de saída da mesma e funcionam como chave de segurança interrompendo o processo quando há alguma sobrecarga na rede. Outra função dos reguladores é trabalhar como filtro para evitar interferências na frequência da corrente de saída da fonte. Estes ruídos tem efeito prejudicial especialmente na soldagem de tubos de parede fina.

Os reguladores de velocidade e energia controlam a energia fornecida a linha de forma a garantir que não ocorra falha nas juntas soldadas nos eventos de início e parada da produção, diminuindo assim a quantidade de sucata gerada pela linha.

O dispositivo de controle de temperatura permite que a energia fornecida ao sistema seja ajustada de modo a evitar variações na temperatura da junta no ponto de soldagem. Estas variações podem estar associadas a diferenças na espessura de parede do tubo, a velocidade de soldagem e a deterioração do *impeder*. Estes dispositivos são construídos a partir de pirômetros ópticos voltados para a região do "V" formado entre as extremidades do tubo no ponto de soldagem.

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS SOLDAGEM (PWHT)

A soldagem por alta frequência em tubos de aço de baixo carbono, como por exemplo os tubos API 5L, seja por ERW seja por HFIW, produz regiões na zona afetada pelo calor com fases duras como martensita e bainita, formadas durante o resfriamento da junta. Estas fases se caracterizam por apresentar baixa tenacidade, elevada dureza e concentração de tensões residuais. Assim um tratamento térmico pós soldagem (PWHT) é requerido para recuperar as propriedades mecânicas e evitar a possibilidade de fratura frágil na região da zona afetada pelo calor.

A figura abaixo mostra um ciclo de tratamento térmico de revenimento comumente utilizado após o processo de soldagem por alta frequência de tubos API. Neste tratamento, a região da junta é aquecida até 950° C e permanece nesta temperatura por 13s. Esta temperatura é escolhida pois está abaixo da temperatura de dissolução de NbC que é de 1143°C. Os precipitados de carbonetos, como NbC, são fundamentais na garantia das propriedades mecânicas dos tubos API.

A seguir a região da junta é resfriada a taxa de 2,82°C por segundo até atingir a temperatura de 200°C. Em seguida o tubo é resfriado ao ar

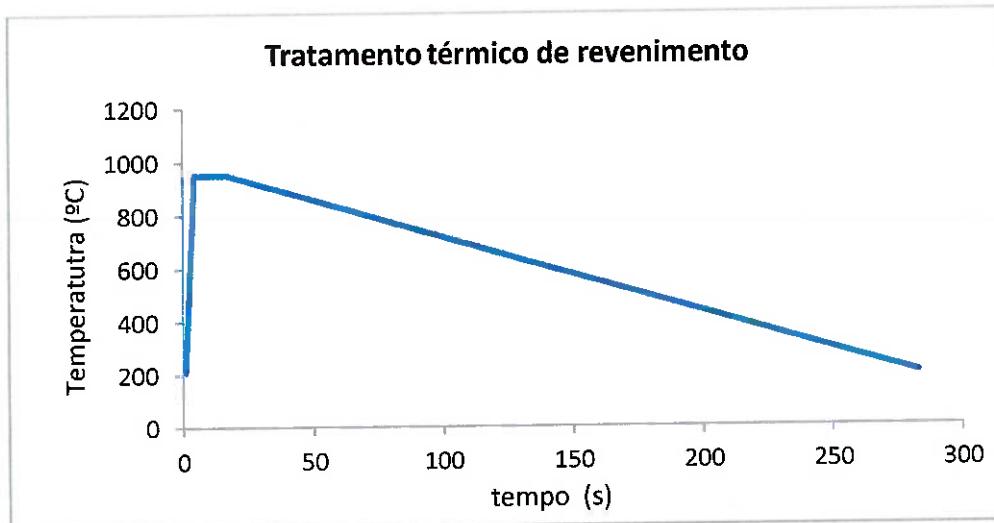


Figura 6. Ciclo de tratamento térmico de revenimento para tubo API

Durante o tratamento térmico ocorrem os fenômenos de recristalização, recuperação e crescimento de grão. O tamanho médio de grão na região tratada deve ser cerca de 30% maior que o tamanho de grão original do tubo.

Após o tratamento térmico as fases de martensita formadas em função do processo de soldagem são transformadas em ferrita com pequenos microconstituintes de perlita nos contornos de ferrita. Outro fenômeno esperado após o tratamento de revenimento é a diminuição da densidade de discordâncias em relação a microestrutura original.

Estas alterações microestruturais causadas pelo tratamento de revenimento causam uma redução da dureza em relação ao metal de base não tratado. Esta redução chega a 25% e é causada principalmente pelo aumento do tamanho de grão gerado pelo tratamento térmico (redução da área de contornos de grão) e diminuição das discordâncias.

2.5 FALHAS ASSOCIADAS AO HIDROGÊNIO EM TUBOS API

Os principais mecanismos de corrosão que se observam em tubos API utilizados no transporte de óleo e gás na indústria petroquímicas estão associados a adsorção e difusão do hidrogênio nas paredes dos tubos. Estima-se que as fraturas associadas com o hidrogênio, em particular, constituem mais de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de óleo e gás (Bezerra, et. al., 1995)

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 (H_2S) (Carter e Cornish, 2001) As interações do metal com o hidrogênio podem resultar na formação de soluções sólidas, hidrogênio

molecular, produtos gasosos e hidretos (ASM Metal Handbook, 1993). Dependendo dessa interação, algum tipo de dano se manifesta.

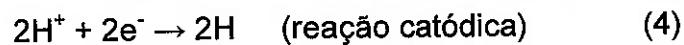
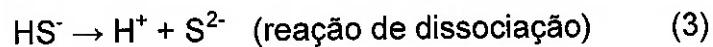
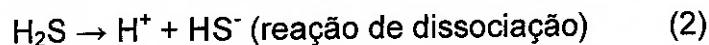
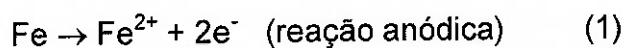
Existem 6 tipos de danos pelo hidrogênio (alguns podem ocorrer somente em alguns tipos específicos de ligas sob condições específicas de operação):

- 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

2.5.1. 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 às 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:



Os íons % 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 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 de enxofre é o mais comum. Na indústria petroquímica o veneno catódico mais comum é o H_2S oriundo do próprio processo de extração dos hidrocarbonetos.

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)

2.5.2 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 (Kim). 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 (Sofronis, et. al., 2001).

2.5.3 HYDROGEN ENHANCED LOCALIZED PLASTICITY (HELP)

Neste mecanismo o hidrogênio em solução sólida aumenta a mobilidade das discordâncias e cria regiões localizadas de alta deformação (Figura 7) Este 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 dúcteis onde há o empilhamento das discordâncias (Figura 8). 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. Esse mecanismo foi validado por diversas observações experimentais: observações macroscópicas e observações microscópicas. (Stroe e Mioara, 2006; Aly, 2006)

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, (Sofronis, et. al., 2005; Wang, 2009) que afirmam que a fratura também pode se dar por coalescência de microporos.

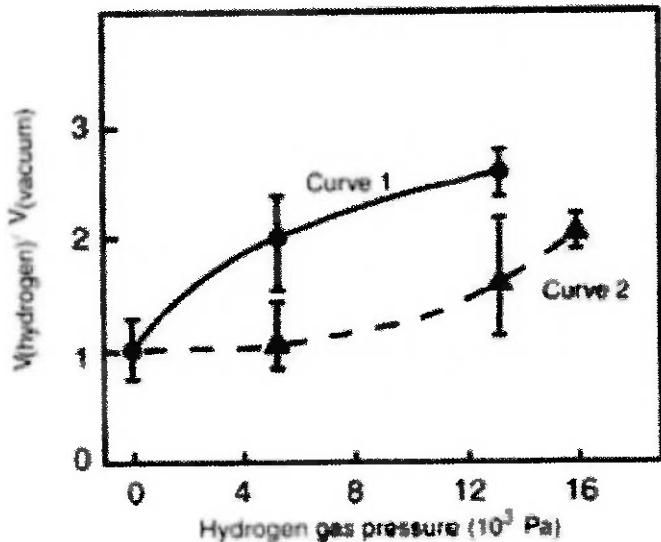


Figura 7. Efeito do hidrogênio na velocidade das discordâncias: a velocidade das discordâncias aumenta quando a pressão de hidrogênio aumenta. (Stroe e Mioara, 2006)

Ainda na figura 7 é possível observar a 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. (Stroe e Mioara, 2006)

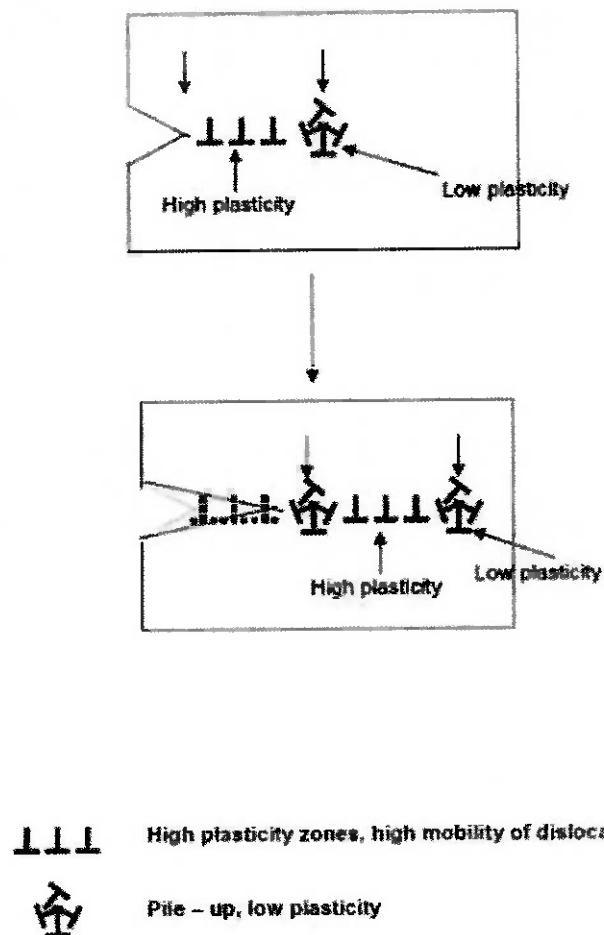


Figura 8. Avanço da ponta da trinca de acordo com o modelo HELP. (Stroe e Mioara, 2006)

2.5.4 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 (Sonofris, et. al., 2005) (Figura 7). 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. (Stroe e Mioara, 2006)

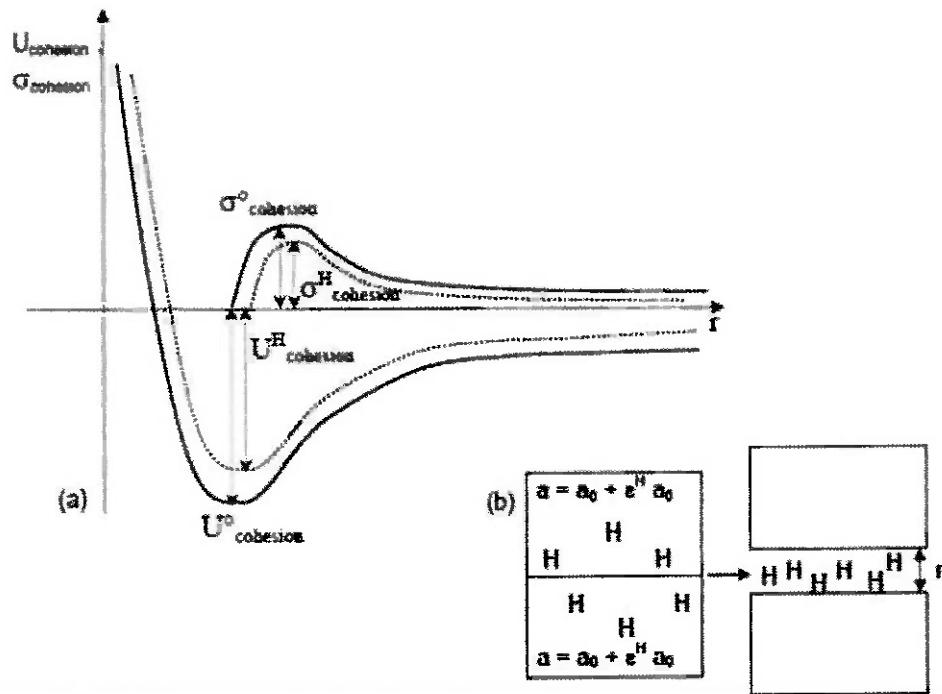


Figura 9. Efeito do hidrogênio sobre a energia coesiva (U) e sobre a tensão coesiva (σ) do material. (Sonofris, et. al., 2005)

Na figura 9, U^0 é a energia coesiva, ou seja, a 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 e U^H é o parâmetro do reticulado e U^H é a energia coesiva na presença de hidrogênio em solução sólida

2.5.5 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. A força motriz da propagação da trinca é o aumento de pressão de hidrogênio no interior da trinca (Figura 10a). Esse tipo de trinca é tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da placa e está associada a inclusões e bandas de segregação do metal (Figura 10b). 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.

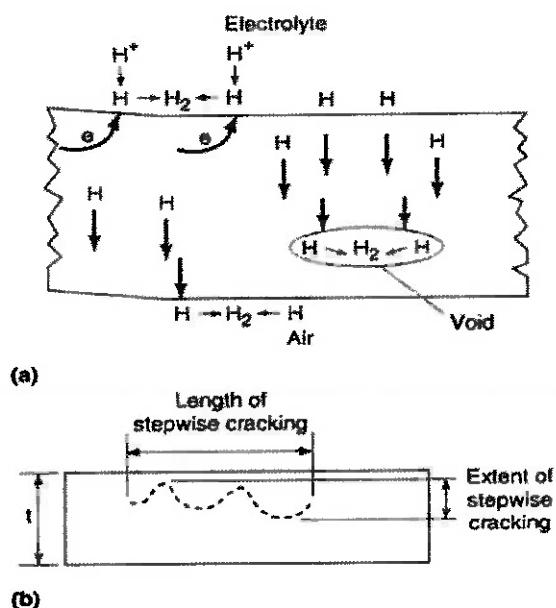


Figura 10. Formação de bolhas e fratura induzida por hidrogênio (a) Esquema de formação de bolhas (b) Esquema de formação da fratura induzida pelo hidrogênio. (ASM Metal Handbook, 1993)

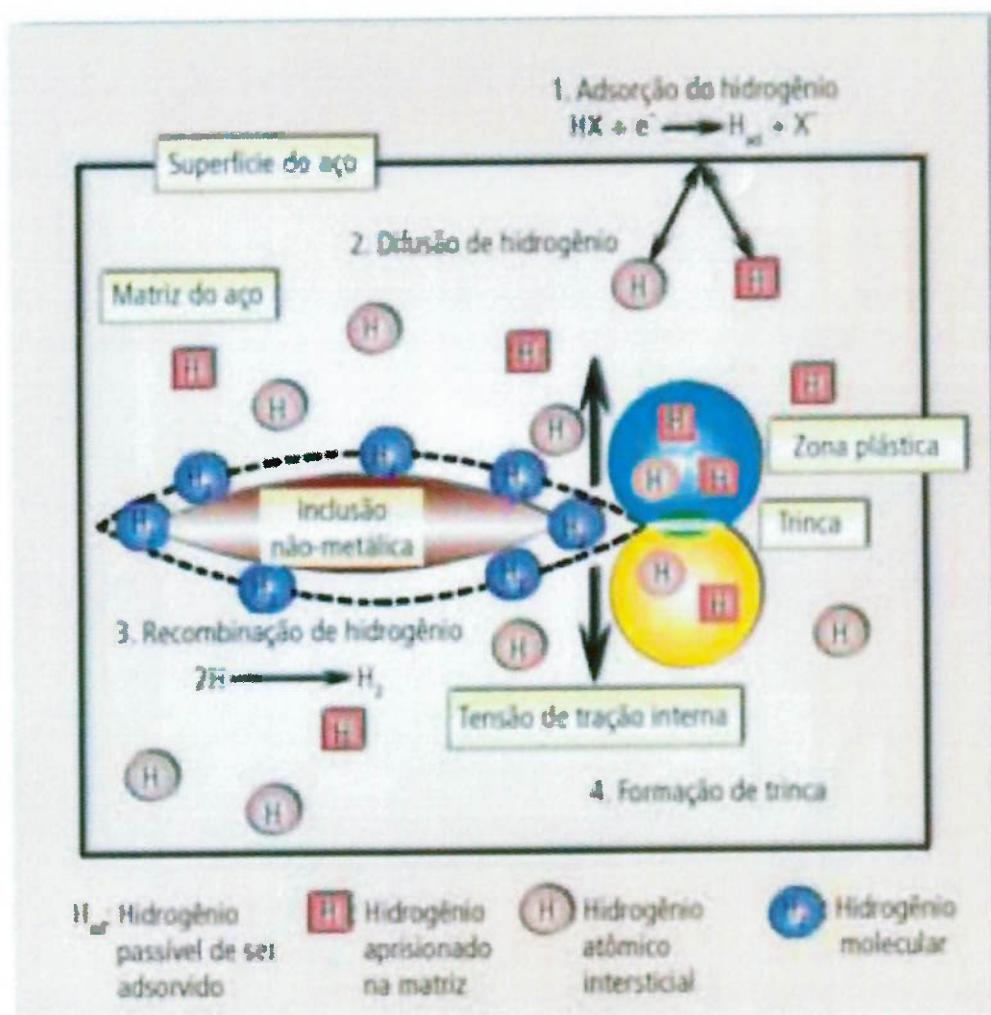


Figura 11. Esquema de formação de trincas na presença de inclusões alongadas. (Hulka, 2001)

O mecanismo de HIC está ilustrado na figura 11. As bolhas internas se formam em descontinuidades 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. 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. (ASM Metal Handbook, 1993)

2.5.6 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 suscetíveis ao HIC (como os aços usados em refinarias e equipamentos de petroquímicas) ou em pontos de alta dureza associados à solda ou tratamentos térmicos. (ASM Metal Handbook, 1993). Essa trinca é geralmente transgranular, contém produtos de corrosão sulfetados e também ocorre em temperatura ambiente e em ambientes corrosivos.

2.5.7 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, conforme ilustrado na figura 12, 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. (ASM Metal Handbook, 1993)

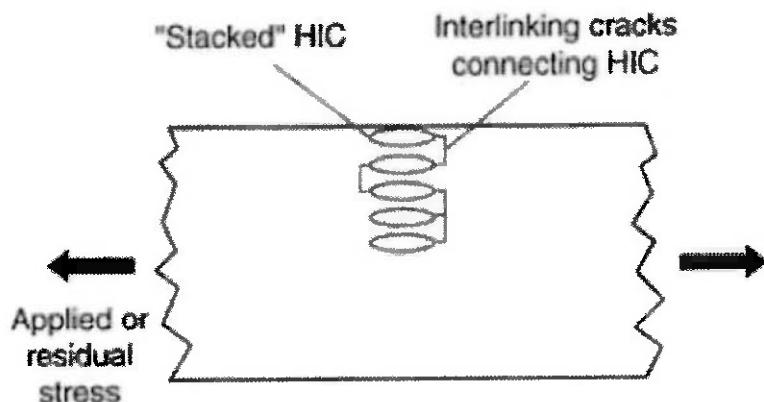


Figura 12. Esquema das trincas SOHIC. (ASM Metal Handbook, 1993)

2.5.8 FRATURA POR FORMAÇÃO DE HIDRETO (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 significante 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. (ASM Metal Handbook, 1993)

2.5.9 ATAQUE PELO HIDROGÊNIO (HYDROGEN ATACK)

Quando o aço é exposto à 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 descarbonetação 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. (Kim)

2.5.10 FONTES DE CONTAMINAÇÃO POR 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.(Woodtli, Kieselbach, 1999) Outra fonte durante o processo de manufatura é a galvanização. O hidrogênio é produzido na reação catódica do processo eletroquímico. (Woodtli, Kieselbach, 1999) 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.

2.6 PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM AÇOS

Dynes (1920), estudou a difusão de hidrogênio através de uma membrana de polímero (borracha) e definiu o fluxo de hidrogênio que cruza a membrana como **permeabilidade**: “*The quantity (de hidrogênio) per second emitted in the steady state we shall call the permeability*” (DYNES, 1920).

De maneira análoga o termo tem sido utilizado para descrever a difusão de hidrogênio em metais. Assim, permeabilidade de hidrogênio é definida como a quantidade de átomos transportada por difusão em estado estacionário através de um material que está submetido a uma diferença de pressão (SAN MARCHI; SOMERDAY; ROBINSON, 2007). Essa quantidade é denominada fluxo de permeabilidade e, é descrita pela equação 3, abaixo:

$$J_p = C + \frac{\Phi(p_2 - p_1)}{l} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: p_1 e p_2 são as pressões do gás nas superfícies de entrada e saída e Φ é a constante de permeabilidade definida pela equação 4:

$$\Phi = D \cdot K \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

Φ : constante de permeabilidade [$\text{cm}^3,_{\text{CNTP,A}} \cdot \text{cm}^{-1},_{\text{METAL}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

D : coeficiente de difusão [$\text{cm}^2,_{\text{METAL}} \cdot \text{s}^{-1}$]

K : solubilidade do gás no metal [$\text{cm}^3,_{\text{CNTP,A}} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3},_{\text{METAL}}$]

A norma ASTM G148-97 estabelece que fluxo de hidrogênio (J) é denominado fluxo de permeação de hidrogênio (*hydrogen permeation flux*) em unidades de ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Devanathan e Stachurski (1962) desenvolveram um método eletroquímico para determinar o fluxo de hidrogênio através de membranas metálicas, com a utilização de uma célula dupla, o esquema do arranjo experimental é apresentado na Figura 13.

As duas células são separadas pela membrana metálica (eletrodo de trabalho). Em uma das células ou célula de carga (*charging cell*), hidrogênio atômico é gerado na superfície da amostra através da redução de H^+ proveniente do eletrólito. A outra célula é a chamada célula de oxidação, onde o hidrogênio atômico, ao difundir para fora da amostra, é oxidado novamente a H^+ (ASTM G148-97). Uma solução de 0,1M NaOH geralmente é utilizada em cada célula, a membrana deve estar coberta por uma camada de paládio ou níquel no lado de detecção para evitar a ocorrência de outras reações, assim o gradiente de concentração de hidrogênio é mantido constante, no lado de detecção e de oxidação. O hidrogênio emergente é removido da superfície rapidamente pela reação de oxidação, assim a corrente gerada é registrada em função do tempo

(f). Pela lei de Faraday esta corrente é transformada no fluxo de hidrogênio, equação 5:

$$J(t) = \frac{i(t)}{F \cdot A} \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

F: constante de Faraday (96485 Coulombs.mol⁻¹)

A:a área exposta.

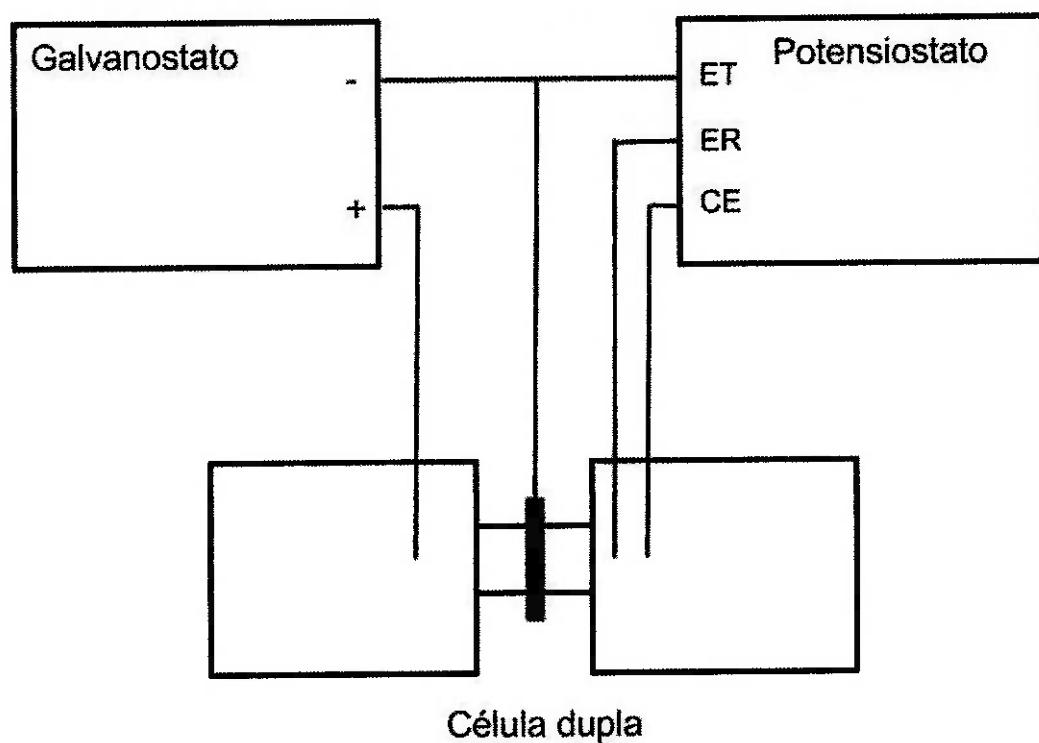


Figura 13. Arranjo experimental da célula de Devanathan-Stachurski. ET: Eletrodo de trabalho, ER: Eletrodo de referência; CE: Contra-eletrodo.
Modificado. (ASTM G148-97)

A técnica eletroquímica desenvolvida por Devanathan e Stachurski (1962) é muito utilizada pela praticidade experimental. Esta técnica requer as seguintes condições: a concentração de hidrogênio no lado de entrada da célula é constante com o tempo, e do lado de saída é zero; a concentração inicial no

metal é zero; as concentrações nas superfícies são mantidas com a aplicação de um potencial catódico e um potencial anódico em cada lado da célula.

A concentração de hidrogênio (C) acumulada no metal por unidade de tempo (t) é obtida a partir da segunda lei de Fick numa direção (x) de difusão, equação 6:

$$J(t) = \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D \partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação 6}$$

Admitindo que a placa de metal utilizada na célula de Devanathan-Stachursky é um sólido semi-infinito e que para um tempo infinito a concentração em função da distância é linear, pois foi atingido o regime estacionário, podendo-se escrever o fluxo como:

$$J = \frac{-D \partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 7}$$

Baynes (1920) chamou-o de *time lag* (t_{lag}), o tempo necessário para que o sistema ilustrado na figura 13 entrasse em regime estacionário. Baynes também conclui que no estado estacionário o valor de t_{lag} é numericamente igual ao termo $L^2/D6$. Assim foi possível definir a relação representada pela equação 8:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D_{eff}} \quad \text{Equação 8}$$

D_{eff} : coeficiente de difusão aparente.

Devanathan-Stachurski (1962) demonstrou através da expansão da série transiente de permeação que quando é atingido 0,6299 do fluxo estacionário (J_∞), o tempo correspondente é o tempo necessário para o início do regime estacionário e, portanto, equivalente ao t_{lag} (Figura 14).

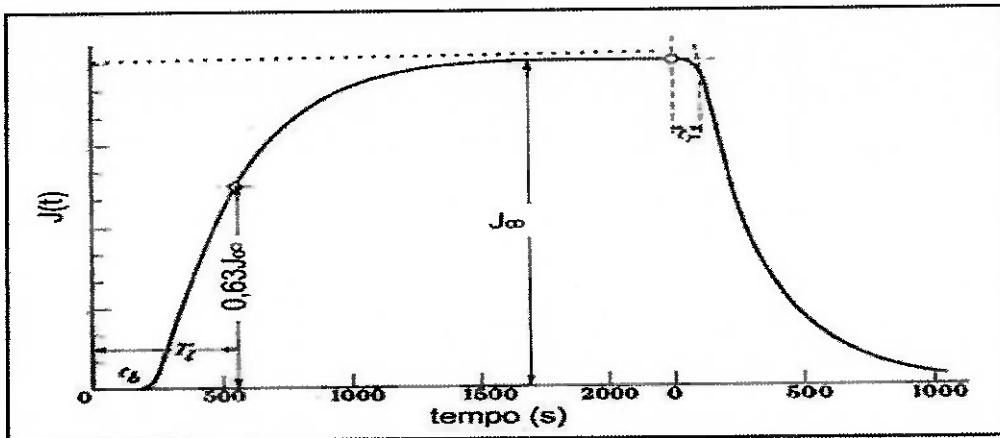


Figura 14. Curva típica do fluxo de permeação e obtenção do *t_{lag}*, (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962).

A quantidade e localização dos sítios de ancoramento afetam os parâmetros de difusão de hidrogênio, como o coeficiente de difusão, a quantidade de hidrogênio absorvido e a distribuição do hidrogênio na microestrutura, afetando a susceptibilidade do material aos danos provocados pelo hidrogênio. (Oriani, 1967)

A presença de sítios de ancoramento dificulta a interpretação dos resultados obtidos experimentalmente de difusividade em aços.

A concentração máxima de hidrogênio atômico (C_0) presente no aço representa a maior quantidade possível de hidrogênio em solução sólida no interior do aço por unidade de volume. Teores superiores ao C_0 não são obtidos pois após este valor, a quantidade de hidrogênio que está sendo absorvida pelo metal é equivalente a que está saindo. Essa propriedade pode ser calculada conforme a equação 9. (Wang, et al., 2002)

$$C_0 = \frac{J_{\infty} d}{D_{eff}} \quad \text{Equação 9}$$

Já o número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume (N_t) pode ser calculado a partir do D_{eff} e da C_0 , como descrito na Equação 10. (Wang, et al., 2002)

$$N_t = \frac{C_0}{3} \left(\frac{D_l}{D_{eff}} - 1 \right) \quad \text{Equação 10}$$

Onde,
Dl: coeficiente de difusão do hidrogênio em α-ferro

3 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo avaliar os efeitos causados pelo processo de soldagem por indução a alta frequência (*High Frequency Induction Welding – HFIW*) seguida de tratamento térmico pós-soldagem de revestimento na permeabilidade ao hidrogênio e na difusividade do hidrogênio em um tubo de aço API X65 Sour de baixo teor de Mn.

Neste trabalho serão verificadas as alterações microestruturais e de propriedades mecânicas proporcionadas pelo processo de soldagem e tratamento térmico na zona afetada pelo calor da junta longitudinal na comparação com o metal de base.

Através da correlação entre a análise da difusividade do hidrogênio, dureza e alterações da morfologia do material causadas pelo processo de soldagem seguido de tratamento térmico, objetiva-se chegar a considerações que contribuam com a otimização do processo de fabricação dos tubos de modo a se obter melhores propriedades relacionadas à suscetibilidade à falhas induzidas por fragilização por hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se um tubo classificação API X65 Sour com espessura de parede de 5/8" e diâmetro externo nominal de 32", com cordão de solda longitudinal soldado por processo de soldagem por indução a alta frequência (HFIW) e tratado termicamente na região do cordão. A composição química do aço está apresentada na tabela a seguir.

Tabela 3– Composição química do aço API X65 Sour utilizado no tubo soldado

Elemento	C	Mn	Cr	Si	Ni	Al	Cu
Teor %	0,038	0,390	0,421	0,139	0,137	0,037	0,280
Elemento	P	S	Ti	Nb	V	Mo	Sn
Teor %	0,009	0,001	0,011	0,085	0,003	0,010	0,006

Inicialmente foram preparadas amostras para análise metalográfica com intuito de verificação da microestrutura na região da afetada pelo calor e na região do metal de base.

Para melhor identificação das transformações microestruturais, os corpos de prova foram preparados utilizando-se a vista superior para análise. Como o processo de soldagem por indução a alta frequência apresenta a aplicação de esforço mecânico na região da junta, promovendo a expulsão de parte do metal fundido na região da central da junta para região externa do tubo, a vista superior permite melhor visualização das transformações microestruturais que a vista transversal.

Antes da execução do ataque metalográfico para visualização da microestrutura as amostras forma submetidas a ensaio de dureza para verificação desta propriedade. Finalizado o ensaio de dureza as amostras seguiram para o ataque metalográfico e posterior análise por microscopia para verificação da microestrutura.

Com base nos resultados das análises metalográficas e de dureza, foram preparadas amostras para ensaio de permeabilidade, utilizando a mesma vista superior utilizada nos ensaios metalográficos, de forma a se verificar como as diferentes microestruturas encontradas afetam a permeabilidade e a difusividade do hidrogênio no aço estudado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para caracterização microestrutural foram preparadas amostras do tubo X65 sour baixo Mn, embutidas em baquelite e com a face superior externa do tubo amostra conforme figura 15 .

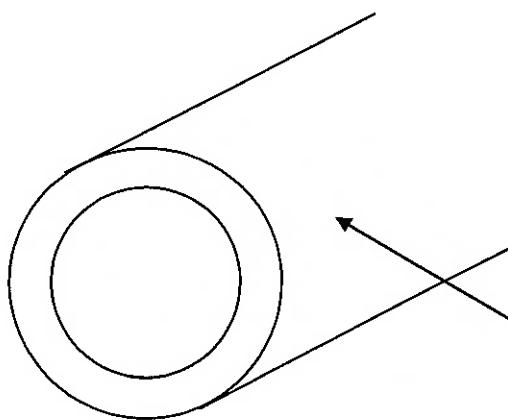


Figura 15. Esquema mostrando a vista superiro do tubo

A face exposta foi lixada até lixa de granulometria 1200 mesh e polidas com pasta de diamante até pano de polimento de $1\mu\text{m}$. Em seguida a amostra foi atacada por aproximadamente 30s utilizando nital 2%. Foram realizadas análises em microscópio óptico (MO) e em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.2 ENSAIO DE DUREZA

Os ensaios de dureza foram realizados sobre as mesmas amostras utilizadas para caracterização microestrutural. Após realizado o polimento até $1\mu\text{m}$, as amostras foram submetidas as endentações para verificação da dureza antes que fossem atacadas com Nital 2%.

Para realização dos ensaios de dureza foi utilizado equipamento da marca Zwick&Co. KG., modelo 3202, conforme figura 16. A carga utilizada para

execução das endentações foi de 1kg. As duas diagonais das endentações são medidas conforme escala presente no próprio equipamento e uma tabela fornecida pelo fabricante é utilizada para obtenção da dureza Vickers em cada ponto.

Para verificação do comportamento da dureza do material conforme afastamento da região central da junta foi levantada uma curva com os valores de dureza encontrados em cada um dos pontos. A distância estabelecida para execução de cada endentação foi de 0,5mm.

Finalizadas as endentações e medições as amostras seguiram para o ataque metalográfico e continuação da caracterização microestrutural.

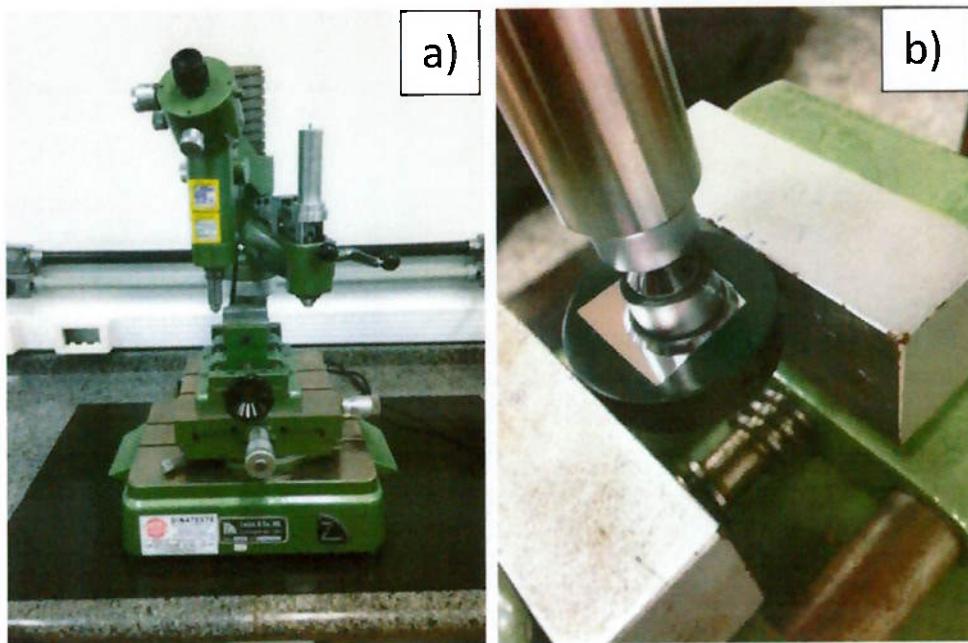


Figura 16. a) Durómetro marca Zwick&Co. KG, modelo 3202.b) Medição de dureza de amostra embutida

4.3 ENSAIO DE PERMEABILIDADE AO HIDROGÊNIO

Para execução do ensaio de permeabilidade ao hidrogênio foi utilizada metodologia desenvolvida no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da Escola Politécnica da USP. Nesta metodologia utiliza-se uma célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky (figura 17), que permite que uma amostra com espessura de aproximadamente 1mm tenha suas faces expostas a dois compartimentos não comunicantes. De um lado da célula é promovida a reação de redução do hidrogênio na presença de $H_2S_{(g)}$ que atua como veneno catódico. No outro compartimento da célula a reação de oxidação do hidrogênio é induzida a partir de aplicação de um potencial de eletrodo de 200mV.

Para evitar a oxidação do ferro no compartimento onde se induz a reação de oxidação, as amostras foram revestidas com níquel, através de um processo de niquelação descrito a seguir, antes da execução do ensaio de permeabilidade.

O compartimento de oxidação da célula eletroquímica foi preenchido com solução de NaOH 0,2mol/L desaerada por aproximadamente 1h através de injeção de $N_2_{(g)}$.

Já o compartimento onde se dá a reação de redução do hidrogênio foi preenchido com solução A da norma Nace TM0284-1, contendo 5% NaCl e 0,5% CH₃COOH em água destilada. A solução A também foi desaerada por 1h com injeção de $N_2_{(g)}$.

A figura 17 apresenta esquema de montagem da célula eletroquímica do tipo Devanathan-Stachursky com a disposição da amostra (eletrodo de trabalho), eletrodo de referência e contra eletrodo bem como a disposição das entradas e saídas de gases.

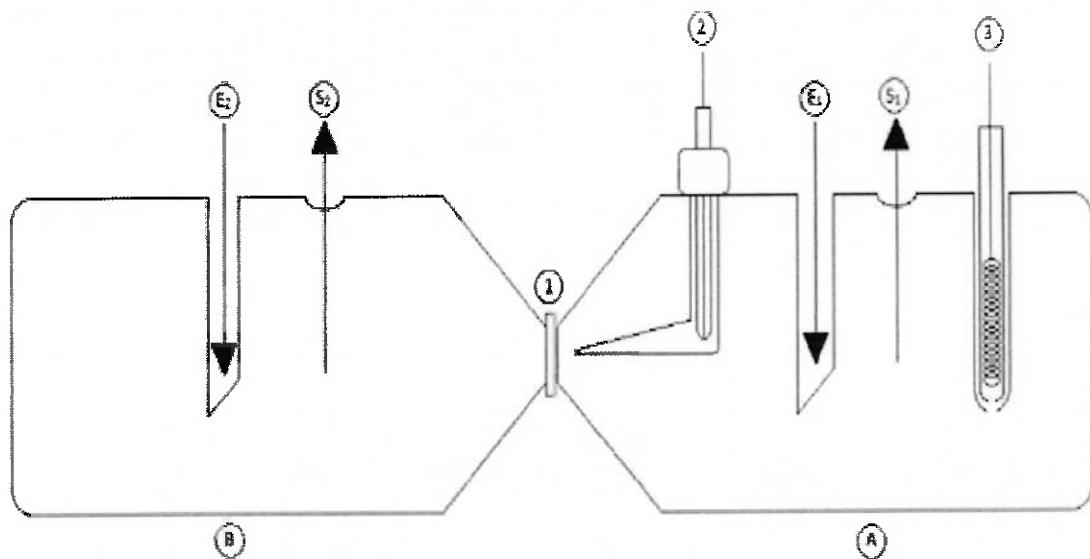


Figura 17. Esquema de montagem de célula eletroquímica para execução de ensaio de permeabilidade (Doyama,2013)

Na figura 17, A é a célula eletroquímica de oxidação de H; B é a célula eletroquímica de geração de H; 1 é a amostra que será analisada; 2 é o eletrodo de referência (Ag/AgCl); 3 é o contra-eletrodo de platina; E1 é a entrada da célula de oxidação de H; E2 é a entrada da célula de geração de H; S1 é a saída da célula de oxidação de hidrogênio e S2 é a saída da célula de geração de H.

Para execução do ensaio, inicialmente corta-se uma amostra com aproximadamente 1mm de espessura utilizando serra para corte de precisão da marca Buhler, modelo Isomet 1000 figura 18. A seguir a amostra foi lixada em uma das faces até lixa de granulometria #600 e até lixa de granulometria #1200 na outra face. A face lixada até lixa de granulometria #600 foi então coberta com filme plástico e a amostra seguiu para um banho de sulfeto de níquel para que a face lixada até granulometria #1200 fosse niquelada. O eletrólito utilizado na niquelação foi uma solução aquosa contendo 15%NiSO₄.7H₂O, 1,5%NH₄Cl e 1,5%H₃BO₃.

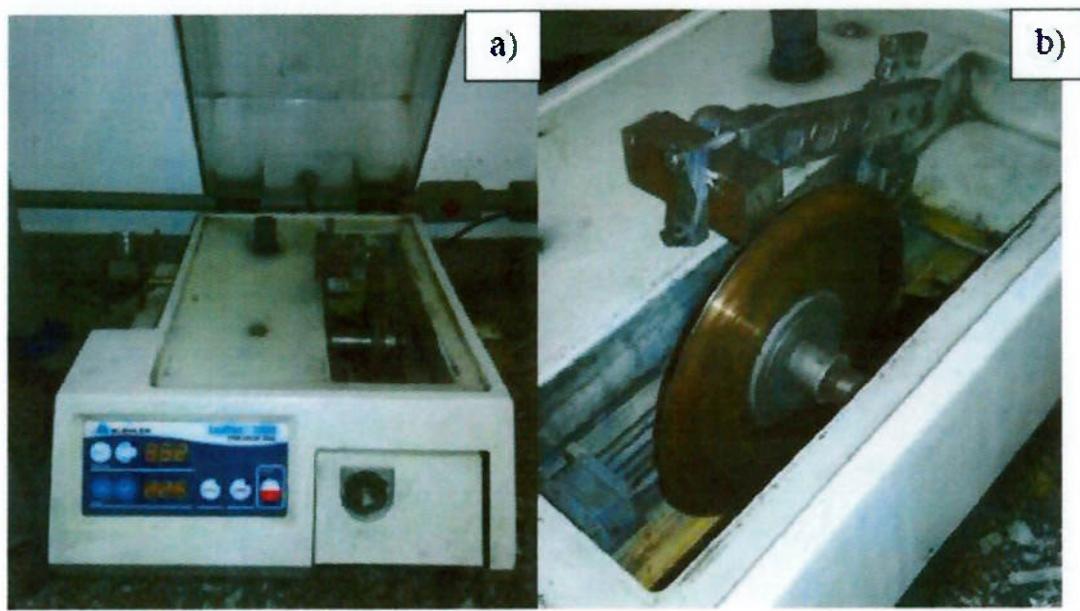


Figura 18. a) Serra de precisão marca Buhler, modelo Isomet 1000.b) Corte de amostra para ensaio de permeabilidade com aproximadamente 1mm de espessura.

O arranjo para niquelação demonstrado na figura 19a apresenta, além do eletrolito e da amostra já citados, um contra eletrodo de níquel e um eletrodo de referência de calomelano saturado. É aplicado um potencial de eletrodo com auxílio de um potenciómetro da marca EG&G Instruments, modelo 362 (figura 18b) de modo a se induzir uma densidade de corrente na amostra de $1,25\text{mA/cm}^2$ por 14min.. Os cátions de níquel em solução tendem a se reduzir formando uma camada de níquel sob a superfície lixada até granulometria #1200 com espessura variando entre 3 e 6 μm .

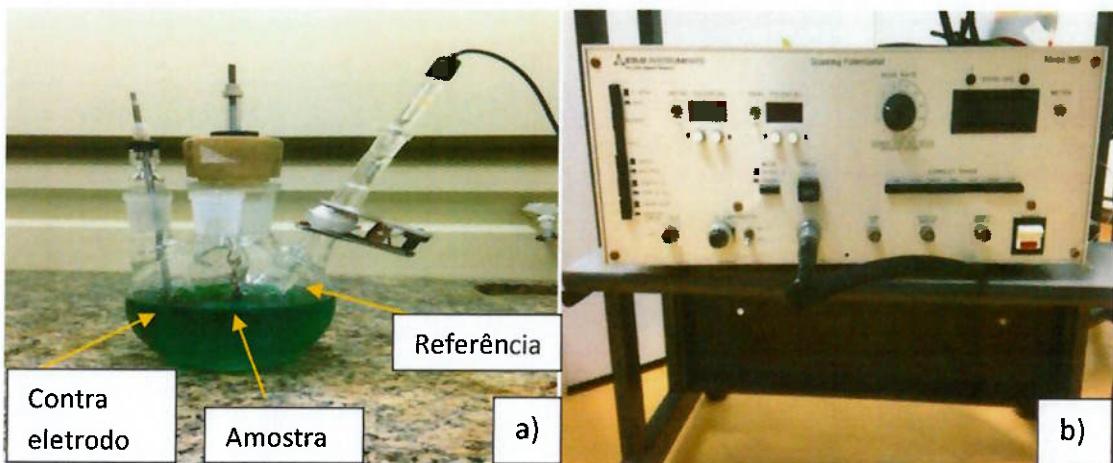


Figura 19. a) Arranjo experimental para niquelação. b) Potenciómetro marca EG&G Instruments, modelo 362.

Finalizada a niquelação a amostra é fixada entre os dois compartimentos da célula eletroquímica do tipo Devanathan –Stachursky, conforme figura 20 com a face niquelada voltada para o compartimento de oxidação. O eletrodo e contra eletrodo são posicionados em seus respectivos compartimentos e as mangueiras para injeção/retirada de gases e eletrólitos são posicionadas na célula. A conexão entre o potenciostato e o eletrodo de trabalho (amostra) e o contra eletrodo é estabelecida por fios condutores. A solução desaerada de NaOH 0,2 mol/L, é então injetada no compartimento de oxidação de modo a cobrir toda a superfície da amostra. Segue-se uma injeção de N_{2(g)} por 15 min para eliminar a contaminação com O_{2(g)} durante a injeção do eletrólito.

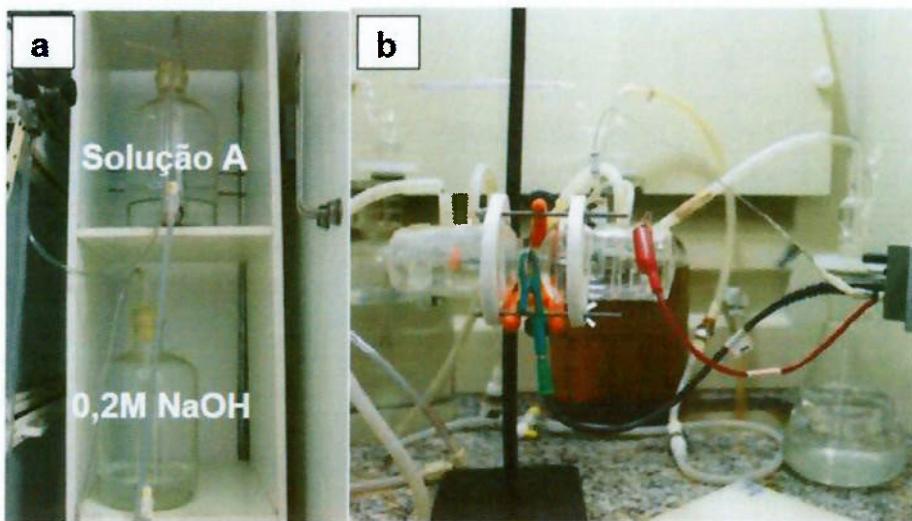


Figura 20. Célula eletroquímica para ensaio de permeabilidade (Devanathan-Stachursky) com conexões e amostra montadas para execução do ensaio

Em seguida aplica-se o potencial de eletrodo (ainda com a célula de redução vazia) para que ocorra a oxidação do hidrogênio inicialmente dissolvido na microestrutura do material. Essa reação de oxidação é conduzida até que o potenciostato registre corrente de aproximadamente $1 \mu\text{A}$. Para aplicação do potencial de eletrodo foi utilizada um potenciostato da marca Princeton Applied Research, modelo PAR 273 (figura 21) controlado pelo software PowerCORR -2.47.



Figura 21. Potenciostato 273A da EG&G Princeton Applied Research

Finalizada esta etapa realiza-se a injeção da solução A na célula de redução. Segue-se o borbulhamento de $N_{2(g)}$ por 15 min para eliminação de possível contaminação com oxigênio. A seguir, inicia-se a injeção de $H_2S_{(g)}$ com pressão suficiente para se garantir a saturação do eletrólito e simultaneamente aplique-se novamente um potencial de eletro de 200mV. O potencial é mantido até que a corrente se estabilize em um patamar. Após a estabilização o ensaio é interrompida e a curva de corrente x tempo segue para análise.

A área da amostra exposta ao ensaio de permeabilidade é de 1 cm² e é delimitada pela abertura circunferência da célula eletroquímica. Desta forma foram retiradas amostras da zona afetada pelo calor cuja face corresponde a vista superior e do metal de base com a mesma vista. A região de maior dureza encontrada no ensaio de dureza foi considerada como centro da junta e foi posicionada de modo a ocupar o centro da abertura circunferencial da célula eletroquímica.

5 RESULTADOS

5.1 ENSAIO DE DUREZA

Foram realizados ensaios de dureza tanto na região da zona afetada pelo calor como na região do metal de base.

Os ensaios permitiram o levantamento de curvas indicando a variação da dureza conforme a microestrutura observada.

A figura 22 apresenta o perfil de dureza traçado na zona afetada pelo calor passando pelo centro da junta. É possível observar que nas proximidades do centro da junta (ponto 0) os valores de dureza atingidos são maiores. A medida

que as endentações se afastam do centro e se aproximam do metal de base, a dureza tende a cair e se estabilizar em valores próximos a 250 HV.

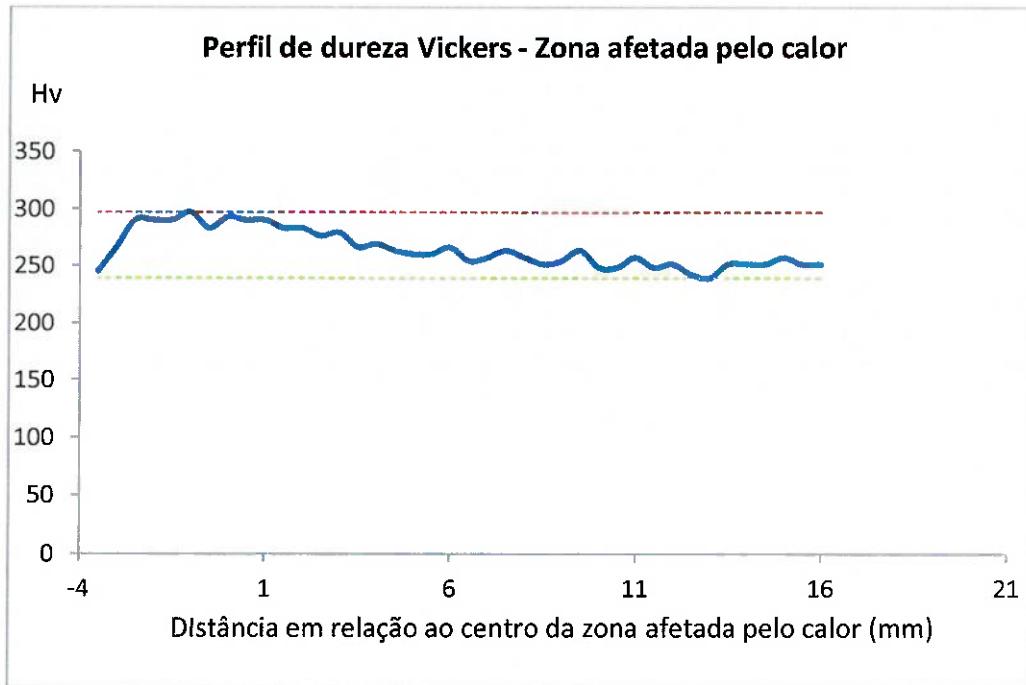


Figura 22. Perfil de dureza Vickers indicando variação da dureza em relação ao centro da junta.

Foram executadas medidas de dureza em 3 regiões distintas de uma amostra do metal de base no centro do tubo, obtendo-se os perfis de dureza apresentados na figura 22. Observa-se que os valores de dureza obtidos apresentam baixa dispersão e seu valor médio foi de 340 HV.

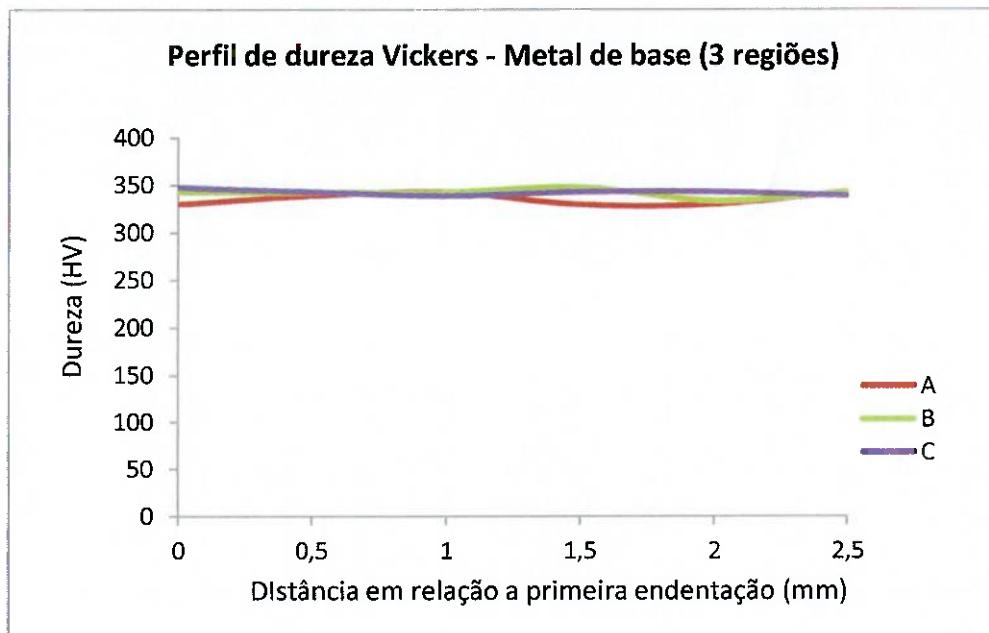


Figura 23. Perfil de dureza do metal de base e 3 regiões distintas (A,B e C)

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.2.1 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Foram realizadas análises por microscopia óptica de amostras do metal de base, zona afetada pelo calor próxima ao centro da junta e zona afetada pelo calor distando aproximadamente 15mm do centro da junta. Estão indicadas na figura 24 imagens de região mais afastada do centro da junta (cerca de 15mm de distância). Observa-se uma clara orientação dos grão. Esta orientação se dá pelos esforços de laminação da chapa posteriormente conformada em tubo.

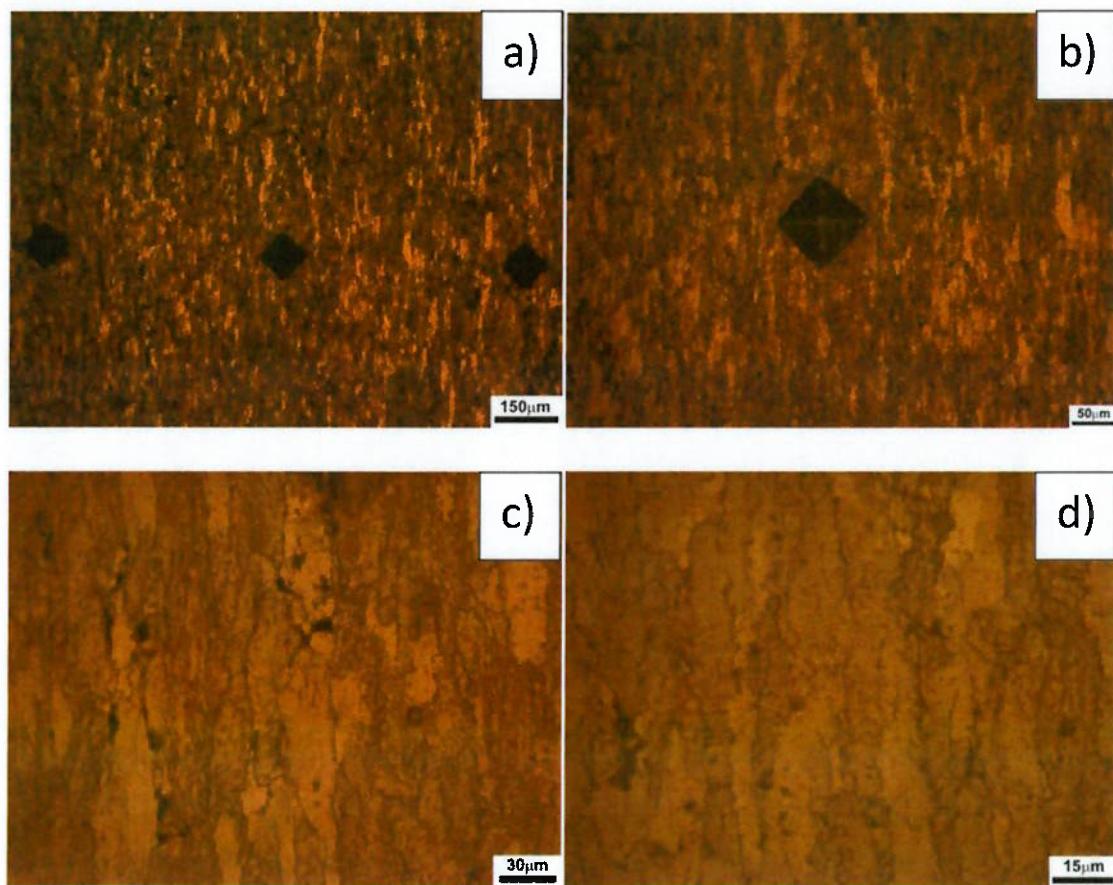


Figura 24. Imagens de microscopia da zona afetada pelo calor afastada do centro da junta (15 mm de distância do centro da junta, aproximadamente). Amostra polida até 1 μm e atacada com nital 2%. A imagem a) apresenta aumento de 100x, b) de 200x, c) de 500x e d) de 1000x.

Na figura 25 podem-se observar imagens de microscopia óptica obtidas da zona afetada pelo calor em região central da junta. Estas imagens bem como as imagens da figura 24 foram obtidas em regiões distintas da mesma amostra. Pode-se observar que nesta região os grãos apresentam orientação definida oriunda do processo de laminação. De acordo com as informações apresentadas no item 2.1.5 e da análise das imagens das figuras 24 e 25 tem-se que a microestrutura apresenta matriz de ferrita com perlita nos contornos de grão.

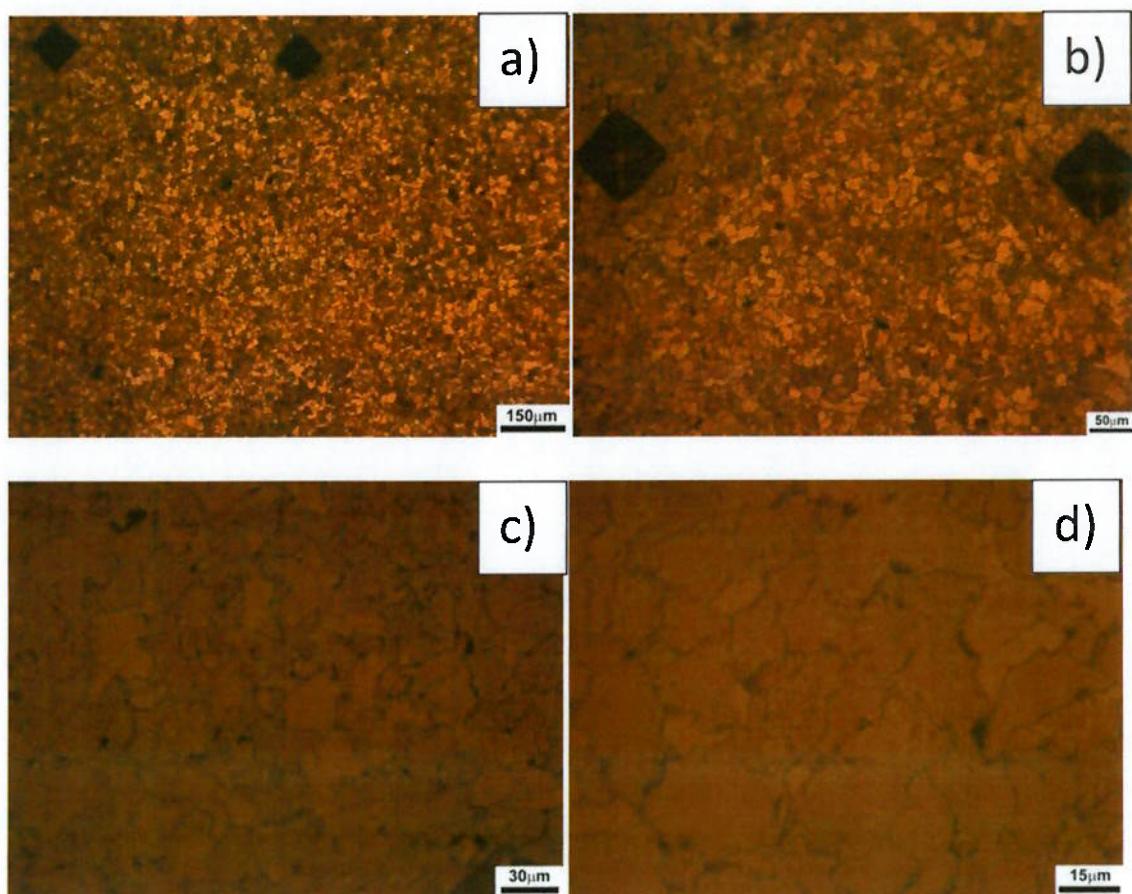


Figura 25. Imagens de microscopia óptica na zona afetada pelo calor próxima ao centro da junta. Amostra polida até 1 μm e atacada com nital 2%. A imagem a) apresenta aumento de 100x, b) de 200x, c) de 500x e d) de 1000x.

A figura 26 traz as imagens em microscopia óptica da região do metal de base. Não se observa diferenças com relação aos microconstituintes presentes no zona afetada pelo calor. Entretanto chama a atenção a diferença com relação ao tamanho de grão.

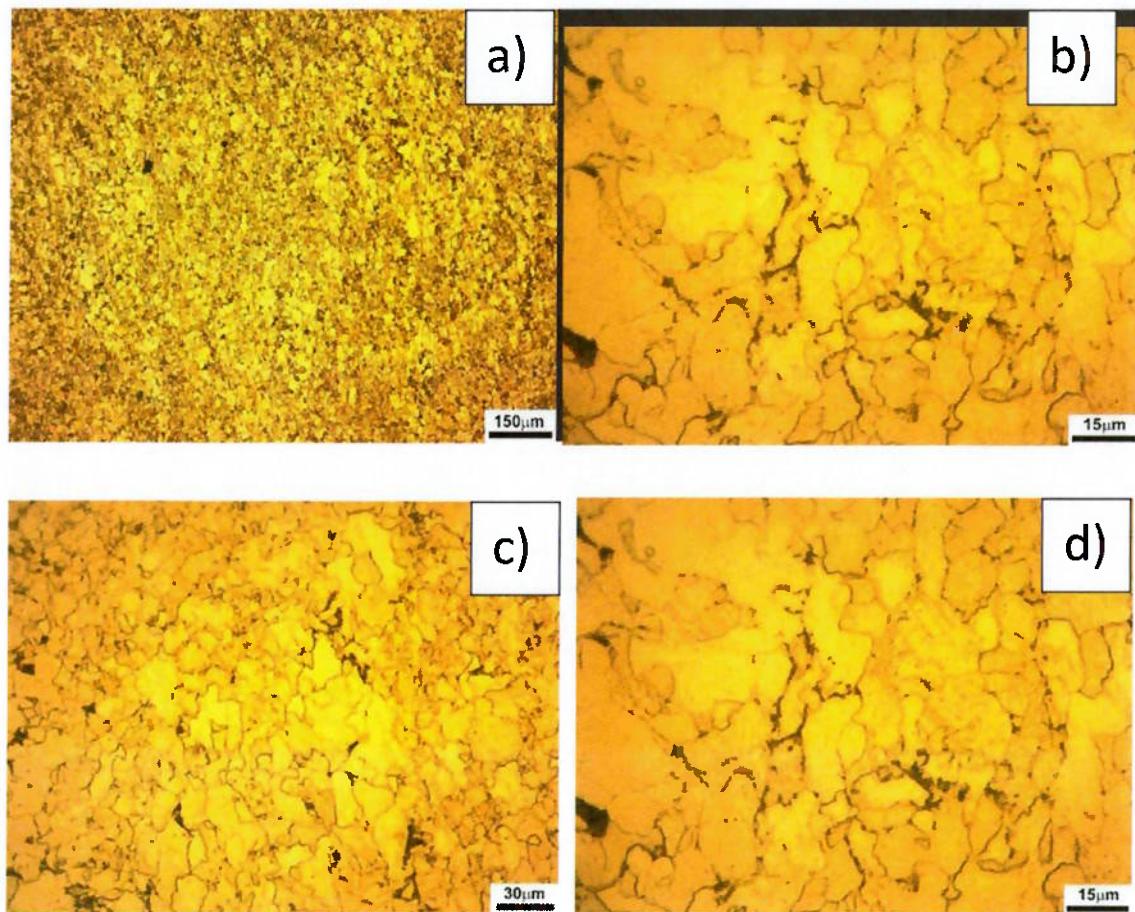


Figura 26. Imagens de microscopia de região do metal de base polida até 1 μm e atacada com nital 2%. A imagem a) apresenta aumento de 100x, b) de 200x, c) de 500x e d) de 1000x.

Para verificação das diferenças do tamanho de grão foi realizada análise com base na metodologia apresentada na norma ASTM E112-13, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Tamanho médio de grão.

	Tamanho médio de grão (μm)	Desvio padrão (μm)
Zona afetada pelo calor	10,7	1,34
Metal de base	8,23	0,32

5.2.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram obtidas imagens de MEV das mesmas amostras utilizadas para obter as imagens em MO. Portanto foi possível observar a variação da microestrutura a medida que nos afastamos da região central da junta.



Figura 27. Imagem da microestrutura na zona afetada pelo calor em região no centro da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 1000x.

A microestrutura apresenta matriz ferrítica bastante homogênea.



Figura 28. Imagem da microestrutura na zona afetada pelo calor próxima ao centro da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 2000x.

A seta indica a presença de microestrutura que se assemelha a perlita degenerada. Também típica de aços API 5L.

A figura 29 foi obtida de região localizada a 6mm do centro da junta. Observa-se nesta imagem a redução do tamanho de grão em relação ao tamanho de grão da região central da junta observado na figura 27.

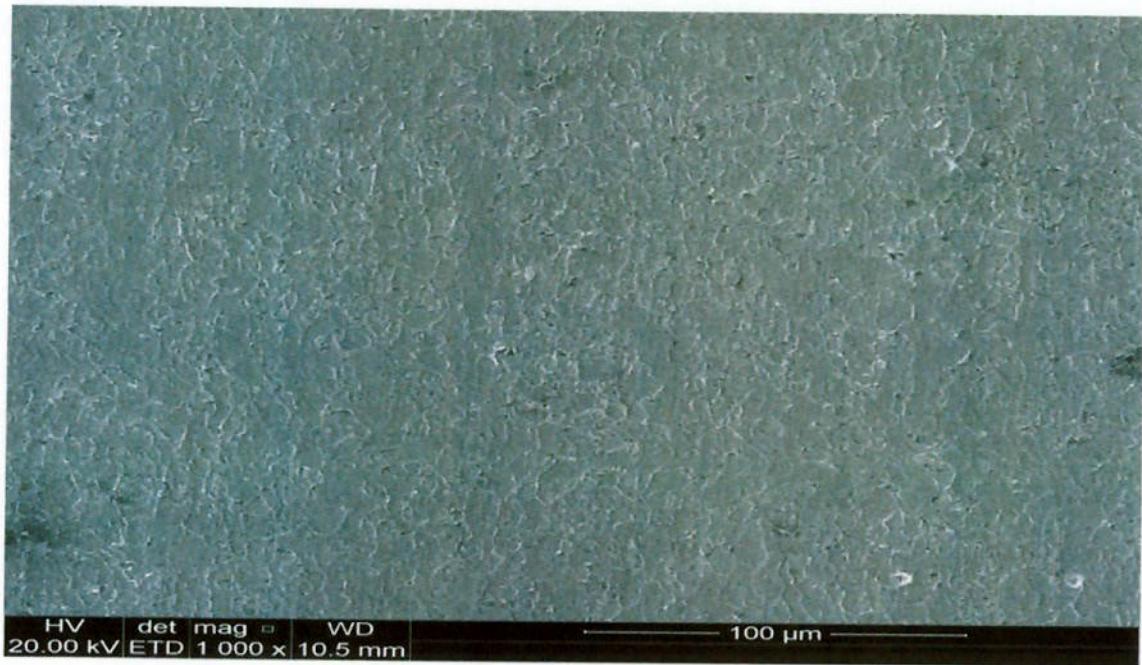


Figura 29. Imagem da microestrutura na zona afetada pelo calor em região distando aproximadamente 6 mm do centro da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 1.000x.

A figura 30 com maior aumento também registra a redução do tamanho de grão conforme afastamento da região central da junta.

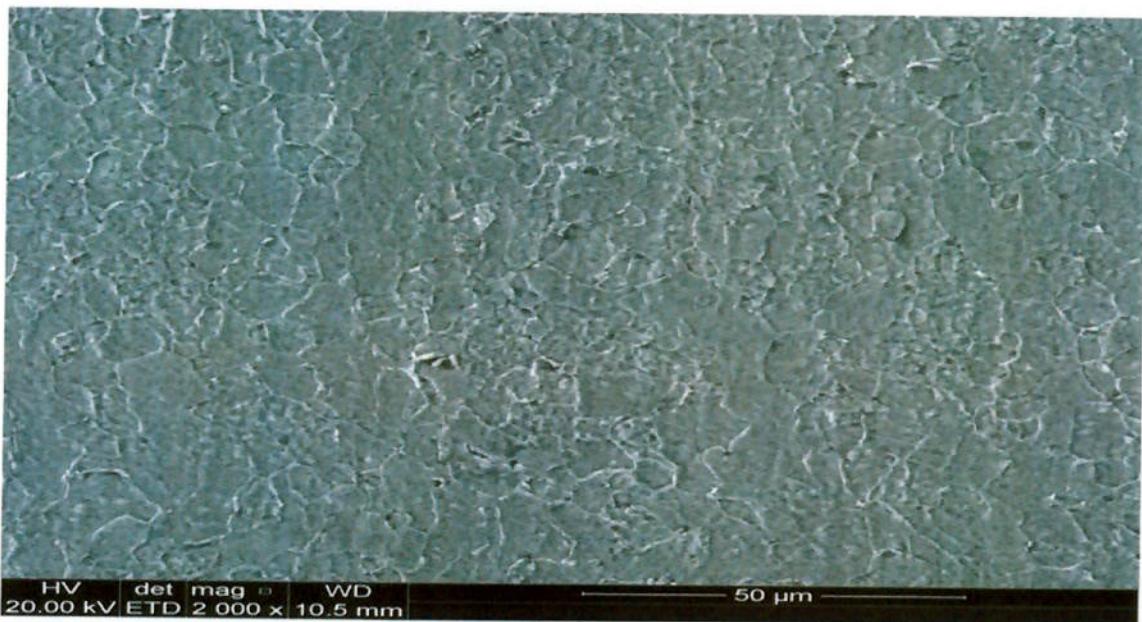


Figura 30. Imagem da microestrutura na zona afetada pelo calor em região distando aproximadamente 6 mm do centro da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 2000x.

As imagens a seguir foram retiradas de região distando aproximadamente 15 mm da região central da junta. Assim como nas imagens de MO observa-se que nesta região os grãos apresentam orientação preferencial, relacionada provavelmente aos esforços de laminação.



Figura 31. Imagem da microestrutura em região distando aproximadamente 15 mm do centro da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 1000x.

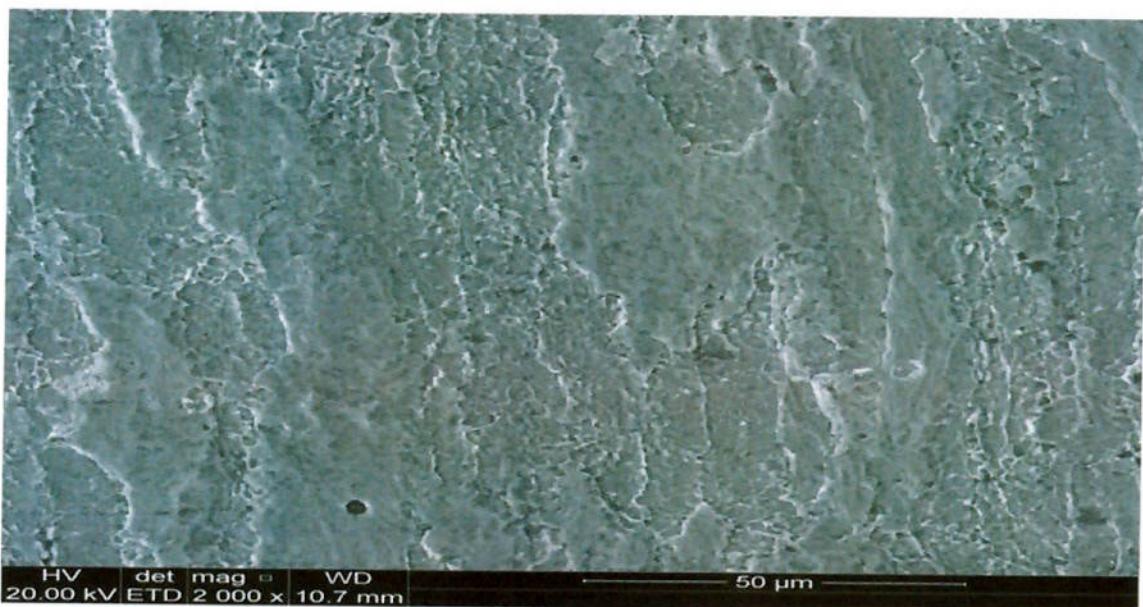


Figura 32. Imagem da microestrutura em região distando aproximadamente 15 mm do centro da junta. Ataque Nital 2%. Aumento de 2000x.

As imagens a seguir foram obtidas de amostra do metal de base porém de região mais próxima ao centro da espessura do tubo.

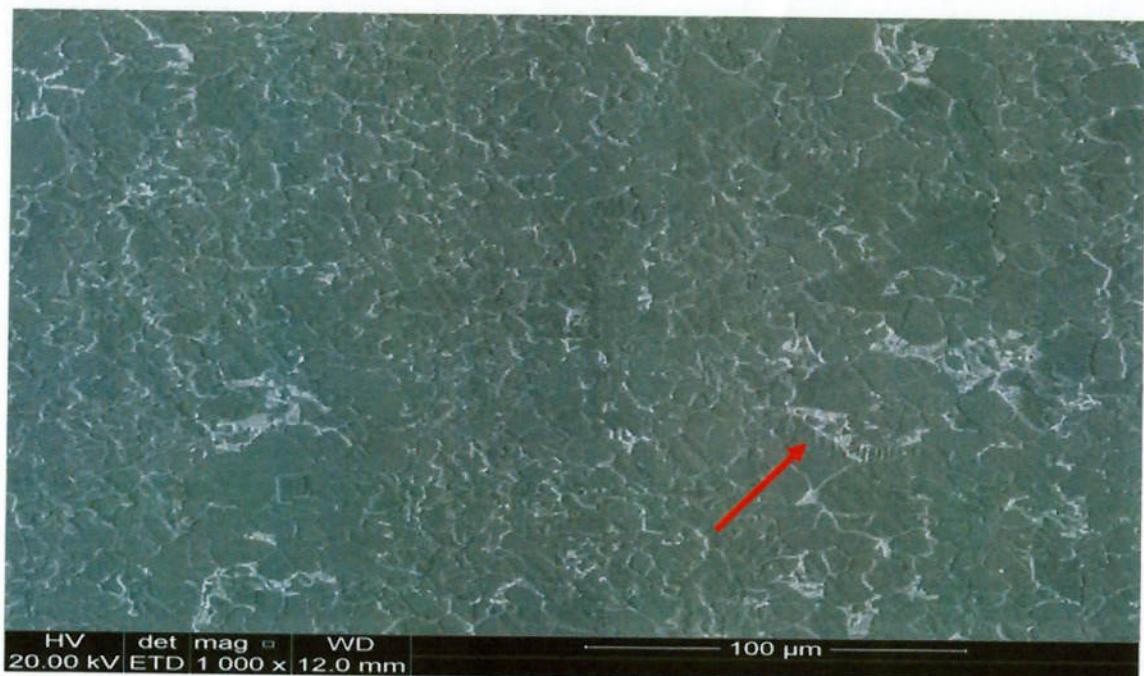


Figura 33. Imagem da microestrutura do metal de base. Ataque Nital 2%. Aumento de 1.000x.

A microestrutura capturada não apresenta grãos com orientação preferencial. É possível observar aumento da dimensão e da quantidade de regiões mais claras presentes nos contornos em relação ao tamanho dos grãos. Novamente a seta na figura 33 indica perlita no contorno de grão de ferrita.

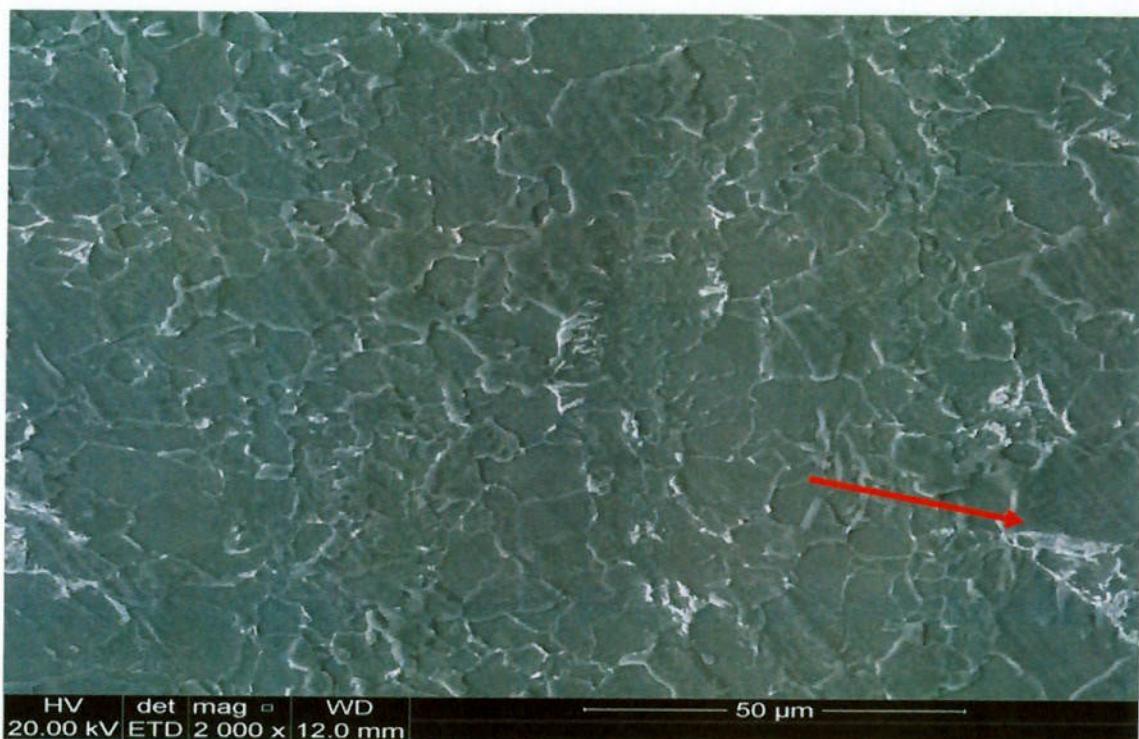


Figura 34. Imagem da microestrutura do metal de base. Ataque Nital 2%. Aumento de 2.000x.

A figura 34 apresenta maior aumento porém ainda não é possível identificar com clareza a fase mais clara nos contornos. O fato de esta fase estar no contorno da ferrita e a presença de estrutura aparentemente lamelar dão indícios de que se trata de perlita degenerada.

Tanto as análises qualitativas das imagens das figura 28 e 34 quantos os resultados da análise quantitativa apresentada na tabela 4, constatam que o tamanho de grão do metal de base é menor que o tamanho de grão da zona afetada pelo calor.

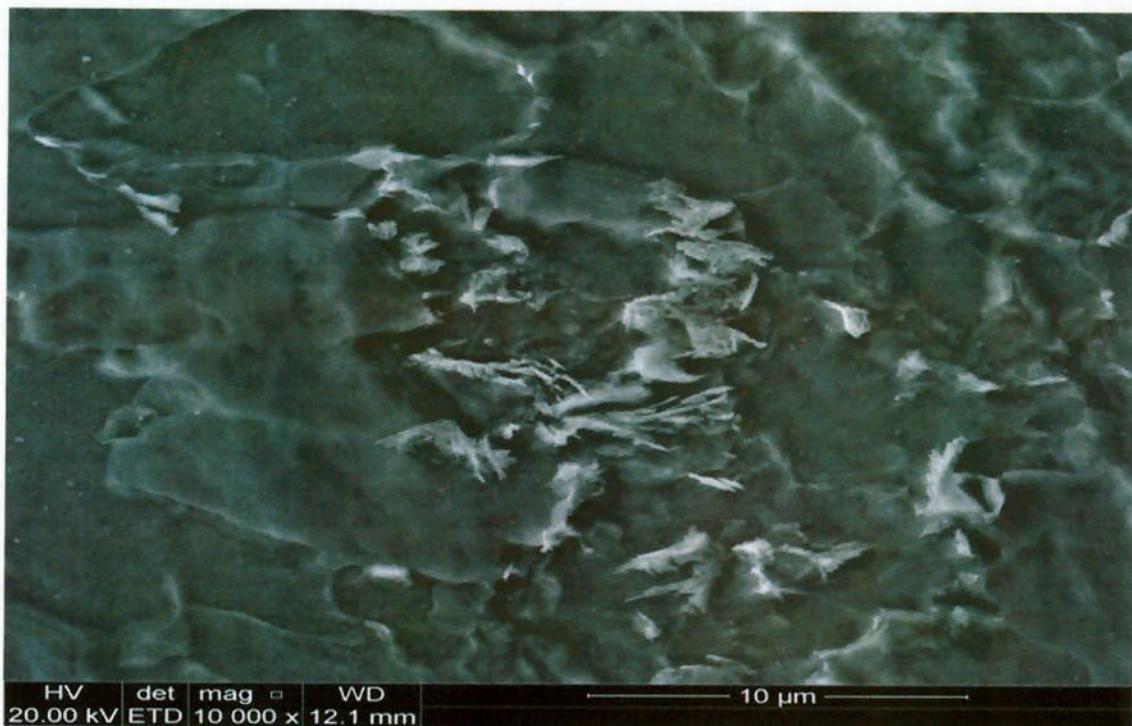


Figura 35. Imagem da microestrutura do metal de base. Ataque Nital 2%. Aumento de 10.000x.

A figura 35 com aumento de 10.000x demonstra que estas fases mais claras se encontram em alto nível de degradação, não permitindo interpretar com clareza sua microestrutura.

5.3 ENSAIO DE PERMEABILIDADE AO HIDROGÊNIO

Conforme explicado na seção materiais e métodos, o ensaio de permeabilidade é conduzido em duas etapas sendo a primeira composta pelo descarregamento do hidrogênio atômico dissolvido na microestrutura do material (hidrogênios livres ou em *traps* reversíveis).

O gráfico da figura 36 abaixo apresenta as curvas de corrente versus tempo para a primeira etapa do ensaio de permeabilidade. Nesta etapa a reação de oxidação do hidrogênio inicialmente na forma atômica ocorre devido a

polarização anódica induzida pelo potenciómetro. Conforme o hidrogênio é oxidado a quantidade de hidrogênio atômico (reagente) diminui o que leva a uma queda da corrente elétrica medida. Esta etapa foi conduzida até que o valor de corrente medido se aproxima de $1\mu\text{A}$. Conforme os valores medidos se aproximam deste valor o potenciómetro tende a entrar em regime de *overload*, e o ensaio era então interrompido. O valor de $1\mu\text{A}$ é aceito na literatura como valor para o qual a concentração de hidrogênio atômico dissolvido no material ou aprisionado em *traps* reversíveis seja mínima.

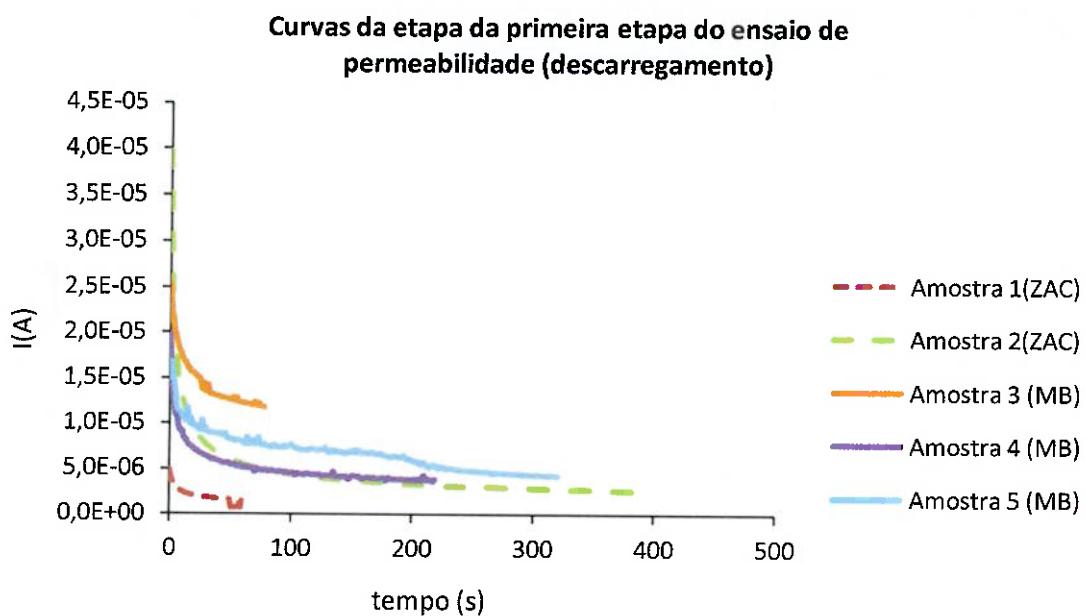


Figura 36. Gráfico de corrente elétrica (A) x tempo (s) para a primeira etapa do ensaio de permeabilidade.

No gráfico da figura 36 as curvas tracejadas referem-se a amostras retiradas da zona afetada pelo calor e as curvas com linhas sólidas referem-se a amostras retiradas do metal de base.

Observa-se que para as amostras referentes a região da zona afetada pelo calor foi possível se atingir menores valores de corrente. Indicando que a quantidade de hidrogênio atômico remanescente nas amostras foi menor que para as amostras do metal de base.

A segunda etapa do ensaio de permeabilidade constitui-se da indução da difusão do hidrogênio no sentido da célula de redução para a célula de oxidação através da aplicação de potencial anódico de 200mV. O hidrogênio será reduzido na célula de redução, difundirá pela microestrutura do material e será posteriormente oxidado na célula de oxidação. Esta reação final de oxidação produz uma corrente que é registrada pelo potenciómetro.

O gráfico da figura 37 apresenta as curvas normalizadas (fluxo em função do tempo dividido pela espessura da amostra ao quadrado), conforme sugerido pela norma ASTM G148-97, geradas para a segunda etapa do ensaio de permeabilidade. O ensaio foi conduzido até que a corrente registrada se estabiliza-se em um patamar indicando que a quantidade de hidrogênio reduzida na célula de redução era igual a quantidade de hidrogênio oxidada na célula de oxidação (regime estacionário).

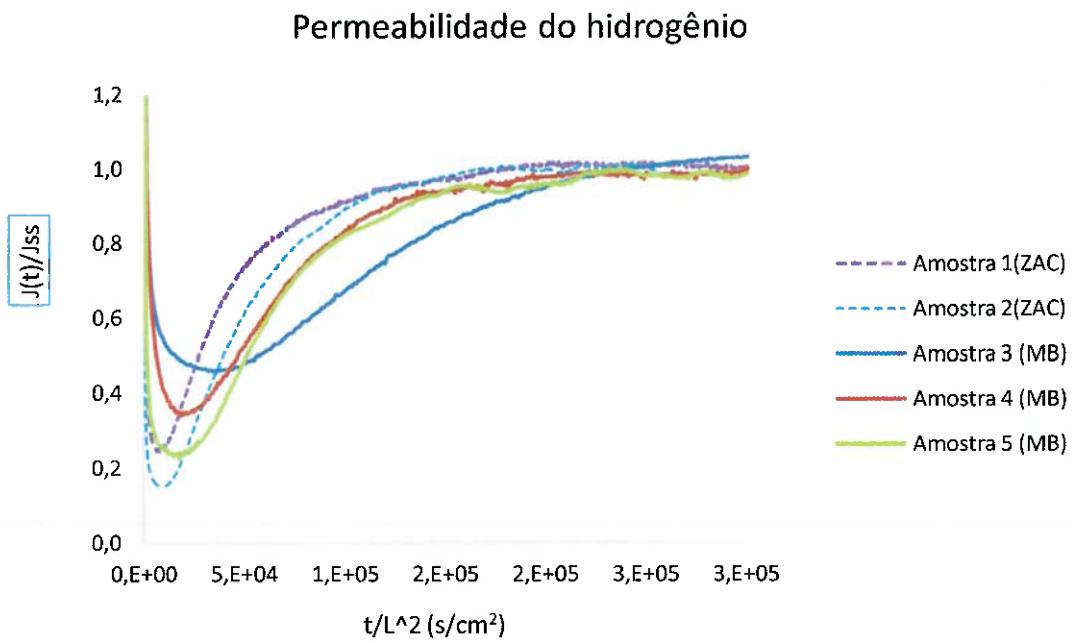


Figura 37. Fluxo instantâneo ($J(t)$)/Fluxo no estado estacionário(J_{ss}) x tempo/espessura ao quadrado.

No gráfico da figura 37 as curvas com linhas tracejadas referem-se a amostras retiradas da zona afetada pelo calor da junta e as curvas com linhas sólidas referem-se a amostras retiradas do metal de base.

Observa-se no gráfico acima que as amostras referentes ao metal de solda tendem a se estabilizar em valores de corrente maiores que as amostras do metal de base.

Utilizando a fundamentação matemática descrita na seção 2.5 utilizam-se os dados obtidos na segunda etapa do ensaio de permeabilidade para o cálculo da difusividade aparente do hidrogênio, da permeabilidade do material ao hidrogênio atômico, da concentração máxima de hidrogênio atômico e do número de *traps* de hidrogênio por volume do material.

A tabela 5 traz os valores calculados de cada uma das propriedades acima para as amostras ensaiadas.

Tabela 5. Dados consolidados das propriedades relacionadas a permeabilidade ao hidrogênio

	Unidades	Zona afetada pelo calor		Metal de Base		
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Corrente de saturação	A	6,76E-05	5,48E-05	4,04E-05	5,52E-05	7,37E-05
63% da corrente de saturação	A	4,26E-05	3,45E-05	2,55E-05	3,48E-05	4,64E-05
Tlag	S	401	769	477	432	690
Difusividade aparente	cm ² /s	4,41E-06	3,23E-06	1,86E-06	2,66E-06	2,56E-06
Espessura da amostra	Cm	0,10	0,12	0,07	0,08	0,10
Permeabilidade do H atômico	mol/s.cm ²	8,76E-10	7,10E-10	5,23E-10	7,15E-10	9,55E-10
Concentração máxima de H atômico	mol/cm ³	2,05E-05	2,69E-05	2,05E-05	2,23E-05	3,84E-05
Número de <i>traps</i> por volume	traps/cm ³	1E+20	2E+20	3E+20	2E+20	4E+20

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A observação do perfil de dureza apresentado na figura 22 região da junta soldada, com vista superior e próxima a superfície do tubo indica uma diferença relevante de dureza entre os pontos da zona afetada pelo calor mais próximos ao centro da junta e os pontos mais distantes. Esta diferença indica que a microestrutura do material deve variar entre estes pontos.

Esta hipótese é confirmada pela análise da microestrutura desta amostra por microscopia óptica, apresentada nas figuras 24 e 25. A observação destas imagens de microscopia demonstra que os grãos na região próxima ao centro da junta apresentam forma arredondada sem orientação definida. Esta região apresentou valores que se aproximam de 300 Vickers no perfil de dureza traçado na figura 22. Afastando-se da região central da junta observa-se que a dureza diminui para valores próximos a 250 Vickers. Esta queda na dureza é acompanhada de uma mudança na microestrutura observada na figura 25. A análise destas imagens de microscopia indicam microestrutura com grãos alongados e com orientação bem definida. Esta orientação preferencial dos grãos é causada provavelmente pelos esforços de laminação da chapa utilizada pra produzir o tubo. Assim a microscopia óptica na região superficial do tubo permitiu identificar com bastante clareza que a os processos de soldagem por indução e o tratamento térmico pós-soldagem de revestimento causam alterações bastante sensíveis na microestrutura do material. Como não foi possível observar uma amostra do tubo que não tenha passado pelo processo de tratamento térmico pós soldagem. Não foi possível constatar o efeito isolado do processo de soldagem na microestrutura e nos valores de dureza. O tratamento térmico pós soldagem tem como um de seus objetivos reduzir a dureza da zona afetada pelo calor. Estas análises demonstraram que uma diferença sensível na dureza da zona afetada pelo calor na região central da junta nas regiões mais afastadas pode ser observada. A microestrutura apresentou diferenças bastante relevantes, o que indica que deve haver uma diferença acentuada no comportamento do hidrogênio durante o processo de difusão através destas microestruturas.

O perfil de dureza da região central do metal de base está apresentado na figura 23. Foram levantados perfis em 3 regiões diferentes do metal de base e como pode-se observar no gráfico estes pontos apresentam baixa dispersão se aproximando do valor médio de 340 Vickers. Na região central do tubo os grãos não apresentaram orientação preferencial oriunda do processo de laminação.

A maior dureza do metal de base em relação a zona afetada pelo calor reforça a hipótese discutida no parágrafo anterior a respeito da diferença do comportamento do hidrogênio atômico durante sua difusão entre as diferentes

regiões do tubo. A literatura indica uma correlação direta entre dureza e difusividade do hidrogênio atômico, portanto quanto maior a dureza maior o valor de difusividade esperado.

Esta diferença entre a dureza entre os diferentes pontos da zona afetada pelo calor e o metal de base que variam de 12 a 27%, estão em acordo com os valores esperados após o tratamento térmico, descrito na seção 2.5 deste trabalho.

A literatura indica que os aços API X65 do tipo *sour*, como o estudado neste trabalho, apresentam microestrutura com matriz ferrítica sem bandeamento. A análise da imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmam esta indicação. Tanto as imagens obtidas da zona afetada pelo calor quanto a imagens retiradas do metal de base na sua região central confirmam microestrutura com matriz ferrítica. As imagens da figuras 28 e 34 referentes as amostras retiradas da zona afetada pelo calor e do metal de base, respectivamente, apresentam regiões claras nos contornos de grão de ferrita que se assemelham com microestrutura de perlita em fase de degeneração. Uma análise qualitativa destas duas imagens permite a conclusão de que na imagem da figura 34, referente à amostra do metal de base, estas regiões de perlita aparecem em maior quantidade. Este fato corrobora com os resultados obtidos nas medidas de dureza, que indicaram a região do metal de base com maior dureza. Isto porque a perlita é um microconstituínte que apresenta maior dureza que a fase ferrita. Assim maior quantidade de perlita distribuída na matriz ferrítica leva a maior dureza do material.

O fato de o tamanho médio de grão na zona afetada pelo calor ser maior que o tamanho médio de grão do metal de base também corrobora com o fato de o metal de base apresentar maior dureza já que a propriedade de dureza apresenta relação inversamente proporcional com o tamanho de grão.

Quando se aproximou a imagem para melhor identificação do microconstituínte perlita como na figura 35, o grau de degeneração foi tão alto que não se permite uma análise conclusiva. Portanto a análise das imagens de MEV confirmou que o material mantém microestrutura ferrítica em todas as regiões.

A presença de grãos com e sem orientação já observada na análise das imagens por MO também pode ser observada nas imagens de MEV.

A busca de diferenças no comportamento do hidrogênio atômico durante sua difusão pela microestrutura da região zona afetada pelo calor e da região do metal de base se justifica pelas significativas diferenças microestruturais (maior quantidade de perlita distribuída na matriz ferrítica do metal de base) e de propriedades mecânicas indicadas nas análises de microscopia e dos perfis de dureza discutidas anteriormente.

Os ensaios de permeabilidade ao hidrogênio realizados na região zona afetada pelo calor e no metal de base confirmaram as diferenças do comportamento do hidrogênio atômico em função das diferenças na microestrutura e dureza. A análise qualitativa do gráfico da figura 37 torna-se pouco conclusiva em função das diferenças de espessura de cada amostra que impactam na interpretação da difusividade aparente do hidrogênio. O tratamento matemático descrito no item 2.5 permitiu a construção da tabela 5 eliminando a variável espessura matematicamente. Isolando-se os dados de difusividade aparente obtidos da tabela 5 para a região da zona afetada pelo calor e do metal de base pode-se construir o gráfico da figura 38 abaixo.

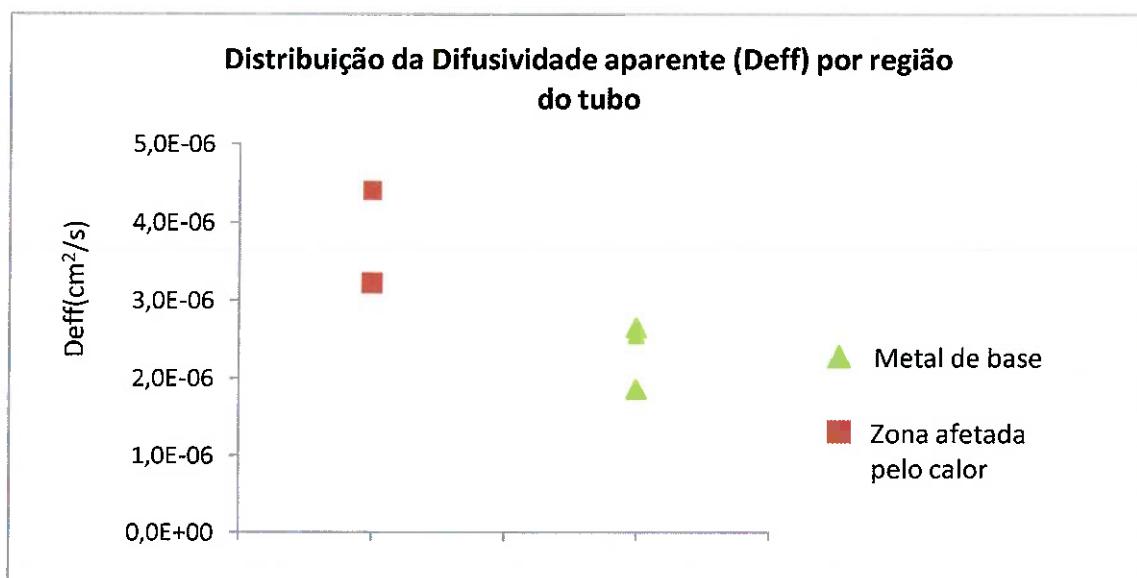


Figura 38. Plumagem da Difusividade aparente (Deff) das amostras por região do tubo

Observa-se do gráfico da figura 38 que os valores de difusividade aparente para as amostras retiradas do metal de base são menores que os valores obtidos para as amostras retiradas da zona afetada pelo calor, embora a zona pelo calor apresente maior tamanho de grão e por consequência menor quantidade de contornos de grão, que funcionam como caminhos preferenciais para a difusão do hidrogênio.

Uma possível justificativa para a maior dificuldade para que o hidrogênio se difunda pelo metal de base pode estar correlacionada com a diferença de difusividade do hidrogênio nos microconstituintes ferrita e perlita. Como a região do metal de base apresentou maior quantidade de perlita em contorno de grão na comparação com a zona afetada pelo calor, uma maior difusividade de hidrogênio na ferrita levaria a maior difusividade do hidrogênio na região da zona afetada pelo calor.

A microestrutura com menor quantidade de perlita dispersa na matriz ferrítica do material na zona afetada pelo calor está provavelmente associada ao tratamento térmico realizado após a soldagem por indução a alta frequência. O tratamento permitiu a redução da quantidade de perlita dispersa no material reduzindo o número de sítios de ancoramento de hidrogênio e facilitando a difusão do mesmo através da microestrutura.

Os dados de concentração máxima de hidrogênio atômico, picotados no gráfico da figura 39, apresentarem dispersão acentuada para o metal de base. Assim tornou-se inviável a análise comparativa com os dados relativos a zona afetada pelo calor.

Em contra partida, o número de *traps* de hidrogênio por unidade de volume obtidos para as duas regiões da amostra está em concordância com os dados de difusividade aparente. Conforme pode-se observar na figura 40, os dados obtidos indicam que a região do metal de base apresentou maior número de *traps* por unidade de volume que a região da zona afetada pelo calor. Assim o hidrogênio atômico que difunde pela microestrutura do material encontrará maior número de sítios de ancoramento, promovendo o acúmulo de hidrogênio atômico na microestrutura do material e consequente diminuição da difusividade aparente.

A menor quantidade de traps na zona afetada pelo calor também pode ser correlacionada com o tratamento térmico pós soldagem. Isto porque o tratamento pode ter levado a dissolução das inclusões inicialmente presentes no material e consequente redução do número de traps de hidrogênio, aumentando assim a difusividade efetiva do hidrogênio na zona afetada pelo calor na comparação com o metal de base. Para uma análise conclusiva desta hipótese faz-se necessária verificação da quantidade de inclusões no metal de base e na zona afetada pelo calor.

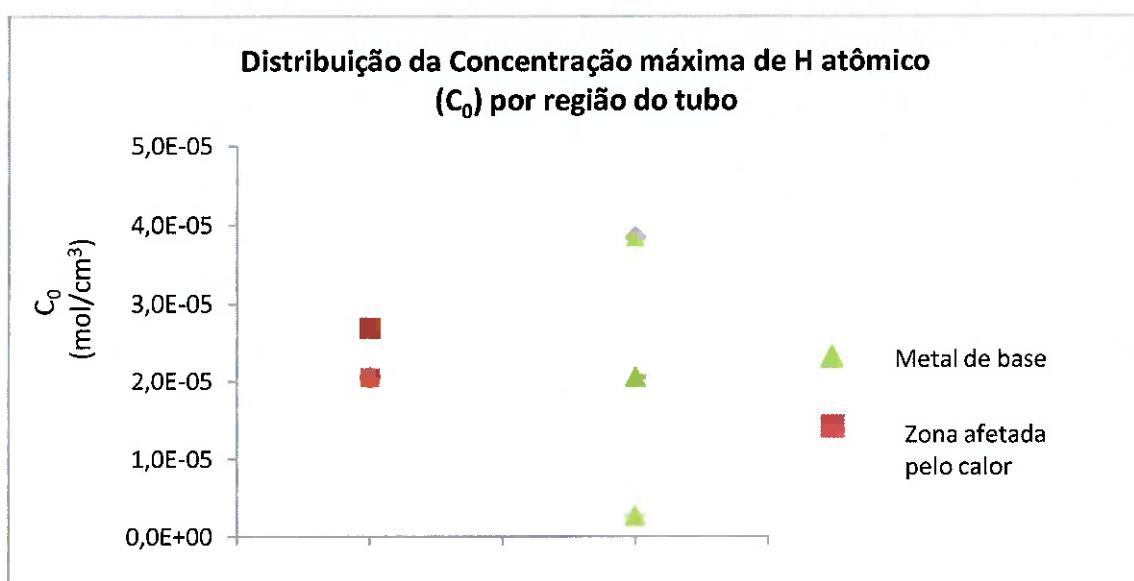


Figura 39. Plotagem da Concentração máxima de H atômico (C_0) das amostras por região do tubo

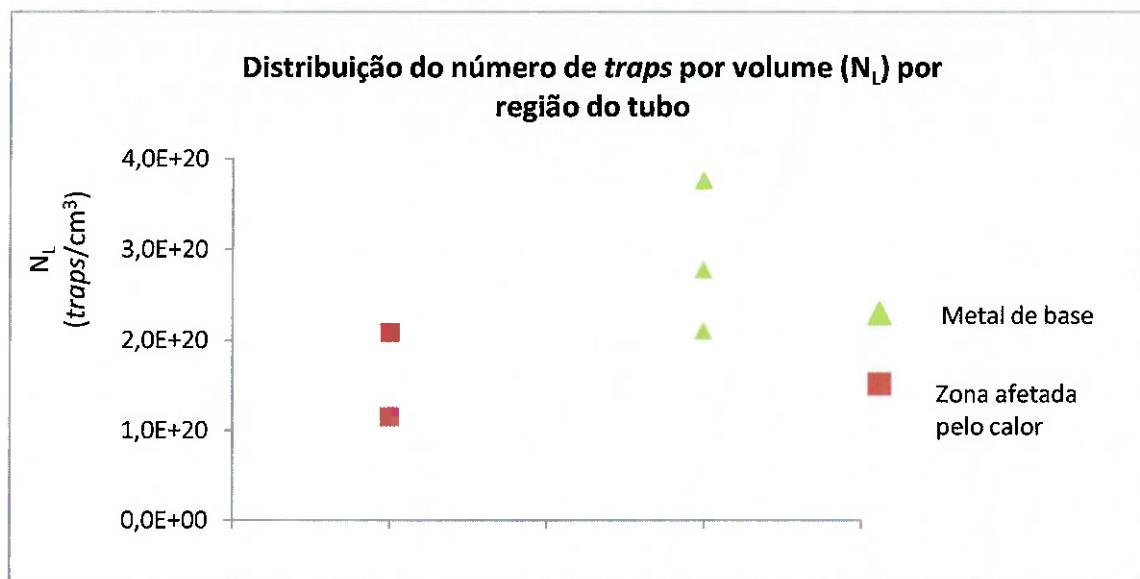


Figura 40. Plotagem do Número de traps por volume (N_L) das amostras por região do tubo

7 CONCLUSÕES

Da discussão dos resultados obtidos pode-se constatar que o processo de soldagem por *HFIW* seguido de tratamento térmico pós soldagem de revenimento altera significativamente mas de forma bastante localizada a microestrutura da região da junta do tubo. O que está em acordo com a teoria apresentada na revisão bibliográfica.

A microestrutura é impactada de forma a reduzir a quantidade de perlita dispersa na matriz ferrítica. Outro impacto foi o aumento do tamanho dos grãos de ferrita na região da junta na comparação com o metal de base. Esta mudança na microestrutura promoveu menor dureza na região da zona afetada pelo calor na comparação com o metal de base.

As alterações microestruturais promovidas na zona afetada pelo calor pelos processos de soldagem e tratamento térmico tiveram como consequência mudança na resposta do tubo ao ensaio de permeabilidade ao hidrogênio. Os resultados deste ensaio permitiram concluir que a difusividade efetiva do

hidrogênio é maior na zona afetada pelo calor e que o número de traps de hidrogênio por unidade de volume é menor na comparação com o metal de base. Este é um forte indício de que a afetada pelo calor tem menor susceptibilidade as falhas induzidas pelo hidrogênio

A verificação da menor suscetibilidade da zona afetada pelo calor as falhas induzidas pelo hidrogênio deve ser analisada por ensaios complementares como *Stress Corrosion Cracking (SSC)* estabelecido pela norma Nace TM0177-2005 e *Hydrogen Induce Cracking (HIC)* estabelecido pela norma Nace TM0284-2011.

8 REFERÊNCIAS

- Antaki, A. G.. Piping and Pipeline Engineering - Design, Construction, Maintenance, Integrity, and Repair. Marcel Dekker, 2003.
- Aly, Omar Fernandes. Modelagem da Fratura por Corrosão sob Tensão
AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API specification 5L. Specification for Line Pipe, Washington, DC, 2004.
- Analysis. 8, 2001.
- ASM Metal Handbook. Volume 01, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. 10th Edition Metals Handbook. 1993.
- AWS Welding Handbook, Volume 02,Welding Processes. 8th Edition, 1992
- BEZERRA P.S.A, Jóia C.J.B.M., Assunção F.C.R., Proceedings of 18 Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, , ABRACO, Rio de Janeiro, nov.1995.
- Brensing, H. K., Sommer, B.. *Steel Tube and Pipe Manufacturing* Bruxelles : s.n., 2006.
- Carter, T. J. e Cornish, L. A. Hydrogen in Metals. Engineering Failure Champaign. Oak Ridge : s.n., 2005.
- Conformação de Metais. Novembro, 2006
- Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking.

- de Água Pressurizada. São Paulo : s.n., 2006.
- desenvolvimento recente de chapas grossas e suas aplicações. Corte &
- DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. Proc. R. Soc. London, Ser. A, V. 270, p. 90–102, 1962.
- Doyama, Lígia Harumi. 2013. *Implementação do Ensaio de Permeabilidade de Hidrogênio no LabH2S do PMT/EPUSP*. São Paulo : s.n., 2013.
- EUA: PennWell Corporation, 2004.
- Failure Mechanisms and Related Environmental Factors. Metals
- Gorni, A. A., Silveira, J. H. D. e Reis, J. S.S. Um panorama do
- GRAY, J. M. Technology of microalloyed steel for large diameter pipe, *international journal of pressure vessels and piping*, v. 2, pp. 95-122, 1973
- GRAY, J. M.; SICILIANO, F. High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution . *Microalloyed Steel Institute*, Houston, TX. Agosto, 2009.
- HILLENBAND, H. G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels . Europipe GmbH Formers. 49 40878 Ratingen, Alemanha, Dez., 2001.
- HUANG, F. et. al. Hydrogen induce cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. *Journal of Materials Science*, pp 715-722, Julho, 2010
- HULKA, K. Sour Gas Resistant Steel. Niobium Information 18/01, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 2001,
- Hydrogen Cracking in Wet H₂S. Metals Handbook. Vol. 19, 10.
- Hydrogen Embrittlement of Pipeline Steels: Causes and Remediation.
- INTERNATIONAL IRON AND STEEL . High strength low alloy steels. Brussels. Iron and Steel Institute, Cap 3, 3.1 -3.33. 1987
- Kim, C. D. Failure Analysis and Prevention. Metals Hanbook. pp. 245-251
- Kim, C. D. Hydrogen-Damage Failures.
- Kim, Wan Keun, et al. Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide stress cracking of high-strength linepipe steel. s.l. : Scripta
- Kim, Wan Keun. 2008. *Effect of Environmental and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Craking on HSLA Steels*. s.l. : Corrosion Science, Vol 50, 2008.

KOO, J. Y. et al. Metallurgical Design of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines. *International Offshore and Polar Engineering Conference*, Maio, 2003.

Kushida, T., Higuchi, Y., Numata, M., et. al., Advanced technology of high strength linepipe for sour service , The Sumitomo Search, nº58,p.24-31, sep. 1996

Materialia, 2010, Vol. 62.

Metals International Limited. Seamless Pipe - Metals International Limited.

Metals International Limited. Novembro de 2011

MORRISON, W. B. Overview of Microalloying in Steel. *The Proceedings of the Vanitec Symposium*. Guilin, China. 2000.

nos Bocais do Mecanismo de Acionamento das Barras de Controle de Reator

ORIANI, R. A. Hydrogen in metals, Proc. Symp. Stress Corrosion Cracking, 1967.

P. Sofronis, I. M. Robertson, Y. Liang, D. F. Teter, and N. Aravas.

PALMER, A. C.; KING, R. A. *Subsea Pipeline Engineering* (pp. 23-68). Tulsa,

PALMER, A. C.; KING, R. A. *Subsea Pipeline Engineering* (pp. 23-68). Tulsa, EUA: PennWell Corporation, 2004.

Pipeline Steel. Corrosion Science. 2009, Vol. 51.

Processes. *Publicação Salzgitter Mannesman*

RECENT Advances In The Study Of Hydrogen. Urbana : s.n., 2001.

Sofronis, P., Robertson, I. e Johnson, D. [ed.] University of Illinois at Urbana-STALHEIM, D. G.; BARNES; K. R.; MCCUTCHEON, D. B. Alloy designs for high strenght oil and gas transmission linepipe steels. *International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry*, pp. 73-108, 2007

Stroe; Mioara, E.. Hydrogen Embrittlement Of Ferrous Materials.

Wang, Rong. Effects of Hydrogen on the Fracture Toughness of a X70

Wang, S. H. and Ho, K. F. 2002. *Materials Chemistry and Physics* 77. 2002.

Woodtli, Jarmila e Kieselbach, Rolf. Dubensorf : Pergamon, 1999, Vol. 7.

ZHAO, M. C.; YANG, K.; SHAN, Y. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel . *Materials Science and Engineering* , v. 57, pp. 14-20, 2002.