

JHOAN SEBASTIAN GUZMÁN HERNÁNDEZ

**Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em
um Aço Microligado X65 Baixo Mn e Alto Nb para Serviço SOUR**

São Paulo

2014

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

JHOAN SEBASTIAN GUZMÁN HERNÁNDEZ

**Caracterização Metalográfica e Resistência à Fratura Induzida por Hidrogênio em
um Aço Microligado X65 Baixo Mn e Alto Nb para Serviço SOUR**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica Da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais.

Orientador: Dr. Mario Fernando González
Ramírez

São Paulo

2014

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800007634

TF-2014
G994c
H2014 T
2675118

Catálogo-na-publicação

Guzmán Hernández, Jhoan Sebastian

Caracterização metalográfica e resistência à fratura induzida por hidrogênio em um aço microligado X65 baixo Mn e alto Nb para serviço SOUR / J.S. Guzmán Hernández. -- São Paulo, 2014. 101 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Fratura induzida por hidrogênio 2.HIC 3.Aços de alta resistência e baixa liga 4.ARB 5.Fragilização 6.Nióbio 7.Manganês 8. Bandeamento 9. Linha central de segregação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as bênçãos que dá a mim

A meus pais Jairo Guzmán Gonzalez e Claudia Patricia Hernández Hernández pelo apoio durante o trabalho e durante o meu estudo todo no Brasil.

Ao professor Hélio Goldenstein pela aceitação em sua pesquisa.

Ao doutor e amigo Mario Fernando González Ramirez por sua orientação e discussão neste projeto.

A meu amigo Ricardo Ryuichi Takei por sua colaboração em cada teste realizado.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Ciência dos Materiais da Universidade Industrial de Santander (UIS) por me formar academicamente; especialmente aos professores: Luis Orlando Aguirre Rodriguez, Dario Yesid Peña Ballesteros, Angel Manuel Melendez Reyes e Luz Amparo Quintero Ortiz.

Ao Departamento de Relações Internacionais da Universidade Industrial de Santander (UIS) por me aceitar no seu programa de mobilidade estudantil; especialmente às senhoras Johanna Inés Delgado Pinzón e Isabel Cristina Gomez Rangel.

Ao Departamento de Relações Internacionais da Universidade de São Paulo (USP) e Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica por me aceitar na sua universidade e seu departamento.

A meus colegas de pós-graduação do departamento de engenharia metalúrgica: Adriano Alex De Almeida, Dany Andrade Centeno, Luis Armando Espitia Sanjuán, Luis Bernaldo Varela Jimenez, Anderson Ariza, Arthur Seiji Nishikawa, Wilmar

Calderon, Marcelo Rojas e Duberney Hincapie por sua amizade e companhia durante este tempo.

A Daniela Ângulo por sua amizade e ensinamentos durante tantos anos.

A meus amigos do ACIMET Centro de Estudos de Engenharia Metalúrgica e Ciência dos Materiais da Universidade Industrial de Santander (UIS): Zayda Vanessa Castro, Oscar Mauricio Prada Ramirez, Ricardo David, Rolando Antonio Briceño Aparicio e Edgar Gomez. Por sua companhia e trabalhos realizados durante o curso.

Ao professor Danilo Pereira Ribeiro por me ensinar o idioma português.

A todas as pessoas que me ajudaram de alguma maneira neste trabalho.

Por último, às pessoas mais importantes, minha família... Por tudo.

DEDICATORIA

***DEDICO ESTE
TRABALHO A
MINHA FAMÍLIA E
ALBINA; MINHA
VIDA TUD.A.***

RESUMO

O aumento no consumo mundial de gás natural faz interessante a exploração das reservas de gás azedo ou no inglês gás "Sour". As condições ambientais e o H_2S contido no gás e no petróleo demandam melhores propriedades nos aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) focadas no aumento da resistência à fratura induzida pelo hidrogênio.

O seguinte trabalho continua uma família de pesquisas desenvolvidas pela Companhia Brasileira de metalurgia e mineração (CBMM) em aços microligados com teores de Mn e Nb variáveis.

Esta pesquisa visa caracterizar por diferentes técnicas uma nova liga de aço ARBL com baixo Mn alto Nb para a fabricação de tubos X65 Sour e avaliar sua resistência à fratura induzida pelo hidrogênio (HIC). A proposta do aço com baixo Mn e excelente limpeza, objetiva reduzir ou eliminar a segregação central e evitar o bandejamento para aumentar a resistência ao HIC.

Para sua avaliação será realizada a caracterização microestrutural utilizando técnicas como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por sonda (EDS) para caracterizar quimicamente as inclusões e precipitados. Testes de tração e Charpy serão feitos seguindo os lineamentos das normas da American Petroleum Institute (API) 5L-2008 e a norma ASTM E304. Finalmente serão realizados testes de resistência à fratura induzida por hidrogênio (HIC) segundo a norma NACE TM-0284.

Palavras-chave: Fratura induzida por hidrogênio, HIC, aços de alta resistência e baixa liga, ARBL, HSLA, API, Sour, fragilização, nióbio, manganês, bandejamento, linha central de segregação.

ABSTRACT

The increase in use of natural gas made more interesting the exploration of SOUR (sulfur containing) gas reserves. The harsh environmental conditions associated with the H_2S present in these gas and the petroleum reserves demand better steel properties of the pipelines HSLA steels in order to increase the hydrogen induced cracking (HIC) resistance.

The next work continues a series of investigations developed by the CBMM on steels micro alloyed with variable amounts of Mn and Nb.

This research aims to characterize, by different techniques, a new steel alloy with lower Mn and higher Nb contents, in order to manufacture API-X65 class SOUR tubes and test its hydrogen induced (HIC) cracking resistance. This low Mn steel is designed with the purpose of reducing or eliminating the central segregation and avoiding banding in the macrostructure.

This work involves micro-structural characterization using techniques such as optic microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM) and also Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) to analyze the chemistry of inclusions and precipitates. Tensile and Charpy tests will be conducted according to the standards of the American Petroleum Institute (API) 5L-2008 and the standard ASTM E304. Finally, HIC tests will be conducted according to the NACE TM-0284 standard.

Keywords: Hydrogen induced cracking, HIC, high-strength low-alloy, HSLA, embrittlement, niobium, manganese, banding, central segregation line.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da microestrutura durante a laminação controlada (3).	11
Figura 2: Influência do nióbio na rede cristalina (23).	15
Figura 3: Comparação aço ASTM A36 com um aço microligado ASTM A572 GR 50 (23).	16
Figura 4: Corrosão eletrolítica num aço (26).	21
Figura 5: Mecanismo de trinca induzida por hidrogênio em aço de alta resistência. Fase (1): Adsorção de hidrogênio pela superfície externa. Fase (2): Absorção: difusão do hidrogênio na matriz. Fase (3): Recombinação formando moléculas de gás de hidrogênio. Fase (4): Início da trinca (31).	26
Figura 6: Sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio a) CFC b) CCC (34).....	28
Figura 7: a) Solubilidade convencional na rede cristalina b) Sites de hidrogênio capturado na superfície c) Embaixo da superfície d) Contorno de grão e) Discordâncias f) Lacunas (35).....	29
Figura 8: É apresentada a bobina e sua direção de laminação. a) medidas iniciais da bobina. b) cortes.	33
Figura 9: Microdurômetro Zwick com indentador piramidal de base quadrada.	35
Figura 10: Posição para a extração dos corpos de prova de HIC na bobina, para uma espessura de 16 mm.....	36
Figura 11: Corte da amostra de bobina na máquina Serra Fita para extração dos corpos de prova para o teste HIC.	37
Figura 12: Esquema do arranjo experimental de injeção de H ₂ S construído no interior de uma capela de gases (41).....	38
Figura 13: Disposição dos corpos de prova dentro da célula.	39
Figura 14: Arranjo para o teste de HIC no laboratório de processos eletroquímicos (LPE).....	40
Figura 15: Orientação do corpo de prova para ensaio Charpy na bobina de aço microligado.....	42
Figura 16: Dimensões do corpo de prova sub-size (mm) para o ensaio de impacto Charpy.	42

Figura 17: Inclusões no aço X65 como recebido. Seção longitudinal observada a 100X no MO sem ataque.....	44
Figura 18: Distribuição de inclusões no aço X65 usando MEV a 80X sem ataque.	45
Figura 19: Distribuição de inclusões no aço X65 usando MEV a 250X.	45
Figura 20: Inclusão de Al_2O_3 contendo Ca com forma globular.....	46
Figura 21: Inclusão globular junto a outra inclusão não globulizada.	47
Figura 22: Inclusões globulares com seus respectivos espectros. a)5000X b)2500X c)5000X.	49
Figura 23: Inclusão a 5000X de aumentos em forma angular e seu espectro, alto conteúdo de Si.	49
Figura 24: Microestrutura do aço X65 Sour por MO. 200X.	50
Figura 25: microestrutura do aço X65 Sour por MO.500X.	51
Figura 26: Microestrutura perto da face externa da bobina do aço microligado.....	51
Figura 27: Microestrutura na região central da espessura da bobina.	52
Figura 28: Microestrutura da face interior da bobina de aço microligado.	52
Figura 29: Microestrutura do aço microligado para tubos X65 Sour. MEV.....	53
Figura 30: Microestrutura do aço microligado para tubos X65. SOUR MEV.	54
Figura 31: Diferença do tamanho das inclusões na microestrutura. a) 2500X. b) 2000X.	54
Figura 32: Imagem a 10000X no MEV onde é possível observar a textura dos grãos de ferrita.....	55
Figura 33: Perlita formada por ferrita e lâminas de cementita. 8000X.	55
Figura 34: Distribuição da perlita. 2000X.....	56
Figura 35: Região central da espessura com uma leve linha central de segregação por MO. 50X.....	57
Figura 36: Linha central de segregação por MO. 500X (1).	57
Figura 37: Corpos de prova após o ensaio de HIC.....	59
Figura 38: Blister apresentado no corpo de prova de HIC.	59
Figura 39: Blister a 100X por MO sem atacar.....	60
Figura 40: Forma do blister por MEV. 200X. Ataque Nital 2%	60
Figura 41: Ponta da trinca, propagação intergranular. 2500X. Ataque Nital 2%.	61

Figura 42: Delaminação apresentada na face transversal.....	63
Figura 43: Delaminação apresentada na face longitudinal.	63
Figura 44: Fratura a 0°C. 352,5 J.....	64
Figura 45: Fratura a 0°C. 373,75 J.	65
Figura 46: Fratura a 0°C. 372,5.....	65
Figura 47: Fratura a -80°C. 7,5 J.....	66
Figura 48: Fratura a -80°C. 8,75 J.....	66
Figura 49: Fratura a -80°C. 13,75 J.	67

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Fortalecimento do aço pelos precipitados de nióbio segundo seu tamanho (6).	17
Gráfico 2: Efeito das ligas sobre a temperatura eutetóide (25).	18
Gráfico 3: a) Espectro por EDS do ponto da inclusão b) Espectro por EDS do contorno que envolve a inclusão da figura 20 no ponto 2.	46
Gráfico 4: Espectro da inclusão da figura 21.	47
Gráfico 6: Perfil médio da dureza do aço microligado ao longo da espessura; onde a máxima espessura de 16 mm é a fase exterior da bobina.	58
Gráfico 7: Curva força versus deformação do corpo de prova na direção transversal. ..	62
Gráfico 8: Curva força versus deformação do corpo de prova na direção longitudinal. .	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia de interação do hidrogênio com armadilhas presentes na microestrutura do aço (33).	30
Tabela 2: Energia de interação do hidrogênio com armadilhas para diferentes morfologias da cementita e martensita (33).	30
Tabela 3: Composição do aço fornecido pela CBMM.	33
Tabela 4: Composição da solução A (36).	37
Tabela 5: Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração.	41
Tabela 6: Tamanho do grão da bobina em três regiões diferentes.	53
Tabela 7: Composição química da bobina. Método de espectrometria feito pelo SENAI.	58
Tabela 8: Resultados dos ensaios de tensão nas direções longitudinal e transversal. ...	63
Tabela 9: Resultados dos ensaios de impacto Charpy a 0°C e -80°C.	64
Tabela 10: Composição do aço fornecido pela CBMM.	69
Tabela 11: Composição química da bobina. Método de espectrometria feito pelo SENAI.	69
Tabela 12: especificações para o ensaio de tração dos tubos Sour (2).	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

ARBL: Alta Resistência e Baixa Liga

HSLA: High Strength Low Alloy

SOUR: Gás Azedo

HIC: Hydrogen Induced Cracking

API: American Petroleum Institute

ZAC: Zona Afetada pelo Calor

EDS: Energy-dispersive X-ray Spectroscopy

NSC: Nippon Steel Corporation

SMI: Sumitomo Metal Industries

Ar3: Temperatura intercritica de γ - α

TMCR: Thermomechanical Controlled Rolling

SAW: Soldagem por Arco Submerso

ERW: Soldagem por Resistência elétrica

GMAW: Proteção por Gás e Eletrodo Consumível

FCAW: Soldagem a Arco com Arame Tubular

MA: Microconstituente Martensita-Austenita

ASTM: American Section of the International Association for Testing Materials

NACE: National Association of Corrosion Engineers

MO: Microscópio Óptico

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

PMT: Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais

LPE: Laboratório de Processos Eletroquímicos

SENAI: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	AÇOS MICROLIGADOS.....	3
2.2.	HISTÓRIA DOS AÇOS MICROLIGADOS	5
2.3.	APLICAÇÃO DOS AÇOS MICROLIGADOS	7
2.4.	TUBOS PARA SERVIÇO SOUR	7
2.5.	FABRICAÇÃO DE AÇO MICROLIGADO PARA TUBOS API	8
2.6.	LAMINAÇÃO CONTROLADA.....	9
2.6.1.	LAMINAÇÃO DE ESBOÇAMENTO	10
2.6.2.	FASE DE ESPERA.....	10
2.6.3.	LAMINAÇÃO DE ACABAMENTO.....	10
2.7.	SOLDABILIDADE DOS AÇOS MICROLIGADOS	11
2.8.	O BANDEAMENTO	12
2.9.	ELEMENTOS DE LIGA	13
2.9.1.	NIÓBIO.....	14
2.9.2.	VANÁDIO	17
2.9.3.	TITÂNIO	18
2.9.4.	MANGANÊS.....	18
2.9.5.	ENXOFRE	19
2.9.6.	FÓSFORO.....	19
2.9.7.	OUTROS.....	19
2.10.	CORROSÃO	20
2.10.1.	CORROSÃO POR CO ₂	22
2.10.2.	CORROSÃO POR H ₂ S.....	23

2.11.	EFEITO DO HIDROGÊNIO NO AÇO	24
2.11.1.	HIDROGÊNIO COMBINADO E EM SOLUÇÃO.....	24
2.11.2.	MECANISMOS DE TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO (HIC) EM ACOS PARA SERVIÇO SOUR.....	25
2.11.3.	INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA.....	27
2.11.4.	INFLUÊNCIA DAS INCLUSÕES	28
2.12.	ARMADILHAS DE HIDROGÊNIO	29
3.	OBJETIVO.....	31
4.	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1.	MATERIAL	32
4.2.	MÉTODOS	33
4.2.1.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	34
4.2.2.	MICRODUREZA.....	34
4.2.3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO.....	35
4.2.4.	TESTE DE FRATURA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (HIC).....	35
4.2.5.	ENSAIOS MECÂNICOS	40
5.	RESULTADOS	44
5.1.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	44
5.1.1.	ANÁLISE DE INCLUSÕES NO MO SEM ATAQUE.....	44
5.1.2.	ANÁLISE DE INCLUSÕES NO MEV USANDO EDS.....	44
5.1.3.	ANÁLISE DE MICROESTRUTURA NO MO.....	50
5.1.4.	TAMANHO DE GRÃO	51
5.1.5.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV.....	53
5.1.6.	BANDEAMENTO.....	56
5.2.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	58

5.3.	MICRODUREZA.....	58
5.4.	ENSAIO DE HIC.....	59
5.5.	ENSAIOS MECANICOS	61
5.5.1.	ENSAIO DE TRAÇÃO	61
5.5.2.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY	64
6.	DISCUSSÃO	68
6.1.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	68
6.2.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	70
6.2.1.	ANÁLISE DE INCLUSÕES	70
6.2.2.	ANALISES DA MICROESTRUTURA.....	71
6.3.	MICRODUREZA.....	72
6.4.	ENSAIO DE HIC.....	72
6.5.	ENSAIOS MECANICOS	73
6.5.1.	ENSAIO DE TRAÇÃO	73
6.5.2.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY	74
7.	CONCLUSÕES	76
7.1.	CONCLUSÃO GERAL.....	76
7.2.	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	77
7.2.1.	CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICO	77
7.2.2.	DUREZA DO MATERIAL.....	77
7.2.3.	RESISTÊNCIA À FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO (HIC)	77
7.2.4.	ENSAIOS MECÂNICOS	78
7.2.4.1.	ENSAIO DE TRAÇÃO	78
7.2.4.2.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY	78
8.	REFERÊNCIAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) ou “*High Strength Low Alloy*” (HSLA) são aços estruturais usados onde se requer uma boa resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade. Uma das principais aplicações é na fabricação de tubos para o transporte de gás e petróleo, com maiores exigências na tenacidade, limpeza e homogeneidade microestrutural quando vão ser usados em meios SOUR, que demandam boa resistência à fratura induzida por hidrogênio (HIC) (1). Esses aços regidos pela norma da “*American Petroleum Institute*” (API) (2) caracterizam-se por ter baixo conteúdo de elementos de liga onde os principais são: nióbio, vanádio, titânio e carbono. Para serviço Sour, as séries desenvolvidas vão desde o X60 até X80.

Os aços ARBL para serviço SOUR têm um baixo conteúdo de inclusões, onde as existentes devem estar refinadas, globulizadas e distribuídas homogeneamente no material. Essas características obtidas através dos processos termomecânicos permitem diminuir a concentração de esforços inclusão-matriz e a sua vez reduzir a concentração de energia (3).

Os oleodutos e gasodutos transportam fluidos que contêm H_2S , o qual reage na superfície do aço apresentando corrosão, fragilização e fratura por hidrogênio. Os átomos de hidrogênio procuram os pontos de alta energia no metal conhecidos como armadilhas formando moléculas que aumentam a pressão local até formar a trinca (1).

Os lugares de maior suscetibilidade são os MnS alongados, bandeamento e zonas afetadas pelo calor (ZAC) decorrentes da solda. Na ZAC, os microconstituintes do aço mudam pelo aquecimento durante a soldagem, apresentando não só uma microestrutura diferente como também inclusões e precipitados concentradores de esforços (4) (5).

No seguinte trabalho será estudado um aço API X65 ARBL com baixo teor de Mn e alto Nb que objetiva diminuir a segregação na linha central da bobina como também as inclusões de MnS. Estas características junto com uma microestrutura

homogênea e limpeza do aço permitiram melhorar a resistência à HIC. Técnicas como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, EDS, medidas de dureza, testes de tração, ensaios Charpy e HIC serão usadas para o desenvolvimento de esta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS MICROLIGADOS

Os aços microligados alta resistência baixa liga (ARBL), no inglês "*High-strength low-alloy steel*" (HSLA); são aços de baixo carbono que se diferenciam dos outros por seu baixo conteúdo de elementos de liga e pelas propriedades mecânicas que se obtém dependendo da sua quantidade dentro do material (6).

Contêm geralmente entre 0,05% e 0,25% de carbono (C) embora, existam aços microligados com menos de 0,05%; manganês (Mn) está presente em maior quantidade do que o nióbio, titânio e vanádio. Esses elementos ajudam a elevar as propriedades mecânicas do aço. Também se apresentam outros elementos de liga como cobre, níquel, cromo, molibdênio, cálcio, terras-raras ou zircônio. Os aços ARBL podem se produzir em grandes toneladas e a preços favoráveis por seu baixo conteúdo de ligas (6) (1).

Estes aços não são criados para cumprir uma composição química determinada se não para cumprir uma necessidade industrial em especial: ter uma maior resistência mecânica e corrosiva do que os aços normais, junto a uma boa conformabilidade e soldabilidade por seu baixo conteúdo de carbono.

Alguns autores (7) caracterizam o aço ARBL para aplicações estruturais por ter um limite de escoamento igual ou superior a 300 MPa (43000 psi) e, limite de resistência de 450 a 850 MPa, com alongamento total de 14 a 27%; segundo a norma API 5L os aços ideais para tubulações são desde 414 MPa (60000 psi) até 483 MPa (70000 psi) (2).

Em geral estes aços apresentam uma microestrutura ferrítica com pouca segregação de perlita, por seu baixo conteúdo de carbono. Os elementos como o nióbio, titânio e vanádio funcionam como formadores de precipitados na forma de carbonetos, nitretos ou boretos dispersos por toda a região microestrutural. No caso dos

carbonetos eles eliminam o efeito da redução da tenacidade por causa da perlita formada durante a solidificação do aço.

Alguns métodos para melhorar a resistência mecânica do aço são: refinamento de grão, endurecimento por precipitados, laminação controlada, tratamento térmico por resfriamento acelerado de forma a obter ferrita acicular e/ou ferrita widmanstätten. Outros métodos para aumentar a ductilidade e tenacidade é fazer um tratamento térmico de globulização e homogeneização dos carbonetos e inclusões formados no processo da solidificação. No caso do refinamento do grão a tensão de escoamento na ferrita aumenta em um 50% para cada redução de tamanho dos grãos à metade em media (7).

Em resumo a dureza depende do conteúdo de carbono, porcentagem da perlita, tamanho de grão, elementos em solução sólida, dispersão das partículas e densidade de discordâncias.

A perlita é pouco desejada por que diminui a temperatura de transição e incrementa a taxa de endurecimento por deformação. O endurecimento por refinamento de grão é o que menos produz perda da tenacidade e o melhor para diminuir a temperatura de transição dúctil-frágil do aço (7).

Uma distribuição uniforme de precipitados muito pequenos na rede cristalina retarda o movimento das discordâncias; a distribuição uniforme aumenta quando há um acoplamento geométrico ou coerência entre as redes cristalinas do precipitado e a matriz.

Podem ser feitos vários tratamentos térmicos nos aços microligados como normalização, o qual busca que os elementos de microliga se dissolvam e logo se precipitem ao diminuir sua solubilidade durante o resfriamento. Também pode ser realizada uma têmpera com revenimento posterior; o principal problema neste ultimo tratamento, é o alto custo, já que se requerem grandes instalações para poder temperar as lâminas de aço e o conteúdo de elementos de liga vai ser maior para conseguir a temperabilidade, devido ao baixo carbono (7).

2.2. HISTÓRIA DOS AÇOS MICROLIGADOS

Os aços microligados foram desenvolvidos originalmente na década dos 60 para oleodutos e gasodutos de grande diâmetro e neste setor, encontram-se as aplicações mais importantes. Os aços X-42 e X-52 foram criados nessa época, como aços de médio carbono 0,2%C produzidos por laminação e normalização; seu principal elemento de liga é o vanádio, depois, começaram-se a produzir adicionando titânio e nióbio para refinar ainda mais os grãos de ferrita dando vida aos aços X-60 e X-65 (1) (8) (9).

Na década dos anos 70 o aço API 5L grau X-70 foi manufaturado por primeira vez na Alemanha para a construção de tubos para o transporte de gás; nesta época em paralelo se começava a exploração de petróleo em zonas frias como Sibéria e Alasca. Esta classe de aços ARBL diminuiu o conteúdo de carbono e se compensou com mais microadições de vanádio, titânio e nióbio a partir de um novo processo termomecânico de laminação controlada que deu maior refino do grão da ferrita aumentando as propriedades mecânicas e redução das trincas formadas por hidrogênio. O aço X-70 trouxe projetos modernos de oleodutos como tubos em espiral, chapas de grande espessura rentáveis e bobinas laminadas a quente (1) (8) (9).

No princípio dos anos 80 se cria o aço X-80 com maior refinamento de grão e endurecimento por solução sólida o que permitiu trabalhar com maiores pressões e longas distâncias. Na China se construiu um gasoduto de quase 5000 Km grau X-80 com uma microestrutura ferrítica e um conteúdo menor de 0,07% de carbono, 0,07-0,10% Nb e 0,2-0,3% Mo no aço; toda a tubulação continha 10.000 toneladas de molibdênio aproximadamente (10) (11).

Atualmente tem-se desenvolvido aços X-100 e X-120 com molibdênio, cobre e níquel como elementos de liga, esta classe de tubulação API são muito usadas no Ártico.

Para levá-lo ao nível de produção comercial a Exxon Mobil combinou seus conhecimentos em materiais com a experiência metalúrgica e de manufatura de duas companhias: Nippon Steel Corporation (NSC) e Sumitomo Metal Industries (SMI) dando como resultado três tipos de microestruturas, bainita inferior, placas de martensita temperada e “dual phase” (10) (12).

É importante saber que a norma API 5L se refere ao limite de escoamento mínimo do material em [Ksi], por exemplo, o grau X-65 tem um limite de escoamento mínimo de 65 Ksi (2).

Apesar de que no mundo já se trabalha com esses aços, no Brasil grande parte dos dutos de maior resistência são fabricados da classe X-70. Atualmente o 75% de nióbio está destinado para sua fabricação (8) (13).

Atualmente busca-se diminuir o conteúdo de enxofre para criar aços mais limpos e a utilização de boro em lugar de molibdênio para baixar o custo químico e melhorar a resistência ao HIC (11).

O aço para tubos da classe X65 começou a ser produzido no fim da década de 1970. O aço foi produzido por lingotamento contínuo seguido de laminação termomecânica controlada e resfriamento ao ar. Possui limite de escoamento mínimo de 448 MPa e máximo de 600 MPa de acordo com a norma API 5L (2).

O aço API X65 pode ser produzido por técnicas diferentes como: laminação controlada seguida de normalizado, laminação termomecânica controlada, resfriamento acelerado após a laminação e tratamento de têmpera e revenimento após a laminação. Os processos de produção de chapa para gasoduto também permite a redução substancial do preaquecimento da chapa durante o processo de soldagem, conforme a espessura da chapa, facilitando a absorção de calor durante a solda sem perder resistência e tenacidade.

A composição química dos aços API, em conjunto com o processo de laminação das chapas e o resfriamento acelerado são os grandes responsáveis pelo

aumento de resistência mecânica dos materiais, melhoramento da tenacidade, assim como o aumento da soldabilidade do material (3).

2.3. APLICAÇÃO DOS AÇOS MICROLIGADOS

Os aços microligados são usados na indústria automobilística, aeronáutica, civil e petroquímica; como são mais resistentes à HIC decorrente da corrosão, apresentam boa soldabilidade e excelente equilíbrio entre resistência mecânica e tenacidade do que os aços normais, estes aços são usados na fabricação de tubos para oleodutos e gasodutos e materiais que estejam expostos a um meio corrosivo (9) (14).

Esses aços ARBL são empregados na fabricação de veículos para a construção, maquinaria agrícola, equipamentos industriais, tanques de armazenamento, carros mineiros, ferroviários, barcas, motos de neve, cortadoras de grama, pontes, refinarias marinhas, torres de transmissão, postes de luz, vigas e no desenvolvimento de estruturas que são projetadas para suportar grandes tensões onde o aço microligado é entre 20% e 30% mais leve do que o aço ao carbono (7) (13).

Os aços microligados são de grande utilidade quando se deseja aumentar o limite de escoamento e elevar o esforço máximo sem perda da ductilidade, melhorar a razão elástica, melhorar a soldabilidade, a resistência à corrosão atmosférica e a temperatura de transição dúctil frágil (15). Algumas de estas propriedades são mais exigentes quando o aço vai ser exposto a meios azedados onde o hidrogênio pode fragilizar e fraturar o material; esses aços são conhecidos como aços para uso "Sour".

2.4. TUBOS PARA SERVIÇO SOUR

Nos últimos anos houve um crescente interesse nas necessidades dos aços para fabricação de tubulações grau API para aplicações de transporte de óleo e gás em um ambiente SOUR.

O serviço SOUR nas tubulações apresenta-se quando o sistema de transporte deve conduzir gás azedo. O gás azedo é qualquer gás que contenha uma quantidade significativa de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Por outro lado, gás natural que não contenha significativa quantidade de sulfeto de hidrogênio é chamado "*gás doce*" (*sweet gas*). O H_2S é um dos gases presentes nos reservatórios de petróleo, podendo também ser gerado durante os processos de produção e refino; logo, é importante ter um maior conhecimento do fenômeno corrosivo e da fragilização nos aços ARBL na presença desse gás, identificando os mecanismos que podem originar falhas no componente metálico (1).

A produção bem sucedida de tubulações para serviço SOUR depende da qualidade aço. A boa qualidade do aço deve garantir uma excelente limpeza de inclusões não metálicas, não ter bandeamento, baixa segregação de elementos de liga e a menor porosidade. Estas características reduzem a quantidade de hidrogênio dissolvido na microestrutura como também uma menor quantidade de armadilhas concentradoras do hidrogênio; permitindo assim aumentar a resistência efetiva à descamação por hidrogênio e à fratura induzida pelo hidrogênio (HIC) no produto final (16).

2.5. FABRICAÇÃO DE AÇO MICROLIGADO PARA TUBOS API

Os aços microligados para tubos API podem ser fabricados por três rotas segundo as especificações da norma API 5L (2004):

- A primeira rota usa um conteúdo de elementos de liga alto; o nióbio em solução sólida atrasa a recristalização da austenita na laminação, também retarda a cinética de transformação de austenita para ferrita durante o resfriamento e diminui a temperatura Ar_3 para favorecer os tempos de laminação.

- A segunda rota é um resfriamento acelerado após a laminação para obter ferrita acicular. Este processo ajuda a diminuir o conteúdo de microligas no aço e aumentar a resistência à fratura induzida por hidrogênio.
- A terceira rota é uma laminação a uma temperatura menor à temperatura intercrítica na região bifásica $\alpha + \gamma$. Este processo aumenta o limite de elástico e a resistência máxima do material no sentido da laminação (1) (2).

2.6. LAMINAÇÃO CONTROLADA

Os aços ARBL são produzidos pelo processo de laminação controlada. O processo consiste em laminar o aço a quente com passes controlados seguido de resfriamento acelerado ou ao ar. A microestrutura final depende da forma como este é conduzido.

Nos anos 70, surgiu o processo de laminação termomecânica controlada (TMCR), o que permitiu eliminar o tratamento de normalização no final da etapa de laminação, iniciado uma nova era dos aços API 5L. Devido à introdução deste processo de laminação a quente com resfriamento controlado, combinado com a adição de microligantes, foi possível um ganho nas propriedades mecânicas, incluindo a soldabilidade e a tenacidade (17).

Os elementos microligantes presentes na composição do aço, como Nb, Ti, e V auxiliam no refinamento dos grãos austeníticos, assim como no endurecimento por precipitação de carbonetos e/ou carbonitretos de nióbio titânio na ferrita.

O processo termomecânico é usado para maximizar os efeitos dos microligantes contribuindo não só com o aumento da resistência mecânica se não também possibilitando a redução significativa dos elementos de liga, em especial o carbono (3).

A laminação controlada está dividida em três etapas: laminação de esboçamento, fase de espera e laminação de acabamento.

2.6.1. LAMINAÇÃO DE ESBOÇAMENTO

É feita sob altas temperaturas, onde a austenita se recristaliza completamente durante o intervalo entre os passes de laminação. A deformação aplicada a cada passe precisa ser alta o suficiente para promover a recristalização plena da austenita entre passes.

2.6.2. FASE DE ESPERA

A laminação é interrompida, pois o material se encontra dentro da faixa de temperatura onde os elementos de microliga tornam a recristalização da austenita intermitente. Isso poderá levar ao surgimento de microestrutura com grãos de tamanho heterogêneo, o que tende a prejudicar a tenacidade do material.

2.6.3. LAMINAÇÃO DE ACABAMENTO

Cada passe de laminação abaixo da temperatura de não recristalização da austenita, temperatura acima de linha A3, promove encruamento progressivo dos grãos austeníticos. Os elementos de microliga, especialmente o Nb, suprimem a recristalização da austenita, originando grãos austeníticos em formato achatado (apanqueado).

A laminação controlada é apresentada na seguinte figura:

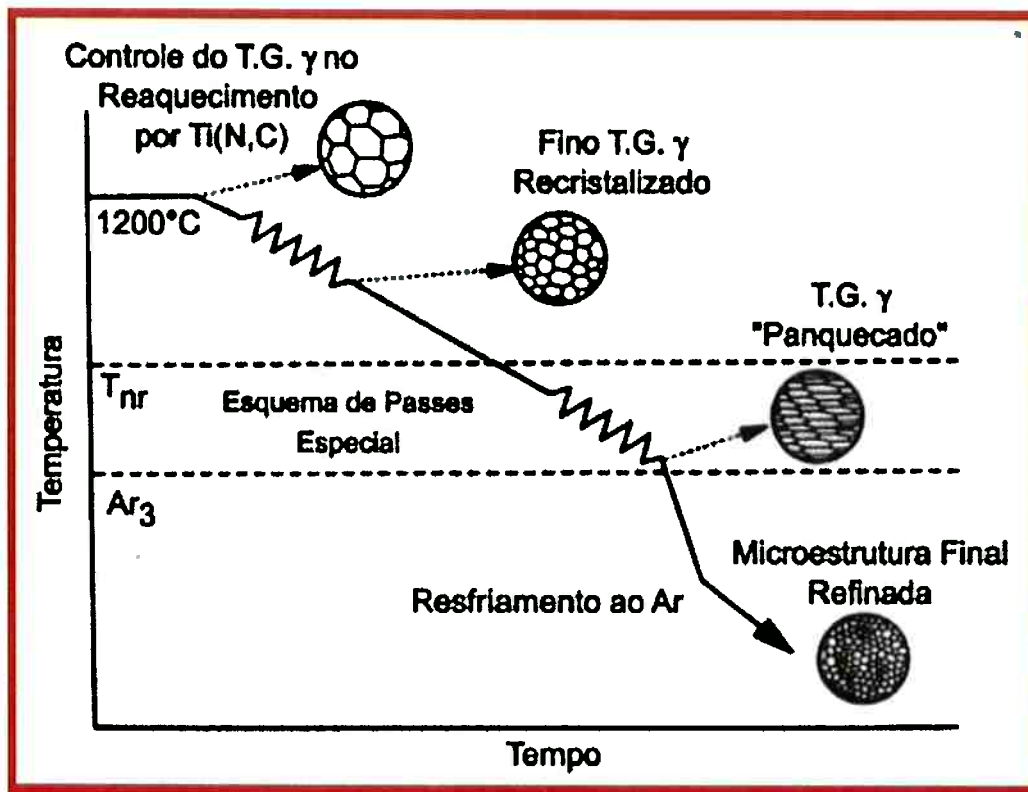


Figura 1: Evolução da microestrutura durante a laminação controlada (3).

2.7. SOLDABILIDADE DOS AÇOS MICROLIGADOS

Devido às altas resistências dos aços microligados foi preciso o desenvolvimento de processos adequados de soldagem para a construção de dutos. O baixo teor de carbono permitiu melhorar o processo de solda sendo compensada a perda de propriedades mecânicas com a adição de elementos de liga.

Para a soldagem longitudinal os métodos mais usados são soldagem por arco submerso (SAW) e soldagem por resistência elétrica (ERW). Para a soldagem circunferencial é comum usar os métodos de soldagem manual de eletrodos revestidos (SMAW), soldagem por arco submerso (SAW), soldagem com proteção por gás e eletrodo consumível (GMAW) e soldagem a arco com arame tubular (FCAW) (8).

É comum notar na região da soldagem a aparição de uma microestrutura martensita-austenita (MA) por causa do aquecimento e o resfriamento do material durante o processo. Se o resfriamento é rápido, a austenita pode se transformar em martensita ainda que é possível ter austenita retida que não se torna em martensita. Altas quantidades de martensita-austenita (MA) baixam a tenacidade do aço (18).

2.8. O BANDEAMENTO

O bandejamento pode ser definido como bandas alargadas de diferentes microestruturas paralelas à direção da laminação originadas por microsegregação dendrítica; este fenômeno se desenvolve principalmente nos aços de baixo carbono (19) (20).

A microestrutura bandeada se deve à diferença na composição do primeiro sólido formado durante o resfriamento e a última região a solidificar, gerando assim microsegregação dos elementos ligados (19).

Para aços de construção mecânica laminados a quente em estado austenítico é comum a presença de bandas alternadas de ferrita e perlita em direção à laminação. É importante a redução do grão de bandejamento para melhorar a homogeneidade do material e suas propriedades (19). No caso dos aços para tubos SOUR é necessário reduzir a segregação para diminuir ou eliminar o bandejamento, pois essas heterogeneidades são sítios que trabalham como armadilhas para a retenção de hidrogênio.

Para eliminar a microestrutura bandeada se usam tratamentos térmicos com o objetivo de homogeneizar as fases do material e equilibrar as propriedades mecânicas do material. O recozimento de homogeneização é o mais usado para a redução ou eliminação dos elementos segregados; este tratamento é dado em duas etapas: solução sólida dos elementos e dissolução da fase em desequilíbrio. Também pode se usar a normalização para obter uma estrutura homogênea e refinada e assim melhorar a tenacidade e resistência destes aços (21) (22).

2.9. ELEMENTOS DE LIGA

A transformação da austenita é alterada pela presença de elementos de liga; a velocidade de nucleação dos grãos, crescimento e morfologia são influenciadas por eles. Os elementos de liga estão distribuídos uniformemente na austenita a temperaturas de solução sólida correspondentes à liga, quando se produz a transformação tendem a formar precipitados distribuídos na austenita e na ferrita, para lograr a concentração de equilíbrio correspondente à temperatura (6) (7).

Normalmente os elementos de liga nos aços se agregam para melhorar sua resposta aos tratamentos térmicos com a finalidade de melhorar a resistência química do aço, as propriedades mecânicas e alterar suas propriedades elétricas e magnéticas. Os elementos de liga movem as linhas de transformação do diagrama ferro carbono na procura de melhores propriedades mecânicas (7) (11).

Segundo seu conteúdo, eles podem se dividir em três tipos:

- Aços de baixa liga: quantidade de elementos de liga menor a 2,5%.
- Aços de meia liga: quantidade de elementos de liga entre 2,5% e 10%.
- Aços de alta liga: quantidade de elementos de liga maior do que 10%.

Os aços microligados são aços de baixa liga já que têm um conteúdo de liga menor do que 2,5%. O molibdênio é um elemento que serve para aumentar a dureza do aço pelos métodos clássicos de fortalecimento de aços de baixa liga; esses métodos são:

- Endurecimento por solução sólida.
- Refinamento do tamanho de grão.
- Temperado e revenido.
- Endurecimento por precipitação.
- Laminação controlada.

2.9.1. NIÓBIO

O nióbio é um material de alto ponto de fusão (2469°C). Usado como elemento de liga geralmente com teores menores do que 0,15%. Esse elemento tem a capacidade de formar carbonetos e carbonitreto que endurecem o aço por precipitação como também refinar o grão aumentando as propriedades mecânicas.

O nióbio junto com o vanádio é usado em baixa quantidade para aumentar a resistência do aço e poder diminuir o conteúdo de carbono sem reduzir a dureza. A redução do teor de carbono melhora a soldabilidade e tenacidade do material.

O carboneto de nióbio tem uma estrutura cúbica, o efeito no aumento das propriedades mecânicas permite reduzir o tamanho e peso das estruturas a construir, além de reduzir custos e emissões de CO₂ ao meio ambiente durante a fabricação de aços microligados (23).

O efeito do Nb como refinador de grão pode ser observado na figura 2.

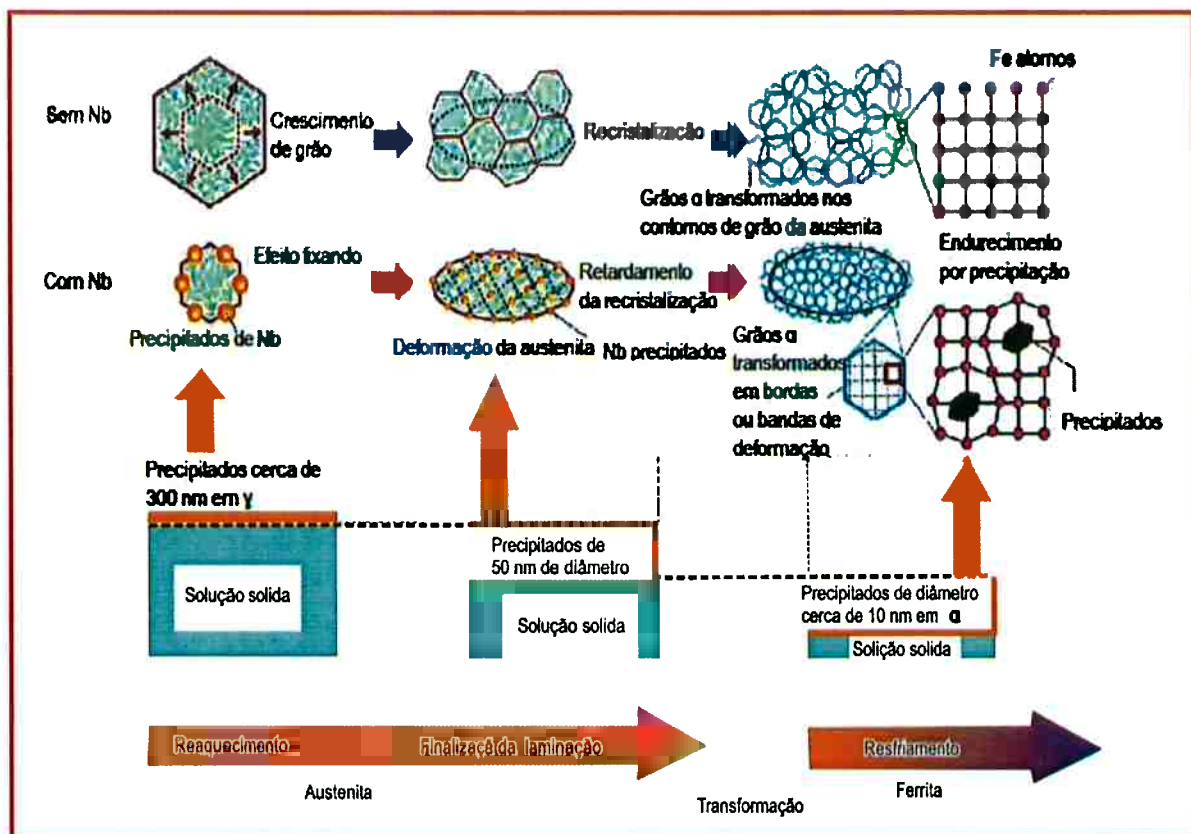


Figura 2: Influência do nióbio na rede cristalina (23).

A figura 3 compara a microestrutura de uma liga de aço carbono ASTM A36 com um aço microligado ao Nb ASTM A572 GR 50 com conteúdo de nióbio entre 0,005%-0,05% (23).

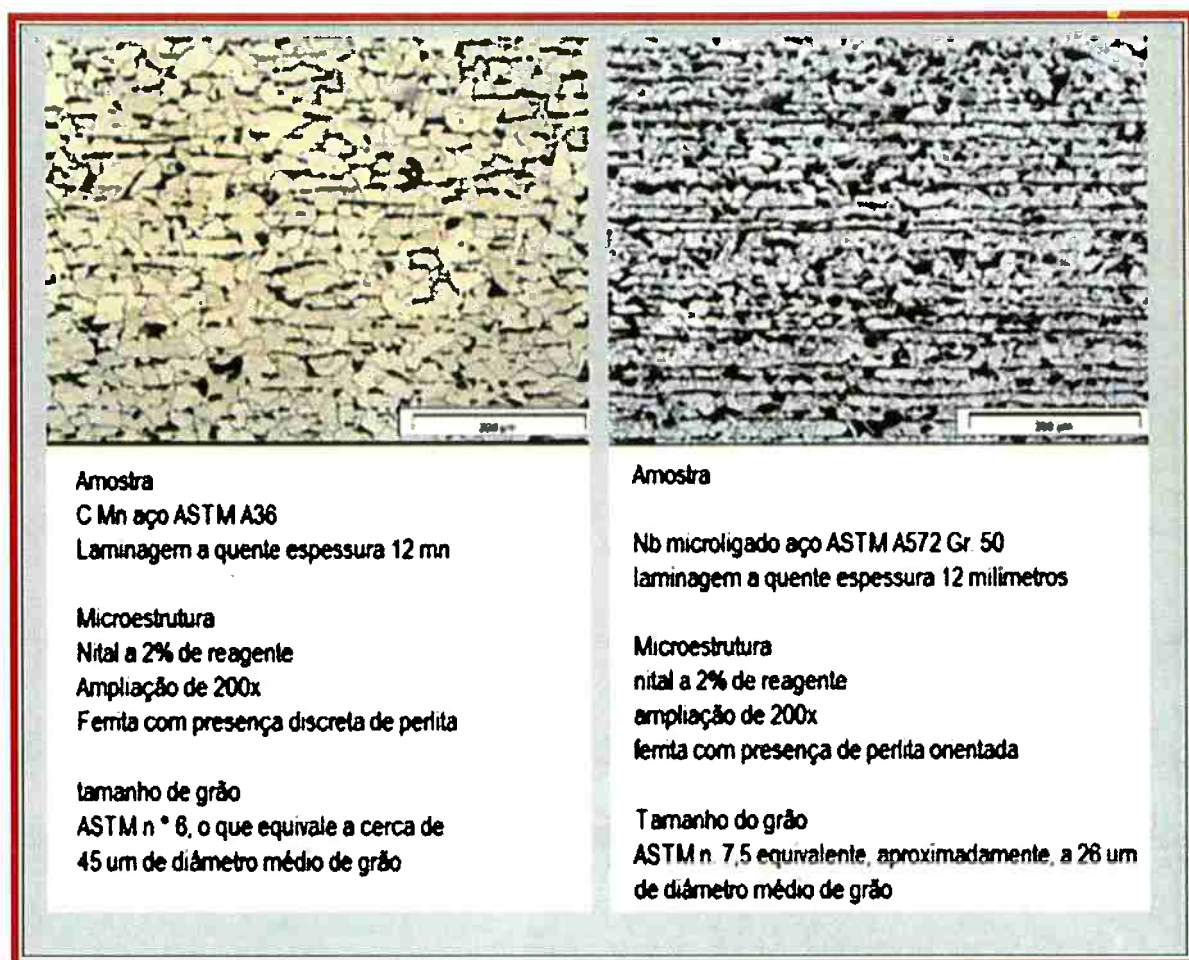


Figura 3: Comparação aço ASTM A36 com um aço microligado ASTM A572 GR 50 (23).

O fortalecimento do aço pelo nióbio é de 35 a 40 MPa (5 a 6 ksi) por 0,01% de adição. Esta propriedade depende da quantidade de Nb e o tamanho do precipitado como mostra o gráfico 1 (6) (23) (24).

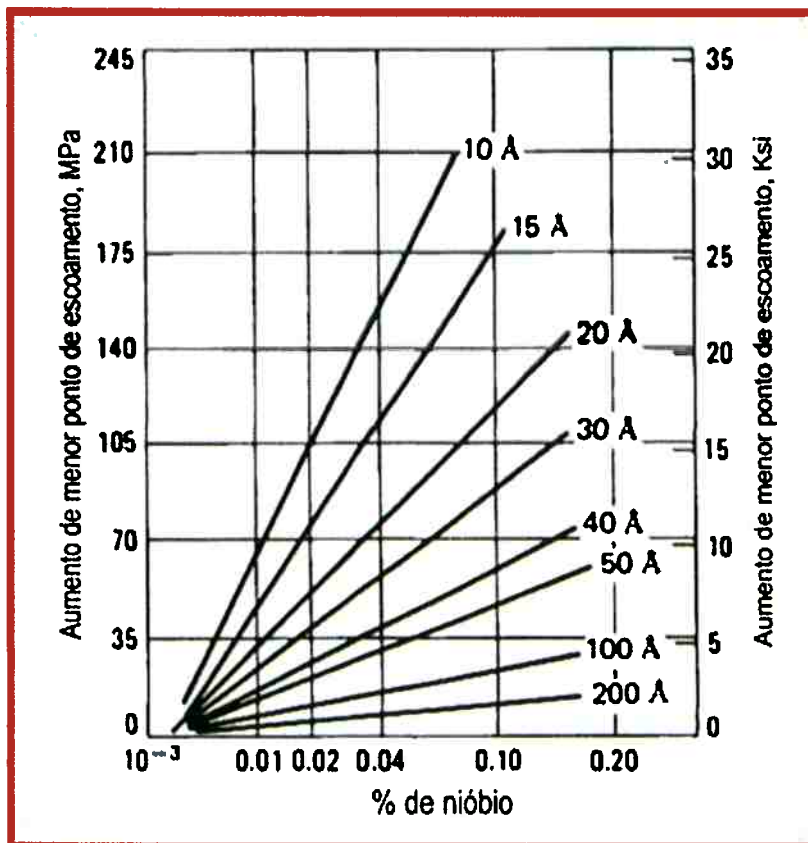


Gráfico 1: Fortalecimento do aço pelos precipitados de nióbio segundo seu tamanho (6).

2.9.2. VANÁDIO

O vanádio é usado como elemento de liga para formar precipitados finos na ferrita que não são tão estáveis como os formados pelo nióbio; sua formação depende da velocidade de resfriamento, no entanto são estáveis a temperaturas altas o qual é bom para obter ferrita fina.

O fortalecimento por vanádio é entre 5 e 15 MPa (0,7 e 2 ksi) por cada 0,01% em peso de V, dependendo do conteúdo de carbono e da velocidade de resfriamento. Os nitretos e carbonetos de vanádio têm estruturas cúbicas (6) (24).

2.9.3. TITÂNIO

O titânio é um elemento alfafagênico estabilizador da ferrita como pode se observar no Gráfico 2. Pode formar óxidos, sulfuretos, carbonetos e nitretos; a estrutura cristalina dos seus carbonetos e nitretos é cúbica centrada nas caras.

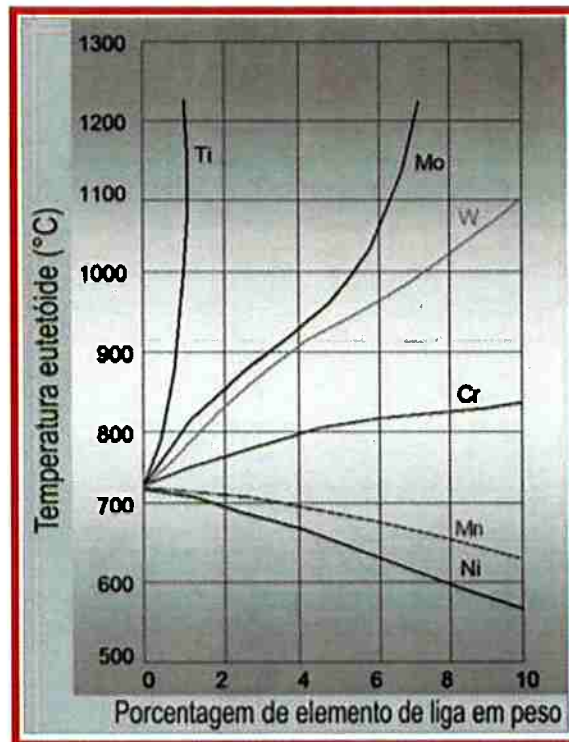


Gráfico 2: Efeito das ligas sobre a temperatura eutetóide (25).

O Ti dá uma excelente resistência à corrosão para ser usado em aços para tubulação, aumenta a resistência mecânica e formam ligas de baixo peso conhecidas como ligas leves. O grande problema deste elemento é seu alto custo (7) (24).

2.9.4. MANGANÊS

O manganês é um elemento gamagênico ou estabilizador da austenita estendendo o campo de estabilidade da fase gama como pode ser ver no Gráfico 2. O Mn forma carbonetos estáveis dentro do aço e é um bom endurecedor da ferrita. Suas

principais funções é aumentar as propriedades mecânicas, refinar o grão e aumentar a temperabilidade nos aços.

O manganês e o enxofre reagem formando inclusões alongadas sensíveis à HIC. A forma alongada pode se modificar adicionando cálcio para torná-las globulares e reduzir a concentração de hidrogênio neste tipo de armadilhas (7) (24).

2.9.5. ENXOFRE

O enxofre se recombina com manganês formando sulfeto de manganês, que reduz a energia absorvida no ensaio Charpy principalmente no impacto transversal. Valores altos de energia absorvida são necessários para evitar a ocorrência de propagação de fratura frágil no material. É normal reduzir o enxofre para teores menores que 0,01%. Para aplicações SOUR, o teor de enxofre deve ser igual ou menor a 0,001%. As inclusões de sulfeto de manganês após a laminação se apresentam alongadas devido à plasticidade. Para evitar a formação de sulfetos de manganês alongados se adiciona cálcio, que envolve as inclusões de MnS, não as deixando deformar durante o processo de laminação (3).

2.9.6. FÓSFORO

É uma impureza que tem uma forte tendência a segregar durante a solidificação. Aumenta o limite de escoamento, mas, diminui a soldabilidade e a tenacidade à fratura. Os fosfetos são prejudiciais em ambientes ácidos na presença de H_2S onde aumentam a corrosão e, portanto se devem manter em um teor máximo de 0,020% para serviços doces ou menor do que 0,015% em peso para serviços azedos (1).

2.9.7. OUTROS

O alumínio é usado como desoxidante, reduz o crescimento de grão, melhora a resistência à oxidação e aumenta a dureza. O cromo aumenta a resistência à corrosão, oxidação e temperabilidade. O níquel aumenta a tenacidade do aço. O cobre aumenta a dureza, resistência mecânica e estabilidade a alta temperatura, mas diminui a

forjabilidade do aço. O nitrogênio pode se agregar em alguns aços para promover a formação de austenita (7), mas não é desejado nos aços microligados por formar nitretos ou carbonitretos tendo alta afinidade com elementos como Nb, Ti, V.

2.10. CORROSÃO

A corrosão é a destruição de um metal por uma reação química ou eletroquímica com seu ambiente. Os materiais tendem buscar sua forma mais estável ou de menor energia (26).

A corrosão tem um importante impacto econômico na indústria do petróleo, já que anualmente os custos para estudar, controlar ou mitigar este fenômeno são altos (27).

O 80% das falhas decorrentes nos sistemas de produção e transporte são causadas pela corrosão. A corrosão eleva os esforços e aumenta a energia para a retenção de hidrogênio diminuindo a tenacidade do aço. Os dois principais agentes corrosivos associados ao petróleo e ao gás são o sulfeto de hidrogênio e o anidrido carbônico; a existência de oxigênio ou o fato da água de injeção quando estão em contato com o ar ocasiona corrosão (26).

No processo eletroquímico acontece transferência de elétrons; a perda de elétrons se denomina oxidação e o ganho de elétrons redução. Durante o processo corrosivo a oxidação acontece no anodo e a redução acontece no catodo onde as áreas que estão cedendo e recebendo elétrons estão dentro de uma solução líquida chamada eletrólito, a qual permite o fluxo de átomos ou moléculas carregadas denominadas íons.

Um ambiente idealizado eletroquímico seria uma superfície de aço perfeita e limpa sem imperfeições internas ou externas, onde cada grão é de estrutura e composição diferente das ligas dos contornos de grão que se precipitaram quando o aço se resfria do estado líquido ao estado sólido; a superfície se cobre com um filme de eletrólito, que sempre é água em operações rotineiras de campo, com aplicação de um

fluxo pequeno de corrente entre as áreas anódica e catódica da superfície. A corrosão inicia quando os íons de ferro entram na água desde o anodo, em quanto os íons de hidrogênio ingressam na água e se movem ao catodo, ligam se para formar moléculas, elevam se em forma de bolhas pequenas de gás e saem do eletrólito. A deterioração da superfície do metal é lenta e geralmente uniforme. A perda do metal não é preocupante, ainda que o hidrogênio atômico pode causar fragilidade nos aços de alta resistência submetidos a altos esforços. O processo pode ser observado na figura 4.

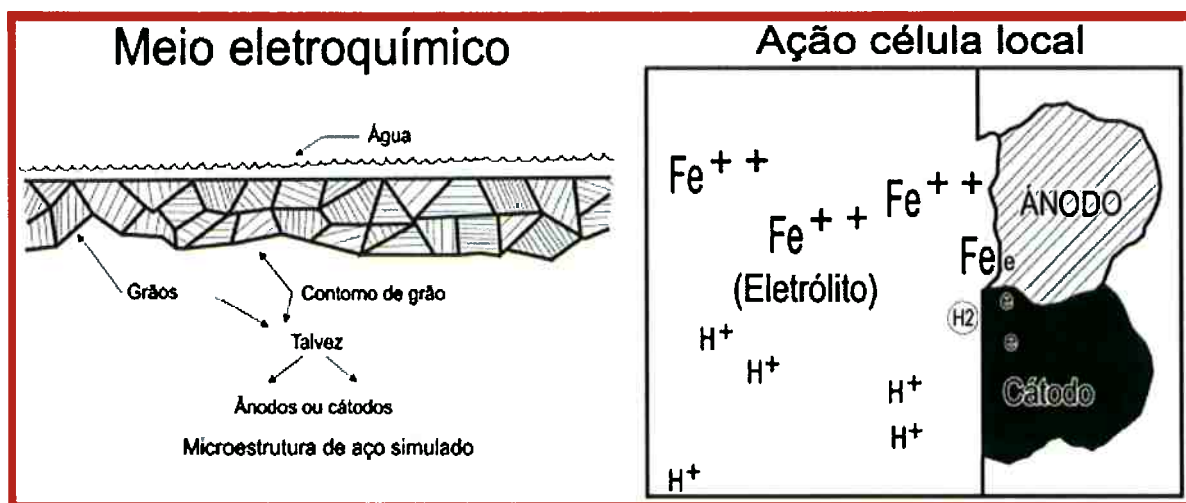


Figura 4: Corrosão eletrolítica num aço (26).

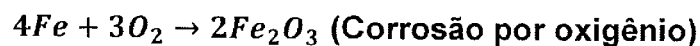
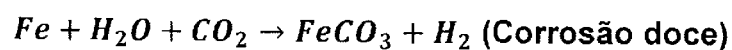
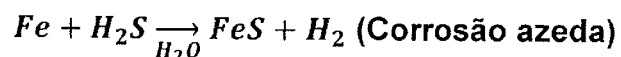
O principal ataque eletroquímico corrosivo é por pite o qual consiste num dano localizado no material produzindo pequenos furos.

Existem vários fatores pelos quais são formados:

- Fatores metalúrgicos: Crescimento anormal de grão, tratamento térmico incorreto, aço contaminado, alívio de tensões incorreto, sequência de fundição incorreta.
- Fatores de laminação na fabricação: Tratamento térmico e/ou alívio de tensões incorretas, dobras, costuras, heterogeneidade térmica, recalçamento, mecanização e limpeza errada, excessivo endereçamento em frio e dano à superfície.

- Fatores de operação em campo: Dano à superfície, soldagem incorreta, dobrado e endereçamento em frio, incrustações depositada pela água, incrustações geradas por corrosão, colunas de água, alta velocidade, ligas e metais diferentes (26).

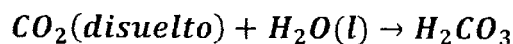
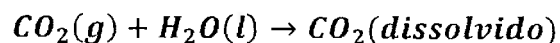
As seguintes são as reações eletroquímicas idealizadas típicas:



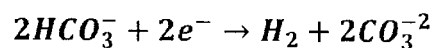
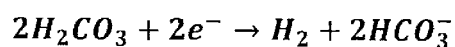
2.10.1. CORROSÃO POR CO₂

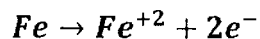
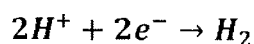
Pode se apresentar como um desgaste geral ou um ataque localizado. É estranho encontrar corrosão uniforme que se estenda sobre grandes áreas. Entre as principais formas de corrosão por CO₂ se encontram ataques localizados como pites, tipo meseta e corrosão galvânica. Nas tubulações que transportam gás e petróleo é comum encontrar corrosão deste tipo na solda (28).

O dióxido de carbono se dissolve em presença de água, formando ácido carbônico que é corrosivo. Os passos da reação se apresentam a continuação:



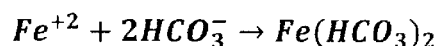
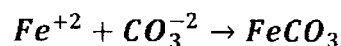
O principal processo de corrosão por CO₂ pode ser resumido por três reações catódicas e uma reação anódica:



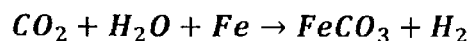


Uma camada de corrosão se forma sobre a superfície do aço por este processo.

O carboneto de ferro ($FeCO_3$) é importante na formação de filmes protetores e, sua formação se explica nas seguintes equações:



A reação global é:



Devido aos sedimentos de produtos de corrosão como $FeCO_3$, um filme se forma sobre a superfície do aço carbono. A capa de corrosão formada sobre o aço está também composta por cementita (Fe_3C) que é catódica com respeito à ferrita em ambientes de CO_2 , por isso a ferrita se corroí [22].

2.10.2. CORROSÃO POR H_2S

É conhecida como corrosão azeda, acontece durante a produção de hidrocarbonetos em menor frequência que a corrosão por CO_2 . Em presença de água, o H_2S se dissocia em H^{+} e HS^{-} (sulfetos azedos) dependendo do pH; juntos são capazes de capturar o ferro dissolvido no anodo e formar sulfeto de ferro (FeS) em forma coloidal e aderente ao metal (29).

2.11. EFEITO DO HIDROGÊNIO NO AÇO

O hidrogênio tem um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas dos aços. Provoca fragilização, trinca ou fadiga estática, corrosão baixo tensão, formação de bolhas e esfoliação do material. Na superfície dos metais ocorrem reações químicas que dissociam a molécula de hidrogênio possibilitando o ingresso na estrutura do metal por difusão em estado sólido. O hidrogênio é incorporado na rede cristalina de maneira permanente ou temporal e começa a deformá-la produzindo a trinca no material (30). Este fenômeno é conhecido como fratura induzida pelo hidrogênio, no inglês "*hydrogen Induced cracking*" (HIC).

O dano por hidrogênio se divide em duas categorias: hidrogênio combinado e hidrogênio em solução.

2.11.1. HIDROGÊNIO COMBINADO E EM SOLUÇÃO

Está dividido em ataque e formação de bolhas por hidrogênio. O ataque é o dano que se apresenta a temperaturas acima de 200°C sob pressão na presença de hidrogênio. O aço apresenta uma descarbonetação e redução da tenacidade e resistência mecânica, já que o hidrogênio reage com o carbono e forma metano (CH_4) formando bolhas no aço que se alojam nos contornos de grãos ocasionando fissuração intergranular (30).

As bolhas na superfície do aço originadas pelo hidrogênio são conhecidas como "*Blistering*" (1) em inglês e se produzem com maior frequência em aços de pouca resistência que trabalham em meios azedos.

O hidrogênio atômico penetra nos lugares mais fáceis: interfaces matriz - inclusão, matriz - carbonetos, cavidades e contornos de grão. A presença de inclusões alongadas como MnS gera microcavidades na matriz que facilitam a recombinação do hidrogênio nesses lugares. O acúmulo de hidrogênio ocasiona um aumento da pressão interna no material, posterior decoesão dos grãos e por último a formação e crescimento de trincas (30).

O hidrogênio em solução apresenta-se em aços de alta e pouca resistência mecânica, envolve perda de propriedades mecânicas que geram a iniciação ou propagação de trincas dentro do material. A ductilidade do aço começa a baixar, a resistência à fratura diminui. O tipo de fratura pode mudar de uma morfologia dúctil a uma frágil, principalmente no intervalo de temperaturas entre 173°K a 373°K com um efeito máximo a temperatura ambiente. A fragilização por hidrogênio pode-se perceber quando o material é levado a esforços de tensão e depende da microestrutura do material (30).

2.11.2. MECANISMOS DE TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO (HIC) EM ACOS PARA SERVIÇO SOUR

Os átomos de hidrogênio presentes nos produtos e os gerados no processo de corrosão são dotados de grande difusividade motivando sua absorção pela matriz metálica na forma de hidrogênio atômico. Este recombina formando moléculas de hidrogênio (gás) em espaços disponíveis na microestrutura, normalmente ao redor de armadilhas como os MnS como representado na figura 5. Uma vez re combinado, a pressão do gás é alta, o suficiente para fazer escoar a matriz e iniciar a trinca que normalmente se propaga de maneira transgranular. As inclusões de MnS são locais preferenciais para o acúmulo de gás H_2 e, geralmente, estão alinhadas na direção de laminação (31).

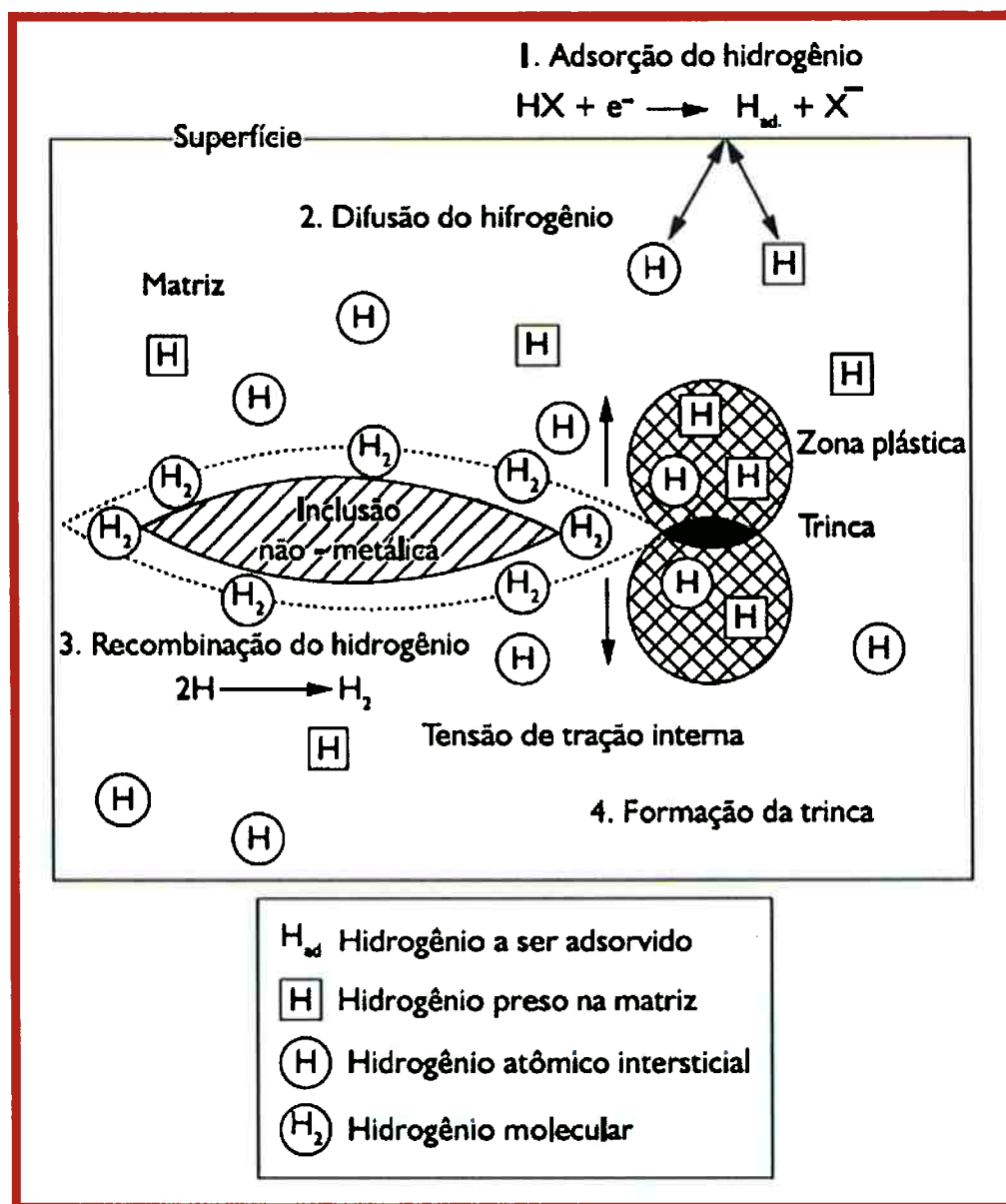


Figura 5: Mecanismo de trinca induzida por hidrogênio em aço de alta resistência. Fase (1): Adsorção de hidrogênio pela superfície externa. Fase (2): Absorção: difusão do hidrogênio na matriz. Fase (3): Recombinação formando moléculas de gás de hidrogênio. Fase (4): Início da trinca (31).

O mecanismo descrito na figura 5 é mais presente em aços de alta resistência baixa liga (acima da classe API X60) e pode ser minimizado pelos seguintes fatores:

- Limpeza da matriz da estrutura cristalina.

- Baixo teor de carbono, manganês, enxofre e fósforo.
- Adequados processos de laminação e resfriamento acelerado.

A produção de aços API resistentes ao serviço Sour requerem cuidados em todas as etapas de produção: projeto de liga, redução, lingotamento contínuo e laminação. A composição química e a microestrutura têm um efeito significativo sobre a resistência à fratura induzida pelo hidrogênio; por isso, procura-se submeter o aço a diferentes processos termomecânicos para modificar a microestrutura. Alguns autores discutem que a Bainita refinada e martensita temperada e revenida com alívio de tensões têm um bom desempenho no serviço SOUR, mas a maioria das pesquisas focam seu interesse na procura de ferrita fina (32). O uso destes materiais tende a aumentar nos próximos anos (31) pela necessidade de extração de gás e petróleo em meios Sour.

2.11.3. INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA

A difusividade do hidrogênio na estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) é menor do que na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) pelo fator de empacotamento; no CFC é 0,74 e no CCC é 0,68 [26]. As microestruturas mais duras e de forma acicular são as mais susceptíveis a sofrer dano por hidrogênio, então de maior a menor se tem: martensita > bainita > perlita laminar > martensita revenida a alta temperatura > ferrita > cementita globular (33).

Na figura 6 pode-se observar os lugares preferidos do hidrogênio dentro das estruturas cristalinas:

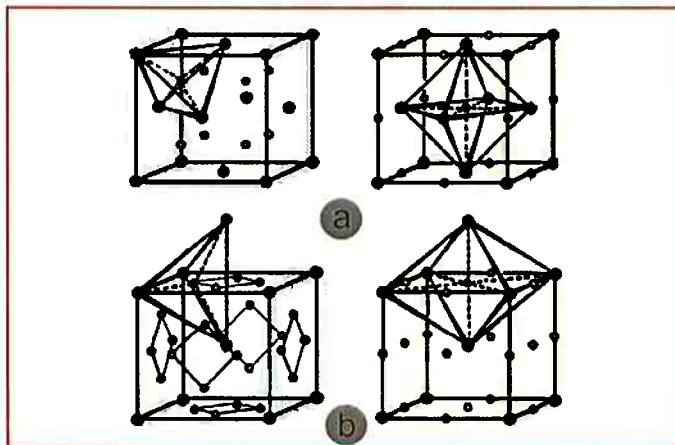


Figura 6: Sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio a) CFC b) CCC (34).

2.11.4. INFLUÊNCIA DAS INCLUSÕES

A forma, tamanho, coerência com a matriz, distribuição e a densidade das inclusões são fatores que devem ser levados em conta no dano pelo hidrogênio.

- Forma: Formas alongadas são concentradoras de esforços e de hidrogênio.
- Tamanho: Inclusões grandes apresentam maior interação com a matriz e com o hidrogênio.
- Coerência: Partículas incoerentes geram menor distorção na rede, capturam o hidrogênio em forma apreciável e o deixam escapar depois. Partículas coerentes ocasionam maior distorção, retêm menos hidrogênio e não o deixam escapar.
- Distribuição: Uma distribuição homogênea de inclusões na matriz permite uma distribuição uniforme de hidrogênio capturado.
- Densidade: Se uma inclusão é iniciadora de trincas deve se reduzir a densidade de inclusões ao mínimo. Deseja-se que os óxidos existentes sejam finos, coerentes e distribuídos para que o hidrogênio esteja distribuído e evitar que possa ir para outros lugares iniciadores de trincas (30).

2.12. ARMADILHAS DE HIDROGÊNIO

São lugares na rede em onde a probabilidade de escape do hidrogênio é menor do que outro lugar. As armadilhas são os defeitos cristalinos como contornos de grão, discordâncias, interfases entre matriz e inclusões e outros lugares onde a energia de interação é maior do que na encontrada entre o hidrogênio e os espaços da rede cristalina (30).

Podem se classificar como:

- Armadilhas reversíveis: São aquelas nas quais o hidrogênio permanece por pouco tempo e têm pouca energética de interação.
- Armadilhas irreversíveis: São aquelas com uma mínima velocidade de liberação de hidrogênio e alta energia de interação para se liberar.

Na figura 7 são apresentadas as armadilhas de hidrogênio mais comuns na rede cristalina:

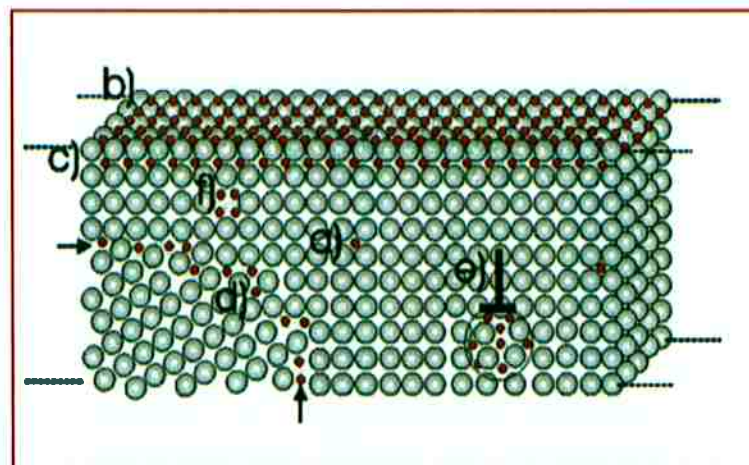


Figura 7: a) Solubilidade convencional na rede cristalina b) Sites de hidrogênio capturado na superfície c) Embaixo da superfície d) Contorno de grão e) Discordâncias f) Lacunas (35).

Na tabela 1 se apresenta a energia de interação de algumas armadilhas a uma temperatura de 27°C:

Tipo de armadilha	Energia de aprisionamento (KJ/mol)	Categoria em temperatura ambiente
Contorno de grão	59	Forte
Interface com cementita	84	Forte
Discordâncias	26.9 - 31	Moderada
Microcavidades com ferro deformado em frio	30.8 - 40.6	Forte
Interfaces com oxido de ferro	47.3	Forte
Microcavidades em aço AISI 4340	55.9	Forte
Interface com MnS	72.4	Forte
Interface com Al ₂ O ₃	79	Forte
Interface com TiC	87	Forte

Tabela 1: Energia de interação do hidrogênio com armadilhas presentes na microestrutura do aço (33).

A tabela 2 apresenta a energia de interação hidrogênio–armadilha para diferentes morfologias da cementita e martensita:

Tipo de armadilha	Energia de aprisionamento (KJ/mol)
Perlita	6.4
Cementita globular	7.8
Martensita	8.6
Martensita revenida	9.2

Tabela 2: Energia de interação do hidrogênio com armadilhas para diferentes morfologias da cementita e martensita (33).

3. OBJETIVO

Caracterizar por diferentes técnicas uma nova liga de aço microligado baixo Mn alto Nb para a fabricação de tubos X65 Sour e avaliar sua resistência à fratura induzida pelo hidrogênio (HIC) num meio corrosivo de H_2S quanto também suas propriedades mecânicas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o material de pesquisa e os procedimentos experimentais necessários para a caracterização microestrutural, a resistência mecânica e a resistência à fratura induzida pelo hidrogênio do aço X65.

As técnicas experimentais de MO, MEV, EDS, e HIC foram desenvolvidas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da universidade de São Paulo no Laboratório de Transformações de Fases e no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE). O ensaio mecânico de tração foi desenvolvido no SENAI, também os corpos de provas do ensaio de impacto foram feitos no SENAI, mas o ensaio foi realizado no PMT.

4.1. MATERIAL

O material usado nesta pesquisa é um aço microligado para a fabricação de tubos API 5L X65 com aplicações no serviço SOUR. A característica mais importante do aço é seu baixo conteúdo de Mn e alto Nb. Foi produzido na forma de bobina, através do processo termomecânico de laminação controlada "*Thermo Mechanical Controlled Rolling*" (TMCR).

A amostra da bobina foi doada por uma empresa internacional produtora de aços com dimensões originais (538 X 1720 X 16) mm. A amostra original foi reduzida por processos de corte a jato de água/areia e corte com serra de fita para obtenção de peças menores. A amostra de trabalho com suas dimensões e sua orientação é apresentada na figura 8:

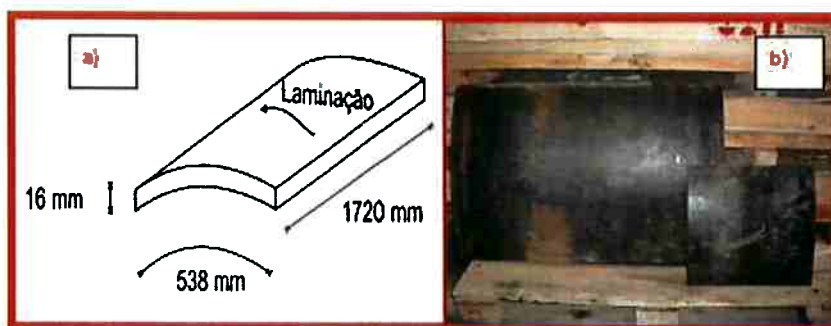


Figura 8: É apresentada a bobina e sua direção de laminação. a) medidas iniciais da bobina. b) cortes.

A composição do aço segundo a CBMM é apresentada na tabela 3:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Total Al	Cu	Nb	N
0,039	0,224	0,536	0,007	0,0011	0,438	0,140	0,023	0,270	0,089	0,0047

Tabela 3: Composição do aço fornecido pela CBMM.

4.2. METODOS

Na fase inicial deste trabalho foi necessário cortar a bobina do aço para obter um tamanho menor no Departamento de Engenharia de Minas com máquina de corte a jato de água e areia. Obtiveram-se duas chapas de medidas (340 X 370 X 16) mm com as quais foi mais fácil trabalhar.

Posteriormente as chapas menores foram cortadas em pequenas peças com a máquina serra de fita para preparar corpos de prova para HIC segundo a norma NACE TM0284 (36). O material restante foi usado para análises microestrutural.

Os ensaios mecânicos de tração foram desenvolvidos no SENAI segundo as normas API 5L 2008 (37) e ASTM 370 (38) assim como a análise da composição química do aço. Os ensaios de impacto Charpy foram executados no PMT-USP.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para o estudo da microestrutura do aço foram embutidas amostras de diferentes partes da bobina no sentido longitudinal.

Foram lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pano 1 μm . Depois foram examinadas sem ataque por MO e MEV para a caracterização das inclusões. Foi importante lixar e polir com pouca aplicação de carga para não contaminar as amostras com partículas da lixa como também não tirar os precipitados do material.

Finalmente foram atacadas com Nital 2% (ácido nítrico em álcool etílico) para estudar sua microestrutura. Também foi realizada espectrometria de energia dispersa de raios X (EDS) para a caracterização química das inclusões do aço.

A caracterização das inclusões foi feita segundo a norma ASTM E45 (39) e o tamanho de grão foi baseado na norma ASTM E112 (40).

4.2.2. MICRODUREZA

Para a determinação da microdureza foram realizados dois perfis de dureza Vickers ao longo da espessura da bobina. As medidas foram realizadas a cada 0,5 mm com carga 0,3 Kg. O equipamento utilizado foi um microdurômetro Zwick com indentador piramidal de base quadrada.



Figura 9: Microdurômetro Zwick com indentador piramidal de base quadrada.

4.2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

Uma amostra com área de (25 X 25) mm foi enviada ao laboratório de análise química do SENAI para corroborar a composição mandada pela CBMM do aço. O método usado foi espectrometria.

4.2.4. TESTE DE FRATURA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (HIC)

A norma NACE TM0284-2003 (36) descreve os procedimentos para avaliar a resistência de tubulações à fratura induzida por hidrogênio. A norma especifica condições para avaliação da resistência à HIC e não outros tipos de danos causados pelos ambientes ácidos.

4.2.4.1. CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para este ensaio foram feitos com dimensões de (100 ± 1) mm de comprimento por (20 ± 1) mm de largura e sempre na direção de laminação da bobina (eixo longitudinal do tubo). A espessura dos corpos de prova foi a espessura própria da bobina que neste caso é 16 mm. Foram usinados três corpos de provas, todos testados no mesmo ensaio de HIC. Na Figura 10 se apresenta um esquema com a orientação dos corpos de prova extraídos da bobina e as faces examinadas (sentido transversal) após o ensaio.

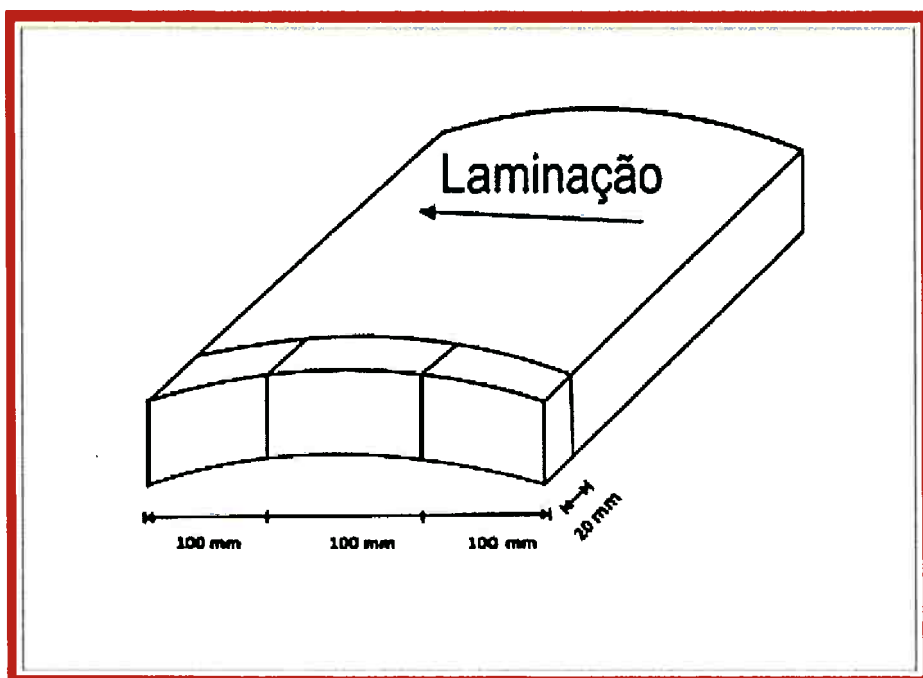


Figura 10: Posição para a extração dos corpos de prova de HIC na bobina, para uma espessura de 16 mm.

Os corpos de prova da bobina de aço foram cortados com máquina Serra Fita (Figura 11) e depois com disco abrasivo Cut-Off; posteriormente foram usinados para obter as superfícies desejadas, completamente planas, paralelas e com as medidas requeridas. Todas as superfícies dos corpos de prova foram lixadas com granulometria 100, 180, 220 e 320; depois foram limpos com álcool, secos e acondicionados no vácuo no máximo 24h antes do teste de HIC.



Figura 11: Corte da amostra de bobina na máquina Serra Fita para extração dos corpos de prova para o teste HIC.

4.2.4.2. PROCEDIMENTO PARA O TESTE DE HIC

Os corpos de prova sem nenhum tipo de esforços externos são imersos numa solução tipo A como é indicado pela norma NACE TM0284 (36). A composição da solução tipo A é apresentada na seguinte tabela:

Solução A		
	NaCl	5,0 % em massa
	CH ₃ COOH	0,50 % em massa
	Água destilada	
Exemplo (1L de solução A)	50 gr NaCl e 5 gr CH ₃ COOH dissolvidos em 945 gr de água destilada	
pH	2,7 ± 0,1	

Tabela 4: Composição da solução A (36).

A solução foi preparada num recipiente e transferida para o outro onde ocorreu a purga com nitrogênio por uma hora a uma taxa superior que a recomendada pela

norma, 100 ml por minuto por litro de solução. O nitrogênio foi introduzido pelo fundo da célula.

Os corpos de prova foram colocados na célula de ensaio sem contato entre eles e com a célula. A célula foi preenchida com o eletrólito proveniente do recipiente de purga, fechada e selada. O volume do eletrólito para o teste foi de 5 L.

Efetuo-se uma nova purga de nitrogênio na célula por 30 minutos a uma taxa maior que 100 ml por minuto por litro de solução. Após a purga foi injetado o gás H_2S no eletrólito; a taxa de borbulhamento do H_2S foi superior a 200 ml por minuto por litro de solução para os primeiros 60 minutos.

O excesso de gás injetado na célula foi transferido para recipientes contendo 10% de NaOH, a fim de promover a neutralização do H_2S residual. O gás, já neutralizado foi retirado por sucção até o lavador de gases localizado na área externa do laboratório.

A figura 12 mostra um esquema do arranjo experimental construído no interior da capela de gases:

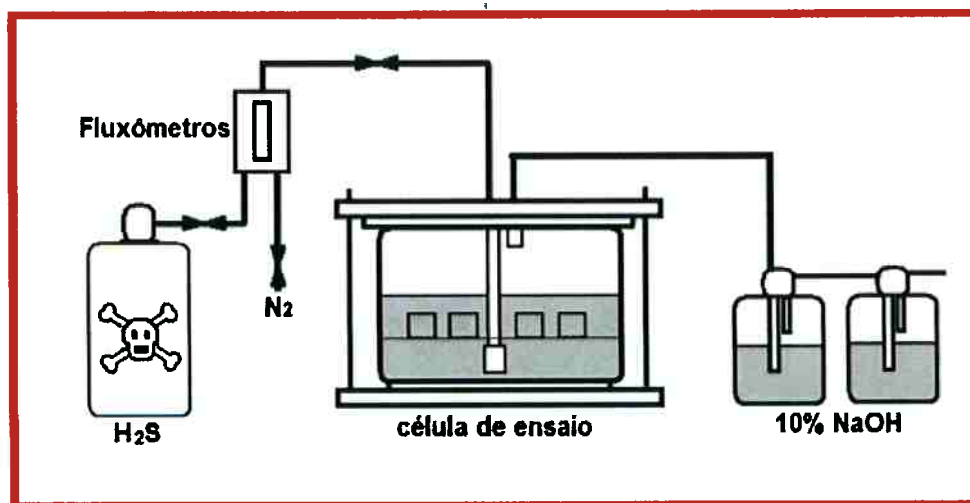


Figura 12: Esquema do arranjo experimental de injeção de H_2S construído no interior de uma capela de gases (41).

O tempo do teste foi de 96 horas a partir do fim da taxa de 200 mm/min de H₂S a uma temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$.



Figura 13: Disposição dos corpos de prova dentro da célula.

Ao finalizar às 96 horas do teste, faz-se uma injeção de nitrogênio para remover parte do H₂S presente na célula. Esse procedimento permite uma menor contaminação da capela com o gás diminuindo ao máximo a exposição do operário, facilitando a remoção dos corpos de prova do interior da célula. Ao finalizar a injeção de nitrogênio, a célula é aberta e os corpos de prova retirados e lavados com água, sabão e álcool, e secos com jato de ar quente.



Figura 14: Arranjo para o teste de HIC no laboratório de processos eletroquímicos (LPE).

Neste trabalho os corpos de provas foram cortados onde apresentaram blisters por hidrogênio e não a cada 25 mm como sugerido pela norma TM0284 (36). Foram caracterizadas estas eventuais regiões por serem de importância para estudar os mecanismos de propagação do HIC dentro do material.

4.2.5. ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.5.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado segundo as normas API 5L 2008 (37) e ASTM A370 (38).

Foi extraído um corpo de prova na direção longitudinal e um na direção transversal como sugeridos pela norma API 5L 2008 (36). Os corpos de prova foram

usinados com as dimensões assinaladas pelo quadro em vermelho na tabela 5. Pelo tamanho dos corpos de prova o ensaio de tração foi realizado no SENAI a uma velocidade de deformação de 1 mm/seg.

A 370 - 09a

DIMENSIONS

Standard Specimens

Subsize Specimen

Plate-Type, 1½-in. (40-mm) Wide

8-in. (200-mm) Gauge Length

2-in. (50-mm) Gauge Length

Sheet-Type, ½ in. (12.5-mm) Wide

½-in. (6-mm) Wide

in.

mm

in.

mm

in.

mm

in.

mm

G—Gauge length
(Notes 1 and 2)

8.00 ± 0.01

200 ± 0.25

2.000 ±
0.005

50.0 ± 0.10

2.000 ±
0.005

50.0 ± 0.010

1.000 ± 0.003
25.0 ± 0.08

W—Width
(Notes 3, 5, and 6)

1½ ± ⅛
— ⅜

40 ± 3
— 6

1½ ± ⅛
— ⅜

40 ± 3
— 6

0.500 ±
0.010

12.5 ± 0.25

0.250 ± 0.002
6.25 ± 0.05

T—Thickness
(Note 7)

Thickness of Material

R—Radius of fillet, min
(Note 4)

½

13

½

13

½

13

¼

6

L—Overall length, min
(Notes 2 and 8)

18

450

8

200

8

200

4

100

A—Length of
reduced section, min

9

225

2¼

60

2¼

60

1¼

32

B—Length of grip section, min
(Note 9)

3

75

2

50

2

50

1¼

32

C—Width of grip section, approx-
imate

2

50

2

50

¾

20

¾

10

(Notes 4, 10, and 11)

Tabela 5: Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração.

O ensaio é desenvolvido para conhecer se as propriedades mecânicas do aço como limite de escoamento, esforço máximo resistido, tensão de ruptura, deformação total e razão elástica estão dentro do especificado pela norma API 5L; a razão elástica indica a possibilidade da bobina de apresentar o efeito mola no momento da conformação do tubo. Os resultados foram comparados com os dados dos aços X65 segundo a norma API 5L 2004 (2).

4.2.5.2. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Os ensaios de impacto Charpy com entalhe em "V" foram realizados no sentido transversal à laminação segundo a norma API 5L 2008 (37). Os corpos de prova foram

usinados com dimensões sub-size indicadas pela norma ASTM 370 (38) (Figura 15). As medidas foram condicionadas à capacidade máxima do pendulo Charpy que é de 300J. Para atender as tolerâncias do entalhe em V, os corpos de prova foram fabricados pela técnica de eletroerosão a fio no SENAI-Brasil; o teste foi realizado no PMT-USP.

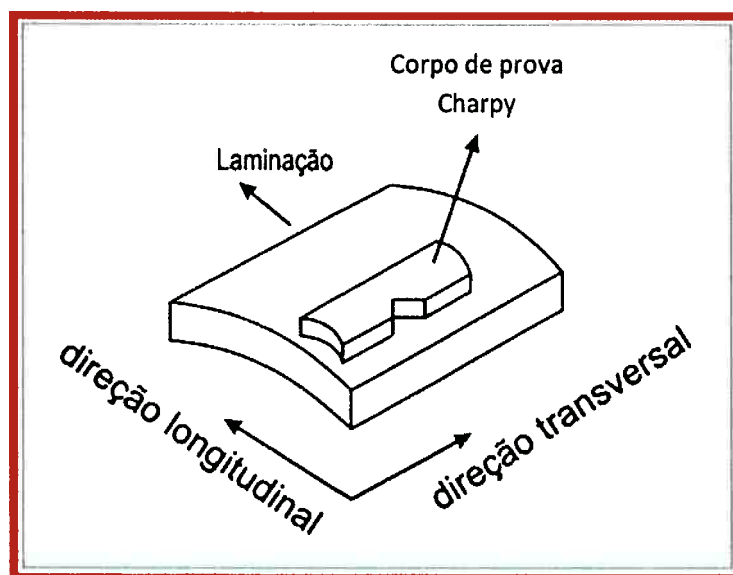


Figura 15: Orientação do corpo de prova para ensaio Charpy na bobina de aço microligado.

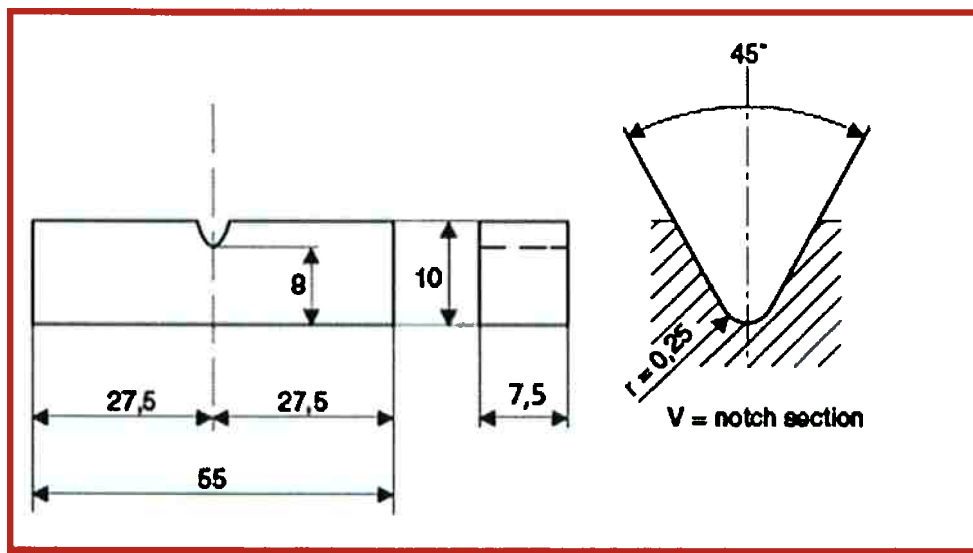


Figura 16: Dimensões do corpo de prova sub-size (mm) para o ensaio de impacto Charpy.

As dimensões e tolerâncias do corpo de prova se apresentam a continuação:

- Ângulo entre o entalhe e a face: $90 \pm 2^\circ$
- Ângulo entre o entalhe e as faces adjacentes: $90 \pm 10^\circ$
- Dimensões da Seção: $10 \pm 0,075$ mm
- Comprimento: $55 \pm 2,5$ mm
- Centro do entalhe: $27,5 \pm 1$ mm
- Ângulo do entalhe: $45 \pm 1^\circ$
- Raio do entalhe: $0,25 \pm 0,025$
- Profundidade do entalhe: $2 \pm 0,025$ mm
- Acabamento: 2 μ m na face entalhada e 4 μ m nas demais

O ensaio é desenvolvido para conhecer a tenacidade do material e determinar baixo quais condições ele pode falhar. O teste permite avaliar a temperatura de transição dúctil e fratura frágil; por isso o teste foi feito a diferentes temperaturas 0°C e -80°C baseados na norma API 2008 (37) onde diz que estes materiais podem trabalhar em boas condições absorvendo 42J de energia, menos disso o material pode falhar. Já foram feitos trabalhos até temperaturas de -60°C e o material teve uma absorção de energia maior do que 42J (1).

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Nesta seção se descreve a caracterização microestrutural do aço como recebido.

5.1.1. ANÁLISE DE INCLUSÕES NO MO SEM ATAQUE

A figura apresenta a distribuição de inclusões observadas por MO na seção longitudinal de uma amostra do aço X65 em uma cara da sua superfície. O material apresenta inclusões tipo D (óxidos globulares), a fração volumétrica de inclusões determinadas a 100X aumentos no microscópio óptico foi de $V_f=0,046 \pm 0,02$. A severidade do material para uma média de inclusões de 36 foi 3 e segundo seu diâmetro meio de $2,93 \mu\text{m}$ são consideradas como “thin series” ou seja inclusões finas.

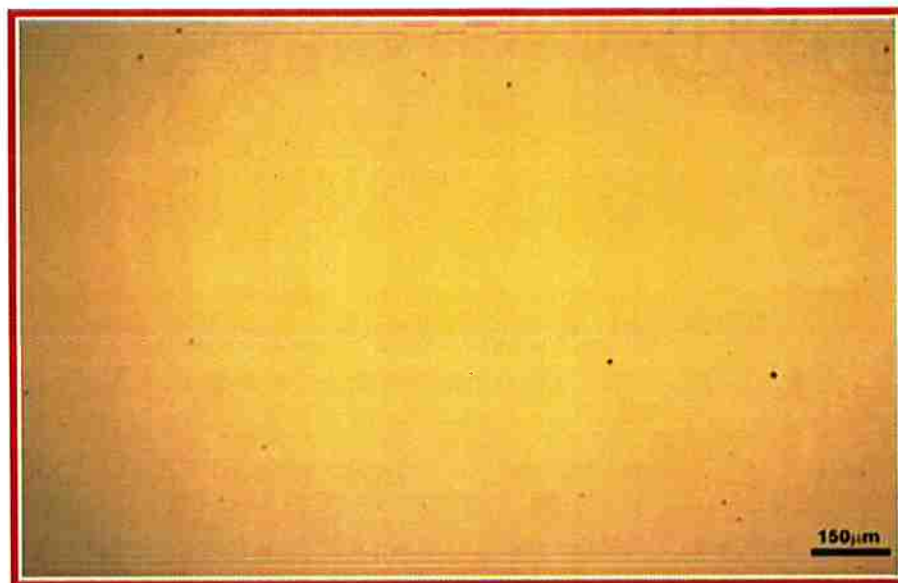


Figura 17: Inclusões no aço X65 como recebido. Seção longitudinal observada a 100X no MO sem ataque.

5.1.2. ANÁLISE DE INCLUSÕES NO MEV USANDO EDS

O MEV acoplado ao sistema EDS permite caracterizar quimicamente os diferentes tipos de inclusões e precipitados que compõem a amostra.

A figura 18 permite observar a distribuição ao acaso das inclusões e precipitados dentro da amostra com aumentos de 80X.

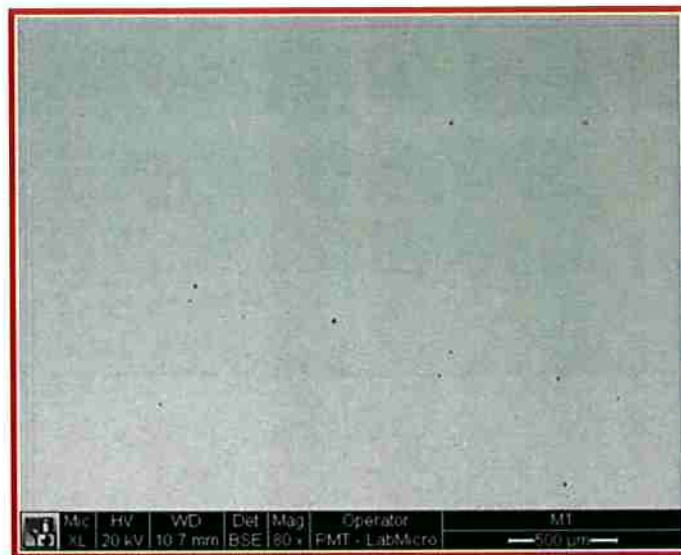


Figura 18: Distribuição de inclusões no aço X65 usando MEV a 80X sem ataque.

A figura 19 apresenta as inclusões do aço X65 a 250X. As inclusões apresentam forma globular, mas também é possível observar a presença de algumas inclusões menores de forma angular.

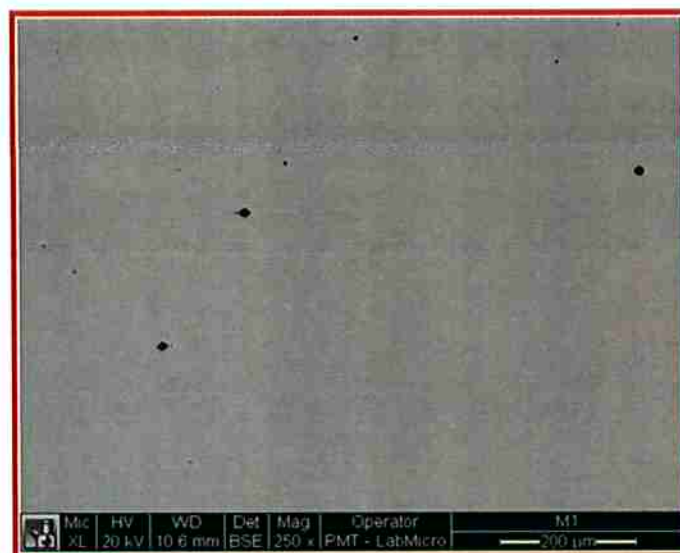


Figura 19: Distribuição de inclusões no aço X65 usando MEV a 250X.

Com maiores aumentos no MEV é possível caracterizar por EDS os diferentes tipos de inclusões. A micrografia da figura 20 apresenta uma inclusão globular com presença no espectro de Al, Si e Ca como apresentado na Gráfico 3a; a Gráfico 3b apresenta o espectro com os elementos que ao redor da inclusão (ponto 2) presença Fe, O, C, Al, S, Si, Ca e Cr.



Figura 20: Inclusão de Al_2O_3 contendo Ca com forma globular.

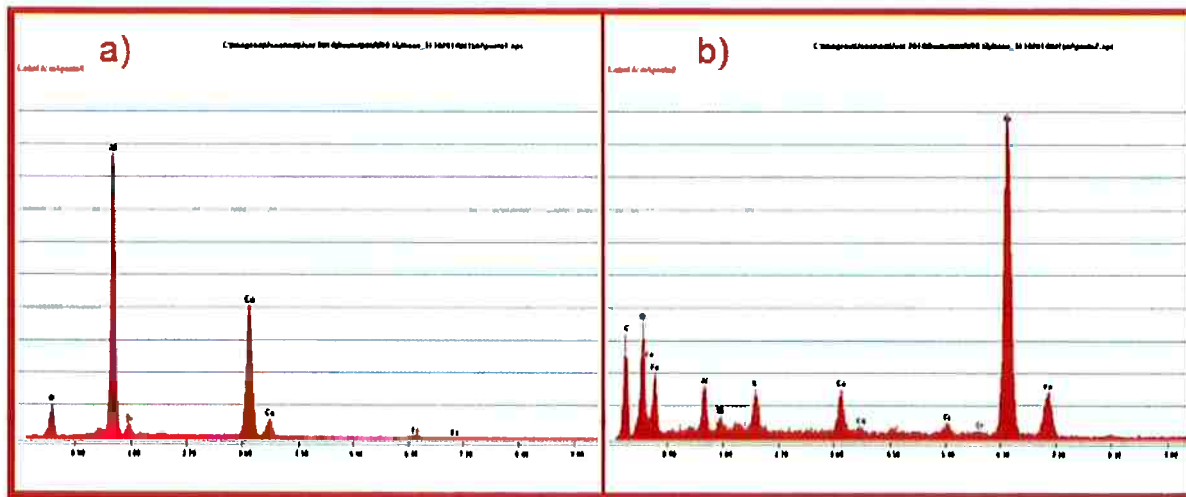
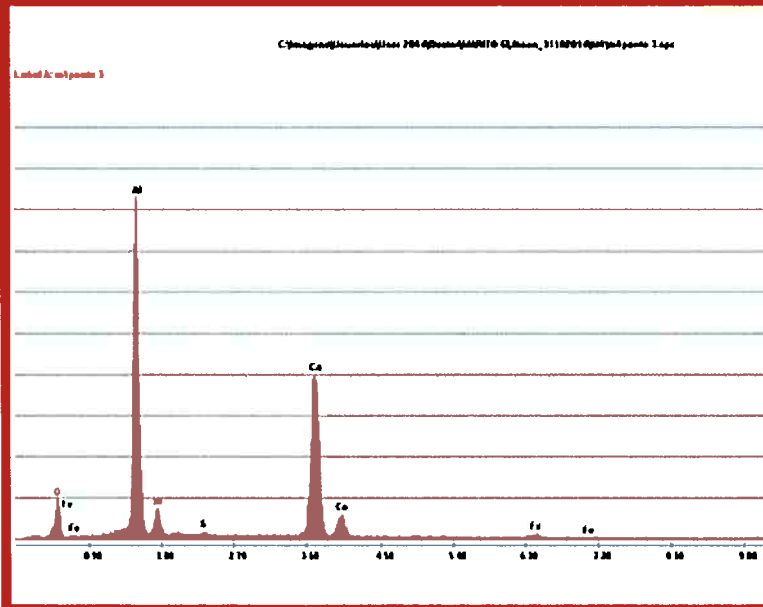
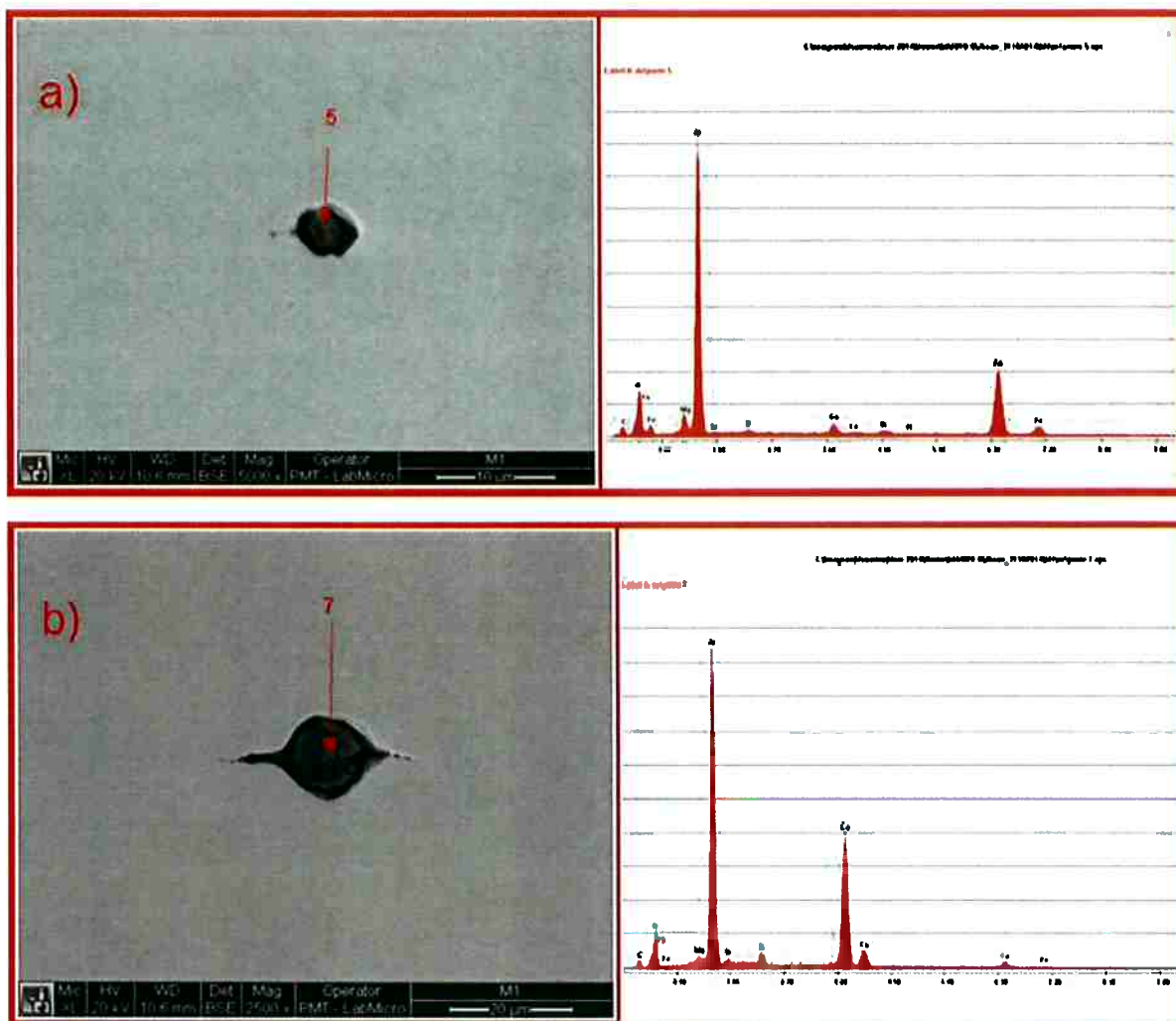


Gráfico 3: a) Espectro por EDS do ponto da inclusão b) Espectro por EDS do contorno que envolve a inclusão da figura 20 no ponto 2.

Mic	HV	WD	Det	Mag	Operator	M1
XL	20 kV	10.6 mm	BSE	1500 x	PMT - LabMicro	20 μm



Predominantemente foram encontradas inclusões circulares de Al-O contendo Ca, S como as apresentadas na figura 22:



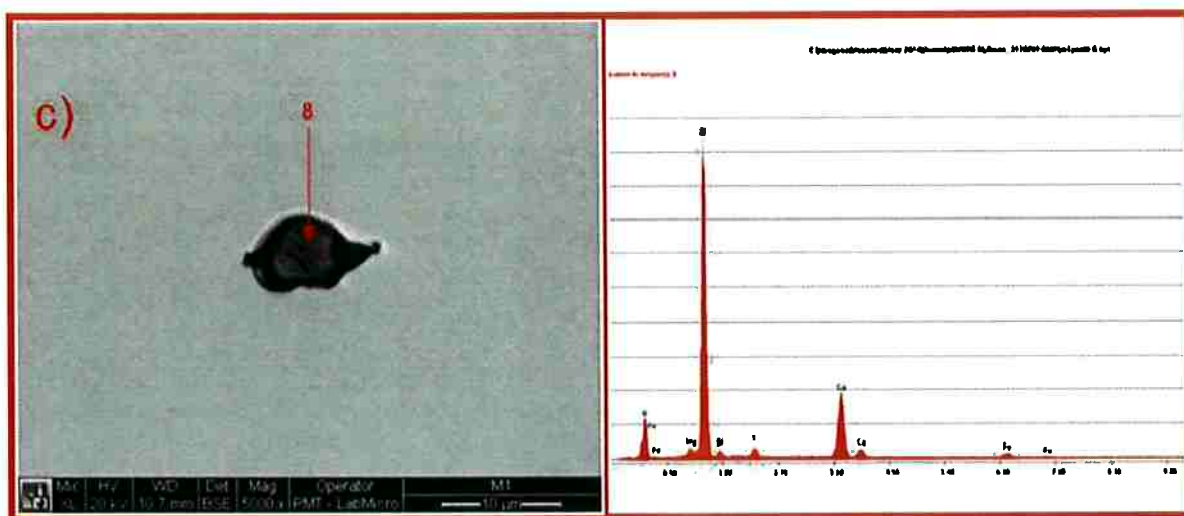


Figura 22: Inclusões globulares com seus respectivos espectros. a)5000X b)2500X c)5000X.

Também foram encontradas eventualmente, inclusões de menor tamanho e diferente forma, essas inclusões são apresentadas na seguinte figura:

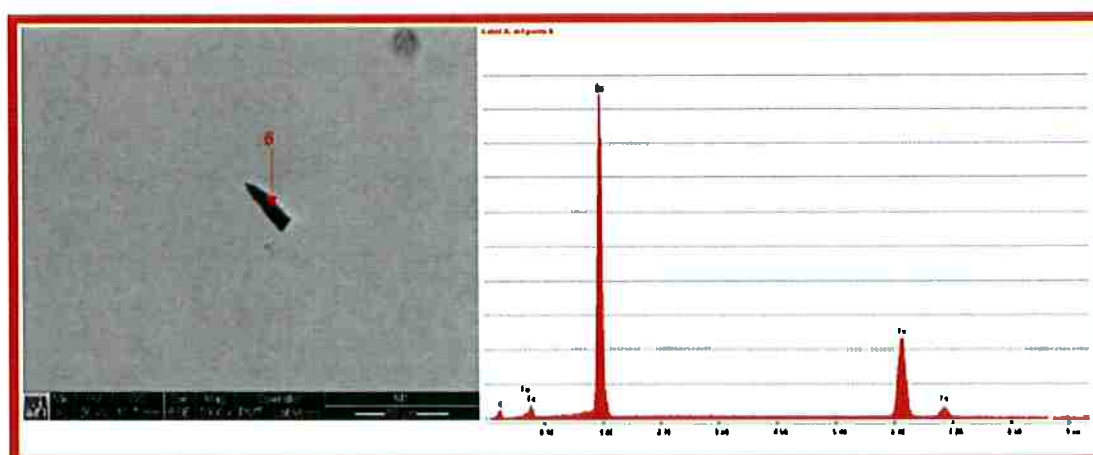


Figura 23: Inclusão a 5000X de aumentos em forma angular e seu espectro, alto conteúdo de Si.

As inclusões do aço X65 não têm um local preferencial dentro da microestrutura e estão distribuídas uniformemente dentro da matriz das amostras estudadas. Não foram encontrados precipitados de Nb(C) ou Nb(CN) na microestrutura.

5.1.3. ANÁLISE DE MICROESTRUTURA NO MO

A análise microestrutural foi focada na região central da espessura da bobina. A bobina do aço microligado X65 (Figura 24) apresenta uma microestrutura de grão refinado predominantemente ferrítica com pouca presença de perlita distribuída ao acaso, além de permitir observar os grãos refinados pode se ver o sentido ao que foram laminados, já que têm uma leve deformação longitudinal:

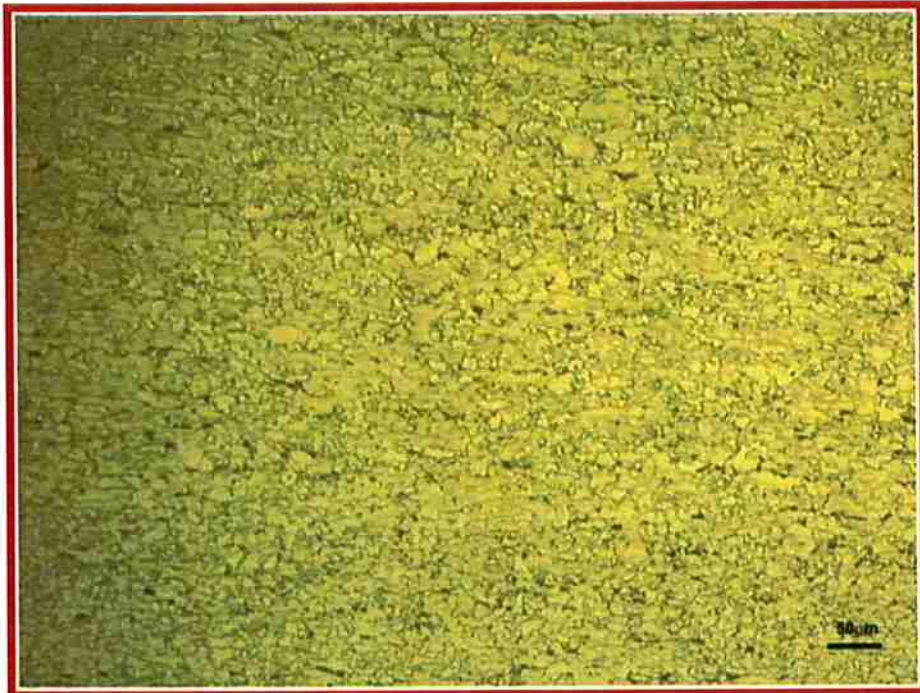


Figura 24: Microestrutura do aço X65 Sour por MO. 200X.

A figura 25 apresenta a mesma região com um maior aumento. Podem-se observar uma microestrutura formada por grãos de ferrita poligonal e perlita nos contornos de grão com presença de um precipitado envolvido por um grão de ferrita. A forma longitudinal dos grãos é mais notória a maiores aumentos por causa do sentido da laminação.



Figura 25: microestrutura do aço X65 Sour por MO.500X.

5.1.4. TAMANHO DE GRÃO

Foram obtidos os tamanhos de grão em regiões pertos da face exterior, da face interior e na metade da espessura da bobina. A média do tamanho de grão no aço X65 foi de $8,2 \pm 0,35 \mu\text{m}$.



Figura 26: Microestrutura perto da face externa da bobina do aço microligado.



Figura 27: Microestrutura na região central da espessura da bobina.



Figura 28: Microestrutura da face interior da bobina de aço microligado.

A tabela 6 apresenta os resultados do tamanho de grão em três regiões da espessura do aço. As durezas foram medidas a uma distância do final e começo da espessura da bobina de 0,5 mm.

Região	Tamanho do Grão (μm)
Diâmetro interior	$7,85 \pm 0,35$
Diâmetro exterior	$8,56 \pm 0,35$
Metade da espessura	$8,19 \pm 0,35$

Tabela 6: Tamanho do grão da bobina em três regiões diferentes.

5.1.5. ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MEV

Fazendo uso do MEV observa-se uma microestrutura formada por ferrita poligonal (FP) e quase poligonal (QP) na região central da espessura.

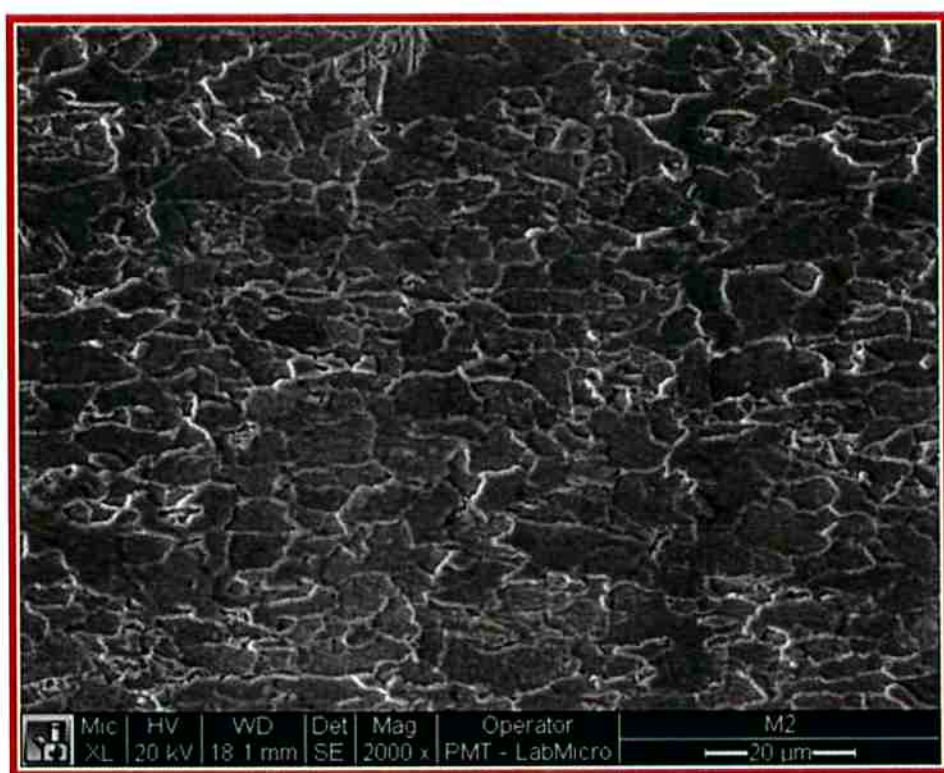


Figura 29: Microestrutura do aço microligado para tubos X65 Sour. MEV.

A seguinte imagem a maiores aumentos na região central da espessura permite observar melhor a diferença no tamanho dos grãos em regiões pontuais.

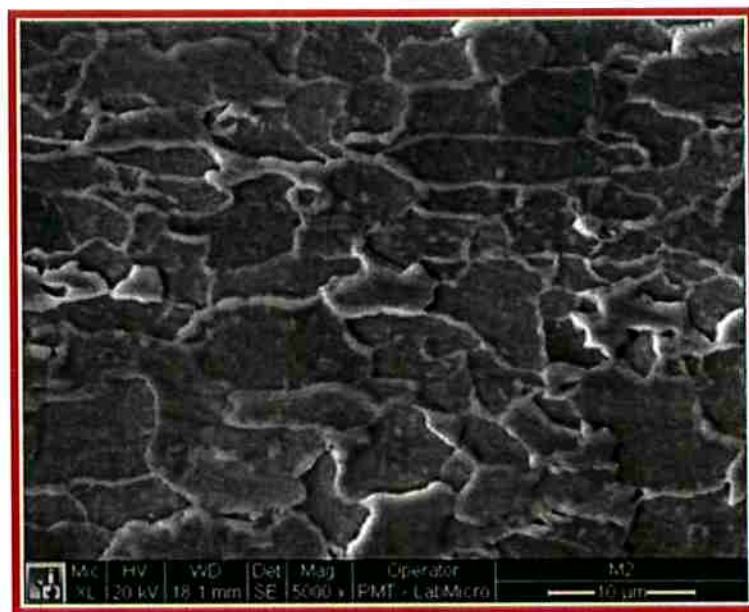


Figura 30: Microestrutura do aço microligado para tubos X65. SOUR MEV.

A figura 31 apresenta micrografias contendo inclusões com os contornos corroídos pelo efeito do Nital 2%. Algumas inclusões caíram durante a preparação da amostra ou pelo ataque químico.

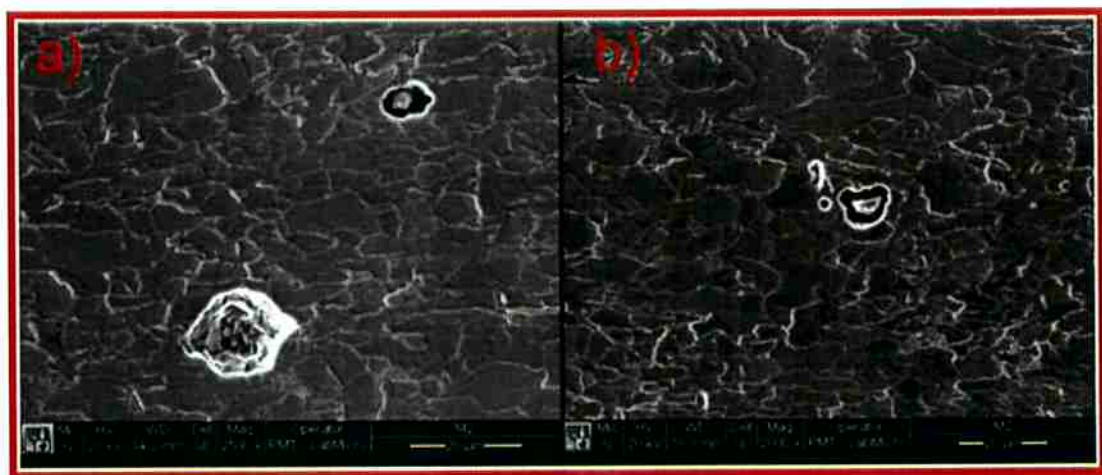


Figura 31: Diferença do tamanho das inclusões na microestrutura. a) 2500X. b) 2000X.

A um maior aumento também é possível conseguir observar a textura dos grãos de ferrita dentro da microestrutura do aço (Figura 32).

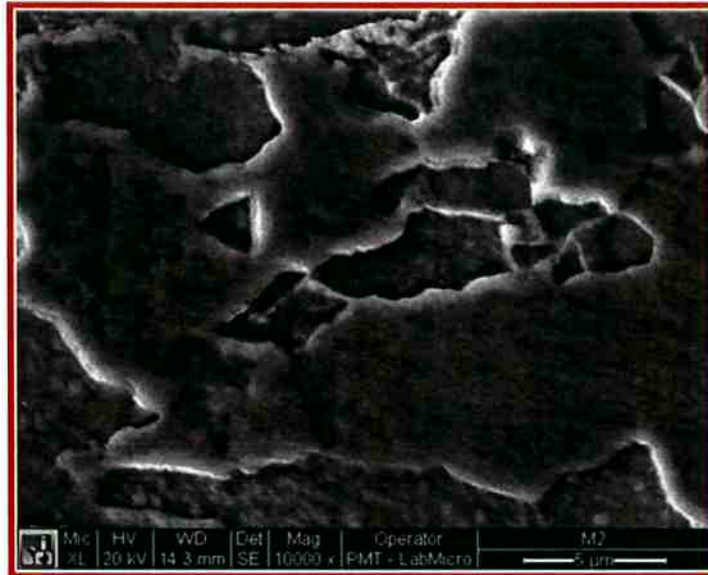


Figura 32: Imagem a 10000X no MEV onde é possível observar a textura dos grãos de ferrita.

Na figura 33 é possível observar as lâminas de cementita da perlita e na figura 34 a perlita distribuída na matriz do aço.

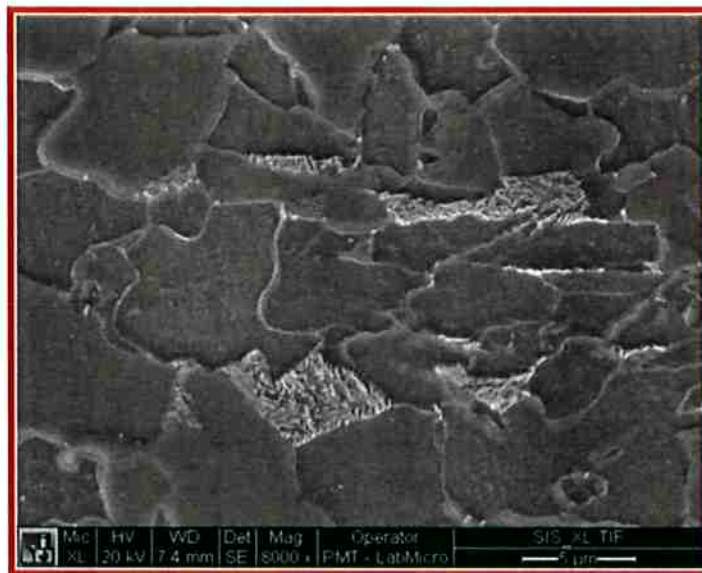


Figura 33: Perlita formada por ferrita e lâminas de cementita. 8000X.

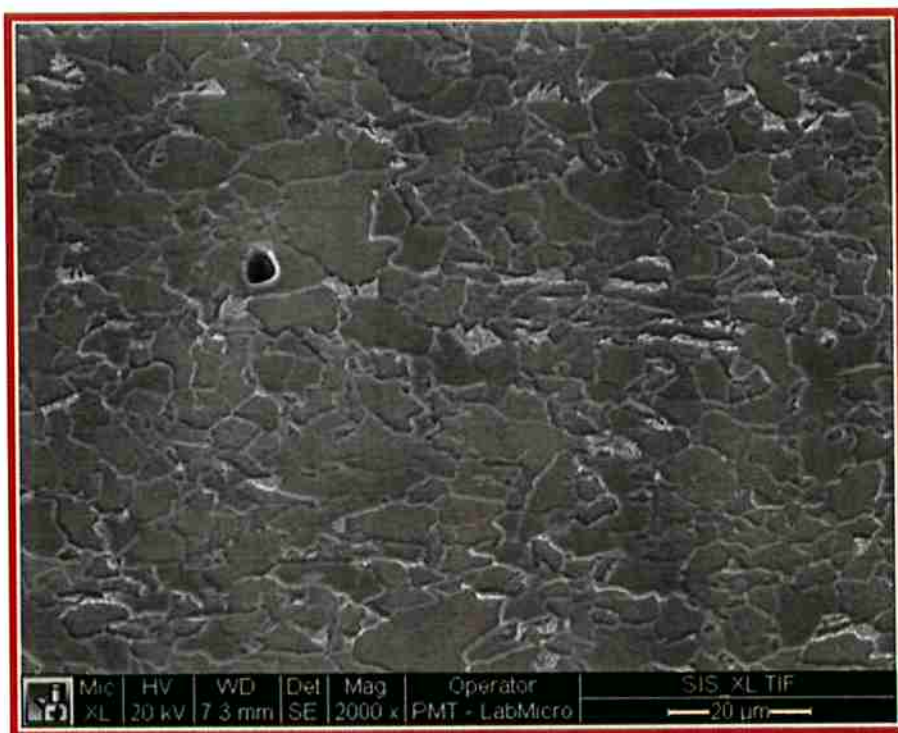


Figura 34: Distribuição da perlita. 2000X.

5.1.6. BANDEAMENTO

O aço X65 apresentou uma leve linha central na espessura da bobina de possível segregação de elementos de liga (figura 35). A linha foi de difícil apreciação por MO.

Não foi possível observar a linha central de segregação a maiores aumentos, mas o aço deste trabalho pertence a uma família de pesquisas (1) baseadas em aços microligados com teores de Mn variáveis. A figura 36 apresentada pertence a essas pesquisas e apresenta o mesmo fenômeno de segregação e formação de nano precipitados na região central da espessura:

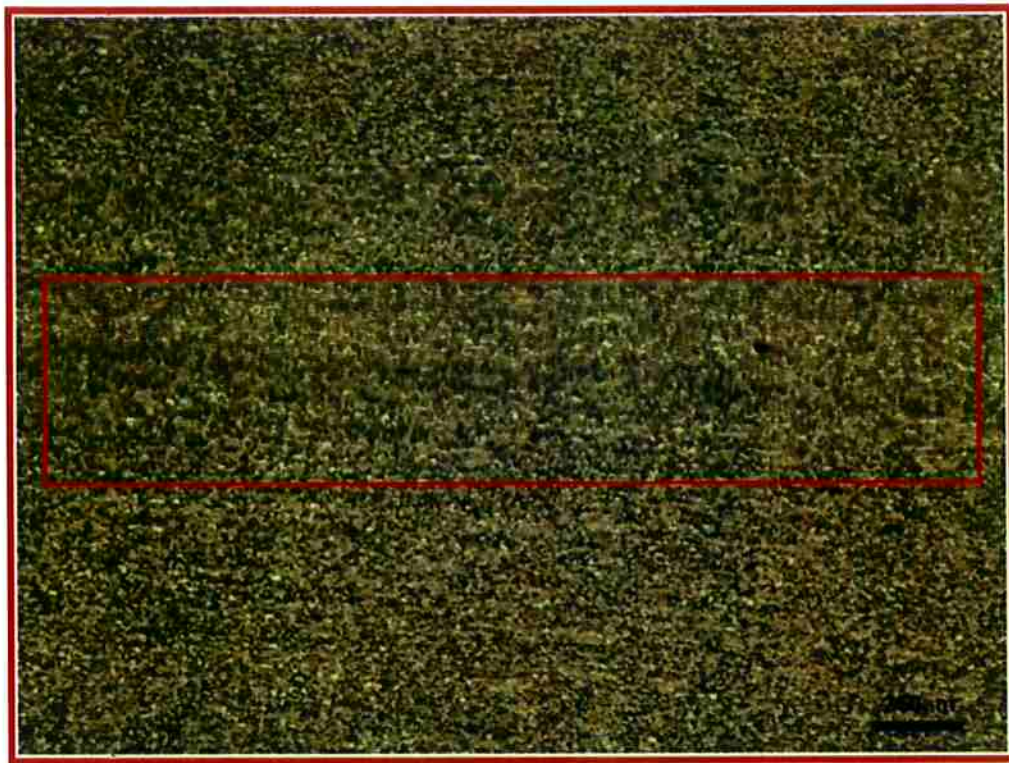


Figura 35: Região central da espessura com uma leve linha central de segregação por MO. 50X.



Figura 36: Linha central de segregação por MO. 500X (1).

5.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Composição química realizada no aço microligado:

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Al	Ti
0,050	0,271	0,442	0,001	0,392	0,152	0,273	0,020	0,016
V	Nb	Co	B	As	Sn	W	Zr	Ca
0,007	0,077	0,011	0,002	0,012	0,021	0,083	0,048	0,004

Tabela 7: Composição química da bobina. Método de espectrometria feito pelo SENAI.

5.3. MICRODUREZA

Os perfis de dureza foram tirados ao longo da espessura com espaçamentos de 0,5 mm entre cada ponto de dureza começando desde 1 mm até 15,5 mm desde o diâmetro interior até o exterior da espessura de bobina (Gráfico 5).

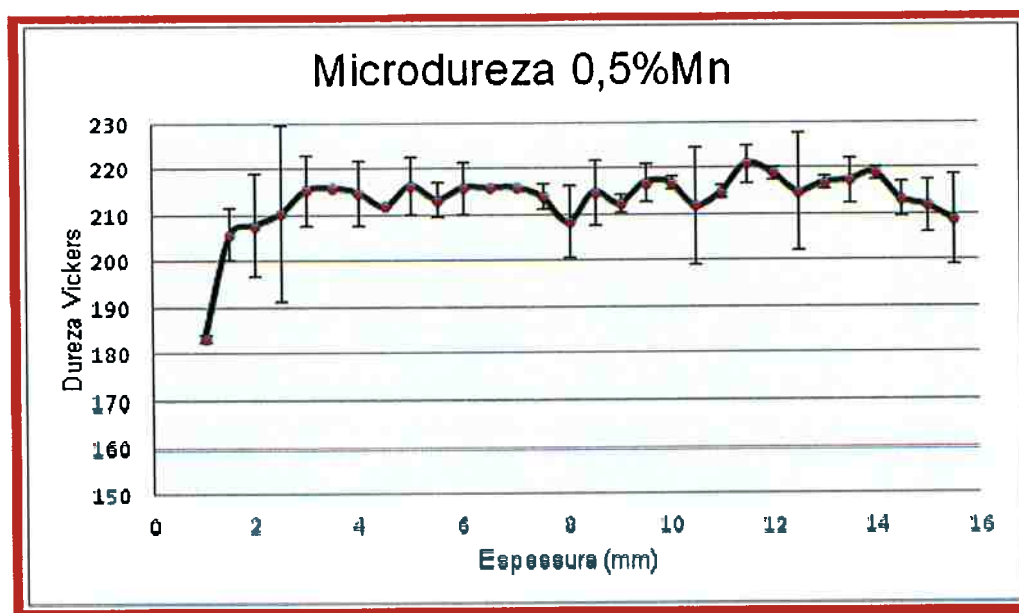


Gráfico 5: Perfil médio da dureza do aço microligado ao longo da espessura; onde a máxima espessura de 16 mm é a fase exterior da bobina.

O aço apresenta uma queda de dureza na região do diâmetro interior e uma queda de dureza menos marcada no diâmetro exterior. A dureza média do aço X65 foi de $213 \pm 8,135$ HV 0,3 (Kg/mm²).

5.4. ENSAIO DE HIC

Não se apresentaram trincas nem defeitos na superfície do material por causa da corrosão por H_2S , como era previsto já que o material foi criado para suportar ambientes azedos. A figura 39 apresenta micrografias sem ataque de regiões observadas no sentido transversal, como indicado pela norma NACE TM0284 (36); estas micrografias mostram que as superfícies não mostraram trincas.

Somente foi possível a visualização de um pequeno blister numa face de uma das três amostras testadas (Figura 38).



Figura 37: Corpos de prova após o ensaio de HIC.



Figura 38: Blister apresentado no corpo de prova de HIC.

Para entender a formação do blister na superfície do corpo de prova, o blister foi preparado metalograficamente e observado sem ataque no MO.



Figura 39: Blister a 100X por MO sem atacar.



Figura 40: Forma do blister por MEV. 200X. Ataque Nital 2%



Figura 41: Ponta da trinca, propagação intergranular. 2500X. Ataque Nital 2%.

5.5. ENSAIOS MECANICOS

5.5.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

Foram obtidas as curvas força versus deformação nos corpos de provas transversal e longitudinal da bobina segundo as normas API 5L e ASTM A370.

A curvas obtidas nas faces transversal e longitudinal podem ser observadas nos gráficos 7 e 8 respectivamente.

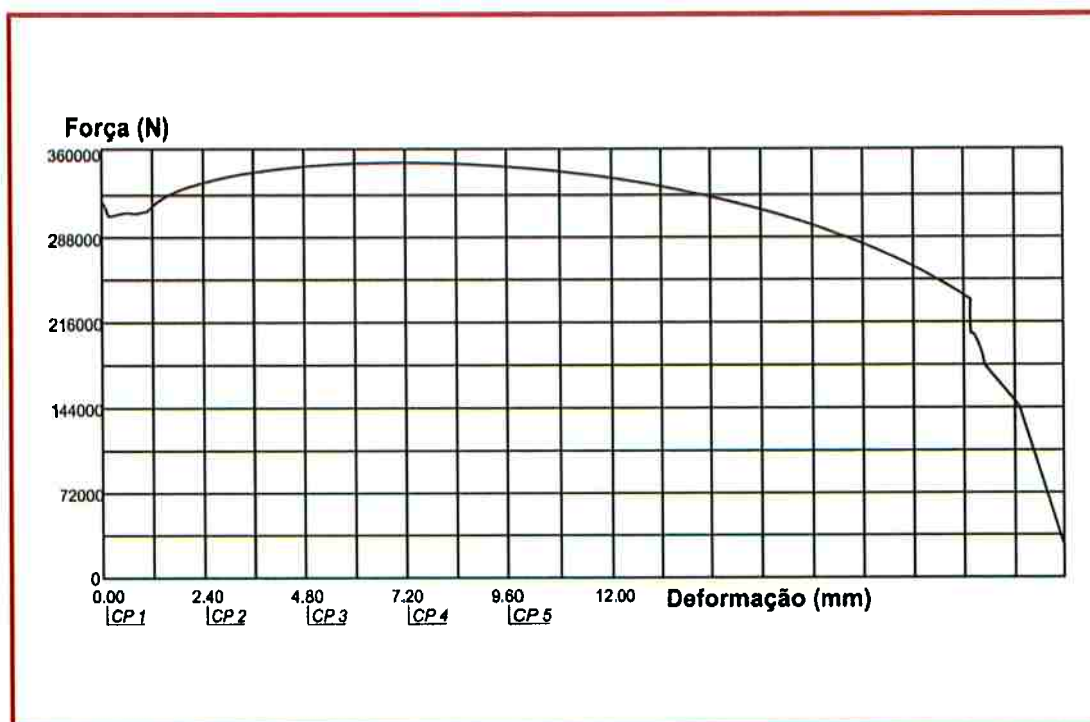


Gráfico 6: Curva força versus deformação do corpo de prova na direção transversal.

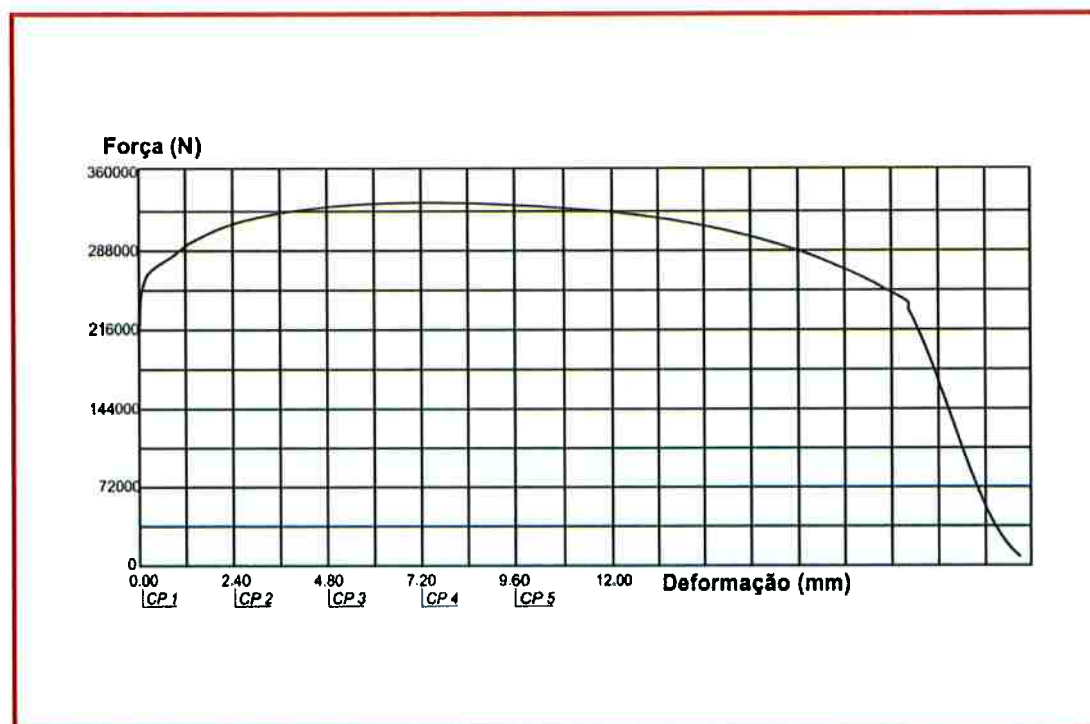


Gráfico 7: Curva força versus deformação do corpo de prova na direção longitudinal.

A seguinte tabela apresenta os valores importantes das curvas:

Corpo de prova	Deformação específica de ruptura (%)	Tensão de Escoamento (MPa)	Força máxima de tensão (Mpa)	Razão elástica
Transversal	48	509	579	0,88
Longitudinal	46	427	552	0,77

Tabela 8: Resultados dos ensaios de tensão nas direções longitudinal e transversal.

As figuras 42 e 43 apresentam as fraturas após o ensaio de tração, onde é observada delaminação “*Splite*” acontecida na direção perpendicular ao plano de fratura:

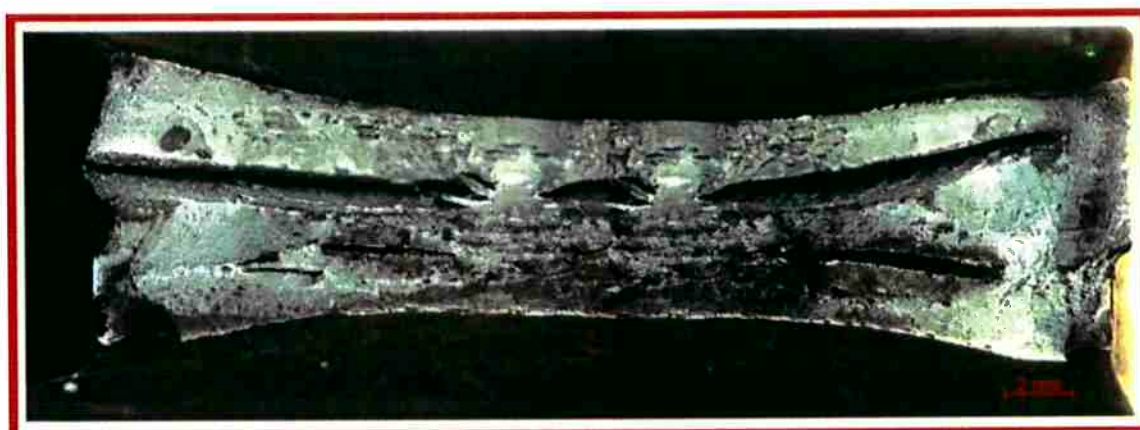


Figura 42: Delaminação apresentada na face transversal.



Figura 43: Delaminação apresentada na face longitudinal.

5.5.2. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Na seguinte tabela são apresentados os resultados dos ensaios de impacto Charpy a 0°C e -80°C dos três corpos de prova. Aqui as energias dos corpos de prova sub-size já foram ajustadas a corpos de prova padrão

Temperatura (°C)	Energia absorvida (J)			Média (J)	Desvio padrão (J)
0	352,5	373,75	372,5	366,25	12
-80	7,5	8,75	13,75	10	3

Tabela 9: Resultados dos ensaios de impacto Charpy a 0°C e -80°C.

Nas seguintes figuras podem ser observadas as fraturas durante os ensaios Charpy a temperaturas 0°C e -80°C:

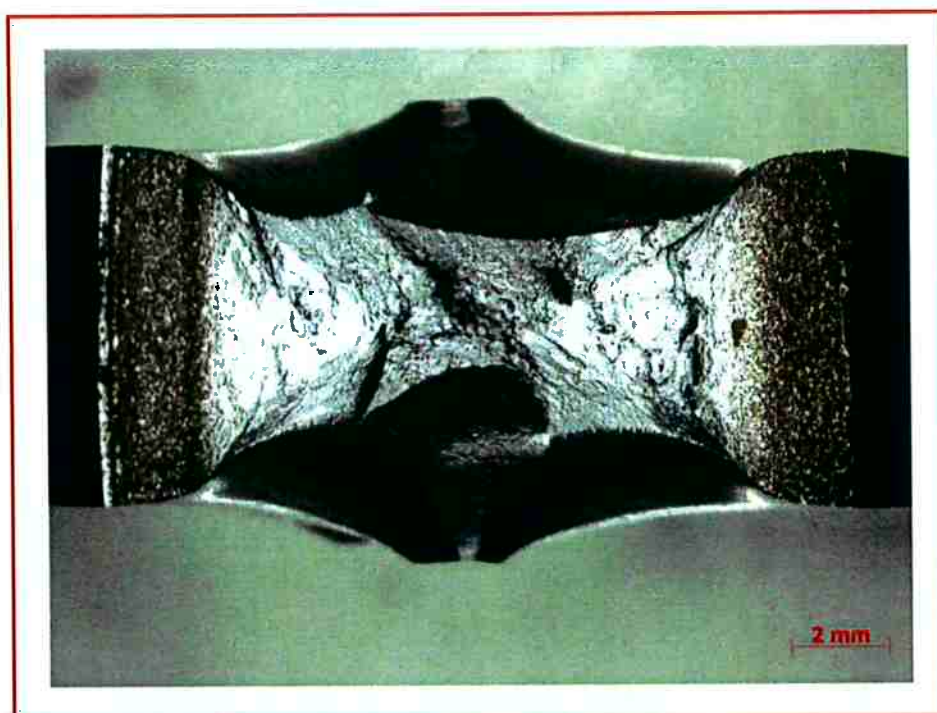


Figura 44: Fratura a 0°C. 352,5 J

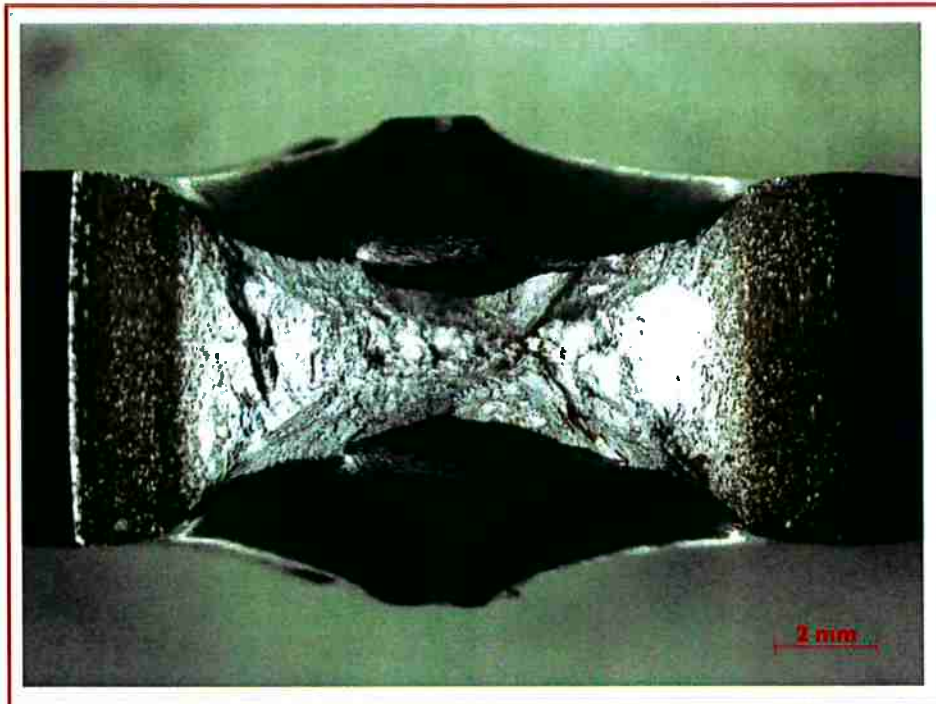


Figura 45: Fratura a 0°C. 373,75 J.

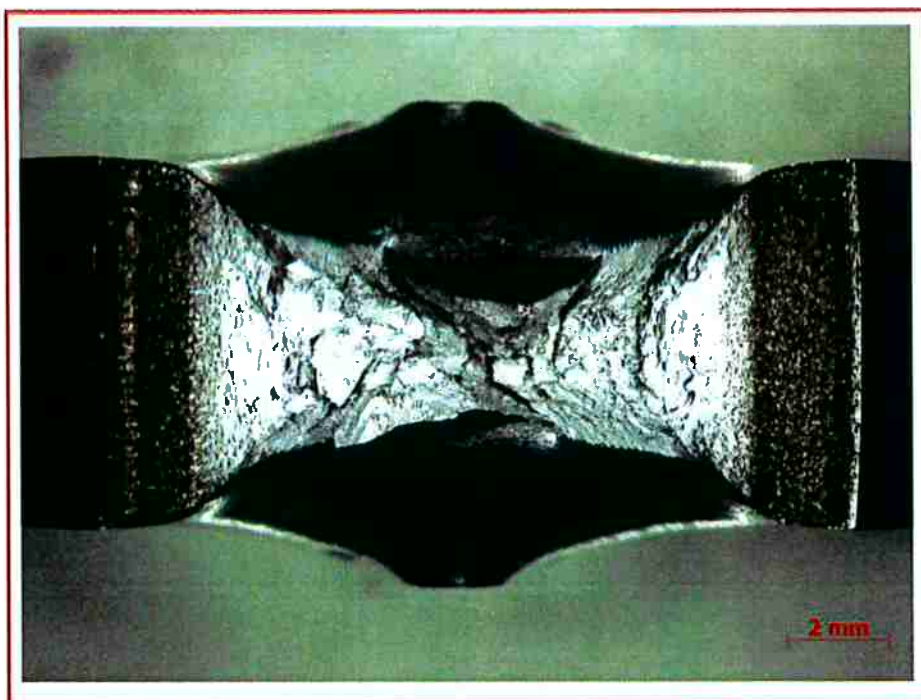


Figura 46: Fratura a 0°C. 372,5

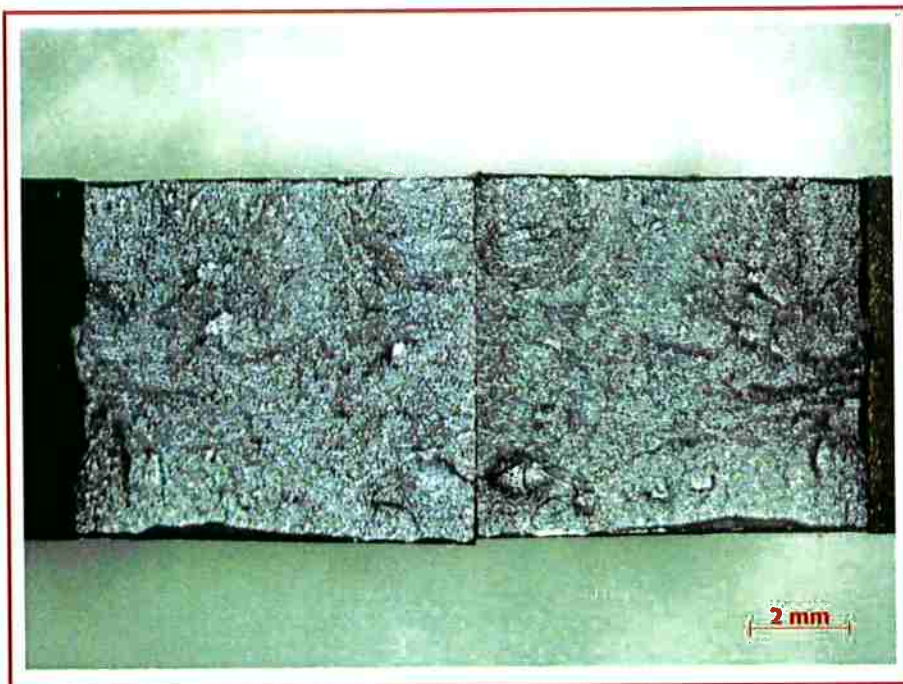


Figura 47: Fratura a -80°C. 7,5 J.

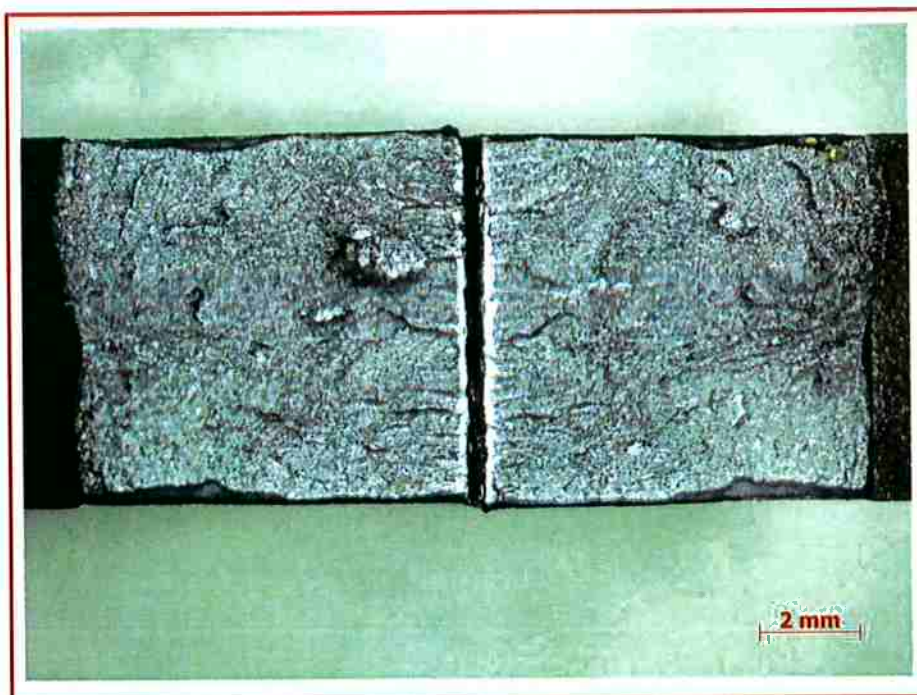


Figura 48: Fratura a -80°C. 8,75 J.

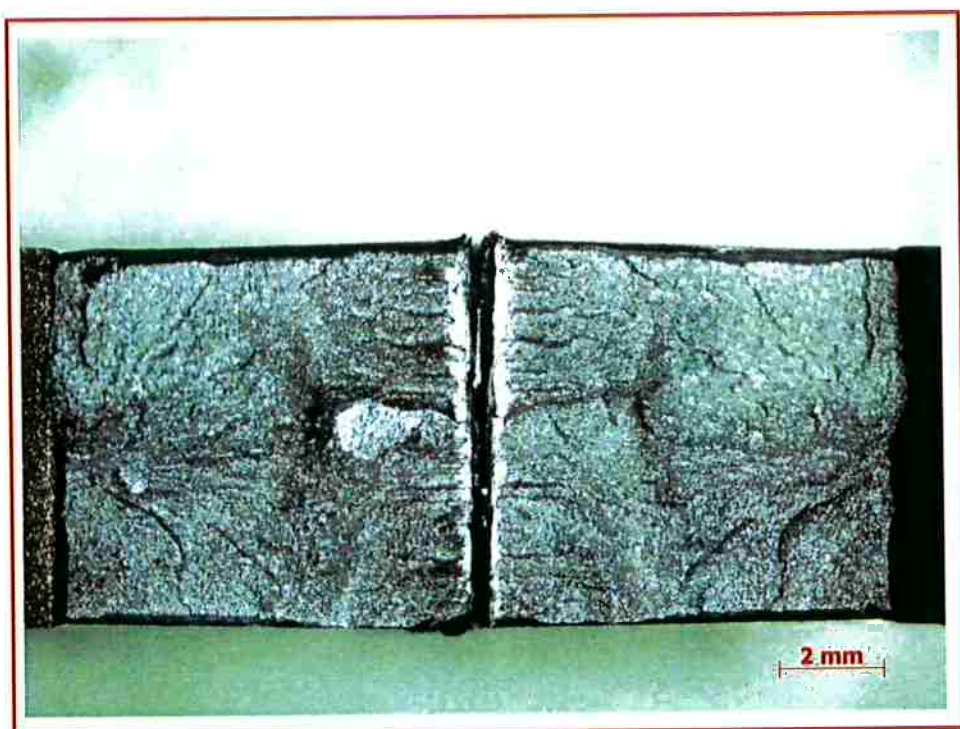


Figura 49: Fratura a -80°C. 13,75 J.

6. DISCUSSÃO

Durante a discussão dos resultados da caracterização microestrutural do aço microligado baixo Mn e alto Nb para tubo X65 será importante realçar sua composição química, principalmente seu conteúdo de C e de elementos de liga mais importantes como também dos elementos apresentados no material como impurezas, P e S.

O conteúdo de C vai determinar as fases do material. A microestrutura do aço depende dos elementos de liga e do processo termomecânico de laminação controlada "Thermo Mechanical Controlled Rolling" (TMCR).

Os elementos de liga estão presentes em baixo teor; alguns com conteúdo ultra baixo, menor que 0,1 % em peso como o Nb, Ti, V, C e Al. Se eles estiverem em grande porcentagem criariam uma variação no diagrama ferro carbono para o aço X65 baixo Mn e alto Nb já que alguns são estabilizadores da austenita quanto da ferrita. Basicamente eles são colocados somente para refinar o grão, quantidade e forma dos precipitados formados na matriz do material.

As propriedades do material vão depender das fases na microestrutura, tamanho de grão, da quantidade, morfologia e distribuição dos precipitados e inclusões presentes no material após o processo TMCR.

6.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foi recebida a composição química da CBMM da bobina (tabela 3) e realizada outra análise química dos elementos no Brasil para verificar a composição, principalmente dos elementos Mn, Nb, C que determinam se a composição se encaixa na proposta de baixo Mn alto Nb (tabela 7). A composição química analisada no Brasil foi realizada pelo instituto SENAI pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Total Al	Cu	Nb	Ti	N
0,03 9	0,22 4	0,53 6	0,00 7	0,001 1	0,43 8	0,14 0	0,023	0,27 0	0,08 9	0,01 2	0,004 7

Tabela 10: Composição do aço fornecido pela CBMM.

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Al	Ti
0,050	0,271	0,442	0,001	0,392	0,152	0,273	0,020	0,016
V	Nb	Co	B	As	Sn	W	Zr	Ca
0,007	0,077	0,011	0,002	0,012	0,021	0,083	0,048	0,004

Tabela 11: Composição química da bobina. Método de espectrometria feito pelo SENAI.

As composições são diferentes e se desconhece o método de análise química da empresa fornecedora da bobina, mas se tem certeza que é uma empresa com a capacidade de realizar esse análise químico com alto controle. A análise química realizada no instituto SENAI indicou que o equipamento tem menor sensibilidade para a medição dos teores de microliga do que os utilizados pela empresa fornecedora, mas corroborou o baixo teor de Mn e alto Nb da liga. A discussão será baseada na composição química fornecida pela empresa (tabela 3).

A análise química apresenta um aço microligado com conteúdos de carbono 0,039%, Mn 0,536%, Nb 0,089% e baixos teores de P (0,007%) e S (0,0011%), o que o torna um projeto de liga limpa, ideal para aplicações Sour. O baixo teor de Mn quando comparado com as ligas convencionais para tubos X65 "Sour" e o baixo teor de C permite diminuir a segregação de esses elementos no centro da espessura da bobina e evitar o bandeamento. A redução do S para teores da ordem de ppm diminui a formação de inclusões de MnS na liga, conhecidas como armadilhas retentoras de hidrogênio que fragilizam o material. O alto teor de Nb, o dobro das ligas comerciais, permite elevar as propriedades mecânicas pelos mecanismos de refinamento de grão, solução sólida e nano precipitação.

6.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

6.2.1. ANÁLISE DE INCLUSÕES

O aço X65 baixo Mn alto Nb apresentou uma fração volumétrica de inclusões de $V_f = 0,046 \pm 0,02$ sobre o 100% do volume do material estudado por causa de seu baixo conteúdo de C, Mn, S, e P; os últimos dois elementos presentes no material como impurezas adquiridas durante a fabricação na fundição.

As inclusões foram classificadas como tipo 2DT. Esta classificação segundo a norma ASTM45 (39) indica que as inclusões estão formadas por óxidos com forma globular e refinados. As inclusões tipo óxido de alumínio também foram detectadas em trabalhos anteriores com materiais similares (1). O diâmetro médio das inclusões foi de 2,93 μm . Todos os espectros das inclusões globulares (Gráfico 3, 4 e figura 22) apresentaram altos picos de Al e Ca que indicam a formação de óxidos de alumínio. O teor do Ca foi o adequado para dar forma globular as inclusões, já que a função do Ca é criar um filme sub a inclusão ou precipitado que as endurece para que não deforme durante a laminação e não fique com forma apanhecada; forma prejudicial para a retenção de hidrogênio por que trabalha como uma armadilha.

Um exemplo disso pode ser observado na figura e no espectro da figura 21; onde são apresentadas duas inclusões, uma globular e outra de forma panquecada.

O espectro (Gráfico 3b) do contorno da inclusão de Al-O apresenta grande quantidade de Fe pela interferência com a matriz e um pico de S. Já no núcleo, dentro da inclusão, não foi detectado S (Figura 6a).

O material eventualmente apresentou inclusões com forma diferente, ou seja, em forma angular (figura 23); essas inclusões angulares são menores do que os óxidos e seus espectros apresentam uma quantidade elevada de Si (figura 23) sem um padrão de distribuição dentro do material. É possível que essas inclusões encontradas nessa forma sejam resíduos de partículas da lixa, ainda que as amostras tenham sido preparadas com o cuidado necessário.

6.2.2. ANÁLISES DA MICROESTRUTURA

O aço X65 baixo Mn e alto Nb apresentou uma microestrutura ferrita-perlita sem formação de estruturas bandeadas no centro da espessura da bobina.

A matriz do aço é de ferrita, entretanto a perlita tem pouca presença e esta localizada nos contornos de grão da ferrita. As inclusões não têm local de preferência, mas foram encontradas inclusões dentro dos grãos de ferrita como mostram as figuras 25 e 34.

O tamanho de grão médio da microestrutura foi de $8,2 \pm 0,35 \mu\text{m}$ o qual é considerado um tamanho de grão fino; isto deve ser consequência do conteúdo de Nb, já que a principal função dele é refinar o grão como é explicado na figura 2.

Em geral, o material apresentou um tamanho de grão pequeno, homogêneo; era heterogêneo em alguns pequenos locais na espessura, mas com pouca variação como pode se observar nos dados do tamanho de grão. Os grãos perto da superfície eram de maior tamanho do que na região central (metade da espessura) do material, talvez por causa do processo de laminação onde as regiões do início e fim da espessura estiveram mais próximos dos cilindros de laminação aquecidos, o que ajudou a que o grão estivesse exposto a maior temperatura e tivesse maior tempo para crescer.

O aço também apresenta uma linha central de possível segregação mais escura que a matriz no centro da espessura da bobina, como apresenta a figura 35. A sutil linha de segregação é formada por uma linha de grãos de ferrita granular com possíveis nano precipitados no interior dos grãos (Figura 36). É importante esclarecer que esta região não apresentou microestruturas mais duras; manteve sua estrutura ferrítica, ideal para aplicações "sour", mas com morfologia diferente. Esta diferença de microestrutura é originada pela segregação de elementos de liga como C, Mn ao centro da espessura pelas diferentes taxas de resfriamento experimentadas pelo material. Nessa região é onde se observa o tamanho de grão maior quando comparado com o resto da espessura (figura 27), exceto nas superfícies. Esta parte da discussão foi

baseada em pesquisas anteriores da família dos aços microligados com teores variáveis de Mn (1).

6.3. MICRODUREZA

A dureza média do aço microligado baixo Mn alto Nb foi $213 \pm 8,1$ HV0,3; a dureza do aço depende principalmente da quantidade de C mais foi compensada com o aumento dos teores de Nb pelo mecanismo de refinamento do grão.

O que pode se observar na Gráfica 5 é uma queda da dureza ao início e ao fim da espessura do aço. Isto pode ser por causa do contato das superfícies da bobina com os cilindros de laminação que aumentaram os tempos e temperaturas durante o processo TMCR, originando um tamanho de grão maior reduzindo a dureza nesta região.

A queda de dureza apresentada nas figuras 5 e 6 desde uma espessura de 1 até 1,5 mm desde o diâmetro interior da bobina pode também ser originada pelos possíveis tensões residuais de compressão nesta região durante o bobinado.

6.4. ENSAIO DE HIC

O material foi projetado para aguentar ambientes corrosivos de H_2S , médios "SOUR". Era de se esperar que o material não apresentara nenhum ou poucos blister; durante o ensaio em 3 corpos de prova de dimensões 100X20 mm só foi originado um blister na superfície exterior da bobina, ou seja, na superfície do diâmetro exterior (figura 38). Isso significa que a superfície em contato com os fluidos na indústria petrolífera no futuro não terão nenhum problema de trincamento pelo hidrogênio.

O blister foi caracterizado metalograficamente sem ataque e com ataque para estudar sua formação dentro do material.

Como é possível observar na micrografia da figura 39 sem ataque, a pressão do hidrogênio durante o ensaio formou uma trinca sub superficial que deformou e

movimentou o material no sentido de menor resistência, formando uma bolha ou blister na superfície exterior da bobina. A trinca não se propaga para o centro do material, pelo contrário, ela tenta sair de novo, o que bom, já que assim a trinca só vai criar um descascamento dessa bolha nesse ponto, ou seja, um pite.

O blister foi atacado e observado no MEV evidenciando uma fratura frágil do tipo transgranular e intergranular. A fratura primária paralela à superfície da bobina apresenta fratura intergranular (Figura 41); as fraturas secundárias quase perpendiculares à superfície apresentam uma fratura transgranular e intergranular (Figura 41) possivelmente pelas altas tensões nesta segunda etapa de fratura.

A presença do blister foi um caso isolado neste material e pouco provável de acontecer na sua aplicação no futuro.

6.5. ENSAIOS MECANICOS

6.5.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

As análises dos ensaios de tração são baseados na tabela 12.

O ensaio de tração na seção transversal apresentou um limite de escoamento de 509 MPa e uma força máxima de tensão de 579 Mpa. Esses valores estão dentro dos parâmetros esperados para os aços microligados X65 (448 MPa e 531 MPa respectivamente). A razão elástica apresentada foi 0,88, menor do que 0,92 segundo a norma API 5L (2); este valor indica que a bobina durante sua conformação para a fabricação de tubos não apresentara o efeito mola "spring back". A linha da região elástica-plástica na face transversal tem um comportamento estranho, porem recomenda-se repetir o teste.

O ensaio de tração na seção longitudinal apresentou um limite de escoamento de 427 MPa e uma força máxima de tensão de 552 MPa; o limite de escoamento é inferior aos parâmetros exigidos para os aços microligados X65 (448 MPa), a força

máxima de tensão apresenta um resultado acorde às exigências da norma. A razão elástica apresentada foi de 0,77.

Segundo os resultados de razão elástica das faces transversal e longitudinal, estão dentro das especificações da norma API 5L para aços X65 (menor do que 0,92) e a face longitudinal apresenta uma maior tenacidade do que a face transversal. Nas duas faces a deformação específica de ruptura foi 48%.

As curvas dos testes de tração apresentam comportamentos não esperados pelo que é recomendado uma segunda análise.

(1)	(2)		(3)		(4)
Grade	Yield Strength, Minimum		Ultimate Tensile Strength, Minimum		Elongation in 2 in. (50.8 mm), Minimum, Percent
	psi	MPa	psi	MPa	
A25	25,000	(172)	45,000	(310)	a
A	30,000	(207)	48,000	(331)	a
B	35,000	(241)	60,000	(414)	a
X42	42,000	(290)	60,000	(414)	a
X46	46,000	(317)	63,000	(434)	a
X52	52,000	(359)	66,000	(455)	a
X56	56,000	(386)	71,000	(490)	a
X60	60,000	(414)	75,000	(517)	a
X65	65,000	(448)	77,000	(531)	a
X70	70,000	(483)	82,000	(565)	a

Tabela 12: especificações para o ensaio de tração dos tubos Sour (2).

6.5.2. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto Charpy realizado a uma temperatura de 0°C apresentou uma energia absorvida de $366,25 \pm 12$ J.

O ensaio de impacto Charpy realizado a uma temperatura de -80°C apresentou uma energia absorvida de 10 ± 3 J.

Segundo as especificações da norma API 5L (2) o material terá um bom comportamento acima de 42 J; trabalhando embaixo dessas especificações o material poderia falhar. Porém o teste a -80°C indica que a temperatura de transição dúctil-frágil pode estar a temperaturas no intervalo -60°C – -45°C. A decisão de realizar o teste a -80°C foi baseado em testes realizados em aços com similar composição, (1) exceto com menor teor de Mn, onde apresentaram uma temperatura de transição maior a -80°C.

7. CONCLUSÕES

7.1. CONCLUSÃO GERAL

Foi feita uma completa caracterização da liga de aço microligado baixo Mn e alto Nb para fabricação de tubos X65 SOUR. O material tem ótimas condições para ser usado na indústria petrolífera ou de gás já que sua resistência à fragilização por hidrogênio é marcante.

A microestrutura homogênea com pouca variabilidade de tamanho de grão ao longo da espessura formada por ferrita com baixa quantidade de perlita expõe um material adequado para aplicação Sour.

Os baixos teores de Mn e C atingiram o objetivo, que era a diminuição da segregação desses elementos no centro da bobina e evitar a formação de bandas com maior dureza. Essas características permitiram aumentar a resistência ao HIC.

Considerando seu baixo conteúdo de C o aço apresentou uma dureza adequada de 213 ± 8 HV devido ao efeito positivo do Nb como o refinador de grão e a possíveis nano precipitados distribuídos na matriz.

A baixa quantidade de precipitados e a não observação de inclusões na microestrutura reduz as armadilhas retentoras de hidrogênio trazendo maior resistência ao HIC.

A bobina na direção longitudinal apresentou maiores propriedades mecânicas do que a longitudinal. Recomenda-se repetir os testes de tração para este material.

O ponto da temperatura transição dúctil – frágil para este material está no intervalo -60°C – -45°C , porém segundo os testes desenvolvidos durante o trabalho tudo, a recomendação da temperatura de trabalho do material que pode ser recomendada são temperaturas maiores do que -45°C .

7.2. CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

7.2.1. CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICO

- ❖ É um material limpo, com baixa presença de inclusões e poucos precipitados dentro de sua matriz por ter baixo conteúdo de C, Mn, P e S.
- ❖ A maioria de suas inclusões são óxidos de alumínio globulares e Ca. Têm essa forma pelo efeito do Ca dentro da liga mantendo-as esferoidais em quanto são laminadas. As poucas inclusões que o material apresenta estão distribuídas uniformemente e localizadas nos contornos de grão da ferrita. Nem o Ti, nem o Nb formaram precipitados dentro do aço.
- ❖ As regiões com leve heterogeneidade microestrutural no aço foram o início e fim da espessura do material. Esta variação deve-se possivelmente ao maior tempo de contato das superfícies da bobina com os cilindros de laminação. Na região inicial e final da espessura do aço apresentou grãos maiores por causa dos grãos laminados de austenita que não recristalizaram em grãos menores de ferrita formando um grão maior dela.
- ❖ A região levemente segregada foi onde mais se apresentou o maior tamanho de grão.

7.2.2. DUREZA DO MATERIAL

- ❖ O material apresenta uma queda de dureza nas regiões inicial e final da espessura do material por causa da heterogeneidade do tamanho de grão.
- ❖ A queda de dureza maior do material na região inicial da espessura da bobina pode dever-se também ao dobramento da bobina; nesse local o aço é comprimido e a concentração de esforços é menor do que nos outros locais.

7.2.3. RESISTÊNCIA À FRATURA INDUZIDA PELO HIDROGÊNIO (HIC)

- ❖ O material se comportou bem no ensaio de HIC, onde apresentou só um blister na face superior da espessura da bobina.
- ❖ A trinca formada pelo blister no ensaio não se propagou para o centro do material.

- ❖ Segundo o comportamento no ensaio de HIC, se o material criasse blisters, o único problema seria eliminação da parte do material onde foi feito o blister sem nuclear trincas.
- ❖ A trinca frágil formada pelo blister foi do tipo intergranular (trinca primaria) e intergranular/transgranular (trinca secundária)

7.2.4. ENSAIOS MECÂNICOS

7.2.4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

- ❖ Os testes de tração apresentaram dados dentro dos parâmetros quanto dados que não estão dentro para o aço microligado, porem não é possível concluir nada antes de fazer novamente os testes.

7.2.4.2. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

- ❖ O material apresenta uma alta absorção de energia a 0°C apresentando uma fratura com comportamento dúctil o que o habilita para trabalhar em meios Sour segundo a norma API. Embora apresente baixa energia absorvida a -80°C, o material possivelmente pode apresentar boa tenacidade a temperaturas menores do que -60C.

8. REFERÊNCIAS

1. González Ramirez, Mario Fernando y Goldenstein, Hélio. Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas na Fragilização por Hidrogênio e na Resistência à Corrosão de Aços Microligados. São Paulo : s.n., 2012.
2. American Petroleum institute API. Specification for Line Pipe. 4 de October de 2004.
3. Ogata, Paulo Henrique y Goldenstein, Hélio. Caracterização Microestrutural do Aço Para Tubo API 5L-X65 em Diferentes Regiões da Chapa Como Laminada e Após Austenitização e Resfriamento Sob Diversas Taxas de Resfriamento. São Paulo : s.n., 2009.
4. Ramini, Mabel, y otros. Caracterização de soldas circunferências de aços avançados 9Cr: parte 1. Scielo. [En línea] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-92242014000100003&script=sci_arttext&tlng=pt, 19 de fevereiro de 2014. [Citado el: 1 de Outubro de 2014.]
5. Role of Microstructure on Sulfide Stress Cracking of Oil and Gas Pipeline Steels. Zhao, Ming-Chun, Tang, Bei y Yang, Ke. Maio de 2013.
6. High-Strength Low-Alloy Steels. ASM International. Ohio, USA : s.n., 2001.
7. Valencia Giraldo, Asdrúbal. Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Medellín : Universidad de Antioquia, 2009.
8. PUC-Rio. maxwell. [En línea] [Citado el: 12 de Outubro de 2014.] http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12414/12414_3.PDF.
9. Souza, Fabiano. ebah. [Online] [Cited: 2014 йил 12-Outubro.] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABsFMAI/acos-microligados>.
10. An Independent View of Linepipe Steel for High Strength Pipelines: How to get Pipe that's Right Price. Malcom Gray, j. Hobart, Australia : s.n., 30 de October de 2002.

11. International Molybdenum Association IMOA. imoa. [En línea] [Citado el: 1 de Outubro de 2014.] <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-alloy-steels-irons/high-strength-low-alloy-steel.php>.
12. Metallurgical Desing of Ultra-High Strength Steels for Gas Pipelines. Koo, J. Y., y otros. Hawaii : s.n., 2003. The International Society of Offshore and Polar Engineers.
13. Oliveira, Marilda. Aços microligados respondem por 75% do consumo de nióbio. Nióbio Minério Brasileiro. [En línea] 3 de Julho de 2010. [Citado el: 2 de Outubro de 2014.] <http://niobiomineriodbrasil.blogspot.com.br/2009/04/acos-microligados-respondem-por-75-do.html>.
14. Sugimoto, Luiz. Aços microligados reduzem tempo e custos na produção de autopeças. Jornal da Unicamp. 28 de Novembro de 2007. <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010170071128#.VDr t1K02e-9>.
15. Aços Estruturais. Domingos Pannoni, Fabio. São Paulo : s.n., 2002.
16. Process and Quality Controls for Production of Linepipe Slabs for SOUR service Applications at Arcelormittal Lazaro Cardenas, Mexico. Nieto, J., y otros. Michoacan, Mexico : s.n.
17. Rocha Do Monte, Isabel y Sandim, Hugo R.Z. Caracterização Microestrutural do Aço API 5L X65 Soldado por Feixe de Elétrons com Diferentes Aportes Térmicos. Lorena : s.n., 2013.
18. Caracterización y Analisis de la Evolución del Microconstituyente MA en Aceros Microaleados Para Tubo API X80 Tratado Térmicamente. González Ramirez, Mario Fernando, y otros. Islas Canarias, España : s.n., 2009.
19. Influência da Condição de Resfriamento na Ocorrência de Bandeamento no Aço SAE 10B22 MOD. Mahl, Rogério Luís, y otros. 1989.
20. Herring, Daniel H. Segregation and Banding in Carbon and Alloy Steel. Industrial Heating. [En línea] 7 de October de 2013. [Citado el: 3 de Outubro de 2014.]

<http://www.industrialheating.com/articles/91318-segregation-and-banding-in-carbon-and-alloy-steel>.

21. Spectru Instrumental Científico Ltda. Tratamentos Térmicos dos Aços: Recozimento, Normalização, Têmpera e Revenimento. Spectru. [En línea] <http://www.spectru.com.br/Metalurgia/diversos/tratamento.pdf>.

22. Colpaert, Hubertus y V. da Costa e Silva, André Luis. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 4. 2008. <http://www.blucher.com.br/produto/04497/metalografia-dos-produtos-siderurgicos-comuns-4-edicao-revista-e-atualizada>.

23. CBMM. Benefícios do uso de aços microligados ao Nióbio em edifícios industriais.

24. Fernández, J. Estudio del Efecto de los Elementos Microaleantes en un Acero HSLA. Universidad de Barcelona.

25. Anonimo. Efecto de los Elementos de Aleación en el Diagrama de Fases. UPV. [En línea] [Citado el: 25 de Setembro de 2014.] http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/pfcm13_2_4.html.

26. Endean, Howard J. Detección y Control de Corrosión en Campos Petroleros. Houston, texas : CHAMPION CHEMICALS, INC., 1989.

27. NACE International. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. September de 2001.

28. Pradilla Pineda, Jan Ender y Vasquez Quintero, Custodio. Evaluación de la Corrosión Interna Generada por el Sistema H₂S - CO₂ - H₂O en Gasoductos. Bucaramanga : s.n., 2012.

29. Díaz Salamanca, Salvador Antonio, Peña Ballesteros, Dario Yesid y Reyes García, Paola Juliana. Evaluación de la Corrosión por una Salmuera con CO₂ y H₂S en un Acero al Carbono API 5L Grado X65, por Medio del electrodo de Cilindro Rotatorio. Bucaramanga : s.n., 2009. <http://oilproduction.net/files/GPA/43gpa.pdf>.

30. Fundamentos del Daño por Hidrógeno en los Aceros. Uribe Pérez, Ivan, Velosa Pacheco, Aldrin Belisario y Zabala Capacho, Luis Eduardo. Bucaramanga : s.n., 30 de Mayo de 2011.
31. Aços Para a Indústria do Petróleo e Gás Resistentes ao Serviço Ácido: Desafios e Perspectivas. Siliciano, Fulvio, Dolavela da Silveira, José Herbert y Camey, Kenji. São Paulo, Brasil : s.n., 10 de Outubro de 2011.
32. The Influence of Chemical Composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Stress Corrosion Cracking. Carneiro, Rogério Augusto, Ratnapuli, Rajindra Clement y Cunha Lins, Vanessa de Freitas. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil : s.n., 2003.
33. Bermudez, Carlos Mauricio y Uribe Pérez, Ivan. Estudio de la influencia de los atrapadores de Hidrógeno Sobre los Parametros de Permeación de Hidrógeno en un Acero de Bajo Contenido de Carbono. Bucaramanga : s.n., 2000.
34. Anónimo. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel CAU. [En línea] [Citado el: 28 de Setiembre de 2014.] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_1/illustr/t1_3_3.html.
35. —. Hydrogen Embrittlement. [En línea] 12 de Maio de 2014. [Citado el: 22 de Setiembre de 2014.] http://www1.diccism.unipi.it/De_Sanctis_Massimo/Corrosione/Lezione%20-%2012maggio2014.pdf.
36. NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY. Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking,. 2003. ANSI/NACE Standard TM0284-2003.
37. American Petroleum Institute API. Specification For Line Pipe. 2008. ANSI/API SPECIFICATION 5L.

38. American Section of the International Association for Testing Materials ASTM. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Designation: A 370 – 09a.
39. —. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. Designation: E45 – 13.
40. —. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM E112 - 13.
41. Hincapié Ladino, Duberney y Alonso-Falleiros, Neusa. RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AO TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO DE AÇOS PARA TUBOS API 5L X65. 2012.