

# DESAFIOS NO DESENVOLVIMENTO DE AÇOS API PARA SERVIÇO ÁCIDO<sup>1</sup>

Fulvio Siciliano<sup>2</sup>  
José Herbert Dolabela da Silveira<sup>3</sup>  
Kenji Camey<sup>3</sup>

## Resumo

O trabalho tem como objetivo listar os principais desafios no desenvolvimento de aços API para utilização em serviço ácido na exploração e transporte de petróleo e gás. As principais etapas no processo de produção desde a aciaria até a produção das chapas são analisadas criticamente. A influência da composição química e parâmetros de processo nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão são discutidas. Finalmente, é apresentado um quadro de tendências futuras na aplicação de graus API resistentes ao serviço ácido.

**Palavras-chave:** Aços API; Serviço ácido; Laminação; Resfriamento acelerado.

## CHALLENGES IN THE DEVELOPMENT OF LINEPIPE STEELS FOR SOUR SERVICE

### Abstract

The main challenges in the development of linepipe steels for sour service are briefly analyzed in the present work. The main production stages from steelmaking to plate rolling are reviewed. The influence of the chemical composition and processing parameters are correlated with the final mechanical properties and the resistance to hydrogen-induced cracking. Finally, a brief scenario is shown with future trends on the application of linepipe steels for sour service.

**Key words:** Linepipe steel; Sour service; Rolling; Accelerated cooling.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 47º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 26 a 29 de outubro de 2010, Belo Horizonte, MG.

<sup>2</sup> Sócio da ABM, Consultor Sênior do Microalloyed Steel Institute, Houston, USA; QGC-Queensland Gas Company, Australia. fulvio.siciliano@gmail.com

<sup>3</sup> Sócio da ABM, Gerente de Laminação de Chapas Grossas, Gerdau AçoMinas, Ouro Branco, Brasil

<sup>4</sup> Sócio da ABM, Gerente de Desenvolvimento de Produto, Gerdau AçoMinas, Ouro Branco, Brasil

## 1 INTRODUÇÃO

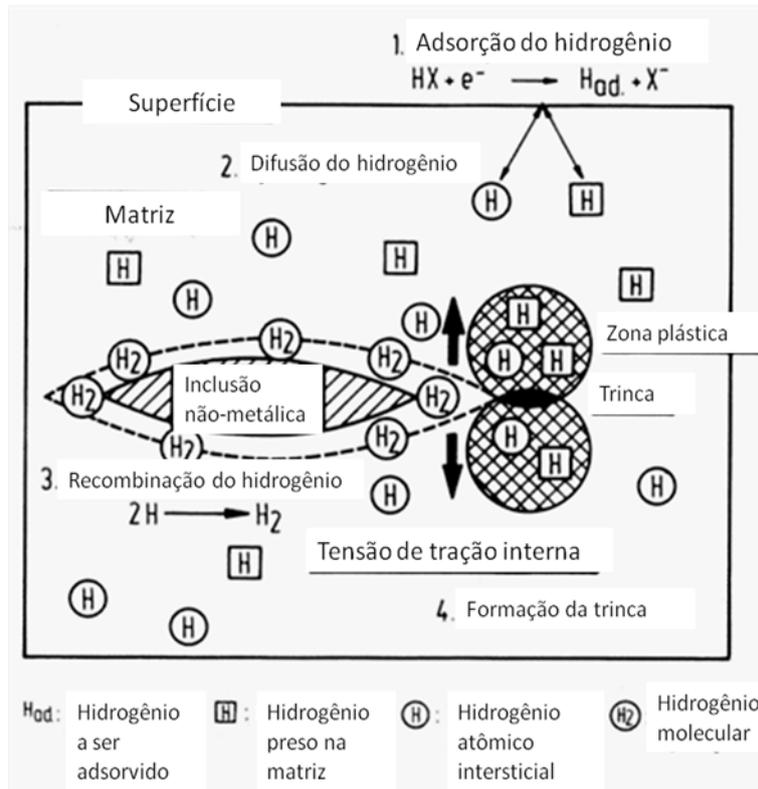
A aplicação de graus API para exploração e transporte de gás e petróleo com características ácidas é crescente. Em 1972 muita atenção foi dada ao mecanismo de trinca induzida por hidrogênio depois de uma fratura em duto de resistência X-65 da empresa petrolífera atuando no Oriente Médio.<sup>(1)</sup> Desde então, cada vez mais se observa a necessidade da resistência fragilização por hidrogênio não somente para explorar novas reservas mas para garantir a exploração de poços até o final de produção. A tecnologia de fabricação de aços API teve um progresso marcante nos últimos 30 anos quando graus resistentes ao serviço ácido até X-70 foram desenvolvidos, aliados a alta tenacidade e excelente soldabilidade. Problemas relacionados com trincas induzidas por hidrogênio (HIC) são observados desde várias décadas. Regulamentações como a norma NACE TM0284 regulamentam a aplicação segura dos aços em condições ácidas. Atender essas especificações é um desafio para os fabricantes de aços.

## 2 O MECANISMO DE TRINCAS INDUZIDAS POR HIDROGÊNIO (HIC)

Os átomos de hidrogênio presentes nos produtos e os gerados no processo de corrosão são dotados de grande difusividade e então absorvidos pela matriz metálica na forma de hidrogênio atômico. Este se recombina na forma de H<sub>2</sub> (gás) em espaços disponíveis na microestrutura, normalmente ao redor de partículas de MnS. Uma vez re combinado, a pressão do gás é alta o suficiente para fazer escoar a matriz e iniciar a trinca que normalmente se propaga de maneira transgranular. As inclusões de MnS são locais preferenciais para o acúmulo de gás H<sub>2</sub> e geralmente estão alinhados na direção de laminação. Consequentemente, as trincas geradas seguem no mesmo sentido, também podendo ser influenciadas pela tensão externa de sollicitação. A Figura 1 mostra esquematicamente o mecanismo.

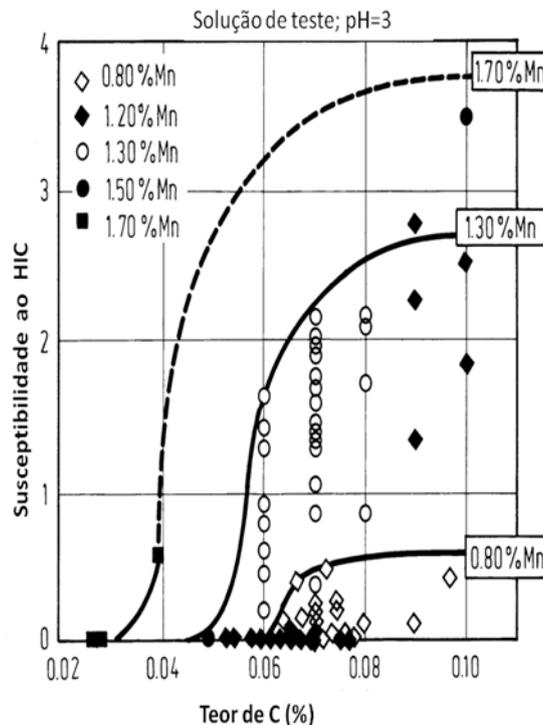
O mecanismo descrito na Figura 1 é mais presente em aços de alta resistência (acima de X-60) e pode ser minimizado pelos seguintes fatores:

- limpeza (inclusões não-metálicas) na matriz;
- baixos enxofre e fósforo; e
- adequação dos processos de laminação e resfriamento acelerado.



**Figura 1.** Mecanismo de trinca induzida por hidrogênio em aço de alta resistência. Fase (1): adsorção de hidrogênio pela superfície externa; Fase (2): difusão do hidrogênio na matriz; Fase (3): recombinação formando gás  $H_2$ ; Fase (4) início da trinca.<sup>(2)</sup>

A Figura 2 mostra a susceptibilidade ao trincamento induzido por hidrogênio e a tenacidade em função dos teores dos elementos carbono e manganês.



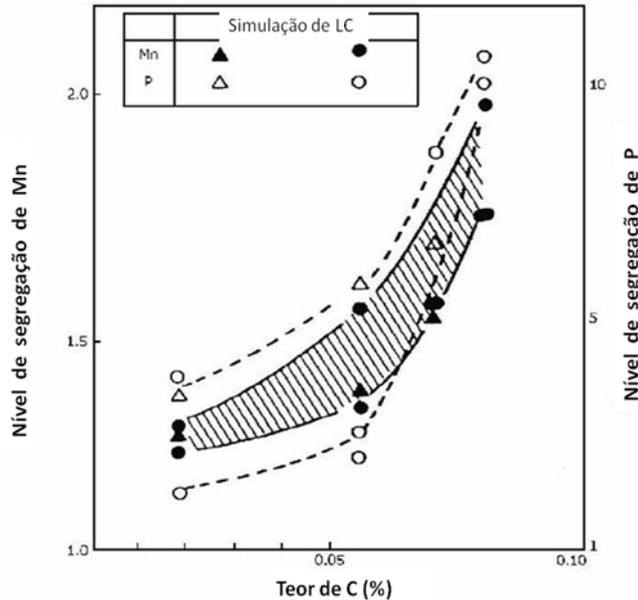
**Figura 2.** Influência dos teores de carbono e manganês na susceptibilidade ao trincamento por HIC.<sup>(3)</sup>

### 3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CHAPAS GROSSAS COM RESISTÊNCIA A HIC

#### 3.1 Influência da Composição Química

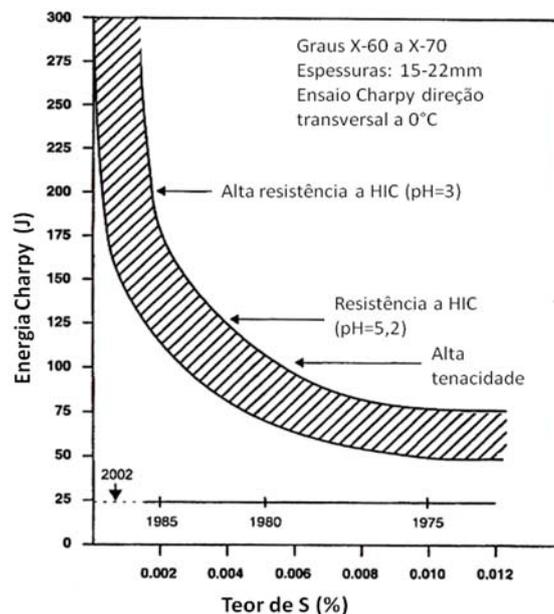
A elaboração de aços API com resistência a HIC começa no pré-tratamento do gusa, visando reduzir os teores de P e S. Injeção de agentes dessulfurantes como CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaC<sub>2</sub>, e Mg é um item importante para atingir teores de enxofre e fósforo menores que 10 ppm e 20 ppm respectivamente no decorrer do processo de refino. No conversor LD, o sopro de oxigênio reduz o teor de carbono até cerca de 0,04%. O sopro combinado com adição de finos de cal permite redução dos teores de fósforo para menos de 200 ppm. No forno panela, os teores de oxigênio, enxofre e fósforo são reduzidos pela adição de ligas, borbulhamento com argônio e tratamento com cálcio, visando globulizar as partículas de MnS que têm papel importante na iniciação das trincas induzidas por hidrogênio. Atualmente, alguns métodos de refino em carro torpedo permitem diminuição do teor de enxofre de 150-300ppm a 10-30ppm pela injeção de agentes como CaO, CaCl<sub>2</sub> e Mg. A adição de ligas com baixo teor de impurezas também é uma prática necessária para a produção de graus API resistente a HIC. E a desgaseificação é um procedimento muito desejável para garantir baixos níveis de oxigênio e nitrogênio. Os cuidados no lingotamento contínuo são principalmente limitando o superaquecimento e a velocidade de lingotamento para cada espessura de placa. Ainda, são desejáveis o resfriamento secundário com mistura de ar e água (*mist cooling*) evitando trincas e a aplicação de *soft reduction* diminuindo o nível de segregação central. É necessário na maioria das especificações a realização de macrografia da seção transversal da placa com verificação do padrão de segregação segundo a escala Mannesmann. A classificação recomendável para aços API com resistência HIC é nível 1 (do total de 5 níveis de classificação).

Dentre os elementos mais importantes no desenho de liga de aços com resistência a HIC, o Carbono e Manganês merecem destaque. Ambos os elementos têm tendência a segregar na região central da placa e devem ser limitados em detrimento da resistência mecânica. A Figura 3 mostra o nível de segregação de Mn em função do teor de C. Nota-se que entre 0,05%C e 0,10%C os índices de segregação de Mn e P praticamente dobram, por isso, os teores típicos de C e Mn são 0,04% e 1,2%, respectivamente.



**Figura 3.** Influência do teor de carbono nos níveis de segregação do enxofre e fósforo no lingotamento contínuo (simulação em laboratório).

A combinação do S e Mn formando partículas alongadas reduzem a energia no ensaio Charpy na direção transversal a laminação. Dessa forma, os teores de S são limitados em cerca de 10 ppm e além disso, realizar o tratamento com Ca (adições de 10-50 ppm) que combina preferencialmente com o S formando partículas duras que não se deformam durante a laminação. A Figura 4 mostra os níveis de energia absorvida no ensaio Charpy em função do teor de S.



**Figura 4.** Influência do teor de enxofre na energia absorvida no ensaio Charpy.<sup>(1)</sup>

O fósforo, por sua vez, tende a apresentar índices de segregação de aproximadamente 10 X a 20 X na região central da placa. Este elemento causa um aumento da atividade do C e tende a formar bandeamento microestrutural e fases frágeis como a martensita durante a soldagem (na zona afetada pelo calor-ZAC).

Por isso os níveis máximos de P para aços com resistência HIC situa-se entre 0,010%.

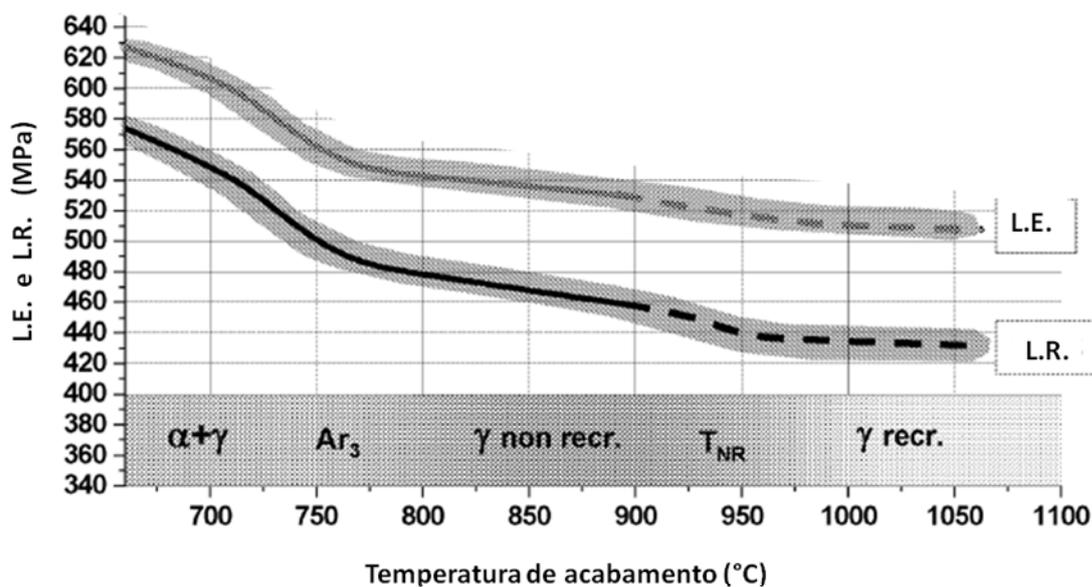
A Tabela 1 mostra exemplos de composição química para atingir grau X-65 com resistência ao serviço ácido.

**Tabela 1.** Composições químicas do grau X-65 para serviço ácido<sup>(1)</sup>

Dimensões do tubo	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Nb	N
36"x 28,4mm	0,037	0,31	1,34	0,012	0,0008	0,036	0,02	0,04	0,03	0,01	0,07	0,04	0,0038
36"x 33,9mm	0,037	0,21	1,35	0,012	0,0011	0,040	0,02	0,04	0,02	0,08	0,08	0,04	0,0038

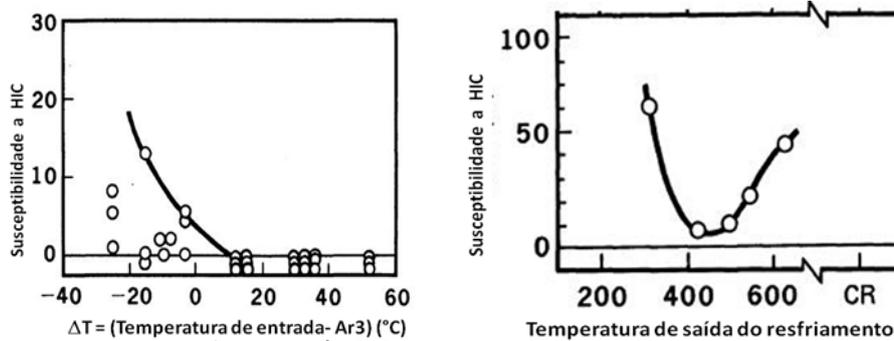
### 3.2 Laminação a Quente

Em laminação de chapas grossas o intervalo típico de temperaturas de reaquecimento situa-se entre 1.100°C e 1.230°C, dependendo da composição química, garantindo assim a solubilização completa dos elementos de liga. A laminação de desbaste causa a primeira homogeneização microestrutural e é realizada até aproximadamente 950-1000°C. A laminação de acabamento começa em cerca de 900°C, terminando entre 730-850°C, dependendo da espessura da chapa e potência do laminador. Nessa etapa, objetiva-se obter uma austenita encruada que será transformada em fases com microestrutura refinada. Esse refinamento microestrutural é responsável pelo aumento conjunto da resistência mecânica e tenacidade. É importante que o laminador tenha potência suficiente para aplicar graus de deformação elevados (da ordem de até 30% de redução) a fim de homogeneizar a microestrutura, garantindo bons resultados de tenacidade no ensaio de queda de peso (*DWTT-drop weight tear test*). O uso de um laminador potente permite ainda realizar a laminação de acabamento em temperaturas mais baixas, permitindo atingir maiores níveis de resistência (Figura 5). Nota-se que a influência somente do processo de laminação a quente seguido de resfriamento ao ar (temperaturas de acabamento) permite atingir graus de resistência próximos de X-70.

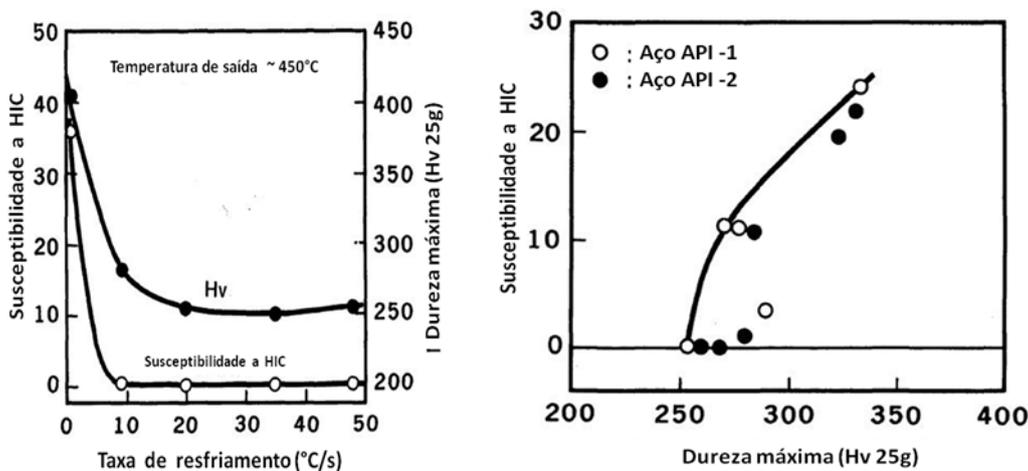


**Figura 5.** Influência da temperatura de acabamento no grau de resistência de um aço API.<sup>(4)</sup>

O resfriamento acelerado é uma etapa de extrema importância na fabricação dos aços API para serviço ácido, uma vez que existe uma limitação na adição de elementos de liga endurecedores como C e Mn. Portanto, a aplicação do resfriamento acelerado com taxas de resfriamento da ordem de 15-20°C/s se torna necessária na maioria dos casos. As Figuras 6 (a,b) e 7 (a,b) mostram a influência na resistência à fragilização por hidrogênio com a taxa de resfriamento, temperatura final de ACC, temperatura inicial de ACC e dureza Vickers, respectivamente.<sup>(5)</sup>



**Figura 6.** Efeito na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio da (a) temperatura de entrada no resfriamento acelerado (representado pela diferença com a temperatura Ar3) e (b) da temperatura de saída do resfriamento acelerado.<sup>(6)</sup>



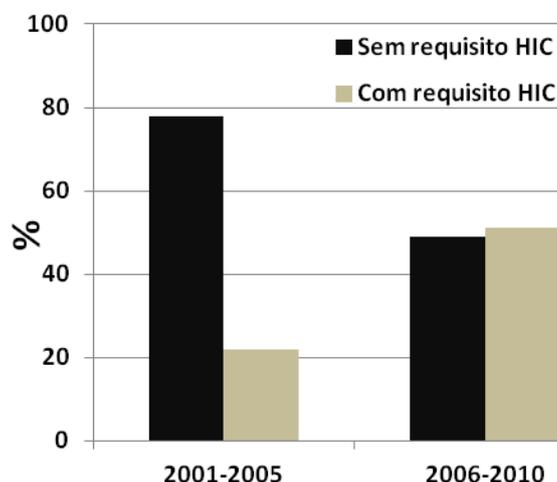
**Figura 7.** Efeito na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de (a) velocidade de resfriamento e (b) da dureza Vickers.<sup>(6)</sup>

Dentre as vantagens da utilização do resfriamento acelerado, podemos listar: aumento de resistência mecânica obtendo graus X-80 e superiores, redução dos teores de ferroligas, e melhoria da tenacidade.

O processo de laminação controlada com resfriamento acelerado permite intenso refinamento microestrutural e portanto, alta resistência, boa ductilidade e alta tenacidade. Associado à escolha de composição química pouco carregada de elementos de liga, o processo ainda minimiza o bandejamento microestrutural. Esses fatores diminuem a difusão do carbono e hidrogênio na matriz, garantindo a resistência a HIC.

## 4 MERCADO DOS AÇOS API RESISTENTES AO SERVIÇO ÁCIDO E TENDÊNCIAS MUNDIAIS

Na década de 1970, os fornecedores de graus API estavam localizados em centros siderúrgicos tradicionais como Alemanha, Reino Unido, Estados Unidos, Japão, Itália, Coreia e Canadá. Mais recentemente, a produção de API se internacionalizou e vemos novos centros produtores como por exemplo China e Índia. Essa tendência global é observada em vários projetos onde as placas poder ser produzidas no Brasil, laminadas nos Estados Unidos, os tubos fabricados na Índia e o duto ser construído no Oriente Médio. Estimativas recentes apontam que cerca de 2 MT de tubos API com resistência HIC sejam produzidos em 2010. A escolha por graus resistentes a HIC vem aumentando como mostrado no Figura 8. Nos projetos de duto para serviço ácido, a escolha do tipo de tubo cai naturalmente nos tubos com solda longitudinal.



**Figura 8.** Aumento do uso de graus resistentes ao serviço ácido no Oriente Médio em dois períodos distintos.

Essa tendência é marcante no Oriente Médio, mas também em países como o Brasil e México. No Brasil, as novas reservas estão previstas para adquirir características ácidas no final de produção e por isso existe uma tendência forte na especificação de tubos com resistência a HIC.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de aços API resistentes ao serviço ácido requer cuidados em todas as etapas de processamento, redução, aciaria, lingotamento contínuo e laminação. Adicionalmente, a escolha da composição química é fundamental para o bom desempenho em condições ácidas. O uso destes materiais tende a aumentar nos anos seguintes em especial no Brasil com os projetos do Pré-Sal.

## REFERÊNCIAS

- 1 J.M. Gray & F. Siciliano - High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution - Pipeline Technology Conference, Oostend, Belgium, Oct 2009.

- 2 M. Ino, N. Nomura, H. Takezawa & T. Takeda – 1st Intl. Conf. on Current Solutions for Hydrogen Problems in Steel. Washington, USA, Nov. 1982.
- 3 K. Hulka & J.M. Gray – High temperature processing of linepipe steels. Nb Science & Technology Proceedings, TMS, p.587, 2002
- 4 R. Grill, R. Schinbock & C. Stachelberger – VAI Grobblech GmbH & Co KG – A World Class Producer of Heavy Plates for Highest-Quality Line Pipe Grades. CCR'04, Austria, June 2004.
- 5 H. Tamehiro, T. Takeda, S. Matsuda, K. Yamamoto & N. Okumura - Effect of Accelerated Cooling after Controlled Rolling on the Hydrogen Induced Cracking Resistance of Line Pipe Steel. ISIJ vol 25, 1985, p. 982.