

**GUILHERME SOUZA SILVA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM  
AÇO UTILIZADO PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS PELO PROCESSO DE  
SOLDAGEM SAW**

**Guaratinguetá**  
**2016**

GUILHERME SOUZA SILVA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM  
AÇO UTILIZADO PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS PELO PROCESSO DE  
SOLDAGEM SAW**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof.º. Dr.º. Peterson Luiz Ferrandini

Guaratinguetá  
2016

S586e	Silva, Guilherme Souza Estudo da resistência à trinca induzida por hidrogênio em aço utilizado para fabricação de tubos pelo processo de soldagem SAW / Guilherme Souza Silva – Guaratinguetá, 2016. 35 f : il. Bibliografia: f. 34-35  Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientador: Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini  1. Aço - Fragilidade 2. Tubos 3. Aço –Fratura I. Título
	CDU 669.14

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM AÇO  
UTILIZADO PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS PELO PROCESSO DE SOLDAGEM  
SAW**


**GUILHERME SOUZA SILVA**


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE  
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM  
ENGENHARIA MECÂNICA"

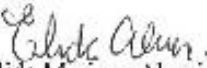
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. Marcelo Sampaio Martins  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof.º Dr.º Peterson Luiz Ferrandini  
Orientador/UNESP-FEG

  
Prof.º Me. Renana Pereira Garcia  
UNESP/FEG

  
Prof.º Teog.º Elida Mariana Almeida Alves  
UNESP/FEG

Dezembro de 2016

**DADOS CURRICULARES**  
**GUILHERME SOUZA SILVA**

NASCIMENTO	13.07.1989 - SÃO BERNARDO DO CAMPO / SP
FILIAÇÃO	Valdeci Bezerra da Silva D'andrea Rosangela de Souza
2004/2006	Ensino Médio Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá - UNESP
2007/2016	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

Dedico este trabalho a minha família, que sempre me apoiou nos momentos difíceis da vida e me deu forças para seguir em frente.

“A paciência e a perseverança têm o efeito mágico de fazer as dificuldades desaparecerem”.

Jonh Quincy Adams

**SILVA G. S. Estudo da resistência à trinca induzida por hidrogênio em aço utilizado para fabricação de tubos pelo processo de soldagem SAW.** 2016. 35 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

## **RESUMO**

Este trabalho visa apresentar o HIC (Fragilização Induzida por Hidrogênio), fenômeno que ocorre em aços utilizados para aplicações em meios ácidos, que normalmente ocorre devido a ação do Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S) presente na água. Muitos projetos foram testados aplicando-se os métodos especificados pela norma NACE TM0284-2003. De acordo com os resultados foi concluído que para se obter aços resistentes ao HIC na manufatura de tubos, é necessária reduzir e controlar a forma das inclusões não metálicas, bem como eliminar microestruturas bandeadas formadas em baixas temperaturas, além de controlar o processo de laminação e o posterior resfriamento do aço para se obter aços com altas performances e livres de fraturas quando expostos a ambientes ricos em sulfeto de hidrogênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** *aço. HIC. tubos de aço.*



**SILVA G. S. Resistance analysis of hydrogen induced cracking on steel used for pipe manufacturing by the welding SAW process.** 2016. 35 f. Graduate Work (Graduate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

### **ABSTRACT**

This work aims to show the HIC (Hydrogen Induced Cracking) phenomena on steels used for sour applications, which normally occurs due to the action of Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) in the presence of water. Several steel projects were tested, applying the methods specified on NACE TM0284-2003. Additionally to NACE specification, one ultrasonic technique, for sample analysis, was also developed in this paper. According to the results, it was concluded that to get HIC resistant steels, for pipe manufacturing, it is necessary to reduce and to control the shape of non-metallic inclusions, as far as to eliminate the banded microstructures transformed at low temperatures, and combined with a suitable chemical composition and controlled rolling followed by accelerated cooling is one of the most appropriated method to obtain a high performance steel for sour applications

**KEYWORDS:** *steel. HIC. steel pipes.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de soldagem por arco submerso .....	13
Figura 2 - Representação esquemática do processo de resfriamento acelerado.....	19
Figura 3 - Trinca em degraus em tubo utilizado em ambiente ácido .....	20
Figura 4 - Representação esquemática da formação de trincas induzidas pela presença de hidrogênio .....	21
Figura 5 - Representação esquemática dos estágios do aparecimento de trincas.....	21
Figura 6 - Sulfeto de manganês – 50 µm.....	22
Figura 7 - Aluminato globular de Ca.....	22
Figura 8 - Dimensionamento de Trincas .....	23
Figura 9 – Dimensões das Amostras .....	26
Figura 10 - Posicionamento de Retirada de Amostras no Tubo.....	26
Figura 11 - Equipamentos de Ensaio.....	27
Figura 12 - Posicionamento das Amostras para Ensaio .....	28
Figura 13 - Amostras Após a Realização do Ensaio .....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARBL	- Alta Resistência Baixa Liga
CLR	- Taxa de Comprimento da Trinca
CSR	- Taxa de Sensibilidade a Trincas
CTR	- Taxa de Espessura da Trinca
H <sub>2</sub> S	- Sulfeto de Hidrogênio
HIC	- <i>Hydrogen Induced Cracking</i>
NACE	- <i>National Association of Corrosion Engineers</i>
SAW	- <i>Submerge Arc Welding</i>
ZTA	- Zona Termicamente Afetada

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
1.1 OBJETIVO.....	12
1.2 JUSTIFICATIVA.....	12
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>13</b>
2.1 SOLDAGEM POR ARCO SUBMERSO - SAW.....	13
2.2 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL) .....	14
2.3 INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOS AÇOS ARBL .....	15
<b>2.3.1 Teor de Carbono .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.2 Manganês .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.3 Cálcio.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.4 Enxofre.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.5 Fósforo.....</b>	<b>16</b>
2.4 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS API.....	17
2.5 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS AÇOS API.....	18
2.6 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO .....	19
2.7 FATORES QUE PROMOVEM O HIC .....	22
2.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A HIC.....	23
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>25</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	25
3.2 EQUIPAMENTO DE ENSAIO .....	27
3.3 SOLUÇÕES DE ENSAIO .....	27
3.4 REALIZAÇÃO DO ENSAIO.....	28
3.5 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
4.1 RESULTADOS .....	30
4.2 DISCUSSÃO.....	31
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>33</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>34</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir dos anos 1950 a exploração do petróleo no mar atingiu águas cada vez mais profundas ao passar dos anos. Essa exploração mais profunda faz com que as atmosferas a que são submetidos os equipamentos envolvidos sejam cada vez mais hostis e agressivas. Águas profundas propiciam atmosferas ricas em sulfeto de hidrogênio, substância primordial para a formação do gás azedo  $H_2S$  (Sour Gas).

A tubulação de aço carbono envolvida no transporte do petróleo quando envolta em atmosfera rica em sulfeto de hidrogênio e gás azedo, pode apresentar trincamento em sua estrutura mesmo sem a influência de tensões externas. Este fenômeno é conhecido como fragilização induzida por hidrogênio.

A fragilização por hidrogênio é um processo de degradação desencadeado pela adsorção do hidrogênio na estrutura do aço carbono. O hidrogênio se difunde e se recombina ao encontrar inclusões, defeitos de laminação, vazios, impurezas, entre outros. Ao se recombinar, os átomos assumem a forma gasosa, ocasionando deformação plástica e, conseqüentemente, a nucleação e propagação de trincas.

Não é necessária pressão externa para a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. As falhas microestruturais capazes de causar estas trincas são comumente encontradas em aços com altos níveis de impurezas que tem uma alta densidade de inclusões ou regiões com microestruturas anômalas (ex.: formação de estrutura bandeada) produzida pela segregação das impurezas e dos elementos de liga no aço. Esta formação de trincas não está relacionada com o processo de soldagem (NACE MR 0175, 2001).

A produção e o transporte de fluidos com altos teores de enxofre trazem os inconvenientes do aumento nas taxas de corrosão, como também a indução e propagação de defeitos nos materiais de dutos, equipamentos e sistemas da indústria do petróleo, em função da presença específica do  $H_2S$ , que é gerado por bactérias redutoras de sulfato, além de estar presente no óleo bruto (FERREIRA, GOMES e JOIA, 2002).

## 1.1 OBJETIVO

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho quanto à fragilização por hidrogênio de três aços carbono utilizados na fabricação de tubos para transporte de petróleo. Um dos materiais é designado para a utilização em ambientes ricos em sulfeto de hidrogênio, e o outro não possui as características de fabricação voltadas para atender os requisitos de uma atmosfera agressiva quanto ao nível de hidrogênio presente. Um terceiro material com menor nível de exigência quanto aos padrões de fabricação durante a sua produção também é submetido aos ensaios de forma a validar a eficácia da solução utilizada no teste.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A indústria de óleo e gás se defronta cada vez mais com ambientes desafiadores e complexos para a exploração do petróleo e o refino de seus derivados. Dessa forma, a tecnologia dos materiais deve acompanhar com o desenvolvimento de materiais cada vez mais resistentes, práticos e de custos adequados à operação.

Os ambientes de águas profundas que vem sendo explorados atualmente para a extração do petróleo se mostram cada vez mais agressivos com relação a sua concentração de sulfeto de hidrogênio. Esta elevada concentração coloca em risco a estrutura do poço, a segurança da operação e a garantia de retorno do investimento, devido aos fenômenos de fragilização que o hidrogênio desencadeia no aço.

Um dos tipos de fraturas observados em aços na presença de sulfeto de hidrogênio é o HIC, explorado neste trabalho. Este fenômeno se torna extremamente perigoso em aplicações práticas, pois se manifesta sem que o material esteja submetido a tensões externas.

Este trabalho, fundamentado na norma NACE TM 0284, consiste em identificar as condições que minimizam o efeito da fragilização por hidrogênio em aços utilizados na fabricação de tubos para extração de petróleo através de ensaios difundidos na indústria entre aços com diferentes composições químicas e processos de fabricação.

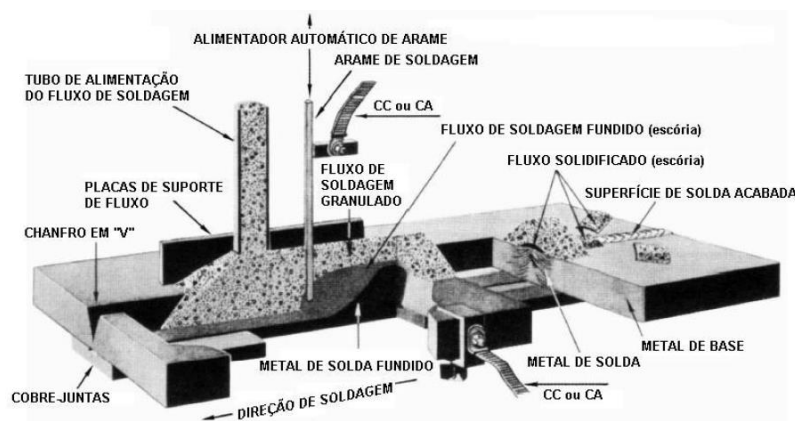
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 SOLDAGEM POR ARCO SUBMERSO - SAW

O processo de soldagem estudado neste trabalho é Soldagem por Arco Submerso (SAW), método de fusão de metais através do calor fornecido entre arco elétrico, eletrodo e tubo (Figura 1). O processo recebe este nome devido ao fato da peça de soldagem estar submersos em um fluxo granular (RIBEIRO, 2000).

Segundo Fortes (2004), o processo de soldagem acontece após o momento em que o arco elétrico se estabelece entre o arame e o metal. Em seguida, o arame é alimentado com velocidade controlada; o carro inicia automaticamente seu deslocamento ao longo do cordão de solda; o fluxo, que fica armazenado em um silo, é alimentado através de um tubo do silo e distribui-se pelo cordão de solda um pouco à frente da região de soldagem. A passagem da corrente pela zona da soldagem cria o calor necessário para fundir o arame, formando uma poça de metal fundido. O fluxo também é fundido neste processo e tem funções como: evitar contaminação por gases atmosféricos cobrindo a superfície da solda, dissolver, eliminar impurezas da superfície da solda, e ser agente de adição de elementos de liga. O resultado deste processo é uma solda íntegra, limpa e homogênea. Após formar o cordão de solda, a parte do fluxo fundida resfria e endurece, constituindo um material duro e vítreo, que se destaca da solda posteriormente, e é responsável por proteger a solda até seu resfriamento.

Figura 1- Processo de soldagem por arco submerso



Fonte: Fortes (2004)

As principais vantagens da Soldagem por Arco Submerso são: alta velocidade de soldagem, maiores taxas de deposição, boa integridade do metal de solda, processo de fácil uso, melhor ambiente de trabalho, maior segurança para o operador, além do processo não produzir arco visível, nem faíscas e uma quantidade menor de fumos em relação a outros processos de soldagem. (FORTES, 2004).

## 2.2 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL)

Os aços ARBL são definidos por teores de carbono menores que 0,15% visando melhor conformabilidade e soldabilidade, e teor de manganês até 2,0% garantindo boas propriedades mecânicas. Pequenas quantidades de cromo, níquel, molibdênio, cobre, nitrogênio, vanádio, nióbio, titânio e zircônio podem ser adicionados em variadas composições, alterando com isso, principalmente suas resistências mecânicas e à corrosão. As propriedades garantidas pelos elementos de liga podem eliminar a necessidade de tratamentos térmicos posteriores à sua fabricação, mas alguns tratamentos térmicos como a normalização, têmpera e revenimento ainda podem ser feitos para obtenção de melhores características.

Devido a crescente demanda proveniente das empresas de refino e extração de petróleo por materiais mais resistentes e de melhor qualidade, os fabricantes de materiais desenvolvem novos produtos, otimizando as propriedades mecânicas dos aços e criando materiais que suportem cargas cada vez maiores para atender normas de qualidade mais rigorosas.

Os aços Alta Resistencia Baixa Liga (ARBL) possuem uma larga aplicação na indústria de beneficiamento do petróleo como na fabricação de tubos para condução, navios, vasos de pressão e estruturas offshore. Toda essa versatilidade de aplicações faz com que os aços ARBL possam estar submetidos a diferentes níveis de pressão e temperatura durante seu emprego no campo.

Para estas aplicações são desenvolvidos aços que devem ter, principalmente, as seguintes características:

Baixo teor de carbono;

Adição de elementos micro-ligantes como vanádio, titânio e nióbio;

Baixos teores de fósforo e enxofre.



Este tipo de aço recebe uma classificação conhecida como API e comumente são fabricados pelo processo de laminação controlada com resfriamento acelerado, processo o qual permitirá uma melhor qualidade do aço e conseqüente melhor resistência ao fenômeno de fragilização por hidrogênio.

Aços para aplicações na indústria do petróleo estão sujeitos a ambientes marinhos e é conhecido o alto poder de corrosão da água do mar. Mesmo com a utilização de diversos equipamentos para a retirada da água salina da mistura do petróleo uma grande quantidade ainda permanece na solução e contribui para a corrosão do duto de condução utilizado.

## 2.3 INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOS AÇOS ARBL

### 2.3.1 Teor de Carbono

A forma mais econômica de se aumentar a resistência mecânica dos aços se dá através do aumento do teor de carbono. Porém, no caso das aplicações para a indústria do petróleo esta prática se mostra prejudicial, pois influencia negativamente propriedades como a ductilidade, dureza e a soldabilidade do material, que são essenciais para o processo de fabricação e utilização dos componentes.

O carbono aumenta a fração de volume da perlita e deste modo aumenta sua resistência mecânica, porém, durante a soldagem o carbono dissolve em matriz e produz estruturas frágeis na região adjacente ao cordão de solda chamada zona termicamente afetada pelo calor (ZTA). A ZTA pode trincar imediatamente, ou após algum tempo (trinca atrasada) dependendo da dureza ou da quantidade de hidrogênio introduzido pelos consumíveis de soldagem (GRAY, 2007).

O teor de carbono não tem influência direta na resistência do material à fragilização por hidrogênio e demais tipos de corrosão.

### 2.3.2 Manganês

Utilizado em quase todos os aços comerciais, o manganês tem forte influência sobre a resistência mecânica do aço, mais especificamente, considerando o teor de manganês proporcional à resistência a fadiga e ao limite de escoamento do material.

Este elemento é uma solução sólida endurecedora na qual também trabalha para abaixar a temperatura em que a austenita ( $\gamma$ ), a fase presente durante a laminação, transforma-se para ferrita ( $\alpha$ ) a fase presente na temperatura ambiente. Abaixando a temperatura de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ , conduz ao refinamento do grão de ferrita o qual é o único mecanismo que aumenta simultaneamente a resistência e a tenacidade (GRAY, 2007).

### 2.3.3 Cálcio

A fim de alterar a forma das inclusões de sulfeto de manganês são realizadas adições de cálcio na fabricação do aço. O cálcio pode ser adicionado como pó de CaSi por um processo de injeção ou como arame. O cálcio é excessivamente insolúvel no aço líquido onde forma sulfetos, óxidos, oxi-sulfeto e aluminato de cálcio. O nível ideal de cálcio varia conforme o nível de enxofre do aço. De forma geral, esse nível se encontra entre 0,0010% a 0,0025%. Níveis maiores que 35-40 ppm (0,0035% a 0,0040%), tornam o aço menos límpido, reduzindo a resistência ao impacto e diminuindo muito a resistência ao HIC.

### 2.3.4 Enxofre

Para os aços de alta resistência ou para uso em serviço em meios ácidos (*sour service*), são necessários ambos o tratamento com cálcio e principalmente a redução do teor de enxofre para abaixo de 0,003% (para atender os testes da norma TM0284) na solução B ou abaixo de 0,0015% (quando testado através da norma TM0284 solução A) (GRAY, 2007).

### 2.3.5 Fósforo

Este elemento é uma impureza altamente danosa, devido o seu alto grau de segregação durante a solidificação. Como consequência no lingotamento contínuo, a concentração do fósforo na linha central pode ser de dez a vinte vezes a média do teor de fósforo (HILLENBRAND, 2001).

O fósforo conduz as estruturas bandeadas ferrita-perlita e os componentes martensita/austenita muito duros para a ZTA após a soldagem. Ambos os efeitos tornam difíceis, ou impossíveis, para a obtenção de boa resistência à corrosão em meios ácidos ( $H_2S$  mais  $CO_2$ ). A concentração de fósforo deve ser de no máximo 0,020% para aplicações em ambientes não agressivos e 0,015% ou 0,010% quando resistência ao HIC é necessária.

## 2.4 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS API

API é uma associação relacionada à indústria de óleo e gás natural com representantes industriais ligados à distribuição, refino, exploração entre outros. O objetivo desta associação é oferecer às empresas do setor de óleo e gás apoio nas questões legais, desenvolvimento de pesquisas e suporte para padronização e certificação.

API 5L é uma norma para padronização de fabricação de tubos para o transporte de óleo e gás. Estes aços são classificados em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica.

Por exemplo, para o aço API 5L X65MS PSL2, os dois dígitos numéricos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo especificado do material, neste caso, 65 300 psi (450 MPa), o sufixo M significa a condição de entrega do produto (neste caso aço termomecanicamente formado), o sufixo S significa que é um produto específico para serviços em meio ácido e o PSL2 significa nível de especificação do produto, que pode ser 1 ou 2 (sendo o nível 2, um nível que apresenta critérios mais restritos).

As seguintes considerações são utilizadas para a seleção da composição química dos aços API: qualidade metalúrgica do produto (defeitos, segregação), propriedades mecânicas almejadas, conformabilidade a frio, soldabilidade, aplicação e custo.

As especificações de composição química e propriedades do aço API 5L X65 PSL2 podem ser vistas no Quadro 1. Esta norma especifica os teores máximos permitidos para a composição química do material. Sendo assim, existem diversas combinações para fabricação deste material, sempre respeitando os limites para ajuste da composição química em conjunto com os processos de fabricação do aço para atender as especificações aplicáveis a cada projeto.

Quadro 1 - Especificação para Composição Química

Fração de massa baseado nas análises da corrida e de produto													
% Máxima													
C <sup>(a)</sup>	Si	Mn <sup>(a)</sup>	P	S <sup>(b)</sup>	V <sup>(c)</sup>	Nb <sup>(c)</sup>	Ti <sup>(c)</sup>	Cu <sup>(b)</sup>	Ni	Cr	Mo	Outros	CE
0,10	0,45	1,60	0,020	0,002	0,10	0,08	0,06	0,10	0,30	0,30	0,15	<sup>(d)</sup>	<sup>(e)</sup>
<p><sup>(a)</sup> Para cada redução de 0,01 % abaixo do valor máximo de carbono especificado, um aumento de 0,05 % acima do valor máximo de manganês é permitido até um máximo de 0,20%.</p> <p><sup>(b)</sup> Se acordado: S = 0,006% (Máximo) e Cu = 0,35% (Máximo).</p> <p><sup>(c)</sup> A somatória de Nb+V+Ti deve ser <math>\leq 0,15\%</math>.</p> <p><sup>(d)</sup> Al<sub>total</sub> = 0,060% (Máximo).  N = 0,012% (Máximo).  Al/N = 2:1 (Mínimo).  B = 0,0005% (Máximo).</p> <p><sup>(e)</sup> CE<sub>Pcm</sub> = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Ni/60 + Mo/15 + V/10 + B*5 = 0,22% (Máximo).</p>													

Fonte: API Specification 5L (2004)

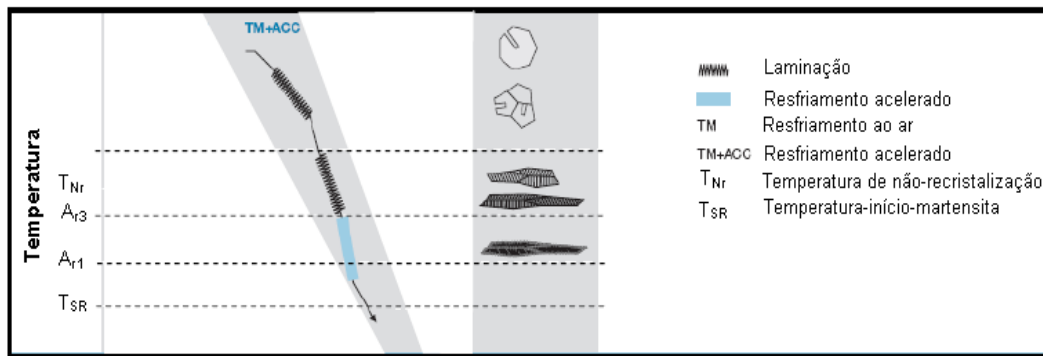
## 2.5 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS AÇOS API

Com a finalidade de obter microestrutura mais homogênea e grãos refinados, melhoria de resistência mecânica e melhoria na tenacidade em comparação aos aços produzidos por laminação convencional, o processo de resfriamento acelerado através da aplicação de água foi introduzido como etapa adicional após o processo de laminação controlada termomecanicamente.

O processo de laminação controlada seguida de um resfriamento acelerado impacta ainda em melhoria na resistência ao trincamento por hidrogênio, pois este processo propicia a formação de estruturas aciculares e reduz o tempo disponível para a difusão do carbono durante a transformação da austenita, evitando assim a segregação desse elemento para a parte central da chapa grossa, minimizando a formação de microconstituintes duros que são um ponto fraco para a ocorrência de fragilização pelo hidrogênio em tubulações que conduzem óleo com alto teor de H<sub>2</sub>S.

Sucintamente, o processo ocorre através do resfriamento acelerado a taxas de resfriamento de 15 °C/s a 20 °C/s, antes de alcançar a temperatura de 550°C, após a qual um ar frio é utilizado. Para se obter um menor tamanho de grão de ferrita, tem-se que laminar a austenita em temperaturas ( $T_{Nr}$ ) onde a recristalização não ocorra, para que a austenita seja deformada sem recristalizar. Esta faixa de temperatura varia de 950°C até a temperatura  $A_{r3}$  (abaixo desta haverá formação de ferrita).

Figura 2 - Representação esquemática do processo de resfriamento acelerado



Fonte: Voestalpine (2010)

## 2.6 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

A indústria siderúrgica se mostra cada vez mais preocupada em fabricar aços com baixos teores residuais de oxigênio e enxofre e, conseqüentemente, aços com uma menor quantidade de inclusões não-metálicas. Além dessas premissas de fabricação, surge como uma necessidade o controle da absorção de hidrogênio tanto na aciaria quanto na formação dos lingotes durante a fabricação dos aços, especialmente quando aplicados a meios ácidos, que apresentam alta concentração de hidrogênio.

O hidrogênio é um elemento responsável e presente em vários tipos de corrosão, como exemplo pode ser citada a fratura pela fragilização por hidrogênio (hydrogen induced cracking – HIC), Fenômeno SOHIC (fissuramento induzido pelo hidrogênio orientado por tensão). entre outros, podendo acarretar falhas não somente em aços como em alguns materiais não-ferrosos.

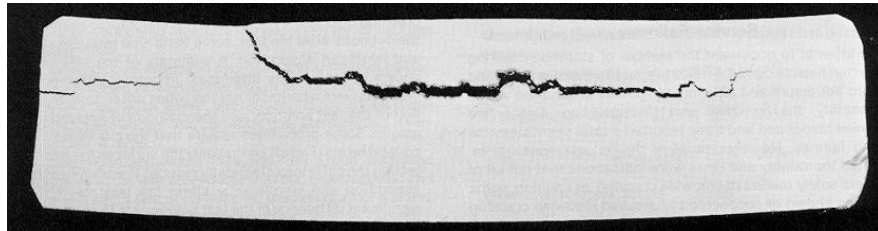
O HIC é comumente observado em aplicações em meios *sour* onde a presença de tensões residuais no material é baixa ou nula. Quando o ambiente ácido é combinado com uma elevada aplicação de tensões, a fratura tende a ocorrer devido ao fenômeno SSC (Sulfide

Stress Cracking), que pode ser designado como um caso especial de fissuramento por hidrogênio.

As trincas induzidas por hidrogênio podem ser encontradas em tubulações de condução de petróleo, óleo, gás e vasos de pressão em contato com ambientes úmidos que contenham o sulfeto de hidrogênio, como encontrado frequentemente no petróleo bruto e no transporte de óleo e gás natural.

Estas formas de trinca ocorrem quando o hidrogênio penetra o material metálico e, por apresentar pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente. Em regiões de discontinuidades, como inclusões, vazios ou defeitos cristalinos, os átomos de hidrogênio combinam-se para dar forma ao gás de hidrogênio molecular. Altas pressões podem ser desenvolvidas e as trincas podem nuclear e propagar-se mesmo sem a presença de tensões externas.

Figura 3 - Trinca em degraus em tubo utilizado em ambiente ácido



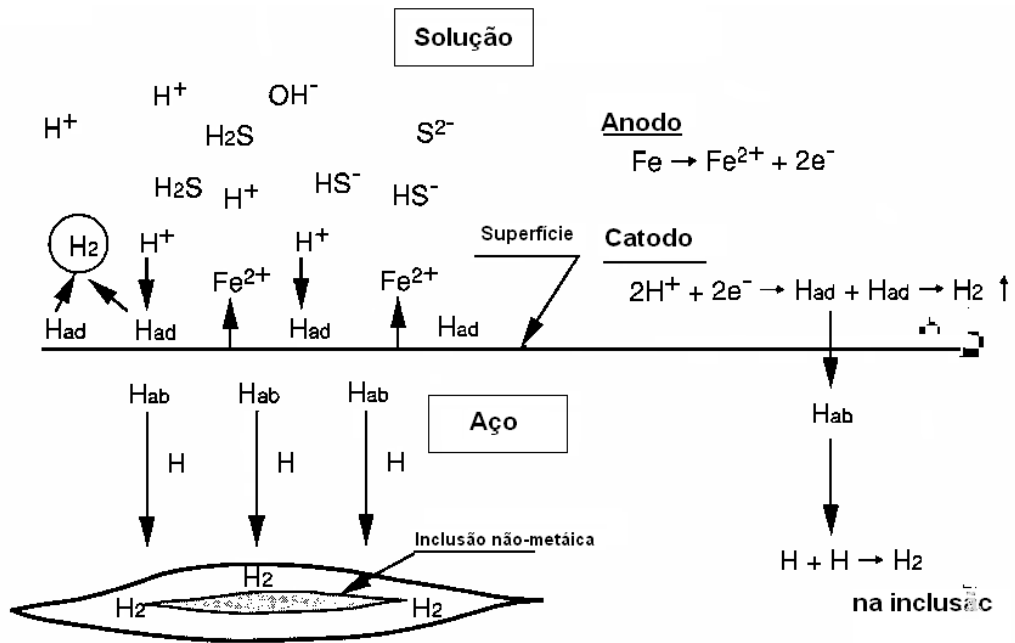
Fonte: Tenaris University (2008)

O gás sulfídrico  $H_2S$  forma uma solução aquosa com o  $CO_2$ , o chamado gás azedo (sour gas), torna-se um ácido muito forte que é extremamente corrosiva. A ação dessa substância faz com que a superfície interna do tubo trinque mesmo sem estar submetida a tensões mecânicas adicionais internas ou externas, denominada trinca induzida por hidrogênio.

As Figuras 4 e 5 mostram, respectivamente, uma representação do ataque do ácido sulfídrico e dos estágios do avanço de trincas. O ataque do ácido sulfídrico na superfície do tubo gera hidrogênio atômico, o qual é adsorvido pelo aço e se difunde até atingir pontos específicos da microestrutura, geralmente pontas de inclusões alongadas, tais como sulfetos. Nesses pontos os átomos de hidrogênio se recombinaem, formando hidrogênio molecular, o qual não mais se difunde pelo aço. Dessa forma ocorre acúmulo do gás nesses pontos; quando sua pressão supera o limite de resistência do aço ocorre à formação de trincas que podem

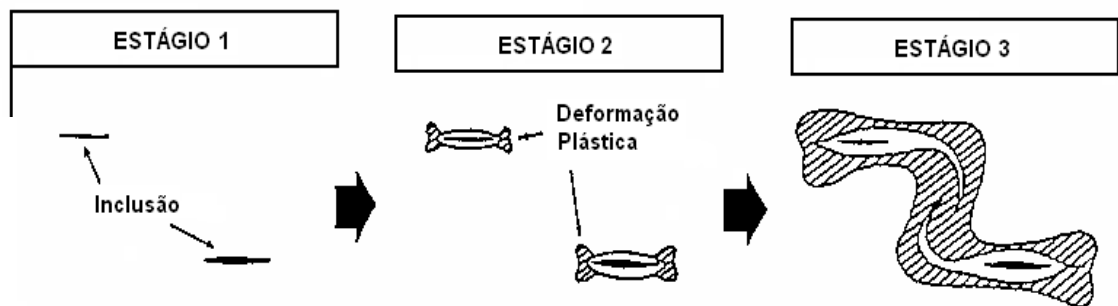
enfraquecer a parede do tubo e provocar seu rompimento (GORNI, SILVEIRA e REIS, 2006).

Figura 4 - Representação esquemática da formação de trincas induzidas pela presença de hidrogênio



Fonte: Tenaris University (2008)

Figura 5 - Representação esquemática dos estágios do aparecimento de trincas



Fonte: Tenaris University (2008)

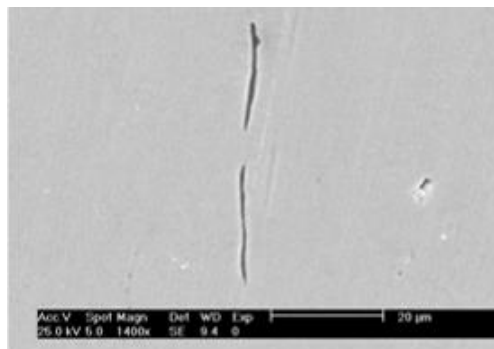
## 2.7 FATORES QUE PROMOVEM O HIC

Fatores metalúrgicos e ambientais influenciam na suscetibilidade dos metais à permeação do hidrogênio em suas estruturas. Dentre os fatores metalúrgicos podemos listar a presença de elementos de liga, a microestrutura do material, segregações e inclusões não metálicas. Entre os fatores ambientais pode-se citar a presença de gás sulfídrico, o dióxido de carbono, a temperatura, pH do meio de trabalho e a presença de íons agressivos.

Inclusões não metálicas são os principais locais de iniciação de trincas. Inclusões com formas alongadas, alinhadas e volumosas tornam-se perigosas para o fenômeno de HIC se desenvolver em uma fratura do material. Estas formas de inclusões e os sulfetos de manganês (Figura 6) maiores, alongados e alinhados tem um forte efeito 'gatilho' na nucleação de trincas. No caso de apresentarem formas pequenas, globulares e não orientadas, não se tornam tão perigosas (Figura 7).

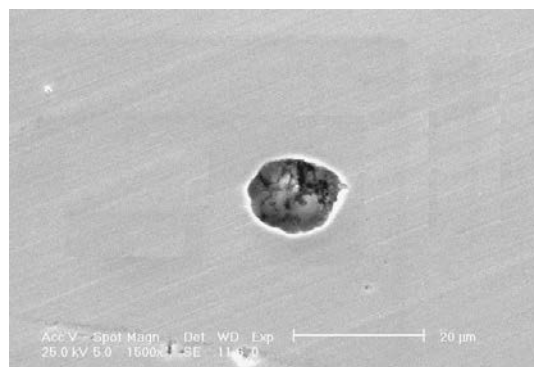
As zonas segregadas no meio da espessura do tubo têm maior temperabilidade (*quenchability*) e bandas nas quais estruturas duras são produzidas - bainitas ou martensitas (TENARISUNIVERSITY, 2008).

Figura 6 - Sulfeto de manganês – 50  $\mu\text{m}$



Fonte: Tenaris University (2008)

Figura 7 - Aluminato globular de Ca



Fonte: Tenaris University (2008)



## 2.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A HIC

O ensaio conduzido para estudo da resistência à HIC em aços foi originalmente desenvolvido pela empresa British Petroleum (BP) e posteriormente adaptado pela NACE como um ensaio padronizado e utilizado mundialmente. Tinha-se como objetivo, simular os meios normalmente encontrados na prospecção de petróleo.

Ao desenvolver este teste, a BP não tinha como objetivo de transformá-lo em um teste universal, e por isso utilizava como base uma solução sintética de água do mar. A NACE por sua vez adaptou-a para a utilização de uma solução de NaCl, onde o teste poderia representar outros meios salinos e não apenas o marítimo.

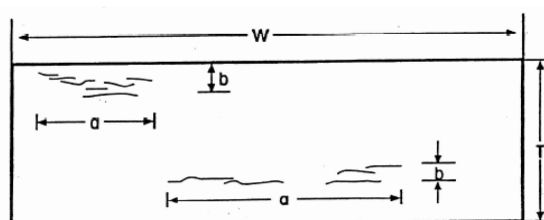
Outra diferença entre os dois testes era que a BP utilizava corpos de prova de 20mm de largura, e a espessura era a real espessura do tubo. Uma proteção era utilizada nas laterais, fazendo com que apenas as faces internas e externas do tubo fossem expostas à solução de H<sub>2</sub>S. Já a NACE padronizou o método de extração e o tamanho dos corpos-de-prova, assim como o deixa totalmente em contato com o eletrólito, não se restringindo apenas as faces que ficariam expostas no tubo.

Para a realização do presente trabalho será utilizada a norma NACE TM0284 que delimita as soluções em que os testes serão realizados em dois tipos, A e B. A solução é composta de Cloreto de Sódio (NaCl) - 5% do Peso, Ácido Acético Glacial – 0,5% do peso e água destilada ou deionizada. A solução B é composta de água do mar sintética.

A concentração de H<sub>2</sub> durante o teste deve ser monitorada e não pode ser menor do que 2300 ppm. A temperatura de realização do teste é de  $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$  e o tempo total é de 96 horas.

Após finalizado o tempo de imersão dos CP's no meio sulfídrico, devem ser feitas avaliações das trincas, após polimento metalográfico, em um microscópio óptico com aumento de 10x e o dimensionamento das trincas deve ser realizado conforme definido na Figura 8.

Figura 8 - Dimensionamento de Trincas



Fonte: Norma NACE MR 0175 (2001)

Os resultados das medições serão inseridos nas equações (1), (2) e (3) para o cálculo de três parâmetros de avaliação do material quanto a suscetibilidade ao HIC.

- CSR – Taxa de Sensibilidade a Fissura

$$CSR = \frac{\sum(a.b)}{(W.T)} 100\% \quad (1)$$

- CLR – Taxa de Comprimento da Fissura

$$CLR = \frac{\sum a}{W} 100\% \quad (2)$$

- CTR – Taxa de Espessura da Fissura

$$CTR = \frac{\sum b}{T} 100\% \quad (3)$$

Estes parâmetros serão analisados e darão o veredicto sobre a aceitação do material quanto a utilização em ambientes ácidos (*sour*) seguindo as restrições do Quadro 2.

**Quadro 2 - Especificação para Ensaio HIC**

Taxas	% Máxima
CSR (taxa de sensibilidade a trincas)	2
CLR (taxa de comprimento da trinca)	15
CTR (taxa da espessura da trinca)	5

Fonte: Produção do Próprio Autor

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização do ensaio de HIC foram preparadas amostras provenientes de quatro tubos que possuíam entre si características distintas de composição química e processo de laminação utilizado na fabricação. As características de cada tubo podem ser observadas no Quadro 3. Importante ressaltar que o tubo do qual a mostra número 3 foi retirada não é especificado para trabalhos em meio *sour*. Sua utilização no ensaio é importante para a validação de que a solução saturada com H<sub>2</sub>S está efetiva e causa fissuramento em materiais não destinados a este fim.

**Quadro 3 - Composição Química das Amostras**

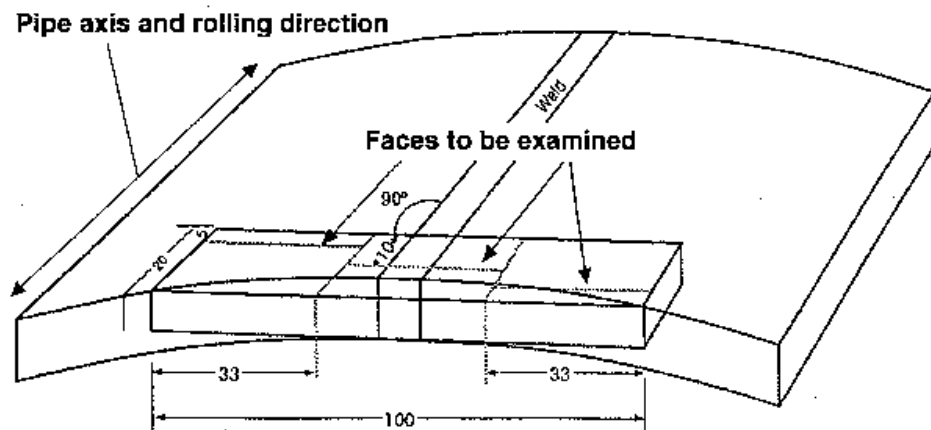
Nº da Amostra	1	2	3	
Processo de Laminação	CR	AC	CR	
API 5L Grau	X65			
Dimensões $\Phi$ x t	36" x 0,384"	24" x 0,375"	22" x 0,500"	
Composição Química	C	0,07	0,04	0,06
	Mn	1,65	1,35	1,06
	P	0,019	0,006	0,023
	S	0,001	0,001	0,002
	Cu	0,284	0,009	0,327
	Ni	0,187	0,026	0,299
	Cr	0,298	0,034	0,319
	Si	0,2	0,3	0,27
	Al	0,019	0,035	0,025
	Nb	0,107	0,035	0,088

Fonte: Produção do Próprio Autor

Como requisito da norma NACE TM 0284, três amostras devem ser retiradas de cada tubo para o ensaio de HIC. As dimensões convencionais da amostra de ensaio deverão ser 100 +1 mm de comprimento e 20 +1 mm de largura. A espessura das amostras de ensaio devem

ser as mesmas da espessura total do tubo. Pode se remover no máximo 1 mm de cada uma das superfícies para fins de acabamento por usinagem, lixamento ou polimento convencional.

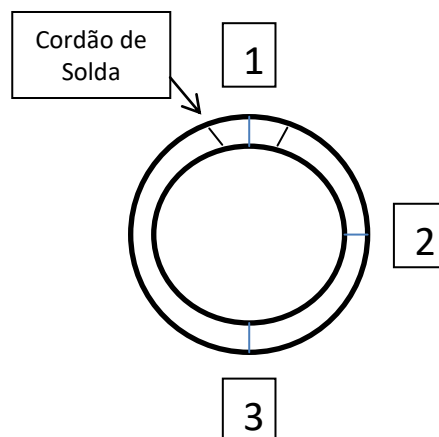
Figura 9 – Dimensões das Amostras



Fonte: Norma NACE MR 0175 (2001)

A fim de analisar e validar toda a superfície do tubo, a norma delimita também a posição com relação à solda do tubo da qual as amostras devem ser retiradas. Conforme ilustrado na Figura 10, retira-se uma amostra na região da solda do tubo (1), outra na região à 90° em relação à solda (2) e a terceira amostra na região à 180° da solda (3).

Figura 10 - Posicionamento de Retirada de Amostras no Tubo



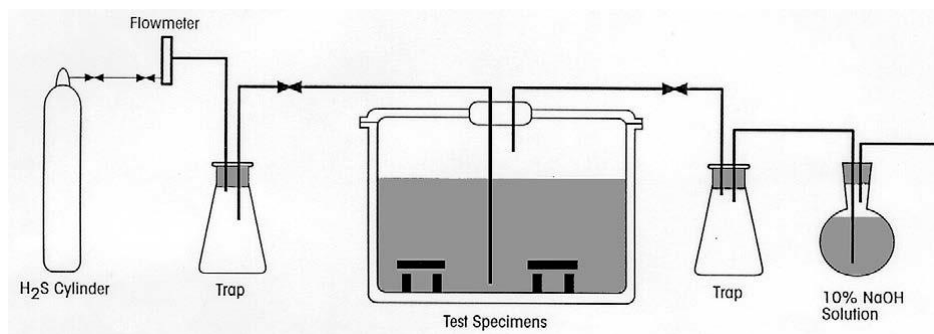
Fonte: Produção do Próprio Autor

Como etapa final da preparação das amostras estas devem ser desengraxadas com 1.1.1-tricloroetano, ou com uma solução desengraxante semelhante, e lavadas com acetona.

### 3.2 EQUIPAMENTO DE ENSAIO

O equipamento exigido para o ensaio de HIC é composto de um recipiente e da estrutura necessária para introdução e remoção dos fluidos necessários para a interação do H<sub>2</sub>S com as amostras a serem analisadas. A figura 11 mostra um esquema dos equipamentos necessários para o ensaio.

Figura 11 - Equipamentos de Ensaio



Fonte: Norma NACE MR 0175 (2001)

O recipiente deve ser hermeticamente fechado, construído de vidro ou acrílico. Também deve ter dimensão suficiente para acomodar as amostras e possibilitar a entrada e saída de H<sub>2</sub>S.

### 3.3 SOLUÇÕES DE ENSAIO

Dois tipos de soluções são definidas para a validação do material quanto à resistência a HIC. A solução A é composta de Cloreto de Sódio (NaCl), 5% do peso, Ácido acético glacial, 0,5% do peso e água destilada ou deionizada. A solução B é composta de água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141, (2008).

Para cada solução a norma delimita o pH inicial e final no teste. Para a solução o pH inicial deve estar entre 2,6 e 2,8 e o final deve estar abaixo de 4. Para a Solução B o pH inicial deve estar entre 8,1 e 8,3 e o final deve estar entre 4,8 e 5,4. Caso estes limites de pH não sejam respeitados no início e no fim do teste, o ensaio deve ser invalidado e uma nova solução deve ser preparada.

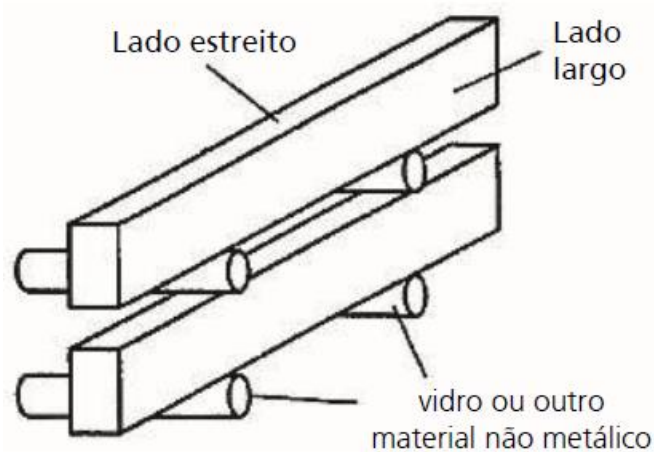
### 3.4 REALIZAÇÃO DO ENSAIO

As etapas do processo de ensaio para validação de um material quanto a sua resistência a HIC são as mesmas para ambas as soluções A e B. Além disso, a temperatura do ensaio deve ser de  $25\pm 3^{\circ}\text{C}$  para as duas soluções previstas na norma.

Após a medição do pH inicial da solução, a mesma deve ser purgada com gás inerte de alta pureza por cerca de uma hora com o intuito de se eliminar todas as impurezas e gases indesejados para o ensaio.

As amostras já preparadas e limpas devem ser posicionadas no recipiente de ensaio conforme a figura 12. Cada amostra deve ser armazenada, sem tocar outra amostra, sobre suportes de vidro ou teflon, também não sendo permitido o contato da amostra com a superfície do recipiente de ensaio.

Figura 12 - Posicionamento das Amostras para Ensaio



Fonte: Norma NACE MR 0175 (2001)

Após a degaseificação do recipiente com gás inerte por cerca de 20 minutos, a solução deve ser transferida do recipiente de purga para o recipiente de ensaio. O  $\text{H}_2\text{S}$  deve então ser saturado à solução e o ensaio se inicia.

No momento da adição do  $\text{H}_2\text{S}$ , caso a solução apresente uma fase leitosa ou nublada o ensaio deve ser interrompido, as amostras devem ser limpas e uma nova solução deve ser preparada para o reinício do procedimento. A solução contaminada com oxigênio gera esta mudança no aspecto visual inviabilizando o teste.

Durante toda a realização do teste a concentração de  $H_2$  deve ser monitorada no interior do recipiente. Para a validação dos resultados, esta concentração não deve ser menor que 2300 ppm.

A circulação do gás deve ser mantida durante toda a duração do teste para manter a pressão da solução saturada sempre positiva e evitar que o ar entre no recipiente de ensaio através de pequenos vazamentos.

Após 96 horas de exposição das amostras ao ambiente de simulação de águas ácidas, o teste deve ser encerrado pela medição do pH final da solução e da concentração de  $H_2$ , que não pode ser menor que 2300 ppm.

### 3.5 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o término do ensaio as amostras são limpas com detergente e uma escova de arames e passam por uma inspeção visual para análise quanto à formação de bolhas ou fissuramento. A fim de uniformizar suas superfícies, as amostras são submetidas ao processo de polimento metalográfico. Esta etapa visa distinguir as fissuras geradas por HIC de pequenas inclusões, laminações, arranhões ou outras descontinuidades.

Um microscópio ótico com aumento de 10x é utilizado para a análise dos resultados do ensaio. As trincas obtidas são dimensionadas quanto ao seu comprimento, largura e altura e estes valores serão base para o cálculo dos critérios avaliados na resistência a HIC.

Figura 13 - Amostras Após a Realização do Ensaio



Fonte: Produção do Próprio Autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RESULTADOS

A partir das medições das trincas obtidas, as dimensões dos corpos de prova e as fórmulas postuladas pela norma obtemos os valores dos parâmetros CLR, CTR e CSR para cada uma das amostras nas duas soluções utilizadas. Os resultados obtidos estão dispostos no Quadro 4.

Quadro 4 - Resultados de Ensaio

<b>HIC – Taxas de Trincas CLR, CTR e CSR (%)</b>					
<b>AÇO N° GRAU</b>	<b>POSIÇÃO</b>	<b>SOLUÇÃO</b>	<b>CLR</b>	<b>CTR</b>	<b>CSR</b>
1 X65	90°	A	30,3	1,5	0,4
		B	0,0	0,0	0,0
	180°	A	28,4	1,4	0,2
		B	0,0	0,0	0,0
	SOLDA	A	0,0	0,0	0,0
		B	0,0	0,0	0,0
2 X65	90°	A	0,0	0,0	0,0
		B	0,0	0,0	0,0
	180°	A	0,0	0,0	0,0
		B	0,0	0,0	0,0
	SOLDA	A	0,0	0,0	0,0
		B	0,0	0,0	0,0
3 AMOSTRA DE CONTROLE	90°	A	74,0	6,8	1,9
		B	30,1	3,5	1,7

Fonte: Produção do Próprio Autor



Durante o ensaio parâmetros como o pH da solução e a concentração de H<sub>2</sub> na mistura devem ser controlados e são fatores que validam o teste. O Quadro 5 traz os resultados das medições destas variáveis. Os dados apresentados validam a realização do ensaio conforme a norma NACE TM 0284.

Quadro 5 - Parâmetros para Validação de Ensaio

SOLUÇÃO NACE TM0284-96	pH		CONCENTRAÇÃO H <sub>2</sub> S ( ppm )	TEMPERATURA °C	PERÍODO h
	Início	Final			
"A" Água do mar ( ASTM D1141)	2,7	3,5	3050	24 a 27	96
"B" 0,5% CH <sub>3</sub> COOH + 5% NaCl	5,2	5	2894	23 a 25	96

Fonte: Produção do Próprio Autor

## 4.2 DISCUSSÃO

Dos resultados obtidos pelos parâmetros analisados chegamos aos veredictos quanto à possibilidade de utilização dos materiais em ambientes ácidos. A definição da aprovação das amostras em cada critério pode ser observada no Quadro 6.

Quadro 6 - Conclusões após os Resultados do Ensaio

<u>Nº da Amostra</u>	<u>CLR</u>	<u>CTR</u>	<u>CSR</u>
<u>1</u>	Reprovada	Aprovada	Aprovada
<u>2</u>	Aprovada	Aprovada	Aprovada
<u>3</u>	Reprovada	Reprovada	Aprovada

Fonte: Produção do Próprio Autor

Apenas a amostra número 2 foi aprovada por todos os critérios e, desta forma, é a única apta a prosseguir para utilização em ambientes ricos em sulfeto de hidrogênio. Os demais tubos testados foram reprovados para utilização em ambientes ácidos por apresentarem padrões de CLR, CTR e CSR acima dos requisitos da norma para este tipo de aplicação. Vale ressaltar que este resultado já era esperado, principalmente para a amostra de número três que possui um processo de fabricação menos rigoroso quanto à composição química final.

Através da comparação dos resultados dos ensaios com as tabelas de características de cada amostra de tubo retirada, podemos concluir que a composição química do material e o processo de fabricação possuem fortes influencias sobre a resistência quanto à fragilização por hidrogênio.

Para melhores resultados em aços voltados a utilização em meio *sour*, os teores de manganês e enxofre devem ser controlados pois são preponderantes na formação de inclusões não metálicas dentro do material, fator que favorece a propagação das trincas formadas pelo hidrogênio gasoso após sua penetração no material.

Com relação ao processo de fabricação, pode-se citar um benefício na utilização de um processo de laminação com maior controle das temperaturas envolvidas. Nota-se que a amostra dois foi obtida através de um processo de laminação com resfriamento acelerado. Neste processo o resfriamento da chapa é feito de forma mais rápida do que nos processos convencionais, o que impossibilita a formação de constituintes duros de carbono no interior da chapa que serviriam de ferramentas de propagação das trincas formadas pela influencia do hidrogênio no aço.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo comparar o desempenho de três diferentes tipos de aços quanto a sua resistência a fragilização por hidrogênio utilizando-se de métodos de ensaios definidos e normalizados por instituições regulamentadoras voltadas a indústria de petróleo e gás mundial.

Dos três tubos analisados apenas um possuía especificação que indicasse seu uso em ambientes ácidos. Este tubo foi o único dentre os três que apresentou resultados satisfatórios nos ensaios realizados. O tubo equivalente à amostra de número dois não apresentou trincas após ser exposto por 96 horas ao ambiente rico em sulfeto de hidrogênio.

Em suma, constatou-se que para obtenção de aços destinados a fabricação de tubos resistentes ao HIC, necessita-se reduzir e controlar a forma das inclusões não metálicas, bem como suprimir microestruturas bandeadas transformadas à baixa temperatura, que aliadas a uma composição química adequada e laminação controlada seguida de resfriamento acelerado (Accelerated Cooling), são os métodos mais indicados, principalmente quando se deseja obter aços para tubos com elevada resistência (maior que API 5L X52).

## REFERÊNCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L: Specification for Line.** 44th Edition, Washington D.C., 2008.

FANG, X. et al. **Influence of accelerated cooling on microstructure and mechanical properties of C – Mn steels.** *Materials Science and Technology*, v. 18, p.47-53, 2002.

FERREIRA, R. J.; GOMES, J. A. C. P.; JOIA, C. J. B. M. **Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço API C110 utilizado na indústria de petróleo.** In: 6ª Conferência de Tecnologia de Equipamentos, agosto de 2002.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** 1.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão.** 4.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

GORNI, A. A.; SILVEIRA, J. H. D. Resfriamento acelerado de chapas grossas: o futuro chegou. **Caderno Técnico da Revista Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.6, n.2, p. 103-105, fevereiro 2006.

GRAY, J. M. **A guide for understanding & specifying chemical composition of high strength linepipe steels** - June 2007.

HILLENBRAND, H. G.; GRAF, M.; KALWA, C. Development and production of high strength pipeline steels. **Niobium 2001**, Orlando, v.1, n.13, p. 02-05, agosto 2001.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE MR 0175 :** Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production. Houston. 2001.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM 0177:** Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. Houston. 2005.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM 0284**: Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. Houston. 2003

TENARISCONFAB. **Tubos para Condução (Line Pipe)**. Pindamonhangaba-SP, 2008. 16p. Disponível em: <<http://www.tenaris.com/TenarisConfab/pt/prensa/catalogos.aspx>>. Acesso em: 18 jan. 2010.

TENARISUNIVERSITY SCHOOL PHYSICAL METALLURGY: **HYDROGEN INDUCED CRACKING – HIC**, 1. Pindamonhangaba-SP, 27 p. 2008.

VOESTALPINE GROBBLECH GMBH. **Brochure Offshore & Linepipe**. 2010. 24p. Disponível em: < [http://www.voestalpine.com/grobblech/en/products/heavy\\_plates/offshore\\_plates.html](http://www.voestalpine.com/grobblech/en/products/heavy_plates/offshore_plates.html) >. Acesso em: 18 jan. 2010.