

# AÇOS PARA A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS RESISTENTES AO SERVIÇO ÁCIDO: DESAFIOS E PERSPECTIVAS

Fulvio Siciliano<sup>1</sup>José Herbert Dolabela da Silveira<sup>2</sup>Kenji Camey<sup>3</sup>

## Resumo

O trabalho tem como objetivo listar os principais desafios no desenvolvimento de aços para utilização em dutos resistentes ao 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, e discutidos a influência da composição química e os parâmetros de processo nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão. Finalmente, é apresentado um quadro de tendências futuras na aplicação de graus API resistentes ao serviço ácido.

**Palavras-chave:** Aços API; Laminação; Composição química; Resfriamento acelerado.

## LINEPIPE STEELS FOR SOUR SERVICE: CHALLENGES AND PERSPECTIVES

### Abstract

The main challenges in the development of pipeline steels for sour service pipelines are briefly analyzed in the present work. The main production steps from steelmaking to plate rolling are reviewed and 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 pipeline steels for sour service.

**Key words:** Pipeline steel; Rolling; Chemical composition; Accelerated cooling.

## I INTRODUÇÃO

A aplicação de graus API para exploração e transporte de gás e petróleo com características ácidas é crescente. Em 1972, foi dada muita atenção ao mecanismo de trinca induzida por hidrogênio depois de uma grave 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 à 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 (referidos nesse texto pelo termo "HIC" – *Hydrogen-Induced Cracking*) são observados

há várias décadas. Regulamentações, como a norma NACE TM0284<sup>(2)</sup> regem a aplicação segura dos aços em condições ácidas. Atender a 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 recombina-se na forma de H<sub>2</sub> (gás) em espaços disponíveis na microestrutura, normalmente ao redor de partículas de MnS. Uma vez recombinação, 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

<sup>1</sup>Sócio da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, Engenheiro Metalurgista, M. Eng., Ph.D., Consultor Sênior do Microalloyed Steel Institute, 5100, Westheimer, Ste. 540, 77056, Houston, TX, USA. E-mail: fulvio.siciliano@gmail.com

<sup>2</sup>Sócio da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Gerente de Laminação de Planos, Gerdau Açominas, Rod. MG 443, Km 7, Fazenda do Cadete, Cep 36420-000, Ouro Branco, MG, Brasil. E-mail: herbert.silveira@gerdau.com.br

<sup>3</sup>Sócio da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Consultor Técnico, Gerdau Açominas, Ouro Branco, Rod. MG 443, Km 7, Fazenda do Cadete, Cep 36420-000, Ouro Branco, MG, Brasil. E-mail: kenji.camey@gerdau.com.br

de MnS são locais preferenciais para o acúmulo de gás H<sub>2</sub> e, geralmente, estão alinhados na direção de laminação. Conseqüentemente, 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:

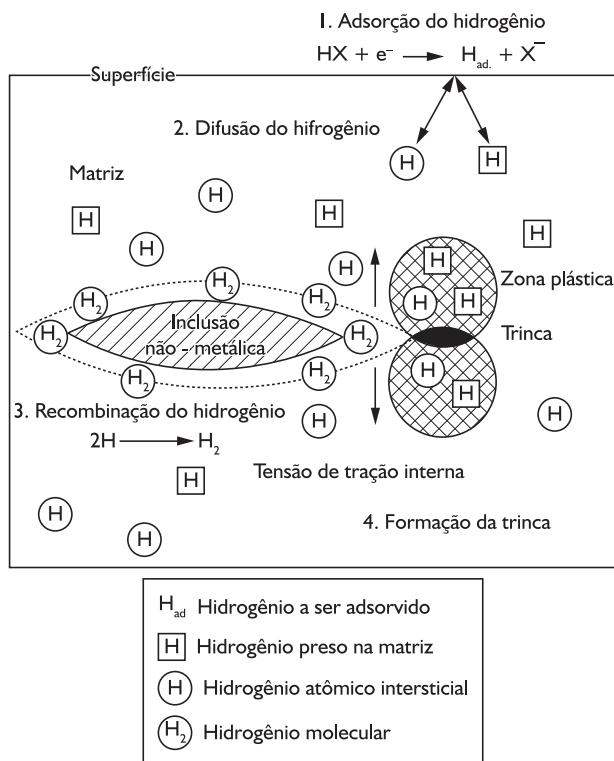
- limpeza (inclusões não-metálicas) na matriz;
- baixos enxofre e fósforo;
- adequação dos processos de laminação e resfriamento acelerado.

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

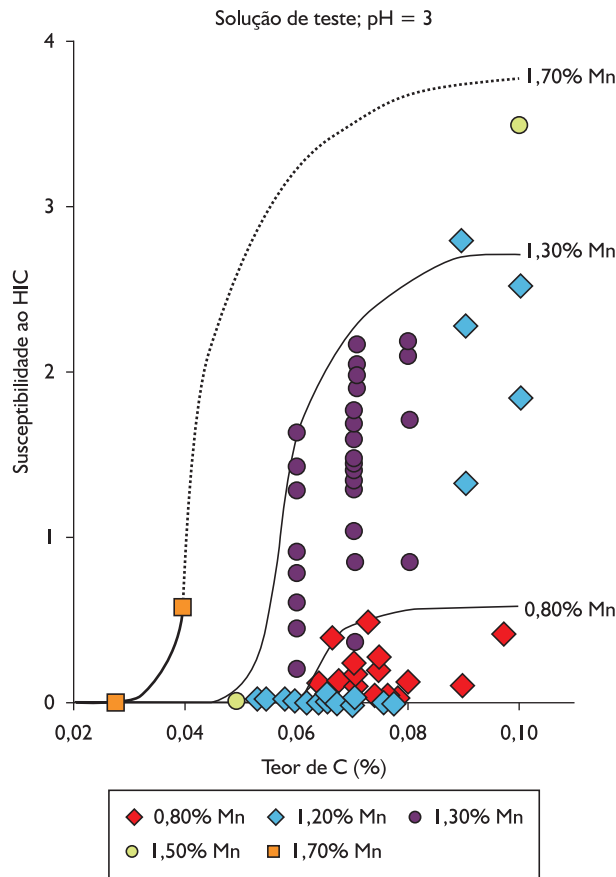
### 3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CHAPAS GROSSAS COM RESISTÊNCIA A HIC

#### 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 fósforo e enxofre. Injeção de agentes dessulfurantes como CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaC<sub>2</sub>, e magnésio é um



**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<sub>2</sub>; Fase (4) início da trinca.<sup>(3)</sup>



**Figura 2.** Influência dos teores de carbono e manganês na susceptibilidade ao trincamento por HIC.<sup>(4)</sup>

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 150-300 ppm a 10-30 ppm pela injeção de agentes como CaO, CaCl<sub>2</sub> e magnésio. A adição de ligas com baixo teor de impurezas também é uma prática necessária para a produção de graus API resistente a HIC. A desgaseificação é um procedimento muito desejável para garantir baixos níveis de oxigênio e nitrogênio. Os cuidados no lingotamento contínuo devem limitar, principalmente, 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

necessária, 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 I (do total de 5 níveis de classificação).

Dentre os elementos mais importantes no projeto de liga de aços com resistência a HIC, 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. Portanto, observam-se teores típicos de carbono e manganês da ordem de 0,04% e 1,2%, respectivamente.

A combinação do enxofre e do manganês, formando partículas alongadas, reduzem a energia no ensaio Charpy na direção transversal à laminação. Dessa forma, os teores de enxofre são limitados em cerca de 10 ppm e, além disso, é desejável o tratamento com cálcio (adições de 10-50 ppm), que combina preferencialmente com o enxofre formando partículas duras que não se deformam durante a laminação. A Figura 3 mostra os níveis de energia absorvida no ensaio Charpy, em função do teor de enxofre.

O fósforo, por sua vez, tende a apresentar índices de segregação de aproximadamente 10 a 20 vezes na

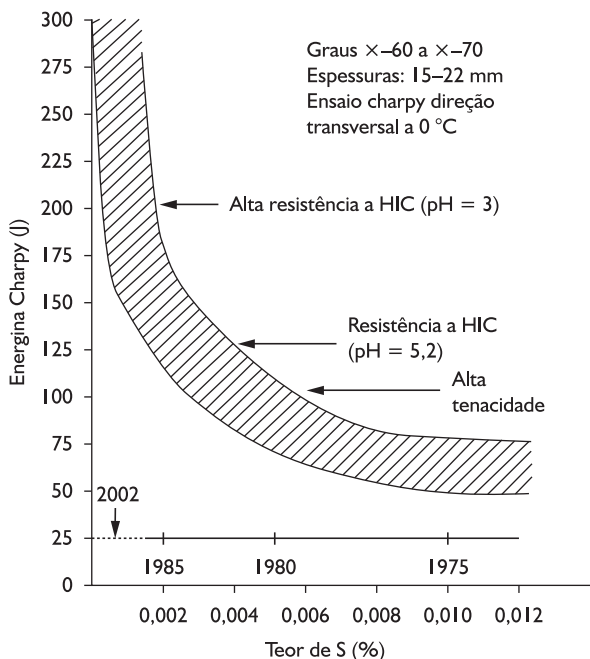
região central da placa. Esse elemento causa um aumento da atividade do carbono e tende a formar bandejamento microestrutural e fases frágeis, como a martensita, durante a soldagem (na zona afetada pelo calor-ZAC). Por isso, os níveis máximos de fósforo para aços com resistência HIC situa-se próximo de 0,010%, para a maioria das especificações.

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

### 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, 950-1.000°C. A laminação de acabamento começa em cerca de 950°C, terminando entre 730-850°C, dependendo da espessura da chapa e da 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 da 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, e 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 4). 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. 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 carbono e manganês. Portanto, a aplicação do resfriamento acelerado com taxas de resfriamento da ordem de 15-20°C/s torna-se necessária na maioria dos casos. As Figuras 5a,b e 6a,b mostram a influência na resistência à fragilização por hidrogênio com taxa de resfriamento, temperatura final de ACC, temperatura inicial de ACC e dureza Vickers, respectivamente.<sup>(6)</sup>



**Figura 3.** Influência do teor de enxofre na energia absorvida no ensaio Charpy.<sup>(1)</sup>

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

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

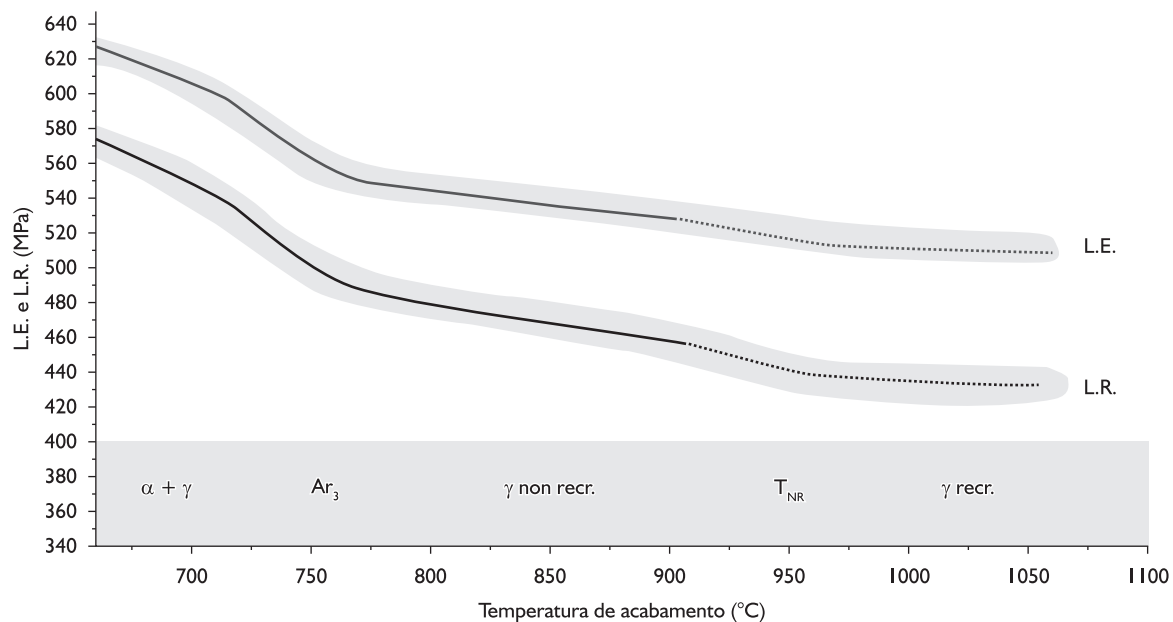


Figura 4. Influência da temperatura de acabamento no grau de resistência de um aço API.<sup>(5)</sup>

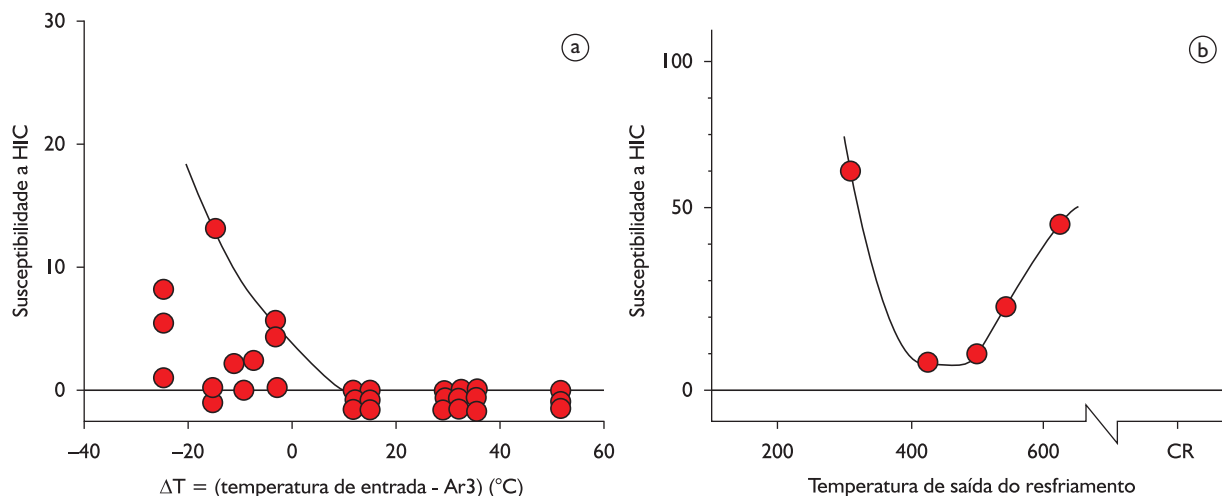


Figura 5. Efeito na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de: a) temperatura de entrada no resfriamento acelerado (representado pela diferença com a temperatura  $A_{r3}$ ); e b) da temperatura de saída do resfriamento acelerado.<sup>(6)</sup>

Dentre as vantagens da utilização do resfriamento acelerado, podem-se 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 bandeamento microestrutural. Esses fatores diminuem a difusão de 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 da América, Japão, Itália, Coreia e Canadá. Mais recentemente, a produção de API internacionalizou-se e vêem-se novos centros produtores, por exemplo China e Índia. Essa tendência global é observada em vários projetos onde as placas podem ser produzidas no Brasil, laminadas nos Estados Unidos, os tubos fabricados na Índia e o duto

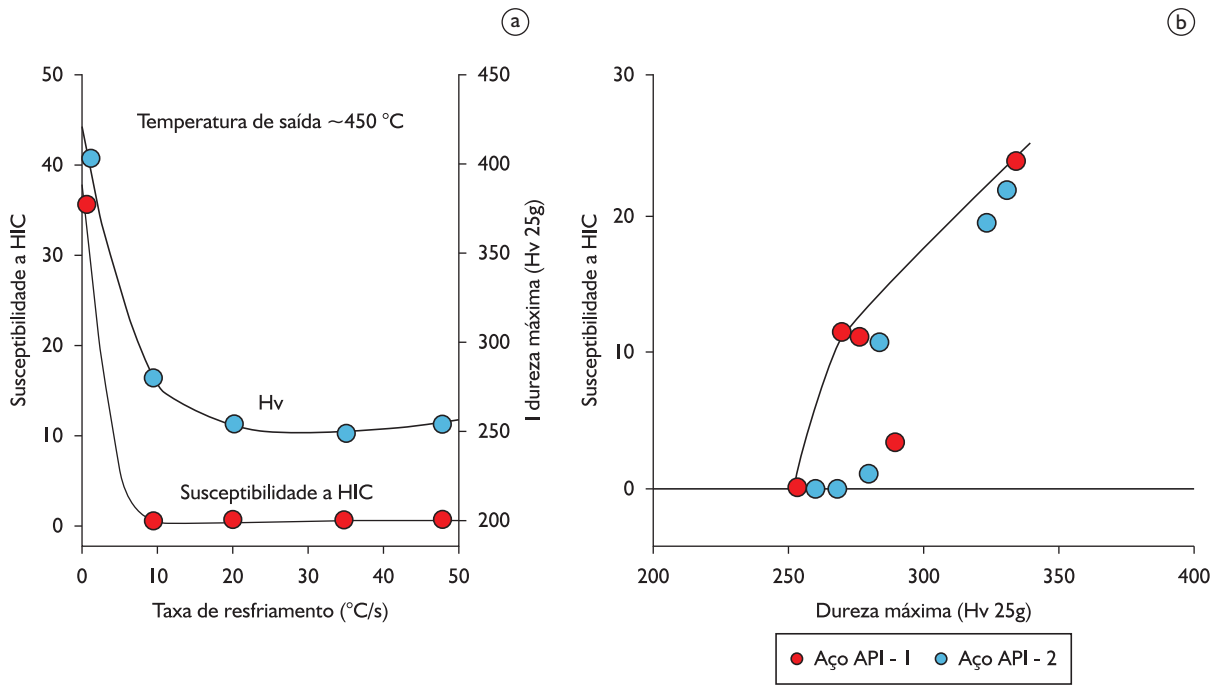


Figura 6. Efeito na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de: a) velocidade de resfriamento; e b) da dureza Vickers.<sup>(6)</sup>

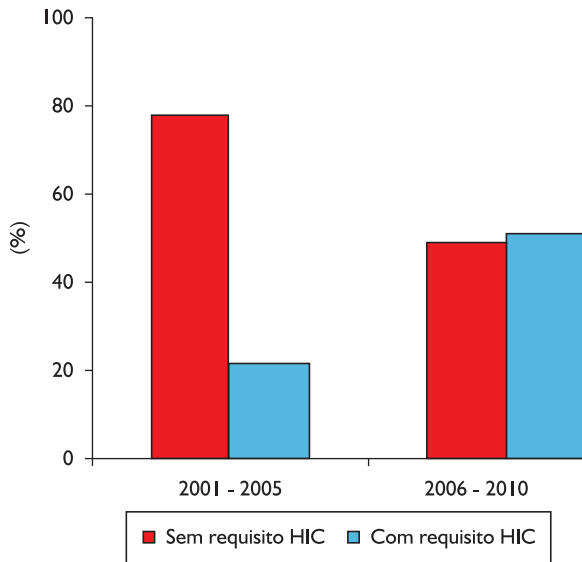


Figura 7. Aumento do uso de graus resistentes ao serviço ácido no Oriente Médio em dois períodos distintos.

ser construído no Oriente Médio. Estimativas recentes apontam que cerca de 2,0 MT de tubos API com resistência HIC seriam produzidos em 2010. A escolha por graus resistentes a HIC vem aumentando como mostrado na Figura 7. Nos projetos de duto para serviço ácido, a escolha do tipo de tubo cai naturalmente nos tubos com solda longitudinal.

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 isto, existe uma forte tendência 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 próximos anos, em especial no Brasil, com os projetos do Pré-Sal.

## REFERÊNCIAS

- 1 GRAY, J. M.; SICILIANO, F. High strength microalloyed pipeline: half a century of evolution. In: PIPELINE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2009, Ostend, Belgium. *Proceedings...* London: Elsevier, 2009. p. 20-45.
- 2 NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. *NACE TM0284: Standard Test Method - Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking*. Houston, 2003.

- 3 IINO, M. et al. Wet H<sub>2</sub>S cracking of carbon steels and weldments. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CURRENT SOLUTIONS FOR HYDROGEN PROBLEMS IN STEEL, American Society for Metals, Metals Park, OH, USA, 1982. p. 159-167.
- 4 HULKA, K.; GRAY, J. M. High temperature processing of linepipe steels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM Nb 2001, Orlando, FL. *Proceedings...* Warrendale, PA: TMS, 2001. p. 650-700.
- 5 GRILL, R.; SCHINBOCK, R.; STACHELBERGER, C. A world class producer of heavy plates for highest-quality line pipe grades. In: CONTINUOUS CASTING AND HOT ROLLING CONFERENCE - CCR'04, Lintz, Austria. [S.l.]: VAI Grobblech GmbH & Co KG, 2004. p. 1-8.
- 6 TAMEHIRO, H. et al. Effect of accelerated cooling after controlled rolling on the hydrogen induced cracking resistance of line pipe steel. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 25, n. 9, p. 982-8, Sept. 1985.

Recebido em: 29/11/2010

Aceito em: 27/09/2011