
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Sulfide Stress Cracking propagation threshold behavior of a low alloy steel at low and high bubble pressure.

Javier A. C. Velasco^a, Bruno Diehl Neto^b, Ilson Palmieri Batista^c, Rodrigo V. Landim^d

Abstract

Recent studies have shown that the use of H₂S partial pressure, the chemical physical parameter indicated by ISO to evaluate Sulfide Stress Corrosion Crack (SSCC) propagation behavior, may not be the most indicated parameter [1,2]. Tests with pressures higher than 100bara have significant differences from low-pressure tests in SSCC. Parameters such as fugacity or activity are more indicate to evaluate the SSCC propagation [1,2]. Under absence of gas phase conditions, a complementary study is necessary to evaluate the physicochemical parameters and to understand the effects of increasing the total pressure on the SSCC propagation. At this work, the SSCC behavior of a low alloy steel in environment with absence of gas phase at pressures until 200bara are investigate. NACE TM0177 Method D-type wedge-loaded double cantilevered beam (DCB) specimens were loaded with the same initial K_I and exposed to pressures until 200bara with 100% and 50% BSW. The results indicate that the approach used for systems with gas phase should not be use in absence of gas phase.

Keywords: sulfide stress corrosion, bubble pressure, Hydrogen Sulfide.

Resumo

Estudos recentes mostram que a utilização da pressão parcial de H₂S, parâmetro físico-químico indicado pela ISO para avaliar o comportamento da propagação de Trincas de Corrosão sobtensão induzida por Sulfetos (CSTS) pode não ser o parâmetro mais indicado [1,2]. Ensaio com pressão superior a 100bara apresentam diferenças significativas quando comparados a testes de CSTS em baixa pressão. Parâmetros como fugacidade ou atividade são mais indicados para avaliar a propagação de trincas por CSTS [1,2]. Em condições com ausência de fase gasosa, um estudo complementar é necessário para avaliar os parâmetros físico-químicos e entender o efeito da elevação da pressão total na propagação de trincas por CSTS. Neste trabalho, o comportamento das trincas por CSTS de aços baixa liga em ambientes com ausência de fase gasosa e pressões de até 200bara foram investigados. Corpos de prova do tipo DCB, norma NACE TM0177 método D foram carregados com o mesmo K_I inicial e expostos a pressões de até 200 bara com BSW 50% e 100%. Os resultados indicaram

^a D.Sc, Tecnologista - INT

^b M.Sc, Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS

^c M.Sc , Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS

^d M.Sc , Engenheiro Mecânico - INT

que a abordagem utilizada para sistemas com fase gasosa não devem ser usadas em ausência de fase gasosa.

Palavras-chave: Corrosão Sobtensão induzida por Sulfetos, Pressão de bolha, Sulfeto de Hidrogênio.

Introdução

O comportamento de aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) em ambientes contendo Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) apresenta grandes desafios em sua aplicação na indústria de óleo e gás. A susceptibilidade daqueles aços ao trincamento por corrosão sobtensão induzida por sulfetos (CSTS) traz consigo um complexo estudo multidisciplinar, onde variáveis mecânicas, metalúrgicas e químicas interagem no estudo dos mecanismos de corrosão sobtensão (CST).

A utilização de parâmetros físico-químicos simplificados, que atribuem ao H₂S o comportamento de gás ideal, para estudar a resistência dos materiais a CSTS, pode levar a erros significativos quando utilizados em pressões superiores 100bara, nesses casos os parâmetros ideais propostos seriam a Fugacidade ou a Atividade do gás. [1]

Entretanto, em condições onde a o gás encontra-se totalmente dissolvido na fase líquida, sem a presença de fase gasosa, a utilização de parâmetros simplificados pode apresentar resultados diferentes quanto ao comportamento dos materiais quanto à resistência a CSTS. De modo a verificar o efeito da utilização de parâmetros simplificados em elevadas pressões na ausência de fase gasosa foi elaborado e executado um plano de trabalho contendo ensaios a pressões de 1bara, 100bara e 200bara mantendo a mesma pressão parcial de H₂S e CO₂ e elevando a pressão total do sistema.

A metodologia de ensaio proposta foi o método D da norma NACE TM0177, onde corpos de prova de aço carbono P-110 foram expostos a uma solução salina contendo 250mbar de H₂S e 750mbar de CO₂. De modo semelhante foi também avaliado o efeito da utilização de uma partição de 50% fase orgânica na resistência a CSTS do material.

Metodologia

A ISO e a NACE propõem diversas alternativas de corpo de prova e metodologias para determinar a resistência à corrosão sobtensão induzida por sulfetos CSTS em aços ARBL. Dentre os quais o principal seria a utilização do método A da norma NACE TM0177 que usualmente é abordada apenas como um critério passa ou não passa. O corpo de prova é carregado até um nível de tensão equivalente a 80% ou 90% da resistência ao escoamento e exposto pelo período de 30 dias. [3,4]

A utilização de técnicas como o método A da NACE TM0177 para obtenção do Limite de Resistência a CSTS, σ_{th} , exige a utilização de muitos corpos de prova carregados em diferentes níveis de tensão o que eleva consideravelmente o custo dos ensaios. Além disso, para o estudo do limite de resistência quanto a iniciação das trincas pequenos defeitos localizados na superfície como inclusões ou diferenças na rugosidade podem afetar o valor a ser obtido na iniciação. [1,3,4]

Uma alternativa para realizar um estudo quantitativo do comportamento do material frente a diferentes condições ambientais seria uma abordagem utilizando conceitos da Mecânica da Fratura Linear Elástica, MFLE, onde se propõe obter o limiar de propagação das trincas, K_{Ith} , o mesmo considera uma trinca já existente e apresenta uma análise quantitativa da resistência

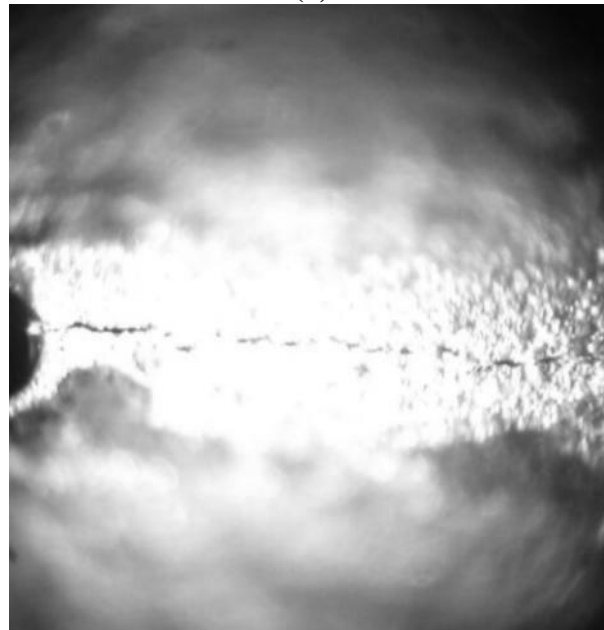
do material a propagação de trincas. A obtenção do K_{Ith} pode vir através de um carregamento crescente com a utilização de diversos corpos de prova, de modo semelhante ao para a obtenção do σ_{th} , ou com um carregamento que o fator de intensidade de tensões K_I reduz conforme a trinca cresce, como o proposto no Método D da norma NACE TM0177. O interessante da utilização do método D é o menor tempo de resposta, 14 dias, e a necessidade de utilização de poucos corpos de prova para a determinação do K_{Ith} . No entanto, os parâmetros de ensaio podem influenciar significativamente os resultados e devem ser muito bem controlados. [1-5]

▪ **Corpos de Prova – DCB**

Todos os corpos de prova foram confeccionados a partir de um mesmo tubo de aço API 5CT P-110. De modo a minimizar a influência de fatores indesejados ao estudo, todos os corpos de prova foram usinados por eletroerosão a fio, pretrincados em fadiga com trincas de 2,5mm de comprimento e carregados com um deslocamento dos braços (δ) de $0,650\text{mm} \pm 0,005\text{mm}$. Proporcionando o mesmo fator de intensidade de tensões (K_I) inicial a todos os corpos de prova.



(a)



(b)

Figura 1 – (a) Corpo de Prova do Tipo DCB após carregamento; (b) Documentação micrográfica obtida em Microscópio estéreo de pré-trinca de fadiga com 2,5mm de comprimento em corpo de prova do tipo DCB.

▪ **Procedimento de Teste**

Para os ensaios foram utilizadas autoclaves de Hastelloy C-276 com capacidade de 5L como recipiente de teste e uma autoclave de 10L como recipiente de condicionamento da solução de ensaio. Os corpos de prova de aço P-110 após serem pretrincados e carregados com a cunha

foram colocados no interior da autoclave de teste, sendo isolados eletricamente da autoclave por suportes de vidro boro-silicato.

A solução de ensaio foi colocada na autoclave de condicionamento, todo o sistema de ensaio foi desoxigenado com Nitrogênio 99,999% a vazão de 200ml/min pelo período de 1h/litro. Em sequência a solução de ensaio foi saturada a pressão atmosférica com mistura de gás contendo 25% H_2S e balanço em dióxido de carbono (CO_2). Após a saturação a solução de teste foi transferida para a autoclave de ensaio até preencher completamente o recipiente de teste com fase líquida. Estando assegurado o total preenchimento da autoclave a solução de teste foi pressurizada até alcançar a pressão de ensaio.



Figura 2 – Autoclave utilizada nos ensaios NACE TM0177 método D.

Após o período de ensaio, 14 dias, as cunhas foram removidas, a carga de equilíbrio determinada, os corpos de prova fraturados em Nitrogênio líquido e as trincas medidas em microscópio ótico.

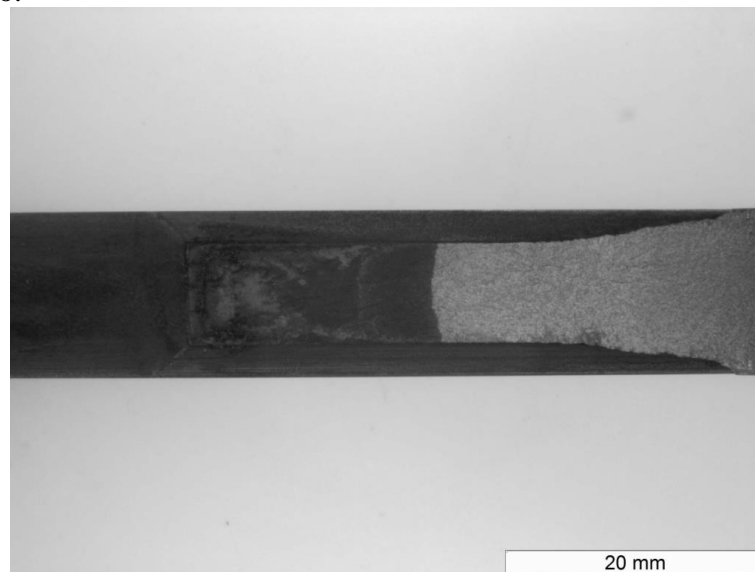


Figura 3. Aspecto da trinca obtida em Corpo de prova DCB após fratura em Nitrogênio líquido.

▪ Condições de Ensaio

Foram desenvolvidos dois estudos quanto ao efeito da pressão total nos resultados de Resistência a propagação de trincas por CSTS do aço carbono P-110: • Ambiente monofásico aquoso contendo 50g/L de Cloreto de Sódio (NaCl), 4 g/L de Acetato de Sódio (C₂H₃ONaO₂), 78mg/L de Ácido Clorídrico (HCl) com pH 4,5, temperatura 23 ± 1°C, pressão parcial de H₂S (ppH₂S) 250mbara e pressão parcial de CO₂ (ppCO₂) 750mbara com a pressão total variando de 1bara para 100bara e 200bara; • ambiente bifásico 50% fase orgânica (querosene) e 50% fase aquosa contendo 50g/L NaCl, 4 g/L de C₂H₃ONaO₂, 25mg/L HCl com pH 5, temperatura 23 ± 1°C, ppH₂S 250mbara e ppCO₂ 750mbara com a pressão total variando de 1bara para 200bara.

A Tabela 1 indica as condições de ensaio realizadas pelo método D da norma NACE TM0177 conforme procedimentos descritos anteriormente neste artigo.

Tabela 1 – Condições de teste NACE TM 0177 método D em ambiente monofásico (Água) e Bifásico (Água e Querosene) pelo período de exposição de 14 dias a 23 ± 1°C

N.º	Fase	NaCl (g/L)	C ₂ H ₃ NaO ₂ (g/L)	Ajuste pH	pH	ppH ₂ S (mbar)	ppCO ₂ (mbar)	Pressão Total (bara)
1	100% Aquosa	50	4	78mg/L HCl	4,5	250	750	1
2	100% Aquosa	50	4	78mg/L HCl	4,5	250	750	100
3	100% Aquosa	50	4	78mg/L HCl	4,5	250	750	200
4	50% Aquosa/ 50% Diesel	50	4	25mg/L NaOH	5,0	250	750	1
5	50% Aquosa/ 50% Diesel	50	4	25mg/L NaOH	5,0	250	750	200

Em cada condição de teste foram realizados ensaios em triplicata, três corpos de prova para cada condição, com seções retangulares de aço P-110 colocadas adicionalmente para manter a relação volume área padrão de 11ml/cm².

Resultados e discussão

A partir dos testes 1, 2 e 3 realizados para as condições apresentadas na Tabela 1 foram determinados os valores de K_{lth}, em CSTS ou K_{ISSC}. No histograma apresentado a seguir na Figura 4 são apresentados os resultados de K_{ISSC}. para cada uma das 3 condições de ensaio realizadas apenas com fase aquosa, nas pressões de 1bara, 100bara e 200bara.

Ao observar o gráfico, fica claro não haver efeito significativo no limiar de propagação de trincas por CSTS para o aço carbono P-110 quando exposto nas condições de ensaio para as pressões de 1bara, 100bara e 200bara (condições 1, 2 e 3 respectivamente).

Efeito da Pressão Total no Comportamento a CSTS do Aço P-110 em Meio Monofásico

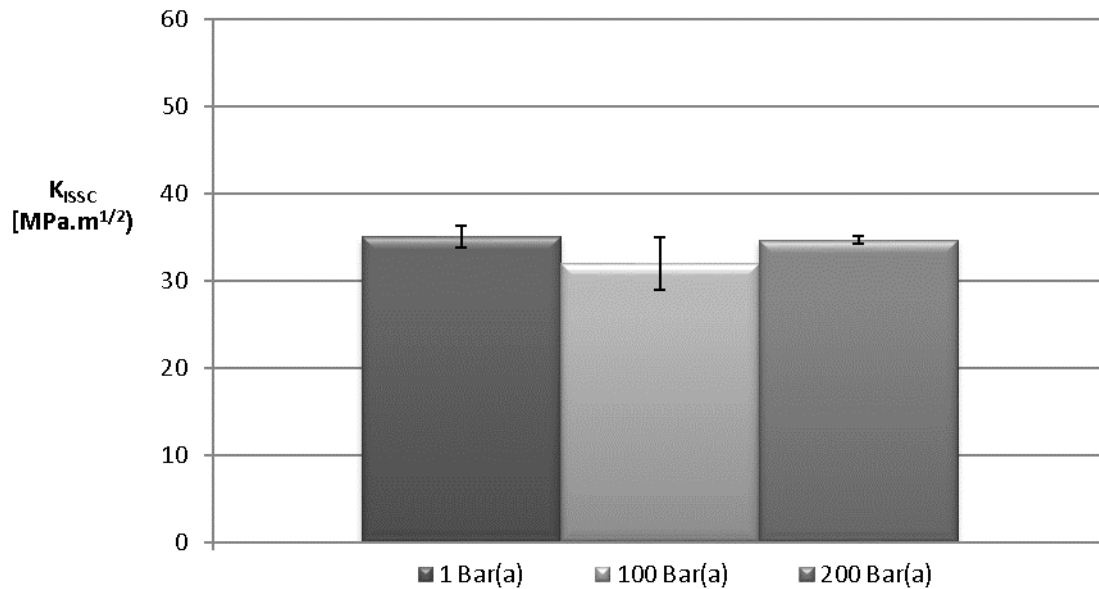


Figura 4 – Resultados de K_{ISSC} obtidos nas pressões de 1bara, 100bara e 200bara para o aço carbono P-110 em ensaio NACE TM0177 método D em ambiente 100% aquoso. Testes 1 (1 bara), 2 (100bara) e 3 (200bara).

Efeito da Pressão Total no Comportamento a CSTS do Aço P-110 em Meio Bifásico

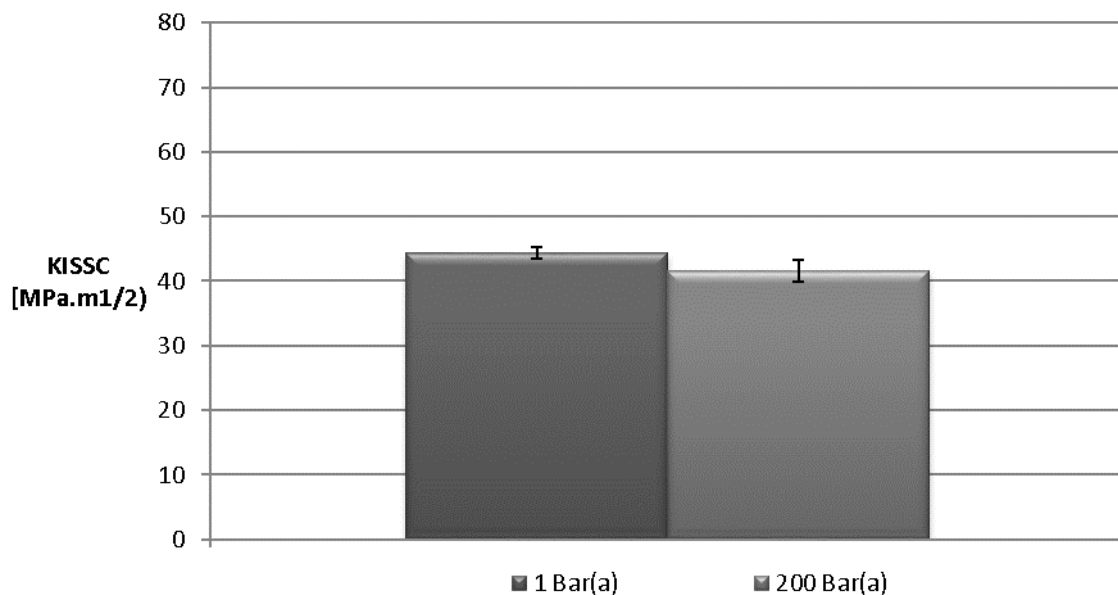


Figura 5 – Resultados de K_{ISSC} obtidos para as pressões de 1bara e 200bara com o aço carbono P-110 em ensaio NACE TM0177 método D em ambiente 50% aquoso e 50% querosene. Testes 1 (1 bara), 2 (200bara)

De modo semelhante ao que ocorre na condição de 100% fase aquosa, ocorre para a condição 50% aquosa e 50% fase orgânica (querosene) pouca ou nenhuma alteração no limiar de propagação de trincas por CSTS para o aço carbono P-110 quando exposto nas condições de ensaio para as pressões de 1bara e 200bara.

As análises apresentadas por Grimes et al [1, 2], mostram que na presença de fase gasosa a fugacidade e a concentração de H₂S na fase líquida variam significativamente com a elevação da pressão. Em testes NACE TM0177 método D, Grimes et al encontraram diferenças superiores a 10% entre os resultados de K_{ISSC} para uma mesma ppH₂S em faixas de pressão total de 0 a 300bara e correlacionou os efeitos com a fugacidade e a atividade do gás, demonstrando que para esses casos a fugacidade é o parâmetro mais indicado para

Comparando com os resultados obtidos com pressões de bolha variando de 1bara a 200bara, observamos que a análise considerando ppH₂S apresenta valores próximos e de limiar de propagação e pode ser adotado para as condições de estudo. Entretanto o efeito a elevadas pressões, superiores a 200bara não fizeram parte do escopo desse trabalho e podem apresentar efeito significativo no comportamento a CSTS dos materiais.

Conclusões

- O uso da pressão parcial de H₂S como parâmetro físico-químico é apropriado para condições de pressão de bolha, em ausência de fase gasosa, para pressões de 1 a 200bara;
- No caso de utilização da pressão parcial de H₂S para pressões superiores a 200bara, novos testes são recomendados e deve-se enfatizar que para pressões maiores os resultados podem não reproduzir o que ocorre a até 200bara;
- A fugacidade pode ser realmente utilizada como parâmetro físico-químico mais apropriado para condições em presença de fase gasosa mesmo para elevadas pressões.

Referências bibliográficas

- [1] WILLIAM D. GRIMES, ET AL. Physical Chemistry Tests of Hydrogen Sulfide Gas and Sulfide Stress Cracking Results at Elevated Pressure. EUROCORR 2013, Estoril, 1587, Set 2013.
- [2] WILLIAM D. GRIMES, ET AL. The Physical Chemistry Nature of Hydrogen Sulfide Gas as it Affects Sulfide Stress Crack Propagation in Steel. CORROSION 2014, San Antonio, 03870, mar 2014.
- [3] NACE Standard TM0177-2016. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. Houston, 2016
- [4] ANSI / NACE Standard MR0175 / ISO 15156. Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. 2015.
- [5] K.E. SZKLARZ, ET AL. NACE TM0177 method D test procedure (DCB) learnings from comparative laboratory testing. CORROSION 2003, San Diego, 03104, mar 2003.
- [6] K.E. SZKLARZ. K_{limit} in NACE TM0177 – Method D (DCB): definition, measurement and use. CORROSION 2011, Houston, 11098, mar 2011.
- [7] FLORIAN THEBAULT. Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy Steels for High H₂S Pressure Wells: Improvements of the H₂S Gas Loading Procedure of the Autoclave and Results for T95 and C110 Steel Grades. CORROSION 2012, Salt Lake, 01726, mar 2012.
- [8] ASM International. **Stress-Corrosion Cracking**. Ohio: Materials Park, 1992. p. 41-62.

- [9] E. MCCAFFERTI. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010 p. 318-345.
- [10] K.E. SZKLARZ. Interpreting And Using The NACE Double Cantilever Beam (DCB) Test. CORROSION 2008, New Orleans, 08108, mar 2008.