

DESENVOLVIMENTO DE TUBO DE AÇO API 5CT GRAU L80 COM 1% CROMO SOLDADO POR ERW/HFIW

Pedro Netto da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro Março de 2016

DESENVOLVIMENTO DE TUBO DE AÇO API 5CT GRAU L80 COM 1% CROMO SOLDADO POR ERW/HFIW

Pedro Netto da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL MARÇO DE 2016 Silva, Pedro Netto da

Desenvolvimento de Tubo de Aço API 5CT Grau L80 com 1% Cromo Soldado por ERW/HFIW / Pedro Netto da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

VII, 64 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 61-64.

 Soldagem por indução de alta frequência. 2. Aços de alta resistência e baixa liga. 3. API 5CT L80. 4. Tubos de injeção. 5. Corrosão por CO₂. I. Payão Filho, João da Cruz.
 II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
 III. Título. Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE TUBO DE AÇO API 5CT GRAU L80 COM 1% CROMO SOLDADO POR ERW/HFIW

Pedro Netto da Silva

Março/2016

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este estudo teve como objetivo avaliar e comparar as propriedades mecânicas de dois tubos de aço API 5CT Grau L80 com diferentes composições químicas, os quais foram unidos longitudinalmente pelo processo de soldagem por indução de alta frequência e posteriormente temperados e revenidos ao longo de todo seu comprimento e sua seção. Como estes tubos são muito utilizados em *tubing* para injeção de fluidos em poços de petróleo, além dos ensaios mecânicos exigidos pela norma API 5CT e do exame metalográfico, foram conduzidos ensaios de corrosão por CO₂ com diferentes salinidades e pressões parciais de CO₂. Constatou-se que nos dois tubos a solda apresenta propriedades mecânicas inferiores em relação ao metal de base, embora ainda atenda às exigências da norma API 5CT. O aço 1%Cr-0,4%Mn, com pequenas adições de Ti, Mo e B, apresentou melhor resistência à corrosão por CO₂, maiores limites de escoamento e de resistência, e maior dureza, enquanto o aço 1%Cr-1,5%Mn apresentou melhor tenacidade. Os resultados observados foram justificadas pela microestrutura do aço 1%Cr-0,4%Mn, com grãos ligeiramente mais finos e carbonetos precipitados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF AN API 5CT GRADE L80 1% CHROMIUM STEEL PIPE WELDED BY ERW/HFIW

Pedro Netto da Silva

March/2016

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study aimed to evaluate and to compare the mechanical properties of two API 5CT Grade L80 pipes with different chemical compositions, which were joined by high frequency induction welding process with full-body post-weld heat treatment of quenching and tempering. As these pipes are commonly used for tubing in injection wells, in addition to the mechanical tests required by API 5CT, and metallographic analysis, CO₂ corrosion tests were performed with different salinities and CO₂ partial pressures. It was found that in both pipes the weld and its surrounding areas have lower mechanical properties than the base metal but they meet the requirements of API 5CT nevertheless. The 1%Cr-0,4%Mn steel, with small Ti, Mo and B additions, has better CO₂ corrosion resistance, higher yield and ultimate strengths, and higher hardness, while the 1%Cr-1,5%Mn steel has greater toughness. These results were justified by the 1%Cr-0,4%Mn steel's microstructure, which has smaller grains and fine carbide precipitates.

SUMÁRIO

| Capítulo 1. Introdução | 1 |
|---|----|
| Capítulo 2. Revisão Bibliográfica | 2 |
| 2.1. Aços de Alta Resistência e Baixa Liga | 2 |
| 2.2. Oil Country Tubular Goods | 2 |
| 2.3. Corrosão por CO ₂ | 4 |
| 2.4. Norma API 5CT | 8 |
| 2.5. Influência dos Elementos de Liga | 9 |
| 2.6 Tratamentos Térmicos e Evolução da Microestrutura | 10 |
| 2.7. Fabricação de Tubos por ERW/HFIW | 12 |
| Capítulo 3. Materiais e Métodos | 15 |
| 3.1. Materiais | 15 |
| 3.2. Ensaio de Tração | 17 |
| 3.3. Ensaio de Dobramento | 18 |
| 3.4. Ensaio de Dureza | 19 |
| 3.5. Ensaio de Microdureza | 19 |
| 3.6. Ensaio de Impacto | 20 |
| 3.7. Ensaio de Corrosão por CO ₂ | 21 |
| 3.8. Caracterização Microestrutural | 22 |
| Capítulo 4. Resultados e Discussão | 24 |
| 4.1. Apresentação dos Resultados | 24 |
| 4. 1.1. Ensaio de Tração | 24 |
| 4.1.2. Ensaio de Dobramento | 25 |
| 4.1.3. Ensaio de Dureza | 25 |
| 4.1.4. Ensaio de Microdureza | 27 |
| 4.1.5. Ensaio de Impacto | 29 |
| 4.1.6. Ensaio de Corrosão por CO ₂ | 34 |
| 4.1.7. Caracterização Microestrutural | 36 |
| 4.2. Discussão dos Resultados | 53 |
| 4.2.1. Microestrutura | 53 |
| 4.2.2. Propriedades Mecânicas | 55 |
| 4.2.3. Corrosão | 57 |

| Capítulo 5. Conclusões | 59 |
|----------------------------------|----|
| Sugestões para Trabalhos Futuros | 60 |
| Referências Bibliográficas | 61 |

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Quando a produtividade dos poços de petróleo e gás começa a cair, o que se deve à redução de sua pressão interna, é comum a injeção de fluidos como água produzida, gás natural e/ou gás carbônico nesses poços a fim de aumentar sua pressão interna e recuperar sua produtividade.

A injeção de fluidos se dá através de tubos de aço com alta resistência mecânica, os quais devem estar adequados às exigências da norma API 5CT, que aborda faixas de composição química, processos de fabricação, propriedades mecânicas e, em alguns casos, resistência à corrosão em meios contendo sulfetos.

Os tubos API 5CT Grau L80 são comumente utilizados para *tubing* em poços de injeção de água ou de CO₂ e gás natural.

A empresa Apolo Tubulars desenvolve tubos Grau L80 a partir de aços contendo alguns elementos de liga que não são exigidos pela norma API 5CT, os quais são adicionados a fim de melhorar as propriedades mecânicas desses materiais, facilitar seu tratamento térmico e aumentar sua resistência à corrosão.

No entanto, como estes tubos não são laminados, mas fabricados por soldagem longitudinal (com "costura"), é necessário realizar um estudo sobre o efeito desses elementos de liga sobre sua soldabilidade e suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Neste trabalho, dois tubos em desenvolvimento com composições químicas diferentes foram avaliados, sendo levadas em consideração as exigências da norma API 5CT para tubos Grau L80. Foram realizados ensaios de tração, impacto e dureza, os quais foram complementados por ensaios de dobramento e microdureza, e caracterização microestrutural. Adicionalmente, foram conduzidos ensaios de resistência à corrosão por CO₂, os quais, embora não mencionados na norma API 5CT, se fazem interessantes considerando-se a presença deste gás nos fluidos de injeção transportados pelos tubos Grau L80.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços de Alta Resistência e Baixa Liga

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL, ou HSLA, acrônimo em inglês para *High-Strength Low-Alloy*), ou aços microligados, foram desenvolvidos para apresentar melhores propriedades mecânicas e/ou melhor resistência à corrosão atmosférica que os aços carbono convencionais [1].

Esses aços possuem baixo teor de carbono (normalmente de 0,05 a 0,25% C), para garantir boa conformabilidade e boa soldabilidade, teor de manganês variando até 2,0%, e adições de cromo, níquel, molibdênio, vanádio, nióbio, titânio e outros elementos de liga em diferentes quantidades, de acordo com as propriedades desejadas. Também influenciam suas propriedades, os processos termomecânicos empregados na fabricação [1].

Os aços ARBL, devido ao seu relativo baixo custo de produção, em comparação aos aços ligados (e.g. aços inoxidáveis) e ligas especiais (e.g. ligas de níquel), e às propriedades mecânicas, resistência à corrosão, e soldabilidade superiores às dos aços carbono [1,2], são amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás; em oleodutos, tanques de armazenamento, equipamentos submarinos e na fabricação de embarcações, entre outras aplicações.

2.2. Oil Country Tubular Goods

Oil Country Tubular Goods (OCTG) é uma família de produtos tubulares laminados ou soldados por ERW (acrônimo em inglês para *Electric Resistance Welding*), utilizados na indústria de petróleo e gás para perfuração, *casing* e *tubing* [3].

Os tubos de perfuração, como o próprio nome sugere, constituem a coluna de perfuração e estão sujeitos ao torque da broca, a vibrações, à tração devida ao próprio peso da coluna, a elevadas pressões internas exercida pelo fluido de perfuração, à flexão imposta pela direção não vertical de perfuração, e à erosão pelo atrito com a formação rochosa e com o cascalho carregado pelo fluido ascendente.

Os tubos para *casing* constituem a coluna de revestimento, sendo utilizados para revestir as paredes do poço perfurado e mantê-lo aberto para permitir a produção. Esses tubos também estão sujeitos à tração devida ao próprio peso da coluna, durante a instalação, a elevadas pressões internas exercidas pelo fluido de cimentação, e a elevadas pressões externas exercidas pela formação rochosa à sua volta.

Os tubos para *tubing* constituem a coluna que conecta o reservatório à cabeça do poço e são classificados de acordo com o tipo de fluido que transportam. Os tubos usados para *tubing* em poços de produção (ou simplesmente tubos de produção) transportam o fluido multifásico, contendo óleo, gases, água e material sólido, extraído do reservatório (fluido de produção) até a cabeça do poço. Já os tubos usados para *tubing* em poços de injeção (tubos de injeção), que são o foco deste trabalho, transportam os fluidos que serão injetados no reservatório para manter sua pressão e aumentar a produtividade [4]. Esses tubos estão sujeitos à tração pelo próprio peso da coluna, a elevadas pressões internas exercidas pelos fluidos transportados, à corrosão, associada ou não a esforços mecânicos, e à erosão, mais comumente observada em tubos de produção.



Figura 2.1. Representação esquemática da configuração das colunas de produção. Adaptado de [5].

Os fluidos mais comumente injetados nos poços offshore para aumentar sua produtividade são: água do mar, água de produção, gás natural e CO₂. Em vista de sua abundância e fácil obtenção, a utilização de água do mar é a opção mais evidente, porém a necessidade de ajuste químico da mesma para evitar a contaminação do óleo ou gás no reservatório muitas vezes torna esta opção muito custosa. Alternativamente, pode-se utilizar a água de produção, sendo esta muitas vezes a mais viável, tendo em vista que o descarte da água de produção no meio ambiente exige que a mesma tenha baixos teores de contaminantes, o que só é obtido através de um processo relativamente custoso. Além disso, a água de produção é química e biologicamente mais compatível com o reservatório que a água do mar. Entretanto, isso significa também que ela possui maiores teores de contaminantes, tais como CO₂, H₂S e cloretos, que podem causar danos aos tubos de injeção [6]. Além da injeção de água, existem, com a mesma finalidade, a injeção de gás natural e a injeção de CO₂, que muitas vezes constituem a melhor opção tanto economicamente quanto considerando a redução do impacto ambiental em decorrência da emissão desses gases na atmosfera [7]. Uma das dificuldades desta técnica, porém, é a mesma da injeção de água de produção, isto é, a presença de CO₂ e H₂S que, dissolvidos nos fluidos de injeção, podem levar à corrosão e à fragilização dos aços baixa liga [6] utilizados na fabricação de tubos de injeção.

2.3. Corrosão por CO₂

O aço pode sofrer corrosão quando em contato com gases úmidos ou com líquidos contendo gases dissolvidos. Quando os produtos de corrosão se depositam na superfície do aço na forma de um filme homogêneo, aderente e inerte no meio corrosivo, ele têm função protetora e pode reduzir a taxa de corrosão até zero com o passar do tempo, caso não seja danificado. Porém, quando este filme é danificado, ocorrendo novamente contato direto entre o aço e o meio corrosivo, ou quando os produtos de corrosão se depositam de forma irregular na superfície do metal, ocorre corrosão generalizada e/ou corrosão localizada [8,9].

O CO2 dissolvido na água forma ácido carbônico (H2CO3) segundo a reação:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{1}$$

O ácido carbônico é agressivo ao aço, levando à formação de produtos de corrosão na sua superfície. A qualidade deste produto, no entanto, pode sofrer influência de diversos fatores, dentre eles: composição e microestrutura do aço, salinidade, pH, temperatura, presença de H₂S, e pressão parcial de CO₂ [10,11].

Reações Eletroquímicas da Corrosão por CO2

O processo corrosivo do aço pelo ácido carbônico envolve a dissolução anódica do ferro e a evolução catódica do hidrogênio. As reações eletroquímicas envolvidas são [12]:

$$2H_2CO_3 + 2e^- \to H_2 + 2HCO_3^-$$
 (2.a)

$$2HCO_3^- + 2e^- \to H_2 + 2CO_3^{2-} \tag{2.b}$$

$$2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{2.c}$$

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{3}$$

A reação global do processo corrosivo é:

$$Fe + CO_2 + H_2O \rightarrow FeCO_3 + H_2 \tag{4}$$

Formas de Corrosão por CO₂

A corrosão por CO₂ se dá segundo duas formas: uniforme ou localizada, na forma de pites. A corrosão uniforme ocorre quando os produtos de corrosão depositados na superfície do aço apresentam baixa capacidade de proteção (devida à alta porosidade, por exemplo), aderência insuficiente e pouca resistência, sendo facilmente removível ou danificado. Com isso, observa-se a perda de massa e, consequentemente, redução da seção transversal aproximadamente uniforme ao longo da estrutura. Já a corrosão por pites é uma forma extremamente localizada de corrosão, que leva à formação de pequenos orifícios na superfície do aço e que se desenvolvem para o interior da seção transversal da estrutura, como uma trinca [9].

O mecanismo por trás da corrosão por pites é basicamente o mesmo daquele observado na corrosão uniforme, a diferença é que, enquanto em um aço que apresenta corrosão uniforme o filme protetor é de baixa qualidade e facilmente danificável, criando diversas regiões catódicas e anódicas ao longo da superfície da estrutura, num aço suscetível à corrosão por pites o filme apresenta melhor qualidade, não sendo tão facilmente danificável. Porém, a remoção acidental de uma pequena área de filme protetor imediatamente torna a região abaixo dela anódica e propensa à corrosão galvânica localizada, visto que uma área bem maior ao seu redor está protegida pelo filme e é, portanto, catódica [9, 13].

Fatores que Influenciam a Corrosão por CO2

O **pH** é um dos principais fatores que influenciam a corrosividade de um meio, uma vez que afeta a solubilidade dos íons Fe^{2+} . De acordo com KERMANI & MORSHED [14], o aumento do pH reduz consideravelmente a solubilidade do Fe^{2+} , o que corresponde à maior saturação da solução, acelerando, assim, o processo de precipitação do filme de FeCO₃, melhorando a proteção do aço e, consequentemente, reduzindo a taxa de corrosão. Além disso, o aumento do pH intrinsecamente implica redução na quantidade de íons H⁺, o que também leva à diminuição da taxa de corrosão. Por outro lado, o aumento da pressão parcial de CO₂ leva à redução do pH da solução devido ao aumento da formação de ácido carbônico, acelerando a taxa de corrosão do aço [15].

A **temperatura** também influencia a taxa de corrosão por CO₂. O crescimento do filme de carbonato é muito lento e dependente da temperatura, então a um pH alto, o aumento da temperatura acelera a precipitação do filme de carbonato, aumentando a proteção do aço e reduzindo a taxa de corrosão uniforme. Porém, a corrosão localizada passa a ser um problema devido à formação irregular do filme. O aumento da temperatura aumenta ainda mais a velocidade de formação do filme até que a corrosão localizada deixe de ser um problema. Por outro lado, a um pH baixo, em que o filme de carbonato sequer é formado, o aumento da temperatura acelera a taxa de corrosão do aço [11].

Outro fator relevante para a determinação da taxa de corrosão por CO_2 é a **salinidade**. De acordo com BRONDEL *et. al* [13], a taxa de corrosão inicialmente aumenta à medida que cresce a concentração de sal, atingindo seu valor máximo quando

a concentração de NaCl está próxima de 5%. A partir daí, o aumento da quantidade de sal dissolvido faz decrescer a taxa de corrosão do aço.

A **pressão parcial de CO**₂ é o fator mais importante a influenciar a taxa de corrosão do aço em meio úmido. Como comentado acima, o aumento da pressão parcial de CO_2 reduz o pH do meio e, consequentemente, aumenta a taxa de corrosão uma vez que não ocorre a formação de filme protetor sobre a superfície do aço [11, 15].

A **presença de H₂S** dissolvido no meio apresenta pouca influência sobre a taxa de corrosão por CO₂. A deposição de FeS junto com FeCO₃ torna o filme protetor menos aderente e, portanto, reduz a sua capacidade de proteger o aço, contribuindo para o aumento da taxa de corrosão [11]. No entanto, o principal problema da presença de H₂S dissolvido no fluido não é em relação à taxa de corrosão, mas no que diz respeito à fragilização por hidrogênio, podendo ocasionar [4].

- Fratura Induzida por Hidrogênio (HIC, acrônimo em inglês para Hydrogen Induced Cracking), em que a falha ocorre à baixa tensão e a direção de propagação da trinca não está relacionada à direção de aplicação do carregamento;
- Fratura Induzida por Hidrogênio Orientada por Tensão (SOHIC, acrônimo em inglês para *Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking*), na qual a baixa tensão influencia a direção de propagação da trinca; e
- Corrosão Sob Tensão por Sulfetos (SSC, acrônimo em inglês para Sulfide Stress Cracking), em que a tensão tem papel importante na propagação da trinca, isto é, sem a qual a trinca não se propagaria.

A composição química e a microestrutura do aço também têm influência sobre a taxa de corrosão por CO₂. No que diz respeito à microestrutura, ELIYAN & ALFANTAZI [16] mostraram que a microestrutura ferrítica, com grãos refinados ou grosseiros, apresenta maior suscetibilidade à corrosão que a ferrita acicular e a martensita, o que foi comprovado por OCHOA e colaboradores [17] ao observar que quanto mais bem definidas as regiões ferríticas e as regiões perlíticas, mais forte é o par galvânico entre a ferrita e a cementita. Além disso, quanto maior a fração volumétrica de Fe₃C e outros precipitados na microestrutura do aço, maior é a taxa de corrosão da ferrita, que é anódica em relação a estas fases [16] No entanto, a maior taxa de corrosão da ferrita não necessariamente implica maior taxa de corrosão do aço. Dependendo da composição química, o produto de corrosão pode apresentar maior ou menor capacidade de proteção do aço. O aumento do teor de cromo, por exemplo, melhora significativamente a resistência à corrosão por CO₂do aço em água salgada [18].

2.4. Norma API 5CT

As normas API constituem o conjunto de especificações, procedimentos e manuais mais amplamente utilizado na indústria de petróleo e gás. Uma das finalidades dessas normas é garantir a qualidade dos equipamentos que serão utilizados durante todo o processo de exploração e produção de petróleo e gás natural. A norma API 5L, por exemplo, trata especificamente de oleodutos e gasodutos [19], enquanto a norma API 5CT trata de tubos e conectores utilizados em *casing* e *tubing*.

A API 5CT contém definições, descrição dos processos de fabricação, propriedades mecânicas e químicas dos produtos, dimensões e tolerâncias, ensaios e técnicas de inspeção, identificação, e tipos de revestimento e proteção [19].

O código API 5CT Grau L80 refere-se a um grupo de tubos de aço ARBL utilizados para *casing* e *tubing*, e que devem atender a uma série de requisitos especificados pela norma. As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam os requisitos de fabricação, tratamentos térmicos e composição química dos tubos L80.

| Grau | Tipo | Processo de Fabricação | Tratamentos Térmicos | Temperatura de Revenimento (°C) mín. | | | |
|---|------|---------------------------|-------------------------|---|--|--|--|
| L80 | 1 | S or EW | Q&T | 566 | | | |
| L80 | 9Cr | S | Q&T | 593 | | | |
| L80 | 13Cr | S | Q&T | 593 | | | |
| S: <i>Seamless</i> (por laminação) EW: <i>Electric Welding</i> (por soldagem) Q&T: <i>QuenchingandTempering</i> (Têmpera e Revenimento) | | | | | | | |

Tabela 2.1. Requisitos de fabricação e tratamentos térmicos dos tubosAPI 5CT Grau L80. Adaptado de [19].

| Grau | Tino | | С | N | In | N | 10 | (| Cr | Ni | Cu | Р | S | Si |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Grau | Tipo | mín. | máx. | mín. | máx. | mín. | máx. | mín. | máx. | máx. | máx. | máx. | máx. | máx. |
| L80 | 1 | — | 0,43 | — | 1,90 | — | _ | — | _ | 0,25 | 0,35 | 0,03 | 0,03 | 0,45 |
| L80 | 9Cr | _ | 0,15 | 0,30 | 0,60 | 0,90 | 1,10 | 8,00 | 10,0 | 0,50 | 0,25 | 0,02 | 0,01 | 1,00 |
| L80 | 13Cr | 0,15 | 0,22 | 0,25 | 1,00 | _ | _ | 12,0 | 14,0 | 0,50 | 0,25 | 0,02 | 0,01 | 1,00 |

Tabela 2.2. Requisitos de composição química dos tubos API 5CT Grau L80.Adaptado de [19].

Esses tubos são comumente utilizados em colunas de produção e, recentemente, também em colunas de injeção de água ou de CO_2 [20], por isso, embora não sejam mencionados na norma API 5CT, os tubos Grau L80 devem ser submetidos a ensaios de corrosão por CO_2 para avaliação do seu desempenho nas condições de serviço.

2.5. Influência dos Elementos de Liga

As propriedades mecânicas, a microestrutura, a resistência à corrosão e soldabilidade de qualquer material metálico dependem diretamente da sua composição química. A seguir são listados os efeitos dos principais elementos de liga presentes nos aços ARBL que atendem aos requisitos da norma API 5CT para o Grau L80.

O **carbono** é um importante elemento de liga no aço, embora normalmente presente em baixíssima quantidade, sendo um dos principais responsáveis por sua elevada resistência mecânica quando em solução sólida intersticial. O aumento do teor de carbono aumenta a temperabilidade do aço, sua resistência à tração e a dureza, embora reduza sua soldabilidade e a ductilidade [1]. Um pequeno acréscimo de carbono, da ordem de 0,10% C, pode reduzir pela metade a tenacidade do aço a uma determinada temperatura [21].

A principal finalidade do **cromo** no aço é proporcionar o aumento significativo de sua resistência à corrosão e à oxidação, além de também aumentar sua dureza e garantir maior resistência mecânica a altas temperaturas. Este elemento é um forte formador de carbonetos, contribuindo, assim, para o aumento da dureza [1].

O manganês é inicialmente adicionado ao aço para combinar-se ao enxofre e evitar a fragilização causada por este elemento, mas também contribui para aumento da temperabilidade e para o refino de grãos [1, 2].

O teor de **boro** nos aços é normalmente bem pequeno, variando entre 0,0005 e 0,003% B, e tem como principal função, assim como o manganês, o aumento da temperabilidade e o refino de grãos [1].

O **molibdênio** é mais ferritizante que o cromo, e também retira o carbono da solução sólida intersticial através da precipitação de carbonetos, que contribuem para o aumento da resistência do aço. No entanto, quando o teor desse elemento de liga ultrapassa 0,35%, pode ocorrer redução da ductilidade pela precipitação do carbono na forma de grafita. Este efeito, porém, pode ser contornado com adições de cromo [22].

O **titânio**, o **nióbio** e o **vanádio** possuem papel importante nos aços microligados, porque promovem um aumento significativo da resistência mecânica e da dureza dos aços através do controle do tamanho de grão pela precipitação de carboneto nos contornos de grão. Estes elementos são também muito importantes para evitar a sensitização em aços inoxidáveis [23].

2.6. Tratamentos Térmicos e Evolução da Microestrutura

Em função da composição química e dos tratamentos térmicos aplicados, os aços ARBL podem apresentar diferentes microestruturas. No entanto, é exigência da norma API 5CT para o Grau L80 que o tratamento térmico aplicado seja têmpera, seguida de revenimento, como exposto na Tabela 2.1. Durante a têmpera, após aquecimento acima da linha A3 no diagrama de fases do sistema Fe-C (Figura 2.2), partindo de uma microestrutura totalmente austenítica, o aço é rapidamente resfriado para a obtenção de uma microestrutura totalmente martensítica, conforme indicado no diagrama de resfriamento contínuo (CCT, acrônimo em inglês para *Continuous Cooling Transformation*) na Figura 2.3.

Diferente do que é observado durante a transformação da austenita em perlita, que envolve a difusão dos átomos de carbono para a ocorrência de precipitação de carbonetos, na transformação martensítica, devido à elevada taxa de resfriamento, o carbono não consegue combinar-se com o ferro para formar cementita e se mantém em solução sólida, levando somente à deformação da rede cristalina.



Figura 2.2. Diagrama de fases do sistema Fe-C. Adaptado de [24].



Figura 2.3. Diagrama CCT genérico para um aço hipoeutetóide com 0,2%C. Adaptado de [25].

Esses átomos de carbono dissolvidos em solução sólida na martensita são os responsáveis pela elevada dureza deste microconstituinte e, quanto menor a temperatura de transformação, maior é a sua dureza, devida à maior densidade de discordâncias [25].

Após a têmpera, a fim de se evitar uma microestrutura frágil, embora com dureza muito elevada, faz-se o revenimento do material a fim de concedê-lo maiores ductilidade e tenacidade. Durante esse tratamento, a microestrutura sofre diversas alterações em função da temperatura e do tempo [26, 27]:

- Redistribuição dos átomos de carbono na martensita segregação e acúmulo de átomos de carbono em defeitos de rede, tais como discordâncias e maclas;
- Precipitação dos carbonetos de transição épsilon (ε) e eta (η), e perda parcial da tetragonalidade da martensita;
- Decomposição da austenita retida em ferrita e cementita, levando à formação de bainita ou bainita secundária;
- Conversão dos carbonetos de transição e dos átomos segregados de carbono em pequenas partículas alongadas de cementita;
- Esferoidização das partículas alongadas de cementita;
- Recuperação da ferrita através do movimento e cancelamento das discordâncias;
- Recristalização da ferrita;
- Coalescimento da cementita, tornando-se mais grosseira.

Ao final do revenimento, a microestrutura exibida pelo material é constituída de ferritaequiaxial e cementita.

2.7. Fabricação de Tubos por ERW/HFIW

Como mostrado na Tabela 2.1, a norma API 5CT prevê a fabricação de tubos Grau L80 por laminação ou por ERW. No entanto, o processo de fabricação por soldagem longitudinal não é mencionado quando há presença de cromo na composição química do aço utilizado, o que se deve à dificuldade de executar a soldagem em virtude da formação de óxidos nas superfícies a serem unidas. Porém, tendo em vista o menor custo de fabricação e o melhor controle da espessura dos tubos fabricados por soldagem, em relação aos tubos laminados, a Apolo Tubulars buscou adaptar o procedimento de soldagem padrão para permitir a fabricação por soldagem de um tubo API 5CT Grau L80 contendo 1% Cr. O primeiro processo de soldagem por resistência a alta frequência utilizado na fabricação de tubos foi o ERW/HFRW (acrônimo em inglês para *High Frequency Resistance Welding*), em que se utilizavam frequências da ordem de 150 Hz e se dava por contato, promovendo o aquecimento das superfícies a serem soldadas por efeito Joule. Atualmente, porém, um processo alternativo comumente empregado é o ERW/HFIW, que possui duas grandes vantagens sobre o processo ERW/HFRW: permite a utilização de frequências maiores, da ordem de 600 Hz, e a corrente se dá por indução, não por contato [3].

A fabricação de tubos por ERW/HFIW a partir de uma chapa consiste basicamente no aquecimento das extremidades de um esboço tubular, até a formação de um vértice "V" ao longo da conformação da chapa, como mostra a Figura 2.4. O aquecimento se dá pela corrente induzida por alta frequência e é suficiente para fundir as extremidades enquanto as mesmas são simultaneamente pressionadas no ponto de soldagem (indicado por "6" na Figura 2.4). Ocorre, então, a expulsão do metal fundido (Figura 2.5), que contém impurezas e óxidos formados durante o aquecimento.



Figura 2.4. Representação esquemática da soldagem de tubos por alta frequência. Adaptado de [28].

A junta resultante é constituída de uma linha de solda (LS) descarbonetada, devida à formação de CO e CO₂ ao longo das extremidades aquecidas pouco antes da união no vértice "V", de uma zona termicamente afetada (ZTA), adjacente à linha de solda, e de uma zona termomecanicamente afetada (ZTMA), localizada entre a ZTA e o metal de base [30]. A microestrutura heterogênea observada na junta soldada por ERW/HFIW é ilustrada na Figura 2.6, destacando-se as quatro regiões existentes.



Figura 2.5. Mapa de distribuição de temperaturas em uma junta durante sua soldagem por ERW, à medida que as faces são aproximadas. Adaptado de [29].



Figura 2.6. Regiões de uma junta soldada por indução de alta frequência: (1) Metal de base, (2) ZTMA, (3 e 4) ZTA e (5) Linha de Solda. Adaptado de [30].

Posteriormente, o tubo é temperado e revenido, e a região soldada passa a apresentar uma microestrutura homogênea e semelhante à do metal de base, composta por martensita revenida, que é, conforme discutido na seção 2.6, ferrita e carbonetos [31].

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

As amostras e os corpos de prova utilizados neste trabalho foram extraídos de tubos com $2\frac{7}{8}$ "de diâmetro externo e 5,51 mm de espessura, fabricados pela Apolo Tubulars a partir de dois aços ARBL com composições químicas diferentes, fornecidos pela ArcelorMittal. Esses aços, classificados em CQ1 e CQ2, de acordo com a composição química, diferem principalmente nos teores de carbono, manganês, cromo, molibdênio e boro, como pode ser observado na Tabela 3.1.

| | | | CQ1 | | | | |
|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| С | Cr | Mn | Мо | Cu | Ni | Al | Sn |
| 0,17 | 0,81 | 1,50 | 0,003 | 0,007 | 0,014 | 0,019 | 0,006 |
| Ti | Nb | V | В | Р | S | Si | Ca |
| 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,0006 | 0,011 | 0,0032 | 0,18 | 0,0026 |
| | | | CQ2 | | | | |
| С | Cr | Mn | Мо | Cu | Ni | Al | Sn |
| 0,21 | 0,82 | 0,39 | 0,031 | 0,006 | 0,015 | 0,031 | 0,006 |
| Ti | Nb | V | В | Р | S | Si | Ca |
| 0,014 | 0,003 | 0,003 | 0,0021 | 0,008 | 0,0035 | 0,17 | 0,0025 |

Tabela 3.1. Composição química nominal dos aços estudados neste trabalho.

A norma API 5CT não especifica a fabricação de tubos Grau L80 1%Cr por conformação mecânica seguida de soldagem longitudinal por resistência, porém, baseando-se nas vantagens da fabricação de tubos com costura sobre os tubos laminados, a Apolo Tubulars optou por fabricar seus tubos segundo este processo.

A soldagem dos tubos ocorreu à velocidade de 0,5 m/s, com frequência de corrente induzida de 400 kHz e na presença de uma atmosfera protetora de argônio. Esses parâmetros de soldagem foram selecionados a fim de evitar a presença de defeitos ao longo da linha de solda, tais como inclusões de óxido e falta de fusão, observados nos primeiros testes realizados (Figura 3.1). Após a soldagem, os tubos foram temperados e revenidos conforme indica a Tabela 3.2. Os parâmetros para os tratamentos térmicos

foram selecionados com base nos diagramas CCT (Figuras 3.2 e 3.3) simulados pelo *software* SteCalc 3.0 com base nas composições químicas fornecidas.



Figura 3.1. Defeito de falta de fusão observado em uma junta soldada por ERW/HFIW. Microscopia ótica. Aumento: 50x. Sem ataque.

Tabela 3.2. Parâmetros dos tratamentos térmicos.

| 1 00 | Austenitização | Têmpera | Revenimento | | |
|------|----------------|--------------|-------------|--|--|
| Aço | 47 s | 10 s | 48 s | | |
| CQ1 | 860°C | jato de água | 700°C | | |
| CQ2 | 860°C | jato de água | 700°C | | |



Figura 3.2. Diagramas CCT para o aço CQ1 gerado pelo software SteCalc 3.0.



Figura 3.3. Diagramas CCT para o aço CQ2 gerado pelo software SteCalc 3.0.

3.2. Ensaio de Tração

A fim de obterem-se informações acerca da resistência mecânica e da ductilidade dos aços estudados e, principalmente, da solda, foram realizados ensaios de tração uniaxial dos tubos na condição temperado e revenido, de acordo com a norma ASTM A370 (*Standard Test Method and Definitions for Mechanical Testingof Steel Products*), como determina a API 5CT [19, 32].

Para estes ensaios, foram utilizados corpos de prova retirados longitudinalmente aos tubos, nas posições 12h e 6h, conforme indicado na Figura 3.4. As dimensões dos corpos de prova são mostradas na Tabela 3.3.

| Dimensão | Medida (mm) |
|-------------------------|----------------|
| Calibração (G) | $50,8\pm0,13$ |
| Largura (D) | 38,1 |
| Raio (R) mín. | 25,4 |
| Comprimento (A) mín. | 57,2 |
| Espessura (t) | 5,51 |

Tabela 3.3. Dimensões dos corpos de prova de tração.



Figura 3.4. Posições (a), orientação (b) e dimensões (c) dos corpos de prova de tração. Adaptado de [19].

3.3. Ensaio de Dobramento

Diferente do ensaio de tração, o ensaio de dobramento é qualitativo e tem como objetivo apenas verificar a existência de defeitos metalúrgicos em decorrência do procedimento de soldagem e que podem ter efeito negativo sobre o desempenho do material em serviço.

Embora a norma API 5CT não especifique ensaios de dobramento para seus produtos, a fim de qualificar o processo de soldagem dos tubos, foram realizados ensaios de dobramento segundo as condições indicadas na Tabela 3.4, de acordo com as especificações da norma ASME BPVC IX (*Welding, Brazing, and Fusing Qualifications*), compatível com a norma ASTM A370 [19, 33]

| Aço | Posição | Orientação | LCP | DER | DC | Ângulo | |
|---|------------------|-------------|-------|----------|--------|--------|--|
| CQ1 CQ2 | Face da Solda | Transversal | 19 mm | 36,26 mm | 20 mm | 180° | |
| CQ1 CQ2 | Raiz da Solda | Transversal | 19 mm | 124 mm | 110 mm | 180° | |
| LCP: Largura do Corpo de Prova DER: Distância Entre os Rolos DC: Diâmetro do Cutelo | | | | | | | |

Tabela 3.4. Parâmetros utilizados nos ensaios de dobramento.

3.4. Ensaio de Dureza

Um dos principais parâmetros a serem verificados na avaliação de um aço para serviço em ambiente contendo H₂S, é a dureza. De acordo com a norma NACE MR0175 [32], um aço carbono deve apresentar, no máximo, 22 HRC para não ser considerado suscetível à corrosão sob tensão e, portanto, inadequado para emprego em ambientes contendo H₂S. Assim, após a têmpera e o revenimento, realizaram-se ensaios de dureza Rockwell C (HRC) de acordo com a norma ASTM E18, conforme solicitado pela norma API 5CT [19]. Para cada seção transversal dos tubos, foram feitas nove indentações, igualmente distribuídas entre os quatro quadrantes, conforme indicado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Representação esquemática do ensaio de dureza no 1º quadrante.

3.5. Ensaio de Microdureza

Embora não especificado pela norma API 5CT, o ensaio de microdureza Vickers constitui uma ferramenta importante para a caracterização de um tubo com costura, uma vez que a região soldada sofre muitas alterações microestruturais devido ao ciclo térmico de soldagem e aos tratamentos térmicos subsequentes.

Neste trabalho, em amostras dos tubos temperados e revenidos, foram realizados dois perfis de microdureza Vickers, com carga 0,5 kg e 15s de aplicação:

Ao longo de uma linha diagonal, formando um ângulo de 45° com a linha de solda, com início na parede externa, à esquerda da linha de solda, na ZTMA, cruzando a linha de solda na parede média, e terminando no extremo aposto, na parede interna à direita da linha de solda, também sobre a ZTMA (Figura 3.6.A).

 Ao longo da seção transversal das juntas soldadas, i.e., partindo do metal de base, atravessando a linha de solda, na posição 12h, até chegar ao metal de base no quadrante seguinte (Figura 3.6.B)



Figura 3.6. Representação esquemática dos perfis de microdureza Vickers. Regiões: 1. MB; 2. ZTMA; 3 e 4. ZTA; e 5. LS. Adaptado de [29]

3.6. Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto têm por objetivo avaliar a tenacidade ao impacto de um material em determinada temperatura através da energia absorvida pelo corpo de prova e pelo mecanismo de fratura observado. Estes ensaios, portanto, mostram como a tenacidade de um material varia com a temperatura e evidencia seu comportamento dúctil ou frágil.

Em amostras dos tubos temperados e revenidos, foram realizados ensaios de impacto Charpy V com corpos de prova *sub-size* (Figura 3.7), em concordância com as normas ASTM A370 e API 5CT, nas condições apresentadas na Tabela 3.5. Embora a norma API 5CT não exija a realização de ensaios de impacto a temperaturas acima ou abaixo de 0°C para tubos de grau L80, considerou-se de grande importância a realização

de ensaios à temperatura ambiente e a temperaturas negativas com o intuito de levantar um trecho das curvas de transição dúctil-frágil dos materiais estudados.

| Aço | Posição do Entalhe | Orientação | Temperaturas (°C) | | | | |
|--|-----------------------|------------|----------------------|---|-----|-----|-----|
| | LS | L | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | MB | L | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| CQ1 | LS | Т | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | ZTA | Т | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | MB | Т | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | LS | L | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | MB | L | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| CQ2 | LS | Т | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | ZTA | Т | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| | MB | Т | 27 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| LS: Linha de Solda ZTA: Zota Termicamente Afetada MB: Metal de Base L: Longitudinal T: Transversal | | | | | | | |

Tabela 3.5. Parâmetros utilizados nos ensaios de impacto.



Figura 3.7. Orientação (a) e dimensões (b) dos corpos de prova de impacto. Adaptado de [19].

3.7. Ensaio de Corrosão por CO2

A norma API 5CT não especifica a realização de ensaios de corrosão por CO₂ para os tubos de Grau L80. Porém, tendo em vista a aplicação desses tubos em poços de

injeção e a susceptibilidade dessas estruturas à corrosão por CO₂, fez-se importante a realização destes ensaios.

Os ensaios foram feitos de acordo com as normas ASTM G31 e ASTM G1 [35, 36] e os corpos de prova utilizados foram retirados longitudinalmente dos tubos na condição temperado e revenido, de modo a caracterizar apenas o metal de base.

As condições de realização dos ensaios são apresentadas na Tabela 3.6.

| Pressão Parcial de CO ₂ (bar) | Salinidade (% NaCl) | Temperatura (°C) | Tempo de Ensaio (h) |
|---|------------------------|---------------------|------------------------|
| 1,0 | 2 3 5 | 20 | 72 |
| 3,0 | 2 3 5 | 20 | 72 |
| 6,5 | 2 3 5 | 20 | 72 |

Tabela 3.6. Parâmetros dos ensaios de corrosão por CO2.

3.8. Caracterização Microestrutural

Como as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão apresentadas pelos materiais metálicos dependem diretamente da microestrutura que exibem, fez-se importante a caracterização microestrutural dos tubos estudados a fim de se compreender os resultados observados nos ensaios.

A preparação metalográfica das amostras (Tabela 3.7) para posterior análise microscópica foi realizada de acordo com a norma ASTM E3 (*Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*) [37].

A análise da microestrutura foi conduzida conforme indicado na Tabela 3.8.

| Aço | Lixamento | Polimento Abrasivo | Ataque Químico Microestrutura | Ataque Químico Contorno de Grão de Austenita Prévia |
|-----|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---|
| CQ1 | 100, 220, | Diamonta 1 um | Nital 20/ | 4% ácido pícrico |
| CQ2 | 400, 600, Diamante 1 μπ 1200 | | Nital 2% | 200 mL água destilada |

Tabela 3.7. Detalhamento da preparação metalográfica.

| Aço | Condição | Ataque | Método de Observação e Análise | | | |
|--|------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|--|--|
| | W Nital 2% | | МО | | | |
| CO1 | | Sem Ataque | MEV/EDS | | | |
| CQI | Q&T | Nital 2% | МО | | | |
| | | Contorno de Grão de Austenita Prévia | МО | | | |
| | W | Nital 2% | МО | | | |
| CO2 | | Sem Ataque | MEV/EDS | | | |
| CQ2 | Q&T | Nital 2% | МО | | | |
| | | Contorno de Grão de Austenita Prévia | МО | | | |
| W: Soldado Q&T: Temperado e Revenido MO: Microscopia Ótica MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Rajos X | | | | | | |

Tabela 3.8. Detalhamento dos métodos de observação e análise da microestrutura.

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos e de corrosão, os quais serão posteriormente discutidos, considerando-se a composição química dos aços e os resultados da caracterização microestrutural, buscando melhor compreender os fenômenos observados.

4.1. Apresentação dos Resultados

4.1.1. Ensaio de Tração

Os resultados obtidos com os ensaios de tração realizados são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente para os aços CQ1 e CQ2. A Tabela 4.3 contém as exigências da norma API 5CT para o Grau L80 no que diz respeito ao Limite de Escoamento (LE) e ao Limite de Resistência (LR).

| CQ1 | | | | | | | | | |
|---------|--------------|-----|---------|-------------------|-------|-------------|-----|-----|-------|
| Posição | Orientação | | L (M | J E Pa) | | LR (MPa) | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | Média | 1 | 2 | 3 | Média |
| 12h | Longitudinal | 617 | 624 | 625 | 622 | 680 | 679 | 701 | 687 |
| 6h | Longitudinal | 605 | 614 | 609 | 609 | 674 | 682 | 688 | 681 |

Tabela.4.1. Resultados dos ensaios de tração para o tubo CQ1.

Tabela 4.2. Resultados dos ensaios de tração para o tubo CQ2.

| CQ2 | | | | | | | | | |
|---------|--------------|-----|---------|----------|-------|-------------|-----|-----|-------|
| Posição | Orientação | | L (M | E Pa) | | LR (MPa) | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | Média | 1 | 2 | 3 | Média |
| 12h | Longitudinal | 635 | 629 | 638 | 634 | 702 | 699 | 703 | 701 |
| 6h | Longitudinal | 620 | 623 | 619 | 621 | 693 | 689 | 698 | 693 |

| Grau Tipo | | L (M | LR (MPa) | | |
|-----------|------|---------|-------------|------|--|
| | | mín. | máx. | mín. | |
| L80 | 1 | 552 | 655 | 655 | |
| L80 | 9Cr | 552 | 655 | 655 | |
| L80 | 13Cr | 552 | 655 | 655 | |

Tabela 4.3. Requisitos de tração estabelecidos pela norma API 5CT.Adaptado de [19].

Os ensaios de tração mostraram que os tubos CQ1 e CQ2 estão dentro das exigências da norma API 5CT para o Grau L80.

4.1.2. Ensaio de Dobramento

Ensaios de dobramento são qualitativos e têm como objetivo validar um procedimento de soldagem. Caso o corpo de prova apresente trincas ou frature durante o ensaio, o mesmo é considerado reprovado, enquanto é considerado aprovado quando nenhum desses fenômenos é ocorre.

Os ensaios de dobramento na face da solda e na raiz foram considerados satisfatórios, posto que nenhum corpo de prova dos tubos CQ1 e CQ2 apresentou trincas ou fraturou.

4.1.3. Ensaio de Dureza

Na Tabela 4.4 estão os valores máximos de dureza permitidos para os tubos Grau L80. Os resultados dos ensaios de dureza Rockwell C para os tubos CQ1 e CQ2 são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6. É possível constatar que os tubos CQ1 e CQ2 encontram-se nos limites de dureza estabelecidos tanto pela norma API 5CT para o Grau L80 quanto pela NACE MR0175.

Uma vez que valores de dureza inferiores a 20HRC não são considerados válidos [38] (apresentados entre parênteses nas Tabelas 4.5 e 4.6), as médias de dureza foram indicadas como menores ou iguais a 20HRC.

Tabela 4.4. Limites de dureza estabelecidos pela norma API 5CT.

| Grau | Tipo | Dui (HI | Dureza (HRC) | | | |
|------|------|------------|-----------------|--|--|--|
| | - | API 5CT | NACE MR0175 | | | |
| L80 | 1 | 23 | 22 | | | |
| L80 | 9Cr | 23 | 22 | | | |
| L80 | 13Cr | 23 | 22 | | | |

Adaptado de [19].

Tabela 4.5. Resultados dos ensaios de dureza Rockwell C para o tubo CQ1.

| | C | Q1 | | | | | |
|----------------|--------------|-----------------|------|-------|------|--|--|
| Pos | içã o | Dureza (HRC) | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | Média | | | |
| Parede Externa | 12h | (19) | 20 | (19) | < 20 | | |
| Parede Externa | 3h | (19) | (19) | (19) | < 20 | | |
| Parede Externa | 6h | (18) | (19) | (19) | < 20 | | |
| Parede Externa | 9h | (19) | (19) | (18) | < 20 | | |
| Parede Média | 12h | (16) | (19) | (17) | < 20 | | |
| Parede Média | 3h | (16) | (17) | (17) | < 20 | | |
| Parede Média | 6h | (19) | (18) | (16) | < 20 | | |
| Parede Média | 9h | (16) | (17) | (18) | < 20 | | |
| Parede Interna | 12h | (18) | (17) | (18) | < 20 | | |
| Parede Interna | 3h | (18) | (18) | (17) | < 20 | | |
| Parede Interna | 6h | (18) | (19) | (19) | < 20 | | |
| Parede Interna | 9h | (19) | (19) | (18) | < 20 | | |

Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de dureza Rockwell C para o tubo CQ2.

| | CQ2 | | | | | | | |
|----------------|--------------|------------------------|------|------|-------|--|--|--|
| Pos | içã o | Dureza (HRC) | | | | | | |
| | - | 1 | 2 | 3 | Média | | | |
| Parede Externa | 12h | 20 | (18) | 20 | < 20 | | | |
| Parede Externa | 3h | 20 | 20 | (19) | 20 | | | |
| Parede Externa | 6h | 21 | 21 | (19) | 20 | | | |
| Parede Externa | 9h | 20 | (19) | 20 | 20 | | | |
| Parede Média | 12h | (19) | 20 | (19) | < 20 | | | |
| Parede Média | 3h | (18) | 20 | (19) | < 20 | | | |
| Parede Média | 6h | (19) | (18) | 20 | < 20 | | | |
| Parede Média | 9h | (19) | (19) | (18) | < 20 | | | |
| Parede Interna | 12h | 21 | 20 | (19) | 20 | | | |
| Parede Interna | 3h | 20 | (18) | (19) | < 20 | | | |
| Parede Interna | 6h | 21 | (18) | 20 | 20 | | | |
| Parede Interna | 9h | 20 | 20 | (18) | < 20 | | | |

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as distribuições de dureza HRC pelos quadrantes dos tubos, ao longo da seção transversal. A linha de solda está localizada no centro do quadrante 12h.



Figura 4.1. Distribuição da dureza ao longo da seção transversal do tubo CQ1.



Figura 4.2. Distribuição da dureza ao longo da seção transversal do tubo CQ2.

4.1.4. Ensaio de Microdureza

A norma API 5CT não especifica ensaios de microdureza para os produtos que abrange, mas este teste é de grande importância para a caracterização mecânica dos metais através da determinação da dureza em regiões menores da superfície estudada. Os perfis de microdureza Vickers (HV) permitem uma observação mais detalhada da variação da dureza ao longo de uma região estreita, impossível de ser adequadamente caracterizada por meio de um ensaio convencional de dureza, como o Rockwell C. Os resultados de microdureza Vickers obtidos para os tubos CQ1 e CQ2 são apresentados na Tabela 4.7. Estes resultados foram posteriormente convertidos em gráficos (Figuras 4.3 e 4.4), em que a posição 7 equivale ao centro da linha de solda, para facilitar sua visualização e interpretação.

| Tabela | 4.7. Resultados | dos perfis | de microdureza | Vickers | aplicados |
|--------|------------------------|------------|-----------------|---------|-----------|
| | ao longo da ju | nta soldad | a dos tubos CQ1 | e CQ2. | |

| Aço | Perfil | | | | | | Mie | crodur (HV) | eza | | | | | |
|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| CO1 | А | 236 | 235 | 238 | 230 | 230 | 229 | 222 | 226 | 229 | 233 | 239 | 240 | 236 |
| CQI | В | 238 | 238 | 236 | 230 | 230 | 225 | 220 | 224 | 229 | 230 | 230 | 234 | 236 |
| CO2 | А | 243 | 243 | 241 | 238 | 238 | 236 | 230 | 235 | 237 | 237 | 240 | 240 | 242 |
| CQ2 | В | 245 | 243 | 242 | 242 | 241 | 235 | 232 | 236 | 241 | 241 | 243 | 243 | 248 |



Figura 4.3. Perfil de microdureza Vickers dos tubos CQ1 e CQ2 segundo a configuração A de indentações.



Figura 4.4. Perfil de microdureza Vickers dos tubos CQ1 e CQ2 segundo a configuração B de indentações.

4.1.5. Ensaio de Impacto

Os valores mínimos de energia absorvida especificados pela norma API 5CT para ensaios de impacto Charpy V realizados sobre produtos Grau L80 são apresentados na Tabela 4.8, enquanto os resultados dos ensaios de impacto estão organizados nas Tabelas 4.9 e 4.10. A partir desses resultados, para cada tubo foram montadas cinco curvas de energia Charpy V absorvida (uma para cada entalhe) em função da temperatura de ensaio, as quais, posteriormente, foram comparadas.

| Grau | Espessura (mm) máx. | Energia Absorvida (J) mín. | Direção de Ensaio |
|------|---------------------------|----------------------------------|----------------------|
| L80 | 11,59 | 14 | Transversal |
| L80 | 10,44 | 27 | Longitudinal |

Tabela 4.8. Energia Charpy V mínima em função da espessura e da direção de ensaio.Adaptado de [19].

29

| | | CQ1 | | |
|---------|--------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| Entalhe | Orientação | Temperatura | Energia A (. | Absorvida J) |
| | | (\mathbf{C}) | Sub-Size | Full-Size |
| | | 27 | 43 | 129 |
| | | 0 | 44 | 133 |
| MB | Longitudinal | -20 | 44 | 133 |
| | | -40 | 42 | 127 |
| | | -60 | 42 | 127 |
| | | 27 | 36 | 109 |
| | | 0 | 35 | 106 |
| LS | Longitudinal | -20 | 34 | 103 |
| | | -40 | 33 | 100 |
| | | -60 | 30 | 91 |
| | | 27 | 30 | 91 |
| | Transversal | 0 | 30 | 91 |
| MB | | -20 | 31 | 95 |
| | | -40 | 31 | 93 |
| | | -60 | 29 | 87 |
| | | 27 | 31 | 93 |
| | | 0 | 31 | 93 |
| ZTA | Transversal | -20 | 31 | 93 |
| | | -40 | 30 | 91 |
| | | -60 | 22 | 67 |
| | | 27 | 31 | 93 |
| | | 0 | 28 | 85 |
| LS | Transversal | -20 | 29 | 87 |
| | | -40 | 25 | 77 |
| | | -60 | 23 | 69 |

Tabela 4.9. Resultados dos ensaios de impacto Charpy V para o tubo CQ1.



Figura 4.5. Curvas de energia de impacto absorvida para o tubo CQ1. As curvas estão organizadas de acordo com temperatura de realização do ensaio e posição do entalhe.

| | | CQ2 | | |
|---------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Entalhe | Orientação | Temperatura | Energia A (A | Absorvida J) |
| | | (C) | Sub-Size | Full-Size |
| | | 27 | 37 | 113 |
| | | 0 | 36 | 109 |
| MB | Longitudinal | -20 | 35 | 107 |
| | | -40 | 35 | 107 |
| | | -60 | 35 | 107 |
| | | 27 | 33 | 101 |
| | | 0 | 32 | 97 |
| LS | Longitudinal | -20 | 30 | 91 |
| | | -40 | 28 | 85 |
| | | -60 | 27 | 83 |
| | | 27 | 29 | 89 |
| | | 0 | 29 | 89 |
| MB | Transversal | -20 | 29 | 89 |
| | | -40 | 28 | 85 |
| | | -60 | 25 | 77 |
| | | 27 | 29 | 87 |
| | | 0 | 31 | 93 |
| ZTA | Transversal | -20 | 28 | 85 |
| | | -40 | 28 | 85 |
| | | -60 | 24 | 73 |
| | | 27 | 23 | 67 |
| | | 0 | 20 | 61 |
| LS | Transversal | -20 | 17 | 53 |
| | | -40 | 18 | 55 |
| | | -60 | 15 | 46 |

Tabela 4.10. Resultados dos ensaios de impacto Charpy V para o tubo CQ2.



Figura 4.6. Curvas de energia de impacto absorvida para o tubo CQ2. As curvas estão organizadas de acordo com temperatura de realização do ensaio e posição do entalhe.

A seguir, são apresentados os gráficos de energia de impacto absorvida pelos tubos CQ1 e CQ2, fixando-se uma posição de entalhe e variando-se a temperatura.



Figura 4.7. Curvas de energia absorvida, em função da temperatura, para ensaios de impacto Charpy V longitudinal com entalhe posicionado no metal de base.



Figura 4.8. Curvas de energia absorvida, em função da temperatura, para ensaios de impacto Charpy V longitudinal com entalhe posicionado na linha de solda.



Figura 4.9. Curvas de energia absorvida, em função da temperatura, para ensaios de impacto Charpy V transversal com entalhe posicionado no metal de base.



Figura 4.10. Curvas de energia absorvida, em função da temperatura, para ensaios de impacto Charpy V transversal com entalhe posicionado na ZTA.



Figura 4.11. Curvas de energia absorvida, em função da temperatura, para ensaios de impacto Charpy V transversal com entalhe posicionado na linha de solda.

4.1.6. Ensaio de Corrosão por CO2

Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão por CO₂ realizados com os parâmetros da Tabela 3.6. Estes resultados foram posteriormente utilizados para construir os gráficos das Figuras 4.12 a 4.14 com o objetivo de facilitar sua interpretação.

| Pressão Parcial de CO ₂ | Salinidade | Taxa de Corrosão (mm/ano) | | | |
|---------------------------------------|------------|------------------------------|------|--|--|
| (bar) | (% NaCI) | CQ1 | CQ2 | | |
| 1,0 | 2 | 0,56 | 0,49 | | |
| | 3 | 0,45 | 0,52 | | |
| | 5 | 0,89 | 0,29 | | |
| | 2 | 1,29 | 0,71 | | |
| 3,0 | 3 | 1,26 | 0,80 | | |
| | 5 | 1,13 | 0,82 | | |
| | 2 | 1,66 | 1,11 | | |
| 6,5 | 3 | 1,57 | 0,96 | | |
| | 5 | 1,61 | 0,92 | | |

Tabela 4.11. Resultados dos ensaios de corrosão por CO₂ para os aços CQ1 e CQ2.



Figura 4.12. Taxas de corrosão por CO₂ dos aços CQ1 e CQ2 em solução com diferentes salinidades e pressão parcial de CO₂ igual a 1,0bar.



Figura 4.13. Taxas de corrosão por CO₂ dos aços CQ1 e CQ2 em solução com diferentes salinidades e pressão parcial de CO₂ igual a 3,0bar.





4.1.7. Caracterização Microestrutural

Inicialmente, após preparação metalográfica da superfície e ataque com solução Nital 2%, foi feita uma análise dos tubos como soldados, sem tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Foram observadas as quatro zonas tipicamente presentes numa junta soldada por ERW/HFIW, isto é: linha de solda, zona termicamente afetada, zona termomecanicamente afetada, e metal de base. As Figuras 4.15-19 mostram as alterações microestruturais em cada uma dessas regiões.

Posteriormente, foi iniciado o estudo da microestrutura dos tubos temperados e revenidos, o que se deu em três etapas:

- Análise da superfície sem ataque químico, por microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios X, a fim de facilitar a caracterização de eventuais inclusões não metálicas sem o contraste com a matriz (Figuras 4.20 e 21).
- Análise da microestrutura por microscopia ótica após ataque químico com Nital 2%, que tem por objetivo auxiliar na fundamentação de justificativas para o comportamento exibido pelos materiais estudados durante os ensaios anteriores. (Figuras 4.22-26).
- Análise da microestrutura por microscopia ótica após ataque para revelar os grãos de austenita prévia (anteriores à têmpera), com o objetivo de auxiliar na

compreensão de fenômenos não completamente elucidados pela microestrutura atualmente apresentada pelos materiais. (Figuras 4.27-30).



Figura 4.15. Aspecto microestrutural da junta soldada por ERW/HFIW sem qualquer tratamento térmico posterior. Microscopia ótica. Ataque: Nital 2%. Aumento: 25x.









(f) ZTA, tubo CQ2. Aumento: 1000x.





(c) ZTMA, tubo CQ1. Aumento: 1000x.

(f) ZTMA, tubo CQ2. Aumento: 1000x.





(c) Metal de base, tubo CQ1. Aumento: 1000x.

(f) Metal de base, tubo CQ2. Aumento: 1000x.





Figura 4.20. Micrografias por MEV e respectivas análises químicas por EDS de inclusões não metálicas observadas ao longo da superfície de amostras CQ1. Sem ataque.



Figura 4.21. Microscopia eletrônica de varredura e respectivas análises químicas por EDS de inclusões não metálicas observadas ao longo da superfície de amostras CQ2. Sem ataque.



Figura 4.22. Aspecto microestruturalda junta soldada por ERW/HFIW após têmpera e revenimento. Microscopia ótica. Ataque: Nital 2%. Aumento: 25x.



Figura 4.23. Microestrutura na linha de solda dos tubos CQ1 e CQ2 após têmpera e revenimento. Microscopia ótica. Ataque: Nital 2%.



(c) ZTA, tubo CQ1. Aumento: 1000x.

(f) ZTA, tubo CQ2. Aumento: 1000x.

Figura 4.24.Microestrutura da ZTA dos tubos CQ1 e CQ2 após têmpera e revenimento. Microscopia ótica. Ataque: Nital 2%.



ZTMA, tubo CQ1. Aumento: 1000x.

(f) ZTMA, tubo CQ2. Aumento: 1000x.





(c) Metal de base, tubo CQ1. Aumento 1000x.

(f) Metal de base, tubo CQ2. Aumento: 1000x.

Figura 4.26. Microestrutura do metal de base dos tubos CQ1 e CQ2 após têmpera e revenimento. Microscopia ótica. Ataque: Nital 2%.



Figura 4.27. Aspecto microestruturalda junta soldada por ERW/HFIW após têmpera e revenimento. Microscopia ótica. Ataque para revelar austenita prévia. Aumento: 25x.





Linha de solda, tubo CQ2. Aumento: 1000x.





Figura 4.29. Microestrutura da ZTA e da ZTMA dos tubos CQ1 e CQ2 após têmpera e revenimento. Microscopia ótica. Ataque para revelar austenita prévia.





Metal de base, tubo CQ2. Aumento: 1000x.



4.2. Discussão dos Resultados

4.2.1. Microestrutura

Durante a soldagem, nas proximidades de onde ocorreu a união, podem ser observadas quatro diferentes regiões. Como na soldagem ocorre aplicação de força entre as superfícies a serem soldadas, levando à expulsão do metal fundido, não está presente, na microestrutura da junta soldada por ERW/HFIW, a região correspondente àquela da solidificação do metal de solda, comum em juntas soldadas por outros processos. Existe, porém, uma região de grãos ferríticos grosseiros e heterogêneos no centro da solda, chamada linha de solda (LS). Afastando-se um pouco dessa região, existe uma zona termicamente afetada (ZTA), com grãos extremamente finos, em decorrência das elevadas temperaturas às quais ficou submetida durante a soldagem, levando à sua completa recristalização. Afastando-se um pouco mais da linha de solda, existe uma zona termomecanicamente afetada (ZTMA), que esteve submetida a elevadas temperaturas e, simultaneamente, à pressão exercida sobre o aço durante o processo de soldagem para aproximar as duas faces e expulsar o metal fundido da solda. Esta região, embora sujeita a altas temperaturas, não teve energia suficiente para ser totalmente recristalizada, apresentando, assim, grãos finos e grãos mais grosseiros, deformados. Finalmente, o metal de base (MB) é a quarta região, mais afastada da linha de solda, é aquela não afetada pelo calor e que, portanto, mantém sua microestrutura original, composta por grãos de ferrita e perlita (Figuras 4.15-19).

É importante observar que tanto no aço CQ1 quando no aço CQ2, a linha de solda, que apresenta grãos ferríticos heterogêneos e grosseiros, é levemente mais clara que as regiões adjacentes, o que se deve à descarbonetação das faces a serem soldadas, pouco antes da união, quando estão a elevadas temperaturas e em contato com o oxigênio da atmosfera, levando à formação de CO e CO₂.

Após a soldagem, esses aços foram temperados e revenidos para apresentarem propriedades mecânicas melhores e mais homogêneas. Com isso, sua microestrutura sofreu novas alterações.

Inicialmente fez-se uma análise qualitativa da superfície de amostras obtidas da seção transversal das juntas soldadas por ERW/HFIW. Estas amostras foram devidamente polidas e então, sem ataque químico, levadas ao microscópio eletrônico de varredura, o qual revelou a presença de inclusões por toda a extensão do material, não apenas na região

próxima à solda. A posterior análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (Figuras 4.20 e 4.21) revelou que estas estruturas são inclusões não metálicas decorrentes do processo de fabricação do aço, muito comuns em produtos laminados. Estas estruturas são finas e alongadas no sentido da laminação, e por isso aparecem com morfologia globular na seção transversal dos tubos, como exemplificado na Figura 4.31.



Figura 4.31. Anisotropia das inclusões não metálicas comumente presentes no aço. Adaptado de [2].

Posteriormente, fez-se o ataque dessas superfícies com Nital 2% e observou-se uma microestrutura homogênea ao longo de toda a extensão da seção transversal da junta soldada, onde outrora LS, ZTA, ZTMA e MB eram facilmente discerníveis. Tanto no aço CQ1 quanto no aço CQ2, observa-se uma microestrutura composta por martensita revenida (ferrita com carbonetos precipitados) embora o aço CQ1 apresente grãos ligeiramente mais grosseiros que o aço CQ2 (Figuras 4.22-26).

Também é notável, pela Figura 4.22, a presença de uma faixa descarbonetada muito mais acentuada no aço CQ2 que no aço CQ1.

Finalmente, como é difícil se ter uma ideia exata da microestrutura do aço temperado e revenido, devido à morfologia irregular da martensita revenida, é recomendável revelar os grãos de austenita prévia, isto é, os grãos de austenita que compunham a microestrutura do aço após a austenitização e antes da têmpera seguida de revenimento. Com isso, conhecendo-se também os parâmetros dos tratamentos térmicos e a composição química dos aços, é possível compreender o desenvolvimento da microestrutura durante os tratamentos e identificar a sua morfologia, mesmo que visualmente não seja tarefa tão simples. Os grãos de austenita revelados podem ser vistos nas Figuras 4.27-30. É notável uma microestrutura praticamente homogênea ao longo de toda a extensão da região da solda. Porém, deve-se notar que, principalmente na linha de solda e no metal de base, os grãos de austenita prévia do aço CQ1 são mais grosseiros que aqueles do aço CQ2. Considerando-se a maior presença de elementos microligantes (Ti, V, Nb) na composição química do aço CQ2 em relação ao CQ1, isto provavelmente ocorre devido à precipitação de carbonetos ao longo dos contornos de grão austeníticos do aço CQ2, ancorando-os e retardando seu crescimento mesmo a altas temperaturas.

4.2.2. Propriedades Mecânicas

O aço CQ2 apresentou limite de escoamento e limite de resistência (Tabelas 4.1 e 4.2) ligeiramente maiores. Isto é possivelmente explicado pelo menor tamanho de grão austenítico observado nesse aço em relação ao aço CQ1. Durante a têmpera, grãos austeníticos grandes podem levar à ocorrência de austenita retida e, quando isso ocorre, no revenimento essa austenita decompõe-se em ferrita e perlita, em vez de martensita revenida, reduzindo a resistência mecânica do aço. Por outro lado, grãos austeníticos menores trazem maior garantia de que mais completa será a transformação martensítica e menor será o percentual de austenita retida na microestrutura do aço temperado.

Além disso, tanto o aço CQ1 quanto o aço CQ2 apresentaram limites de escoamento e de resistência inferiores quando os corpos de prova foram confeccionados na posição 12h, ou seja, na linha de solda. Uma possível justificativa para esta diferença de valores para limite de escoamento e limite de resistência entre a solda e o metal de base (posição 6h, de onde os outros corpos de prova foram retirados) é a existência da linha descarbonetada no centro da solda. Uma vez que o carbono aumenta consideravelmente a resistência mecânica e a dureza da martensita, uma região descarbonetada implicaria uma região com martensita de baixa resistência mecânica e que, durante o revenimento, mais facilmente seria decomposta em ferrita.

Esta interpretação também justificaria a redução pontual da dureza observada nos ensaios de microdureza Vickers (Figuras 4.3 e 4.4), que existe tanto para o aço CQ1 quanto para o aço CQ2, visto que a dureza da ferrita livre de átomos de carbono em solução é bastante inferior àquela da martensita revenida.

Considerando-se os resultados obtidos para dureza Rockwell C e os outros resultados de microdureza Vickers, isto é, das regiões mais afastadas da linha de solda, o aço CQ2 apresentou, de modo geral, maior dureza que o aço CQ1, o que provavelmente se dá não somente devido ao menor tamanho de grão de austenita prévia, como também à precipitação de carbonetos de cromo e molibdênio, e à presença de boro na composição química de CQ2. Como mencionado na seção 2.5, a adição de boro entre 0,0005 e 0,003% já é suficiente para aumentar a temperabilidade do aço, uma vez que, como o carbono, é elemento que se dissolve intersticialmente.

A microestrutura certamente influenciou também nos resultados dos ensaios de impacto. Ao contrário dos ensaios de dureza e de tração, nos quais CQ2 teve melhor desempenho, nos ensaios de impacto Charpy V, o aço CQ1 apresentou melhores resultados (Figuras 4.7-11).

Para os dois materiais, a maior tenacidade é do metal de base na posição longitudinal, porque o esforço é aplicado perpendicularmente à direção de laminação, implicando maior resistência mecânica em decorrência da maior quantidade de contornos de grão a serem percorridos pela trinca. Na sequência, o metal de solda quando ensaiado longitudinalmente acaba apresentando boa tenacidade, embora inferior àquela apresentada pelo metal de base. Isso provavelmente acontece porque, como a linha de solda é muito estreita, na confecção dos corpos de prova para impacto, parte deles são, na verdade, metal de base. Além disso, a linha de solda possui alta ductilidade, a qual, combinada à elevada resistência mecânica, confere boa tenacidade aos materiais (aços perlíticos, por exemplo, combinam a alta resistência da cementita à boa ductilidade da ferrita). Nos ensaios transversais, o metal de base e a ZTA/ZTM, tanto para CQ1 quanto para CQ2, apresentaram tenacidade semelhante, o que poderia ser esperado baseando-se no tamanho de grão de austenita prévia de mesmo tamanho e no aspecto da martensita revenida formada. A linha de solda, porém, quando ensaiada transversalmente, apresenta a pior tenacidade, principalmente para o aço CQ2 (Figura 4.6). A justificativa mais plausível para comportamento tão dispare entre os resultados de impacto para a linha de solda é justamente o posicionamento do chanfro. Enquanto no ensaio longitudinal, a linha de solda "divide" o chanfro com o metal ao seu lado (ZTA/ZTMA e eventualmente MB), no ensaio transversal o chanfro é confeccionado somente sobre a linha de solda, que, como discutido acima, apresenta baixa resistência mecânica devido à descarbonetação sofrida durante a soldagem.

Comparando-se os resultados de tenacidade de CQ1 com CQ2, nota-se que em absolutamente todos eles CQ1 apresentou melhor tenacidade. Este comportamento é provavelmente justificado pela diferença de tamanho de grão da austenita prévia e suas consequências no resultado do revenimento. E enquanto a ocorrência de austenita retida antes desse tratamento é negativa para a resistência à tração e para a dureza finais, para a tenacidade ela pode ser positiva. O estudo de HANAMURA *et.al* [39], por exemplo, mostrou que um aço temperado e revenido, embora apresente maior limite de escoamento e menor tamanho de grão (que é, geralmente, um aspecto positivo para a resistência ao impacto), sofre transição dúctil-frágil a uma temperatura mais alta que um aço ferrítico-perlítico.

4.2.3. Corrosão

Os ensaios de corrosão mostraram que, considerando-se apenas a pressão parcial de CO_2 e a salinidade (há outros fatores que influenciam a taxa de corrosão por CO_2 , como pH da solução, temperatura e presença de H₂S), o aço CQ2 apresentou taxa de corrosão muito inferior àquela apresentada pelo aço CQ1 (Figuras 4.12-14). Este comportamento se deve provavelmente à sua microestrutura e aos elementos de liga presentes em sua composição química.

O aço CQ2 contém titânio, molibdênio e boro, os quais estão presentes em quantidades bastante inferiores na composição química do aço CQ1, e estes elementos podem ter uma influência positiva na resistência à corrosão.

Como comentado anteriormente, o titânio, assim como o nióbio e o vanádio, são microligantes e precipitam na forma de carbonetos, a altas temperaturas, nos contornos de grão austeníticos. Com isso, os grãos austeníticos são ancorados e não crescem. Sendo temperados depois, os aços com esses grãos austeníticos ancorados acabam apresentando uma martensita de melhor qualidade, com menos austenita retida. Assim, durante o revenimento, enquanto a austenita retida seria decomposta em ferrita e cementita principalmente nos contornos de grão, a martensita é transformada em ferrita com finos carbonetos precipitados no interior da ferrita e nos contornos de grão.

O boro é um elemento que aumenta a temperabilidade do aço, então seu efeito complementa o efeito dos microligantes que ancoram os grãos austeníticos: enquanto os microligantes evitam o crescimento exagerado dos grãos austeníticos e, assim, reduzem a ocorrência de austenita retida na microestrutura temperada, o boro aumenta a temperabilidade de grãos maiores, não ancorados.

Segundo ELIYAN& ALFANTAZI [16] e OCHOA *et al* [17], quanto mais bem definidas são as regiões da ferrita e as regiões da perlita, mais suscetível o aço está à corrosão, porque mais forte é o par galvânico entre a ferrita e a cementita. Porém, como o titânio e o boro contribuem para evitar a ocorrência de uma microestrutura ferrítica-perlítica, é possível que o aço CQ2 tenha apresentado menores taxas de corrosão também por isso.

O molibdênio, segundo, KO *et .al* [40], contribui para aumentar a resistência à corrosão já oferecida pelo cromo [41], além de oferecer benefícios às propriedades mecânicas segundo a precipitação de carbonetos de molibdênio e de cromo.

Por fim, os gráficos apresentados nas Figuras 4.12-14 mostram, além dessa diferença entre a taxa de corrosão do aço CQ1 e para o aço CQ2, que a taxa de corrosão dos tubos variou segundo a salinidade e a pressão de CO₂. De modo geral, o aumento da pressão parcial de CO₂ levou ao crescimento da taxa de corrosão. Isso acontece porque, com o aumento da pressão parcial de CO₂, aumenta a formação de ácido carbônico, tornando a solução mais agressiva ao material.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO

Através do estudo conduzido neste trabalho, foi possível concluir que os tubos CQ1 e CQ2, fabricados por ERW/HFIW, atendem os requisitos da norma API 5CT Grau L80.

A presença dos elementos de liga titânio, molibdênio e boro no tubo CQ2, alternativamente ao manganês, está diretamente relacionada à granulometria ligeiramente mais fina que este tubo apresenta em relação ao tubo CQ1.

O tubo CQ2 apresentou valores de limite de escoamento, de limite de resistência à tração e de dureza ligeiramente maiores em relação ao tubo CQ1, o que decorre de sua microestrutura com grãos mais finos e com maior resistência. Por outro lado, o tubo CQ1 apresentou tenacidade superior à do tubo CQ2 exatamente por apresentar grãos ligeiramente mais grosseiros e macios.

Por fim, o tubo CQ2 apresentou taxas de corrosão mais baixas que as do tubo CQ1 nas mesmas condições testadas, isto é, em solução com 2%, 3% e 5%NaCl, e pressão parcial de CO₂ variando em 1,0, 3,0 e 6,5bar. O aumento da pressão parcial de CO₂ levou ao aumento da taxa de corrosão tanto de CQ1 quanto de CQ2. No entanto, estes valores podem não ser representativos, uma vez que cada ensaio durou apenas 72h, tempo este que é, a princípio, insuficiente para evidenciar o comportamento de CQ1 e CQ2 por longos períodos de serviço.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a realização de ensaios de corrosão por tempos mais longos e variandose tanto a velocidade de fluxo do meio quanto a temperatura (até cerca de 80°C) para melhor reproduzir as condições reais de serviço desses tubos. Além disso, é importante verificar a formação, a composição química e a natureza dos filmes de produtos de corrosão que se depositam na superfície do aço e influenciam as taxas de corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASM HANDBOOK VOLUME 1, *Properties and selection: irons, steels and high performance alloys.* 10th ed. ASM International, EUA, 1990
- [2] COLPAERT, H., *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4ª ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, 2008.
- [3] MELO, L. C. R., Desenvolvimento de tubo ARBL contendo 1Cr 0,2Mo fabricado pelo processo ERW/HFIW destinado à indústria de petróleo e gás. Guaratinguetá: Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá, UFP, 2013.
- [4] LYONS, W. C. & PLISGA, G. J., *Standard handbook of petroleum and natural gas engineering*.2nd ed. Elsevier, Inglaterra, 2005.
- [5] PETROWIKI, *Casing and tubing*. SPE International. Disponível em: <u>http://petrowiki.org/Casing and tubing</u>. Acesso em: 20 fev. 2016, 18:30:00.
- [6] BAI, Y. & BAI, Q., Subsea pipeline integrity and risk management. Elsevier Inc., EUA, 2014.
- [7] WU, Y.; CARROLL, J. J.; LI, Q. [ed], *Gas injection for disposal and enhanced recovery*. Scrivener Publishing, 2014.
- [8] KINSELLA, Y. J.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. *Electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization techniques to study carbon dioxide corrosion product scales.* Corrosion, v. 54, n. 10, 1998.
- [9] ASM HANDBOOK VOLUME 13A, *Corrosion: Fundamentals, testing, and protection*. 10th ed. ASM International, EUA, 2003.
- [10] MORA-MENDOZA, J. L. & TURGOOSE, S. Fe_3C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO_2 systems under turbulent flow conditions. Corrosion Science, Elsevier Science Ltd., 2002.
- [11] KOTEESWARAN, M. *CO*₂ and *H*₂S corrosion in oil pipelines. Master Thesis submitted to the University of Stravanger, 2010.
- [12] LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion: a state of art appraisal. Materials and Design, n. 24, 2003.
- [13] BRONDEL, D.; EDWARDS, R.; HAYMAN, A.; HILL, D.; MEHTA, S.; SEMERAD, T. Corrosion in the oil and gas industry. Schlumberger. Disponível em:<u>http://www.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield_review/ors94/0494/com</u> <u>posite.pdf</u>. Acesso em: 05 mar. 2016, 12:10:00.

- [14] KERMANI, M. B. & MORSHED, A. *Carbon dioxide corrosion in oil and gas production A compendium.* Corrosion, , v. 59, n. 8, 2003.
- [15] SIM, S.; COLE, I.S.; CHOI, Y.-S.; BIRBILIS, N. A review of the protection strategies against corrosion for the safe transport of supercritical CO₂ via steel pipelines for CCS purposes. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 29, 2014.
- [16] ELIYAN, F. F. & ALFANTAZI, A. On the theory of CO₂ corrosion reactions investigating their interrelation with the corrosion products and API-X100 steel microstructure. Corrosion Science, v. 85, 2014.
- [17] OCHOA, N.; VEJA, C.; PÉBÈRE, N.; LACAZE, J.; BRITO, J. L. *CO*₂ corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes. Materials Chemistry and Physics, v. 156, 2015.
- [18] PFENNIG, A. & BÄSSLER, R. Effect of CO₂ on the stability of steels with 1% and 13%Cr in saline water. Corrosion Science, v. 51, 2009.
- [19] ISSO/FDIS 11960:2010 / API SPECIFICATION 5CT, Petroleum and natural gas industries steel pipes for use as casing or tubing for wells. 4th ed, 2010.
- [20] MALEKINEJAD, P. & KHORASHADIZADEH, M. Studying the performance of API 5CT-L80 type 1 steel in tubings of sour gas Wells using HYSIS software. 13th Middle East Corrosion Journal, 2016.
- [21] BALLESTEROS, A. F., Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API5L X-80 à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Tese de D.Sc. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2009.
- [22] FERREIRA, D. C. F. *Efeitos de diferentes tratamentos térmicos na microestrutura e nas propriedades mecânicas de um aço 9CrMoWVNb.* Projeto final de curso Programa de engenharia metalúrgica e de materiais, UFRJ, 2010.
- [23] SILVA, E. S. Efeito do tratamento térmico de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.
- [24] CALLISTER JR, W. D., Fundamentos da ciência e engenharia de materiais uma abordagem integrada. 2ª ed, Rio de Janeiro, LTC, 2006.
- [25] ASKELAND, D. R. & PHULÉ, P. P., *The science and engineering of materials*. 4th ed., Thomson/Brooks-Cole, Austrália, 2003.
- [26] ABBASCHIAN, R., ABBASCHIAN, L. & REED-HILL, R. E., Physical metallurgy principles. 4th ed. Cengage Learning, EUA, 2009.

- [27] PICKERING, F. B., *Physical metallurgy and the design of steels*. 2nd ed, Cambridge University Press, Inglaterra, 2009.
- [28] Saudi Steel Pipe Company. *Electrical Resistance Welding*. Disponível em: <u>http://www.sspipe.com/en/pages.aspx?pageid=202</u>. Acesso em: 03 jun. 2015, 15:25:00.
- [29] INOUE, T.; SUZUKI, M.; OKABER, T.; MATSUI, Y. Development of advanced electric resistance welding (ERW) linepipe "Mighty Seam[™]" with high quality weld seam suitable for extra-low temperature services. JFE Technical Report, n. 18, 2013.
- [30] GÜNGOR, Ö. E.; YAN, P.; THIBAUX, P.; LIEBEHERR, M.; BHADESHIA, H. K. D. H.; QUIDORT, D. Investigations into microstructure-toughness relation in high frequency induction welded pipes.8th International Pipeline Conference, Canadá, 2010.
- [31] BROOKS, C. R. *Principles of the heat treatment of plain carbon and low-alloy steels*. ASM International, EUA, 1996.
- [32] ASTM A370-12, Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products. EUA, 2012.
- [33] ASME BPVC IX, Welding, Brazing, and Fusing Qualifications, EUA, 2010.
- [34] ANSI/NACE MR0175/ISO 15156, Petroleum and natural gas industries— Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. EUA, 2015.
- [35] ASTM G31, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. EUA, 2012.
- [36] ASTM G1, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. EUA, 2011.
- [37] ASTM E3-11, Standard guide for preparation of metallographic specimens. EUA, 2011.
- [38] KRAUSS, G. *Steels: processing, structure, and performance*. 2nd ed. ASM International, EUA, 2015.
- [39] HANAMURA, T; YIN, F.; NAGAI, K. Ductile-brittle transition temperature of ultrafine ferrite/cementite microstructure in a low carbon steel controlled by effective grain size. ISIJ International, vol. 44, n. 3, 2004.
- [40] KO, M.; INGHAM, B.; LAYCOCK, N.; WILLIAMS, D. E., In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO₂ corrosion of pipeline steels. Corrosion Science, v. 80, 2014.

[41] ZHOU, P.; LIANG, J.; ZHANG, F.; WU, H.; TANG, D., *Influence of chromium* on corrosion behaviour of low-alloy steel in cargo oil tank O₂-CO₂-SO₂-H₂S wet gas environment. Journal of Iron and Steel Research, International, 22 (7), 2015.