BRYANE PRANDO BRANDÃO

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA
CONTENDO H_2S SOBRE A TENACIDADE DE TUBO API 5L X65
SOUR AVALIADA A PARTIR DE ENSAIO CHARPY

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

São Paulo
2015

BRYANE PRANDO BRANDÃO

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA
CONTENDO H₂S SOBRE A TENACIDADE DE TUBO API 5L X65
SOUR AVALIADA A PARTIR DE ENSAIO CHARPY

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Professora Doutora Neusa Alonso-
Falleiros

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Brandão, Bryane Prando

Influência do tempo de imersão em solução aquosa contendo H₂S sobre a tenacidade de tubo API 5L X65 sour avaliada a partir de ensaio Charpy / B. P. Brandão -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

208 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Ácido Sulfídrico (H₂S) 2. Fragilização por Hidrogênio 3. Tenacidade 4. Ensaio Charpy 5. Temperatura de Transição I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me iluminar nessa caminhada.

Ao meu marido pelo carinho, paciência e suporte dado durante esses anos de estudo.

Aos meus pais e irmão que sempre me apoiaram em tudo.

Especialmente à minha orientadora Prof (a). Dr(a). Neusa Alonso Falleiros que com sua experiência, paciência e muita dedicação, foi fundamental para o andamento desse trabalho.

Ao meu amigo Duberney Hincapie por sempre me ajudar e me dar todo suporte no que precisei.

A todos os meus colegas da Vallourec Tubos do Brasil pelo incentivo.

Aos Professores Dr. Rodrigo Magnabosco, Dr. Gustavo Henrique Bolognesi Donato e ao Eng. William Naville (FEI), pela grande ajuda na realização deste trabalho.

À CBMM pelo auxílio à pesquisa, que viabilizaram este projeto.

RESUMO

Com o decorrer dos anos o consumo de petróleo e seus derivados aumentou significativamente e com isso houve a necessidade de se investir em pesquisas para descobertas de novas jazidas de petróleo como o pré-sal. Porém, não apenas a localização dessas jazidas deve ser estudada, mas, também, sua forma de exploração. Essa exploração e extração, na maioria das vezes, se dão em ambientes altamente corrosivos e o transporte do produto extraído é realizado através de tubulações de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL).

Aços ARBL expostos a ambientes contendo H_2S e CO_2 (*sour gas*) sofrem corrosão generalizada que promovem a entrada de hidrogênio atômico no metal, podendo diminuir sua tenacidade e causar falha induzida pela presença de hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* – HIC), gerando falhas graves no material. Tais falhas podem ser desastrosas para o meio ambiente e para a sociedade.

O objetivo deste trabalho é estudar a tenacidade, utilizando ensaio Charpy, de um tubo API 5L X65 *sour* após diferentes tempos de imersão em uma solução saturada com H_2S .

O eletrólito empregado foi a solução A (ácido acético contendo cloreto de sódio) da norma NACE TM0284 (2011), fazendo-se desaeração com injeção de N_2 , seguida de injeções de H_2S . Os materiais foram submetidos a: ensaios de resistência a HIC segundo a norma NACE TM0284 (2011) e exames em microscópio óptico e eletrônico de varredura para caracterização microestrutural, de inclusões e trincas. As amostras foram submetidas a imersão em solução A durante 96h e 360h, sendo que, após doze dias do término da imersão, foram realizados os ensaios Charpy e exames fractográficos.

Foram aplicados dois métodos: o de energia absorvida e o da expansão lateral, conforme recomendações da norma ASTM E23 (2012). As curvas obtidas, em função da temperatura de impacto, foram ajustadas pelo método da tangente hiperbólica. Esses procedimentos foram realizados nas duas seções do tubo (transversal e longitudinal) e permitiram a obtenção dos seguintes parâmetros: energias absorvidas e expansão lateral nos patamares superior e inferior e temperaturas de transição dúctil-frágil (TTDF) em suas diferentes definições, ou seja,

TTDF_{EA}, TTDF_{EA}-DN, TTDF_{EA}-FN, TTDF_{EL}, TTDF_{EL}-DN e TTDF_{EL}-FN (identificação no item **Lista de Abreviaturas e Siglas**).

No exame fractográfico observou-se que o material comportou-se conforme o previsto, ou seja, em temperaturas mais altas ocorreu fratura dúctil, em temperaturas próximas a TTDF obteve-se fratura mista e nas temperaturas mais baixas observou-se o aparecimento de fratura frágil.

Os resultados mostraram que quanto maior o tempo de imersão na solução A, menor é a energia absorvida e a expansão lateral no patamar superior, o que pode ser explicado pelo (esperado) aumento do teor de hidrogênio em solução sólida com o tempo de imersão.

Por sua vez, os resultados mostraram que há tendência à diminuição da temperatura de transição dúctil-frágil com o aumento do tempo de imersão, particularmente, as TTDF_{EA}-DN e TTDF_{EL}-DN das duas seções do tubo (longitudinal e transversal). Esse comportamento controverso, que pode ser denominado de tenacificação com o decorrer do tempo de imersão na solução A, foi explicado pelo aparecimento de trincas secundárias durante o impacto (Charpy). Isso indica uma limitação do ensaio Charpy para a avaliação precisa de materiais hidrogenados.

Palavras-chave: Aço Microligado. Ácido Sulfídrico (H₂S). Fragilização por Hidrogênio. Tenacidade. Ensaio Charpy. Temperatura de Transição.

ABSTRACT

Over the years the consumption of crude oil and its derivatives increased significantly, creating the necessity to invest in research to discover new sources of pre-salt crude oil. However, not only the location of these deposits should be studied, but also its extraction. This exploration and extraction, in most cases, occur in highly corrosive environments and the transport of the extracted product is performed by high strength low alloy steel pipes (HSLA).

HSLA steels exposed to environments containing CO_2 and H_2S (sour gas) suffer general corrosion that promotes the diffusion of atomic hydrogen into the metal structure, which may decrease its toughness and induce cracks by the presence of hydrogen (Hydrogen Induced Cracking - HIC), leading the material to severe failures. Such events can be disastrous for the environment and the society.

The objective of this work is to study the toughness using Charpy Impact Tests on an API 5L X65 sour service steel pipe, submitted to different immersion times in a H_2S saturated solution.

The used electrolyte was the NACE TM0284 (2011) solution A (acetic acid containing sodium chloride), with deaeration by N_2 injection followed by H_2S injection. The materials were submitted to HIC resistance tests according to NACE TM0284 (2011) standard and examination by optical microscopy and scanning electron microscopy for microstructural inclusions and cracks characterization. The samples were immersed in the solution for 96h and 360h and after twelve days of immersion, Charpy tests and fracture analysis were performed.

Two analytical methods were applied to Charpy tests results: the energy absorbed and lateral expansion, as recommended by the ASTM E23 (2012). The obtained curves, that are a function of impact temperature, were adjusted by the hyperbolic tangent method. This procedure was performed in two different orientations in the pipe (transverse and longitudinal) and allowed the determination of the following parameters: energy absorbed and lateral expansion in the upper and lower levels and ductile-to-brittle transition temperatures (DBTT) in its different definitions: DBTT_{AE} , $\text{DBTT}_{\text{AE-DN}}$, $\text{DBTT}_{\text{AE-FN}}$, DBTT_{LE} , $\text{DBTT}_{\text{LE-DN}}$ e $\text{DBTT}_{\text{LE-FN}}$.

Fracture analysis revealed that the material behaved as expected, meaning that at higher temperatures ductile fracture occurred, at temperatures near DBTT it was obtained a mixed fracture and at lower temperatures it was observed the presence of brittle fracture.

Results showed that when the immersion time in the solution was higher, the energy absorbed in upper shelf decreases, and also lateral expansion in upper shelf decreases, which may be explained by the (expected) increase of hydrogen level in solid solution, induced by the immersion time.

It was found that there is a tendency of the ductile-to-brittle transition temperature to be lower with the increase of immersion time, particularly the $DBTT_{AE-DN}$ and $DBTT_{LE-DN}$ of the two pipe sections (longitudinal and transversal). This controversial behavior, which may be defined as the toughening by the increase of immersion time in the solution A, was explained by the appearance of secondary cracks during impact test (Charpy). This indicates a limitation of the Charpy test for the accurate characterization of hydrogenated materials, concerning toughness.

Keywords: HSLA steels. Hydrogen Sulfide (H_2S). Hydrogen Embrittlement. Toughness. Charpy Impact Test. Transition Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Características exigidas do material de tubos usados em projetos a partir de 1980. Fonte: INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE (1987). Modificado.	26
Figura 3.1 - Desenvolvimento dos aços especificados na norma API. Fonte: HILLENBRAND; KALWA (2002). Modificado.	30
Figura 3.2 - Melhorias adotadas devido ao aumento da severidade do serviço. Fonte: GRAY, (1996). Modificado.	40
Figura 3.3 - Microestruturas típicas de três tipos de aços utilizados na fabricação de tubos com seus tratamentos térmicos. Fonte: HILLENBRAND; GRAF E KALWA (2001). Modificado.	42
Figura 3.4 - Fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a laminação controlada e suas temperaturas onde a deformação é aplicada. Fonte: PAXTON (1980) Adaptado.	49
Figura 3.5 - Efeito do resfriamento acelerado na microestrutura de um aço contendo 0,04% C, 1,3% Mn e 0,04% Nb (a) processo TMCP; (b) processo TMCP + Resfriamento acelerado. Fonte: HILLENBRAND; GRAF e KALWA (2001)	50
Figura 3.6 - Delaminações geradas no ensaio de impacto Charpy. Fonte: Autora.	53
Figura 3.7 - Relação entre dureza na banda de segregação central e o trincamento induzido pelo hidrogênio. Fonte: HULKA, 2001 apud GORNI; SILVEIRA; REIS, 2009.	57
Figura 3.8 - Microestrutura de um aço com estrutura bandeada, com susceptibilidade ao HIC. Fonte: MAZANCOVÁ; WYSLYCH; MAZANEC (2000).	58
Figura 3.9 - Trinca se propagando ao longo de uma banda de segregação em uma placa de aço X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).	59
Figura 3.10 - Inclusão de MnS em tubo API 5L X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).	60
Figura 3.11 - Trincamento induzido pelo hidrogênio, com nucleação em inclusão que contém alumínio e cálcio em uma placa aço X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).	60
Figura 3.12 - Trincamento induzido pelo hidrogênio, com nucleação em inclusão de alumínio e magnésio em uma placa aço X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).	61
Figura 3.13 - Esquema da formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. Fonte: HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS (2014).	62
Figura 3.14 - Oleoduto perto de Marshall, Michigan que sofreu fratura frágil. Fonte: http://www.vancouverobserver.com/environment/reflections-third-anniversary-enbridge-michigan-kalamazoo-river-spill	65
Figura 3.15 - Aspecto dos corpos de prova utilizados nos ensaios de impacto Izod e Charpy. Fonte: CALLISTER (2008).	66
Figura 3.16 - Esquema de ensaio de impacto Charpy. Fonte: ASM (1990).	67
Figura 3.17 - Tipos de entalhes para corpo de prova Charpy. Fonte: ASTM E23 (2007).	68
Figura 3.18 - Curvas características de energia absorvida em função da temperatura para materiais com diferentes estruturas cristalinas. Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008).	71
Figura 3.19 - Representação de uma curva fornecida pelo ensaio Charpy. Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008). Adaptado.	72

Figura 3.20 - Curva de energia absorvida pela temperatura de um aço API 5L X65. Fonte: JU; LEE ; JANG (2007). Modificado.	73
Figura 3.21 - Representação de um corpo de prova após fratura com suas cotas para análise da expansão lateral. Fonte: ASTM E23 (2012).	75
Figura 3.22 - Imagens das faces dos corpos de prova após fratura para comparação. Cada imagem representa a porcentagem de fratura dúctil. Fonte: ASTM E23 (2012). Modificado.	76
Figura 3.23 - Esquemas das faces dos corpos de prova após fratura para comparação. Cada imagem representa a porcentagem de fratura dúctil. Fonte: ASTM E23 (2012).	76
Figura 3.24 - Esquema baseado na norma ASTM E23 (2012) da face do corpo de prova após fratura para comparação.	77
Figura 3.25 - Diagrama comparativo do comportamento da TTDF, de três aços distintos quando a sua espessura do corpo de prova é aumentada. Fonte: HERTZBERG (1996). Modificado.	80
Figura 3.26 - Comparação entre a energia absorvida e a porcentagem de fratura dúctil em função da temperatura para um aço A283, porém com corpos de prova com espessuras diferentes. Linha tracejada representa a energia absorvida de 5,2J/2.5mm de espessura. Fonte: HERTZBERG (1996). Modificado.	81
Figura 3.27 - Efeito da orientação dos entalhes na TTDF. Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008). Modificado.	82
Figura 3.28 - Curva de energia absorvida pela temperatura e microestrutura, respectivamente, de um aço API 5L X65 para (a) e (b) circunferencial; (c) e (d) longitudinal. Fonte: JU; LEE ; JANG (2007). Modificado.	83
Figura 3.29 - Influência da porcentagem de carbono na energia absorvida de um aço. Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008).	84
Figura 3.30 - Gráfico de energia absorvida em função da temperatura para as duas condições CR e HN. Fonte: SANT'ANA, GOMES; FERREIRA (2003). Modificado.	86
Figura 3.31 - Microestrutura do aço API 5L X65. Onde CF: condição como fornecida; HN: condição homogeneizada e normalizada. Fonte: SANT'ANA, GOMES; FERREIRA (2003). Modificado. .	87
Figura 3.32 - Curva de energia absorvida em função da temperatura de um aço API 5L X65. Fonte: HASHEMI; MOHAMMADYANI (2012). Modificado.	87
Figura 3.33 - Porcentagem de área de fratura frágil de corpos de provas em duas condições: com e sem carga de hidrogênio. Fonte: FASSINA et al. (2012).	88
Figura 3.34 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura de corpos de provas em duas condições: com e sem carga de hidrogênio. Fonte: FASSINA et al. (2012).	88
Figura 3.35 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura de corpos de prova confeccionados nas seções longitudinal (L) e transversal (T). Fonte: HASKEL et al. (2013).	89
Figura 3.36 - Curva de energia absorvida em função da temperatura de corpo de prova confeccionados nas seções longitudinal e transversal. Fonte: HASKEL et al. (2013). Modificado.	90
Figura 3.37 - Energia absorvida em função da temperatura e a obtenção da $TTDF_{EA}$. Fonte: Autora.	91
Figura 3.38 - Expansão lateral em função da temperatura e a obtenção da $TTDF_{EL}$. Fonte: Autora...	92

Figura 3.39 - Energia absorvida em função da temperatura e a determinação das $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$. Fonte: Autora.....	92
Figura 3.40 - Expansão lateral em função da temperatura e a determinação das $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$. Fonte: Autora.....	93
Figura 5.1 - Posicionamento dos corpos de prova retirados para ensaio. Fonte: NACE TM0284 (2011).....	97
Figura 5.2 - Desaeração da solução A, com injeção de nitrogênio. Fonte: Autora.....	98
Figura 5.3 - Disposição dos copos de prova dentro da célula de ensaio. Fonte: NACE TM0284 (2011).....	98
Figura 5.4 - Esquema do arranjo experimental sugerido na NACE TM0284 (2011). Fonte: NACE TM0284 (2011). Modificado.....	99
Figura 5.5 - Dimensões dos corpos de prova sem entalhe. Fonte: ASTM E23 (2012)	100
Figura 5.6 - Corpo de prova sem entalhe. Fonte: Autora	100
Figura 5.7 - Arranjo confeccionado para disposição dos corpos de prova na célula. Fonte: Autora ..	101
Figura 5.8 - Disposição dos corpos de prova no interior da célula. Fonte: Autora	101
Figura 5.9 - Disposição dos corpos de prova dentro da célula antes da injeção da solução. Fonte: Autora	101
Figura 5.10 - Detalhe da célula durante o período de imersão dos corpos de prova no eletrólito contendo H_2S . Fonte: Autora.....	102
Figura 5.11 - Medidas do entalhe do corpo de prova para ensaio Charpy. Fonte: ASTM E23 (2012). Modificado.	104
Figura 5.12 - Corpo de prova Charpy, após a confecção do entalhe. Fonte: Autora.....	104
Figura 5.13 - Brochadeira manual. Fonte: Autora.....	105
Figura 5.14 - Projetor de perfil. Fonte: Autora.....	105
Figura 5.15 - Máquina de ensaio Charpy. Fonte: Autora.....	106
Figura 5.16 - Cuba e termopar utilizados para resfriamento dos corpos de prova. Fonte: Autora....	106
Figura 5.17 - Estufa a 100°C. Fonte: Autora.....	106
Figura 5.18 - Medição da expansão lateral nos corpos de prova. Fonte: GOUVEIA (2013).....	107
Figura 5.19 - Exemplo de curva Charpy para energia absorvida, com indicação dos parâmetros. (No caso de expansão lateral a curva é análoga). Fonte: ERICKSONKINK, SHAIKH (2008). Modificado.	108
Figura 5.20 - Determinação dos patamares a partir dos dados experimentais de energia absorvida em função da temperatura, para ajuste da curva pelo método da tangente hiperbólica. Onde P_s é o patamar superior e P_i o patamar inferior Fonte: GOUVEIA (2013). Modificado.	109
Figura 5.21 - Regressão linear da energia absorvida (Y) em função da temperatura (T) da região de transição, para ajuste pelo método da tangente hiperbólica. Fonte: GOUVEIA (2013). Modificado.	110
Figura 5.22 - Curva da energia absorvida em função da temperatura ajustada pelo método da tangente hiperbólica. Fonte: GOUVEIA (2013). Modificado.....	112

Figura 5.23 - Esquema de corte dos corpos de prova antes e após Charpy, assim como seu embutimento para exame em MO e MEV. Fonte: Autora.	115
Figura 5.24 - Esquema de corte dos corpos de prova antes e após Charpy, assim como seu embutimento para exame em MO e MEV. Fonte: Autora.	115
Figura 6.1 - Distribuição das inclusões do tubo X65: inclusões nível D1. Polimento 1µm. MO. Sem ataque. Aumento da ocular: 100X. Fonte: Autora.	117
Figura 6.2 - Imagem de elétrons secundários de uma inclusão do tubo API 5L X65, seção longitudinal. Morfologia da inclusão. Aumento 5000X, MEV. Fonte: Autora.	118
Figura 6.3 - Análise química por EDS da inclusão: Mn, Mo, Si e Ca. Fonte: Autora.	118
Figura 6.4 - Imagem de elétrons secundários da inclusão encontrado no tubo API 5L X65, seção longitudinal. Morfologia da inclusão. Aumento 15000X. Fonte: Autora.	119
Figura 6.5 - Análise química por EDS da inclusão: Ti e Nb. Fonte: Autora.	119
Figura 6.6 - Microestrutura da região central da seção transversal do tubo. Polido até 1µm. Aumento: 100x. MO. Ataque nital 2%. Fonte: Autora.	120
Figura 6.7 - Microestrutura da região central da seção transversal do tubo. Polido até 1µm. Aumento: 500x. MO. Ataque nital 2%. Fonte: Autora.	121
Figura 6.8 - Imagem de elétrons secundários mostrando a microestrutura. Nota-se a matriz de ferrita e microconstituente perlita. Ataque: nital 2%. Aumento: 2500X. Fonte Autora.	122
Figura 6.9 - Imagem de elétrons secundários evidenciando a presença de perlita lamelar e partículas de cementita intergranular. Ataque: nital 2%. Aumento: 10000X. Fonte: Autora.	122
Figura 6.10 - Imagem de elétrons secundários nas regiões próximas das bordas (aproximadamente 1 mm) externa e interna: evidenciando a presença das microestruturas de ferrita e perlita. Ataque: nital 2%. Aumento: 2500X. Fonte: Autora.	123
Figura 6.11 - Imagem de elétrons secundários evidenciando a presença de perlita degenerada e partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita e microconstituente M/A. Ataque: nital 2%. Aumento: 10000X. Fonte: Autora.	124
Figura 6.12 - Energia absorvida em função da temperatura no ensaio Charpy, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente. Pontos vermelhos vazios: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia absorvida maior que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora.	127
Figura 6.13 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora.	129
Figura 6.14 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova transversais na condição tal como recebido. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram	

totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde o ponto dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina foi removido. Fonte: Autora.

..... 130

Figura 6.15 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova transversais na condição de 96h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde o ponto dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina foi removido. Fonte: Autora.

..... 131

Figura 6.16 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova transversais na condição de 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora. 131

Figura 6.17 - Valores de energia absorvida no ensaio Charpy, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente. Pontos vermelhos vazios: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia absorvida maior que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora. 135

Figura 6.18 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão. Na equação apresentada Y é igual a energia absorvida e T igual a temperatura. Fonte: Autora. 137

Figura 6.19 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais na condição tal como recebido. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde o ponto dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possui energia maior que 80% da capacidade da máquina foi removido. Fonte: Autora.

..... 138

Figura 6.20 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais na condição tal de 96h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva

segundo a norma ASTM E23, onde os pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina foram removidos.	
Fonte: Autora.	139
Figura 6.21 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais na condição de 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde os pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina foram removidos.	
Fonte: Autora.	140
Figura 6.22 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura ajustadas pelo método da tangente hiperbólica dos corpos de prova no sentido transversal e longitudinal, com a utilização de todos os pontos nas 3 condições: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Fonte: Autora.	142
Figura 6.23 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura ajustadas pelo método da tangente hiperbólica dos corpos de prova no sentido transversal e longitudinal, sem a utilização de todos os pontos conforme recomendação da norma ASTM E23 (2012), nas 3 condições: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Fonte: Autora.	142
Figura 6.24 - Curvas $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$ dos corpos de prova no sentido transversal (a) com a utilização de todos os pontos (b) segundo recomendações da norma ASTM E23 (2012). Fonte: Autora.	144
Figura 6.25 - Curvas $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$ dos corpos de prova no sentido longitudinal (a) com a utilização de todos os pontos (b) segundo recomendações da norma ASTM E23 (2012). Fonte: Autora.	145
Figura 6.26 - Valores de expansão lateral após o ensaio Charpy, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.	148
Figura 6.27 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.	149
Figura 6.28 - Expansão lateral em função da temperatura para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão, ajustado pelo método da tangente hiperbólica. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.	151

Figura 6.29 - Valores de expansão lateral após o ensaio Charpy, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora. ...	154
Figura 6.30 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.	156
Figura 6.31 - Expansão lateral em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão, ajustado pelo método da tangente hiperbólica. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora. ...	158
Figura 6.32 - Curvas de expansão lateral em função da temperatura ajustadas pelo método da tangente hiperbólica dos corpos de prova no sentido transversal e longitudinal nas 3 condições: (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Fonte: Autora.	159
Figura 6.33 - Curvas $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$ dos corpos de prova no sentido Transversal e Longitudinal. Fonte: Autora.	160
Figura 6.34 - Seção transversal, TCR, -50°C: (a) Imagem de lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Nota-se a ocorrência de delaminação. (b) ** Imagem de elétrons secundários; aumento: 20X. Delaminação avançando perpendicularmente ao entalhe. (c) ** Detalhe da fratura dúctil; aumento: 500X. Nota-se a morfologia de alvéolos. Fonte: Autora.....	162
Figura 6.35 - Seção transversal, TCR, -91°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) ** Imagem de elétrons secundários; aumento: 20X, fratura próxima ao entalhe. (c) ** Detalhe da fratura apresentando regiões dúctil e frágil; aumento: 500X. Fonte: Autora.	163
Figura 6.36 - Seção transversal, TCR, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X; nota-se o aspecto frágil da fratura. (b) Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários; aumento: 500X. Nota-se clivagem. Fonte: Autora.	164
Figura 6.37 - Seção transversal, 96h, -50°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.....	164
Figura 6.38 - Seção transversal, 96h, -50°C: (a) Detalhe da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. (b) ** Detalhe da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1000X. Fonte: Autora.	165
Figura 6.39 - Seção transversal, 96h, -91°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.....	165
Figura 6.40 - Seção transversal, 96h, -91°C: (a) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (b) ** Detalhe da fratura dúctil e frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.	166
Figura 6.41 - Seção transversal, 96h, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)Detalhes da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Observa-se aparecimento de microtrincas. Fonte: Autora.	167
Figura 6.42 - Seção transversal, 360h, -50°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) ** Detalhes da	

fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. (d) ** Detalhes da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1000X. (e) ** Detalhes da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 2000X. As imagens (a) e (b) apresentam delaminação. Fonte: Autora.	168
Figura 6.43 - Seção transversal, 360h, -92°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 100X. (c) ** Detalhe da fratura dúctil e frágil com aumento de 500X. (d) ** Detalhe da fratura frágil com aumento de 500X. (e) ** Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. Fonte: Autora.	169
Figura 6.44 - Seção transversal, 360h, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) ** Detalhes da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.	170
Figura 6.45 - Seção longitudinal, TCR, -50°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) ** Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. Fonte: Autora.	171
Figura 6.46 - Seção longitudinal, TCR, -91°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. Fonte: Autora....	172
Figura 6.47 - Seção longitudinal, TCR, -91°C: ** Detalhe da fratura dúctil, frágil e inclusão com aumento de 100X. Fonte: Autora.	172
Figura 6.48 - Seção longitudinal, TCR, -91°C: (a) ** Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. (b) ** Detalhe da fratura com regiões dúctil e frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.	173
Figura 6.49 - Seção longitudinal, TCR, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando aumento de 500X. Fonte: Autora.	173
Figura 6.50 - Seção longitudinal, 96h, -50°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Detalhe da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.....	174
Figura 6.51 - Seção longitudinal, 96h, -91°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. Fonte: Autora...	175
Figura 6.52 - Seção longitudinal, 96h, -91°C: Detalhe da fratura dúctil e frágil com aumento de 100X. Fonte: Autora.	175
Figura 6.53 - Seção longitudinal, 96h, -91°C: (a) Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. (b) Detalhe da fratura frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.....	176
Figura 6.54 - Seção longitudinal, 96h, -196°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.....	176
Figura 6.55 - Seção longitudinal, 96h, -196°C: Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.....	177
Figura 6.56 - Seção longitudinal, 360h, -50°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) ** Detalhes da	

fratura dútil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.	178
Figura 6.57 - Seção longitudinal, 360h, -92°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. Fonte: Autora....	179
Figura 6.58 - Seção longitudinal, 360h, -92°C: Detalhe das trincas com aumento de 100X. Fonte: Autora.	179
Figura 6.59 - Seção longitudinal, 360h, -92°C: Detalhe da fratura dútil e frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.	180
Figura 6.60 - Seção longitudinal, 360h, -196°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.....	180
Figura 6.61 - Seção longitudinal, 360h, -196°C: (a) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (b) Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.	181
Figura 6.62 - Seção transversal, 96h, -196°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 621X, detalhe das trincas secundárias próximo à região da fratura. Fonte: Autora.	183
Figura 6.63 - Seção transversal, 96h, -196°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1500X, detalhe das trincas secundárias próximo à região da fratura. Fonte: Autora.	183
Figura 6.64 - Seção transversal, 96h, -196°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 2500X, detalhe das trincas secundárias. Fonte: Autora.....	184
Figura 6.65 - Seção longitudinal, 360h, -91°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1000X, detalhe das trincas secundárias. Fonte: Autora.	184
Figura 6.66 - Seção longitudinal, 360h, -91°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de (a) 2000X, aparecimento de trincas secundárias perto da região de fratura. (b) detalhe das trincas secundárias com um aumento de 5000X. Fonte: Autora.....	185
Figura 6.67 - Seção longitudinal, 360h, -91°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 2500X, detalhe das trincas secundárias. Fonte: Autora.	185
Figura 7.1 - Gráfico comparativo das TTDFs para a seção transversal. Fonte: Autora.	193
Figura 7.2 - Gráfico comparativo das TTDFs para a seção longitudinal. Fonte: Autora.....	193
Figura 7.3 - Diagrama de fases Fe-H. Fonte: INFOMET	196

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química de tubos com costura PSL1 não <i>sour</i> .	32
Tabela 3.2 - Composição química de tubos com costura PSL2 não <i>sour</i> .	33
Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas de tubos com costura PSL1 não <i>sour</i> .	34
Tabela 3.4 - Propriedades mecânicas de tubos com costura PSL2 não <i>sour</i> .	35
Tabela 3.5 - Composição química de tubos com costura PSL2 <i>sour service</i> .	36
Tabela 3.6 - Propriedades mecânicas de tubos com costura PSL2 <i>sour service</i> .	37
Tabela 3.7 - Exigências de energia absorvida a 0°C no ensaio Charpy para corpo de prova de tubo PSL 2 <i>sour</i> .	39
Tabela 3.8 - Características microestruturais que levam a delaminação.	52
Tabela 3.9 - Parâmetros A e B, identificados na Figura 3.24, e respectiva contabilização da porcentagem de fratura dúctil.	78
Tabela 3.10 - Comparativo entre resultados de energia absorvida para três corpos de prova com dimensões diferentes.	79
Tabela 3.11 - Dados obtidos por Shin et al., (2007) em seu estudo.	85
Tabela 5.1 - Características da amostra disponível para esta pesquisa.	95
Tabela 5.2 - Composição química do metal base do tubo X65, em porcentagem em massa.	95
Tabela 5.3 - Quantidade de corpos de prova e disposição para cada temperatura.	103
Tabela 5.4 - Classificação das inclusões por tipo e categoria, levando em consideração os parâmetros de diâmetro e largura.	113
Tabela 5.5 - Classificação das inclusões por nível de severidade, valores mínimos.	114
Tabela 6.1 - Valores de energia absorvida no ensaio Charpy, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão.	126
Tabela 6.2 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Ajuste hiperbólico com todos os pontos obtidos.	132
Tabela 6.3 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Ajuste hiperbólico realizado com a retirada dos pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e com energia maior que 80% da capacidade da máquina.	132
Tabela 6.4 - Valores de energia absorvida no ensaio Charpy, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão.	133
Tabela 6.5 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Com todos os pontos obtidos.	140
Tabela 6.6 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Com a retirada de alguns pontos.	141

Tabela 6.7 - Resultados obtidos com a utilização do método da tangente hiperbólica, com a utilização de todos os pontos.	143
Tabela 6.8 - Resultados obtidos com a utilização do método da tangente hiperbólica, sem a utilização de todos os pontos conforme recomendação da norma ASTM E23 (2012).	143
Tabela 6.9 - Valores de expansão lateral, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão.....	146
Tabela 6.10 - Valores da $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão.	151
Tabela 6.11 - Valores de expansão lateral, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão.....	152
Tabela 6.12 - Valores da $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão.	158
Tabela 6.13 - Valores da $TTDF_{EL}$ para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão.	160
Tabela 7.1 - Resultados experimentais obtidos no ensaio Charpy a -50°C	187
Tabela 7.2 - Energia do Patamar Superior obtido após ajuste hiperbólico.	188
Tabela 7.3 - Principais parâmetros obtidos através das curvas de energia absorvida em função da temperatura.	191
Tabela 7.4 - Principais parâmetros obtidos através das curvas de expansão lateral em função da temperatura.	191

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Af	Alongamento após a fratura, expressa em porcentagem e arredondada para a porcentagem inteira mais próxima
API	American Petroleum Institute
ARBL	Alta Resistência Baixa Liga
Ar ₃	Temperatura de transformação da austenita para ferrita
Axc	Área da seção transversal do corpo de prova de tensão, expressa em milímetros quadrados (mm ²)
BF	Bainita Fina
BG	Bainita globular
CCC	Cúbica de corpo centrado
CE _{IIW}	Carbono equivalente, com base na equação do <i>International Institute of Welding</i>
CE _{Pcm}	Carbono equivalente, com base na análise química da equação de carbono equivalente de Ito-Bessyo
Ceq	Carbono Equivalente
CF	Conforme fornecido
CFC	Cúbica de face centrada
CO ₂	Dióxido de carbono
CVN	<i>Charpy V-Notch</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung
Ea	Energia de ativação

EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EPI	Patamar inferior após ajuste da tangente hiperbólica
EPS	Patamar superior após ajuste da tangente hiperbólica
ERW	Soldagem por Resistência Elétrica
Ev	Elétrons volts
FA	Ferrita Acicular
FP	Ferrita Poligonal
F/B	Ferrita/Bainita
F/FA	Ferrita/ Ferrita Acircular
F/P	Ferrita/Perlita
GRG2	Gradiente Reduzido Generalizado
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HC	Hexagonal compacta
HE	Hydrogen Embrittlement (Fragilização por hidrogênio)
HIC	Hydrogen Induced Cracking (trincamento induzido por hidrogênio)
HN	Homogeneizada e normalizada
HSLA	High Strength Low Alloy (Alta Resistencia Baixa Liga)
HTP	High Temperature Processing
IIW	International Institute of Welding
J	Joule

Ksi 1000 psi (libras por polegada quadrada; equivale a 9,895 Mpa aprox.)

LabH₂S/PMT Laboratório de H₂S – Ensaio com Gases Especiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

LCMHC/PMT Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

M/A Microconstituente agregado de martensita e austenita

MEV Microscópio Eletrônico de Varredura

MO Microscópio Óptico

MPa Megapascal

NACE National Association of Corrosion Engineers

Pcm Parameter of crack measurement

PD Perlita degenerada

Pi Patamar inferior, média aritmética

Ps Patamar superior, média aritmética

Psi Pounds per square inch (Libras por polegada quadrada)

PSL Product Specification Level

PVC Poli(Cloreto de Vinila)

SAWH Soldagem Helicoidal ao Arco Submerso

SAWL Soldagem Longitudinal ao Arco Submerso

SMLS Tubos sem costura

SOHIC	Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking
SSC	Sulfide Stress cracking
SSCC	Sulfide Stress Corrosion Cracking (trincamento por corrosão sob tensão associada a sulfeto)
TCC	Tetragonal de corpo centrado
TCR	Tal como recebido
TMCP	Thermomechanical Controlled Processing
T _{nr}	Temperatura de não-recristalização
T _{Pi}	Temperatura no patamar inferior
T _{Ps}	Temperatura no patamar superior
TTDF	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil
TTDF _{EA}	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil da energia absorvida
TTDF _{EA} -DN	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil da energia absorvida, ductilidade nula
TTDF _{EA} -FN	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil da energia absorvida, fragilidade nula
TTDF _{EL}	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil da expansão lateral
TTDF _{EL} -DN	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil da expansão lateral, ductilidade nula
TTDF _{EL} -FN	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil da expansão lateral, fragilidade nula
USC	Sistema de medidas convencional Norte-americano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	JUSTIFICATIVA	28
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	29
3.1	AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL) E SUA UTILIZAÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS SEGUNDO NORMA API 5L	29
3.1.1	Tubos ARBL para Serviços <i>Sour</i>	39
3.1.2	Características Metalúrgicas dos Aços ARBL	41
3.1.2.1	Principais efeitos da composição química do aço	43
3.1.3	Laminação Controlada e Efeito das Microligas.....	46
3.1.4	Delaminação em aços microligados	51
3.2	FALHAS CAUSADAS PELO HIDROGÊNIO	53
3.3	FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇOS.....	54
3.3.1	Fratura Induzida pelo Hidrogênio e seu Mecanismo.....	56
3.4	ENSAIO MECÂNICO DE IMPACTO CHARPY	64
3.4.1	Fratura	69
3.4.2	Transição Dúctil-Frágil.....	70
3.4.2.1	Informações que podem ser obtidas através do ensaio de Impacto	74
3.4.2.2	Fatores que Influenciam a Temperatura de Transição de Metais e Ligas.....	79
3.4.3	Comportamento dos aços API quanto à tenacidade.....	85
3.4.4	Definições da TTDF	90
4	OBJETIVO.....	94
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	95
5.1	MATERIAIS	95
5.2	MÉTODOS	96
5.2.1	Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio	97
5.2.2	Imersão em meio contendo H ₂ S para Ensaio Charpy	99
5.2.3	Ensaio de Impacto Charpy	103
5.2.4	Análise da Expansão Lateral	107
5.2.5	Tratamento dos dados pelo Método da Tangente Hiperbólica	107
5.2.6	Caracterização Microestrutural	112
5.2.7	Caracterização das Inclusões.....	112
5.2.8	Fractografias.....	114
5.2.9	Análise das trincas.....	114
5.2.9.1	Exames para identificação de trincas antes e após Charpy	114
5.2.9.2	Exames para identificação de trincas secundárias próximas à fratura	115
5.2.10	Tamanho de Grão.....	116
6	RESULTADOS	117
6.1	ANÁLISE DAS INCLUSÕES	117
6.2	EXAMES MICROESTRUTURAIS	120
6.3	ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY	124

6.3.1	Curvas de Energia Absorvida pela Temperatura	124
6.3.1.1	Ensaio Charpy para a seção transversal.....	125
6.3.1.2	Ensaio Charpy para a seção longitudinal.....	132
6.3.1.3	Valores das Temperaturas de Transição e Energia Absorvida no Patamar Superior	141
6.3.2	Expansão Lateral.....	145
6.3.2.1	Expansão Lateral para a seção Transversal	145
6.3.2.2	Expansão Lateral para a seção Longitudinal	152
6.3.2.3	Valores das Temperaturas de Transição por meio da Expansão Lateral.	159
6.4	FRACTOGRAFIAS	161
6.4.1	Fractografias dos tubos no sentido Transversal	161
6.4.2	Fractografias dos tubos no sentido Longitudinal.....	171
6.4.3	Exames das microtrincas.....	182
7	DISCUSSÃO	186
8	CONCLUSÕES	197
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	199
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	200
	ANEXO A – DESENHO DO CORPO DE PROVA PARA ENSAIO CHARPY	208

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado do consumo de energia vem aumentando a demanda na exploração de gás natural, petróleo e seus derivados de uma forma cada vez mais segura e econômica.

O petróleo e o gás natural são fontes primárias que compõe a matriz energética brasileira. Segundo estudos da Resenha Energética Brasileira em 2010, 37,7% da matriz energética brasileira foi proveniente do petróleo e seus derivados e 10,3% do gás natural (MME, 2013); com o advento do pré-sal e as novas perspectivas abertas por ele, foram incentivadas pesquisas sobre materiais envolvidos na sua utilização e extração.

Ao final de 2012, a malha brasileira de gasodutos de transporte contava com 9.442 km, contra 9.489 km ao final de 2011. De fato, em 2012, o gasoduto GASduC I, de 183 km, foi convertido para óleo e outros dois gasodutos tiveram parte da extensão desmobilizada. Porém o total de poços perfurados evoluiu de 640 em 2011, para 712 em 2012, mostrando aumento de 11%. Ao final de 2013, a malha brasileira de gasodutos de transporte contava com 9.442 km, num total de 47 dutos (sem acréscimo sobre 2012). A malha de transferência estava com 2.274 km, num total de 63 dutos, também sem acréscimo sobre 2012. No exterior, para que o gás importado possa chegar à divisa do Brasil, há 450 km na Argentina (24"); 557 km na Bolívia (32"); e 362 km na Bolívia (18") (MME, 2013).

A preocupação com a segurança na fabricação dos dutos torna cada vez mais exigente as especificações para gasodutos, oleodutos e polidutos, tanto para utilização em terra (*onshore*), quanto no oceano (*offshore*), pois a exploração de jazidas petrolíferas, por exemplo, estão ocorrendo em locais cada vez mais inóspitos e sob condições operacionais crescentemente severas (BALLESTEROS; PONCIANO; BOTT, 2010). À medida que aumenta o teor de H_2S do gás natural a ser transportado, os requisitos dos dutos para resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) também aumentam. Quando há presença de uma fase aquosa, substâncias como CO_2 , H_2S e/ou Cl^- (cloreto), tornam os ambientes extremamente corrosivos. Nessas aplicações, um tubo feito de material resistente à

corrosão ou um tubo de aço de baixa liga revestido com material de alta resistência à corrosão deverá ser utilizado (HILLENBRAND; KALWA, 2002).

O transporte do gás natural e do petróleo é realizado geralmente através de longas distâncias, e para isso usa-se o transporte dutoviário, que consiste na união de tubos de aço de alta resistência que obedecem à norma *American Petroleum Institute* (API) como os tubos API 5L X65 (65.000 psi), API 5L X70 (70.000 psi) e ainda o tubo API 5L X80 (80.000 psi).

O desenvolvimento desses dutos de alta resistência tem dado contribuição para indústria de energia realizar economias significativas no custo total com o transporte de longas distâncias do petróleo e gás natural, pois os tubos de alta resistência, mesmo tendo uma menor espessura de parede, suportam altas pressões de operação. Sendo assim, o interesse na fabricação desses tubos é cumprir as exigências da norma API e obter uma melhor combinação entre resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão através de melhorias metalúrgicas e de técnicas de processamento desses materiais (DONG, et al., 2009).

Na Figura 1.1 pode-se observar a correlação entre as tendências para os dutos e os requisitos correspondentes para os tubos.

Figura 1.1 – Características exigidas do material de tubos usados em projetos a partir de 1980. Fonte: INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE (1987). Modificado.

A falha ou rompimento de um desses tubos gera uma série de problemas e inconvenientes tais como: poluição e contaminação de solos e/ou oceanos devido a vazamentos de petróleo e seus derivados; interrupção momentânea do fornecimento; desperdício de gás e/ou petróleo; paralisação de indústrias que empregam o gás natural como fonte de energia para fabricar seus produtos. Estas falhas podem ocorrer por diversos motivos, e os que geram mais interesse e estudos são: corrosão, danos mecânicos, danos devido à fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão, sendo que 25% das falhas em equipamentos de refinarias de

petróleo estão de algum modo associados aos danos pelo hidrogênio (CARNEIRO; RATNAPULI; LINS, 2002).

Segundo Iki et al. (1998) e Ishikawa et al. (1998), a exploração de óleo e gás natural está deslocando-se para o mar em profundidades cada vez maiores e também é realizada em regiões onde há baixas temperaturas. Para construção desses tubos são exigidos aços com suficiente tenacidade em baixas temperaturas, como $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, e boa soldabilidade para evitar o risco de fratura frágil. Há também dutos que transportam gases com elevada acidez, em condições ambientais agressivas. Estas condições de aplicação obrigam a projetar novos aços com alta resistência mecânica, boa tenacidade a baixas temperaturas e melhor soldabilidade, o que conduz a um maior controle no processo de fabricação.

Algumas propriedades como: resistência, soldabilidade, tenacidade à fratura, ductilidade, resistência à corrosão e à fragilização pelo H_2S contido no petróleo, vêm sendo estudadas e melhoradas com o desenvolvimento dos aços de alta resistência e baixa liga da classe API. Tais propriedades dependem do controle da composição química e dos parâmetros de processamento do aço (BALLESTEROS; PONCIANO; BOTT, 2010).

O estudo e consequente conhecimento do comportamento mecânico e microestrutural dos aços utilizados na fabricação desses tubos permitem a garantia da integridade dos dutos, que é essencial à indústria de petróleo e gás (BALLESTEROS; PONCIANO; BOTT, 2010). A importância que a indústria do petróleo e gás tem na sociedade vem impulsionado pesquisas neste tema, como presente trabalho, que estuda a tenacidade de um tubo API 5L X65 *sour* após ser submetido a meios aquosos contendo sulfeto, na forma de H_2S , particularmente, o efeito de tempos de imersão maiores do que os recomendados pela norma NACE TM0284 (2011).

2 JUSTIFICATIVA

Devido as recentes descobertas de jazidas de petróleo pré-sal, tornou-se necessário o desenvolvimento de novos materiais para trabalho em meios agressivos, que exigem elevada resistência à fratura induzida pelo hidrogênio, a qual ocorre quando há presença de ácido sulfídrico. O presente trabalho se justifica pela necessidade de mais pesquisas sobre a tenacidade de aços ARBL para *sour service*, contribuindo para a compreensão dos fenômenos envolvidos nos mecanismos de danos pelo hidrogênio.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AÇOS ALTA RESISTÊNCIA BAIXA LIGA (ARBL) E SUA UTILIZAÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE TUBOS SEGUNDO NORMA API 5L

Os aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) ou também conhecidos como HSLA (*High Strength Low Alloy*) são aqueles que apresentam baixos teores de carbono, em média 0,05% e no máximo 0,08%, teores de manganês de no máximo 2,0% e elementos como o vanádio, nióbio, titânio, níquel, cobre, cromo, molibdênio em quantidades muito pequenas, totalizando menos que 1%, suficientes para garantir, junto com práticas adequadas de conformação mecânica, microestruturas que gerem alta resistência mecânica (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

A trajetória evolutiva dos aços para tubos API 5L é mostrada no gráfico da Figura 3.1. O grau do aço, segundo a norma API 5L (2012), descreve o valor mínimo do limite de escoamento do material em [ksi], ou seja, o API 5L grau X65 tem limite de escoamento mínimo de 65 ksi (450 MPa).

Os aços microligados laminados a quente tiveram seu início na década de 1930, e nestes eram adicionados elementos como nióbio, vanádio e titânio para dar melhores propriedades por meio do controle da transformação de austenita em ferrita, retardando a recristalização da austenita, e por endurecimento por precipitação (GRAY, 1973). Nas décadas de 1960 e 1970 aços ARBL como os graus X52 e X60 já eram produzidos, porém era utilizado o processo de laminação a quente seguida de normalização e com altos teores de carbono, na faixa de 0,20% C (GRIMPE, F. et al., 2004).

Por volta dos anos 1970, a laminação a quente e a normalização foram complementadas pelo tratamento termomecânico, que viabilizou o desenvolvimento de aços até o grau X70, com adição de microligas, como o nióbio e vanádio, e menor teor de carbono. Uma melhoria no processo, realizando após o tratamento termomecânico um resfriamento acelerado, possibilitou a produção de aços mais resistentes como o grau X80, com teor de carbono ainda mais reduzido e excelente tenacidade e soldabilidade (GORNÍ, 2012).

Para poder trabalhar com paredes dos tubos cada vez mais finas e também atingir os requisitos de propriedades mecânicas desejadas, há necessidade de aumentar os graus dos aços. Recentemente, adições de molibdênio, cobre e níquel, associadas a tratamentos termomecânicos com resfriamento acelerado modificado, tornaram possível o aumento da resistência e o desenvolvimento dos aços de graus ainda maiores como os X100 e X120 (HILLENBRAND; KALWA, 2002; HILLENBRAND; GRAF; KALWA, 2001).

Figura 3.1 - Desenvolvimento dos aços especificados na norma API. Fonte: HILLENBRAND; KALWA (2002). Modificado.

Os aços ARBL, devido a sua composição química, seu controle do processo termomecânico de fabricação e sua microestrutura final, apresentam propriedades mecânicas superiores, combinando características como elevada resistência mecânica e tenacidade (PALMER; KING, 2004).

Existem muitas vantagens na utilização dos aços de alta resistência e baixa liga para fabricação de tubos, seguem algumas:

- A utilização de tubos com maiores propriedades mecânicas contribui para a redução de custos totais dos projetos dos dutos.

- Torna-se possível selecionar menores espessuras de parede, mantendo-se a mesma pressão de serviço.
- Diminuição do peso dos tubos e da quantidade de solda depositada em cada junta.
- Existe a possibilidade do dimensionamento de linhas com maiores pressões de trabalho.

As vantagens citadas acima têm incentivado o desenvolvimento de novos aços para a fabricação de tubos (GORNI, 2012; PALMER; KING, 2004).

O desafio do transporte de gás natural, do petróleo e seus derivados têm demandado o desenvolvimento de aços com elevada resistência, para que os tubos possam resistir às elevadas pressões e agressividade do meio de trabalho.

Os aços ARBL são largamente usados na fabricação de tubos, sejam eles soldados (com costura), ou sem soldagem (sem costura). Existem formas diferentes de processamento para tubos soldados, como por exemplo, a SAWL (Soldagem Longitudinal ao Arco Submerso) e ERW (Soldagem por Resistência Elétrica), SAWH (Soldagem Helicoidal ao Arco Submerso).

Para a fabricação desses tubos a norma *American Petroleum Institute* (API) é a mais utilizada, na qual se enquadram os aços utilizados em oleodutos, gasodutos, minerodutos, dentre outras. Existem duas normas API que são largamente utilizadas:

- API 5CT - Casing and Tubing: Tubos com diâmetros maiores que 24" (610mm), obtidos por processo ERW e Extrusão.
- API 5L - Line Pipes: Tubos de grandes diâmetros, entre 12" e 60" (305 a 1524mm), obtidos por SAWL ou SAWH.

A norma API 5L especifica necessidades aos fabricantes de tubos em dois diferentes níveis, chamados *Product Specification Level* (PSL), PSL1 e PSL2, para a fabricação de tubos de transporte. A diferença entre os níveis estão basicamente nos valores de todas as propriedades mecânicas e de composição química para cada grau de aço. O nível PSL1 requer parâmetros mais brandos do que o nível

PSL2, e para este último, exige-se uma determinada composição química para os aços. Quando a nomenclatura inicia-se com a letra X, esse aço é de alta resistência.

As Tabelas 3.1 e 3.2 descrevem os graus que pertencem à norma API 5L PSL1 e PSL2 respectivamente, ambos não *sour*, bem como suas respectivas composições químicas (API, 2012).

Tabela 3.1 - Composição química de tubos com costura PSL1 não *sour*.

Porcentagem em massa baseada nas análises de tratamento térmico e de produto ^a % máxima							
Grau	%C Máx. ^b	%Mn Máx. ^b	%P Máx.	%S Máx.	%V Máx.	%Nb Máx.	%Ti Máx.
BM	0,26	1,2	0,03	0,03	c,d	c,d	d
X42M	0,26	1,3	0,03	0,03	d	d	d
X46M	0,26	1,4	0,03	0,03	d	d	d
X52M	0,26	1,4	0,03	0,03	d	d	d
X56M	0,26	1,4	0,03	0,03	d	d	d
X60M	0,26 ^e	1,40 ^e	0,03	0,03	f	f	f
X65M	0,26 ^e	1,45 ^e	0,03	0,03	f	f	f
X70M	0,26 ^e	1,65 ^e	0,03	0,03	f	f	f
<p>a Máximo de 0,50 % para cobre, máximo de 0,50 % para níquel, máximo de 0,50 % para cromo e máximo de 0,15% para molibdênio. Para graus X52 e mais altos, Cu, Cr e Ni não devem ser adicionados intencionalmente.</p> <p>b Para cada redução de 0,01% abaixo da concentração máxima de carbono especificada, um aumento de 0,05% acima do máximo de concentração especificada para manganês é permitido, até um máximo de 1,65% para graus ≥ B, mas ≤ X52; até o máximo de 1,75% para graus > X52, mas < X70; e até um limite máximo de 2,00% para graus X70.</p> <p>c Exceto quando de outra forma acordado, a soma do teor de nióbio e vanádio deve ser ≤ 0,06%.</p> <p>d A soma das concentrações de vanádio e titânio deve ser ≤ 0,15%.</p> <p>e Exceto quando de outra forma acordado.</p> <p>f Exceto quando de outra forma acordado, a soma das concentrações de nióbio, vanádio e titânio devem ser ≤ 0,15%.</p>							

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

Tabela 3.2 - Composição química de tubos com costura PSL2 não *sour*.

Porcentagem em massa baseada nas análises de tratamento térmico e de produto ^a % máxima									Carbono Equivalente % máxima ^a	
Grau	%C ^b	%Si	%Mn ^b	%P	%S	%V	%Nb	%Ti	CE _{IIW}	CE _{Pcm}
BM	0,22	0,45	1,20	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	0,43	0,25
X42M	0,22	0,45	1,30	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	0,43	0,25
X46M	0,22	0,45	1,30	0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	0,43	0,25
X52M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	c	c	c	0,43	0,25
X56M	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	c	c	c	0,43	0,25
X60M	0,12 ^d	0,45 ^d	1,60 ^d	0,025	0,015	e	e	e	0,43	0,25
X65M	0,12 ^d	0,45 ^d	1,60 ^d	0,025	0,015	e	e	e	0,43	0,25
X70M	0,12 ^d	0,45 ^d	1,70 ^d	0,025	0,015	e	e	e	0,43	0,25
X80M	0,12 ^d	0,45 ^d	1,85 ^d	0,025	0,015	e	e	e	0,43	0,25
X90M	0,10	0,55 ^d	2,10 ^d	0,020	0,010	e	e	e	-	0,25
X100M	0,10	0,55 ^d	2,10 ^d	0,020	0,010	e	e	e	-	0,25
X120M	0,10	0,55 ^d	2,10 ^d	0,020	0,010	e	e	e	-	0,25

a Baseado em análise de produto. Para tubos sem solda com espessura de parede > 20,0 mm (0.787 pol) os limites de carbono equivalente devem ser conforme o acordado. Os limites de CE_{IIW} aplicam-se caso a fração de massa de carbono seja maior do que 0,12% e os limites de CE_{Pcm} aplicam-se na hipótese da fração de massa de carbono ser inferior ou igual a 0,12%.

b Para cada redução de 0,01% abaixo da concentração máxima de carbono especificada, um aumento de 0,05 acima do máximo de concentração especificada para manganês é permitido, até um máximo de 1,65% para graus ≥ B, mas ≤ X52; até um máximo de 1,75% para graus > X52, mas < X70; até um máximo de 2,00% para graus ≥ X70, mas ≤ X80; e até um máximo de 2,20% para graus > X80.

c A soma das concentrações de nióbio, vanádio e titânio devem ser ≤ 0,15%.

d Exceto quando de outra forma acordado.

e Exceto quando de outra forma acordado, a soma das concentrações de nióbio, vanádio e titânio devem ser ≤ 0,15%.

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

As Tabelas 3.3 e 3.4 descrevem as propriedades mecânicas dos graus que pertencem à norma API 5L PSL1 e PSL2, respectivamente, ambos não *sour* (API, 2012).

Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas de tubos com costura PSL1 não *sour*.

Grau	Limite de Escoamento a Mínimo (MPa)	Limite de Resistência^a Mínimo (MPa)	Alongamento Mínimo (%)
BM	245	415	b
X42M	290	415	b
X46M	320	435	b
X52M	360	460	b
X56M	390	490	b
X60M	415	520	b
X65M	450	535	b
X70M	485	570	b

a: Para graus intermediários, a diferença entre o limite de resistência mínimo especificado e o limite de escoamento mínimo especificado para o corpo do tubo deve ser conforme a tabela para o próximo grau mais alto.

b: O alongamento mínimo especificado, A_f , expresso em porcentagem e arredondado para a porcentagem mais próxima, deve ser determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}}$$

Onde:

C é 1.940 para cálculos utilizando o sistema de unidades SI e 625.000 para cálculos utilizando o sistema de unidades USC;

A_{xc} é a área transversal do corpo de prova de tração aplicável, expresso em milímetros quadrados (pol quadradas), conforme abaixo:

· Para corpos de prova transversais circulares: A_{xc} vale 130 mm^2 (0.20 pol^2) para diâmetros de corpos de prova de 12,5 mm (0.500 pol) e 8,9 mm (0.350 pol); e A_{xc} vale 65 mm^2 (0.10 pol^2) para diâmetro de corpos de prova de 6,4 mm (0.250 pol).

· Para corpos de prova de seção completa:

Quando a área calculada, usando-se o diâmetro exterior especificado e a espessura especificada da tubulação, é maior do que 485 mm^2 utiliza-se o valor de 485 mm^2 ; quando o valor calculado é menor do que 485 mm^2 , o valor deve ser arredondado, considerando-se os 10mm mais próximos.

· Para corpos de prova retangulares:

Quando a área calculada, usando-se a espessura especificada do corpo de prova e a espessura especificada da tubulação, é maior do que 485 mm^2 utiliza-se o valor de 485 mm^2 ; quando o valor calculado é menor do que 485 mm^2 , o valor deve ser arredondado, considerando-se os 10mm mais próximos.

U é o limite de resistência mínimo especificado, expresso em megapascals (libras por pol quadrada).

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

Tabela 3.4 - Propriedades mecânicas de tubos com costura PSL2 não *sour*.

Grau	Limite de Escoamento ^a (MPa)		Limite de Resistência ^a (MPa)		Alongamento % Mínimo
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
BM	245	450 ^c	415	760	b
X42M	290	495	415	760	b
X46M	320	525	435	760	b
X52M	360	530	460	760	b
X56M	390	545	490	760	b
X60M	415	565	520	760	b
X65M	450	600	535	760	b
X70M	485	635	570	760	b
X80M	555	705	625	825	b
X90M	625	775	695	915	b
X100M	690	840	760	990	b
X120M	830	1050	915	1145	b

a Para graus intermediários a diferença entre o limite de escoamento máximo especificado e o limite de escoamento mínimo especificado deve ser conforme a tabela para o próximo grau mais alto e a diferença entre o limite de resistência mínimo especificado e o limite de escoamento mínimo especificado deve ser conforme a tabela para o próximo grau mais alto. Para graus intermediários inferiores a Grau L555 ou X80, o limite de resistência deve ser ≤ 760 MPa (110.200 psi). Para graus intermediários maiores do que Grau L555 ou X80, o limite de resistência máximo deve ser obtido por interpolação. Para unidades no sistema SI, o valor calculado deve ser arredondado para o mais próximo 5 MPa. Para unidades USC o valor calculado deve ser arredondado para os 100 psi mais próximos.

b O alongamento mínimo especificado, A_f deve ser determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}}$$

Onde:

C é 1.940 para cálculos utilizando o sistema de unidades SI e 625.000 para cálculos utilizando o sistema de unidades USC;

A_{xc} é a área transversal do corpo de prova de tração aplicável, expresso em milímetros quadrados (pol quadradas), conforme abaixo:

· Para corpos de prova transversais circulares: A_{xc} vale 130 mm^2 (0.20 pol^2) para diâmetros de corpos de prova de 12,5 mm (0.500 pol) e 8,9 mm (0.350 pol); e A_{xc} vale 65 mm^2 (0.10 pol^2) para diâmetro de corpos de prova de 6,4 mm (0.250 pol).

· Para corpos de prova de seção completa:

Quando a área calculada, usando-se o diâmetro exterior especificado e a espessura especificada da tubulação, é maior do que 485 mm^2 utiliza-se o valor de 485 mm^2 ; quando o valor calculado é menor do que 485 mm^2 , o valor deve ser arredondado, considerando-se os 10mm mais próximos.

· Para corpos de prova retangulares:

Quando a área calculada, usando-se a espessura especificada do corpo de prova e a espessura especificada da tubulação, é maior do que 485 mm^2 utiliza-se o valor de 485 mm^2 ; quando o valor calculado é menor do que 485 mm^2 , o valor deve ser arredondado, considerando-se os 10mm mais próximos.

U é o limite de resistência mínimo especificado, expresso em megapascals (libras por pol quadrada).

c Para tubos com $D < 219,1 \text{ mm}$ (8.625 pol), o limite elástico máximo deve ser $\leq 495 \text{ MPa}$ (71,800 psi).

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

O Anexo H da API 5L (2012) trata dos requisitos exigidos para tubos para utilização *sour service*. A seguir apresentam-se as Tabelas 3.5 e 3.6 com as propriedades químicas e mecânicas descritas nesta norma.

Tabela 3.5 - Composição química de tubos com costura PSL2 *sour service*.

Porcentagem em massa baseada na corrida e análises de produto % Máxima.										
Grau	%C ^a	%Si	%Mn ^a	%P	%S	%V	%Nb	%Ti	Outros	CE _{pcm}
BMS	0,10	0,40	1,25	0,020	0,002 ^b	0,04	0,04	0,04	-	0,19
X42MS	0,10	0,40	1,25	0,020	0,002 ^b	0,04	0,04	0,04	-	0,19
X46MS	0,10	0,45	1,35	0,020	0,002 ^b	0,05	0,05	0,04	-	0,20
X52MS	0,10	0,45	1,45	0,020	0,002 ^b	0,05	0,06	0,04	-	0,20
X56MS	0,10	0,45	1,45	0,020	0,002 ^b	0,06	0,08	0,04	c	0,21
X60MS	0,10	0,45	1,45	0,020	0,002 ^b	0,08	0,08	0,06	c, d	0,21
X65MS	0,10	0,45	1,60	0,020	0,002 ^b	0,10	0,08	0,06	c, d, e	0,22
X70MS	0,10	0,45	1,60	0,020	0,002 ^b	0,10	0,08	0,06	c, d, e	0,22

a Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo de carbono especificado, um aumento de 0,05% acima do máximo de manganês especificado é permitido, até um limite máximo de 0,20% de aumento.
b O limite máximo de concentração de enxofre pode ser aumentado para $\leq 0,008\%$ em tubos SMLS e, quando acordado para $\leq 0,0006\%$ em tubos soldados. Para estes níveis altos de enxofre em tubos soldados, razões mais baixas de Ca/S podem ser acordadas.
c A soma das concentrações de nióbio, vanádio e titânio deverá ser $\leq 0,15\%$.
d Quando acordado, a concentração de molibdênio deverá ser $\leq 0,35\%$.
e Quando acordado, a concentração de cromo deverá ser $\leq 0,45\%$.

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

Tabela 3.6 - Propriedades mecânicas de tubos com costura PSL2 *sour service*.

Grau	Limite de Escoamento ^a (MPa)		Limite de Resistência ^a (MPa)		Alongamento Mínimo (%)
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
BMS	245	450 ^c	415	760	b
X42MS	290	495	415	760	b
X46MS	320	525	435	760	b
X52MS	360	530	460	760	b
X56MS	390	545	490	760	b
X60MS	415	565	520	760	b
X65MS	450	600	535	760	b
X70MS	485	635	570	760	b

a Para graus intermediários a diferença entre o limite de escoamento máximo especificado e o limite de escoamento mínimo especificado deve ser conforme a tabela para o próximo grau mais alto e a diferença entre o limite de resistência mínimo especificado e o limite de escoamento mínimo especificado deve ser conforme a tabela para o próximo grau mais alto. Para graus intermediários inferiores a Grau L555 ou X80, o limite de resistência deve ser ≤ 760 MPa (110.200 psi).

b Para tubos com $D < 219,1$ mm (8.625 pol), limite de escoamento máximo deve ser ≤ 495 MPa (71 800 psi).

c O alongamento mínimo especificado, A_f em 50 mm ou 2 pol expresso em porcentagem e arredondado para a porcentagem mais próxima, deve ser conforme o determinado segundo a equação abaixo:

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}}$$

Onde:

C é 1.940 para cálculos utilizando o sistema de unidades SI e 625.000 para cálculos utilizando o sistema de unidades USC;

A_{xc} é a área transversal do corpo de prova de tração aplicável, expresso em milímetros quadrados (pol quadradas), conforme abaixo:

· Para corpos de prova transversais circulares: A_{xc} vale 130 mm^2 (0.20 pol^2) para diâmetros de corpos de prova de 12,5 mm (0.500 pol) e 8,9 mm (0.350 pol); e A_{xc} vale 65 mm^2 (0.10 pol^2) para diâmetro de corpos de prova de 6,4 mm (0.250 pol).

· Para corpos de prova de seção completa:

Quando a área calculada, usando-se o diâmetro exterior especificado e a espessura especificada da tubulação, é maior do que 485 mm^2 utiliza-se o valor de 485 mm^2 ; quando o valor calculado é menor do que 485 mm^2 , o valor deve ser arredondado, considerando-se os 10mm mais próximos.

· Para corpos de prova retangulares:

Quando a área calculada, usando-se a espessura especificada do corpo de prova e a espessura especificada da tubulação, é maior do que 485 mm^2 utiliza-se o valor de 485 mm^2 ; quando o valor calculado é menor do que 485 mm^2 , o valor deve ser arredondado, considerando-se os 10mm mais próximos.

U é o limite de resistência mínimo especificado, expressa em megapascals (libras por pol quadrada).

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

A composição química do aço possui grande efeito na tendência à formação de constituintes duros na microestrutura. O Carbono Equivalente (Ceq) é um parâmetro empírico que representa a capacidade do aço endurecer-se em função de sua composição química, este cálculo é uma ferramenta simples e útil para a análise preliminar do comportamento do material à suscetibilidade ao trincamento por resfriamento.

Existem dois tipos de equações utilizadas para o cálculo do Ceq, a equação 3.1 chamada Ito-Bessyo (*Parameter of crack measurement - Pcm*), desenvolvida especialmente para aços ARBL, é utilizada quando o aço tem teores de carbono menores ou iguais a 0,12%, e a equação 3.2 chamada *IIW (International Institute of Welding)*, utilizada quando o teor de carbono é maior do que 0,12%.

$$CE_{Pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{(Mn+Mo+V)}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5.B \quad (3.1)$$

$$CE_{IIW} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15} \quad (3.2)$$

O carbono é o elemento mais significativo, pois influencia diretamente na dureza da microestrutura martensítica e da microestrutura bainítica, nesta em menor grau (GORNI; SILVEIRA; REIS, 2009).

A norma API 5L (2012) especifica que a média mínima de energia absorvida (de um conjunto de três corpos de prova) deve ser conforme a Tabela 3.7, baseando-se em corpos de prova de tamanho natural e temperaturas de ensaio de 0° C (32° F) ou, quando acordado, temperatura de ensaio mais baixa.

Tabela 3.7 - Exigências de energia absorvida a 0°C no ensaio Charpy para corpo de prova de tubo PSL 2 *sour*.

Diâmetro Externo do tubo (D) (mm)	Energia Absorvida (J)						
	≤ X60	> X60 e ≤ X65	> X65 e ≤ X70	> X70 e ≤ X80	> X80 e ≤ X90	> X90 e ≤ X100	> X100 e ≤ X120
≤ 508	27	27	27	40	40	40	40
> 508 e ≤ 762	27	27	27	40	40	40	40
> 762 e ≤ 914	40	40	40	40	40	54	54
> 914 e ≤ 1219	40	40	40	40	40	54	68
> 1219 e ≤ 1422	40	54	54	54	54	68	81
> 1422 e ≤ 2134	40	54	68	68	81	95	108

Fonte: API 5L (2012). Modificado.

A linha grifada corresponde às dimensões do tubo estudado no presente trabalho.

Os valores de energia absorvida apresentados na norma API 5L (2012) e que estão descritos na Tabela 3.7, fornecem resistência suficiente ao início da trinca, para a maioria dos projetos de dutos. Para tubos soldados com $D \leq 508$ mm, a média mínima da área de fratura dúctil no Charpy (de um conjunto de três corpos de prova) para cada ensaio deve ser, no mínimo, 85%, baseando-se na temperatura de ensaio de 0° C (32° F) ou temperatura de ensaio mais baixa (API 5L, 2012).

3.1.1 Tubos ARBL para Serviços Sour

O desenvolvimento de classes de tubos utilizados em ambientes agressivos (*sour*), que tenha uma boa resistência ao HIC (*Hydrogen Induced Cracking*), vem crescendo ao longo dos últimos anos, e tem sido bastante influenciado pelas exigências do mercado.

Os novos aços utilizados em tubos *sour* são caracterizados por apresentarem excelente tenacidade e alta resistência ao HIC. Além disso, devem apresentar boa soldabilidade, baixa temperatura de transição dúctil-frágil e resistência à fadiga. Estes são requisitos que devem ser atingidos para um transporte seguro de petróleo e gás através de dutos de aço (HASHEMI; MOHAMMADYANI, 2012). Estas propriedades são alcançadas por meio de uma restrita composição química e maior limpeza do aço. Isto assegura que os aços tenham uma baixa capacidade de formação de inclusões alongadas de MnS, prejudiciais à resistência ao HIC (HILLENBRAND; KALWA, 2002).

Para atender aos requisitos de propriedades mecânicas, soldabilidade, tenacidade e composição do aço exigido por esses materiais, os parâmetros de processo são de extrema relevância, tais como o processo de resfriamento acelerado, pois leva a uma maior homogeneidade microestrutural, resultando em maior resistência ao HIC. Em alguns casos a microestrutura ferrita/perlita é então substituída por uma estrutura ferrita/bainita aumentando assim sua resistência mecânica e ao HIC (HILLENBRAND; KALWA, 2002). A Figura 3.2 ilustra as medidas adotadas para melhoria do desempenho devido ao aumento da severidade do serviço em que o material se encontra.

Figura 3.2 - Melhorias adotadas devido ao aumento da severidade do serviço.
Fonte: GRAY, (1996). Modificado.

3.1.2 Características Metalúrgicas dos Aços ARBL

Alguns tipos diferentes de liga são utilizados para a obtenção de aços com maior resistência e tenacidade, sendo elas ferrita/perlita (F/P) e ferrita/ferrita acicular (F/FA) e ferrita/bainita (F/B), cada uma com sua característica, que pode ser influenciada pelo tipo de fabricação do aço. Atualmente com a produção de aços com resistência ainda maior, como o X100 e o X120, obtém-se um terceiro tipo de microestrutura que compreende outras formas de bainita juntamente com pequenas quantidades de martensita da matriz de F/FA (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

A Figura 3.3 mostra microestruturas típicas de três tipos de aços utilizados em tubos. A primeira apresenta bandas de ferrita e perlita com tamanho de grão ferrítico grosseiro (ASTM 7-8) que são os traços característicos dos aços X60 produzidos por laminação convencional e normalizados. A microestrutura dos aços X70 com tratamento termomecânico (TMCP – *Thermomechanical Controlled Processing*) é mais uniforme e os grãos de ferrita são mais finos (ASTM 10-11). Porém a microestrutura mais uniforme e extremamente fina é atingida pelo tratamento termomecânico seguido por um resfriamento acelerado, como mostrado para o aço X80. As propriedades melhoradas desse aço podem ser atribuídas à sua microestrutura ferrítica-bainítica (HILLENBRAND; KALWA, 2002).

Figura 3.3 - Microestruturas típicas de três tipos de aços utilizados na fabricação de tubos com seus tratamentos térmicos. Fonte: HILLENBRAND; GRAF E KALWA (2001). Modificado.

Segundo Hillenbrand e Kalwa (2002) o desenvolvimento de aço X80 pode ser atingido apenas com a alteração da microestrutura de ferrita/perlita para ferrita/bainita. Em comparação com o aço X70 com tratamento termomecânico, o aço X80 tem um teor mais reduzido de carbono, redução do tamanho de grão e um aumento da densidade de discordâncias.

Estudos mostram que microestruturas de bainita/martensita refinadas e homogêneas exibem uma melhor resistência ao HIC e ao SSC (*Sulfide Stress Cracking*) se comparados a ferrita. Por outro lado, a ferrita acicular e a ferrita ultrafina possuem boa resistência ao HIC e boas propriedades mecânicas, porém a ferrita acicular tem uma resistência superior ao SSC comparativamente à ferrita ultrafina (CARNEIRO; RATNAPULI; LINS, 2002).

Segundo GRAY (1996) aços *sour* geralmente têm teores de carbono abaixo de 0,06% e conteúdo de fósforo abaixo de 0,015% ou até 0,010%, o que reduz faixas de perlita e minimiza a tendência para a formação de segregação central.

Para projetos para fabricação de aços grau X70 ou inferiores, utilizam-se como base o sistema Fe-C-Mn-Si com adições de Nb e V. Para grau X80 e superiores é necessário adicionar pequenas quantidades de microligas de Cu, Ni, Cr, quer isoladamente ou em combinações com um teor máximo de 0,6%, e 0,3% de Mo (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

Esses aços requerem baixo teor de carbono, o que exige adição de microligas, controle da forma das inclusões, muito baixo teores de S e P e controle da segregação (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007). Uma certa atenção é dedicada à determinação do teor de enxofre admissível, que de acordo com algumas pesquisas não deve ultrapassar a 0,0015% (MAZANCOVÁ; WYSLYCH; MAZANEC, 2000).

Segundo Mazancová, Wyslych e Mazanec (2000), a composição química característica de um aço utilizado em tubos *sour* é (% em massa): 0,05% C, 1,30% Mn, 0,25% Si, 0,008% P, 0,0015% S, 0,04% Ni; 0,03% Cu, 0,05% V, 0,03% Nb e Ceq de 0,28 a 0,33, e um teor de Mn não ultrapassando o nível de 1,35 a 1,40%.

O teor remanescente de S no aço após a sua dessulfuração pode ser tratado com adição de Ca, o qual tem elevada afinidade com o S. Isso controla a forma de inclusões de sulfeto e, simultaneamente, reduz o teor de oxigênio no aço, de modo que não haja grandes quantidades de óxidos de cálcio, pois podem atuar como iniciadores do HIC (TEHEMIRO et. al., 1985; ZEISLMAIR; POPPERLING; GRAF, 1996). Terras raras e zircônio também são utilizados para prevenir a formação de inclusões alongados de MnS (GRAY, 2012).

A ideia de aumentar o teor de carbono e manganês para melhorar a resistência do aço foi abandonada porque estes elementos podem ocasionar o aparecimento de bandas de segregação reduzindo desse modo a resistência ao HIC do aço (HILLENBRAND; KALWA, 2002).

3.1.2.1 *Principais efeitos da composição química do aço*

A adição de elementos de liga nos aços é feita quando se deseja um ou mais dos seguintes efeitos (CHIAVERINI, 1988):

- Aumentar a dureza e resistência mecânica;

- Conferir resistência uniforme através de toda a seção em peças de grandes dimensões;
- Diminuir o peso, consequência do aumento da resistência;
- Conferir resistência à corrosão;
- Aumentar a resistência ao calor;
- Aumentar a resistência ao desgaste;
- Aumentar a capacidade de corte;
- Melhorar as propriedades elétricas e magnéticas.

O carbono e o manganês são os elementos que exigem maior atenção na elaboração de um aço, pois eles tendem a segregar na região central da placa e devido à resistência mecânica do material eles devem ser limitados, geralmente na ordem de 0,04% C e 1,2% Mn. Teores de carbono acima de 0,10% devem ser evitados, pois diminuem a ductilidade e a tenacidade, aumentando a probabilidade de aparecimento de defeitos superficiais, de bandas de segregação, sem contar que há uma piora na soldabilidade (PALMER; KING, 2004).

A combinação de enxofre e manganês forma partículas alongadas que são locais preferenciais para acúmulo de hidrogênio (SASTRI; GHALI; ELBOUJDAINI, 2007).

A seguir, de forma resumida, é descrita a influência de alguns elementos da composição química nos aços ARBL (PALMER; KING, 2004; ASM METALS HANDBOOK, 1990):

- **Alumínio:** É utilizado como desoxidante nas quantidades entre 0,02 a 0,05%; aumenta a dureza e refina o grão.
- **Cálcio:** Utilizado para desoxidar e dessulfurar o aço; controla a forma das inclusões de sulfeto de manganês (MnS) em aços destinados a gasodutos e oleodutos *sour service*.
- **Carbono:** Diminui a resistência à corrosão, a tenacidade e a soldabilidade; aumenta a resistência à tração e a dureza.

- **Cobre:** Na presença de Ni, estabiliza a película de óxidos aumentando a resistência à corrosão atmosférica; em ambientes com $\text{pH} > 4,5$ melhora a resistência ao trincamento.
- **Cromo:** A adição do Cr auxilia na redução da taxa de corrosão e o efeito Bauschinger durante a fabricação do tubo.
- **Enxofre:** Aumenta a fragilidade e trincamento; para aplicações ácidas é limitado a $<0,005\%$; forma sulfeto de manganês (MnS) que atua como sítio preferencial de acúmulo de hidrogênio, levando a trincas internas; na superfície, os sulfetos são iniciadores de pites; reduz a energia absorvida no ensaio de impacto Charpy.
- **Fósforo:** Para aplicações ácidas é limitado a $<0,015\%$; aumenta a fragilidade e a susceptibilidade ao trincamento. Leva à formação de uma linha central de segregação.
- **Manganês:** Forma sulfetos que podem causar HIC; aumenta o limite de resistência à tração, a dureza e a resistência à abrasão;
- **Molibdênio:** Aumenta o limite de resistência à tração, porém tem um alto custo.
- **Níquel:** Aços com teores superiores a 1% Ni não são permitidos para aplicação *sour*; melhora a resistência à corrosão; aumenta o limite de resistência à tração e à tenacidade em baixas temperaturas.
- **Silício:** É utilizado como desoxidante nas quantidades entre 0,35 a 0,40% Si; estabilizador da ferrita; aumenta o limite de resistência à tração, porém reduz acentuadamente a tenacidade.

A adição de elementos de microligas garante boa tenacidade à fratura, alta resistência à tração e resistência à fragilização por hidrogênio. Devido ao efeito de endurecimento promovido pela adição dos elementos de liga, o teor de carbono pode ser reduzido, resultando em melhor soldabilidade e tenacidade à fratura (AKSELSEN; GRONG; SOLBERG, 1987).

Os efeitos das microligas são de suma importância para o desempenho dos tubos API devido a sua influência na conformação a quente dos aços durante a laminação. Alguns dos seus principais efeitos são:

- **Nióbio:** Precipita carboneto de nióbio; aumenta o limite de resistência, de escoamento e a tenacidade.
- **Vanádio:** Precipita carbonetos e nitretos de vanádio; aumenta o limite de resistência à tração, a temperabilidade e a resistência ao desgaste.
- **Titânio:** Precipita carboneto e nitreto de titânio; aumenta o limite de resistência à tração, a temperabilidade e a resistência ao desgaste.

Os efeitos benéficos desses elementos estão fortemente relacionados com o processo de conformação mecânica das placas e chapas destinadas à produção dos tubos, por isso, maiores detalhes estão apresentados mais adiante.

3.1.3 Laminação Controlada e Efeito das Microligas

No passado a laminação a quente tinha o objetivo apenas de alcançar as dimensões nominais, como a espessura, largura e comprimento. Porém quando eram solicitados produtos com uma exigência de qualidade superior, era necessária a realização de tratamentos térmicos complementares para atingir tal objetivo (IMAI, 2002), ou era conseguido pela adição de carbono até 0,4% e manganês até 1,5%, porém esses aços não possuíam a tenacidade à fratura necessária a muitas aplicações (HONEYCOMBE, 1981). Com o passar do tempo e com o mercado cada vez mais exigente em relação à qualidade, foi necessário desenvolvimento de processo mais completo de laminação, surgindo a Laminação Controlada TMCP (*Thermomechanical Controlled Processing*), que teve seu início nos anos 1980 no Japão (IMAI, 2002).

Para o desenvolvimento dos aços ARBL foi necessário fazer algumas mudanças nos processos produtivos: na aciaria, ocorreram as adições de Nb, Ti e/ou V, e redução do teor de C (TRENTINI, 1987); no processo de conformação mecânica cita-se, por exemplo, o desenvolvimento da laminação controlada que possibilitou a fabricação de aços de altíssima qualidade sem a necessidade de tratamento térmico. Posteriormente, foi incluído o método de resfriamento acelerado no final da

laminação a quente, que garante aços de excelentes propriedades mecânicas com redução do teor de carbono equivalente e com teores muito baixos de elementos residuais (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

Essas inovações permitiram a obtenção de aços ARBL com boas propriedades de resistência mecânica, tenacidade e soldagem (TRENTINI, 1987). Os benefícios vão desde a economia de aço, reduzindo o peso e, dessa forma, os custos na compra dos tubos, no transporte, na construção e na montagem do duto. Isto requer aumento na resistência do aço, sem comprometer sua tenacidade e a soldabilidade (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

O princípio do tratamento termomecânico é o de reduzir o tamanho dos grãos de austenita e, conseqüentemente, o tamanho final dos grãos de ferrita. Um tipo modificado de ferrita com elevada subestrutura de discordâncias pode ser criado por deformação por meio de acabamento na região de duas fases, e, com resfriamento acelerado, assim são obtidas microestruturas de ferrita poligonal muito fina e de ferrita acicular/bainita (BAUER et al., 2005).

A laminação controlada é iniciada pelo reaquecimento das placas sob alta temperatura, geralmente acima de 1150°C, de forma a permitir a solubilização completa dos carbonídeos presentes. Esse procedimento de laminação controlada divide-se em dois estágios: no primeiro (desbaste) ocorre uma deformação a alta temperatura (em torno de 950°C a 1100°C), onde ocorre recristalização completa da austenita entre passes de laminação. Depois de atingida uma determinada espessura, a laminação é interrompida, seguindo-se um período de espera até que o material atinja uma temperatura abaixo daquela em que a austenita não mais se recristalizará totalmente (Temperatura de não-recristalização- T_{nr}) (GORNÍ; MEI, 2003; GORNÍ; SILVEIRA; REIS, 2009; LLEWELLYN, 1994).

Seguindo no processo, no segundo estágio (acabamento) explora-se o efeito dos elementos de liga, em estabilizar a austenita e retardar sua recristalização estática em temperaturas inferiores a 900°C. Realiza-se a etapa final de deformação, onde a ausência de recristalização na austenita provocará o "panqueamento" de seus grãos, que resultará em grãos finos de ferrita após a transformação da austenita em ferrita. Dessa forma, há um intensificado refino de grão, o qual eleva

simultaneamente a resistência mecânica e tenacidade do material (GORNI; MEI, 2003; GORNI; SILVEIRA; REIS, 2009; LLEWELLYN, 1994).

O nióbio e o titânio são os elementos de microligas que mais refinam o grão, a partir da recristalização da austenita no processo de laminação. Já a adição de vanádio melhora as propriedades mecânicas devido ao endurecimento por precipitação. Particularmente, o nióbio tem um maior efeito sobre a recristalização e o crescimento dos grãos da austenita, devido à precipitação dos carbonetos e nitretos induzida pela deformação durante a laminação (FENG, 1991). O nióbio também provoca um aumento da faixa de temperatura na qual não há recristalização da austenita (INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, 1987). O intervalo de temperatura de não recristalização irá variar de acordo com o processo utilizado. Segundo Stalheim; Barnes e Mccutcheon (2007) para aços sem adição de Nb e laminados pelo processo TMCP a faixa de temperatura de não recristalização é de 832°C a 900°C. Para Paxton (1980) quando há adição de Nb essa faixa fica entre 900°C a 950°C. Já com a utilização do processo de laminação controlada a alta temperatura (*High Temperature Processing* (HTP)) este intervalo está entre 925°C e 1020°C quando há adição de Nb (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

Esse processo gera mudanças microestruturais no aço, como pode ser visto esquematicamente na Figura 3.4 juntamente com as três regiões de temperaturas onde a deformação é aplicada.

Figura 3.4 - Fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a laminação controlada e suas temperaturas onde a deformação é aplicada. Fonte: PAXTON (1980) Adaptado.

As regiões I, II e III da Figura 3.4 referem-se às regiões de temperaturas onde a deformação é aplicada (PLAUT et al., 2009):

- I) Região de altas temperaturas: o refino de grão é conseguido por ciclos contínuos de deformação e recristalização em que a austenita deformada se recristaliza entre passes.
- II) Região de temperaturas intermediárias: a austenita é deformada sem que haja recristalização a cada passe (devido a precipitação de NbC nos contornos de grão da austenita), sofrendo encruamento que por sua vez se acumula a cada passe promovendo maior quantidade de sítios disponíveis para a nucleação da ferrita.
- III) Região de baixa temperatura: região onde existe uma mistura de austenita e ferrita. A ferrita sofre encruamento que ocasiona um aumento na resistência do material. Por outro lado, a austenita sofre um encruamento adicional, que leva a um aumento de sítios para nucleação de ferrita com um grão ainda mais fino que na região II.

Com o passar do tempo, houve um melhoramento na técnica TMCP, que foi chamada de resfriamento acelerado, em que o material é rapidamente resfriado

após a etapa final de laminação, onde a temperatura vai de 800°C a 500°C, após o que, o resfriamento é realizado ao ar para que haja a formação de bainita. (STALHEIM; BARNES; MCCUTCHEON, 2007).

A utilização do resfriamento acelerado traz consigo algumas vantagens como: o aumento de resistência mecânica obtendo graus X80 e superiores, redução dos teores de ferro-ligas, e melhoria da tenacidade. O processo de laminação controlada com resfriamento acelerado permite excelente refinamento microestrutural e por consequência, alta resistência, boa ductilidade e alta tenacidade e quando é associado à escolha de composição química com poucos elementos de liga, o processo ainda reduz o bandejamento microestrutural. (PLAUT et al., 2009).

No resfriamento acelerado em que ocorre a transformação da austenita gerando microconstituintes como bainita e M/A (Martensita/Austenita), melhora-se, por consequência, a homogeneidade da microestrutura final, se comparada com o processo sem resfriamento acelerado, o qual originaria uma microestrutura de ferrita e perlita, inclusive com bandejamento, conforme se observa na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Efeito do resfriamento acelerado na microestrutura de um aço contendo 0,04% C, 1,3% Mn e 0,04% Nb (a) processo TMCP; (b) processo TMCP + Resfriamento acelerado.

Fonte: HILLENBRAND; GRAF e KALWA (2001)

Como já mencionado, um dos principais objetivos do tratamento termomecânico é o refinamento de grão, o qual é controlado por meio da temperatura final de laminação e da sequência de deformação. Após o desenvolvimento de todas estas tecnologias de laminação e com um intenso controle dos elementos de liga, tem-se alcançado

tamanhos de grão de ferrita cada vez menores, da ordem de 3 a 5 μ m. Há também desenvolvimento de aços com grãos ultrafinos de ferrita com tamanho de grão aproximado de 0,8 a 1 μ m (HOU et al., 2003; ZHAO; YANG; SHAN, 2003). Conforme mencionado anteriormente, um dos elementos de liga que tem papel fundamental no refinamento de grão é o nióbio, pois este atrasa a recristalização da austenita durante as primeiras fases de conformação mecânica (INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, 1987).

Estudos, como os de Gray (1999), mostram que é possível a fabricação de aços resistentes ao HIC com baixos teores de manganês (<0,45%). Segundo Gray (1999) a diminuição do teor de manganês permite a produção de aços *sour*, mesmo nos equipamentos mais antigos, não exigindo novos investimentos em tecnologias de lingotamento contínuo. Por sua vez, a perda de resistência mecânica devido à diminuição de manganês, é compensada pela adição de nióbio. Com a diminuição de manganês, o aço torna-se mais tolerante aos efeitos danosos do enxofre, pois a formação de MnS fica suprimida. Isso reduz a dependência do controle da forma das inclusões, o qual é feito por adição de cálcio. A resistência mecânica de aços baixo manganês, se comparado com aços convencionais, é reduzida devido ao menor endurecimento por solução sólida e ao aumento na temperatura de transformação, mas isso é compensado pela adição de cromo na faixa de 0,20-0,65% e adição de maiores quantidades de nióbio na faixa de 0,065-0,095%, uma vez que ambos os elementos ajudam a reduzir a temperatura de transformação austenita ferrita.

3.1.4 Delaminação em aços microligados

Como descrito no item anterior, o processo de laminação controlada (TMCP) é a alternativa mais adequada para obtenção de chapas de aços microligados para fabricação de tubos, apresentando boas propriedades mecânicas e tenacidade, mesmo com baixos teores de elementos de liga em sua composição química. Contudo, os produtos gerados desse processo apresentam características diferenciadas, em termos microestruturais, conhecidas como delaminações (*splits*), que são cavidades que se formam durante o processo de fratura, paralelas à direção de laminação da chapa original e perpendicular a direção da solicitação mecânica, podendo influenciar na tenacidade à fratura do material (SILVA, 2004).

Existem dois tipos de delaminações:

1. Origem a partir de inclusões não metálicas alinhadas provenientes do processo de laminação (YANG et al., 2008; RAY, PAUL, JHA, 1995; SCHOFIELD et al., 1974; TANAKA, 1981);
2. Origem a partir de características microestruturais provenientes do processo termomecânico que produz heterogeneidades e anisotropia no material. Esse tipo de delaminação é mais comum em aços ARBL. A Tabela 3.8 apresenta algumas características microestruturais que levam a delaminação.

Tabela 3.8 - Características microestruturais que levam a delaminação.

Bandas de ferrita-perlita	Shanmugam; Pathak, 1996
Textura	Schofield et al., 1974; Tsuji et al., 2004; Verdeja, Asensio; Pero-Sanz, 2003
Grãos alongados	Ray; Paul; Jha, 1995; Schofield et al., 1974
Contornos de grão	Grobler; Rooyen, 1988
Segregação	Tanaka, 1981; Krishnadev; Dionne; Morrison, 1999.

Alguns estudos relatam que as delaminações são responsáveis por reduziur a energia do patamar superior no ensaio Charpy (TSUJI et al., 2004; RAY, PAUL; JHA, 1995). Por outro lado, algumas outras publicações (ZHAO et al., 2005; POZUELO, CARRENO; RUANO, 2006) mostraram que as delaminações podem melhorar a tenacidade devido ao efeito de endurecimento da delaminação e, por fim, que a delaminação não influenciou energia do patamar superior no ensaio Charpy (YAN et al., 2009).

A Figura 3.6 mostra as delaminações geradas no ensaio de impacto Charpy. As setas vermelhas inclinadas mostram a delaminação central, e as setas brancas, que estão na vertical, mostram as delaminações secundárias.

Figura 3.6 - Delaminações geradas no ensaio de impacto Charpy. Fonte: Autora.

Shanmugam e Pathak (1996) em seu estudo em aços microligados, mostraram que há ocorrência de delaminações nos corpos de prova fraturados nas orientações longitudinal e transversal. No entanto, delaminações intermitentes são notadas com maior intensidade nos corpos de prova na orientação longitudinal. Por outro lado, delaminações mais contínuas com uma maior densidade são encontradas na orientação transversal. Delaminações intermitentes são devido a distribuição aleatória dos grãos de ferrita e da forma esférica das inclusões não metálicas. Ao mesmo tempo, as delaminações são contínuas devido a camada ordenada de ferrita e perlita do material estudado, bem como a presença de algumas inclusões não metálicas alongadas. As delaminações tendem a desaparecer com a diminuição da temperatura em ambos os sentidos. Isso é devido ao fato de que em temperaturas baixas não há tempo suficiente para mudança do micromecanismo. Nesse estudo concluiu-se que é indesejável grande densidade de delaminação para se conseguir maior tenacidade ao impacto.

3.2 FALHAS CAUSADAS PELO HIDROGÊNIO

O estudo de novas aplicações de diferentes graus de tubos API para a extração e transporte de gás, petróleo e seus derivados, em ambientes com características ácidas e severas, é crescente. Acidentes, ocorridos na década de 1970 no Oriente Médio, fizeram com que aumentassem as pesquisas referentes às falhas causadas pelo hidrogênio (SCHRÖDER et al. 2007 e GRAY 2012).

Segundo Gorni; Silveira e Reis (2009), a partir da década de 1950, as jazidas de petróleo exploradas apresentaram altos teores de H_2S e CO_2 , sendo que essa condição piora conforme o envelhecimento do campo. O H_2S forma uma solução aquosa com o CO_2 , conhecido como gás azedo ou *sour gas*, levando à ocorrência de falhas provocadas pelo hidrogênio como: trincamento induzido por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking* - HIC), fratura sob tensão na presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC) e trinca induzida por hidrogênio orientada por tensão (*Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking* - SOHIC).

Conforme comentado anteriormente, tais problemas vêm ocorrendo há várias décadas, devido a isso, tem-se estudado com intensidade tecnologias de fabricação de tubulações API e desenvolvimento de graus mais resistentes como o X70, X80 com características de alta tenacidade e boa soldabilidade e resistência ao HIC.

As novas reservas do Brasil têm teores consideráveis de H_2S , por isso, existe uma forte tendência na especificação de tubos com resistência a HIC (PALMIERI, 2011).

Para que essas tubulações trabalhem de forma segura em ambientes ácidos e severos, devem atender os requisitos da norma NACE TM0284 (2011).

O hidrogênio possui vários efeitos deletérios nas propriedades mecânicas do aço em temperaturas próximas a ambiente, tais como: perda da ductilidade, diminuição da resistência à fratura, trincamento. A diminuição da resistência à fratura talvez seja o efeito mais importante (INTERRANTE, 1982). Segundo Ferreira; Robertson e Birnbaum (1998) o hidrogênio reduz o alongamento e a tenacidade do material mudando a fractometria do material que deixa de ser dúctil e passa a ser frágil.

3.3 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇOS

A ocorrência de fragilização pelo hidrogênio (HE) é um fenômeno muito pesquisado, pois ao longo dos anos tem sido um sério problema, especialmente em aços de alta resistência, tubos para óleo e gás e vasos de pressão. A HE é conhecida por causar a degradação das propriedades mecânicas e falhas catastróficas devido a perda de ductilidade provocada pela entrada de hidrogênio no aço (CHATTORAJ, 1995; LIOU; WANG; HSIEH, 1996).

A difusão do hidrogênio no aço é influenciada principalmente por dois motivos: uma é a concentração do hidrogênio na superfície do aço e a outra a presença de inclusões, bandeamento, precipitados e defeitos cristalinos superficiais (contornos de grão). (KIM et al., 2008; PARK et al., 2008).

Quando há uma absorção de hidrogênio acima de certo nível, considerado tolerável em metais puros, aços e ligas não ferrosas, esta leva à ocorrência da redução da habilidade do metal absorver energia antes da fratura e/ou à diminuição da ductilidade devido à diminuição da capacidade de deformação, tal fenômeno é conhecido como fragilização pelo hidrogênio. (SASTRI; GHALI; ELBOUJDANI, 2007).

Segundo Zakroczymski (1985), há certas espécies que facilitam a entrada de hidrogênio no metal, tais como compostos de carbono: CS_2 (dissulfeto de carbono), CO (monóxido de carbono), CON_2H_4 (ureia), CSN_2H_4 (tioureia), ânions de CN^- (cianeto), CNS^- (tiocianato); I^- (iodeto) e, por último, alguns compostos dos seguintes elementos: (fósforo, arsênio, antimônio) família 5A, (enxofre, selênio e telúrio) família 6A. Porém de todos mencionados anteriormente, os mais perigosos são os combinados com elementos dos grupos 5A e 6A da tabela periódica, como o H_2S que é encontrado na maioria das jazidas de petróleo e gás.

Aços expostos a ambientes aquosos onde há presença de H_2S estão mais propensos a sofrer fragilização, pois podem absorver hidrogênio atômico produzido na superfície por meio da reação de corrosão na presença de H_2S aquoso (DOMIZZI; ANTERI; OVEJERO-GARCIA, 2001). Seguem reações de corrosão mais aceitas para aços expostos ao H_2S em meio aquoso (KIM et.al., 2008).

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

Reações de Dissociação: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$

$\text{HS}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

Reação Catódica: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}$

Reação de formação de Hidrogênio Molecular: $2\text{H} \rightarrow \text{H}_{2,\uparrow\text{gás}}$

A fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer tanto na superfície interna quanto externa dos tubos. A ocorrência na parte interna do tubo está relacionada com fluidos que contêm altos teores de H_2S e devido às reações do ferro e hidrogênio $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ e $H^+ + e^- \rightarrow H$ (NIETO et al. 2013).

3.3.1 Fratura Induzida pelo Hidrogênio e seu Mecanismo

A fratura induzida pelo hidrogênio envolve duas etapas: a nucleação e a propagação da trinca. A primeira está relacionada com os sítios de ancoramento de hidrogênio atômico, os quais dependem dos microconstituintes e homogeneidade de composição química do aço, e, a segunda está relacionada, principalmente, com as regiões de maior dureza (bandas de segregação e microestruturas duras) orientadas na matriz do aço, devido aos processos de conformação mecânica. Primeiramente, estão apresentados os aspectos que influem na propagação das trincas e, em seguida, comentam-se aspectos da natureza dos sítios de ancoramento.

As bandas de segregação dão origem a microconstituintes de elevada dureza, os quais servem de sítios de ancoramento para o hidrogênio atômico e, conseqüentemente, para a nucleação e propagação de trincas. Segundo HULKA, 2001 apud GORNI; SILVEIRA; REIS, 2009 quanto maior for a dureza da região segregada, pior será o desempenho do material quanto ao HIC, conforme mostrado na Figura 3.7.

As regiões de segregação são geralmente enriquecidas com manganês e também com elementos residuais em relação ao nível de limpeza do aço. A segregação de manganês representa um grande problema, pois sua concentração nessas áreas é 1,5 a 1,7 vezes maior do que em áreas não segregadas, levando ao aumento da dureza.

Figura 3.7 - Relação entre dureza na banda de segregação central e o trincamento induzido pelo hidrogênio. Fonte: HULKA, 2001 apud GORNI; SILVEIRA; REIS, 2009.

As regiões de segregação de manganês tem a decomposição de austenita atrasada em comparação à área não segregada. Este efeito é amplificado devido à redistribuição adicional de átomos de carbono, que pode difundir-se preferencialmente na zona enriquecida com o manganês. Essa região, agora, rica em manganês e carbono dá origem à perlita fina e/ou uma microestrutura que contém carbonetos, como bainita, ou martensita. Tem-se, portanto, uma região de elevada dureza, orientada no sentido da laminação, a qual leva ao aumento na susceptibilidade ao HIC (MAZANCOVÁ; WYSLYCH; MAZANEC, 2000). O bandeamento tem sido conhecido como precursor da propagação do HIC, porém, caso não haja a estrutura de bandeamento, o caminho de propagação irá diminuir e a sensibilidade ao HIC diminuir (LIOU; WANG; HSIEH, 1996). A Figura 3.8 ilustra uma microestrutura com susceptibilidade ao HIC devido às bandas de segregação (onde se nota a estrutura de perlita fina, alternada com ferrita).

Figura 3.8 - Microestrutura de um aço com estrutura bandeada, com susceptibilidade ao HIC.
Fonte: MAZANCOVÁ; WYSLYCH; MAZANEC (2000).

Podem ser encontradas, nos aços, grandes quantidades de fases dispersas, que podem ser partículas muito pequenas (1 a 20 nm), como os carbonetos dos elementos de microligas; partículas de tamanho intermediário (50 a 500 nm), novamente, carbonetos, nitretos e carbonitretos e inclusões como óxidos e sulfetos (MEYERS; CHAWLA, 1982). Estas últimas, inclusões de sulfetos, são muito importantes, pois afetam diretamente a susceptibilidade ao HIC. O tipo, tamanho e morfologia das inclusões são determinados durante a fabricação do aço, o que engloba os processos de desoxidação e dessulfuração (JIN; LIU; CHENG, 2010).

A Figura 3.9 apresenta um exemplo de propagação de trinca no sentido da banda de segregação, a qual é constituída por agregados eutetóides que possuem maior dureza que a matriz.

Figura 3.9 - Trinca se propagando ao longo de uma banda de segregação em uma placa de aço X80.
Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).

Particularmente, as inclusões de MnS, se não forem controladas, tendem a ficar alongadas durante a laminação a quente e o hidrogênio absorvido provoca decoesão da interface matriz/inclusão, tanto por elevação da pressão local, quanto pela redução da força de ligação interatômica, levando à nucleação de trinca na interface da inclusão (CHATTORAJ , 1995).

Domizzi; Anteri e Ovejero-Garcia (2001) em seu estudo relatam que quando as inclusões alongadas de MnS estão predominantemente localizadas no centro da espessura das chapas, este será um local preferencial para o surgimento das trincas. Porém, quanto mais uniforme estiver a distribuição das inclusões de MnS existentes, as trincas estarão dispersas na espessura da chapa e tendem a ser de menor comprimento.

Na Figura 3.10 observa-se uma trinca induzida pelo hidrogênio na presença de uma inclusão em um tubo API 5L X80. Devido ao formato da inclusão e dos máximos de composição química, os autores (GONZÁLEZ et al., 2011) concluíram que se trata de uma inclusão de sulfeto de manganês (MnS).

Figura 3.10 - Inclusão de MnS em tubo API 5L X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).

Não só as inclusões de MnS são prejudiciais à resistência ao HIC. González et al., (2011) em seu estudo mostraram que em placas de aço X80, após ensaios segundo a norma NACE TM0284, houve o aparecimento de trincas nucleadas a partir de inclusões. Na Figura 3.11 observa-se uma inclusão que contém alumínio e cálcio, e na Figura 3.12 nota-se uma inclusão de alumínio e magnésio, em ambas ocorreu a nucleação e propagação de trinca induzida por hidrogênio.

Figura 3.11 - Trincamento induzido pelo hidrogênio, com nucleação em inclusão que contém alumínio e cálcio em uma placa aço X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).

Figura 3.12 - Trincamento induzido pelo hidrogênio, com nucleação em inclusão de alumínio e magnésio em uma placa aço X80. Fonte: GONZÁLEZ et al. (2011).

Portanto, para se obter um aço apto para o serviço em ambientes agressivos devido a presença de H_2S , tem-se que atingir alguns objetivos, tais como: produção de um aço com a matriz limpa com relação a inclusões não-metálicas; um menor nível de inclusões de MnS , se possível, uma forma de torná-las indeformáveis durante o processamento a quente (NIETO et al., 2013).

No entanto, um aço sem inclusões não é, necessariamente, imune ao HIC. Isso porque ainda há a possibilidade de, devido ao bandeamento, ocorrerem as microestruturas duras (regiões de perlita orientadas). E, associado a isso, vem o fato de que tais regiões são sítios de ancoramento de hidrogênio. Aqui surge a necessidade de se compreender o que é, e quais são tais sítios. Esse assunto está diretamente relacionado com a nucleação de uma trinca.

O HIC é causado pela difusão do hidrogênio atômico no aço, que por sua vez é influenciado principalmente por dois fatores: concentração de hidrogênio na superfície do aço (entrada) e por sítios de ancoramento de hidrogênio na estrutura do aço (KIM et. al, 2008; SERNA et al., 2005).

Na presença de sulfeto de hidrogênio, a recombinação de átomos de hidrogênio originando hidrogênio molecular é parcialmente impedida, consequentemente, permite que parte dos átomos de hidrogênio se difunda para o interior do aço e, a outra parte, recombine-se como hidrogênio molecular na superfície interna do tubo (PARK et al., 2008). O hidrogênio absorvido se difunde através de interstícios do ferro e/ou por cavidades livres fornecidas por descontinuidades dentro da matriz do aço (SASTRI; GHALI; ELBOUJDANI, 2007). Esse mecanismo está esquematizado na Figura 3.13.

Figura 3.13 - Esquema da formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. Fonte: HINCAPIE-LADINO; FALLEIROS (2014).

Hincapie (2012) estudou o comportamento de um aço X65 após ensaios NACE TM0284 e observou que a nucleação das trincas não ocorreu devido à presença de inclusões e sim devido à natureza da microestrutura, principalmente nas interfaces com a fase cementita. Após exame em MEV concluiu que tanto a nucleação, quanto a propagação das trincas deveram-se a presença de cementita em contornos de ferrita e contornos de bandas de ferrita com perlita.

O HIC está associado à quantidade de hidrogênio absorvido no aço, podendo ficar preso em sítios reversíveis e/ou irreversíveis, e acumulado em interfaces de precipitados, discordâncias e outros defeitos do metal (KIM et al., 2008; SERNA et al., 2005). Kim et al. (2008) consideram que as interfaces das inclusões são sítios irreversíveis de hidrogênio.

Para se entender melhor as causas do HIC é necessário entender o que são sítios de ancoramento e o que influencia a difusividade do hidrogênio no aço. A norma ASTM G148 (2003) traz definições das nomenclaturas utilizadas quando se aborda o ancoramento do hidrogênio, tais como segue:

Traps (sítios de ancoramento): são os sítios onde o hidrogênio fica aprisionado.

Irreversible Traps (sítios de ancoramento irreversíveis): são sítios microestruturais em que um átomo de hidrogênio permanece por tempo infinito ou extremamente longo em comparação com o tempo do ensaio de permeabilidade, devido à energia de ligação que é alta em relação à energia necessária para iniciar a difusão.

Reversible Traps (sítios de ancoramento reversíveis): são sítios microestruturais em que um átomo de hidrogênio tem um tempo de permanência maior na estrutura, porém é menor em relação ao tempo para alcançar permeação em estado estacionário, devido à baixa energia de ligação.

Mobile hydrogen atoms (átomos de hidrogênio móveis): são átomos de hidrogênio que estão associados a sítios dentro da rede cristalina, porém não estão nos *traps*.

O hidrogênio pode realizar diferentes movimentos no interior da estrutura do aço, e toda essa movimentação requer uma energia de ativação, tais como: difusão do hidrogênio pelo reticulado, essa movimentação do hidrogênio pode ocorrer a partir do reticulado em direção a um sítio de ancoramento; ou o processo inverso, ou seja, a retirada de hidrogênio do sítio de ancoramento em direção ao reticulado. Esta última, requer uma maior energia de ativação (E_a) (LEE, LEE, 1986).

Pressouyre (1979) e Frappart et al. (2010) em seus estudos fizeram uma classificação dos sítios de ancoramento em função da energia de ativação (E_a), onde foram encontrados valores médios (eV) para vários sítios de ancoramento de hidrogênio em ferro α , como segue:

- Contorno de grão: 0,27
- Lacunas: 0,3 – 0,6
- Discordâncias: 0,25 – 0,31
- Interface TiC: 0,8 – 0,98

Segundo Park et al., (2008) existem microestruturas que estão diretamente ligadas com o ancoramento e difusão de hidrogênio no aço, tais como: perlita degenerada (PD), ferrita acicular (FA), ferrita/bainita (F/B) e constituintes martensita/austenita (M/A). Os resultados de seu estudo sugerem que a microestrutura de ferrita acicular e bainita são locais de ancoramento reversível de hidrogênio. Foi realizado teste de

permeabilidade de hidrogênio segundo a norma ISO17081(2004), em que foi calculada a difusividade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no aço. Através dessas análises concluiu-se que quanto menor a difusividade e permeabilidade, maior é a quantidade de ancoramento de hidrogênio no aço. E sugeriu-se que a eficiência de ancoramento de hidrogênio (*traps*) é aumentada na ordem de PD, F/B e FA, sendo a FA a mais eficiente. Como os aços estudados possuíam quantidade e homogeneidade de inclusões semelhantes, o efeito do ancoramento de hidrogênio nesses locais não foi preocupação nesse estudo.

Sendo assim as microestruturas refinadas, sem bandeamento e com baixos níveis de inclusões, tem que ser objetivadas na produção de um aço que será empregado em meios *sour*, pois possuem maior resistência ao HIC (GRAY, 2012). Para atingir tal resultado, certas tecnologias estão sendo adotadas como a modificação de inclusões através de aditivos siderúrgicos controlados como a adição de Ca; minimização do consumo de hidrogênio durante cada passo da produção do aço; e utilização do processo de laminação com controles especiais. (KIM, et al., 2008; NIETO et al., 2013).

3.4 ENSAIO MECÂNICO DE IMPACTO CHARPY

Cerca de 15% das reservas estimadas de petróleo bruto no mundo, encontram-se na região do Polo Norte, porém a maioria das refinarias estão localizadas na Europa Ocidental e na América do Norte, onde os produtos petrolíferos são principalmente consumidos. Assim, é necessário realizar o transporte do petróleo e gás natural dos campos de perfuração na zona do Ártico para o destino final onde serão consumidos. Para esse transporte são utilizadas tubulações fabricadas com aços resistentes, os aços ARBL. Como a perfuração para extração desses produtos são realizadas em condições muito hostis tais como: alta pressão devido à profundidade subaquática; temperaturas extremamente baixas como na Sibéria e no Alasca, e presença de um meio corrosivo. Devido a isso a demanda por tubulações mais resistentes têm aumentado (SHIN et al., 2007).

A falha de materiais é sempre um evento indesejável, por diversos motivos tais como: perdas econômicas, disponibilidade de produtos e serviços, e um dos principais, vidas humanas que são colocadas em risco. A Figura 3.14 mostra a

ruptura de um oleoduto perto de Marshall, Michigan, o pior vazamento de petróleo, em terra, na história dos EUA, provocando o vazamento de mais de um milhão de galões de petróleo bruto em um afluente do rio Kalamazoo. Esse fato mostra a gravidade que este tipo de falha representa. Devido a tais inconvenientes, o contínuo estudo do comportamento dos materiais se faz necessário, de forma a garantir sua integridade estrutural e a segurança em sua utilização.

Figura 3.14 - Oleoduto perto de Marshall, Michigan que sofreu fratura frágil. Fonte: <http://www.vancouverobserver.com/environment/reflections-third-anniversary-enbridge-michigan-kalamazoo-river-spill>.

O ensaio de impacto foi o primeiro e até hoje o mais empregado para estudo de fratura frágil nos metais, é um ensaio dinâmico usado principalmente para avaliação de materiais que tem sua aplicação em baixas temperaturas, como teste de aceitação do material (SOUZA, 1985). Em materiais que são utilizados em ambientes agressivos, como no caso do H_2S , esse tipo de fratura também pode ser catastrófico, pois quando ocorre uma absorção de hidrogênio acima de certo nível considerado tolerável há como consequência uma redução da tenacidade, ou seja, habilidade do metal absorver energia antes da fratura. Com a utilização dos ensaios de impacto pode-se medir a resistência de um material à propagação de uma trinca e esta pode ser expressa por um único valor de propriedade ou por uma curva de resistência.

A tendência de um metal de se comportar de maneira frágil é então medida pelo ensaio de impacto. Existem dois ensaios padronizados, Charpy e Izod, que são utilizados para medir a energia absorvida no impacto. A técnica de Charpy com entalhe em “V” (CVN – *Charpy V-Notch*) é a mais difundida e foi utilizada neste estudo. Tanto na técnica de Charpy como na de Izod, o corpo de prova possui o formato de uma barra com seção transversal quadrada, na qual é usinado um entalhe em “V”. A diferença principal entre as técnicas está na maneira como o corpo de prova é apoiado (horizontal ou vertical) e o local onde ocorre o impacto do pêndulo, conforme ilustrado na Figura 3.15 (CALLISTER, 2008).

Figura 3.15 - Aspecto dos corpos de prova utilizados nos ensaios de impacto Izod e Charpy.
Fonte: CALLISTER (2008).

A realização do ensaio Charpy consiste em um pêndulo de massa padronizada que atinge um corpo de prova entalhado a uma velocidade também padronizada, Figura 3.16. A energia absorvida para fraturar o corpo de prova é uma medida da tenacidade do material na temperatura do ensaio, portanto a tendência de um metal de se comportar de uma maneira frágil é então medida pelo ensaio de impacto. O aspecto da fratura, e a expansão lateral, do corpo de prova fraturado podem ser também apresentados como resultados do ensaio.

Figura 3.16 - Esquema de ensaio de impacto Charpy. Fonte: ASM (1990).

O corpo de prova para esse ensaio é padronizado e contém um entalhe com o objetivo de localizar sua ruptura e produzir um estado triaxial de tensões (tensão radial ao entalhe, longitudinal e transversal), quando é submetido a uma flexão por impacto produzida pelo pêndulo. Segundo a norma ASTM E23 (2012) o entalhe para o ensaio Charpy pode ser de três tipos, A, B e C, tendo todos eles uma seção quadrada de 10mm de lado e 55mm de comprimento. O entalhe é confeccionado na metade do comprimento do corpo de prova: no tipo A, tem a forma de um V; no tipo B, a forma de uma fechadura e no tipo C, a forma de um U invertido, conforme Figura 3.17.

Figura 3.17 - Tipos de entalhes para corpo de prova Charpy. Fonte: ASTM E23 (2007).

Para o ensaio Charpy em metais de caráter mais dúctil ou velocidades de ensaio menores, utiliza-se o entalhe tipo A, pois se tem condições mais propícias para causar uma ruptura com tendência de ter caráter frágil, pelo aumento da tensão radial (normal à raiz do entalhe) em relação à tensão transversal de cisalhamento (SOUZA, 1985).

A energia que o corpo de prova absorve para se deformar e romper é medida pela diferença entre a altura atingida pelo pêndulo antes e após o impacto multiplicado pelo peso do pêndulo. Na maioria das máquinas essa energia é lida na própria máquina através de um ponteiro que corre numa escala graduada, já convertida em unidade de energia. Quanto menor for a energia absorvida, mais frágil será o comportamento do material àquela solicitação dinâmica (SOUZA, 1974).

O ensaio de impacto reproduz uma condição muito severa de utilização do material, pois o corpo de prova entalhado produz um estado triplo de tensões e é submetido a uma altíssima taxa de deformação devido à necessidade de absorver o impacto do pêndulo. Além disso, este ensaio ainda permite a sua realização a diversas temperaturas, aumentando ainda mais a severidade do teste (HERTZBERG, 1996).

3.4.1 Fratura

Segundo Meyers e Chawla (1982), fratura é a separação, ou fragmentação, de um corpo sólido em duas ou mais partes sob ação de tensão. Tais fraturas são compostas por duas etapas: iniciação e propagação da trinca.

Os metais apresentam diferentes tipos de fraturas, dependendo do tipo de material, temperatura, estado de tensão. As fraturas podem ser classificadas em duas categorias gerais, fratura dúctil e fratura frágil, dependendo da capacidade do material em absorver energia até a ruptura, podendo este experimentar deformação plástica (DIETER, 1981).

Segundo Souza (1985) a melhor forma de diferenciar as fraturas é a seguinte: os materiais dúcteis exibem tipicamente uma deformação plástica substancial com uma grande absorção de energia antes da fratura, já para os materiais frágeis, existe pouca ou nenhuma deformação plástica, com uma baixa absorção de energia acompanhando uma fratura frágil.

A aparência da superfície de uma fratura serve como indicativo para identificar sua natureza, ou seja, para uma fratura dúctil, essa superfície aparece fibrosa ou opaca (ou com características de cisalhamento), já as superfícies de uma fratura totalmente frágil, possuem uma textura granular ou brilhosa (ou com características de clivagem). É habitual relatar a porcentagem da área da superfície representada por uma destas categorias.

A fratura dúctil é caracterizada por uma extensa deformação plástica na vizinhança de uma trinca que está avançando, o processo prossegue de uma maneira relativamente lenta na medida em que o comprimento da trinca aumenta. Normalmente irá existir uma evidência de uma deformação generalizada apreciável nas superfícies da fratura. Esse tipo de trinca é dito como ser estável, pois ela resiste a qualquer crescimento adicional, a menos que exista um aumento na tensão aplicada (CALLISTER, 2008).

A fratura frágil é caracterizada pela rápida propagação da trinca, sem deformação plástica aparente. Esta ocorre sem aviso prévio e as consequências podem ser desastrosas. A tendência para ocorrência de fratura frágil aumenta com: diminuição

da temperatura; aumento da taxa de deformação; um estado triaxial de tensão (que pode ser introduzido pela presença de um entalhe) (MEYERS; CHAWLA, 1982; CALLISTER, 2008).

Neste tipo de fratura há uma separação normal do material após a aplicação de uma tensão, sem que haja evidência de deformação exteriormente, embora com uma análise de difração raios-X é possível detectar uma fina camada de metal deformada na superfície da fratura (DIETER, 1981). A clivagem ocorre por uma separação direta ao longo dos planos cristalográficos específicos por um simples arrancamento de ligações atômicas. Por exemplo, o ferro sofre clivagem ao longo dos planos cúbicos (100). Como em um material policristalino os grãos adjacentes têm orientações diferentes, a trinca na clivagem muda de direção no contorno de grão a fim de continuar sua propagação ao longo dos planos cristalográficos específicos (MEYERS; CHAWLA, 1982).

Fratura por clivagem é observada em metais que apresentam estrutura CCC (cúbica de corpo centrado), HC (hexagonal compacta) e TCC (tetragonal de corpo centrado). Em condições normais, metais que apresentam estrutura CFC (cúbica de face centrada) não mostram clivagem, porém existindo fatores que contribuem para a fragilização do contorno de grão, metais CFC apresentam fratura frágil (MEYERS; CHAWLA, 1982).

A ocorrência de fratura dúctil ao invés de frágil é quase sempre preferível devido a duas razões (CALLISTER, 2008):

1. A fratura frágil ocorre repentina e catastoficamente, sem aviso prévio, pois a trinca se propaga rápida e espontaneamente. Já na fratura dúctil, a presença de deformação plástica dá um alerta que a fratura é iminente.
2. Mais energia de deformação é necessária para introduzir uma fratura dúctil, pois esses materiais são em geral mais tenazes.

3.4.2 Transição Dúctil-Frágil

Segundo Meyers e Chawla (1982) a temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), corresponde à temperatura em que ocorre a mudança de alta energia absorvida

para baixa, ou seja, acima da TTDF o aço sofre fratura dúctil e abaixo de TTDF, a fratura é frágil. A fratura dúctil requer uma energia muito mais elevada que a frágil.

Entretanto nem todos os metais apresentam uma TTDF, como por exemplo, os metais que apresentam uma estrutura CFC, permanecem dúcteis mesmo em temperaturas muito baixas, podem-se citar os aços inoxidáveis austeníticos, ligas de alumínio e de cobre. Já os metais que apresentam estrutura CCC, HC e TCC apresentam a TTDF, porém essa temperatura depende tanto da composição química como da microestrutura. Na Figura 3.18 compara-se um aço inoxidável de estrutura CFC e um aço 0,6% de carbono cuja estrutura cristalina é CCC, para evidenciar a diferença no comportamento do material quanto à transição dúctil frágil. (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008; MEYERS; CHAWLA, 1982).

Figura 3.18 - Curvas características de energia absorvida em função da temperatura para materiais com diferentes estruturas cristalinas. Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008).

Na Figura 3.19 exemplifica-se o comportamento de uma curva da energia absorvida em função da temperatura de materiais que não possuem estrutura cristalina CFC.

Figura 3.19 - Representação de uma curva fornecida pelo ensaio Charpy.
Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008). Adaptado.

Observa-se que em temperaturas mais elevadas, a energia de impacto é mais alta e é compatível com uma fratura dúctil. À medida que a temperatura diminui, a energia de impacto cai ao longo de um intervalo de temperaturas pequeno, abaixo do qual a energia de impacto apresenta um valor baixo e essencialmente constante, nesse intervalo o modo de fratura é frágil (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008). Na Figura 3.20 verifica-se a curva de energia absorvida pela temperatura de um aço API 5L X65 na qual possui uma microestrutura de perlita em uma matriz ferrítica, que corresponde a uma estrutura cristalina CCC.

Figura 3.20 - Curva de energia absorvida pela temperatura de um aço API 5L X65.
Fonte: JU; LEE ; JANG (2007). Modificado.

A importância da determinação da TTDF se dá pelo fato de que só é conveniente utilizar um material numa determinada região de temperaturas onde se tenha certeza de que a fratura frágil não ocorrerá quando esse material for solicitado a níveis de tensão no seu campo elástico (SOUZA, 1985). Como essa temperatura de transição para alguns materiais não é bem definida, há algumas maneiras empíricas para determiná-la: baseado em certa energia absorvida, ou seja, um ponto na qual a energia de impacto atinge um determinado valor (20 J); na mudança do aspecto da fratura (por exemplo, a temperatura que corresponde a 50% de fratura dúctil); e o critério da expansão lateral do corpo de prova (por exemplo, 1%) que ocorre no fundo do entalhe. Essa TTDF depende da composição química do aço, do tratamento térmico, do processamento e de sua microestrutura: por exemplo, a diminuição do tamanho de grão diminui a TTDF (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008; MEYERS; CHAWLA, 1982). O método de determinação da temperatura de transição deve ser definido de acordo com o tipo de material que está sendo avaliado, e sua aplicação (HERTZBERG, 1996).

Estudos recentes como o de GOUVEIA (2013) compararam diferentes métodos de avaliação da tenacidade de um aço ASTM A36. O estudo foi desenvolvido com a finalidade de determinar a TTDF utilizando mais que as três definições descritas

acima, e realizar um estudo comparativo entre elas. Concluiu-se que o método mais adequado, para determinar a TTDF desse tipo de material, é o obtido pelo critério de absorção média dos patamares de energia da curva após ajuste da tangente hiperbólica.

3.4.2.1 *Informações que podem ser obtidas através do ensaio de Impacto*

- **ENERGIA ABSORVIDA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

O valor da energia absorvida é lido diretamente na escala da máquina durante o ensaio de impacto. Com esses valores é possível plotá-los formulando um gráfico de energia absorvida em função da temperatura, e analisar a região de transição do material e seu comportamento de acordo com a mudança na temperatura de ensaio. Como já mencionado, no presente trabalho, esse foi um dos métodos utilizados.

- **MEDIÇÃO DA EXPANSÃO LATERAL DO CORPO DE PROVA APÓS ENSAIO DE IMPACTO**

A medição da expansão lateral é mais uma informação que pode ser obtida após o ensaio de impacto. A Figura 3.21 ilustra um corpo de prova rompido após o ensaio, onde W corresponde a região do entalhe, em que não ocorreu deformação representativa do material durante o impacto. Já a expansão lateral é representada pelas cotas A1, A2, A3 e A4 e o valor de expansão lateral do corpo de prova é o resultado da soma entre as maiores cotas dos pares A1, A2 e A3, A4 (ASTM E23, 2012). Por exemplo, se A1 for maior que A2 e A3 é menor que A4, a expansão lateral é a soma de A1 com A4.

Essa mesma forma de análise é adotada por alguns autores como Hetzberg (1996) e Garcia; Spim e Santos (2008). Após levantamento dos valores das cotas, estes são plotados em um gráfico em função da temperatura de ensaio. Esse método também foi utilizado no presente trabalho.

Figura 3.21 - Representação de um corpo de prova após fratura com suas cotas para análise da expansão lateral. Fonte: ASTM E23 (2012).

- **COMPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA COM REFERÊNCIA A NORMA ASTM E23**

Esse método consiste em uma comparação da fratura dos corpos de prova após o ensaio de Charpy, com as representações fornecidas pela norma, que no caso são duas. A Figura 3.22 apresenta imagens de referência para avaliação das faces de fratura de corpos de prova ensaiados por impacto e a Figura 3.23 apresenta desenhos esquemáticos de referência para avaliação das faces de fratura do ensaio de impacto Charpy. Ambas encontradas na norma ASTM E23 (2012).

Figura 3.22 - Imagens das faces dos corpos de prova após fratura para comparação. Cada imagem representa a porcentagem de fratura dúctil. Fonte: ASTM E23 (2012). Modificado.

Figura 3.23 - Esquemas das faces dos corpos de prova após fratura para comparação. Cada imagem representa a porcentagem de fratura dúctil. Fonte: ASTM E23 (2012).

Esse método não é muito preciso, pois primeiramente devido a qualidade das fotos, principalmente da Figura 3.22 que não é boa, e em segundo lugar por se tratar de um método visual o resultado irá depender do analisador responsável, podendo variar de pessoa a pessoa. Mesmo com toda essa imprecisão, pode-se levantar um gráfico, após comparação, da porcentagem de fratura dúctil ou frágil em função da temperatura do ensaio.

• AVALIAÇÃO DA ÁREA DE FRATURA POR CLIVAGEM

A avaliação da área de fratura por clivagem pode ser realizada através da medição da área considerada como fratura plana, com o auxílio de uma lupa estereoscópica. A Figura 3.24 demonstra as áreas do corpo de prova fraturado e os locais onde se devem medir as cotas A e B. Na norma ASTM E23 há uma tabela (Tabela 3.9) onde após medições os dados são verificados e é encontrada a porcentagem de fratura dúctil da amostra. Para esse caso os dados também podem ser transferidos para um gráfico de porcentagem de fratura dúctil em função da temperatura.

Figura 3.24 - Esquema baseado na norma ASTM E23 (2012) da face do corpo de prova após fratura para comparação.

Tabela 3.9 - Parâmetros A e B, identificados na Figura 3.24, e respectiva contabilização da porcentagem de fratura dúctil.

Dimension B, mm	Dimension A, mm																
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
1.0	99	98	98	97	96	96	95	94	94	93	92	92	91	91	90	89	88
1.5	98	97	96	95	94	93	92	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83
2.0	98	96	95	94	92	91	90	89	88	86	85	84	82	81	80	79	77
2.5	97	95	94	92	91	89	88	86	84	83	81	80	78	77	75	73	72
3.0	96	94	92	91	89	87	85	83	81	79	77	76	74	72	70	68	66
3.5	96	93	91	89	87	85	82	80	78	76	74	72	69	67	65	63	61
4.0	95	92	90	88	85	82	80	77	75	72	70	67	65	62	60	57	55
4.5	94	92	89	86	83	80	77	75	72	69	66	63	61	58	55	52	49
5.0	94	91	88	85	81	78	75	72	69	66	62	59	56	53	50	47	44
5.5	93	90	86	83	79	76	72	69	66	62	59	55	52	48	45	42	38
6.0	92	89	85	81	77	74	70	66	62	59	55	51	47	44	40	36	33
6.5	92	88	84	80	76	72	67	63	59	55	51	47	43	39	35	31	27
7.0	91	87	82	78	74	69	65	61	56	52	47	43	39	34	30	26	21
7.5	91	86	81	77	72	67	62	58	53	48	44	39	34	30	25	20	16
8.0	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10

Nota: 100% de fratura dúctil ocorrem quando A e B são zero.

3.4.2.2 *Fatores que Influenciam a Temperatura de Transição de Metais e Ligas*

Dimensões do Corpo de Prova

Não é possível comparar resultados de ensaios obtidos com corpos de prova de tamanhos diferentes, a Tabela 3.10 apresenta resultados de energia absorvida em ensaio Charpy, para dois aços, ensaiados com corpos de prova de diferentes dimensões. Nota-se a variação dos resultados: é evidente que o corpo de prova menor absorve menos energia que o maior.

Tabela 3.10 - Comparativo entre resultados de energia absorvida para três corpos de prova com dimensões diferentes.

Dimensões do corpo de prova (mm)	Aço A (J)	Aço B (J)
10 x 10 x 53,3	47,7	12,8
30 x 30 x 160	600	363
63 x 63 x 336	2960	1970

Fonte: SOUZA (1985). Modificado.

A Figura 3.25 mostra o comportamento da TTDF, obtida por ensaio Charpy, de três aços distintos quando a sua espessura é aumentada. A cada aumento da espessura houve um aumento na TTDF (HERTZBERG, 1996).

Figura 3.25 - Diagrama comparativo do comportamento da TTDF, de três aços distintos quando a sua espessura do corpo de prova é aumentada. Fonte: HERTZBERG (1996). Modificado.

O mesmo autor (HERTZBERG, 1996) também comparou os resultados de energia absorvida e de porcentagem de fratura dúctil em função da temperatura de ensaio para um aço A283, C-Mn laminado a quente, porém com corpos de prova com espessuras diferentes, Figura 3.26. Observa-se que para o mesmo material, conforme ocorre a mudança na espessura do corpo de prova, há uma modificação em seu comportamento, tanto considerando a energia absorvida quanto a porcentagem de fratura dúctil em função da temperatura.

Figura 3.26 - Comparação entre a energia absorvida e a percentagem de fratura dúctil em função da temperatura para um aço A283, porém com corpos de prova com espessuras diferentes. Linha tracejada representa a energia absorvida de 5,2J/2.5mm de espessura. Fonte: HERTZBERG (1996). Modificado.

Características do Entalhe e Orientação do corpo de prova

Algumas variáveis como o tamanho, forma e orientação do corpo de prova, profundidade e configuração do entalhe têm grandes influências nos resultados dos testes, como por exemplo, na Figura 3.27 que ilustra o efeito da orientação dos corpos de prova na TTDF. O entalhe tipo B origina geralmente uma queda mais brusca do que o tipo A para metais de baixa resistência, portanto, a determinação da curva de energia absorvida com a temperatura deve ser feita sempre com corpos de prova idênticos (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008).

Figura 3.27 - Efeito da orientação dos entalhes na TTDF. Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008). Modificado.

A deformação que ocorre na ponta de um entalhe informa a diferença de comportamento de um material dúctil para um material frágil. Quando a zona plástica é pequena, a tenacidade do material é baixa, e o material é classificado como frágil. Por outro lado, quando a plasticidade ocorre, numa extensão grande, longe da ponta da trinca, a energia necessária para o início da ocorrência da fratura é alta, e o material é classificado como dúctil (HERTZBERG, 1996).

Ju; Lee; Jang, (2007) analisaram a influência da orientação de retirada do corpo de prova de um tubo API 5L X65, nas seções longitudinal e circunferencial ao tubo. A sua microestrutura para ambas consistem de ferrita perlita com um tamanho de grão médio de 10 μ m. Na Figura 3.28 mostra as curvas de energia absorvida pela temperatura e sua respectiva microestrutura das amostras para (a) e (b) circunferencial e (c) e (d) longitudinal.

Figura 3.28 - Curva de energia absorvida pela temperatura e microestrutura, respectivamente, de um aço API 5L X65 para (a) e (b) circunferencial; (c) e (d) longitudinal. Fonte: JU; LEE ; JANG (2007). Modificado.

Neste estudo verificou-se que a energia absorvida à temperatura ambiente da amostra longitudinal é muito menor do que a circunferencial (cerca de 220 J). Isto é interessante uma vez que as microestruturas observadas por microscopia óptica não apresentam qualquer anisotropia significativa, como grãos alongados ao longo da direção circunferencial, que pudesse explicar tal comportamento. Também observou-se que a -120 ° C, os valores de resistência de impacto não apresentaram qualquer dependência da direção dos corpos de prova, foram quase idênticas nas duas direções (perto de 0 J). Foi realizada uma análise da textura e verificou-se que a densidade dos planos {110} muda significativamente com o ângulo em relação a direção circunferencial, que pode ser um resultado do processo de conformação dos tubos. Isto implica que o aumento da densidade do plano {110} pode levar ao aumento na quantidade de deformação plástica e resistência à fratura, devido a isso

as amostras de direção circunferencial obtiveram maior energia absorvida se comparadas com as longitudinais.

Composição Química

O comportamento dúctil-frágil, de um material está diretamente ligado a sua composição química e microestrutura. A maioria das mudanças na TTDF é ocasionada por modificações no teor de carbono (C) e manganês (Mn). Com o aumento do carbono há um aumento na TTDF e uma redução na máxima energia absorvida. (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008) O limite de escoamento e as propriedades ao impacto de um material fabricado com aço de alta resistência e baixa liga com uma estrutura acicular, e teores de carbono acima de 0,10%, diminuem sensivelmente (HEISTERKAMP; HULKA; GRAY, 1993).

A Figura 3.29 mostra a influência da adição de carbono no aço em relação a sua energia absorvida. A uma mesma temperatura, quanto maior a porcentagem de carbono, menor é a energia absorvida do aço e maior é a sua TTDF.

Figura 3.29 - Influência da porcentagem de carbono na energia absorvida de um aço.
Fonte: GARCIA; SPIM; SANTOS (2008).

Para evitar esse tipo de problema, o manganês é utilizado em substituição ao carbono para aumentar a tenacidade de um material sem prejudicar as sua propriedade mecânica, pois o manganês atua como refinador de grão. Porém

concentrações de manganês próximas a 2% podem acarretar a formação de ilhas de martensita que prejudicam a tenacidade (HEISTERKAMP; HULKA; GRAY, 1993).

3.4.3 Comportamento dos aços API quanto à tenacidade

Shin et al., (2007) avaliaram o comportamento de três tipos de aço ARBL quanto à tenacidade através de ensaio Charpy e a influência de sua microestrutura. Observou-se que a temperatura de transição de aços é afetada pelo grau de pureza do aço e seu tamanho de grão que varia conforme o tipo, tamanho e fração volumétrica das fases presentes. Neste estudo, a temperatura de transição foi interpretada a partir das características e orientação dos contornos de grãos e do tamanho de grão, com base nos dados de análise por EDS. Os três aços (Tabela 3.11) analisados têm grãos relativamente finos (cerca de 10 μ m), e apresentam baixas temperaturas de transição, que para o aço A (X70, laminado na temperatura acima Ar3) é abaixo de -70°C, e as dos aços B (X70, laminado na temperatura abaixo Ar3) e C (X80, laminado na temperatura acima Ar3) são abaixo de -90 °C. A Tabela 3.11 apresenta um resumo dos dados obtidos por Shin et al., (2007).

Tabela 3.11 - Dados obtidos por Shin et al., (2007) em seu estudo.

Aço	Microestrutura	Tamanho de grão (μ m)	Patamar superior (J)	Fração volumétrica de (M/A, cementita) (%)	TTDF (°C)
A	FA, BG (M/A)	9	244	3	-79
B	FP-FA, BF (M/A, cementita)	8	194	2	-99
C	FA, BF (M/A)	6	200	5	-97

FA: ferrita acicular ; BG: bainita globular; FP: ferrita poligonal ; BF: bainita fina;
M/A: martensita/austenita.

A diferença de temperatura de transição entre o aço A e o C depende do tamanho de grão e orientação dos contornos de grão. A temperatura de transição diminuiu com a diminuição do tamanho de grão e com o aumento da fração volumétrica de M/A e cementita. Com o aumento do tamanho de grão, a resistência à fratura frágil do aço diminui, pois a granulação fina, proporciona uma rede de contornos de grão

muito mais intensa do que com granulação grossa. Os contornos de grão funcionaram como barreiras para o crescimento e propagação das trincas por clivagem, levando o aço C a apresentar menor TTDF em relação ao aço A (SHIN et al., 2007).

Pode-se observar também a influência que a microestrutura teve no resultado deste estudo. O aço A tem maior energia de patamar superior (EPS) do que os aços B e C, pois apresenta uma maior quantidade de ferrita acicular (FA) e bainita globular (BG), que são mais resistentes, do que a ferrita poligonal (FP) presente no aço B e da bainita fina (BF) presente no aço C. Além disso, o aço A mostra maior EPS do que o aço C devido a menor fração volumétrica de M/A e cementita (SHIN et al., 2007).

Sant'ana, Gomes e Ferreira (2003) avaliaram o efeito da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e propriedades mecânicas do aço API 5L X65. O aço possuía microestrutura de ferrita perlita e foram realizados ensaios Charpy em amostra na condição conforme fornecida (CF) e amostras na condição homogeneizada e normalizada (HN). Na Figura 3.30 observa-se a que a condição HN possui maior tenacidade que a CF. Como ambas possuem microestrutura formada por ferrita perlita, concluiu-se que a menor tenacidade da condição CF é devida ao bandejamento da microestrutura (Figura 3.31).

Figura 3.30 - Gráfico de energia absorvida em função da temperatura para as duas condições CR e HN. Fonte: SANT'ANA, GOMES; FERREIRA (2003). Modificado.

Figura 3.31 - Microestrutura do aço API 5L X65. Onde CF: condição como fornecida; HN: condição homogeneizada e normalizada. Fonte: SANT'ANA, GOMES; FERREIRA (2003). Modificado.

Hashemi; Mohammadyani (2012) estudaram um aço API 5L X65 que possuía microestrutura de ferrita acicular e bainita, conforme Figura 3.32 e após ensaio Charpy, concluíram que todos os resultados encontrados atenderam aos requisitos da norma API 5L.

Figura 3.32 - Curva de energia absorvida em função da temperatura de um aço API 5L X65. Fonte: HASHEMI; MOHAMMADYANI (2012). Modificado.

Fassina et al. (2012) analisaram a influência do hidrogênio de um aço X65 *sour*, por meio de ensaio Charpy utilizando um carregamento de hidrogênio por uma solução composta por $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COOH (ácido acético) + $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COONa

(acetato de sódio). Este aço possuía uma microestrutura de ferrita acicular homogênea com carbonetos finamente dispersos.

Após ensaio Charpy a TTDF foi analisada de duas maneiras: temperatura de transição através da aparência da fratura e temperatura correspondente a energia igual a 27 J (Figuras 3.33 e 3.34). A temperatura de transição através da aparência da fratura é tipicamente definida como a temperatura à qual a superfície de fratura mostra 50% de área frágil.

Figura 3.33 - Porcentagem de área de fratura frágil de corpos de provas em duas condições: com e sem carga de hidrogênio. Fonte: FASSINA et al. (2012).

Figura 3.34 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura de corpos de provas em duas condições: com e sem carga de hidrogênio. Fonte: FASSINA et al. (2012).

Após comparar os resultados para as duas condições, sem e com carregamento de hidrogênio, os autores puderam concluir que para o material carregado com hidrogênio, o aumento da TTDF é muito limitado, ocorrendo um deslocamento de cerca de 10 °C, usando tanto o critério pela análise da fratura quanto o dos 27J. Outra constatação foi que a energia de patamar superior é ligeiramente diminuída de 240 para 220 J. Um aspecto importante é o resultado mais disperso, tanto para os valores de energia quanto para a porcentagem de área frágil das amostras carregadas de hidrogênio em comparação com aqueles de material sem carga. Verificou-se também que houve um ligeiro aumento da TTDF do material. (FASSINA et al., 2012).

Fassina et al. (2012) também realizaram análises fractográficas e concluíram que as amostras após ensaio Charpy não apresentaram características marcantes, o comportamento dos materiais sem e com carregamento de hidrogênio é semelhante.

O estudo de Haskell et al. (2013) analisou a tenacidade em aços X70 durante o processo de fratura do ensaio de impacto Charpy.

A Figura 3.35 apresenta a curva de energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova confeccionados em duas direções, longitudinal e transversal.

Figura 3.35 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura de corpos de prova confeccionados nas seções longitudinal (L) e transversal (T). Fonte: HASKELE et al. (2013).

Observa-se que houve uma maior dispersão dos valores de energia para as amostras longitudinais se comparado com as transversais. No patamar inferior, onde ocorre fratura por clivagem, ambas as direções obtiveram a mesma quantidade de energia, 5J. A direção longitudinal possui uma maior energia de patamar superior em relação à transversal. No que se refere à energia absorvida na TTDF, os resultados para a seção longitudinal também apresentaram os maiores valores como observado da Figura 3.36. Os autores concluem que tais resultados são devidos a maior presença de delaminação nos corpos de prova longitudinais e estes possuem um efeito benéfico de aumentar a energia absorvida no patamar superior.

A TTDF no trabalho de Haskel et al. (2013) foi estimada por comparação da percentagem de área de fratura dúctil de acordo com as especificações da norma ASTM E23.

Figura 3.36 - Curva de energia absorvida em função da temperatura de corpo de prova confeccionados nas seções longitudinal e transversal. Fonte: HASKEL et al. (2013). Modificado.

3.4.4 Definições da TTDF

Com as informações encontradas na literatura descritas até o momento e com os dados que podem ser obtidos no ensaio de impacto e tratados pelo método da tangente hiperbólica, cabe definir as abordagens que serão utilizadas para determinar a TTDF do aço API X65 *sour* do presente trabalho. Tem-se, portanto, os seguintes parâmetros:

- $TTDF_{EA}$: Temperatura de Transição Dúctil Frágil como sendo a temperatura onde ocorre a média aritmética das energias absorvidas nos patamares superior e inferior.
- $TTDF_{EL}$: Temperatura de Transição Dúctil Frágil como sendo a temperatura onde ocorre a média das expansões laterais dos corpos de prova ensaiados ao impacto.
- $TTDF-DN$: Temperatura de Transição Dúctil Frágil como sendo a temperatura onde ocorre transição de ductilidade nula, ou seja, fratura 100% frágil.
- $TTDF-FN$: Temperatura de Transição Dúctil Frágil como sendo a temperatura onde ocorre transição de fragilidade nula, ou seja, fratura 100% dúctil.

Nas Figuras 3.37 e 3.38 são apresentados os gráficos das diferentes informações obtidas a partir do ensaio de impacto Charpy em função da temperatura, e como a $TTDF$ poderá ser determinada em cada situação, de acordo com os parâmetros.

Figura 3.37 - Energia absorvida em função da temperatura e a obtenção da $TTDF_{EA}$. Fonte: Autora.

Figura 3.38 - Expansão lateral em função da temperatura e a obtenção da TTDF_{EL}. Fonte: Autora.

Os valores de TTDF_{EA} e da TTDF_{EL} podem ser comparados, pois foram obtidos levando em consideração os mesmos preceitos, ou seja, a média aritmética do comportamento dúctil e frágil. Os valores de TTDF-DN e TTDF-FN também podem ser obtidos por meio dos gráficos de energia absorvida pela temperatura e pelo gráfico da expansão lateral pela temperatura, conforme Figuras 3.39 e 3.40.

Figura 3.39 - Energia absorvida em função da temperatura e a determinação das TTDF_{EA-DN} e TTDF_{EA-FN}. Fonte: Autora.

Figura 3.40 - Expansão lateral em função da temperatura e a determinação das $TTDf_{EL-DN}$ e $TTDf_{EL-FN}$. Fonte: Autora.

4 OBJETIVO

Estudar a tenacidade de um tubo API 5L X65 *sour*, após ser submetido a meio aquoso contendo sulfeto, na forma de H_2S , por diferentes tempos de imersão.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e procedimentos experimentais necessários para o estudo da tenacidade de um tubo API 5L X65 *sour* após submissão a um meio saturado por H₂S em função do tempo de imersão. Para tais fins os corpos de prova foram imersos em solução A, tomando-se por base as recomendações da norma NACE TM0284 (2011), em diferentes tempos e em seguida foram submetidos a ensaios de impacto Charpy.

5.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizada amostra de um tubo API 5L X65 *sour* confeccionado conforme norma API 5L (2012) destinado a gasodutos e/ou oleodutos. As principais características (forma e dimensões) da amostra disponível para esta pesquisa estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Características da amostra disponível para esta pesquisa.

Identificação	Forma	Dimensões (mm)	
		Diâmetro	Espessura
X65	Tubo	813	20,6

A composição química da amostra foi informada pela empresa doadora e está listada na Tabela 5.2 e o carbono equivalente calculado pelo índice P_{cm} (equação 3.1). A amostra tem composição química de acordo com a norma API 5L (2012).

Tabela 5.2 - Composição química do metal base do tubo X65, em porcentagem em massa.

C	S	P	Al	Si	Cu	Cr	Mn	Ni	Mo	N	V+Ti+Nb	P _{cm}
0,040	0,001	0,010	0,040	0,350	0,050	0,030	1,370	0,060	0,020	0,004	0,070	0,13

Para a realização dos ensaios de trincamento induzido por hidrogênio foi utilizada a solução A, especificada na norma NACE TM0284 (2011), que consiste em um

eletrólito composto de 5% NaCl (cloreto de sódio) e 0,5% CH₃COOH (ácido acético) em água destilada e deionizada, desaerada com nitrogênio com alta pureza e saturada de H₂S, o pH da solução deve ser controlado em $2,7 \pm 1$ e a temperatura da solução deve ser mantida a $(25 \pm 3)^{\circ}\text{C}$.

5.2 MÉTODOS

Para início deste projeto foram selecionados e preparados os corpos de prova para cada um dos ensaios. Os corpos de prova foram confeccionados no Centro Universitário da FEI e o Anexo A apresenta o desenho e dimensões.

No Laboratório de H₂S – Ensaios com Gases Especiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LabH₂S/PMT) foram realizados os ensaios de fratura induzida por hidrogênio e imersão dos corpos de prova antes dos ensaios Charpy, para ambos foi utilizado um eletrólito composto de 5% NaCl (cloreto de sódio) e 0,5% CH₃COOH (ácido acético) em água destilada e deionizada, o qual corresponde à solução A da norma NACE TM0284 (2011).

Após a imersão em diferentes tempos foram realizados os ensaios de impacto Charpy, no Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI. Conforme já comentado, o presente trabalho utiliza o método da construção da curva na energia absorvida em função da temperatura e da expansão lateral também em função da temperatura, seguida do ajuste da tangente hiperbólica para avaliação do efeito do tempo de imersão em solução A sobre a resistência à fragilização de um tubo API 5L X65 *sour*.

Também foram realizadas as caracterizações microestruturais dos aços utilizando-se microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) pertencentes ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do PMT da marca Philips XL-30 PMT; além disso, também foi utilizado o MEV pertencente ao Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI, da marca Obducat CamScan modelo CS3200LV.

5.2.1 Ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio

O ensaio de Trincamento Induzido por Hidrogênio (HIC) foi realizado segundo recomendações da norma NACE TM0284 (2011). Esta descreve os procedimentos para avaliar a resistência de tubulações e vasos de pressão, fabricados de aço, os quais são susceptíveis ao HIC. Esta norma informa as condições para avaliação da resistência ao HIC e não outros tipos de danos causados pelos ambientes ácidos (NACE TM0284, 2011).

Os corpos de prova foram usinados para obter superfícies completamente planas com dimensões de 100 mm de comprimento por 20 mm de largura, com tolerância de ± 1 mm na direção de laminação da placa, ou seja, eixo longitudinal do tubo, conforme mostrado na Figura 5.1. A espessura dos corpos de prova utilizada é a própria espessura dos tubos.

Figura 5.1 - Posicionamento dos corpos de prova retirados para ensaio.
Fonte: NACE TM0284 (2011).

Todas as superfícies dos corpos de prova foram lixadas até lixa com granulometria #320; em seguida, foram limpos com álcool. Foi utilizada a solução A, conforme norma NACE TM0284 (2011). Esta solução foi preparada num recipiente separado, transferida para outro recipiente onde ocorreu a desaeração da solução com a injeção de nitrogênio de alta pureza por uma hora, a uma taxa superior à 100mL por minuto por litro de solução. O nitrogênio foi introduzido perto do fundo do recipiente (Figura 5.2).

Figura 5.2 - Desaeração da solução A, com injeção de nitrogênio. Fonte: Autora.

Os corpos de prova foram posicionados na célula de ensaio de HIC, sem que tivessem contato entre si, conforme Figura 5.3.

Figura 5.3 - Disposição dos copos de prova dentro da célula de ensaio.
Fonte: NACE TM0284 (2011).

A célula de ensaio foi selada e preenchida com 6 litros de solução desaerada. Nesse momento, foi feita uma nova desaeração da célula com nitrogênio durante 1 hora com uma vazão superior a 100mL/min por litro de solução; após, foi borbulhado H_2S na solução com uma vazão de no mínimo 200 mL/min por litro de solução durante 1 hora.

O teste teve duração de 96 horas (conforme recomendação da NACE TM0284 (2011)), contados a partir do final da injeção de H_2S . A temperatura da solução foi mantida a $(25\pm 3)^\circ C$. Após a finalização do ensaio de HIC, as amostras foram extraídas da célula de ensaio, lavadas com detergente e álcool, após o que foram secas com papel toalha e acondicionadas inicialmente em vácuo. Na Figura 5.4 tem-se um esquema do arranjo experimental sugerido na NACE TM0284 (2011) o qual foi seguido nestes experimentos. A célula de ensaio, bem como outros itens, foram acondicionados no interior de uma capela para gases especiais.

Figura 5.4 - Esquema do arranjo experimental sugerido na NACE TM0284 (2011). Fonte: NACE TM0284 (2011). Modificado.

Os corpos de prova foram cortados com disco de diamante, em amostras de 25 mm de comprimento, embutidas, polidas até $1\ \mu m$, e examinadas em microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a determinação das possíveis falhas.

5.2.2 Imersão em meio contendo H_2S para Ensaio Charpy

A imersão na solução A foi realizada antes do ensaio de impacto Charpy em diferentes tempos, a fim de se verificar a perda de tenacidade que o tubo pode vir a sofrer. Os corpos de prova foram confeccionados no Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI (Figura 5.5 e 5.6) conforme norma ASTM E23 (2012), sem o entalhe. Os corpos de prova foram transferidos para o Lab H_2S /PMT, a imersão foi realizada da mesma forma que o ensaio de HIC.

Figura 5.5 - Dimensões dos corpos de prova sem entalhe. Fonte: ASTM E23 (2012)

Figura 5.6 - Corpo de prova sem entalhe. Fonte: Autora

Os corpos de prova foram confeccionados em duas direções, longitudinal e transversal à direção de laminação, e foram separados em três grupos para realização das imersões em diferentes tempos. Para a realização da imersão foi utilizada a solução A descrita na norma NACE TM0284 (2011). A primeira imersão teve duração de 96 horas, a segunda 360 horas, e o terceiro grupo não sofreu imersão, ou seja, foi realizado o ensaio de impacto Charpy na condição tal como recebida (TCR).

Os corpos de prova foram introduzidos na célula e para que os mesmos não se tocassem durante o ensaio, foi elaborado um esquema de arranjo, conforme Figuras 5.7 e 5.8. Esse arranjo consiste de tubo de PVC que foi conformado na forma de uma argola e uma tela de poliuretano que foi amarrada à argola com fio de nylon, esses materiais não tiveram interação com a solução, pois são inertes.

Figura 5.7 - Arranjo confeccionado para disposição dos corpos de prova na célula.
Fonte: Autora

Figura 5.8 - Disposição dos corpos de prova no interior da célula. Fonte: Autora

A seguir os corpos de prova foram colocados na célula de ensaio, esta foi preenchida com o eletrólito já desaerado. O volume de eletrólito de ensaio foi de 6L (foram acondicionados 36 corpos de prova que corresponderam a uma área de 864 cm²) o que garantiu um volume muito maior do que o exigido pela norma NACE TM0284 (2011), que é de 3 mL por cm², Figuras 5.9 e 5.10.

Figura 5.9 - Disposição dos corpos de prova dentro da célula antes da injeção da solução.
Fonte: Autora

Figura 5.10 - Detalhe da célula durante o período de imersão dos corpos de prova no eletrólito contendo H_2S . Fonte: Autora

Igualmente ao realizado no ensaio de HIC, efetuou-se, nova desaeração, através da passagem de gás nitrogênio, introduzido perto do fundo da célula de ensaio, durante uma hora, a uma taxa maior que 100 mL por minuto por litro de solução. Depois da completa desaeração, prosseguiu-se com a injeção de gás H_2S no eletrólito.

A taxa de injeção de gás H_2S no eletrólito foi superior a 200 mL por minuto por litro de solução para os primeiros 60 minutos. O excesso de gás injetado na célula era transferido para recipientes contendo 10% NaOH, a fim de promover a neutralização do H_2S residual, o gás, já neutralizado, era retirado por sucção até o lavador de gases localizado na área externa do PMT.

O primeiro ensaio teve seu término após 96 horas de imersão, o segundo após 360 horas, e os tempos dos ensaios foram contabilizados imediatamente após o período de 60 minutos de injeção de H_2S . A temperatura da solução foi monitorada, mantendo-se na faixa de $(25 \pm 3)^\circ C$. Para os testes de 360 horas de imersão, a cada 96h era injetado H_2S na célula durante uma hora, a fim de manter a concentração de H_2S solicitada pela norma.

Antes de retirar os corpos de prova da célula, fez-se a injeção de nitrogênio por aproximadamente 30 minutos, a fim de se remover parte do H_2S presente, assim haveria uma menor contaminação da capela com este gás, facilitando a remoção dos corpos de prova do interior da célula. Ao término da injeção de nitrogênio a

célula foi aberta e os corpos de prova retirados e lavados com água corrente, sabão e secos com álcool e papel toalha. Após esta limpeza os mesmos foram armazenados (por 12 dias) em recipientes com sílica e inicialmente em vácuo para evitar umidade. Em seguida, foram encaminhados para a realização de ensaio de impacto Charpy, os quais foram realizados no Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

5.2.3 Ensaio de Impacto Charpy

Conforme já mencionado, após a imersão dos corpos de prova na solução A por diferentes tempos (96, 360 horas), foi padronizado um intervalo de 12 dias ao término de cada imersão, para início do ensaio Charpy. Esse tempo foi necessário para que todo hidrogênio reversível saísse da amostra e só permanecessem os hidrogênios irreversíveis. Ensaio exploratórios, anteriores, realizados no LabH₂S/PMT, mostraram que a hidrogenação seguida de ensaio de tração no mesmo dia – após 1h – ocasiona elevada dispersão dos resultados (FIORI, 2012).

Também foi realizado ensaio Charpy em corpos de prova que não passaram pelo processo de imersão, para comparação dos resultados.

O ensaio Charpy foi realizado em cinco temperaturas distintas, sendo elas: -50°, -70°, -91°, -105° e -196°C e os corpos de prova foram confeccionados em duas direções, longitudinal e transversal. Segue Tabela 5.3 com a quantidade de corpos de prova e disposição para cada temperatura.

Tabela 5.3 - Quantidade de corpos de prova e disposição para cada temperatura.

Tal como Recebido (TCR)			Imersão após 96 horas			Imersão após 360 horas		
Temperatura (°C)	Posição		Temperatura (°C)	Posição		Temperatura (°C)	Posição	
	L	T		L	T		L	T
-50	3	3	-50	3	3	-50	3	3
-71	3	3	-71	3	3	-71	3	3
-91	3	3	-91	3	3	-91	3	3
-105	3	3	-105	3	3	-105	3	3
-196	3	3	-196	3	3	-196	3	3
Total	15	15	Total	15	15	Total	15	15
Total geral: 90 corpos de prova						L: longitudinal; T: transversal.		

O entalhe só foi confeccionado imediatamente antes do ensaio Charpy com 2,034 mm de profundidade, estando assim de acordo com a norma ASTM A370 (2012) que especifica 2,0 mm. O entalhe foi confeccionado em brochadeira manual e para medir a profundidade foi utilizado projetor de perfil, ambos pertencentes ao Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI, conforme Figuras 5.11 a 5.14.

Figura 5.11 - Medidas do entalhe do corpo de prova para ensaio Charpy. Fonte: ASTM E23 (2012). Modificado.

Figura 5.12 - Corpo de prova Charpy, após a confecção do entalhe. Fonte: Autora.

Figura 5.13 - Brochadeira manual.
Fonte: Autora.

Figura 5.14 - Projetor de perfil.
Fonte: Autora.

Os corpos de prova foram resfriados e mantidos na temperatura de ensaio imersos em solução de nitrogênio líquido mais álcool, por cinco minutos. O controle da temperatura foi realizado por um termopar com sensor de imersão. Imediatamente após os ensaios os corpos de prova foram colocados em uma estufa a 100°C para retirar toda umidade e após foram armazenados em dessecadores com sílica para garantir a integridade da fratura. As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostram o equipamento de ensaio Charpy (com pêndulo de capacidade de 300J), a cuba e termopar, utilizado nos resfriamentos dos corpos de prova, e a estufa utilizada após os ensaios, todos pertencentes Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI. O valor da energia é lido diretamente na máquina de ensaio, porém o valor é fornecido em kgf.m, para realizar a conversão para joules foi necessário multiplicar o valor lido na máquina por 9,81 m/s².

Figura 5.15 - Máquina de ensaio Charpy. Fonte: Autora.

Figura 5.16 - Cuba e termopar utilizados para resfriamento dos corpos de prova. Fonte: Autora.

Figura 5.17 - Estufa a 100°C. Fonte: Autora.

5.2.4 Análise da Expansão Lateral

Após o ensaio Charpy, a expansão lateral dos corpos de prova foi avaliada e medida conforme Figura 5.18, seguindo recomendações da norma ASTM E23 (2012) já descritas no item 3.4.2.1 no capítulo de **Revisão Bibliográfica**. As dimensões foram medidas com a utilização de um paquímetro digital da marca Digimess com resolução de 0,01mm.

Figura 5.18 - Medição da expansão lateral nos corpos de prova. Fonte: GOUVEIA (2013).

5.2.5 Tratamento dos dados pelo Método da Tangente Hiperbólica

Para a avaliação dos dados obtidos, através do ensaio Charpy, é elaborada uma curva de energia absorvida e uma de expansão lateral, ambas em função da temperatura, porém para uma melhor clareza nas análises, essas curvas obtidas devem ser ajustadas, e o método utilizado foi baseado no proposto por Ericksonkink e Shaikh (2008). O método - tangente hiperbólica - foi programado em planilha Excel pelo Prof. Dr. Gustavo Henrique Bolognesi Donato, do Centro Universitário da FEI, sendo este utilizado para a análise dos dados do presente trabalho.

Por este método, os dados de energia absorvida e da expansão lateral em função das temperaturas utilizadas no ensaio foram ajustados pela formulação baseada em tangente hiperbólica, e que segue a seguinte equação:

$$Y = A + B * \tanh\left\{\frac{T - D}{C}\right\} \quad (5.1)$$

Onde:

A: média aritmética das energias entre patamares superior e inferior;

2B: amplitude entre energias dos patamares superior e inferior;

2C: faixa da temperatura de transição e

D: temperatura correspondente da energia A.

Ainda na equação (5.1), Y é a energia absorvida ou a expansão lateral e T é a temperatura de ensaio. Os parâmetros de ajuste A, B, C, e D estão ilustrados e definidos na Figura 5.19.

Figura 5.19 - Exemplo de curva Charpy para energia absorvida, com indicação dos parâmetros. (No caso de expansão lateral a curva é análoga). Fonte: ERICKSONKINK, SHAIKH (2008). Modificado.

A seguir são apresentadas, de forma detalhada, as etapas do método utilizado considerando-se que se trata de energia absorvida, mas lembra-se que os procedimentos são os mesmos para a expansão lateral.

1. Executa-se o ensaio Charpy no material e obtêm-se os dados desejados, construindo-se um gráfico simples da energia absorvida em função da temperatura, conforme Figura 5.20.

Figura 5.20 - Determinação dos patamares a partir dos dados experimentais de energia absorvida em função da temperatura, para ajuste da curva pelo método da tangente hiperbólica. Onde Ps é o patamar superior e Pi o patamar inferior. Fonte: GOUVEIA (2013). Modificado.

Os valores de Ps e Pi foram determinados fazendo-se a média aritmética dos pontos experimentais nas respectivas regiões. As regiões de patamares foram identificadas por leitura visual das curvas originais obtidas bem como as temperaturas de fim do patamar inferior e fim do patamar superior em cada ensaio Charpy.

Os valores de A e B foram obtidos a partir dos dados experimentais e pelas equações 5.2 e 5.3.

$$A = \frac{P_i + P_s}{2} \quad (5.2)$$

$$B = P_s - A \quad (5.3)$$

Convém notar, que numa hipérbole perfeita, onde Pi vale zero, os valores de A e B são iguais. No entanto, como está apresentado no capítulo de **Resultados** mesmo na temperatura mais baixa, -196 °C, não se obtém valor de energia absorvida zero; de fato, para uma fratura de 100% clivagem, estima-se uma energia absorvida de 2 J (EASON; WRIGHT; ODETTE, 1998 apud ERICKSONKINK; SHAIKH, 2008).

2. Em seguida, plotam-se os dados da região de transição, fazendo-se uma análise dos pontos que geram uma regressão linear satisfatória. O critério para encontrar a linearidade satisfatória foi a de obtenção do parâmetro R^2 igual ou superior a 0,70. A rigor, não somente o valor de R^2 foi considerado na escolha dos pontos experimentais, mas também se considerou o aspecto das fraturas obtidas. Diante desses critérios, em alguns casos foram aproveitados todos os pontos experimentais e em outros casos foram desprezados até 2 pontos. O detalhamento está apresentado no capítulo de **Resultados**. Esse procedimento gera uma reta semelhante à Figura 5.21.

Figura 5.21 - Regressão linear da energia absorvida (Y) em função da temperatura (T) da região de transição, para ajuste pelo método da tangente hiperbólica. Fonte: GOUVEIA (2013). Modificado.

3. Com a equação da regressão linear, da energia absorvida em função da temperatura, pode-se definir as temperaturas que representam as intersecções entre a região de transição e os patamares P_s e P_i (sendo que, conforme já mencionado, os patamares foram determinados fazendo-se a média aritmética dos pontos experimentais nas respectivas regiões). Para definição dessas temperaturas, basta igualar a energia absorvida da regressão linear desenvolvida (Y) respectivamente às energias dos patamares P_s e P_i ; esse procedimento fornece as temperaturas dos patamares, identificadas por TP_s e TP_i , respectivamente.

4. A partir dos dados anteriores, é possível determinar os valores de C e D (indicados na Figura 5.19), utilizando-se as fórmulas das equações 5.4 e 5.5:

$$C = \frac{TP_s - TP_i}{2} \quad (5.4)$$

$$D = \frac{TP_s + TP_i}{2} \quad (5.5)$$

5. Agora com todos os valores estabelecidos (A, B, C e D) deve-se, para obter-se a melhor equação da energia absorvida em função da temperatura, escrever a equação 5.1 com os parâmetros A, B, C e D obtidos e aplicar um algoritmo de ajuste. No presente trabalho, optou-se por utilizar-se o algoritmo GRG2 (Gradiente Reduzido Generalizado), o qual realiza uma solução iterativa para a otimização dos parâmetros iniciais A, B, C e D, de maneira a minimizar os erros quadrados, não-linearmente. O algoritmo utilizado pertence ao programa MS – Excel Função ® Solver.

O resultado da aplicação do algoritmo GRG2 é o melhor ajuste aos pontos experimentais do ensaio Charpy. Lembrando que o objetivo é a determinação da temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), obtém-se seu valor, no ponto da energia média (Equação 5.6) entre os patamares superior e inferior ajustados pela nova curva (Figura 5.22), EPS e EPI, respectivamente.

$$\text{Energia de Transição} = \frac{\text{EPS} + \text{EPI}}{2} \quad (5.6)$$

Figura 5.22 - Curva da energia absorvida em função da temperatura ajustada pelo método da tangente hiperbólica. Fonte: GOUVEIA (2013). Modificado.

5.2.6 Caracterização Microestrutural

Para a identificação da microestrutura do aço estudado, foram retiradas amostras, no seu estado conforme recebido, e embutidas em baquelite. As amostras foram lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pasta de diamante 1 μ m. O ataque químico foi feito com os reagentes Nital 2%, sua composição e a finalidade estão descritas abaixo.

Nital 2%: É composto por 2mL de ácido nítrico (HNO_3) e 98 mL de álcool etílico (P.A.). É utilizado para contrastar ferrita e perlita, diferenciar a martensita da ferrita e revelar contorno de grão (VANDER-VOORT, 1984). Não ataca a ferrita nem a cementita, mas delinea os seus contornos; sendo a perlita fina, esta se apresenta escurecida devido à quantidade de contornos (COLPAERT, 2008).

A caracterização da microestrutura foi feita por meio de MO e MEV.

5.2.7 Caracterização das Inclusões

Para a identificação da morfologia das inclusões, foram retiradas amostras do aço, no seu estado tal como recebido, e a seção examinada foi a paralela ao eixo da laminação (longitudinal). Após o corte foram embutidas em baquelite, foram lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pasta de diamante 1 μ m sem ataque

metalográfico. As inclusões foram examinadas em MO, com aumento de 100X, de acordo com recomendações da norma ASTM E45 (2013).

Em microscópio óptico o exame das inclusões é realizado com o auxílio de cartas padrão que, por meio de desenhos representativos, indicam os tipos, formas, tamanhos, quantidades e distribuição das mesmas. Várias são as cartas existentes, porém a mais representativa é a de Jernkontoret que é adotada pela norma ASTM E45 (2013).

Segundo a norma ASTM E45 (2013) as inclusões são caracterizadas em 4 categorias baseadas na morfologia e 2 subcategorias baseadas na largura ou diâmetro das inclusões. As categorias são: A – Inclusões tipo sulfeto; B – inclusões tipo alumina; C – inclusões tipo silicato; D – inclusões tipo óxido globular. E as subcategorias são finas e grossas. Segue Tabela 5.4 e 5.5 com os valores por categoria e subcategoria e o nível de severidade.

Tabela 5.4 - Classificação das inclusões por tipo e categoria, levando em consideração os parâmetros de diâmetro e largura.

Tipo de Inclusão	Série Fina (µm)		Série Grossa (µm)	
	Min	Máx	Min	Máx
A	2	4	>4	12
B	2	9	>9	15
C	2	5	>5	12
D	2	8	>8	13

Fonte: ASTM E45 (2013).

Tabela 5.5 - Classificação das inclusões por nível de severidade, valores mínimos.

Severidade (Nível)	Tipo de Inclusão			
	A (µm)	B (µm)	C (µm)	D (µm)
0,5	37,0	17,2	17,8	1
1,0	127,0	76,8	75,6	4
1,5	261,0	184,2	176,0	9
2,0	436,1	342,7	320,5	16
2,5	649,0	554,7	510,3	25
3,0	898,0	822,2	746,1	36
3,5	1181,0	1147,0	1029,0	49
4,0	1498,0	1530,0	1359,0	64
4,5	1898,0	1973,0	1737,0	81
5,0	2230,0	2476,0	2163,0	100

Fonte: ASTM E45 (2013).

5.2.8 Fractografias

Foram realizados exames fractográficos nos corpos de prova após o ensaio Charpy; para isso foi utilizada uma Lupa Estereográfica pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert (LCMHC/PMT). Os corpos de prova fraturados também foram examinados em MEV do Centro Universitário da FEI.

5.2.9 Análise das trincas

5.2.9.1 Exames para identificação de trincas antes e após Charpy

A fim de se verificar a influência da imersão e do resfriamento no aparecimento de trincas, os corpos de prova nas três condições, TCR, 96 e 360h de imersão, antes e após o Charpy foram examinados por MO e MEV.

Para a análise, foi realizado um corte paralelo ao entalhe nas amostras, conforme apresentado na Figura 5.23, linha vermelha. Após foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pasta de diamante 1µm.

Figura 5.23 - Esquema de corte dos corpos de prova antes e após Charpy, assim como seu embutimento para exame em MO e MEV. Fonte: Autora.

5.2.9.2 Exames para identificação de trincas secundárias próximas à fratura

A região próxima à fratura foi examinada por MO e MEV, para verificar a presença de trincas secundárias. Os corpos de prova nas três condições, TCR, 96 e 360h de imersão selecionados, já fraturados, foram cortados conforme demonstrado na Figura 5.24, linha vermelha pontilhada. Após o corte as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa de granulometria 1200 e polidas até pasta de diamante $1\mu\text{m}$.

Figura 5.24 - Esquema de corte dos corpos de prova antes e após Charpy, assim como seu embutimento para exame em MO e MEV. Fonte: Autora.

5.2.10 Tamanho de Grão

Para a determinação do tamanho de grão foi utilizado o procedimento planimétrico descrito no item 11 da norma ASTM 112 (2010). Porém devido ao refino de grão do material em estudo, foi necessário fazer uma adaptação do método, pois a maior ampliação de referência na norma para essa técnica é de 1000X sendo que com esse aumento não é possível realizar a contagem dos grãos do presente aço. Por isso, foi utilizado um aumento de 2000X.

6 RESULTADOS

6.1 ANÁLISE DAS INCLUSÕES

Na Figura 6.1 é apresentada uma imagem obtida em MO para a seção longitudinal do tubo, após polimento até 1 μm , sem ataque. O nível de inclusões foi determinado com um aumento de 100X, a seção examinada foi a paralela ao eixo da laminação (longitudinal), seguindo recomendações da norma ASTM E45 (2013). Observou-se pequena quantidade de inclusões, distribuídas de forma homogênea na matriz, classificando o aço como tipo de inclusão D, série fina, nível 1 da ASTM E45 (2013). As poucas inclusões encontradas no aço X65 apresentaram formato arredondado.

Figura 6.1 - Distribuição das inclusões do tubo X65: inclusões nível D1. Polimento 1 μm . MO. Sem ataque. Aumento da ocular: 100X. Fonte: Autora.

Realizando exames em MEV (com aumentos muito maiores do que os recomendados pela ASTM E45 (2013)) e EDS foram observada 2 formas de inclusões nesse aço: formato arredondado, conforme Figura 6.2 e formato trapezoidal conforme Figura 6.4.

As inclusões com formato arredondado (Figura 6.2) possuem um tamanho menor que 15 μm . A análise por EDS, Figura 6.3, mostrou a presença de Mn, Mo, Si e Ca.

A presença de Ca deve estar relacionada com um processo de controle de forma de inclusões de sulfeto (MnS). Procedimento largamente utilizado na fabricação de aços *sour service*. Além disso, o espectro obtido sugere que se trata e uma mistura de óxidos desses elementos e carboneto de Mo.

Figura 6.2 - Imagem de elétrons secundários de uma inclusão do tubo API 5L X65, seção longitudinal. Morfologia da inclusão. Aumento 5000X, MEV. Fonte: Autora.

Figura 6.3 - Análise química por EDS da inclusão: Mn, Mo, Si e Ca. Fonte: Autora.

As inclusões com formato trapezoidal (Figura 6.4) possuem um tamanho menor que 5 μm . A análise por EDS mostrou a presença de Ti, Nb, Mg e Cr, conforme Figura 6.5. Como o espectro obtido indica a presença de N e C, provavelmente tais inclusões trapezoidais são compostas por nitretos e carbonetos de Nb e Ti.

Figura 6.4 - Imagem de elétrons secundários da inclusão encontrado no tubo API 5L X65, seção longitudinal. Morfologia da inclusão. Aumento 15000X. Fonte: Autora.

Figura 6.5 - Análise química por EDS da inclusão: Ti e Nb. Fonte: Autora.

6.2 EXAMES MICROESTRUTURAIS

As Figuras 6.6 e 6.7 apresentam a microestrutura do aço X65 em MO onde se pode observar a presença de uma microestrutura homogênea, sem bandas de segregação, composta de ferrita e perlita.

Figura 6.6 - Microestrutura da região central da seção transversal do tubo. Polido até 1 μ m. Aumento: 100x. MO. Ataque nital 2%. Fonte: Autora.

Figura 6.7 - Microestrutura da região central da seção transversal do tubo. Polido até 1 μ m. Aumento: 500x. MO. Ataque nital 2%. Fonte: Autora.

O material também foi examinado em MEV (Figura 6.8 e 6.9) e como já foi mencionada, a microestrutura ao longo da espessura do tubo é homogênea e sem presença de bandas de segregação, porém o aço estudado apresentou uma leve diferença entre a morfologia da região central do tubo em relação a borda.

Nas Figuras 6.8 e 6.9 são apresentadas a microestrutura na região central do tubo, formada por ferrita e perlita, sendo também notada a presença de partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita (cementita intergranular). Verifica-se que há formação de ilhas de perlita orientadas no sentido da laminação, contudo não foi evidenciada a formação de bandeamento no aço.

Figura 6.8 - Imagem de elétrons secundários mostrando a microestrutura. Nota-se a matriz de ferrita e microconstituente perlita. Ataque: nital 2%. Aumento: 2500X. Fonte Autora.

Figura 6.9 - Imagem de elétrons secundários evidenciando a presença de perlita lamelar e partículas de cementita intergranular. Ataque: nital 2%. Aumento: 10000X. Fonte: Autora.

Nas Figuras 6.10 e 6.11 são apresentadas as microestruturas na região da borda do tubo (aproximadamente 1 mm), também formada por ferrita e perlita, porém as lamelas da perlita não estão totalmente definidas (perlita degenerada) se comparadas à região central do tubo. Isso ocorre devido ao resfriamento do material que se inicia na superfície externa e se propaga ao interior do material.

Além dessa diferença na fase perlita, nota-se na Figura 6.11 (que tem maior aumento) a presença de cementita intergranular e a presença de partículas, provavelmente, de microconstituente MA. A ocorrência de microconstituente MA na borda do tubo também se justifica pela velocidade de resfriamento, que é maior do que a do centro.

Figura 6.10 - Imagem de elétrons secundários nas regiões próximas das bordas (aproximadamente 1 mm) externa e interna: evidenciando a presença da microestrutura de ferrita e perlita. Ataque: nital 2%. Aumento: 2500X. Fonte: Autora.

Figura 6.11 - Imagem de elétrons secundários evidenciando a presença de perlita degenerada e partículas de cementita nos contornos de grão de ferrita e microconstituente M/A. Ataque: nital 2%. Aumento: 10000X. Fonte: Autora.

6.3 ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY

O ensaio de Charpy teve como principal objetivo avaliar a tenacidade do aço após a imersão na solução A da NACE TM0284 (2011), saturada com H_2S , após diferentes tempos de imersão. Com os dados obtidos e com os corpos de prova após fratura é possível obter alguns resultados, tais como: as curvas de energia absorvida pela temperatura, as curvas de expansão lateral pela temperatura e suas respectivas TTDF's, conforme estão mostrados nos itens 6.3.1 e 6.3.2.

6.3.1 Curvas de Energia Absorvida pela Temperatura

Os resultados obtidos de energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova nas 3 condições estão registrados nos tópicos 6.3.1.1, 6.3.1.2 e 6.3.1.3. Estes dados foram obtidos pela leitura direta dos valores de energia

indicados na máquina de impacto, no momento da realização do ensaio e convertidos, e estão apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.4 e, também, foram colocados em gráficos de energia absorvida em função da temperatura. Esses dados foram tratados pelo método da tangente hiperbólica, tal como apresentado anteriormente no capítulo de **Materiais e Métodos**, permitindo a obtenção dos parâmetros: temperatura de transição e energia absorvida no patamar superior, em cada caso.

6.3.1.1 Ensaio Charpy para a seção transversal

Na Tabela 6.1 encontram-se os valores experimentais para os corpos de prova transversais nas condições tal como recebido, 96h e 360h de imersão. Como já mencionado no capítulo de **Materiais e Métodos**, as regiões de patamares foram identificadas por exame visual dos pontos plotados nos gráficos de energia absorvida em função da temperatura. Examinando-se as Figuras 6.12 (a), (b) e (c) observa-se que o patamar inferior é facilmente identificado, intervalo de -196°C a -105°C , enquanto que o superior apresenta alguma dificuldade em sua definição. As dificuldades deveram-se ao fato de que o material em estudo apresenta elevada tenacidade a temperaturas maiores que -50°C e o pêndulo utilizado nos ensaios de impacto possui energia máxima de 300J, o que impediu a detecção da energia absorvida a temperaturas mais altas, portanto gerou-se a necessidade de se estabelecer o patamar superior a -50°C e não em temperaturas maiores. Convém mencionar que os corpos de prova que não separaram totalmente durante o ensaio estão identificados em vermelho nos gráficos das Figuras 6.12 (a), (b) e (c), onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não se separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não se separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina.

Tabela 6.1 - Valores de energia absorvida no ensaio Charpy, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão.

Tal como recebido		96h imersão		360h imersão	
Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)	Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)	Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)
-50	200,12	-50	141,26	-50	147,15
-50	155,00	-50	137,34	-50	153,04
-50	294,00*	-50	271,73*	-50	88,29
-71	46,11	-71	119,68	-71	87,31
-71	82,40	-71	66,71	-71	72,59
-71	122,63	-71	44,15	-71	70,63
-91	19,62	-91	64,75	-91	23,54
-91	39,24	-91	55,92	-91	16,68
-91	15,70	-91	25,51	-91	26,49
-105	9,81	-105	15,70	-105	14,72
-105	13,73	-105	12,75	-105	11,77
-105	37,28	-105	12,75	-105	12,75
-196	4,91	-196	5,89	-196	4,91
-196	4,91	-196	6,87	-196	3,92
-196	6,87	-196	4,91	-196	4,91

*Corpos de prova que não separaram totalmente e apresentaram valor de energia maior que 80% da energia da capacidade da máquina do teste (300J).

(a)

(b)

(c)

Figura 6.12 - Energia absorvida em função da temperatura no ensaio Charpy, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente. Pontos vermelhos vazios: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia absorvida maior que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora.

Após a definição dos patamares de energia, procedeu-se ao ajuste por regressão linear da região de transição (-91 a -71°C). Os resultados estão apresentados nas Figuras 6.13 (a), (b) e (c).

(a)

(b)

Figura 6.13 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora.

A energia absorvida é calculada a partir dos valores médios dos corpos de prova ensaiados, porém quando os corpos de prova não se separaram totalmente, só poderão ser utilizados os corpos de prova com energias absorvidas menores do que 80% da capacidade da máquina. Porém, se a energia absorvida excede 80% e o corpo de prova que não se separar totalmente e, por exemplo, parar o pêndulo, o resultado deve ser relatado como superior à capacidade da máquina, conforme orientações da norma ASTM E23 (2012). Para efeito de comparação foram construídos gráficos de energia absorvida em função da temperatura de duas formas: primeiramente com todos os dados obtidos e, em segundo lugar, seguindo as recomendações da norma, ou seja, sem os pontos que possuíam energia maior que 80% da capacidade da máquina e que não se separaram totalmente.

O ajuste para tangente hiperbólica foi realizado através da aplicação do programa MS – Excel Função® Solver. As Figuras 6.14(a) e (b), 6.15(a) e (b) e 6.16 apresentam os resultados obtidos: forma gráfica e equação da hipérbole ajustada.

Figura 6.14 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova transversais na condição tal como recebido. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde o ponto dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possui energia maior que 80% da capacidade da máquina foi removido. Fonte: Autora.

Figura 6.15 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova transversais na condição de 96h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde o ponto dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possui energia maior que 80% da capacidade da máquina foi removido. Fonte: Autora.

Figura 6.16 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova transversais na condição de 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora.

Agora com todos os gráficos levantados é possível a determinação da $TTDF_{EA}$ -DN e a $TTDF_{EA}$ -FN, conforme já explicado no item **3.4.4 – Definições da TTDF**. Na Tabela 6.2 encontram-se os resultados com todos os pontos obtidos, e na Tabela 6.3, encontram-se os resultados com a retirada dos pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e com energia maior que 80% da capacidade da máquina, conforme orientação da norma ASTM E23 (2012).

Tabela 6.2 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA}$ -DN e $TTDF_{EA}$ -FN, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Ajuste hiperbólico com todos os pontos obtidos.

°C	TCR	96h	360h
$TTDF_{EA}$	-68	-70	-73
$TTDF_{EA}$ -DN	-80	-90	-90
$TTDF_{EA}$ -FN	-60	-49	-57

Fonte: Autora.

Tabela 6.3 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA}$ -DN e $TTDF_{EA}$ -FN, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Ajuste hiperbólico realizado com a retirada dos pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e com energia maior que 80% da capacidade da máquina.

°C	TCR	96h	360h
$TTDF_{EA}$	-69	-75	-73
$TTDF_{EA}$ -DN	-84	-101	-90
$TTDF_{EA}$ -FN	-55	-50	-57

Fonte: Autora.

6.3.1.2 Ensaio Charpy para a seção longitudinal

Os mesmos procedimentos do item 6.3.1.1 foram aplicados para os resultados da seção longitudinal. Estes estão apresentados na Tabela 6.4 e nas Figuras 6.17 (a), (b) e (c).

As Figuras 6.17 (a), (b) e (c) mostram, como no caso da seção transversal, que o patamar inferior é facilmente definido, enquanto que o superior, assim como nos transversais, apresenta dificuldade. No entanto, os mesmos valores de temperaturas para o caso dos ensaios na seção transversal foram escolhidos para o caso da longitudinal: para o patamar superior tem início a partir de -50 °C e o patamar inferior, temperaturas mais baixas que -105°C. Os corpos de prova que não romperam durante o ensaio estão identificados em vermelho nos gráficos das Figuras 6.17 (a), (b) e (c).

Tabela 6.4 - Valores de energia absorvida no ensaio Charpy, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão.

Tal como recebido		96h imersão		360h imersão	
Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)	Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)	Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)
-50,00	288,12	-50,00	269,78	-50,00	269,78*
-50,00	294,00*	-50,00	274,68*	-50,00	231,52
-50,00	294,00*	-50,00	282,53*	-50,00	176,58
-71,00	182,28	-71,00	163,83	-71,00	274,68*
-71,00	196,00	-71,00	170,69	-71,00	176,58
-71,00	139,16	-71,00	177,56	-71,00	161,87
-91,00	135,24	-91,00	111,83	-91,00	110,85
-91,00	127,40	-91,00	60,82	-91,00	172,66
-91,00	105,84	-91,00	172,66	-91,00	53,96
-105,00	17,64	-105,00	58,86	-105,00	109,87
-105,00	89,18	-105,00	33,35	-105,00	51,01
-105,00	19,60	-105,00	100,06	-105,00	17,66
-196,00	6,86	-196,00	4,91	-196,00	4,91
-196,00	9,80	-196,00	4,91	-196,00	4,91
-196,00	5,88	-196,00	4,91	-196,00	3,92

* Corpos de prova que não separaram totalmente e apresentaram valor de energia maior que 80% da energia da capacidade da máquina do teste (300J).

Figura 6.17 - Valores de energia absorvida no ensaio Charpy, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova que não separaram totalmente. Pontos vermelhos vazios: corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia absorvida maior que 80% da capacidade da máquina. Fonte: Autora.

Após a definição dos patamares de energia, procedeu-se ao ajuste por regressão linear da região de transição (-91 a -71°C). Os resultados estão apresentados nas Figuras 6.18 (a), (b) e (c).

Figura 6.18 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão. Na equação apresentada Y é igual a energia absorvida e T igual a temperatura. Fonte: Autora.

A construção dos gráficos de energia absorvida em função da temperatura foi realizada da mesma forma descrita anteriormente para os corpos de prova transversais, ou seja, sem os pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e possuíam energia maior que 80% da capacidade da máquina. Também foram construídos os gráficos com a utilização de todos os dados, com o objetivo de comparar os resultados.

Para isso, foi aplicado o programa MS – ExcelFunção® Solver para obtenção do ajuste para tangente hiperbólica. As Figuras 6.19(a) e (b), 6.20(a) e (b) e 6.21(a) e (b) apresentam os resultados obtidos: forma gráfica e equação da hipérbole ajustada.

Figura 6.19 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais na condição tal como recebido. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde o ponto dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possui energia maior que 80% da capacidade da máquina foi removido. Fonte: Autora.

Figura 6.20 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais na condição tal de 96h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde os pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina foram removidos. Fonte: Autora.

Figura 6.21 - Energia absorvida em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais na condição de 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a energia absorvida e T a temperatura. (a) Curva com todos os pontos do ensaio, onde pontos em vermelho vazio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina e pontos em vermelho cheio são corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia menor que 80% da capacidade da máquina. (b) Curva segundo a norma ASTM E23, onde os pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e que possuem energia maior que 80% da capacidade da máquina foram removidos. Fonte: Autora.

Agora com todos os gráficos levantados é possível a determinação da $TTDF_{EA-DN}$ e a $TTDF_{EA-FN}$, conforme já realizado para os corpos de prova transversais. Na Tabela 6.5 encontram-se os resultados com todos os pontos obtidos. E na Tabela 6.6 encontram-se os resultados com a retirada dos pontos dos corpos de prova que não separaram totalmente e com energia maior que 80% da capacidade da máquina.

Tabela 6.5 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Com todos os pontos obtidos.

°C	TCR	96h	360h
$TTDF_{EA}$	-79	-79	-88
$TTDF_{EA-DN}$	-104	-106	-107
$TTDF_{EA-FN}$	-57	-51	-70

Fonte: Autora

Tabela 6.6 - Valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Com a retirada de alguns pontos.

°C	TCR	96h	360h
$TTDF_{EA}$	-78	-79	-89
$TTDF_{EA-DN}$	-108	-111	-112
$TTDF_{EA-FN}$	-50	-45	-64

Fonte: Autora

6.3.1.3 Valores das Temperaturas de Transição e Energia Absorvida no Patamar Superior

A Figura 6.22 apresenta as curvas obtidas com as equações do ajuste pela tangente hiperbólica com todos os pontos obtidos e na Figura 6.23 as curvas após a retirada dos pontos conforme norma ASTM E23 (2012). Conforme foi observado nas Figuras 6.14 a 6.16 e nas Figuras 6.19 a 6.21, obteve-se boa aderência do ajuste e pequeno espalhamento experimental entre pontos sob mesma condição de imersão ($R^2 > 0,7$), por isso, os pontos experimentais obtidos não estão apresentados nos gráficos.

Nota-se que, para ambos os métodos utilizados, a seção longitudinal apresenta os maiores valores de energia absorvida, particularmente para os patamares superiores e, também, mostra que sua $TTDF_{EA}$ é menor, comparativamente à seção transversal. Observa-se, ainda, que o patamar superior, das duas seções, foi influenciado pelo tempo de imersão na solução A: quanto maior o tempo de imersão menor é a energia absorvida nesse patamar.

Figura 6.22 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura ajustadas pelo método da tangente hiperbólica dos corpos de prova no sentido transversal e longitudinal, com a utilização de todos os pontos nas 3 condições: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Fonte: Autora.

Figura 6.23 - Curvas de energia absorvida em função da temperatura ajustadas pelo método da tangente hiperbólica dos corpos de prova no sentido transversal e longitudinal, sem a utilização de todos os pontos conforme recomendação da norma ASTM E23 (2012), nas 3 condições: tal como recebido; 96h e 360h de imersão. Fonte: Autora.

A partir das curvas de tangente hiperbólica obtidas (Figuras 6.22 e 6.23), foram lidos os valores de energias nos patamares superiores e inferiores (EPS, EPI conforme Figura 5.21) e as respectivas temperaturas de início desses patamares. E, por sua vez, através das equações de ajuste, apresentadas nas Figuras 6.14 a 6.16 e Figuras 6.19 a 6.21, foram encontrados os valores das temperaturas de transição, parâmetro D, e respectiva energia absorvida, parâmetro A, (definidos na Figura 5.18). Tais resultados estão apresentados na Tabela 6.7 - com a utilização de todos os pontos e na Tabela 6.8 - sem a utilização de todos os pontos conforme recomendação da norma ASTM E23 (2012).

Tabela 6.7 - Resultados obtidos com a utilização do método da tangente hiperbólica, com a utilização de todos os pontos.

SEÇÃO	Tempo de Imersão	EPS (T; Y) (°C; J)	EPI (T; Y) (°C; J)	D (°C)	A (J)
TRANSVERSAL	0h	-42 ; 216	-94 ; 13	-68	145
	96h	-15 ; 183	-101 ; 10	-70	97
	360h	-52 ; 129	-96 ; 9	-73	69
LONGITUDINAL	0h	-40 ; 292	-121 ; 25	-79	158
	96h	-46 ; 276	-103 ; 35	-79	155
	360h	-58 ; 226	-103 ; 32	-88	129

Fonte: Autora.

Tabela 6.8 - Resultados obtidos com a utilização do método da tangente hiperbólica, sem a utilização de todos os pontos conforme recomendação da norma ASTM E23 (2012).

SEÇÃO	Tempo de Imersão	EPS (T; Y) (°C; J)	EPI (T; Y) (°C; J)	D (°C)	A (J)
TRANSVERSAL	0h	-52 ; 178	-94 ; 13	-69	95
	96h	-15 ; 139	-101 ; 10	-75	75
	360h	-52 ; 129	-96 ; 9	-73	69
LONGITUDINAL	0h	-41 ; 288	-121 ; 25	-78	156
	96h	-47 ; 270	-103 ; 35	-79	152
	360h	-63 ; 204	-103 ; 32	-89	118

Fonte: Autora.

As Tabelas 6.7 e 6.8 confirmam os comentários já apresentados sobre a energia absorvida no patamar superior (Figuras 6.22 e 6.23), ou seja, a seção longitudinal

apresenta maiores valores de energia absorvida e seu valor (para ambas as seções) diminui com o tempo de imersão na solução A.

Por outro lado, através das Figuras 6.22 e 6.23, não foi possível visualizar o efeito do tempo de imersão sobre a $TTDF_{EA}$ (parâmetro D) de cada seção, mas listando-se, nas Tabelas 6.7 e 6.8, os valores obtidos nas equações de ajuste de tangente hiperbólica é possível verificar que as duas seções apresentam tendência à diminuição da $TTDF_{EA}$ com o tempo de imersão.

A partir dos valores da $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$ das Tabelas 6.2 e 6.3 (transversal) e Tabelas 6.5 e 6.6 (longitudinal), foram plotados os gráficos para melhor compreender a tendência da $TTDF_{EA}$ com o tempo de imersão, Figuras 6.24 e 6.25.

Figura 6.24 - Curvas $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$ dos corpos de prova no sentido transversal (a) com a utilização de todos os pontos (b) segundo recomendações da norma ASTM E23 (2012).
Fonte: Autora.

Figura 6.25 - Curvas $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EA-FN}$ dos corpos de prova no sentido longitudinal (a) com a utilização de todos os pontos (b) segundo recomendações da norma ASTM E23 (2012).
Fonte: Autora.

6.3.2 Expansão Lateral

Os resultados obtidos da expansão lateral em função da temperatura para os corpos de prova nas 3 condições estão registrados nos tópicos 6.3.2.1, 6.3.2.2 e 6.3.2.3. Estes dados foram obtidos por meio das medições dos corpos de prova já fraturados, e estão apresentados nas Tabelas 6.9 e 6.11 e, também, foram colocados em gráficos de expansão lateral em função da temperatura. Esses dados foram tratados pelo método da tangente hiperbólica, tal como apresentado anteriormente no capítulo de **Materiais e Métodos**, permitindo a obtenção dos parâmetros: temperatura de transição e expansão lateral no patamar superior, em cada caso.

6.3.2.1 Expansão Lateral para a seção Transversal

Os mesmos procedimentos do item 6.3.1 foram aplicados para a análise da expansão lateral. A norma ASTM E23 (2012), descreve a seguinte orientação: no caso em que uma amostra não possa ser separada em duas metades, a expansão lateral pode ser medida desde que a região da fratura possa ser acessada sem a interferência da deformação ocorrida durante o teste, e os corpos de prova devem

ser relatados como não rompidos em duas partes ou não rompidos totalmente. Portanto para as análises e levantamento dos gráficos de expansão lateral foram utilizadas todas as medições de todos os corpos de prova, para as duas seções, transversal e longitudinal, pois todos atenderam o critério descrito pela norma.

Os mesmos valores de temperaturas para o caso das curvas de energia absorvida foram escolhidos para análise da expansão lateral, por se tratar da utilização dos mesmos corpos de prova: para o patamar superior tem início a partir de -50 °C e o patamar inferior, temperaturas mais baixas que -105°C.

Os resultados estão apresentados na Tabela 6.9 e nas Figuras 6.26 (a), (b) e (c), onde os corpos de prova que não romperam durante o ensaio estão identificados em vermelho nos gráficos.

Tabela 6.9 - Valores de expansão lateral, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão.

Tal como recebido		96h imersão		360h imersão	
Temperatura (°C)	Expansão Lateral (mm)	Temperatura (°C)	Expansão Lateral (mm)	Temperatura (°C)	Expansão Lateral (mm)
-50	2,81	-50	2,92	-50	2,58
-50	2,13	-50	1,86	-50	1,43
-50	2,27	-50	2,08	-50	2,01
-71	1,39	-71	1,30	-71	1,78
-71	1,64	-71	2,15	-71	1,30
-71	0,79	-71	0,58	-71	1,62
-91	0,57	-91	1,71	-91	0,48
-91	0,15	-91	0,48	-91	0,67
-91	0	-91	1,02	-91	0,61
-105	0	-105	0,59	-105	0,52
-105	0,17	-105	0,13	-105	0,47
-105	0,36	-105	0,13	-105	0,50
-196	0	-196	0,44	-196	0,02
-196	0	-196	0	-196	0
-196	0	-196	0,02	-196	0

Transversal TCR

(a)

Transversal 96h

(b)

Figura 6.26 - Valores de expansão lateral após o ensaio Charpy, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.

Após a definição dos patamares de energia, procedeu-se ao ajuste por regressão linear da região de transição (-91 a -71°C). Os resultados estão apresentados nas Figuras 6.27 (a), (b) e (c).

Figura 6.27 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.

Por fim, foi aplicado o programa MS – ExcelFunção[®] Solver para obtenção do ajuste para tangente hiperbólica. As Figuras 6.28 (a), (b) e (c) apresentam os resultados obtidos: forma gráfica e equação da hipérbole ajustada.

Transversal TRC

(a)

Transversal 96h

(b)

Transversal 360h

(c)

Figura 6.28 - Expansão lateral em função da temperatura para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão, ajustado pelo método da tangente hiperbólica. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.

Agora com todos os gráficos levantados é possível a determinação da $TTDF_{EL-DN}$ e da $TTDF_{EL-FN}$, conforme já realizado para a energia absorvida. Na Tabela 6.10, encontram-se os resultados.

Tabela 6.10 - Valores da $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$, para os corpos de prova transversais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão.

°C	TCR	96h	360h
$TTDF_{EL}$	-71	-79	-80
$TTDF_{EL-DN}$	-67	-108	-99
$TTDF_{EL-FN}$	-56	-51	-64

Fonte: Autora.

6.3.2.2 Expansão Lateral para a seção Longitudinal

Os mesmos procedimentos do item 6.3.2.1 foram aplicados para a análise da expansão lateral para os corpos de prova na seção longitudinal. Os mesmos valores de temperaturas para o caso dos corpos de prova dos transversais foram escolhidos para análise: o patamar superior tem início a partir de -50 °C e o patamar inferior, temperaturas mais baixas que -105°C.

Os resultados estão apresentados na Tabela 6.11 e nas Figuras 6.29 (a), (b) e (c), onde os corpos de prova que não romperam durante o ensaio estão identificados em vermelho nos gráficos.

Tabela 6.11 - Valores de expansão lateral, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão.

Tal como recebido		96h imersão		360h imersão	
Temperatura (°C)	Expansão Lateral (mm)	Temperatura (°C)	Expansão Lateral (mm)	Temperatura (°C)	Expansão Lateral (mm)
-50	3,27	-50	3,04	-50	2,77
-50	3,27	-50	2,17	-50	2,32
-50	2,94	-50	3,04	-50	3,06
-71	2,65	-71	2,49	-71	2,51
-71	2,05	-71	2,65	-71	2,70
-71	2,76	-71	2,56	-71	1,51
-91	2,51	-91	2,43	-91	2,56
-91	2,41	-91	2,39	-91	0,83
-91	2,16	-91	1,35	-91	1,80
-105	0	-105	3,27	-105	1,39
-105	0,24	-105	0,97	-105	1,82
-105	0	-105	0,69	-105	0,88
-196	0	-196	0,49	-196	0
-196	0	-196	0,02	-196	0
-196	0	-196	0,01	-196	0,30

Longitudinal TCR

(a)

Longitudinal 96h

(b)

Figura 6.29 - Valores de expansão lateral após o ensaio Charpy, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.

Após a definição dos patamares de energia, procedeu-se ao ajuste por regressão linear da região de transição (-91 a -71°C). Os resultados estão apresentados nas Figuras 6.30 (a), (b) e (c).

Longitudinal TCR

(a)

Longitudinal 96h

(b)

Figura 6.30 - Regressão linear da região de transição, para os corpos de prova longitudinal nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.

Por fim, foi aplicado o programa MS – ExcelFunção[®] Solver para obtenção do ajuste para tangente hiperbólica. As Figuras 6.31 (a), (b) e (c) apresentam os resultados obtidos: forma gráfica e equação da hipérbole ajustada.

Longitudinal TRC

(a)

Longitudinal 96h

(b)

Longitudinal 360h

(c)

Figura 6.31 - Expansão lateral em função da temperatura para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio (a) tal como recebido; (b) 96h e (c) 360h de imersão, ajustado pelo método da tangente hiperbólica. Na equação apresentada Y é a expansão lateral e T a temperatura. Pontos em vermelho cheio: corpos de prova não rompidos em duas partes. Fonte: Autora.

Agora com todos os gráficos levantados é possível a determinação da $TTDF_{EL-DN}$ e a $TTDF_{EL-FN}$, conforme já realizado para a energia absorvida. Na Tabela 6.12, encontram-se os resultados.

Tabela 6.12 - Valores da $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$, para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão.

°C	TCR	96h	360h
$TTDF_{EL}$	-94	-99	-92
$TTDF_{EL-DN}$	-104	-125	-125
$TTDF_{EL-FN}$	-90	-70	-60

Fonte: Autora.

6.3.2.3 Valores das Temperaturas de Transição por meio da Expansão Lateral

A Figura 6.32 mostra a sobreposição das curvas de ajuste obtidas para os dados de expansão lateral em função da temperatura do material nas 3 condições, facilitando a avaliação da diferença no comportamento do material quanto ao tempo de imersão. Conforme foi observado nas Figuras 6.28 e 6.31, obteve-se boa aderência do ajuste e pequeno espalhamento experimental entre pontos sob mesma condição de imersão ($R^2 > 0,7$), por isso, os pontos experimentais obtidos não estão apresentados nos gráficos.

Figura 6.32 - Curvas de expansão lateral em função da temperatura ajustadas pelo método da tangente hiperbólica dos corpos de prova no sentido transversal e longitudinal nas 3 condições: (a) tal como recebido; (b) 96h de imersão e (c) 360h de imersão. Fonte: Autora.

Nota-se que, similar ao ocorrido na análise da energia absorvida em função da temperatura, a seção longitudinal apresenta os maiores valores de expansão lateral, particularmente para os patamares superiores e, também, mostra que sua $TTDF_{EL}$ é menor, comparativamente à seção transversal. Observa-se, ainda, que o patamar superior, das duas seções, foi influenciado pelo tempo de imersão na solução A: quanto maior o tempo de imersão menor é a expansão lateral nesse patamar.

Por outro lado, através da Figura 6.32, não foi possível visualizar o efeito do tempo de imersão sobre a $TTDF_{EL}$ (parâmetro D) de cada seção, o mesmo vale para os valores apresentados na Tabela 6.13, pois os valores são muito próximos.

Tabela 6.13 - Valores da $TTDF_{EL}$ para os corpos de prova longitudinais nas 3 condições de ensaio: tal como recebido; 96h e 360h de imersão.

°C	Transversal			Longitudinal		
	TCR	96h	360h	TCR	96h	360h
$TTDF_{EL}$	-71	-79	-80	-94	-99	-92

A partir dos valores da $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$ das Tabelas 6.10 e 6.12, foram plotados os gráficos para melhor compreender o comportamento das $TTDF_{EL}$'s com o tempo de imersão.

Figura 6.33 - Curvas $TTDF_{EL}$, $TTDF_{EL-DN}$ e $TTDF_{EL-FN}$ dos corpos de prova no sentido Transversal e Longitudinal. Fonte: Autora.

6.4 FRACTOGRAFIAS

Os exames fractográficos mostraram-se muito semelhantes entre si. Por tal motivo, estão apresentadas a seguir, as fractografias de apenas uma parcela dos corpos de prova ensaiados. Foram escolhidas 3 temperaturas, que representaram os pontos extremos e de temperatura de transição: a temperatura mais baixa ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), a mais alta ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) e uma temperatura próxima da TTDF ($-91\text{ }^{\circ}\text{C}$).

6.4.1 Fractografias dos tubos no sentido Transversal

TAL COMO RECEBIDO

As Figuras 6.34 (a), (b) e (c) trazem a avaliação da face de fratura de um corpo de prova transversal ensaiado a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessa temperatura é esperado que o material apresentasse fratura 100% dúctil, o que foi confirmado após exame através de uma lupa estereoscópica, Figura 6.34 (a), e análise por microscopia eletrônica de varredura, Figuras 6.34 (b) e 6.34 (c). Observa-se também que a delaminação central avançou para dentro do entalhe. O corpo de prova não rompeu após o ensaio (155J).

Figura 6.34 - Seção transversal, TCR, -50°C : (a) Imagem de lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Nota-se a ocorrência de delaminação. (b)** Imagem de elétrons secundários; aumento: 20X. Delaminação avançando perpendicularmente ao entalhe. (c)** Detalhe da fratura dúctil; aumento: 500X. Nota-se a morfologia de alvéolos. Fonte: Autora.

Da mesma forma, um corpo de prova ensaiado a -91°C foi examinado. Neste caso, esperava-se uma fratura mista, por se tratar da zona de transição, e foi o que realmente ocorreu (Figuras 6.35 (a), (b) e (c)). Em especial, na Figura 6.35 (c), pode-se observar na superfície a presença de fratura frágil e dúctil. O corpo de prova rompeu no impacto com uma energia absorvida de 15,70 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.35 - Seção transversal, TCR, -91°C : (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)^{**} Imagem de elétrons secundários: aumento: 20X, fratura próxima ao entalhe. (c)^{**} Detalhe da fratura apresentando regiões dúctil e frágil; aumento: 500X. Fonte: Autora.

Observa-se na Figura 6.36, um corpo de prova ensaiado a -196°C que foi examinado por uma lupa estereoscópica (Figura 6.36 (a)) e por técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 6.36 (b)). A fratura tem uma aparência brilhante, característica do micromecanismo de fratura por clivagem, ou seja, fratura frágil. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 4,91 J.

^{**} Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.36 - Seção transversal, TCR, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X; nota-se o aspecto frágil da fratura. (b) Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários; aumento: 500X. Nota-se clivagem. Fonte: Autora.

APÓS 96 HORAS DE IMERSÃO

As Figuras 6.37 e 6.38 (a), (b) trazem a avaliação da face de fratura de um corpo de prova transversal ensaiado a -50°C, que apresentou fratura 100% dúctil, o que foi confirmado pela análise através de uma lupa estereoscópica e por microscopia eletrônica de varredura. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 137,34 J.

Figura 6.37 - Seção transversal, 96h, -50°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.38 - Seção transversal, 96h, -50°C: (a)** Detalhe da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. (b)** Detalhe da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1000X. Fonte: Autora.

Da mesma forma que no caso da condição tal como recebida, um corpo de prova ensaiado a -91°C foi avaliado, pois se esperava uma fratura mista, por se tratar da zona de transição, e foi o que realmente ocorreu e pode ser confirmado nas Figuras 6.39 e 6.40(a) e (b). O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 64,75J.

Figura 6.39 - Seção transversal, 96h, -91°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.40 - Seção transversal, 96h, -91°C: (a)** Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (b)** Detalhe da fratura dúctil e frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.

Na Figura 6.41 observa-se um corpo de prova ensaiado a -196°C. A fratura apresenta uma aparência brilhante, característica do micromecanismo de fratura por clivagem, ou seja, ocorreu uma fratura frágil com o aparecimento de microtrincas mais longas. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 4,91 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.41 - Seção transversal, 96h, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Detalhes da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Observa-se aparecimento de microtrincas. Fonte: Autora.

APÓS 360h DE IMERSÃO

A Figura 6.42 traz a avaliação da face de fratura de um corpo de prova transversal ensaiado a -50°C, que apresentou fratura 100% dúctil, o que foi confirmado pela análise de microscopia eletrônica de varredura. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 147,15 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.42 - Seção transversal, 360h, -50°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)** Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c)** Detalhes da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. (d)** Detalhes da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1000X. (e)** Detalhes da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 2000X. As imagens (a) e (b) apresentam delaminação. Fonte: Autora.

Da mesma forma, um corpo de prova ensaiado a -92°C foi avaliado e apresentou uma fratura mista, por se tratar da zona de transição, com predominância de clivagem o que pode ser visto na Figura 6.43. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 26,49 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.43 - Seção transversal, 360h, -92°C : (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)** Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 100X. (c)** Detalhe da fratura dúctil e frágil com aumento de 500X. (d)** Detalhe da fratura frágil com aumento de 500X. (e)** Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. Fonte: Autora.

Novamente, na Figura 6.44 observa-se um corpo de prova ensaiado a -196°C que foi avaliado por uma lupa estereoscópica e por técnica de microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que a fratura apresentou uma aparência brilhante, característica do micromecanismo de fratura por clivagem, ou seja, ocorreu uma fratura frágil com o aparecimento de microtrincas de diferentes

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

tamanhos. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 4,91 J.

Figura 6.44 - Seção transversal, 360h, -196°C:(a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) ** Detalhes da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

6.4.2 Fractografias dos tubos no sentido Longitudinal

TAL COMO RECEBIDO

Os mesmos procedimentos do item anterior foram aplicados para a seção longitudinal. A Figura 6.45 (a) traz a avaliação por lupa estereoscópica da face de fratura de um corpo de prova longitudinal ensaiado a -50°C , onde era esperada uma fratura 100% dúctil, o que foi confirmado pelo exame em microscopia eletrônica de varredura nas Figuras 6.45 (b) e (c), onde se observa o aparecimento de alvéolos, característica típica da fratura dúctil. O corpo de prova não rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 288,12 J.

Figura 6.45 - Seção longitudinal, TCR, -50°C : (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Da mesma forma, um corpo de prova ensaiado a -91°C foi avaliado. Neste caso, ocorreu uma acentuada delaminação que ultrapassou o entalhe e observa-se uma inclusão arredondada. Novamente, obteve-se o comportamento dúctil-frágil por se tratar da zona de transição (Figuras 6.46 a 6.48). O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 105,84 J.

Figura 6.46 - Seção longitudinal, TCR, -91°C : (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. Fonte: Autora.

Figura 6.47 - Seção longitudinal, TCR, -91°C : ** Detalhe da fratura dúctil, frágil e inclusão com aumento de 100X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.48 - Seção longitudinal, TCR, -91°C: (a)** Detalhe da fratura dútil com aumento de 500X. (b)** Detalhe da fratura com regiões dútil e frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.

Na Figura 6.49 observa-se um corpo de prova ensaiado a -196°C. Na Figura 6.49 (a), verificou-se que a fratura apresenta-se totalmente brilhante, característica do micromecanismo de fratura por clivagem. Na Figura 6.49 (b) foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura, caracterizando uma fratura frágil, onde há pouca deformação. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 5,88 J.

Figura 6.49 - Seção longitudinal, TCR, -196°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)** Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando aumento de 500X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

APÓS 96h DE IMERSÃO

As Figuras 6.50 (a) e (b) trazem a avaliação da face de fratura de um corpo de prova longitudinal ensaiado a -50°C , que supostamente apresentaria fratura 100% dúctil, o que foi confirmado por exame com uma lupa estereoscópica e por microscopia eletrônica de varredura. Ambas apresentaram características típicas de fratura dúctil, ou seja, presença de alvéolos e deformação plástica. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 282,53 J.

Figura 6.50 - Seção longitudinal, 96h, -50°C : (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b)** Detalhe da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.

Da mesma forma, um corpo de prova ensaiado a -91°C foi avaliado. Neste caso observa-se o aparecimento de uma fratura mista, sendo que, a fratura dúctil está mais no centro devido à delaminação central, e a fratura frágil está situada um pouco mais afastada da dúctil. O que pode ser confirmado nas Figuras 6.51 a 6.53. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 60,82 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.51 - Seção longitudinal, 96h, -91°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) ** Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. Fonte: Autora.

Figura 6.52 - Seção longitudinal, 96h, -91°C: ** Detalhe da fratura dúctil e frágil com aumento de 100X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.53 - Seção longitudinal, 96h, -91°C: (a) ** Detalhe da fratura dúctil com aumento de 500X. (b) ** Detalhe da fratura frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.

Nas Figuras 6.54 e 6.55 observa-se um corpo de prova ensaiado a -196°C que foi avaliado pelas mesmas técnicas. Neste caso, visualmente a fratura apresenta-se totalmente brilhante (Figura 6.54), característica do micromecanismo de fratura frágil por clivagem, e foi o que realmente ocorreu. Há um aparecimento de microtrincas secundárias que pode ser observado na Figura 6.55. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 4,91 J.

Figura 6.54 - Seção longitudinal, 96h, -196°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.55 - Seção longitudinal, 96h, -196°C: ** Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.

APÓS 360h DE IMERSÃO

A Figura 6.56 traz a avaliação da face de fratura de um corpo de prova longitudinal ensaiado a -50°C, que apresentou fratura 100% dúctil, o que foi confirmado pelo exame através de uma lupa estereoscópica e por microscopia eletrônica de varredura. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 176,58 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.56 - Seção longitudinal, 360h, -50°C : (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (c) **Detalhes da fratura dúctil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.

Da mesma forma, um corpo de prova ensaiado a -92°C foi avaliado. Observa-se o aparecimento de uma grande delaminação que se estende ao entalhe do corpo de prova, porém com uma deformação menor. Há o aparecimento de várias microtrincas, que não foram observadas nos tubos do estado TCR. Nesse caso ocorreu uma fratura típica de transição, ou seja, fratura mista (Figuras 6.57 a 6.59). O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 53,96 J.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.57 - Seção longitudinal, 360h, -92°C: (a) Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. (b) Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X.
Fonte: Autora.

Figura 6.58 - Seção longitudinal, 360h, -92°C: ** Detalhe das trincas com aumento de 100X.
Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.59 - Seção longitudinal, 360h, -92°C: ** Detalhe da fratura dútil e frágil com aumento de 500X. Fonte: Autora.

Nas Figuras 6.60 e 6.61 observa-se um corpo de prova ensaiado a -196°C, que também foi avaliado por uma lupa estereoscópica e por técnica de microscopia eletrônica de varredura. Neste caso, visualmente a fratura apresenta-se totalmente brilhante, característica do micromecanismo de fratura por clivagem, e foi o que realmente ocorreu. Houve aparecimento de trincas. O corpo de prova rompeu após o ensaio em uma energia absorvida de 4,91 J.

Figura 6.60 - Seção longitudinal, 360h, -196°C: Imagem com lupa estereoscópica com um aumento de 6X. Fonte: Autora.

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

Figura 6.61 - Seção longitudinal, 360h, -196°C: (a) ** Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 20X. (b) ** Detalhe da fratura frágil: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 500X. Fonte: Autora.

Os exames fractográficos contribuíram para o esclarecimento do comportamento das curvas de energia absorvida e expansão lateral em função da temperatura. Nas curvas apresentadas, o patamar superior foi escolhido a -50°C e, conforme já mencionado, devido a capacidade da máquina utilizada

** Foto obtida em MEV pertencente Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI.

no ensaio Charpy (300 J) e da elevada tenacidade do material em estudo, não foi possível a obtenção de pontos em temperaturas maiores do que essa. Apesar disso, as análises por tangente hiperpólica mostraram que a TTDF desse material situa-se em valores de (para energia absorvida) -89°C a -69°C (considerando-se seções transversal e longitudinal), conforme Tabela 6.8. De fato, os exames realizados das superfícies de fratura da temperatura de -91°C mostraram a coexistência de regiões dúctil e frágil, o que mostra que tal temperatura encontra-se na região de transição, confirmando os valores obtidos de TTDF. O mesmo pode ser observado para os valores encontrados com as medidas de expansão lateral, que apresentaram TTDF entre -99°C e -71°C (Tabela 6.3).

6.4.3 Exames das microtrincas

A fim de compreender o aparecimento das microtrincas e sua influência foram realizados os procedimentos conforme os itens 5.2.9.1 e 5.2.9.2 já mencionados no capítulo de **Materiais e Métodos**.

Foi realizado exame por MEV no corpo das amostras (longe do entalhe), nas seguintes condições:

- Amostras que não sofreram resfriamento, ou seja, antes da realização do ensaio Charpy.
- Amostras que sofreram resfriamento, após o ensaio de Charpy.

Os exames foram realizados para as 3 condições (TCR; 96h e 360h de imersão) e não foi detectada a presença de trincas nas regiões examinadas.

Também foram examinadas as regiões próximas às fraturas (próximo do entalhe) das amostras após Charpy, também para as 3 condições. Nessas foi observada a presença de trincas secundárias, nas amostras que passaram pelo processo de imersão na solução A (96h e 360h). Foram selecionadas as micrografias das amostras com 96h de imersão fraturadas a -196°C , seção transversal (Figuras 6.62 a 6.64) e da amostra com 360h de imersão fraturada a -92°C , seção longitudinal (Figuras 6.65 a 6.67).

Figura 6.62 - Seção transversal, 96h, -196°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 621X, detalhe das trincas secundárias próximo à região da fratura. Fonte: Autora.

Figura 6.63 - Seção transversal, 96h, -196°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1500X, detalhe das trincas secundárias próximo à região da fratura. Fonte: Autora.

Figura 6.64 - Seção transversal, 96h, -196°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 2500X, detalhe das trincas secundárias. Fonte: Autora.

Figura 6.65 - Seção longitudinal, 360h, -91°C: Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 1000X, detalhe das trincas secundárias. Fonte: Autora.

Figura 6.66 - Seção longitudinal, 360h, -91°C : Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de (a) 2000X, aparecimento de trincas secundárias perto da região de fratura. (b) detalhe das trincas secundárias com um aumento de 5000X. Fonte: Autora.

Figura 6.67 - Seção longitudinal, 360h, -91°C : Imagem de elétrons secundários utilizando um aumento de 2500X, detalhe das trincas secundárias. Fonte: Autora.

7 DISCUSSÃO

Este capítulo discute os resultados obtidos através de ensaios de impacto Charpy em corpos de prova na condição tal como recebida e corpos de prova que foram submetidos a ensaio de imersão em solução A – da norma NACE TM0284 (2011) - durante 96h e 360h. O ensaio Charpy permitiu não só a medição da energia absorvida e expansão lateral em função da temperatura, mas também, por exame da superfície, a verificação do tipo de fratura: foi constatada a presença de fratura dúctil na maioria das condições ensaiadas.

As propriedades mecânicas dos tubos produzidos, com aços microligados, estão diretamente correlacionadas com a composição química, processo de fabricação e microestrutura.

A análise química do aço estudado foi informada pela empresa doadora (Tabela 5.2) e está de acordo com o solicitado pela norma API 5L (2012), Anexo H, em que cita as condições que tubos para aplicação *sour service* devem atender. Vale ressaltar que todos os elementos encontrados no aço em estudo têm teores menores do que o máximo especificado pela norma, como por exemplo, a soma dos elementos Nb+V+Ti que, por norma, deve ser menor ou igual a 0,15% e o aço estudado possui 0,070%. O mesmo pode ser observado para o carbono equivalente, que normativamente é CE_{pcm} de 0,22% no máximo, o qual foi encontrado como sendo 0,13%. Essa diferença é devida aos baixos teores dos elementos como C, Mo, Cr e Mn.

Analizando-se as micrografias obtidas (Figuras 6.6 e 6.11) em MO e MEV, pode-se observar a presença de uma microestrutura uniforme, sem bandas de segregação, composta pelos microconstituintes ferrita e perlita. Esse tipo de aço pode apresentar diferentes microestruturas, dependendo do processo de fabricação (aciaria e conformação mecânica com ou sem laminação controlada). Um dos pontos positivos da microestrutura obtida é a ausência de bandeamento.

Caso não haja a estrutura de bandeamento, como foi o caso do presente estudo, não há um caminho preferencial de propagação de trinca e a

susceptibilidade ao HIC diminui (LIOU; WANG; HSIEH, 1996). A ausência de bandejamento num aço de estrutura ferrita com perlita indica que provavelmente não há segregação. Esse é o caso do aço em estudo, sendo que a eliminação de segregação é devida aos processos aplicados no decorrer da solidificação e durante, ou após, lingotamento contínuo. Os processos aplicados ao aço do tubo recebido para estudo não puderam ser informados pela empresa doadora.

Outra característica desse material é seu baixo nível de inclusões e sua microestrutura de grãos finos (5µm) o que aumenta a quantidade de contornos de grão sendo mais uma barreira para a propagação do trincamento por clivagem, garantindo também boas propriedades mecânicas.

A norma API 5L (2012) especifica que a média mínima de energia absorvida, calculada através de um conjunto mínimo de três corpos de prova, deve ser de 40 J, a 0°C, para diâmetro externo de 813 mm (Tabela 3.7). No presente trabalho a máxima temperatura de ensaio Charpy foi de -50°C, portanto, trata-se de condição mais severa do que é solicitada pela norma API (0°C). A Tabela 7.1 apresenta os valores de energia absorvida para a temperatura de -50°C, temperatura a partir da qual foi considerado o patamar superior de energia absorvida, antes do ajuste pela tangente hiperbólica.

Tabela 7.1 - Resultados experimentais obtidos no ensaio Charpy a -50°C.

Corpo de prova	Energia Absorvida (J)		
	TCR	96h	360h
Transversal			
1	200	141	147
2	155	137	153
3	294	272	88
Longitudinal			
1	288	270	270
2	294	275	232
3	294	283	177

Nota-se que todos os resultados encontrados nessa temperatura são maiores que o exigido pela norma API. O mesmo pode ser observado na Tabela 6.8 e

em um quadro resumo na Tabela 7.2, onde se encontram os dados após tratamento com a tangente hiperbólica.

Conforme já mencionado, segundo a norma ASTM E23 (2012), quando a energia absorvida no impacto, de corpos de prova não rompidos, excede 80% da capacidade da máquina, tais valores não devem ser considerados no cálculo da média, com os demais valores dos corpos de prova rompidos. Tal procedimento foi adotado no presente trabalho e já apresentado no capítulo 6 **Resultados**, Figuras 6.14 a 6.16 e Figuras 6.19 a 6.21. Verificou-se que a eliminação destes pontos não originou uma influência significativa nos resultados da $TTDF_{EA}$ se comparado com a análise com todos os pontos. Portanto para apresentação dos demais resultados de energia absorvida, será utilizado esse método sugerido pela norma E23 (2012).

Tabela 7.2 - Energia do Patamar Superior obtido após ajuste hiperbólico.

SEÇÃO	Tempo de Imersão	EPS (J)
TRANSVERSAL	0h	178
	96h	139
	360h	130
LONGITUDINAL	0h	288
	96h	270
	360h	204

Nota-se que o menor valor encontrado foi de 130 J na condição de 360h de imersão em corpos de prova transversais, já para os longitudinais o menor valor encontrado após ajuste hiperbólico foi de 204 J, também para a condição de imersão durante 360h. Portanto, percebe-se que a pior das condições (transversal, com imersão de 360h), ainda apresenta valor de energia absorvida no patamar superior muito acima do exigido pela norma API 5L (2012).

Após o levantamento de todos os dados obtidos e ajustes realizados, pode-se construir gráficos onde a análise do comportamento do material fica mais clara. Na Figura 6.23 e na Tabela 6.8 estão apresentados os gráficos de energia absorvida pela temperatura e os valores obtidos com as equações do ajuste pela tangente hiperbólica. Analisando-se esses dados, e fazendo-se uma comparação entre a seção longitudinal e transversal, observa-se que a seção longitudinal apresenta os maiores valores de energia absorvida e, também, as menores $TTDF_{EA}$ (parâmetro D). Segundo Stalheim; Barnes e Mccutcheon, (2007) essa diferença se dá devido à anisotropia do material que por sua vez é influenciada em grande parte pela estrutura cristalográfica. Observa-se, ainda, que o patamar superior, das duas seções, foi influenciado pelo tempo de imersão na solução A, mesmo não sendo uma diminuição acentuada. Porém, observa-se que quanto maior o tempo de imersão na solução A, menor é a energia absorvida nesse patamar. Foi também possível verificar o efeito do tempo de imersão: as duas seções apresentam tendência à diminuição da TTDF com o aumento do tempo.

Os valores de análise por expansão lateral também foram colocados em gráficos em função da temperatura (Figura 6.32), onde se pode comprovar o mesmo comportamento: que o patamar superior, das duas seções, foi influenciado pelo tempo de imersão na solução A, ou seja, há diminuição da expansão lateral com o tempo de imersão. As maiores expansões laterais ocorrem para a seção longitudinal.

No presente trabalho não foram realizados testes com corpos de prova com tempos de imersão menores que 96h, porém, com os resultados obtidos, principalmente para a seção longitudinal, confirma-se que após as 96h de imersão houve pouca influência na energia absorvida no patamar superior, comparativamente ao que não foi submetido à imersão em solução A.

Esse comportamento pode ser discutido com base nos sítios de ancoramento reversíveis e irreversíveis. Conforme mencionado no capítulo **Materiais e Métodos**, os ensaios Charpy foram realizados após 12 dias de conclusão da imersão. Durante esse período os corpos de prova ficaram

aconicionados em dessecador, para evitar oxidação. O objetivo desse intervalo de 12 dias foi o de permitir que hidrogênio ancorado em sítios reversíveis tivessem a oportunidade de difundir para a atmosfera, permitindo um certo nível de controle da quantidade de hidrogênio que permanece no aço por tempo infinito: ancorados em sítios irreversíveis. Esperava-se com isso, resultados com menor dispersão.

No entanto, o fato de se permitir a eliminação do hidrogênio ancorado em sítios reversíveis, faz com que a quantidade de hidrogênio no corpo de prova torne-se dependente da quantidade de sítios irreversíveis. Tais sítios são característica do material, portanto, no presente caso, por se tratar de um único aço, é a mesma quantidade de sítios irreversíveis para todas as amostras. Isso explica a proximidade dos resultados obtidos.

Por outro lado, não se pode deixar de mencionar que foi observada a diminuição da energia absorvida e da expansão lateral no patamar superior com o tempo de imersão. Propõe-se que o maior tempo de imersão permitiu a ocupação de mais sítios irreversíveis durante o período de imersão em solução A. Não é possível afirmar que foi atingida a saturação, pois para tal são necessários ensaios com tempos menores ou superiores a 360h, que não foram realizados no presente trabalho. Com a saturação são esperados resultados idênticos, por isso pode-se dizer que o tempo de saturação é no mínimo 360h (uma vez que foi observada a diminuição do EPS).

Para melhor análise do comportamento da temperatura de transição desse material, foram levantadas curvas auxiliares, conforme comentado anteriormente, tais curvas fornecem parâmetros para a avaliação da tenacidade do material em função do tempo de imersão. Tratam-se das temperaturas TTDF-DN e TTDF-FN tanto para o método da energia absorvida ($TTDF_{EA}$) quanto para o de expansão lateral ($TTDF_{EL}$). Os principais resultados estão apresentados na Tabela 7.3 e 7.4.

Tabela 7.3 - Principais parâmetros obtidos através das curvas de energia absorvida em função da temperatura.

TTDF	TCR	96h	360h
Transversal			
TTDF _{EA}	-68	-70	-73
TTDF _{EA} -DN	-80	-90	-90
TTDF _{EA} -FN	-60	-49	-57
Longitudinal			
TTDF _{EA}	-79	-79	-88
TTDF _{EA} -DN	-104	-106	-107
TTDF _{EA} -FN	-57	-51	-70

Tabela 7.4 - Principais parâmetros obtidos através das curvas de expansão lateral em função da temperatura.

TTDF	TCR	96h	360h
Transversal			
TTDF _{EL}	-71	-79	-80
TTDF _{EL} -DN	-67	-108	-99
TTDF _{EL} -FN	-56	-51	-64
Longitudinal			
TTDF _{EL}	-94	-99	-92
TTDF _{EL} -DN	-104	-125	-125
TTDF _{EL} -FN	-90	-70	-60

Cabe ainda comentar que a pequena diferença entre os valores de TTDF_{EA} e TTDF_{EL}, era esperada, uma vez que ambos são tratados como sendo a média entre os patamares, e por ser esperado que a expansão lateral do material seja proporcional à energia absorvida por ele. O que pode ser comprovado também devido aos coeficientes de correlação obtidos para os gráficos das medidas de expansão lateral que apresentam pouca variação em relação aqueles obtidos para os gráficos de medidas de energia absorvida.

Durante o ensaio Charpy, verificou-se que mesmo em temperaturas baixas houve corpos de prova que não romperam, 42 dos 90 ensaiados (46,6%). Sendo que a maior incidência, de não rompimento, foi para a seção longitudinal, total de 26 corpos de prova. O não rompimento é devido a alta tenacidade do material estudado, mesmo em temperaturas mais baixas.

Para a realização dos ensaios Charpy foi utilizada uma máquina com capacidade de 300J de energia de impacto. O objetivo de cada ensaio de impacto é a ruptura do corpo de prova. Quando isso ocorre, é possível constatar a real fração de fratura dúctil e frágil na superfície rompida. O não rompimento por completo dos corpos de prova possivelmente indica que a máquina utilizada não dispunha de energia de impacto suficiente para a completa avaliação do presente material. Porém apenas utilizar um pêndulo de maior energia não é a solução adequada, é preciso restringir a possibilidade de deformação plástica, aumentando o estado plano de deformações (corpo de prova de maiores dimensões) e a taxa de deformação.

Como consequência da grande quantidade de corpos de prova não rompidos, a construção da curva energia absorvida em função da temperatura ficou prejudicada na região do patamar superior. Por tal motivo, os valores de TTDF-FN apresentados, aqui, estão sujeitos a erro. Com isto, optou-se por não considerar os valores de TTDF-FN na análise da influência do tempo de imersão na solução A (que contém H_2S). São utilizadas nas análises apenas as $TTDF_{EA}$, $TTDF_{EA-DN}$, $TTDF_{EL}$ e $TTDF_{EL-DN}$ (Figuras 7.1 e 7.2).

Nas Figuras 7.1 e 7.2 comprova-se que há tendência de diminuição das TTDFs com o tempo de imersão, principalmente quando se examinam as $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EL-DN}$, o que pode ser considerada uma leve tenacificação no material.

Figura 7.1 - Gráfico comparativo das TTDFs para a seção transversal. Fonte: Autora.

Figura 7.2 - Gráfico comparativo das TTDFs para a seção longitudinal. Fonte: Autora.

Deve-se, primeiramente, dizer que não era esperada essa (leve) tenacificação do material, com a submissão do aço a um meio que contém H_2S . No entanto, é notável (Figuras 7.1 e 7.2) que as temperaturas de transição dúctil frágil mais altas são sempre as do material tal como recebido – não imersos na solução A, que contém H_2S .

Após ensaio Charpy também foi realizada análise de fractografia nos corpos de prova rompidos, onde se observa que o material comportou-se conforme o

previsto, ou seja, em temperaturas mais altas ocorreu fratura dúctil, em temperaturas próximas a TTDF obteve-se fratura mista, com aparecimento de fraturas dúctil e frágil, e nas temperaturas mais baixas observou-se o aparecimento de fratura frágil. O comportamento e aspecto da fratura tanto na seção longitudinal como na transversal, em suas respectivas temperaturas, apresentaram mesmas características (Figuras 6.34 a 6.61). Nas temperaturas mais altas e intermediárias, houve o aparecimento de delaminação, na maioria das vezes avançando a seção do entalhe. Esse fenômeno é comum em aços de alta resistência, como observado pelos autores Shanmugam e Pathak (1996); Tsuji et al. (2004) e no presente trabalho com o aço X65.

Após o exame desses corpos de prova em MEV observou-se que houve aparecimento de microtrincas (aproximadamente 20 a 400µm) para 96h de imersão, a -196°C, nas duas seções (transversal, Figura 6.41 e longitudinal, Figura 6.55). Nos corpos de prova que passaram por imersão durante 360h, nas duas seções foram observadas microtrincas: para a seção transversal a -196°C (Figura 6.44) e para a seção longitudinal em duas temperaturas, -92°C (Figura 6.58) e -196°C (Figura 6.61).

Há três possíveis hipóteses para justificar o aparecimento dessas microtrincas nos materiais que sofreram imersão, explicando o comportamento apresentado pelo aço estudado, conforme apresentado pela Figura 7.3.

Propõe-se, aqui, um mecanismo para explicar o aparecimento das microtrincas e sua relação com a leve tenacificação. Deve-se lembrar que foram encontradas microtrincas nos corpos de prova submetidos às temperaturas mais baixas e apenas para as amostras que foram imersas na solução A, seja por 96h ou 360h.

Essas temperaturas, onde foram observadas microtrincas, são as mais críticas dos ensaios Charpy realizados, portanto, é viável esperar um trincamento por simples diminuição da ductilidade devido à diminuição da temperatura. No entanto, se esse trincamento ocorre apenas por diminuição da ductilidade devido ao abaixamento da temperatura, tais microtrincas deveriam ter sido observadas também para a condição tal como recebida (0h de imersão). As

fractografias das superfícies para 0h de imersão não mostraram microtrincas em nenhuma temperatura do ensaio Charpy.

No entanto, a diminuição da temperatura pode ter dois efeitos sobre o hidrogênio presente em solução sólida: acarreta a diminuição da solubilidade do hidrogênio no aço (Figura 7.3) e diminui seu coeficiente de difusão. Assim, enquanto o corpo de prova está sendo resfriado em nitrogênio líquido, apesar da diminuição do coeficiente de difusão, o hidrogênio ainda difunde, tentando ser eliminado do aço (mesmo que com velocidade cada vez menor). No percurso da difusão, os átomos de hidrogênio podem colidir com sítios de ancoramento irreversíveis, que estão ainda desocupados após as imersões por 96h e 360h (como já sugerido para explicar a diminuição da energia absorvida no patamar superior). Ao colidir com um sítio irreversível livre, ocorre o aprisionamento definitivo do hidrogênio, que, se for atingida a concentração crítica levará a nucleação da trinca. Essa hipótese não é verdadeira, pois conforme exames realizados nos corpos de prova antes e após sofrerem resfriamento em nitrogênio líquido não foram encontradas microtrincas ao longo de nenhum corpo de prova (item 5.2.9 e 6.4.3).

Figura 7.3 - Diagrama de fases Fe-H. Fonte: INFOMET

Há, ainda, outra hipótese: tais microtrincas podem ter sido formadas durante a imersão de 96h e 360h na solução A. Porém, se isso é verdade, as microtrincas deveriam ter sido observadas em todas as temperaturas de ensaio Charpy, o que não ocorreu.

A terceira hipótese é de que as microtrincas ocorreram durante o ensaio Charpy, a qual também pode explicar a (leve) tenacificação que o material apresentou. Durante a imersão do material na solução A, ocorre acúmulo de hidrogênio nas regiões de maior concentração de sítios ancoradores. No momento do ensaio Charpy, essas regiões se abrem, na forma de microtrincas, provocando uma mudança no estado do campo de tensões, levando à necessidade de mais energia até a ruptura, explicando a tenacificação do material estudado.

8 CONCLUSÕES

Esta pesquisa permitiu obter as seguintes conclusões:

- 1- O tubo X65 estudado é uma evidência de que é possível a obtenção de aços resistentes ao HIC, com microestrutura de Ferrita/Perlita, desde que, tais aços, possuam baixas quantidades de inclusões, microestrutura refinada e ausência de bandeamento.
- 2- As curvas de energia absorvida no impacto (ensaio Charpy), ajustadas pelo método da tangente hiperbólica, mostraram que o patamar superior das seções longitudinal e transversal foi influenciado pelo tempo de imersão na solução A: quanto maior o tempo de imersão menor é a energia absorvida no patamar superior, mesmo não sendo uma diminuição acentuada.
- 3- O tempo de imersão em solução A influenciou a TTDF do material. Particularmente, as $TTDF_{EA-DN}$ e $TTDF_{EL-DN}$ das duas seções do tubo (longitudinal e transversal) apresentam tendência à diminuição com o tempo de imersão.
- 4- A pequena dependência dos parâmetros, energia do patamar superior e TTDF, com o tempo de imersão, permite concluir que a permanência das amostras em imersão por tempos maiores do que o estabelecido pela norma NACE TM0284 (2011) não levam à fratura do material. Ou seja, a resistência ao HIC se deve a características intrínsecas do aço: sítios de ancoramento, suas quantidade, forma e distribuição.
- 5- O aço estudado fractograficamente comportou-se conforme o esperado, em temperaturas mais altas ocorreu fratura dúctil, em temperaturas próximas a TTDF obteve-se fratura mista e nas temperaturas mais baixas ocorreu fratura frágil.
- 6- Os resultados de TTDF e os exames fractográficos realizados permitiram concluir que o material sem imersão (0h de imersão), bem como, os materiais imersos por 96h e 360h não apresentavam microtrincas, nem no seu estado original, nem após o término da imersão. As microtrincas encontradas para as condições de imersão (96h e 360h), nas temperaturas mais críticas dos ensaios Charpy

realizados (-91°C e -196°C), provavelmente foram nucleadas durante o impacto, devido ao acúmulo localizado de hidrogênio. Tais microtrincas levam à leve tenacificação observada, devido à mudança do estado de tensões.

- 7- Para longos tempos de imersão (solução A) inicia-se um novo processo de falha a partir de microtrincas distribuídas na superfície da fratura, evidenciando que as características intrínsecas do material (em aços de alta resistência ao HIC), como contornos de grão e textura, passam a ser relevantes no mecanismo de fratura.
- 8- Independente do tempo de imersão e do aparecimento ou não de microtrincas, o valor de energia absorvida encontrado em todos os corpos de prova, do tubo API 5L X65 *sour* deste estudo, foram muito superiores ao exigido pela norma API 5L (2012).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar o comportamento de um material *sour* e não *sour* realizando testes com tempos de imersão de 96 horas, 300 horas, 360 horas e superiores e também verificar quando ocorre a saturação de hidrogênio nos sítios de ancoramento.
- Utilizar uma máquina de teste de impacto com uma capacidade superior a 300J e realizar testes com temperaturas superiores a -50°C para se conseguir identificar com exatidão o patamar superior do material em estudo.
- Utilizar outros métodos de análise sugeridos pela norma ASTM E23 (2012), como a porcentagem de fratura dúctil através do exame das superfícies e posterior levantamento dos gráficos de porcentagem de fratura dúctil em função da temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSELSEN, O. M., GRONG, O., SOLBERG, J. K. **Structure-property relationships in intercritical heat affected zone of low-carbon microalloyed steels**. Materials Science and Technology, v.3, n 8, p.649-655, aug. 1987.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 5L: **Specification for Pipe Line**, API Specification 5L. 45 ed. December 2012.

ASM METALS HANDBOOK, **Properties and selection: irons steel and high performance alloys**, ASM International, v.1, 1990.

ASTM A112, American Society for Testing and Materials: **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. United States, 2010.

ASTM A370, American Society for Testing and Materials: **Standard Test methods and definitions for mechanical testing of steel products**. United States, 2012.

ASTM E23, American Society for Testing and Materials: **Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials**. Philadelphia, USA, 2012.

ASTM E45, American Society for Testing and Materials: **Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel**. Philadelphia, USA, 2013.

ASTM G148, American Society for Testing and Materials: **Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique**. United States, 2003.

BALLESTEROS, A. F.; PONCIANO, J. A. C; BOTT, I. S. **Susceptibilidade de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API 5L X80 à Corrosão Sob Tensão e à Fragilização por Hidrogênio**, São Paulo, Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 6, n. 3, p. 147-152, jan.-mar. 2010.

BAUER, J.; FLU"SS, P.; AMORIS, E.; SCHWINN, V. **Microstructure and properties of thermomechanical controlled processing steels for linepipe applications**; Volume 32 Issue 4, pp. 325-330; 01 August 2005.

CALLISTER, W, D, Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª.ed. Editora LTC, 2008.

CARNEIRO, R. A.; RATNAPULI, R. C.; LINS, V. F.C. **The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking**. Materials Science & Engineering A. 2002.

CHATTORAJ, I. **The effect of hydrogen induced cracking on the integrity of steel components.** Sādhanā, Vol. 20, Part 1, February 1995, pp. 199-211.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**, 6ª Edição, 1988.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns.** 4ª edição. São Paulo: Blucher, 2008.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica.** Ed. Guanabara Dois S.A 2ª Ed., 1981.

DOMIZZI, G.; ANTERI, G.; OVEJERO-GARCIA, J. **Influence of sulfur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels.** Corrosion.Science.v. 43, p. 325-339, 2001.

DONG, A. C. F.; LIU, A. Z. Y.; LI, A. X. G.; CHENG, Y. F. **Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking.** International Journal of Hydrogen Energy 34, 2009.

EASON, E.D.; WRIGHT, J.E.; AND ODETTE, G.R. **Improved Embrittlement Correlations for Reactor Pressure Vessel Steels.** U.S. Nuclear Regulatory Commission, NUREG/CR- 6551, 1998.

EIRCKSONKIRK, M.; SHAIKH, A. **Insights and observations arising from curvefitting the Charpy V-Notch and tensile data contained within the United States' light water reactor surveillance database.** In: Proceedings of PVP2008-61650 ASME 2008 Pressure Vessels and Piping Division Conference, Chicago-Illinois, USA, 2008.

FASSINA, P.; BOLZONI, F.; FUMAGALLI, G.; LAZZARI, L.; VERGANI, L.; SCIUCCATI, A. **Influence of hydrogen and low temperature on mechanical behavior of two pipeline steels.** Engineering Fracture Mechanics 81 (2012) 43–55.

FRAPPART, S.; FEAUGAS, X.; CREUS, J.; THEBAULT, F.; DELATTRE, L.; MARCHEBOIS, H. **Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electro chemical permeation test.** Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1467–1479.

FENG, B. **Effect of Ti and Ti-Nb on the stability of the austenite grain structure and [austenite to ferrite] transformation characteristics in C-Mn steel under hot rolling conditions;** Doctor of Philosophy thesis, Department of Materials Engineering, University of Wollongong, 268p, 1991.

FERREIRA, P. J.; ROBERTSON, I. M.; BIRNBAUM, H. K. **Hydrogen effects on the interaction between dislocations;** Acta mater.Vol. 46, No. 5, pp. 1749±1757,; PII: S1359-6454(97)00349-2, 1998.

FIORI, M. A. P. **Desenvolvimento de método experimental para avaliação da fragilização por hidrogênio de Aço Maraging**.2012. (Trabalho de Formatura). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GONZÁLEZ, M. F.; OKAMOTO, M. A.; PEREZ DE OLIVEIRA, M.; GOLDENSTEIN, H.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Damages Originated by Hydrogen in Microalloyed Steel Plate and Pipes in Agreement to API 5L X65 and X80**. Rio Pipeline Conference & Exposition, 2011.

GORNI, A. A. **Os Tratamentos Termomecânicos Garantem a Competitividade dos Produtos Planos de Aço**. Revista Industrial Heating - Jul a Set , 2012.

GORNI, A. A. SILVEIRA J. H. D.; REIS J. S.S. **Metalurgia dos aços microligados usados na fabricação de tubos soldados com grande diâmetro**. Revista Tubo & Companhia, 5:26, Set-Out 2009, pág. 52-63.

GORNI, A. A.; MEI, P. R. **Aços alternativos ao HY-80 sem a necessidade de aplicação de têmpera e revenido**. Revista da Escola de Minas – REM, Ouro Preto, MG. vol. 56, nº4, Outubro à Dezembro de 2003.

GOUVEIA, K. C. **Investigação dos métodos de determinação da temperatura de Transição dúctil-frágil (TTDF) utilizando ensaio de impacto Charpy**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Centro Universitário da FEI. São Bernado do Campo, 2013.

GRAY, J. M. **Low manganese sour service linepipe steel. Microalloyed steels for sour service**. International seminar, São Paulo Brazil 20-22 august 2012.

GRAY, J. M. **Technology of Microalloyed Steel for Large Diameter Pipe**, International Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 2, n. 2 p.95-122, 1973.

GRAY, J. M. **Full-scale Testing of Linepipe for Severe H₂S Service**, NACE Canadian Regional Western Conference, Anchorage, Alaska, 19-22 February, 1996.

GRAY, J. M. **Linepipe and Structural Steel Produced by High Speed Continuous Casting**, United States Patent 5,993,570, 30 November, 1999.

GRIMPE, F. et al. **Development, Production and Application of Heavy Plates in Grades up to X120**. In: 1st International Conference on Super-High Strength Steels. Proceedings.Associazione Italiana di Metalurgia/Centro Sperimentali Materiali, Rome, 10 p, November 2004.

GROBLER, C.; VAN ROOYEN, G. T. **The Mechanisms by Which Splitting Occurs Along Sheared Edges And In Charpy Specimens Of A 120/0 Chromium Steel**. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 27, No.1, pp. 49-58, 1988.

HASHEMI, S. H.; MOHAMMADYANI, D. **Characterisation of weldment hardness, impact energy and microstructure in API X65 steel**. International Journal of Pressure Vessels and Piping 98 (2012) 8-15.

HASKEL, H.; PAULETTI, E.; MARTINS, J. P.; CARVALHO, A. L. M. **Evaluation of delamination mechanisms from Charpy impact test in API-X70 steel**. 13th International Conference on Fracture. June (2013), Beijing, China.

HEISTERKAMP, F.; HULKA, K.; GRAY, J. M. **Metallurgical Concept and full-scale testing of high toughness, H₂S resistant 0.03% - 0.010%Nb steel**. Niobium Technical Report, CBMM, São Paulo, February, 1993.

HERTZBERG, R. W. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. 4th ed. New York ; Chichester: John Wiley, 1996.

HILLENBRAND H. G.; GRAF, M.; KALWA C. **Development and production of high strength pipeline steels**. EUROPIPE GmbH Formers.49 40878 Ratingen, Germany, 2001.

HILLENBRAND H. G.; KALWA C. **High strength line pipe for project cost reduction**. World pipelines, v. 2, n. 1, 2002

HINCAPIE-LADINO D. **Resistência à corrosão e ao trincamento induzido por hidrogênio de aços para tubos API 5LX65**. 2012. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. ed. rev. 2012.

HINCAPIE-LADINO D.; FALLEIROS N. A. **Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, 2014.

HONEYCOMBE, R. W. K. **Steel – Microstructure and Properties**, E. Arnold (Publishers) Ltd. 1981.

HOU H.; CHEN Q.; LIU Q.; HAN H. **Grain deformation of a Nb-Ti microalloyed steel through heavy deformation controlled colling**. Journal of materials processing technology, v.137, p173-176, 2003.

IKI, H.; NAGAYOSHI, A.; SUEDA, K.; OHNISHI, K. **Development of high-strength steel plate for offshore structures produced by TMCP**. In: 17th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 1998. OMAE98-2181 (cd rom), 1998. Proceedings Portugal. ASME, 1998.

IMAI, S. **General Properties of TMCP Steels**. Proceedings of The Twelfth (2002) International Offshore and Polar Engineering Conference - Kitakyushu, Japan, May, 2002.

INFOMET - Informações britadas, fundidas e laminadas. **Handbook Diagrama de Fases, Diagrama binário**. Disponível em : <http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=228>. Acesso em 20/10/2014.

INTERNATIONAL IRON AND STEEL. **High strength low alloy steels**. Brussels, Iron and Steel Institute, 1987. Cap 3, 3.1-3.33.

INTERRANTE, C. G. **Basic Aspects of the problems of hydrogen in steels**, Current Solutions to hydrogen problems in steel. ASM, Metal Park, p. 3-17, 1982.

ISHIKAWA, N.; ENDO, S.; DOI, M.; FUKAI, H. **High performance steel pipes for offshore structures**. In: 17th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 1998. OMAE98-2181 (cd rom), 1998. Proceedings Portugal. ASME, 1998.

ISO 17081, International Organization for Standardization: **Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique**, 2004.

JIN, T.Y.; LIU, Y.F.; CHENG, Y.F. **Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel**. International journal of hydrogen energy v. 35, p. 8014-8021, 2010.

JU, J. B.; LEE, J. S.; JANG J. I. **Fracture toughness anisotropy in a API steel line-pipe**. Materials Letters 61 (2007) 5178–5180.

KIM W. K.; KOH S. U.; YOUNG Y. B.; KIM K. Y. **Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels**. Corrosion Science v. 50, p. 3336–3342, 2008.

KRISHNADEV, M. R.; DIONNE, S.; MORRISSON, J. **Observation of Splits on the Surface of Fracture Toughness Test Specimens of HY-130 Steel**. Materials Characterization 24:169-178 (1990).

LEE, J. L.; LEE, J. Y. **The interaction of hydrogen with the interface of Al₂O₃ particles in iron**. Metallurgical Transactions A, V. 17, p.2183-2186, 1986.

LIU H.Y.; WANG S. C.; HSIEH I. **Effect of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in low carbon steel**. China steel Technical report, v. 10, p. 22-31, 1996.

LLEWELLYN, D. T. **Steels – Metallurgy and Applications**. Butterworth & Heinemann (Publishers), 1994.

MAZANCOVÁ E.; WYSLYCH, P.; MAZANEC, K. **Relationship Between Microstructure of Sour grade steels and their HIC resistance**, 2000.

MEYERS, M. A., CHAWLA K. K.; **Princípios de metalurgia mecânica**. São Paulo, Brasil : Edgard Blücher, c1982.

NACE TM 0284, National Association of Corrosion Engineers: **Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking**. NACE International; 2011.

NIETO, J.; ELÍAS, T.; LÓPEZ, G.; CAMPOS, G.; LÓPEZ, F.; DE, A. K. **Process and quality controls for production of linepipe slabs for sour service applications at ArcelorMittal**, Lazaro Cardenas, México, 2013.

PALMER A. C.; KING R. A. **Subsea Pipeline Engineering**. 1 ed. Pennwell corporation, USA, 2004, p. 570.

PALMIERI, I. **Pré Sal e seus desafios quanto a seleção de materiais metálicos**, 66º Congresso da ABM 18-22 Julho, 2011.

PARK G. T.; KOH S. U.; JUNG H. G.; KIM K. Y. **Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel**. Corrosion Science, v. 50, p. 1865–1871, 2008.

PAXTON, H.W. **The Metallurgy of Steels for Large Diameter Linepipe**. In: **Alloys for the Eighties. Proceedings**. Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, June 1980, 185-211.

PLAUT, R. L.; GORNI, A. A.; NAKASHIMA, J. T.; PEREIRA, M. M.; SILVEIRA, J. H. D. **Estudo das propriedades mecânicas do aço API X70 produzido por laminação controlada**. São Paulo, 2009.

POZUELO, M.; CARREÑO, F.; RUANO, O.A. **Delamination effect on the impact toughness of an ultrahigh carbon–mild steel laminate composite**. Composites Science and Technology 66 (2006) 2671–2676.

PRESSOUYRE, G. M. **Communications: A Classification of Hydrogen Traps in Steel**. Metallurgical Transactions A, volume 10A, October 1979.

RAY, A.; PAUL, S.K.; JHA, S. **Effect of Inclusions and Microstructural Characteristics on the Mechanical Properties and Fracture Behavior of a High-Strength Low-Alloy Steel**. Journal of Materials Engineering and Performance Volume 4(6) December 1995---679.

Resenha Energética Brasileira - MME Ministry of Mining and Energy – 2013. Disponível em : <<http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional>> Acesso em 05/06/2014.

SANT'ANA, P. C.; GOMES, S. I. N.; FERREIRA, I. **Influência de tratamentos térmicos intercríticos nas propriedades mecânicas do aço API 5L X65**. 2º COBEF, Uberlândia MG. 18 a 21 de Maio de 2003.

SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDANI, M. **Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions**, John Wiley & Sons Ltd, Ottawa, pag.423-459, 2007.

SCHOFIELD, R.; ROWNTREE, G.; SARMA, N. V.; WEINER, R. T. **Arrowhead fractures in controlled-rolled pipeline steels**. Metals Technology July 1974.

SCHRÖDER, J.; SCHWINN, V.; LIESSEM, A. **Recent developments in sour service line pipe steels**. Proceeding of microalloyed steels for the oil and gas industry Symposium; 2007 Jan 23-26; Araxá, MG, Brazil.TMS; 2007. p. 123-134.

SERNA, S.; MARTÍNEZ, H.; LÓPEZ, S. Y.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, J. G.; ALBARRÁN, J. L. **Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels**, International Journal of Hydrogen Energy. 30, p. 1333–1338, 2005.

SHANMUGAM, P.; PATHAK, S. D. **Some studies on the impact behavior of banded microalloyed steel**. Engineering Fracture Mechanics. Vol. 53, No. 6, pp. 991-1005, 1996.

SHIN, S., Y.; HWANG, B.; LEE, S.; KIM, N., J.; AHN, S. S. **Correlation of microstructure and Charpy Impact properties in API X70 and X80 line-pipe steels**. Materials Science and Engineering A 458 (2007) 281–289.

SILVA, M. C.; **Caracterização das propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço API 5L X80 e determinação experimental de curvas J-R para avaliação da tenacidade a fratura**. 2004. 117 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Naval e Oceânica), Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo – SP, 2004.

SOUZA, S. A., **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. 4ª Ed., São Paulo, Edgard Blücher, 1974.

SOUZA, S. A., **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

STALHEIM, D. G.; BARNES, K. R.; MCCUTCHEON, D. B. **Alloy designs for high strength oil and gas transmission linepipe steels**. Proceeding of microalloyed steels for the oil and gas industry.Symposium, TMS, p. 73-108, 2007.

TANAKA, T. **Controlled rolling of steel plate and strip**. International Metals Reviews, 1981 No.4.

TEHEMIRO, H.; TAKEDA, T.; MATSUDA, S.; YAMAMOTO, K.; OKOMURA, H. **Effect of accelerated cooling after controlled rolling on the hydrogen induced cracking resistance of pipeline steel**. Transaction ISIJ, 1985, vol. 25, No. 9, p.982-988, 1985.

TRENTINI, **High strength low alloy steels**, International Iron and Steel Institute (IISI), Committee on Technology, Brussels, 1987.

TSUJI, N.; OKUNO, S.; KOIZUMI, Y.; MINAMINO, Y. **Toughness of Ultrafine Grained Ferritic Steels Fabricated by ARB and Annealing Process**. Materials Transactions, Vol. 45, No. 7 (2004) pp. 2272 – 2281.

VANCOUVER OBSERVER - Three years after Kalamazoo spill, Enbridge to BC: "You can trust us." Can we? Disponível em : <http://www.vancouverobserver.com/environment/reflections-third-anniversary-enbridge-michigan-kalamazoo-river-spill> . Acesso em 25/01/2015.

VANDER-VOORT, **Metallography, Principles and Practice**. ASM International, 1984.

VERDEJA, J.I.; ASENSIO, J.; PERO-SANZ, J.A. **Texture, formability, lamellar tearing and HIC susceptibility of ferritic and low-carbon HSLA steels**. Materials Characterization 50 (2003) 81– 86.

YAN, W., SHA, W., ZHU, L., WANG, W., SHAN, Y., YANG, K. **Delamination Fracture Related to Tempering in a High-Strength Low-Alloy Steel**. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2009.

YANG, M.; CHAO, Y. J.; LI, X.; TAN, J. **Splitting in Dual-Phase 590 high strength steel plates Part I. Mechanisms**. Materials Science and Engineering A 497 (2008) 451–461.

ZAKROCZYMSKI, T. **Entry of Hydrogen into Iron Alloys from the Liquid Phase**; In: ORIANI R.A.; HIRTH J.P. ŚMIAŁOWSKI M. Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1985.

ZEISLMAIR, U.; PÖPPERLING, R. K.; GRAF, M. K. **HIC-resistant low alloy steels for gas pipelines under sour service conditions**. Technical Report of ResearchInstitute Mannesmannröhren-Werke, 7p, 1996.

ZHAO, X.; JING, T.F.; GAO, Y.W.; QIAO, G.Y.; ZHOU, J.F.; WANG, W. **Annealing behavior of nano-layered steel produced by heavy cold-rolling of lath martensite**. Materials Science and Engineering A 397 (2005) 117–121.

ZHAO, M.; YANG, K.; SHAN, Y. **Comparison on strength and toughness behaviors of microalloyed pipeline steels with acicular ferrite and ultrafine ferrite**. Materials Letters, v. 57, p.1496–150, 2003.

ANEXO A – Desenho do corpo de prova para ensaio Charpy

MEDIDAS SEM TOLERÂNCIA CONFORME DIN 7168 – MÉDIA					
ATÉ 6	DE 6 ATÉ 30	DE 30 ATÉ 120	DE 120 ATÉ 400	DE 400 ATÉ 1000	DE 1000 ATÉ 2000
± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.5	± 0.8	± 1.2

1) As amostras estão com sobremetal do corte e com leve ângulo como abaixo:

2) Precisamos identificar a posição original da amostra. ENTÃO, FAVOR LIMPAR UMA FACE DE REF. E TIPAR*:
 * Favor tipar de leve e próximo da região ilustrada com asterisco que permanecerá na peça final.

3) Usinar o outro lado e remover a amostra (10x10x55) como abaixo, próximo da meia espessura:

Corpo-de-prova CHARPY – norma ASTM E23 (ainda sem entalhe).

POS.	Qt	DENOMINAÇÃO E DIMENSÕES	MATERIAL – REFERÊNCIA	PESO (kg)
01	XX	CHARPY X65 – MB	X65 – Centro	x

	TÍTULO: Charpy Metal de Base – X65	DES. n°: 02	
	DESENHADO POR: G. Donato	APROVADO POR: _____	REVISÃO n°: 01
	DATA DE DESENHO: __/__/__	DATA DE APROVAÇÃO: __/__/__	ESCALA: 1:1