

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da resistência à corrosão-fadiga do aço API 5CT P110 em meio aquoso salino contendo H₂S.

Thiago Luz Krauspenhar^a, Telmo Roberto Strohaecker^b, Charles Guilherme Kuhn^c, Márcio Ribeiro Antunes^d

Abstract

Casing and tubing for offshore wells in the petroleum and natural gas industries are subjected to high pressures under increasing well depths, so they increasingly require high strength and good toughness in order to support the tensile stresses, internal pressure, collapse and fatigue during the predicted lifetime. Additionally, these casing and tubing need to support the corrosion caused by the aqueous phase produced together with the petroleum and gas extracted that may also contain aggressive dissolved gases such as CO₂ and H₂S and even aggressive species such as chloride ions. This work aims to determine and compare the fatigue and corrosion fatigue behavior of the API 5CT P110 steel (high strength low alloy steel) in the presence of water with high chloride content containing CO₂ and H₂S and evaluate the fitness for purpose in this environment. The corrosion fatigue behavior showed a significant reduction in fatigue life compared to fatigue in air, demonstrating the strong aggressiveness of the environment mainly caused by the H₂S presence. Thereby, this work presents results indicating a large decrease in fatigue performance of steel API 5CT P110 steel facing H₂S containing environments in oil and gas production, mainly associated with the mechanism of sulfide stress cracking.

Keywords: corrosion fatigue, well casing, sulfide stress cracking, API 5CT P110 steel.

Resumo

As colunas de revestimento e de produção de poços de petróleo *offshore* na indústria de petróleo e gás necessitam operar sob altas pressões em profundidades cada vez mais elevadas, necessitando apresentar alta resistência e boa tenacidade para suportar as solicitações de tração, pressão interna, colapso e fadiga ao longo da sua vida útil. Adicionalmente, essas tubulações precisam resistir também à corrosão causada pela fase aquosa produzida juntamente com o petróleo e gás extraídos, os quais podem conter gases agressivos dissolvidos, tais como o CO₂ e o H₂S, além de espécies agressivas como os íons cloretos. Este trabalho tem por objetivo avaliar a resistência à corrosão-fadiga do aço API 5CT P110 (aço de alta resistência e baixa liga) em meio aquoso com alta concentração de cloretos contendo CO₂ e H₂S e comparar com os resultados de fadiga ao ar, bem como avaliar a sua adequação ao uso nessas condições. O comportamento em corrosão-fadiga apresentou uma redução significativa na vida em fadiga em relação à fadiga ao ar, demonstrando a forte

^a Engenheiro de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^b Doutor, Professor – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^c Mestre, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^d Mestre, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

agressividade do meio causada principalmente pela presença do H₂S. Desse modo, este trabalho apresenta resultados indicando uma grande queda no desempenho em fadiga do aço API 5CT P110 frente a meios contendo H₂S na produção de óleo e gás, principalmente associado ao mecanismo de trincamento sob tensão em presença de sulfeto (*sulfide stress cracking*).

Palavras-chave: corrosão-fadiga, colunas de revestimento, trincamento sob tensão em presença de sulfeto, aço API 5CT P110.

Introdução

Com a demanda energética mundial crescente, a exploração de petróleo e gás natural tem levado a alcançar profundidades cada vez maiores de perfuração de poços *offshore*, já que as reservas de mais fácil exploração vêm se esgotando gradativamente.

Tubulações metálicas são utilizadas em estruturas *offshore* para revestir os poços de produção e para conduzir os fluidos produzidos dos poços até as plataformas de produção. Essas tubulações são submetidas inevitavelmente a carregamentos dinâmicos (fadiga) durante operação e são expostas a meios agressivos. Este conjunto de fatores demanda uma avaliação do comportamento em fadiga combinada com um meio agressivo (corrosão-fadiga) dos materiais utilizados para este tipo de aplicação.

Os tubos utilizados nos poços de petróleo e gás constituem uma grande parte do custo de perfuração e completação do poço, além de serem os componentes críticos para uma completação com sucesso do mesmo. As consequências da falha de uma coluna de revestimento vão desde custos adicionais de recuperação do poço até total perda do poço e possível dano ambiental.

Uma variável que deve ser cuidadosamente considerada é a presença potencial de uma concentração de H₂S presente junto com o petróleo e gás extraídos dos poços. A exposição ao H₂S pode levar ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto (SSC – *sulfide stress cracking*) com consequente falha catastrófica da coluna de revestimento ou da coluna de produção.

Os aços da classe API 5CT P110 são aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) utilizados principalmente em colunas de revestimento de poços de petróleo. Nessas circunstâncias, o material é exposto a grandes esforços mecânicos e a ambientes corrosivos bastante severos conforme as características de cada poço. Estudar o comportamento e a adequação desse tipo de material nessas condições é, portanto, de grande interesse para as empresas envolvidas com a prospecção de petróleo e gás. Com essa finalidade, o objetivo principal deste trabalho é a verificação do comportamento em corrosão-fadiga do aço API 5CT P110 em ambiente salino contendo CO₂ e H₂S, comparando com o mesmo material submetido à fadiga ao ar.

Revisão da Literatura

A perfuração de um poço de petróleo é feita em fases, conforme as características das zonas a serem perfuradas e da profundidade final prevista. Cada fase é finalizada com a descida de uma coluna de revestimento e sua cimentação, conforme demonstrado na Figura 1, que mostra esquematicamente as colunas de revestimento (*casing*) e a coluna de produção (*tubing*) de um poço de petróleo e as funções de cada fase de revestimento (1).

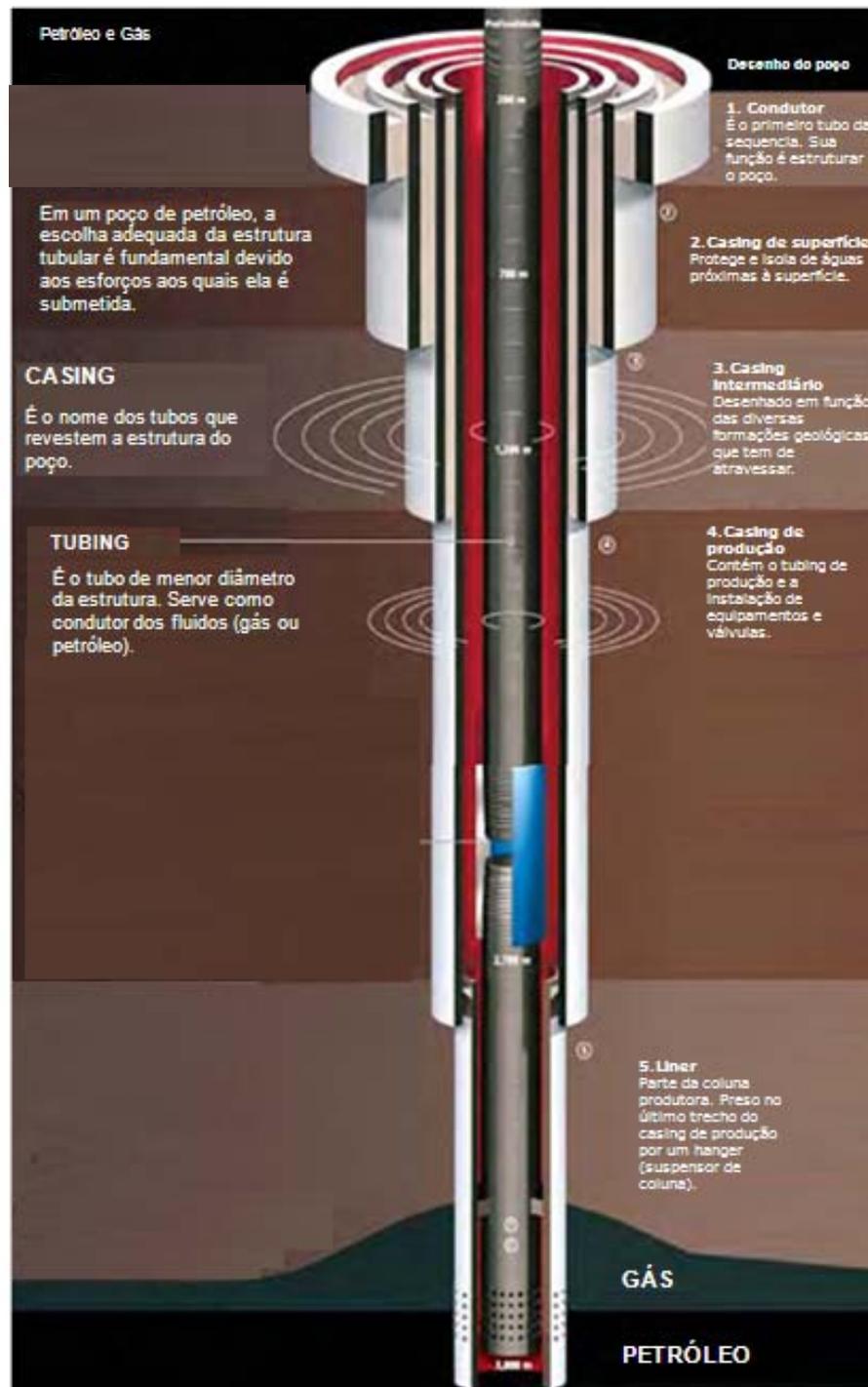


Figura 1 - Diagrama esquemático das colunas de revestimento e de produção de um poço de petróleo (2).

A coluna de revestimento representa uma das frações mais significativas do custo de perfuração de um poço de petróleo (15% a 20% no mar, podendo chegar a 50% em terra) (1). Adicionalmente, essas tubulações precisam resistir também à corrosão causada pela fase aquosa produzida juntamente com o petróleo e gás extraídos, os quais podem conter gases agressivos dissolvidos, tais como o CO_2 e o H_2S , além de outras espécies agressivas como os

íons cloretos. Por essa razão, os aços para essas tubulações devem atender também aos requisitos de resistência à corrosão-fadiga e à corrosão sob tensão (3).

Os aços ARBL (alta resistência, baixa liga) se apresentam como uma alternativa econômica para aços de engenharia com uma ótima relação entre resistência e peso. Com um controle de composição e de processamento adequados, esses aços podem desenvolver limites de escoamento bastante elevados (4).

O documento *API Specification 5CT* (5) apresenta os principais tipos de produtos e aços utilizados atualmente para aplicação em tubos de revestimento e de produção em poços de petróleo e gás natural. A mesma especifica, por exemplo, que o aço API P110 deve ser tratado termicamente por têmpera e revenido e que sua tensão de escoamento mínima e máxima deve ser 110 ksi e 140 ksi, respectivamente.

As consequências da falha de um tubo de revestimento vão desde custos adicionais de recuperação do poço até perda total do poço e possível dano ambiental. Uma variável que deve ser cuidadosamente considerada é a presença potencial de uma concentração de H_2S . A exposição ao H_2S , particularmente em baixas temperaturas e baixo pH, pode levar ao trincamento sob tensão em presença de sulfeto (*Sulfide Stress Cracking* - SSC) (6).

O H_2S é um dos mais temidos agentes de risco encontrados em alguns campos de petróleo. Na indústria do petróleo o H_2S pode estar presente nos reservatórios de petróleo e nos campos onde há injeção de água do mar. Pode ser resultante de mecanismos de dissolução de sulfetos minerais, da decomposição de compostos orgânicos sulfurados, etc. Outra fonte de H_2S pode também ser atribuída à atividade da bactéria redutora de sulfato (BRS) no interior do reservatório. (7).

Em ambientes contendo H_2S , o mecanismo dominante no comportamento de corrosão-fadiga de aços C-Mn é geralmente a fragilização por hidrogênio ao invés da dissolução anódica (8).

Segundo a norma NACE MR0175 (9), a SSC é uma forma de fragilização por hidrogênio que envolve a fragilização do metal pelo hidrogênio atômico que é produzido pela corrosão ácida na superfície do metal promovida pela presença de sulfetos. O hidrogênio atômico difunde no metal, reduzindo sua ductilidade e aumentando a sua susceptibilidade à fratura. Esse tipo de fissuração ocorre em aços de alta resistência ou em concentradores de tensão associados a soldas ou a tratamentos térmicos (10). A Figura 2 mostra um exemplo de falha em uma conexão de tubo API causada por SSC devido à exposição a um ambiente contendo de baixo a médio teor de H_2S combinado com altas tensões internas.



Figura 2 - Fratura causada por SSC em uma conexão de aço API exposto a ambiente contendo baixo e médio teor de H_2S submetido a altas tensões internas (6).

Para ligas ferrosas e não ferrosas, usadas principalmente em equipamentos de campos de petróleo, a norma NACE MR0175 - *Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for*

use in *H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production* (9) estabelece limites de pressão parcial de H₂S acima dos quais devem ser tomadas precauções contra a ocorrência de SSC. Essa norma especifica **regiões de severidade ambiental** quanto à ocorrência de SSC em ambiente contendo H₂S para aços carbono ou de baixa liga que devem ser avaliadas conforme as regiões apresentadas na Figura 3.

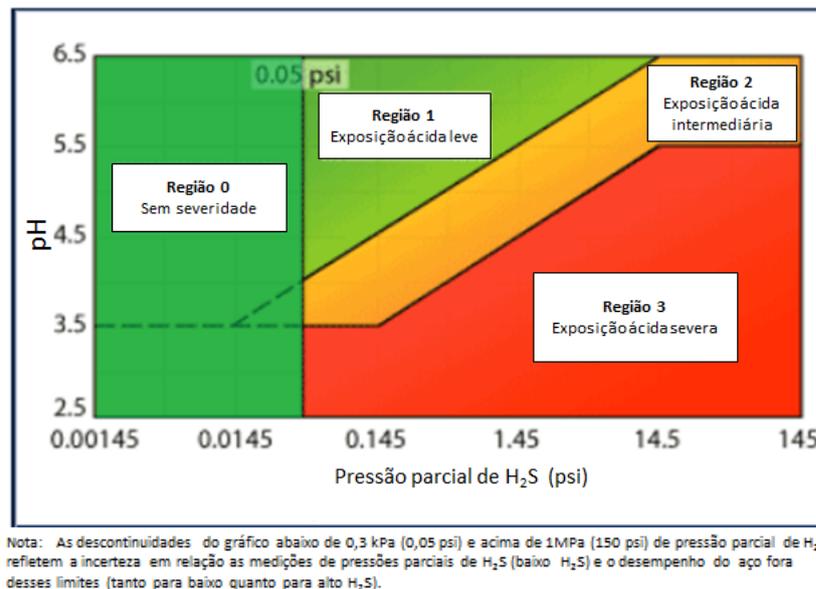


Figura 3 - Regiões de severidade ambiental com relação à ocorrência de SSC em aços carbono e de baixa liga (9).

Segundo a classificação das regiões de severidade ambiental de SSC em ambiente contendo H₂S, segue a descrição dessas regiões (9):

- **Região 0** – para $p(\text{H}_2\text{S}) < 0,3 \text{ kPa}$ (0,05 psi)

Normalmente não é necessária nenhuma precaução para a seleção de aços para utilização nessas condições.

- **Regiões 1, 2 e 3 de SSC**

Considerando-se essas regiões de severidade, para os aços expostos à **região 1**, os aços do tipo Cr-Mo de baixa liga têm-se mostrado aceitáveis na condição de temperado e revenido. Tipicamente, a tensão de escoamento desses aços não é maior do que 896 MPa (130 ksi) (tensão mínima de escoamento em torno de 760 MPa (110 ksi)) e sua dureza não é maior do que 30 HRC. Para a **região 2**, os aços do tipo Cr-Mo de baixa liga também têm-se mostrado aceitáveis na condição de temperado e revenido. Tipicamente, a tensão de escoamento desses aços não é maior do que 760 MPa (110 ksi) (tensão mínima de escoamento em torno de 550 MPa (80 ksi)) e sua dureza não é maior do que 27 HRC. Já para a **região 3**, região de maior severidade, os aços carbono e de baixa liga só são aceitáveis se apresentarem dureza máxima de 22 HRC. As classes de aços API 5CT para tubos de produção e de revestimento só são aceitáveis para a região 3 de acordo com as faixas de temperaturas mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Temperaturas aceitáveis para classes de aços para tubos de produção e de revestimento em relação à SSC (9).

Para todas as temperaturas	Para ≥ 65 °C	Para ≥ 80 °C	Para ≥ 107 °C
Classes API 5CT H40 J55 K55 M65 L80 tipo 1 C90 tipo 1 T95 tipo 1	Classes API 5CT N80 tipo Q C95	Classes API 5CT N80 P110	Classes API 5CT Q125
	Outras classes de aço temperadas e revenidas com tensão máxima de escoamento menor ou igual a 760 MPa (110 ksi).	Outras classes de aço temperadas e revenidas com tensão máxima de escoamento menor ou igual a 965 MPa (140 ksi).	
	Tubos de revestimento e tubulações feitas de aços baixa liga Cr-Mo conforme descritos nesta norma.		
As temperaturas dadas são as temperaturas mínimas de serviço permitidas com relação a SSC.			

O aço API 5CT é indicado para uso geral em poços profundos de óleo e gás devido principalmente a sua alta resistência mecânica que permite suportar as altas pressões encontradas em altas profundidades (6). No entanto, devido à sua alta resistência, não é considerado adequado como uma classe de aplicação em ambientes contendo H₂S (11).

Uma variável que deve ser cuidadosamente considerada é a presença potencial de uma concentração de H₂S. A exposição ao H₂S, particularmente em baixas temperaturas e baixos pHs, pode levar à ocorrência de SSC e falha catastrófica do tubo. Em muitas áreas, as concentrações de H₂S em formações contendo gás são pequenas, tão baixas quanto algumas partes por milhão. No entanto, com fluxos de pressão iniciais altos, esta pequena concentração de H₂S excede a pressão parcial de 0,05 psi que a norma NACE MR0175 (9) cita como limite para o uso seguro para o aço API 5CT P110 (6).

A alternativa para as colunas de revestimento do aço API 5CT P110, quando esse limite de 0,05 psi é excedido, é utilizar classes específicas de aço mais resistentes ao ambiente contendo H₂S como o API T95 ou o USS C110. Essas classes podem ser usadas nos mais severos meios contendo H₂S, no entanto são mais caras, requerem prazos maiores de entrega e são disponíveis somente junto a poucos fornecedores (6).

De forma a desenvolver um aço de 110 ksi que fosse adequado para poços com o potencial de desenvolver ambientes levemente ácidos (H₂S), região 1 do gráfico de severidade ambiental, mas sem os custos significativos de aços como o API T95 ou USS C110, Chaffin e colaboradores (6) desenvolveram e testaram uma classe própria de aço que atendesse os requisitos para as classes API 5CT P110 de forma que fosse consistente com os requisitos da especificação NACE MR0175 (9). O resultado foi um produto que possui todos os requisitos da norma API 5CT (5) e que também provém a resistência à SSC da NACE MR0175. Essa nova classe de produto possui atributos mais restritos em relação ao P110, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Atributos da classe de aço customizada comparados com os atributos do aço API P110 (6).

Atributo	Classe customizada	API P110
Composição química	Composição contendo Cr-Mo conforme recomendado pela NACE MR0175 para aplicação em ambientes contendo H ₂ S.	Não especificado
Tensão de escoamento (ksi)	110 - 125	110 - 140
Dureza máxima (HRC)	29	Não especificado
% martensita	90% através da parede	Não especificado
Teste NACE	Método de teste A da NACE para cada lote a 90% da tensão de escoamento	Nenhum
Endireitamento a quente	Sim (para reduzir tensões residuais)	Não requerido
Método de inspeção	Inspeção ultrassônica e eletromagnética	Inspeção ultrassônica ou eletromagnética

Metodologia

Materiais

Foram avaliados dois segmentos de um tubo sem costura de diâmetro de 339,7 mm (13 3/8 inch) e de espessura da parede de 14 mm do material API 5CT P110 empregados pela empresa Petrobras. Os corpos de prova de fadiga foram usinados no sentido longitudinal de cada segmento de tubo nas dimensões finais de 120 mm x 20,5 mm x 11 mm conforme mostrado na Figura 4.

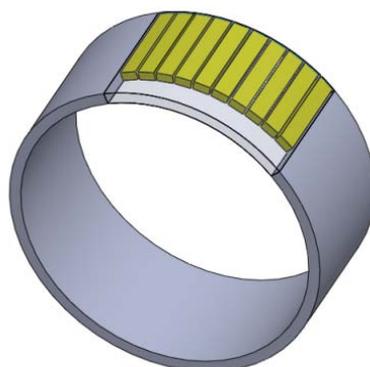


Figura 4 – Representação esquemática da retirada dos corpos de prova de fadiga do segmento de tubo.

As bordas de todos os corpos de prova foram amenizadas de modo a dificultar que a trinca de fadiga seja nucleada nesta região. A face submetida a tensões de tração no ensaio de fadiga foi lixada previamente com as lixas de granulometria #120, #240, #400 e #600 para eliminar os riscos de usinagem que serviriam como concentradores de tensão. As laterais dos corpos de prova foram lixadas utilizando-se as lixas de granulometria #120 e #240 para eliminar eventuais marcas de usinagem.

Análise química

Para a análise da composição química do material, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica Spectrolab, modelo LAVFA18B da marca Spectro.

Ensaio de tração

Foram retirados três corpos de prova do segmento do tubo para a realização dos ensaios de tração, sendo o valor da tensão de escoamento empregada como base da matriz de ensaios para a construção das curvas de Wöhler.

Ensaio de microdureza

Para a avaliação da dureza do material, foram realizados ensaios de microdureza Vickers (HV) com carga de 200 g, conforme especificado na norma API 5CT (5). Os ensaios foram feitos em um microdurômetro Struers Duramin e o resultado foi baseado em uma média de cinco pontos convertidos para a escala Rockwell C (HRC).

Ensaio de impacto

Para a avaliação da energia absorvida no ensaio de impacto, foram realizados ensaios de impacto Charpy com entalhe em “V” de três corpos de prova à temperatura de 0°C. A preparação dos corpos de prova seguiu as normas ASTM A370-10 (12) e os requisitos da norma API *Specification* 5CT (5) para o aço P110. Os corpos de prova obtidos possuem tamanho reduzido ($3/4$ size), conforme a indicação da norma, e orientação transversal. A Figura 5 apresenta a geometria dos corpos de prova utilizados para o ensaio de impacto e a Figura 6 apresenta a orientação do corpo de prova em relação ao tubo de origem. Os ensaios foram feitos em uma máquina de ensaios de impacto Charpy, marca Wolpert, modelo PW 30/15.

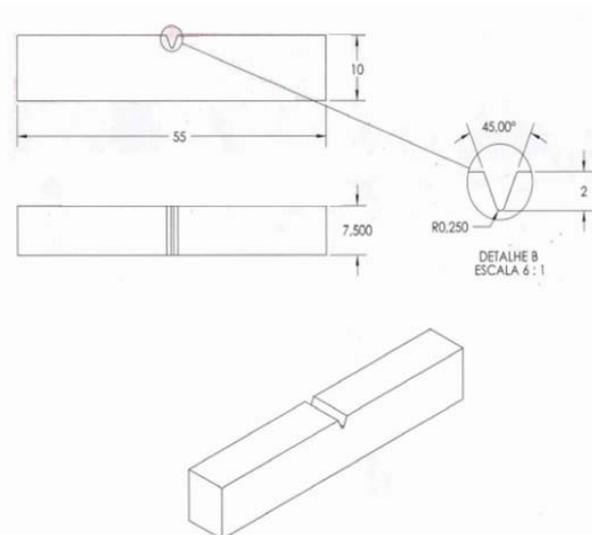


Figura 5 – Geometria e dimensões (em mm) dos corpos de prova com entalhe em “V” para ensaio de impacto Charpy.

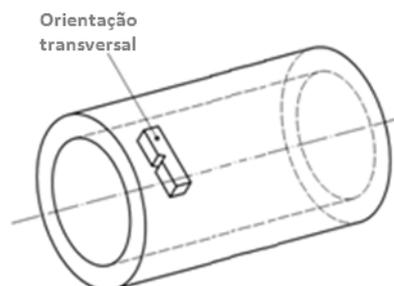


Figura 6 – Orientação do corpo de prova do ensaio de impacto em relação ao tubo de origem (5).

Rugosidade

Para medida de rugosidade foi usado um rugosímetro da marca Mitutoyo, modelo SJ-500. Foram selecionados dois corpos de prova já preparados para o ensaio de fadiga. Foram feitas três medidas de rugosidade na região central de cada corpo de prova, na face que será tracionada no ensaio de fadiga. Todos os corpos de prova foram usinados com o mesmo ferramental de corte e submetidos ao mesmo processo de lixamento, proporcionando uma rugosidade semelhante nos mesmos.

Caracterização Microestrutural

Uma amostra do material foi analisada no microscópio óptico para visualização e caracterização da microestrutura do material. A análise microestrutural seguiu o procedimento padrão de metalografia (corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico), sendo o ataque químico realizado com solução Nital 2%.

Fadiga ao Ar

Os ensaios foram realizados, na temperatura ambiente, em uma máquina servo-hidráulica marca MTS, modelo 858 com controle de carga aplicada sob flexão a três pontos. A razão de carregamento (R) de 0,1 foi escolhida por ser a mais utilizada na prática para ensaios de materiais para aplicação na indústria *offshore*, condição que é frequentemente encontrada em campo. A frequência não possui influência nos resultados da vida em fadiga ao ar, por isso o ensaio pode ser acelerado utilizando uma frequência de 20 Hz para diminuir o tempo de obtenção da curva de Wöhler. As cargas mínimas são determinadas a partir das cargas máximas, multiplicando-as pela razão de carregamento. O *run out* do ensaio, ou seja, a quantidade de ciclagem máxima realizada no corpo de prova, foi definido como sendo dez milhões de ciclos para fadiga ao ar. Os dispositivos para o ensaio de fadiga estão ilustrados na Figura 7.

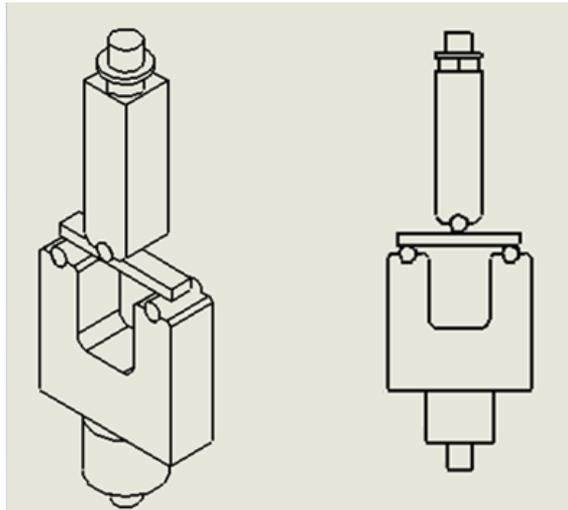


Figura 7 – Representação do dispositivo montado para o ensaio de fadiga sob flexão a três pontos.

Conforme o trabalho de Antunes (13), para o cálculo das tensões nominais foi utilizado o modelo clássico de vigas para a flexão pura a três pontos.

Para aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos foi realizada uma calibração através de um corpo de prova instrumentado com técnicas de extensometria, através do uso de *strain gauges*, onde foi possível fazer os ajustes necessários para a aplicação do modelo.

Corrosão-fadiga

Para os ensaios de corrosão-fadiga foram utilizados os mesmos cálculos e ajustes das tensões dos ensaios de fadiga ao ar para a construção da curva de Wöhler do material.

Os ensaios e dispositivos utilizados foram adaptados e realizados em uma autoclave especial, contendo todo um sistema específico para automação e controle dos ensaios. O suporte inferior e o suporte superior foram pintados com tinta anticorrosiva para evitar que os dispositivos contaminassem a solução com produtos de corrosão durante o ensaio.

O sistema utilizado foi o de controle de carga aplicada sob flexão a três pontos; razão de carregamento de 0,1 e frequência de 0,5 Hz. Essa frequência, mais baixa em relação ao ensaio de fadiga ao ar, foi escolhida por estar no intervalo de frequências típicas para estruturas *offshore*, tanto em águas rasas quanto em águas profundas. O *run out* estipulado para ensaio foi de 1 milhão de ciclos para corrosão-fadiga. O equipamento utilizado para o ensaio de corrosão-fadiga foi desenvolvido pelo grupo GECOR do Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da UFRGS e está mostrado na Figura 8.



Figura 8 – Equipamento desenvolvido no grupo GECOR utilizado para ensaios de corrosão-fadiga.

O meio utilizado nos ensaios foi água destilada e deionizada, contendo 115.000 mg/L de cloretos, previamente desaerada para retirar o oxigênio, a uma temperatura de 50°C. Essa alta quantidade de cloretos foi escolhida porque, na extração de petróleo em águas profundas, a concentração de cloretos pode chegar até esse valor. A cuba de ensaio foi pressurizada até atingir a pressão atmosférica (1 atm) com a utilização de gás CO₂ contendo fração molar de 1% de H₂S. A solução dentro da cuba de ensaio foi saturada com os gases antes do início do ensaio de fadiga. A medição de pH foi realizada no início e no final de cada ensaio, com a utilização de um pHmetro comercial.

Resultados e discussão

Análise química

Os tubos recebidos para a retirada dos corpos de prova apresentaram composição química de acordo com a especificação para o aço API 5CT P110, conforme mostrado na Tabela 3, que estabelece apenas limites máximos para os elementos P e S. Adicionalmente, a composição química está de acordo com as principais características dos aços ARBL, com destaque para a presença de elementos microligantes formadores de carbeto, nitreto e carbonitreto, como o Nb e o Ti, que atuam como refinadores de grão ou como fases dispersas, aumentando a resistência do aço. Além disso, observam-se pequenas quantidades de Cr, Ni e Mo, com a função principal de aumentar a resistência à corrosão e a temperabilidade.

Tabela 3 - Composição química média do aço estudado e requisitos da norma API 5CT (5) para o aço P110.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM MASSA)																		
* Máximo permitido pela norma API Specification 5CT (2005)																		
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	Fe
Aço estudado	0,22	0,23	1,02	0,009	0,002	0,30	0,055	0,015	0,032	<0,01	<0,01	0,002	0,032	<0,01	<0,01	<0,002	<0,001	98,1
Requisitos da norma	-	-	-	0,030*	0,030*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Ensaio de tração

A Figura 9 apresenta os resultados dos ensaios de tração apresentados na forma de curvas de tensão-deformação de engenharia do material estudado neste trabalho. O resultado está de acordo com as tensões limites estabelecidas para o aço P110, segundo a norma API 5CT (5), conforme apresentado na Tabela 4.

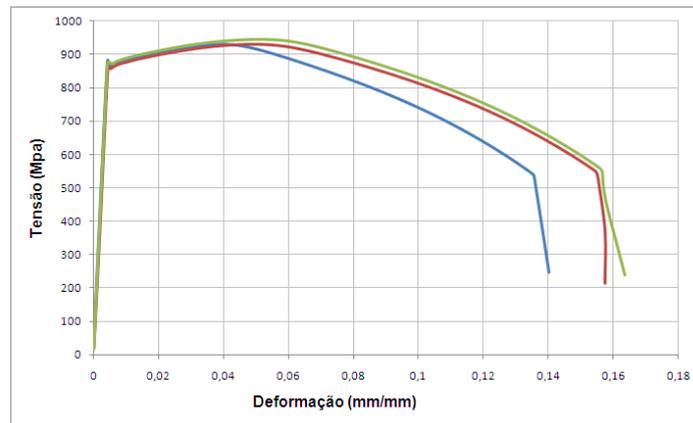


Figura 9 – Diagrama tensão x deformação de engenharia dos três corpos de prova retirados do mesmo tubo.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do aço estudado e requisitos da norma API 5CT (5) para o aço P110.

PROPRIEDADES MECÂNICAS			
	Tensão de escoamento		Limite de Resistência
	Mín.	Máx.	Mín.
Aço estudado	863 MPa	877 MPa	928 MPa
	125 ksi	127 ksi	135 ksi
Requisitos da norma	758 MPa	965 MPa	862 MPa
	110 ksi	140 ksi	125 ksi

Tipicamente a tensão de escoamento para aplicação na região 1 de severidade ambiental não é maior do que 896 MPa (130 ksi), portanto, por esse critério, o aço avaliado poderia ser aplicado em ambientes com exposição ácida leve (região 1), mas não na região 2. No entanto, segundo os requisitos definidos por Chaffin e colaboradores (6) para a classe de aço customizada desenvolvida para ambientes da região 1 de severidade ambiental, as tensões de escoamento deveriam ficar entre 110 ksi e 125 ksi, o que não é o caso do aço P110 do tubo avaliado neste trabalho, que possui tensão de escoamento mínima de 125 ksi e máxima de 127 ksi, portanto não adequado para as regiões 1 e regiões superiores de severidade ambiental.

Ensaio de Microdureza

A dureza medida foi de 30,7 HRC, mas a norma API 5CT (5) não especifica limite de dureza para o aço P110. Tipicamente a dureza máxima para aplicação na região 1 de severidade ambiental não deve ser maior do que 30 HRC, portanto a dureza obtida para o aço P110 estudado neste trabalho está acima da dureza máxima recomendada para a região 1 e está acima também da dureza máxima de 29 HRC definida por Chaffin e colaboradores (6) para a classe de aço customizada desenvolvida para ambientes da região 1.

Ensaio de Impacto

A energia absorvida no ensaio de impacto Charpy com entalhe em “V” apresentou uma média de resultados de 43 J a 0°C. Esse valor está bem acima do valor mínimo de energia de 16 J indicado pela norma API 5CT (5) para o aço P110 a 0°C para o corpo de prova utilizado neste ensaio. Isso indica que o aço avaliado apresenta uma boa tenacidade, maior do que a mínima exigida pela norma, sendo que a tenacidade é uma característica bastante desejada para essa classe de aço.

Rugosidade

A rugosidade média encontrada foi de 0,05 μm , o que representa uma rugosidade característica do processo de polimento.

A rugosidade superficial é um fator muito relevante para materiais submetidos a ciclos de fadiga, pois as descontinuidades existentes na superfície atuam como concentradores de

tensão, o que favorece a nucleação de trincas nestes pontos. Mas, tipicamente em uma aplicação real, na quase totalidade dos casos, a superfície apresentará um acabamento inferior à do corpo de prova, além de o material eventualmente conter tensões residuais.

Caracterização Microestrutural

As Figuras 10 e 11 apresentam, em diferentes aumentos, a microestrutura do material do tubo avaliado do aço P110. A estrutura característica deste material é martensita revenida. A microestrutura do tubo estudado apresentou-se bastante refinada e homogênea, característica importante dos aços ARBL devido ao efeito dos elementos microligantes, contribuindo bastante para a boa tenacidade apresentada pelo aço avaliado.



Figura 10 – Micrografia do metal estudado. Aumento 100x. Reagente NITAL 2%.

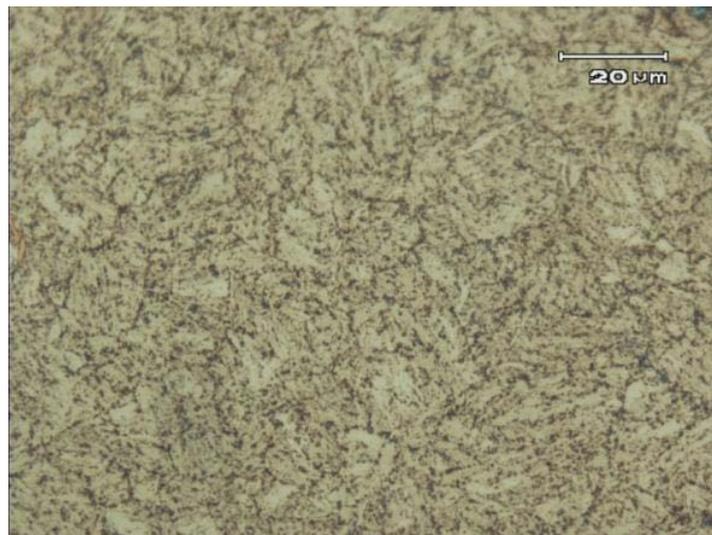


Figura 11 – Micrografia do metal estudado. Aumento 1000x. Reagente NITAL 2%.

Fadiga ao Ar

Os resultados dos ensaios de fadiga ao ar estão apresentados na Tabela 5. A curva de Wöhler dos dados de fadiga ao ar será apresentada e discutida adiante junto com os dados de corrosão-fadiga.

Tabela 5 - Matriz de ensaios de fadiga ao ar.

Fadiga ao ar		
f = 20 Hz	R = 0,1	Run out = 10.000.000 ciclos
Corpo de Prova	$\Delta_{\text{Tensão}}$ (MPa)	Número de ciclos
AR 01	Descartado	Descartado
AR 02	693	10.000.000*
AR 03	753	4.202.511
AR 04	798	10.000.000*
AR 05	857	123.133
AR 06	935	123.414
AR 07	857	10.000.000*
AR 08	896	162.915

* Atingiu run out .

A Figura 12 mostra um perfil típico das fraturas encontradas nos ensaios de fadiga ao ar. Todos os corpos de prova que romperam em fadiga ao ar apresentaram perfil semelhante, com o início da fratura em uma das bordas do corpo de prova e sem romper totalmente de uma borda a outra. Apesar de as bordas terem sido amenizadas, ainda assim a borda se comporta como o concentrador de tensão mais significativo desse corpo de prova e, na ausência de outras regiões fragilizantes como soldas, entalhes ou rugosidade excessiva na superfície, é na borda que normalmente a trinca se inicia.



Figura 12 – Perfil das fraturas encontradas nos corpos de prova ensaiados em fadiga ao ar do aço API 5CT P110.

Corrosão-Fadiga

Os resultados dos ensaios de corrosão-fadiga na solução agressiva com alta concentração de cloretos, na temperatura de 50°C e pressão atmosférica de CO₂ contendo fração molar de 1 % de H₂S estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz de ensaios de corrosão-fadiga.

Corpo de Prova	Corrosão-Fadiga		
	f = 0,5 Hz	R = 0,1	Run out = 1.000.000 ciclos
	$\Delta_{\text{Tensão}}$ (MPa)	Número de ciclos	
CF 01	765	16.336	
CF 02	693	31.467	
CF 03	583	45.336	
CF 04	466	90.973	
CF 05	394	156.191	
CF 06	310	669.859	

A temperatura escolhida foi de 50°C para dar condições de testar uma temperatura abaixo da temperatura mínima recomendada (80°C) por norma para este tipo de aço exposto a meios contendo pressões parciais significativas de H₂S. Enquanto que a temperatura do fundo do poço pode frequentemente exceder esta temperatura escolhida para o ensaio, a fratura pode ocorrer durante pequenas exposições a H₂S em temperaturas mais baixas durante períodos de paradas de produção.

O controle do pH mostrou que este variou entre 4,3 e 4,7 devido à acidificação causada pela dissociação do H₂S, sendo que, de acordo com o diagrama de Pourbaix da Figura 13 para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51°C, para qualquer potencial nesse pH não está prevista a formação de filmes protetores de carbonato de ferro (FeCO₃). Além disso, nessas condições de pH e com a pressão parcial de H₂S calculada em torno de 0,15 psi, as condições de ensaio se encontram praticamente na região 2 de severidade ambiental, conforme a Figura 14.

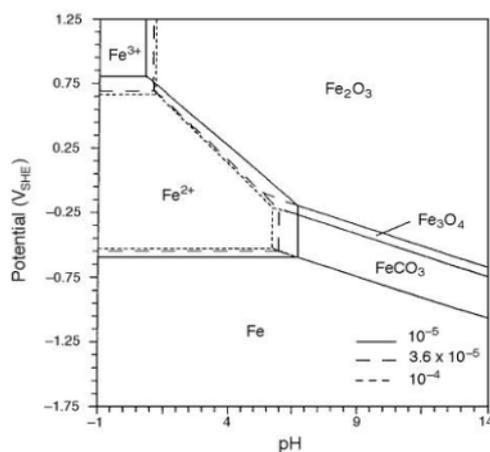


Figura 13 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51°C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO₃ (14).

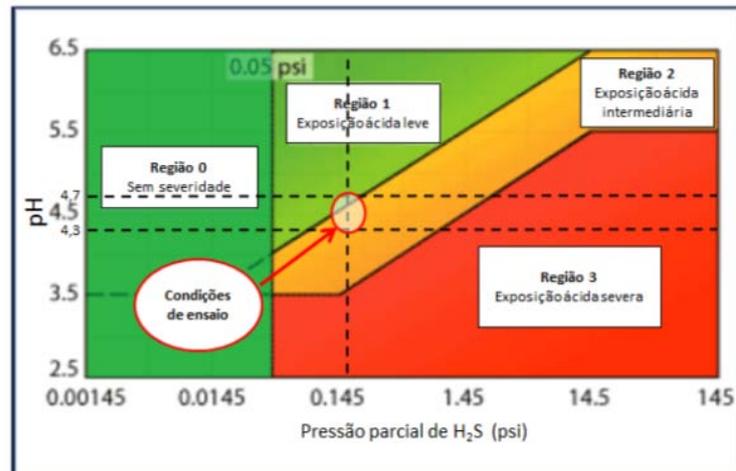


Figura 14 – Condições do ensaio de corrosão-fadiga indicada no gráfico das regiões de severidade ambiental em relação à ocorrência de SSC.

A Figura 15 mostra, na forma de um gráfico $\Delta\sigma$ (amplitude de tensão) versus número de ciclos até a fratura, os resultados dos ensaios de fadiga ao ar e de corrosão-fadiga. Observa-se uma grande dispersão nos resultados de fadiga ao ar, pois na ausência do meio corrosivo e de concentradores de tensão significativos, as características geométricas e o acabamento superficial são fatores mais significativos na nucleação das trincas de fadiga, e esses fatores variam sutilmente entre os diversos corpos de prova. Já no ensaio de corrosão-fadiga, foi possível traçar uma curva decrescente bem ajustada aos pontos e coerente com o resultado esperado.

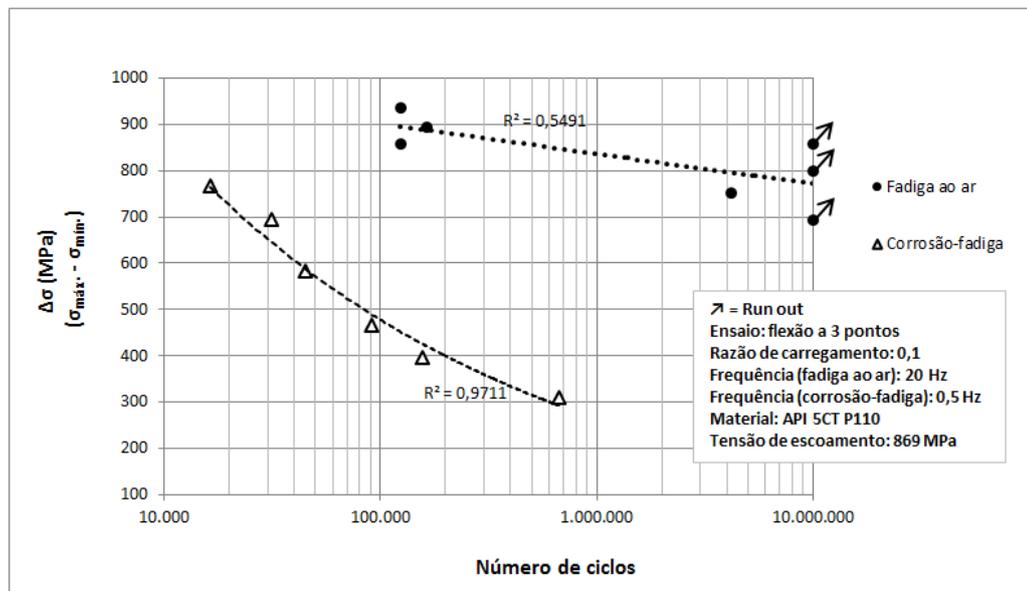


Figura 15 – Curvas de Wöhler obtidas nos ensaios de fadiga ao ar e de corrosão-fadiga.

Pela curva de corrosão-fadiga, na condição de tensão mais severa (98% da tensão de escoamento), o corpo de prova suportou 16.336 ciclos; já na condição menos severa (40% da tensão de escoamento), suportou 669.859 ciclos, o que representa aproximadamente 15 dias de operação de uma tubulação nessas condições na frequência de 0,5 Hz.

A diferença entre as curvas foi bastante significativa, principalmente pela ação fragilizante do hidrogênio atômico dissociado do H_2S . Tanto a norma NACE MR0175 (9) quanto os critérios para o aço customizado por Chaffin e colaboradores (6) desclassificariam o aço API 5CT P110 do tubo avaliado neste trabalho para as condições da região 1 e, conseqüentemente, para as regiões mais agressivas 2 e 3. A grande perda de resistência à fadiga desse aço na região avaliada em relação à fadiga ao ar vai ao encontro dos dois critérios apresentados que desaconselham o uso nessa condição sem as devidas precauções quanto à ocorrência de SSC.

No meio agressivo, a corrosão constantemente atuante na superfície do metal eventualmente causará locais preferenciais para a iniciação de trincas de fadiga, bem como pode aumentar a taxa de propagação da trinca de fadiga. Intrusões e extrusões superficiais formadas em meios mais agressivos favorecem a adsorção de espécies fragilizantes (como o hidrogênio) ou a formação de camadas de óxidos que dificultam a reversibilidade das intrusões/extrusões (15). Por essas razões, o aço no meio agressivo não apresenta limite de fadiga.

Os dois mecanismos principais, mais aceitos no meio científico, para o processo de corrosão-fadiga em ligas metálicas em ambientes aquosos são os mecanismos de dissolução anódica preferencial e/ou fragilização por hidrogênio (15,16). Esses dois mecanismos envolvem processos eletroquímicos em intrusões/extrusões recém-formadas ou na ponta da trinca e acredita-se que são processos competitivos, mas que somente um deles tem importância fundamental para a falha por corrosão-fadiga, apesar de ocorrerem simultaneamente em soluções aquosas ácidas e desaeradas (17).

Conforme o trabalho de Pargeter (8), em ambientes aquosos contendo H_2S , o mecanismo dominante no comportamento de corrosão-fadiga é geralmente a fragilização por hidrogênio ao invés da dissolução anódica, ainda mais quando o pH do meio e a temperatura não favorecem a formação de camadas protetoras de $FeCO_3$ na presença de CO_2 como acontece no meio avaliado. Esse mecanismo de fragilização devido à presença simultânea de altas tensões (cíclicas ou não), material susceptível e fragilização por hidrogênio no aço devido à presença de H_2S , é denominado trincamento sob tensão em presença de sulfeto (SSC) e ocorre frequentemente em aços de alta resistência como o P110 em ambientes marinhos, principalmente associado a concentrações acima de 50 ppm de H_2S (10), condições estas simuladas nos ensaios de corrosão-fadiga deste trabalho.

Análise Fractográfica

Todos os corpos de prova que romperam em corrosão-fadiga, ao contrário dos corpos de prova fraturados ao ar, romperam quase completamente de uma borda a outra. A Figura 16 mostra o perfil das fraturas encontradas nos corpos de prova CF 01 e CF 06, submetidos a maior e menor tensão respectivamente. Conforme previsto na literatura, a falha por corrosão-fadiga deu origem a uma fratura frágil, mesmo num metal dúctil, em direção perpendicular à tensão aplicada, com nenhuma ou quase nenhuma deformação plástica na fratura.



Figura 16 – Perfil das fraturas encontradas nos corpos de prova ensaiados em corrosão-fadiga do aço API 5CT P110 dos corpos de prova CF 01 e CF 06.

Conclusões

- A vida em corrosão-fadiga apresentou uma redução bastante significativa em relação à fadiga ao ar, chegando a ser reduzida por um fator maior que 300 vezes para a mesma amplitude de tensão, demonstrando as condições bastante agressivas do meio contendo H_2S ;
- As condições do ensaio de corrosão-fadiga simularam uma condição próxima da região 2 de severidade ambiental (exposição ácida intermediária) do diagrama de severidade ambiental quanto à ocorrência de SSC;
- Na condição menos severa do ensaio de corrosão-fadiga (tensão máxima aplicada de 40% da tensão de escoamento), o número de ciclos suportados pelo material representaria apenas 15 dias de operação de uma tubulação nessas condições na frequência considerada, o que é inviável para um poço que deve operar durante muitos anos;
- Devido à acidificação causada pela dissociação do H_2S , o pH ficou em torno de 4,5, sendo que, de acordo com o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe- H_2O - CO_2 a $51^\circ C$, para qualquer potencial nesse pH, não está prevista a formação de filmes protetores de carbonato de ferro ($FeCO_3$) que poderiam reduzir a taxa de corrosão no meio;
- Em meios aquosos contendo quantidades significativas de H_2S , o mecanismo dominante passa a ser a fragilização por hidrogênio associado ao mecanismo de trincamento sob tensão em presença de sulfeto (SSC) que ocorre frequentemente em aços de alta resistência como o API 5CT P110;
- Tanto a norma NACE MR0175 quanto os critérios para o aço customizado pesquisado na literatura não classificam o aço estudado como adequado para a região 1 de severidade ambiental (exposição ácida leve) e, conseqüentemente, nem para as regiões mais agressivas 2 e 3 sem as devidas precauções quanto à ocorrência de SSC. A avaliação dos resultados de corrosão-fadiga na região 2 comprova essa recomendação de não utilização do aço API 5CT P110 no meio considerado, com possibilidade de fratura frágil e catastrófica do material devido ao mecanismo de SSC.

Referências bibliográficas

- (1) THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, Editora Interciência, Petrobras, 2001.
- (2) Tenaris Confab, **Confatos**, N° 4, Ano II, mar., 2005.
- (3) CORRÊA, M. B. **Avaliação da resistência à corrosão-fadiga do aço API 5L em ambiente pressurizado contendo CO₂**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- (4) COHEN, M.; HANSEN, S. S. **Microstructural control in microalloyed steels**. MiCon 78: Optimization of Processing, Properties and Service Performance Through Microstructural Control, p. 34-52, 1979.
- (5) API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE). **API Specification 5CT: Specification for Casing and Tubing / ISO 11960: Petroleum and natural gas industries – Steel pipes for use as casing or tubing for wells**. Washington, 2005.
- (6) CHAFFIN, M.; LYNN, G.; BRADLEY, B. **Tailor-made casing withstands mildly sour environment at cost savings**. World Oil Online, Jul. 2008, Vol. 229, N° 7.
- (7) Conselho e Segurança do Trabalho
Disponível em: <<http://conselhoeseguranca.blogspot.com/2011/02/aprenda-sobre-h2s-o-gas-da-morte.html>>. Acesso em 13 de Novembro de 2011.
- (8) PARGETER, R.; HOLMES, B.; BAXTER, D. **Corrosion Fatigue of Steel Catenary Risers in Sweet Production**. International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE 2008).
- (9) ANSI/NACE/ISO ANSI/NACE MR0175 / ISO 15156-1: Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for use in H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production. 2009.
- (10) ASM HANDBOOK. **Fatigue and Fracture**. Volume 19, ASM International, 1996.
- (11) STORK MATERIALS TECHNOLOGY. **Analysis of High-Collapse Grade P110 Coupling Failures – A Case Study by Stork Materials Technology**. 2010. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5554>>
- (12) ASTM. **A370 – 10: Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products**. ASTM International, 2010.
- (13) ANTUNES, M. R. **Avaliação da resistência a corrosão-fadiga do aço API 5L X65 revestido com AISI 308L SI**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- (14) MISHRA, S. **Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide**. Corrosion, Vol. 53, N° 11, pp. 852-859, 1997.
- (15) SURESH, S. **Fatigue of Materials**. 2.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- (16) NEWNAM, R. C.; PROCTER, R. P. M. **Stress Corrosion Cracking**. Corrosion pp. 259-269, 1990.
- (17) BERG, O. **Kinetics of absorption by metals of hydrogen from water and aqueous solutions**. Corrosion 16, 1960.