

INFLUÊNCIA DOS TEORES DE CARBONO E MANGANÊS NO GRAU DE BANDEAMENTO MICROESTRUTURAL E NA RESISTÊNCIA A HIC DE CHAPAS DE AÇO ASTM-A516-70 NORMALIZADAS¹

Carlos Henrique Lopes²

Odair José dos Santos³

Ronaldo Antônio Neves Marques Barbosa⁴

Resumo

No presente trabalho avaliou-se a influência dos teores de C e Mn no grau de bandejamento e na resistência a HIC de chapas de aço ASTM-A516 grau 70 normalizadas. Foram produzidos três lingotes em escala piloto, variando-se os teores destes elementos. Os lingotes foram laminados a quente e tratados termicamente através do processo de normalização. Realizou-se caracterização dos aços compreendendo análises metalográficas, determinação do grau de bandejamento microestrutural e da susceptibilidade a HIC, e ensaios mecânicos de tração. As trincas de HIC, observadas após ensaio segundo a NACE-TM-0284, ocorreram na região do centro da espessura das chapas, região de maior quantidade de “armadilhas” aprisionadoras de hidrogênio. Essas trincas nuclearam-se e propagaram-se entre regiões de microestruturas típicas de baixa temperatura de transformação, contendo martensita e/ou constituintes MA. A diminuição da resistência a HIC foi mais influenciada pelo tipo de constituinte microestrutural presente do que por sua distribuição, enquanto que a redução do grau de bandejamento foi atribuída principalmente à redução do teor de C.

Palavras-chave: HIC; Vaso de pressão; Hidrogênio; Bandejamento.

INFLUENCE OF CARBON AND MANGANESE CONTENT IN MICROSTRUCTURAL BANDING GRADE AND HIC RESISTANCE OF NORMALIZED ASTM A516-70 STEEL PLATES

Abstract

The present study evaluated the influence of C and Mn contents on the degree of banding and HIC resistance of normalized steel plate ASTM-A516-70. Three ingots were produced in pilot scale, varying the contents of these elements. The ingots were hot-rolled and then normalized. The steel characterization was carried out through metallographic analyzes, degree of microstructural banding, susceptibility to HIC and tensile tests. The cracks observed after HIC test occurred in the mid thickness of plate, in region of higher amount of hydrogen "traps", and emerged from regions containing martensite and/or MA constituents. The decrease in resistance to HIC was more influenced by the microstructural constituents present than by its distribution, while the decreasing of the degree of banding was attributed mainly to the reduction of C content.

Key words: HIC; Pressure vessel; Hydrogen; Banding.

¹ Contribuição técnica ao 50º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 18 a 21 de novembro de 2013, Ouro Preto, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, MS.c, Controle Integrado do Produto, Usiminas, Ipatinga/MG.

³ Engenheiro Metalurgista, Dr., Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos, Usiminas, membro da ABM, Ipatinga/MG.

⁴ Engenheiro Mecânico, PhD., Universidade Federal de Minas Gerais, membro da ABM, Belo Horizonte/MG.

1 INTRODUÇÃO

O aumento do preço e da demanda vêm se tornando a força motriz para o aquecimento das atividades de exploração e produção de petróleo e seus derivados. Esse fato possibilitou um incremento na prospecção e refino de óleos pesados e agressivos, que no passado não ofereciam retorno financeiro apreciável. No refino destes óleos pesados, o craqueamento catalítico para obtenção de produtos mais leves é uma das operações mais rentáveis, que eleva consideravelmente o faturamento das refinarias. No entanto, durante esta etapa ocorre a formação de compostos, como o gás sulfídrico (H_2S), que em meio aquoso é um dos principais agentes de corrosão na indústria do petróleo.⁽¹⁾

As fraturas associadas com o H_2S , em particular, constituem em torno de 25% das falhas que ocorrem em indústrias de refino e prospecção de óleo e gás. Esta forma de falha é constituída de trincas paralelas à superfície das chapas, e é causada pelo acúmulo de hidrogênio molecular, formado a partir de hidrogênio atômico, absorvido nas regiões de inclusões não metálicas e de outras descontinuidades internas.⁽¹⁾ Em razão do seu maior volume o hidrogênio molecular não consegue se difundir no aço, diferentemente do hidrogênio atômico, o que aumenta consideravelmente a pressão interna, resultando em trincas e fraturas.⁽²⁾ Este tipo de trinca induzida pelo hidrogênio é conhecida como *Hydrogen Induced Cracking* (HIC) e é um dano muito frequentemente observado em aços usados em vasos de pressão e tubulações da indústria petroquímica.

O entendimento dos mecanismos envolvidos e o desenvolvimento de materiais com maior resistência a HIC, tornaram-se de fundamental importância para se superar os grandes desafios impostos pelo atual cenário de exploração e refino de petróleo. A motivação para este trabalho foi, inicialmente, alicerçada em estudos anteriores que mostram que os teores dos elementos C, Mn e P são determinantes para a formação do alinhamento microestrutural (bandeamento), sendo este um parâmetro considerado importante para obtenção de resistência a HIC em aços carbono.

No presente trabalho investigou-se o efeito dos teores de carbono e manganês no bandeamento microestrutural e na susceptibilidade ao desenvolvimento de trincas induzidas por hidrogênio (HIC) em chapas de aço destinadas à fabricação de vasos de pressão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produção dos Aços, Laminação e Tratamento Térmico

Foram produzidos três lingotes em escala piloto, utilizando-se forno de fusão a vácuo e lingoteiras de 58 kg. Variaram-se os teores de carbono e manganês nas faixas de 0,13 a 0,16 e 0,90 a 1,51 % respectivamente, de maneira a garantir que as propriedades mecânicas obtidas se enquadrassem às especificadas pela norma ASTM-A516 grau 70.⁽³⁾

Para laminação os três lingotes foram reaquecidos a 1220°C por aproximadamente 180 minutos e laminados a quente até a espessura de 16 mm. A temperatura de acabamento visada foi de 900°C.

Posteriormente, as chapas obtidas foram submetidas ao tratamento térmico de normalização. Esse tratamento consistiu em aquecimento a uma taxa de 250°C/hora, da temperatura ambiente até 910°C. Atingido 910°C, as chapas foram mantidas nessa temperatura por 20 minutos e em seguida resfriadas ao ar.

2.2 Análise Metalográfica

As análises metalográficas foram realizadas por microscopia óptica, em seções longitudinais à direção de laminação, ao longo da espessura das chapas. Através dessas foram avaliados os constituintes microestruturais e o grau de bandejamento, conforme ASTM-E1268.⁽⁴⁾

2.3 Propriedades Mecânicas em Tração

Os ensaios de tração foram feitos em triplicata, e em corpos de prova cilíndricos, cujo comprimento foi transversal à direção de laminação das chapas. Devido à largura reduzida das chapas, utilizou-se corpos de prova *small-size* com base de medida de 25 mm e com dimensões segundo a especificação ASTM-A370.⁽⁵⁾

2.4 Ensaio de resistência a HIC

Os ensaios HIC foram feitos segundo a norma NACE-TM-0284,⁽⁶⁾ e consistiu na imersão de corpos de prova não tensionados por 96 horas em solução do tipo A.

Dois conjuntos de três corpos de prova foram retirados de cada chapa, um no centro e outro a um quarto da largura, com seu comprimento alinhado longitudinalmente à direção de laminação. Em cada amostragem foram retirados corpos de prova, com as dimensões de 16 x 20 x 100 mm.

Após o ensaio HIC os corpos de prova foram submetidos à inspeção por ultrassom C-Scan e seccionados para avaliação dos parâmetros *crack sensitivity ratio* (CSR), *crack length ratio* (CLR) e *crack thickness ratio* (CTR) relacionados às dimensões das trincas segundo as equações 1, 2 e 3 respectivamente.

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

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

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

Sendo (*a*) o comprimento das trincas no sentido da largura, (*b*) a espessura das trincas, (*w*) a largura e (*T*) a espessura do corpo de prova.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Produção das Chapas Grossas

Na Tabela 1 é mostrada a análise química e carbono equivalente (CE) dos aços produzidos. Para simplificar a identificação destes no decorrer do texto, será utilizada a notação BMn para se referir ao aço de baixo teor de Mn, MMn para se referir ao aço de médio teor de Mn e AMn para se referir ao aço de alto teor de Mn. A composição química dos aços atenderam à especificação ASTM-A516 grau 70.⁽³⁾

Tabela 1. Composição química dos aços produzidos em escala piloto no Centro de Tecnologia da Usiminas (%)

Aços ⁽²⁾	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Nb	Ti	Al	CE ⁽¹⁾
BMn	0,16	0,90	≤ 0,025	≤ 0,025	0,24	≤ 0,43	≤ 0,43	≤ 0,34	≤ 0,030	≤ 0,040	0,038	0,43
MMn	0,14	1,21			0,25						0,031	
AMn	0,13	1,51			0,25						0,033	
Especificação ASTM-A516-70	≤ 0,23	0,85 ~ 1,60	≤ 0,025	≤ 0,025	0,13 ~ 0,45	≤ 0,43	≤ 0,43	≤ 0,34	≤ 0,030	≤ 0,040	≥ 0,015	-

(1) Carbono equivalente segundo a fórmula: $CE = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15$; (2) Análises de produtos.

3.2 Análise Metalográfica

Na Figura 1 são mostradas as microestruturas obtidas através de microscopia óptica de amostras dos aços retiradas a um quarto e no centro da espessura das chapas. Verifica-se que os aços são constituídos de perlita em uma matriz de ferrita proeutetóide, sendo que a perlita apresenta-se distribuída de maneira bandeada, com um forte alinhamento no sentido de laminação.

Nas microestruturas obtidas no centro da espessura das chapas, com ampliação de 1000X, observa-se a presença de microconstituintes típicos de baixa temperatura de transformação distribuídos de forma alinhada. A presença destes pode ser atribuída a maior temperabilidade do aço AMn, em função dos maiores teores de Mn e carbono equivalente deste aço. Este fato está de acordo com o observado por Matsumoto et al.⁽⁷⁾ que ao se aumentar o teor de Mn verificou-se elevação da fração desses tipos de microconstituintes nas zonas mais segregadas. Miranda e Rodrigues⁽⁸⁾ e Carneiro⁽⁹⁾ também evidenciaram esses tipos de microconstituintes em aços como laminados e normalizados com carbono equivalente igual a 0,28%, 0,34% e 0,38%.

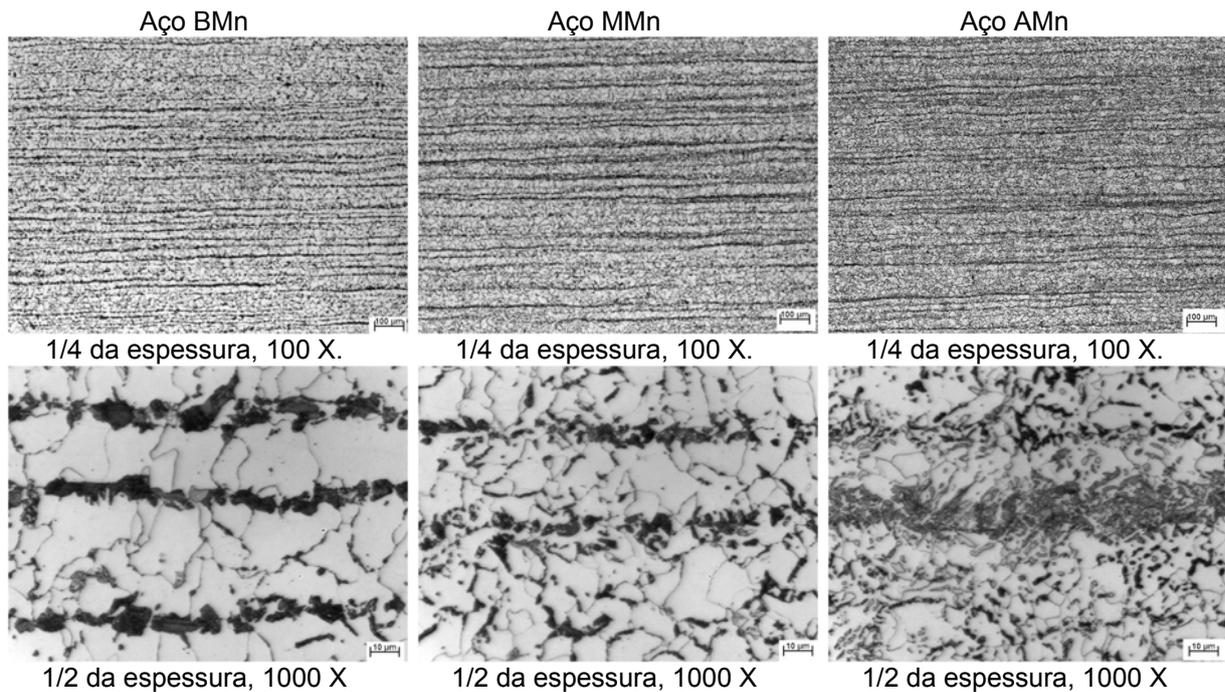


Figura 1. Micrografias das amostras retiradas dos aços BMn, MMn e AMn, utilizando-se ataque Nital 4%.

A Figura 2 mostra as micrografias obtidas após ataque químico com o reagente metabissulfido de sódio, esse ataque tem por objetivo revelar a presença de constituinte MA (austenita retida, martensita, ou ambas).

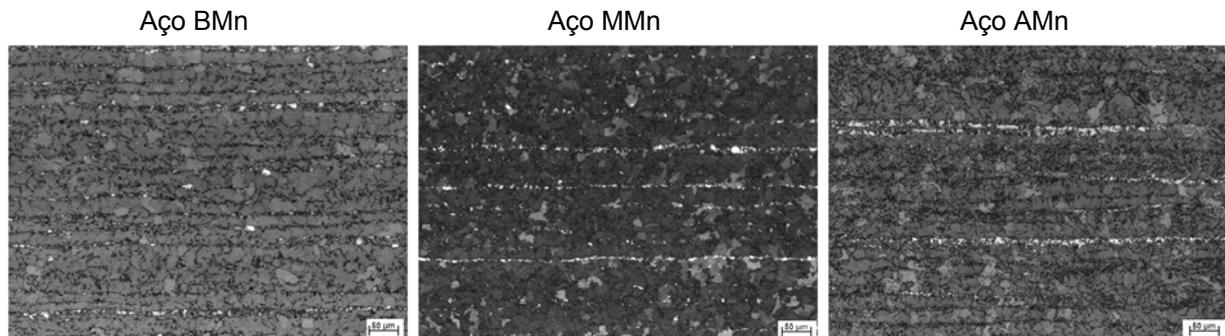


Figura 2. Microestruturas obtidas com ataque metabissulfido de sódio, de amostras retiradas no centro da espessura das chapas dos aços BMn, MMn e AMn com ampliação de 200X.

Observou-se a presença de martensita e/ou constituinte MA nas amostras dos três aços, sendo esses constituintes caracterizados nas micrografias pela cor branca. Nota-se uma tendência de aumento na quantidade e do alinhamento desses com o aumento do teor de Mn dos aços.

Verifica-se na tabela 2 que o grau de bandejamento foi reduzido de 0,55 para 0,46 na medida em que o teor de C foi reduzido e teor de Mn foi aumentado.

Tabela 2. Teores de C e Mn e grau de bandeamento de cada aço

Aço	C (%)	Mn (%)	Grau de bandeamento
BMn	0,16	0,90	0,55
MMn	0,14	1,21	0,48
AMn	0,13	1,51	0,46

Como descrito por Martin e Doherty,⁽¹⁰⁾ durante o resfriamento lento a partir da austenita, tanto o C quanto Mn exercem influência no baneamento, sendo que regiões que possuem baixas concentrações de elementos estabilizadores da austenita, tais como o Mn, irão sob baixas taxas de resfriamento, transformar primeiro em ferrita e assim rejeitar o excesso de C, para regiões vizinhas ricas em Mn que ainda possuem estrutura austenítica. Mais adiante, o resfriamento concentra o C contido nessas regiões ricas em Mn, até que estas atinjam a estrutura perlítica. Nos aços do presente estudo, com a redução no teor de C o grau de bandeamento diminuiu, sendo que este mesmo aspecto foi verificado pelo aumento do teor de Mn, sugerindo que, considerando o mecanismo proposto por Martin e Doherty,⁽¹⁰⁾ a redução de carbono foi mais efetiva sobre o bandeamento do que o aumento de Mn.

3.3 Propriedades Mecânicas em Tração

Os valores das propriedades mecânicas em tração das amostras retiradas de cada um dos aços são mostrados na tabela 3.

Verifica-se que os limites de escoamento e resistência e os alongamentos percentuais médios obtidos atenderam à especificação ASTM-A516 grau 70.⁽³⁾

Tabela 3. Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração

Aços	LE _(a) (MPa)	LR _(b) (MPa)	AL (%) _(c)
	Média ± σ	Média ± σ	Média ± σ
BMn	326±7	496±1	35,5±0,9
MMn	355±6	520±5	35,6±2,9
AMn	320±1	571±2	30,1±7,0
Especificação ASTM-A516-70	≥ 260	485 a 620	24

a) Limite de escoamento; b) Limite de resistência; c) Alongamento percentual medido na base de medida de 25 mm.

3.4 Susceptibilidade a HIC

3.4.1 Ensaio de ultrassom C-Scan

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da avaliação por ultrassom C-Scan dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência a HIC.

Tabela 4. Resultados dos ensaios por ultrassom C-Scan realizados nos corpos de prova submetidos ao ensaio de susceptibilidade a HIC.

Aço	% dos corpos de prova isentos de trincas
BMn	100%
MMn	66%
AMN	17%

Os mapas referentes a esse ensaio para os corpos de prova que apresentaram trincas, mostrando a localização e profundidade destas, estão mostrados na Figura 3.

Conforme pode ser observado nos mapas de ultrassom *C-Scan* da Figura 3 as trincas de HIC foram observadas predominantemente no centro da espessura dos corpos de prova. Esta observação certamente está relacionada ao fato desta região apresentar maiores quantidades de sítios aprisionadores de hidrogênio, uma vez que é a região de menor limpidez e ainda com presença de constituintes de baixa temperatura de transformação, conforme pôde ser visto nas Figuras 1 e 2.

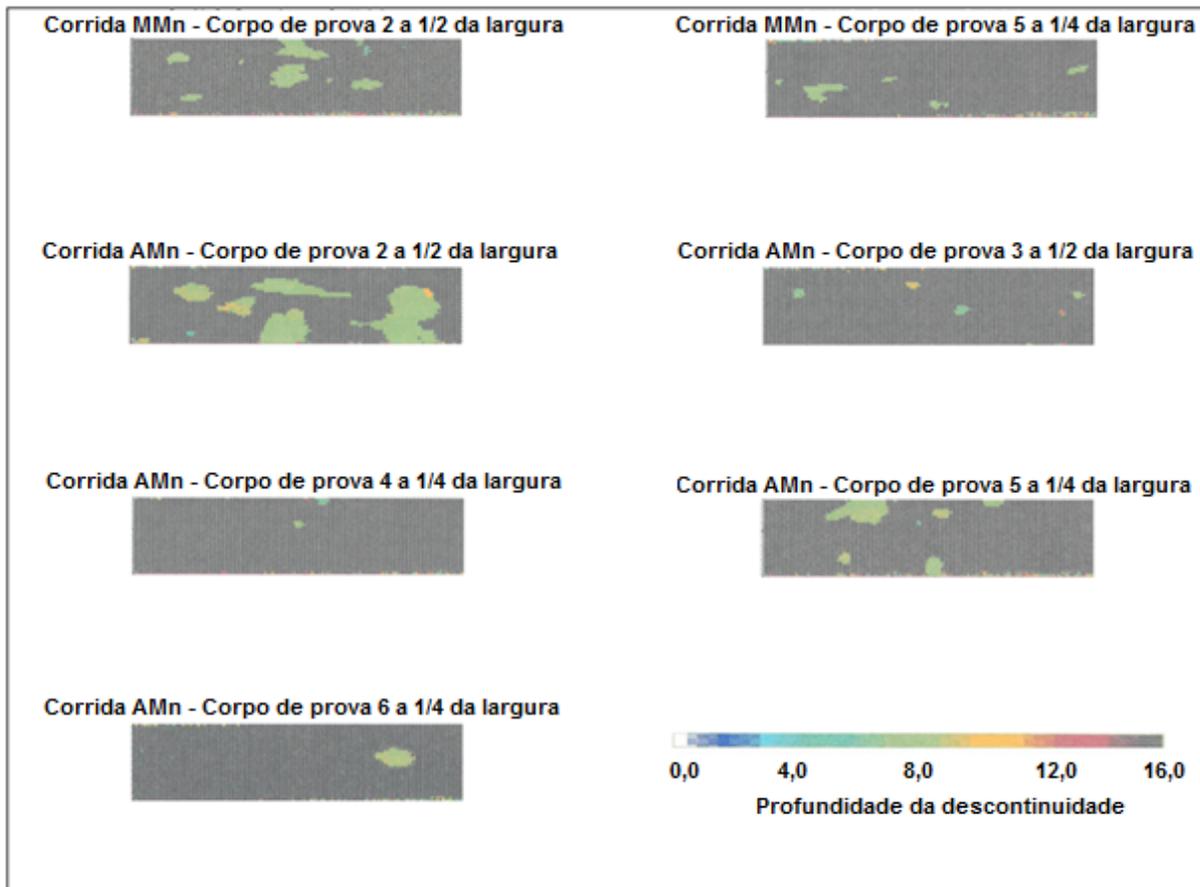


Figura 3. Mapas de ultrassom *C-Scan* dos corpos de prova com indicação de descontinuidades, retirados a $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ da largura das chapas de cada aço.

Para ilustrar a discussão dos resultados obtidos no ensaio de susceptibilidade a HIC, selecionou-se uma seção contendo trincas de cada um dos aços, e as fotos de trincas destas seções estão representadas na Figura 4.

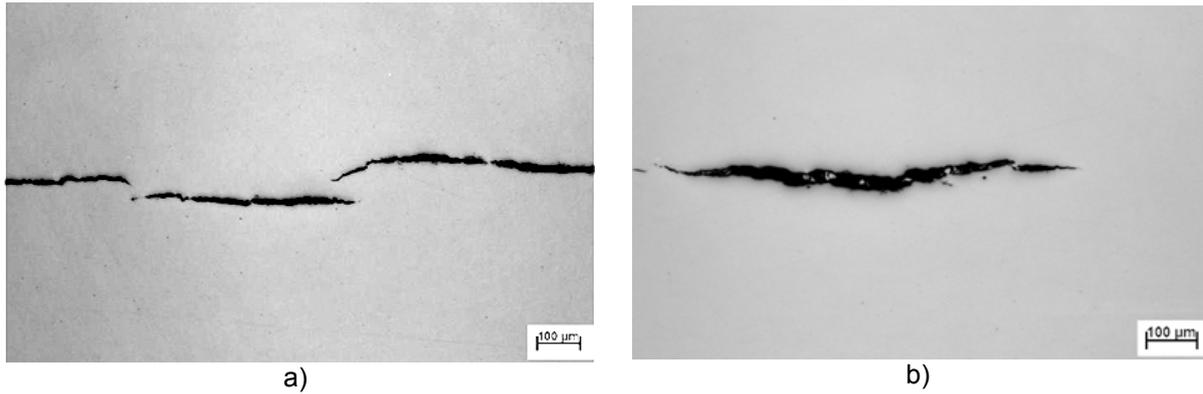


Figura 4. Trincas de HIC detectadas nos corpos de prova 2, do aço Mn (a), e 4 do aço AMn (b), com ampliação de 100X e sem ataque químico.

Como ilustrado na Figura 4 as trincas apresentam morfologias de degraus (*Stepwise Cracking*). Na Figura 5 verifica-se que as trincas propagaram em regiões de microestrutura típica de baixa temperatura de transformação.

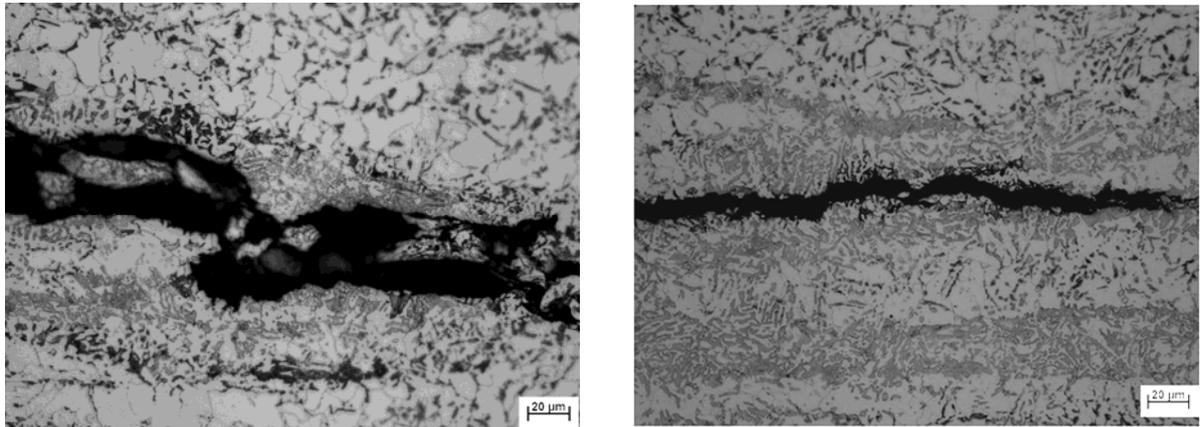


Figura 5. Trincas de HIC detectadas no corpo de prova 2 do aço AMn , com ampliação de 500X e ataque Nital 4%.

A figura 6 mostra micrografias obtidas com ataque químico, pelo reagente metabissulfito de sódio, onde é possível identificar a presença de martensita e/ou constituintes MA na região onde as trincas propagaram nos corpos de prova dos aços MMn e AMn. Diversos autores, entre eles Miranda e Rodrigues⁽⁸⁾ e Carneiro,⁽⁹⁾ também observaram a ocorrência de trincas de HIC em meio a estes microconstituintes.

Uma vez que as trincas de HIC observadas nos corpos de prova dos aços MMn e AMn estão sobre bandas de microestruturas de baixa temperatura de transformação contendo martensita e/ou constituintes MA, e que quanto maior a quantidade destes microconstituintes menor foi a resistência a HIC, supõe-se que a nucleação das trincas está relacionada à presença destes microconstituintes. Segundo Miranda e Rodrigues⁽⁸⁾ microestruturas frágeis como a martensita não revenida apresentam menor concentração crítica de hidrogênio e, conseqüentemente, menor resistência à fragilização por hidrogênio.

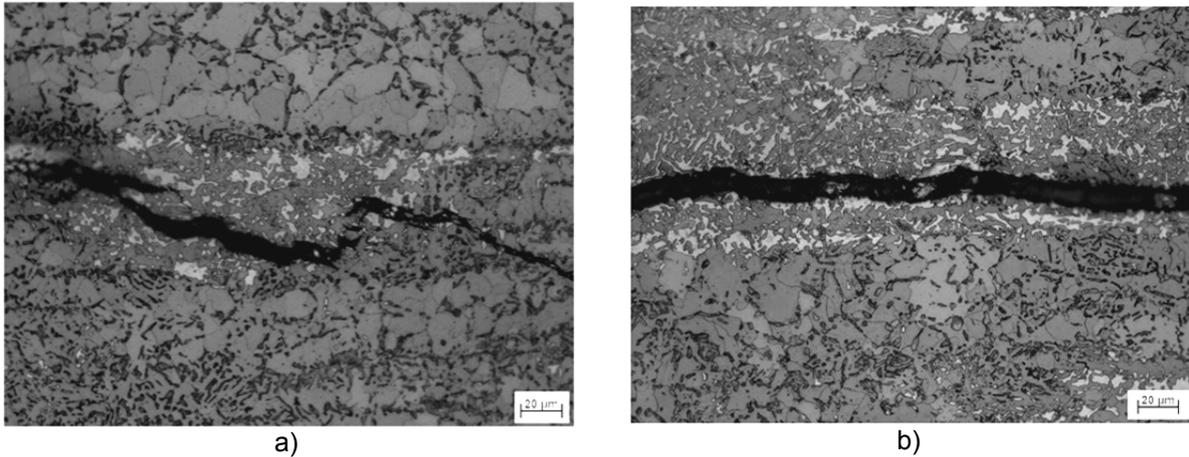


Figura 6. Trincas de HIC e microestruturas detectadas na segunda seção do corpo de prova 2 do aço MMn (a) e na primeira seção do corpo de prova 2 do aço AMn (b), com ampliação de 500X e ataque por metabissulfito de sódio.

A influência de partículas de MA e/ou martensita na resistência a HIC de aços já é relatada.⁽¹¹⁾ A presença desses constituintes é bastante nociva à resistência a HIC, mesmo em aços processados por resfriamento acelerado, que possuem menores teores de elementos químicos em sua composição e também uma maior homogeneidade microestrutural em relação aos aços avaliados nesse estudo.

3.4.2 Avaliação de CLR, CTR e CSR

Conforme se verificou no tópico anterior, 100% dos corpos de prova do aço BMn, 66% dos corpos de prova do aço MMn e 17% dos corpos de prova do aço AMn não apresentaram indicações de trincas no ensaio de ultrassom C-Scan. Sendo assim, esses corpos de prova serão considerados neste tópico como isentos de trincas de HIC e com índices CLR %, CTR % e CSR% médios nulos.

Os resultados dos percentuais de CLR, CSR e CTR dos corpos de prova testados são mostrados na Figura 7.

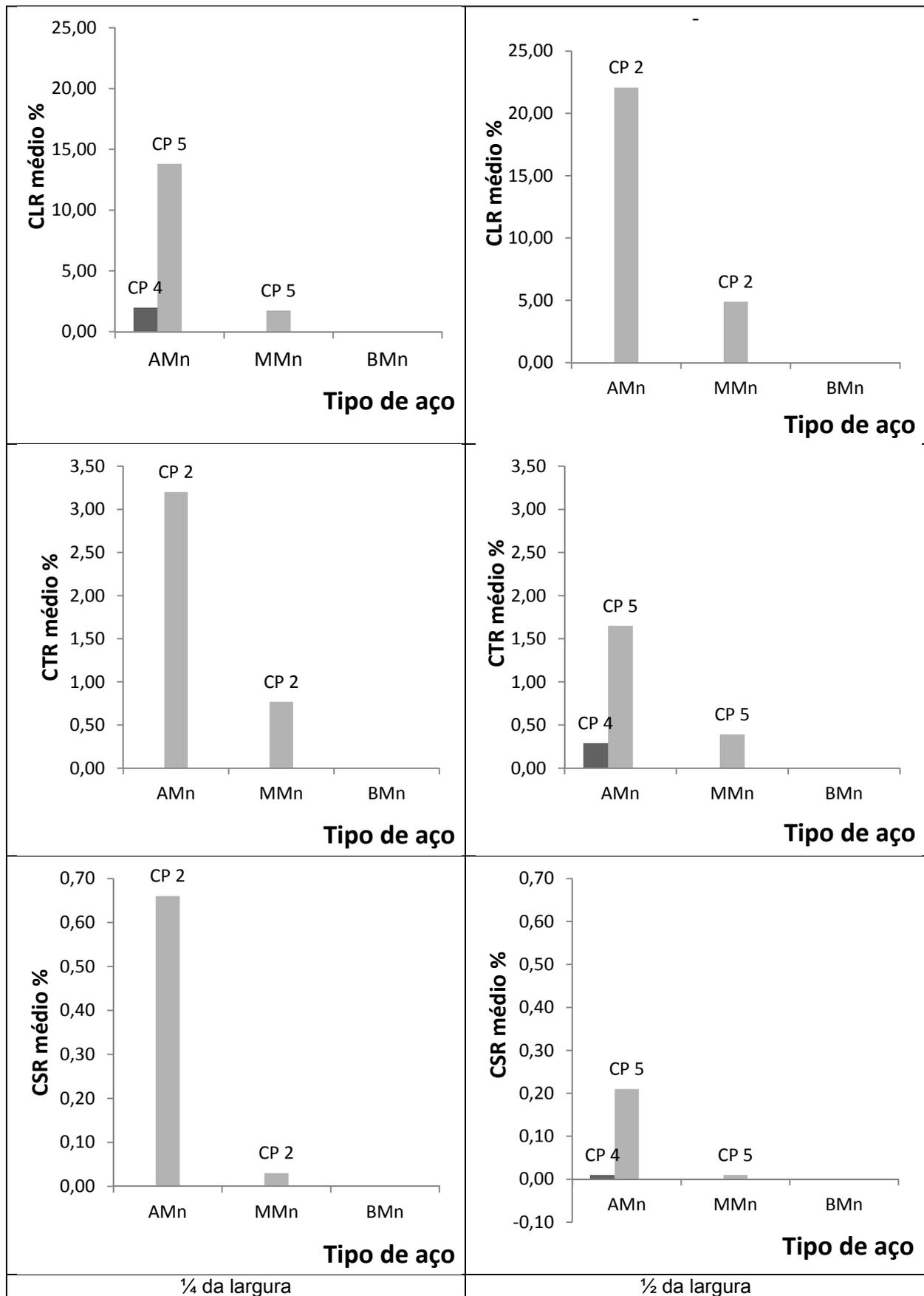


Figura 7. Representação dos valores de CLR %, CTR % e CSR % para os corpos de prova amostrados a 1/4 e 1/2 da largura das chapas.

Nota-se que, de forma geral, independentemente da posição de retirada do corpo de prova, a redução do teor de Mn elevou a resistência a HIC dos aços. Esse resultado está relacionado à redução da quantidade de MA e/ou martensita na forma alinhada presente nas microestruturas dos aços. O aço BMn foi totalmente isento de trincas. Considerando individualmente cada conjunto de três corpos de prova por local de amostragem, a resistência ao trincamento entre cada corpo de prova do conjunto, tanto para o aço AMn quanto MMn foi discrepante. Isso pode estar associado a variações microestruturais locais presentes nas regiões onde estes corpos de prova foram amostrados. Essas variações também podem justificar a maior susceptibilidade ao trincamento observada para os corpos de prova retirados a um quarto em relação aos do centro da largura.

A fim de verificar a influência do grau de bandeamento na resistência ao trincamento definiu-se o parâmetro \overline{CLR} , dado como a média dos valores de CLR medidos nas 9 faces analisadas de cada conjunto de corpos de prova. Na figura 8 é visto esse parâmetro em função do grau de bandeamento dos aços. Os resultados observados nessas figuras mostram que a resistência ao trincamento diminuiu com o aumento do grau de bandeamento que, por sua vez, não pôde ser descrito pelo teor de Mn dos aços, conforme visto anteriormente. Logo a resistência à HIC dos aços foi mais influenciada pelo tipo de constituinte microestrutural presente do que pela sua distribuição.

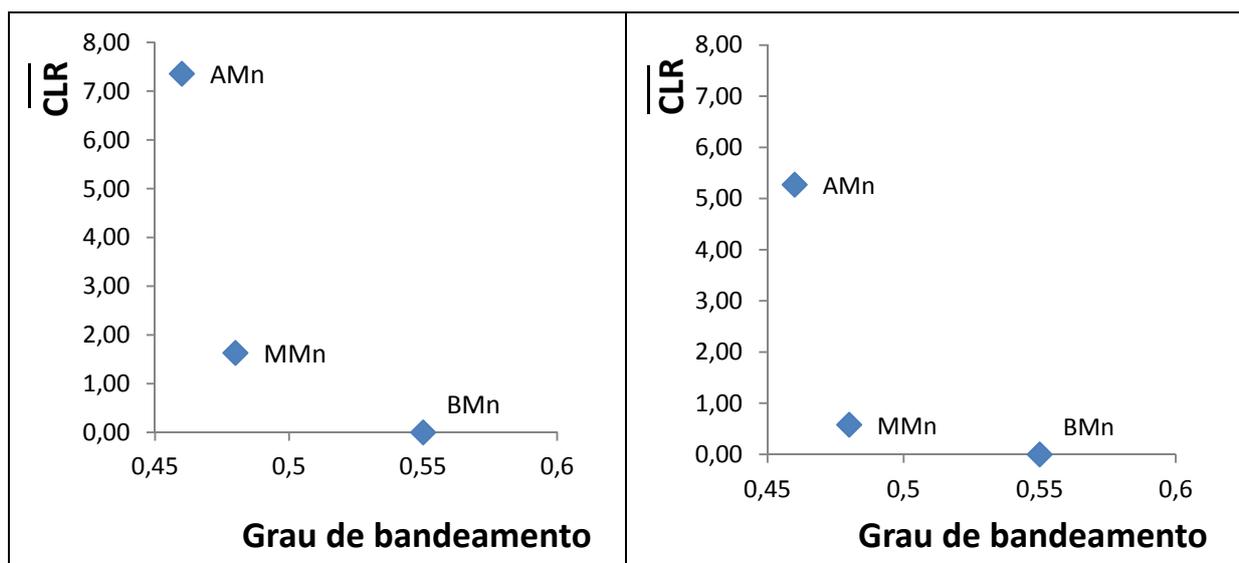


Figura 8. Gráfico do valor de \overline{CLR} em função do grau de bandeamento dos aços para amostras retiradas a $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ da largura.

4 CONCLUSÕES

Os aços avaliados são constituídos de ferrita e perlita, com a presença de constituintes típicos de baixa temperatura de transformação, contendo martensita e/ou constituintes MA, distribuídos de forma alinhada e em quantidade crescente em função do aumento do teor de Mn.

Verificou-se que o bandeamento microestrutural diminuiu na medida em que se aumentou o teor de Mn e se reduziu o teor de C, sugerindo que o carbono foi mais efetivo sobre o bandeamento do que o Mn.

As trincas de HIC ocorreram na região do centro da espessura das chapas, nuclearam e propagaram em meio a regiões de microestruturas típicas de baixa

temperatura de transformação contendo martensita e/ou constituintes MA. A resistência a HIC diminuiu com a redução do grau de bandeamento que, por sua vez, não estava relacionada ao teor de Mn dos aços. A diminuição da resistência a HIC foi mais influenciada pelo tipo de constituinte microestrutural presente do que pela sua distribuição.

Agradecimentos

À Usiminas que proporcionou a possibilidade de realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, A.G.S.G.; Estudo do Comportamento Eletroquímico do Sistema Nióbio/Óxido sob Carregamentos Cíclicos de Hidrogênio. Curitiba: Pós-graduação em Engenharia (PIPE) Universidade Federal do Paraná, 2007. 118p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia).
- 2 TROIANO, A.R., “*The Role of Hydrogen and Other Interstitials on the Mechanical Behavior of Metals*”, *Trans. AIME*, vol.52, p.54-80, 1960.
- 3 ASTM A516, “*Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service*”, 2010.
- 4 ASTM E1268, “*Standard Practice for Assessing the Degree of Banding or Orientation of Microstructures*”, 2007.
- 5 ASTM A370, “*Standard Specification for Seamless and Welded Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service*”, 2012.
- 6 NACE STANDARD TM 0284, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, 2003.
- 7 MATSUMOTO, K., KOBAYASHI, Y., UME, K., MURAKAMI, K., TAIRA, K. & ARIKATA, K., “*Hydrogen Induced Cracking Susceptibility of Hight-Strenght Line Pipe Steels*”, NACE, Vol. 42, N°6, June 1986.
- 8 MIRANDA, P. E. V. & RODRIGUES, J. A., Editores, Gases em Metais e Ligas - “*Fundamentos e Aplicações na Engenharia*”, Editora Didática e Cinética Ltda, Rio de Janeiro, 1994.
- 9 CARNEIRO, R. A., “*Efeito da Composição Química e da Microestrutura de Aços API na Resistência à fragilização Pelo Hidrogênio*”, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.
- 10 MARTIN, J. W. & DOHERTY R. D., “*Stability of Microstructure in Metallic Systems*”, Cambridge, p: 298, 1976.
- 11 OLSON, D.L.; LANDAU, A.,MAROEF, I. S.; PARK,Y.D.. “*Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds*”. *Welding Journal*. pp. 27-35. Fevereiro/2002