INFLUÊNCIA DO NÍVEL DE CARREGAMENTO ELÁSTICO NA GERAÇÃO DE DANO EM AÇO ARBL EM MEIO CONTENDO H_2S

Fernando Cruz Souza

Projeto de Graduação

Vitória-ES, 2003/2

FERNANDO CRUZ SOUZA

INFLUÊNCIA DO NÍVEL DE CARREGAMENTO ELÁSTICO NA GERAÇÃO DE DANO EM AÇO ARBL EM MEIO CONTENDO H_2S

Projeto de Iniciação Científica do Programa de Recursos Humanos no Setor Petróleo e Gás (PRH-29) da Agência Nacional do Petróleo e Universidade Federal do Espírito Santo.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo
DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

VITÓRIA
2004

AGRADECIMENTOS

Ao Professor e Doutor Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela orientação, dedicação e ajudas ao trabalho durante esses dois anos de iniciação científica.

Ao Professor e Doutor Cherlio Scandian pelos conselhos, ajudas e broncas (inclusive) para o bom e organizado andamento do trabalho.

Ao Professor e Doutor Márcio Coelho de Mattos pela oportunidade, na gestão dos recursos do programa de recursos humanos PRH-29.

Ao Prof. MSc. Fernando Lordello Chefe do laboratório de ensaios de materiais para construção civil (LEMAC) e aos técnicos Márcio e Roger pelas informações técnicas e empréstimos de materiais (anilhas, extensômetro, espaço físico).

Aos professores da ênfase em Petróleo e Gás (Márcio Coelho de Mattos, Rogério Ramos) pela contribuição técnica e profissional fornecida.

Aos amigos e parceiros do programa, Alex, Marcos Fernandes, Leonardo, que sempre apoiavam, em especial ao amigo Rosental Girelli que sempre esteve ao lado para as dúvidas, para me levantar e para nos divertirmos.

A Coflexip/Flexibrás, por ter fornecido o material de teste e viabilizado alguns ensaios em sua sede no Espírito Santo, além da boa relação em prol da pesquisa, em especial ao técnico Edmilson que sempre nos cedeu seu tempo de serviço para fazer os ensaios e ao engenheiro Gregório Athayde pela boa convivência e excelente trabalho em equipe.

À Agência Nacional do Petróleo, pela iniciativa do programa, financiamento do projeto e concessão da bolsa.

Ao colega Guto da Química, pelo auxílio técnico no começo do projeto na preparação das soluções e pela boa convivência, sempre regrada de bons conselhos.

Aos colegas Carlos Zampieri, pelo auxilio dado na preparação das amostras para análises metalográficas.

Ao Sr. Yukio Nishida e a Sra. Sueli Bazoni pelo apoio em realizar as análises fractográficas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da CST

Aos meus pais, irmãos, e amigos da faculdade pelo apoio.

SUMÁRIO

Resumo..... **06**

Capítulo 1 -..... **07**

1.1 – Introdução..... 07

1.2 – Corrosão Sob Tensão..... 09

1.2.1 – Conceito e Características Básicas..... 09

1.2.2 – Fragilização por Hidrogênio..... 11

1.2.3 – Teoria do Dano..... 13

1.3 – Corrosão na Indústria do Petróleo..... 14

1.3.1 – Corrosividade do petróleo..... 14

1.4 – Aços de alta resistência e baixa liga (ARBL)..... 16

1.5 – Tubos Flexíveis..... 17

1.5.1 – Definição..... 17

1.5.2 – Camadas de um Tubo Flexível..... 18

Capítulo 2 – Métodos Experimentais..... **20**

2.1 –Ensaios de deformação constante..... 20

2.2 – Caracterização da amostra..... 23

2.3 – Ensaios de CSTS..... 26

2.4 – Resultados..... 30

2.5 – Conclusões..... 40

Referências Bibliográficas..... **42**

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a influência de vários níveis de carga no regime elástico na corrosão sob tensão por sulfetos de um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL) comercialmente encontrado na França (homologado), o qual é utilizado na camada do tubo flexível para prospecção de petróleo no mar, em situações onde há baixa concentração de H_2S (gás sulfídrico). Este estudo faz parte de um projeto mais amplo que visa avaliar o emprego de um aço produzido comercialmente no Brasil para a composição do tubo. O trabalho foi dividido nas seguintes etapas: Escolha e fabricação do aparato para ensaios de deformação constante do material, fabricação das células de corrosão, caracterização das amostras e os ensaios de corrosão sob tensão, previamente carregados (dano). Construção do aparato O meio de teste usado foi a solução aquosa de Cloreto de Sódio (NaCl) com microadições de Tiosulfato de Sódio ($Na_2S_2O_3$), ácido acético (CH_3COOH) indicada para simulação de meios corrosivos com reduzida concentração de H_2S. Características relativas à fratura das amostras também foram verificadas.

CAPÍTULO 1

1.1 - Introdução

Quando os metais entram em contanto com o ambiente e há a formação de compostos estáveis que provocam a perda das propriedades originais do metal dizemos que este se correu. Pode-se dizer que a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos, o que é ilustrado na figura n. º01.

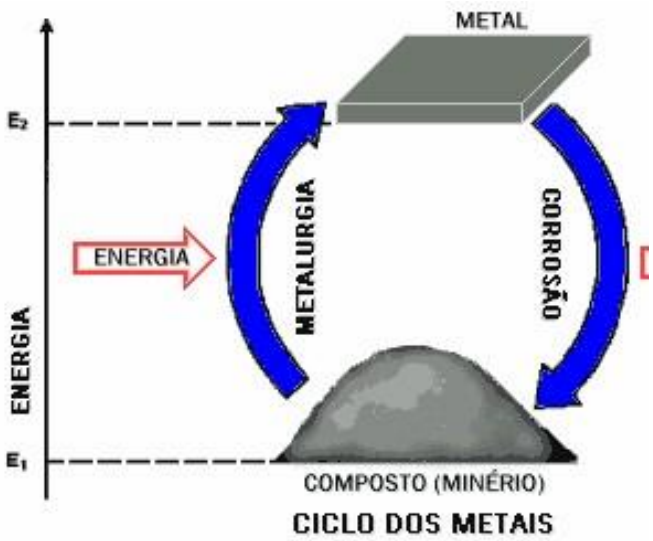

Figura 01: Processo de corrosão. Fonte: Site da ABRACO (www.abraco.com)

A Corrosão é um problema técnico e econômico, assim tem sido objeto de estudos e pesquisas nos mais diversos setores produtivos, como por exemplo, as indústrias química, naval, de construções civis, automobilísticas, de transportes, telecomunicações entre outras. A indústria do petróleo, campo de utilização do material estudado nesse trabalho também

faz parte desta lista de atividades, oferecendo condições severas em praticamente todas as etapas de seu processo (perfuração, produção, armazenamento, refino e transporte) e em razão disto acidentes catastróficos podem ocorrer [1,2].

É observado o uso intenso e crescente de aços do tipo, alta resistência e baixa liga (ARBL) na indústria do petróleo em vistas às excelentes propriedades mecânicas desses materiais para suportar altas tensões. Em contrapartida, falhas prematuras devido à ação do meio também tem sido observadas numa espécie de deterioração conhecida por corrosão sob tensão por sulfetos (CSTS). O principal agente agressor nesse cenário é o gás sulfídrico (H_2S) que provoca o fenômeno de fragilização por hidrogênio induzida no material promovendo a sua falha em níveis de tensão bastante inferior àqueles que o material é capaz de suportar em condições normais [3]. O presente trabalho destina-se ao estudo do comportamento em corrosão, sob vários níveis de carga, do aço utilizado em situações com baixa concentração de H_2S, como proposta de uso desse material na confecção de uma das camadas que constituem os tubos flexíveis para produção de petróleo em mar, em situações onde a existência desse gás seja uma realidade. Para tal, foi desenvolvido e construído por alunos de mestrado e de iniciação científica de graduação da engenharia mecânica – UFES, dispositivos para realizar ensaios de CSTS com deformação constante do material, através da imersão de corpos de prova em uma solução agressiva. A solução usada foi de NaCl com ácido acético (CH_3COOH) e pequenas adições de Tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$).

1.2- Corrosão Sob Tensão

1.2.1 Conceito e características básicas

A Corrosão sob tensão é um fenômeno de interação do ambiente com a carga aplicada e/ou carga residual que o material suporta ou está submetido, havendo assim a ação sinergética da tensão e do meio corrosivo (eletrólito), causando o rompimento do material por trincamento inclusive em níveis de tensão abaixo da tensão de escoamento, ou seja, dentro da zona elástica. Observa-se ainda que nem a tensão pura nem a corrosão isolada causariam a fratura do material. Ao contrário da corrosão sob fadiga, onde tem-se solicitações dinâmicas por ação cíclica de carregamento, a corrosão sob tensão é referida em termos de solicitações estáticas. Observa-se na CSTS que praticamente não ocorre a perda de massa no material, permanecendo o mesmo com bom aspecto até a fratura.

Uma das etapas do mecanismo de ruptura é a nucleação da trinca associada à formação de pites ou quaisquer outras descontinuidades que atuem como concentradores de tensão. A outra etapa é a propagação de trinca que pode ser intergranular ou intragranular, dependendo do material (composição química e estrutura metalográfica: presença de precipitados de segunda fase, segregações no material, etc.) e do meio (composição química, temperatura, pressão, pH, etc.). Tais trincas se propagam geralmente de forma lenta até que seja atingido um tamanho crítico no qual ocorre a ruptura brusca com fratura frágil. Essa característica macroscópica de fratura frágil ocorre mesmo em materiais que apresentam, no ensaio de tração, comportamento dúctil.

Figura 02: Fratura dúctil evidenciada por estricção bem definida e aspecto “taça-cone”.

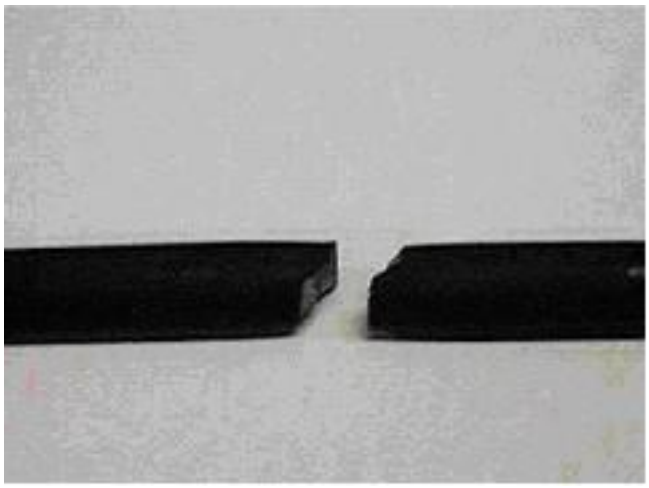

Figura 03: Fratura frágil

Dados experimentais indicam fortemente a possibilidade de que possa aparecer na raiz da trinca, sob efeito de baixo pH, quantidades de hidrogênio que penetram no metal, ocorrendo assim à fratura associada à presença de hidrogênio atômico (H) na estrutura cristalina (fragilização por hidrogênio). A combinação dos efeitos de corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio tem sido largamente pesquisado no âmbito de corrosão sob tensão em aços de alta resistência.

1.2.2 Fragilização por hidrogênio

O hidrogênio Interage com muitos metais por uma série de mecanismos resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis e danosas. O aparecimento do hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e fabricação ou em serviço. Existem algumas causas principais, citam-se:

- Processos de decapagem ácida;
- Decomposição da umidade e água de cristalização contida em alguns tipos de revestimento de eletrodo, gerando hidrogênio atômico no processo de soldagem por eletrodo revestido;
- Reações de corrosão que liberam hidrogênio, como por exemplo, aquela entre o ferro e o gás sulfídrico, em questão neste trabalho;
- Reações catódicas em estruturas protegidas catodicamente;
- Ação de gases ricos em hidrogênio;

Em termos simples, o processo pode ser descrito da seguinte forma: o hidrogênio no estado nascente (atômico), oriundo de uma ou mais das fontes citadas acima (ou mesmo de outra qualquer), por ser muito pequeno, tem grande facilidade de penetrar nos metais, mesmo a baixas temperaturas. Dessa forma, se for gerado hidrogênio na superfície de um material ou redondezas, os átomos poderão migrar para seu interior, se depositando e concentrando em defeitos ou falhas existentes. Esses átomos de hidrogênio tendem a combinar-se para formar moléculas, que se expandem podendo gerar altas pressões no interior do material. Essas pressões podem ser suficientes para fazer o material escoar localmente dando início a uma trinca ou defeito que pode propagar-se até gerar uma rápida e inesperada fratura no material. Desta forma, é fácil notar o porquê da fragilização por hidrogênio estar embutida nos estudos de corrosão sob tensão, mesmo na ausência de

esforços externos. Independentemente da ação externa, são geradas tensões internas que justificam tal consideração.

A fração que penetra no metal é determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio, tais como sulfeto, cianeto e arsênico, e pela extensão da superfície do metal exposto ao hidrogênio. A solubilidade, ou seja, capacidade de absorção, do hidrogênio nos metais pode ocorrer através da formação de hidretos ou da incorporação na malha cristalina. Os que formam hidretos são o titânio, zircônio, vanádio e o paládio. Dentre os que incorporam na malha cristalina estão o cobre, ferro e a prata. A quantidade de hidrogênio que é incluída na rede cristalina é menor que a que forma hidreto, mas cresce com a elevação da temperatura.

Podem-se distinguir duas classes pelos quais o hidrogênio fragiliza os metais, que são irreversível e reversível. A fragilização irreversível inclui os casos em que a presença de hidrogênio danifica a estrutura do metal, comprometendo sua resistência mecânica, mesmo após todo o hidrogênio ser eliminado, ou seja, a fragilização tanto ocorre antes, quanto ao mesmo tempo em que a tensão esteja sendo aplicada. Neste caso o hidrogênio reage com a fase não metálica dispersa no metal, gerando produtos gasosos gerando pressões capazes de dilatar os locais das inclusões, ou que migram para defeitos da estrutura cristalina (vazios, discordâncias, contornos de grão e falhas de laminação), criando assim falhas internas, intensificação da tensão aplicada e geração de tensão interna adicional. Como exemplo temos o cobre em que o óxido reage e forma vapor d'água:

$Cu_2O + 2H \rightarrow Cu + H_2O(g)$

A maior incidência de casos de corrosão ou deterioração associados a hidrogênio tem ocorrido em indústrias como a do petróleo, nas quais se tem a presença de gás

sulfídrico, H_2S, que reage com o ferro, formando películas de sulfeto de ferro, FeS, e hidrogênio atômico:

$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H$

A fragilização reversível caracteriza-se por exigir a presença simultânea de tensões e de hidrogênio e a eliminação do hidrogênio antes da aplicação da tensão restaura a ductilidade do metal. A fragilização aumenta com a diminuição da velocidade de formação, isto é, exige-se a ação conjunta da tensão e do hidrogênio durante algum tempo para que a fratura ocorra. O fenômeno é então muitas vezes denominado de "fratura retardada" [5,6].

1.2.3 Teoria do Dano

A idéia fundamental do critério de energia de falha é a capacidade da energia constante de um material, pode ser assumido como a energia específica acumulada em um material durante qualquer processo de carregamento e tem um valor constante para cada material, em outras palavras é um material constante.

Tem sido observado [7] que o trabalho de deformação (W) medida durante um teste de tração a temperatura ambiente para a ruptura do corpo de prova que foi previamente carregado até um tempo ou número de ciclo especificado (sem fraturar) é usualmente menor que o trabalho de deformação para um CP virgem (W_0). Quanto maior for o tempo de carregamento prévio maior será a diferença entre W e W_0. Para fazer o valor de deformação de trabalho ser independente do volume devem-se introduzir os valores específicos de deformação de trabalhoW_{0s} e W_s, assim pode-se comparar dois materiais diferentes.

$$\frac{W0 - W}{W0} = D_w$$

D_w é o parâmetro de dano, caso o CP rompa durante o ensaio, W será igual a zero assim o critério de falha obtido pela equação acima é $D_w = 1$

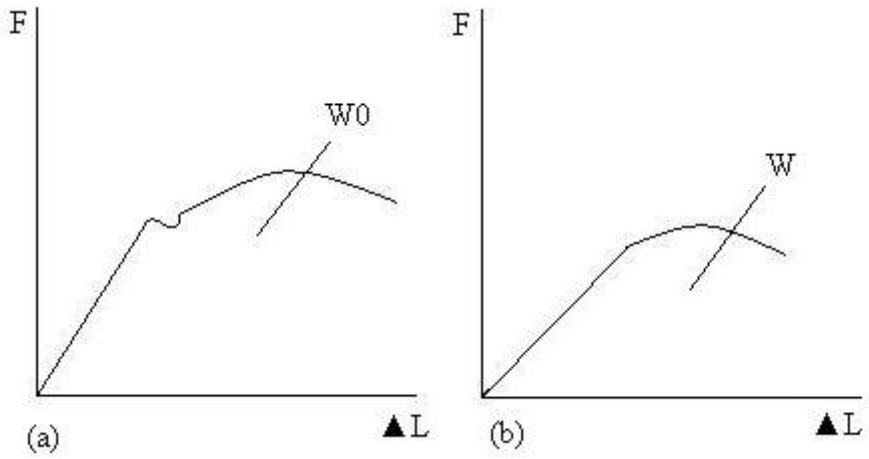

Figura 04 – Curvas tensão X deformação: a) CP virgem b) CP previamente carregado

1.3-Corrosão na Indústria do Petróleo

1.3.1 Corrosividade do petróleo

A indústria do petróleo envolve diversos processos desde a exploração até a distribuição do produto final. Da perfuração à produção e beneficiamento (refino), o óleo passa por inúmeros processos, bastante variados em termos de ambiente ou parque de atividades e também de tecnologia. Essa indústria se depara, portanto com os mais diversos tipos e casos de corrosão, sejam aqueles provocados pelo ambiente de trabalho em que se encontram os setores operacionais específicos (corrosão atmosférica, por água do mar, corrosão pelo solo de dutos subterrâneos, etc.), sejam aqueles devidos às substâncias agressivas contidas no próprio óleo ou em seus subprodutos. Em face à proposta de estudo deste trabalho, o primeiro tópico não será abordado, sendo dada ênfase apenas ao segundo que trata da corrosividade do petróleo e seus constituintes.

O óleo bruto é normalmente extraído sob a forma de uma mistura multifásica de componentes na qual constam areia, água salina e gases variados. Desta forma, quando se fala em corrosão pelo petróleo, faz-se referência a todo o conjunto de agente corrosivo agregados na mistura e não unicamente ao hidrocarboneto de interesse. Dentre os agentes corrosivos mais decisivos na determinação do grau de corrosividade do petróleo, citam-se: Oxigênio, Água (H_2O), Sais, Dióxido de Carbono (CO_2), Compostos de Enxofre e Ácidos Naftênicos (geralmente presentes em crus pesados). A seguir está explicitada uma breve explanação acerca de dois destes agentes corrosivos:

Compostos de Enxofre – O Enxofre pode estar presente no petróleo sob diversas formas, entre elas enxofre elementar, H_2S (gás sulfídrico), sulfetos alifáticos e aromáticos, polissulfetos, mercaptans e dissulfetos. Os petróleos são geralmente classificados como doces ("sweet") ou ácidos ("sour"), caso o teor de enxofre presente seja inferior ou superior a 1 %, respectivamente. O teor global de enxofre não é o indicativo mais direto da corrosividade por compostos de enxofre, pois estes compostos podem se decompor em quantidade significativa a partir de 260 º C para formar H_2S que é o principal agente agressor. A corrosão por H_2S é, portanto mais intensa em zonas de elevada temperatura, pois, além do aumento em sua reatividade, há maior liberação desse gás a partir dos compostos de enxofre. A deterioração de aços pelo gás sulfídrico pode se dar por ações distintas, sendo as principais:

- Formação de ácido fraco corrosivo: O H_2S é solúvel em água formando ácido sulfuroso (H_2SO_3);

- Formação de Sulfeto → O H_2S reage diretamente com o ferro do aço formando sulfeto de ferro (geralmente de cor preta) e hidrogênio atômico segundo a reação:

$$H_2S + Fe \rightarrow FeS + 2\ H^+$$

Fragilização por hidrogênio → O hidrogênio atômico gerado na redução do gás durante a reação de corrosão (oxi-redução) se adsorve na superfície do material, penetrando no mesmo e causando a sua fragilização. Pode haver ruptura brusca do componente em níveis de tensão menores que o limite de resistência do material, sendo, portanto este fenômeno preocupante e bastante temido na indústria do petróleo. Os mecanismos envolvidos ainda não são bem conhecidos, havendo uma diversidade de estudos e teorias sobre o assunto. A seção 1.2.2 trata detalhadamente da fragilização e trincamento induzido pelo hidrogênio.

1.4 – Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL)

Os aços de alta resistência e baixa liga, também conhecidos como aços ARBL e em inglês HSLA, são aços que contém baixo carbono e menos de 5% de outros elementos de liga além de possuir alto limite de resistência a tração e limite de escoamento geralmente superior a 400 MPa.

1.5 – Tubos Flexíveis

1.5.1 Definição

Tubulações flexíveis são usadas como linhas de produção de petróleo e gás em alto mar (offshore) dispostas em camadas (layers) concêntricas cujos materiais variam de polímeros e aços especiais. A grande aplicação dos flexíveis pode ser observada nos "risers" (linhas de produção "verticais" que ligam a plataforma ao fundo do mar) e "flowlines" (linhas dispostas no fundo do mar dos terminais de produção aos manifolds centrais). Os risers estão sujeitos às correntes marítimas devendo assim possuir boa resistência a solicitações dinâmicas ao passo que as flowlines são solicitadas apenas estaticamente. Desta forma, é de se esperar que a composição dos flexíveis seja diferente em cada um dos casos (risers e flowlines).

Figura 05 – Camadas concêntricas de um tubo flexível

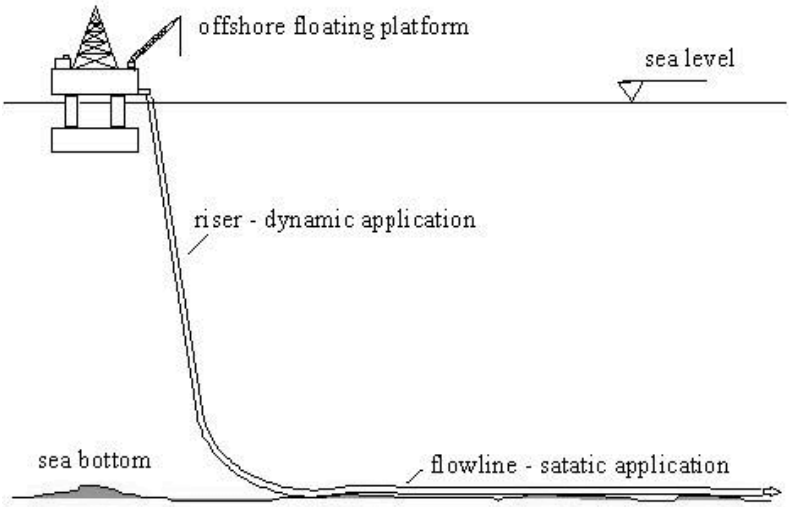

Figura 06 – Ilustração dos risers e flowlines

1.5.2 Camadas de um tubo flexível

A estrutura típica de um tubo flexível pode ser descrita por meio de cinco camadas, embora em casos específicos surja a necessidade de outras adicionais. São elas:

Carcaça – É a camada interna que entra em contato direto com o fluido transportado, sendo responsável pela resistência do tubo à pressão externa (resistência ao colapso) e também ao desgaste provocado por ferramentas piggings e partículas abrasivas. Pode ser fabricada em aço inox, no caso de transporte de óleo e gás (Rough Bore), ou em polietileno translúcido no caso de transporte de água (Smooth Bore).

Camada de vedação - É a segunda camada de dentro para fora do tubo, responsável pela integridade do transporte de fluido (estanqueidade). Usa-se geralmente material polimérico em sua fabricação.

Armadura de Pressão – Camada responsável pela resistência do tubo a esforços radiais, sendo formada por um duplo perfil espiralado de aço que pode ter formato em “c” ou “z” dependendo do fabricante.

Armaduras de tração – Geralmente aparecendo aos pares (direções opostas de enrolamento), essas camadas fabricadas em aço garantem a resistência do tubo a esforços axiais.

Camada externa – É a camada que isola o tubo do ambiente externo (evitando assim problemas de corrosão devido ao meio) sendo também responsável pela proteção mecânica. É geralmente fabricada em material plástico.

CAPÍTULO 2

Métodos Experimentais

2.1 Ensaio de deformação constante

Ensaios de deformação constante consiste em, ao corpo de prova é imposta uma deformação desejada e assim ao nuclear uma trinca a tensão muda, ou seja, ao mudar a seção a tensão irá mudar. A solução para que todos os ensaios (dois mestrando e um graduando) pudessem ser feitos dentro do tempo limite, foi encontrada na norma ASTM G 49 – 76, ao qual recomenda o carregamento axial, tencionado quantitativamente para a investigação da resistência à corrosão sob tensão de materiais metálicos m deformação constante.

O corpo de prova utilizado deve seguir a norma de teste de tração de materiais metálicos sempre que possível, para teste de tração existe uma grande variedade de tamanho possível, os ensaios de corrosão sob tensão apresenta resultados fortemente influenciados pela seção transversal do corpo de prova, os cp´s de seção transversal pequeno é o mais usado devido:

- Apresenta maior sensitividade à iniciação da corrosão sob tensão
- Gera os resultados dos testes mais rápidos
- Permiti maior conveniência durante o teste

Por ouro lado as desvantagens são:

- Apresenta maior dificuldade de usinar

- A performance do ensaio é influenciada por tensões não axiais, pites etc.
- Não é recomendado o uso de CP´s com diâmetros menores de 3 mm

O aparato fabricado segundo a norma é para ensaios de deformação constante, corpos de prova de baixos níveis de tensão e pequena seção transversal. O aparato que não contém mecanismo de medida de carga usa-se a medida de deformação, através de um extensômetro, para medir indiretamente a tensão aplicada ao CP, com o módulo de elasticidade, a tensão desejada (75%, 85%, 95%, 105% do escoamento), e o comprimento entre as garras do extensômetro podemos calcular a deformação referente à tensão desejada, entretanto isto somente pode ser aplicado se a tensão estiver no regime elástico do material.

$$\sigma = E * \epsilon \qquad \text{(Eq 1)}$$

$$\epsilon = \Delta L / L_0 \qquad \text{(Eq 2)}$$

Fazendo a equação dois em um e isolando o ΔL tem-se $\Delta L = (\sigma * L_0) / E$

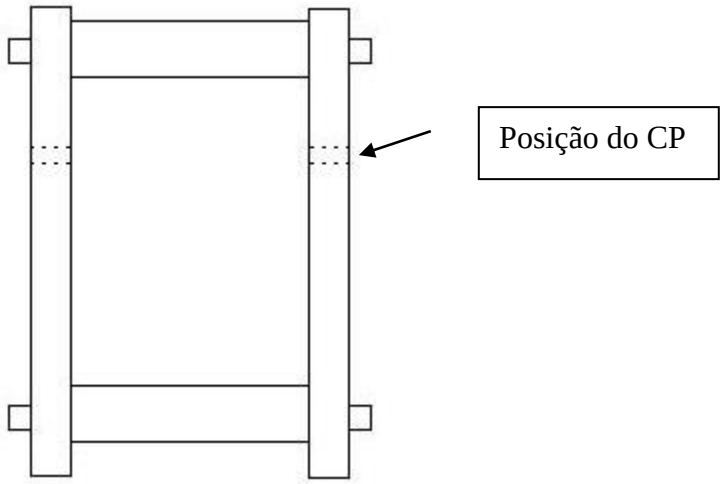

Figura 07 – Aparato de ensaio de CST usado no laboratório

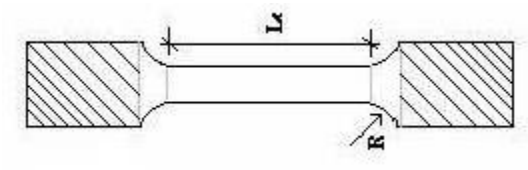

Figura 08 – Corpo de prova

O corpo de prova usinado apresenta 3,5mm de diâmetro e 60 mm de comprimento na parte útil, a cabeça é roscada para que a tração seja feita com porcas.

Células de corrosão → Como os ensaios a serem realizados no aparato são de corrosão sob tensão por sulfetos, deve-se levantar a questão acerca de como os corpos de prova são imersos em solução corrosiva de teste, sendo tracionados sem que haja vazamento de solução do recipiente que a contém. Para garantir essa função, foi desenvolvida uma espécie de célula de corrosão.

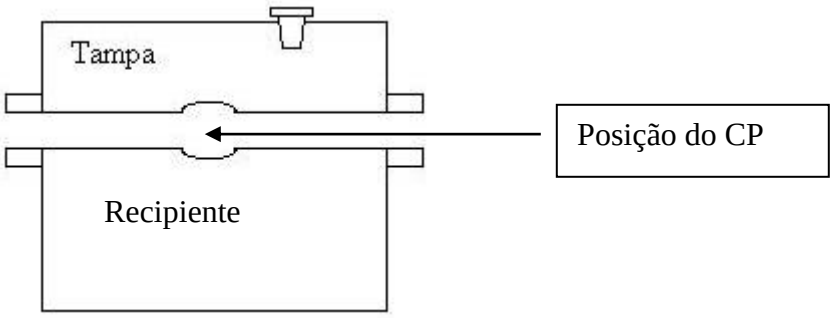

Figura 08 – Célula de corrosão

A célula de corrosão tem o aspecto acima, em que entre a tampa e o recipiente apresentam borrachas para evitar algum vazamento, o corpo de prova é posicionado onde há uma pequena depressão na borda do recipiente, a tampa é fechada contra o recipiente pelas abas em que um parafuso é usado para fechá-las.

2.2 – Caracterização da Amostra

Conforme enunciado anteriormente, faz-se presente à proposta de teste de corrosão sob tensão por sulfetos, de um aço ARBL comercialmente encontrado na França utilizado em poços de petróleo com baixa concentração de H_2S, em vários níveis de carga. A análise, referente a ensaios estáticos de CSTS em vários níveis de carga (corpos de prova cilíndricos) no aparato desenvolvido, é apenas uma parte de uma pesquisa maior em pleno andamento por alunos de mestrado que visa à possibilidade de um material nacional, usado em poços de petróleo que não contém H_2S, compor a estrutura resistente à carga axial de um tubo flexível para produção de petróleo em poços com baixa concentração de H_2S.

O material de teste é um aço em que foi fornecido para estudo com a condição de não ser informado sua especificação técnica, e sim, somente algumas propriedades mecânicas, este material é enrolado em dois sentidos (direções opostas de enrolamento) segundo uma "espiral" compondo assim geralmente a terceira camada de dentro para fora responsável pela resistência do tubo a esforços axiais. Neste trabalho foram analisadas apenas amostras do arame chato (dimensões 12X5 mm e área de 56,4 mm^2).

As propriedades fornecidas deste material são:

Tabela 01 – Composição química do aço testado (conforme fornecedor).

Composição Química						
C	**Si**	**Mn**	**Al**	**S**	**P**	**S + P**
0,30 - 0,39	0,30 - 0,35	0,60 - 1,00	0,010 – 0,040	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,040

Propriedades mecânicas do aço testado (segundo fornecedor):

- Tensão última de Resistência (UTS) 850 a 1050 MPa

- Limite Convencional de escoamento (YS a 0,2%) > 700 MPa;

- Alongamento Percentual - % A > 06 %;

Antes de fazer a análise metalográfica foi medido a dureza do material e encontrando 30 HRc. Finalmente foi feita uma análise metalográfica para caracterização do material. As etapas para preparação da amostra e sua caracterização metalográfica estão descritas abaixo.

Seleção das amostras brutas (Fio Chato 12X5 mm); Corte do arame em máquina policorte; Embutimento da parte cortada (em resina); Lixamento em máquina apropriada (lixas 240, 320, 400 e 600 respectivamente); Polimento com pasta de alumina em máquina politriz; Limpeza com álcool etílico e secagem com secador; Ataque químico com Nital e enxugamento com algodão seco e Observação da estrutura metalográfica no microscópio óptico em diversos aumentos;

O fornecedor indicou que a estrutura do material é de têmpera revenida, porém não foram fornecidos os parâmetros do tratamento térmico. Estas e muitas outras propriedades não puderem ser fornecidas por serem segredos industriais. A seguir a microestrutura do material em diversos aumentos no microscópio óptico em que se observa a presença de ferrita.

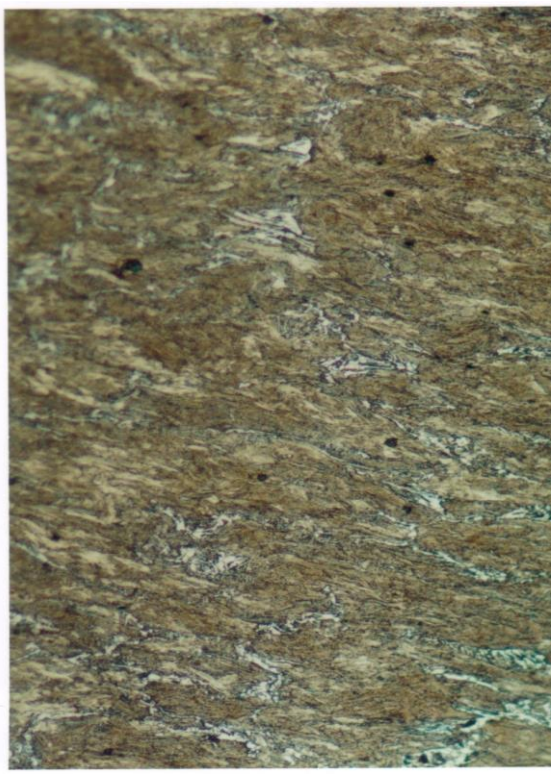

Figura 08 – Foto da microestrutura observada na seção transversal 100X

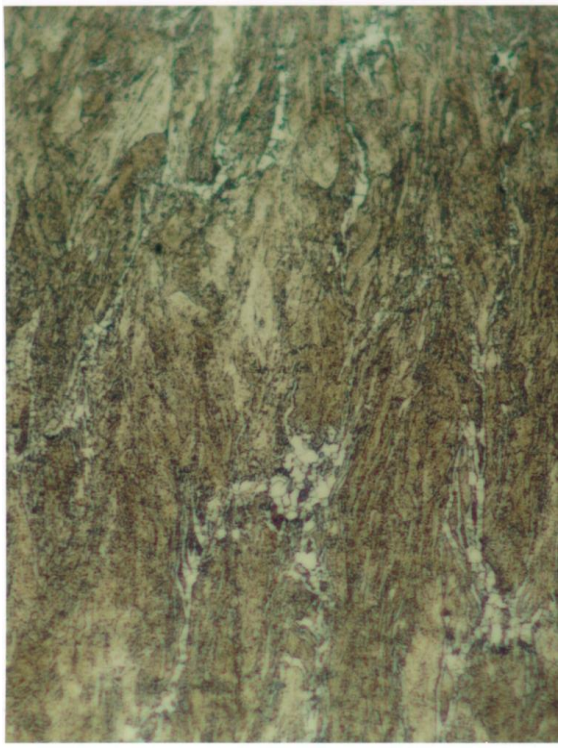

Figura 09 – Foto da microestrutura observada na seção transversal 200X

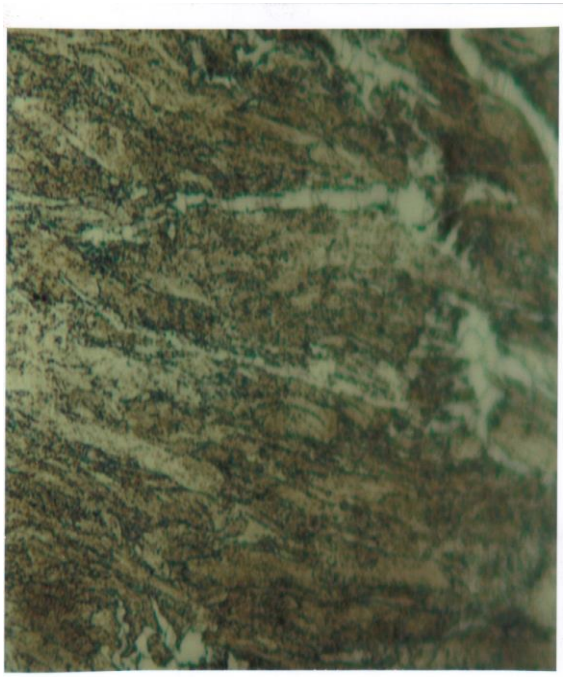

Figura 10 – Foto da microestrutura observada na seção transversal 500X

2.3 – Ensaios de CSTS

Após a caracterização do material, as amostras foram levadas para os ensaios propriamente ditos, ensaios estes para os quais foi proposto o estudo do comportamento do material em vários níveis de carga. O ensaio consistia em colocar a amostra sob vários níveis de carga, 75%, 85%, 95% e 105% do escoamento, durante dois dias sob a ação da solução de tiosulfato de sódio (5% NaCl + 0,5% ácido acético + 10^{-3} mol/L $Na_2S_2O_3$) como forma alternativa de simular o gás sem o seu borbulhamento direto (o gás sulfídrico é bastante tóxico).

O H_2S constitui-se num agente altamente preocupante na indústria do petróleo, pois, além de ser altamente corrosivo e seus mecanismos de deterioração não totalmente conhecidos, é um gás altamente tóxico e letal ao ser humano. A sua detecção e estudo devem, portanto, serem feitos com cautela e precisão para que tanto os componentes e equipamentos envolvidos nos processos petrolíferos quanto (e acima de tudo) a integridade humana sejam preservados.

Tabela 02 – Efeitos causados pelo H_2S ao homem.

EFEITOS DO H_2S	
PPM VOL H_2S	**EFEITOS**
0,01 – 0,15	Limite da detecção do odor
10	Máxima concentração permitida para exposição prolongada
100 - 150	Pode causar enjôos e fraqueza após 1 hora
200	Perigo após 1 hora

600	Fatal após 30 minutos
> 1000	MORTE IMEDIATA

Essa solução foi proposta por TSUJIKAWA e colaboradores [8] para substituir a solução da NACE TM 0177/90 (5% NaCl + 0,5% acido acético saturado com 0,1MPa H_2S) no caso de baixas concentrações de H_2S. O tempo de imersão das amostras para contaminação foi de 48 horas (foi feita a substituição da solução após 24 h, que é o tempo no qual os autores garantem uma taxa constante de geração de H_2S pela solução).

A concentração da solução de tiosulfato de sódio utilizada é de 10^{-3} mol/L, que segundo TSUJIKAWA e colaboradores indica maior absorção de hidrogênio em aços de baixa liga para qualquer nível de tensão, porém esta absorção varia com o tempo. LOWE e PONCIANO confirmaram a eficácia da solução em ensaio de baixa taxa de deformação e GIRELLI com um procedimento similar, porém com um aço fio redondo sem imposição de carga durante a contaminação de 48 horas mediu uma queda de ductilidade da ordem de 70%.

Após as 48 horas sob efetiva corrosão o corpo de prova de 3,5 mm de diâmetro na parte útil foi levado à máquina de tração Emic DL 30000 da empresa Flexibrás.

As etapas do ensaio são:

1. Carregamento do CP, no aparato, com o auxilio de um extensômetro cedido pelo laboratório da civil.

Figura 11 – Carregamento do CP com o extensômetro

2. Limpeza do CP com acetona para retirar resíduo

   Nesta etapa os corpos de prova eram limpos com a acetona para retirada de óleos, utilizados para a conservação dos CP´s durante o estoque e retiradas de quaisquer outras impurezas.

3. Colocar as células e encher com a solução de tiosulfato de sódio.

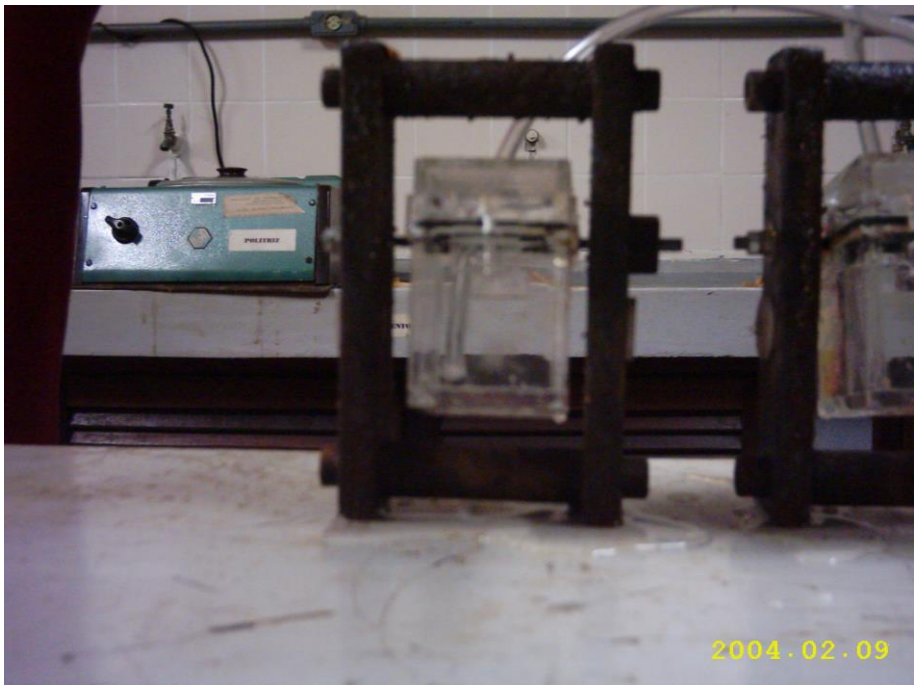

Figura 12 – CP dentro da célula com a solução

4. Desaerar durante trinta minutos a solução com o argônio

Figura 13 – Bateria de ensaio sendo desaerada

Após a desaeração o CP deve ficar imerso durante 48 horas lembrado que a cada 24 horas a solução deve ser trocada e após esta etapa o material é levado à ruptura na máquina de tração

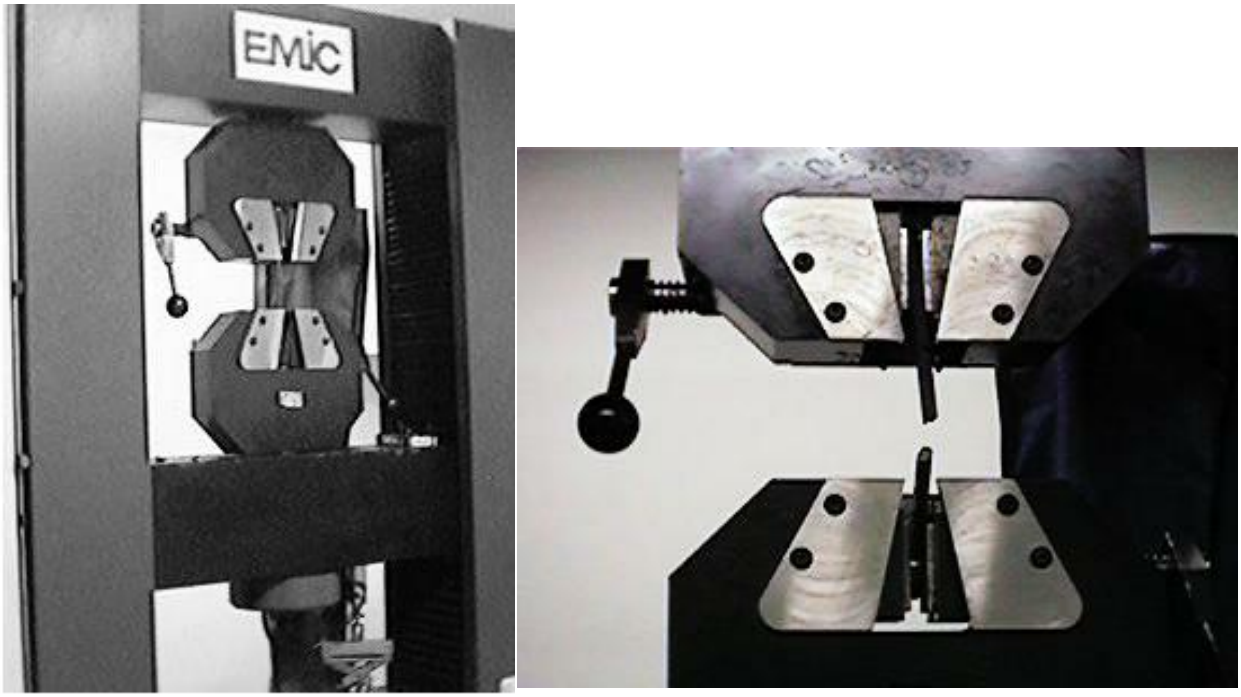

Figura 14 – Máquina de tração e CP sendo levado até a ruptura

2.4 – Resultados

Os primeiros ensaios realizados foram ao ar, diretamente na máquina de tração para levantamentos de dados originais do material em estudo como tensão de escoamento e energia.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir:

- Amostra sem contaminar e sem carregamento prévio

	Tensão Máxima MPa	Tensão de Escoamento MPa	Energia/Área ruptura N.mm/mm2	Alongamento %
CP1	973,10	918,30	5514	12,20
CP2	887,60	825,30	3896	9,50
CP3	988,00	920,10	4762	10,40
CP4	932,20	867,10	3645	8,40
CP5	940,60	870,90	4064	9,30
CP6	942,40	882,90	3713	8,40
CP7	952,60	892,20	4183	
Média	945,21	882,40	4253,86	9,70
D. Padrão	32,10	32,74	668,15	1,44
C. Variação	3,40%	3,71%	15,71%	14,81%

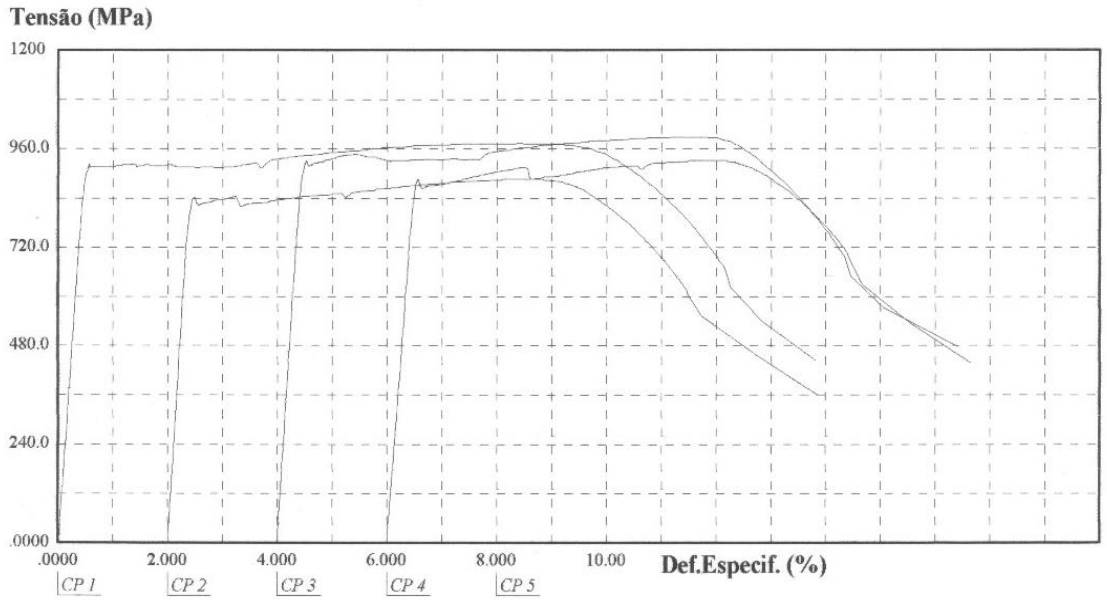

Figura 15 – Curva tensão X deformação da amostra não contaminada

Assim podem-se confirmar algumas propriedades fornecidas como tensão de escoamento, tensão máxima e alongamento percentual.

- Amostra carregada previamente a 75% do escoamento contaminado

	Tensão Máxima MPa	Tensão de Escoamento MPa	Energia/Área ruptura N.mm/mm2	Alongamento %
CP1	953,60	905,20	4921	11,00
CP2	951,70	900,60	4734	10,60
CP3	951,70	903,40	4793	10,70
CP4	X	X	X	X
Média	952,33	903,07	4816	10,77
D. Padrão	1,0970	2,3180	95,5981	0,2082
C. Variação	0,12%	0,26%	1,99%	1,93%

O X mostra quando o corpo de prova rompeu fora dos limites do extensômetro, não sendo válido portanto.

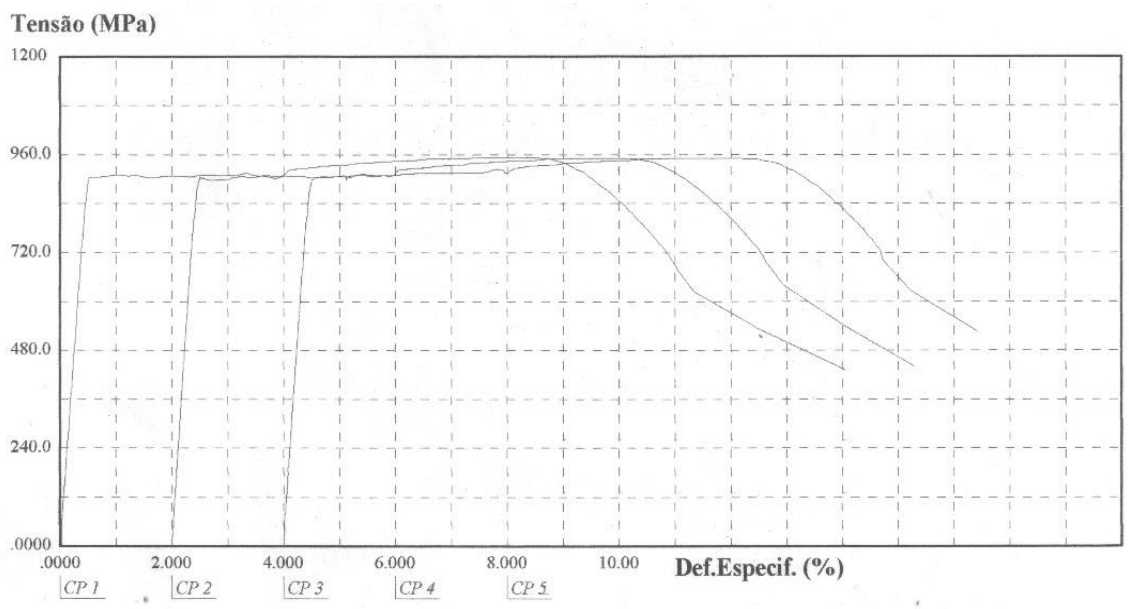

Figura 16 – Curva de Tensão X Deformação em nível de carga de 75% de escoamento

- Amostra carregada previamente a 85% do escoamento contaminado

	Tensão Máxima MPa	Tensão de Escoamento MPa	Energia/Área ruptura N.mm/mm2	Alongamento %
CP1	973,10	927,60	4351	9,50
CP2	996,30	933,10	4134	8,90
CP3	985,20	906,20	5034	10,90
CP4	X	X	X	X
Média	984,87	922,30	4506,33	9,77
D. Padrão	11,60	14,212	469,68	1,03
C.Variação	1,18%	1,54%	10,42%	10,51%

O X mostra quando o corpo de prova rompeu fora dos limites do extensômetro, não sendo válido portanto.

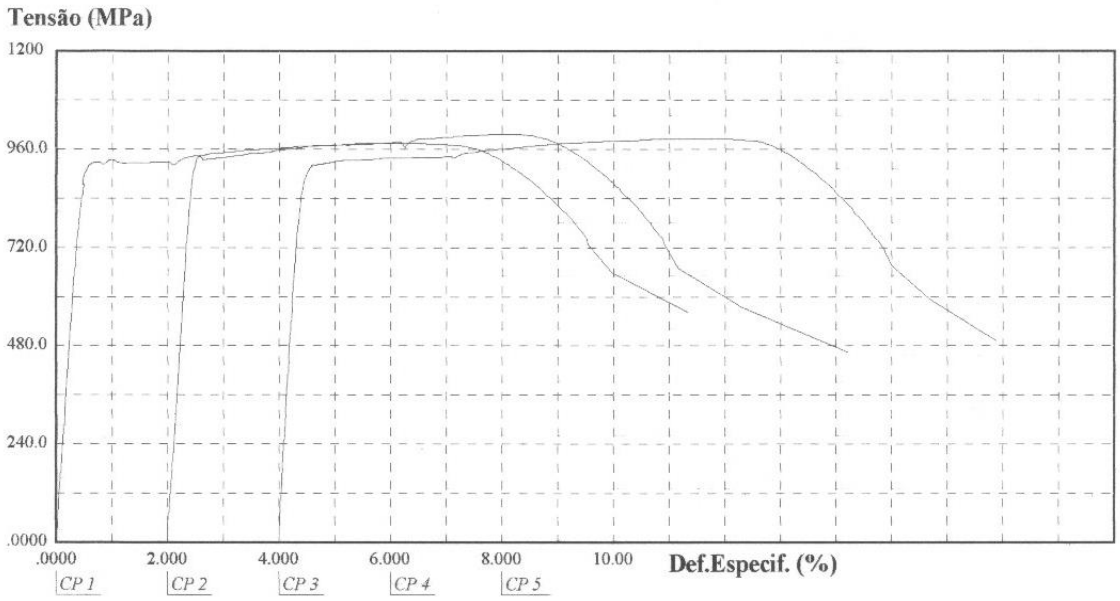

Figura 17 - Curva de Tensão X Deformação em nível de carga de 85% de escoamento

- Amostra carregada previamente a 95% do escoamento contaminado

	Tensão Máxima MPa	Tensão de Escoamento MPa	Energia/Área ruptura N.mm/mm2	Alongamento %
CP1	941,50	892,20	4424	10,40
CP2	896,00	853,20	4153	8,00
CP3	873,60	823,50	4700	10,60
Média	903,70	856,30	4425,67	9,67
D.Padrão	34,60	34,45	273,50	1,45
C.Variação	3,83%	4,02%	6,18%	14,97%

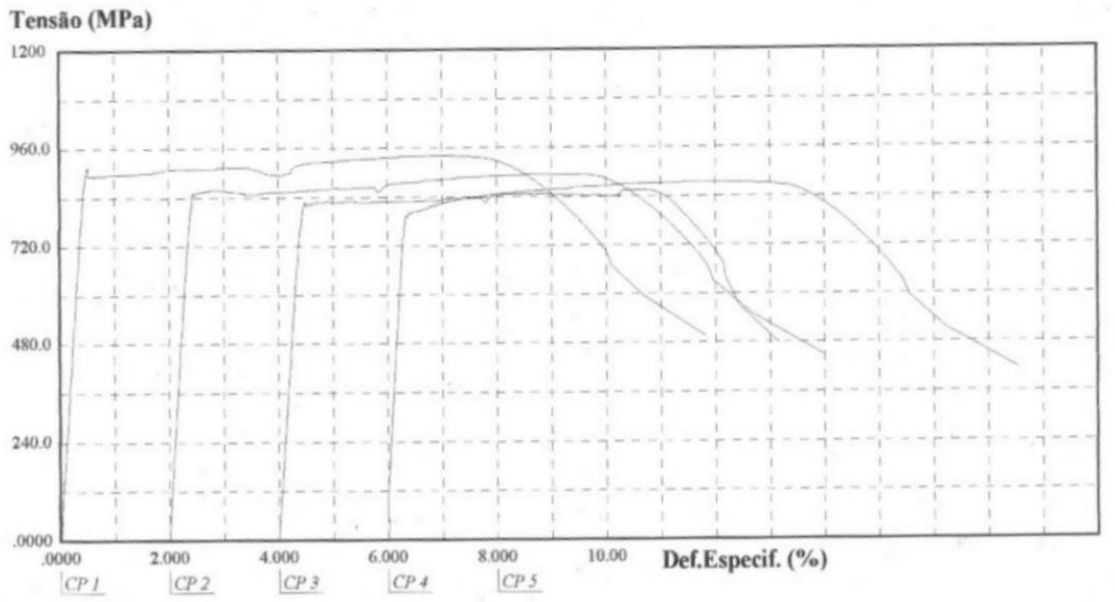

Figura 18 - Curva de Tensão X Deformação em nível de carga de 95% de escoamento

- Amostra carregada previamente a 105% do escoamento contaminado

	Tensão Máxima MPa	Tensão de Escoamento MPa	Energia/Área ruptura N.mm/mm2	Alongamento %
CP1	949,90	898,70	4655	10,40
CP2	948,00	904,30	3594	8,00
CP3	935,90	897,80	4665	10,60
CP4	997,30	888,50	4088	8,80
Média	957,78	897,33	4250,50	9,40
D.Padrão	27,07	6,55	514,08	1,26
C.Variação	2,83%	0,73%	12,09%	13,39%

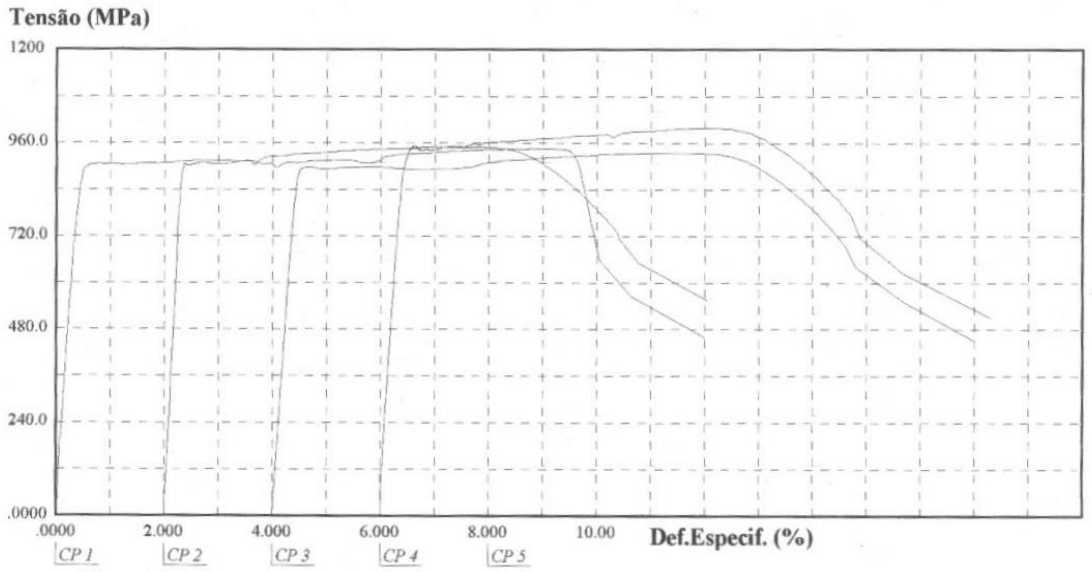

Figura 19 - Curva de Tensão X Deformação em nível de carga de 105% de escoamento

Segundo TSUJIKAWA [8] em ensaios de deformação constante para aços inoxidáveis em ambientes contendo a solução de tiosulfato, nenhum corpo de prova exibe sensitização a corrosão sob tensão por sulfetos (CSTS) sob condições de

concentração 10^{-3} a 10^{-1} mol/L, temperaturas de 333 K a 423 K e níveis de carga entre 75% e 110% do limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$), para isto necessita de uma grande quantidade de deformação plástica. Verifica-se que para o gráfico de energia média, a linha de tendência representa 30% dos pontos, porém para o gráfico de todos os pontos de energia, observa-se que a linha de tendência média representa 27% de todos os pontos, isto se da devido a grande dispersão de energia nos níveis de carregamento de 85% e 105% do escoamento (coeficiente de variação de 10% e 12% respectivamente).

Comparação entre os níveis de carregamento

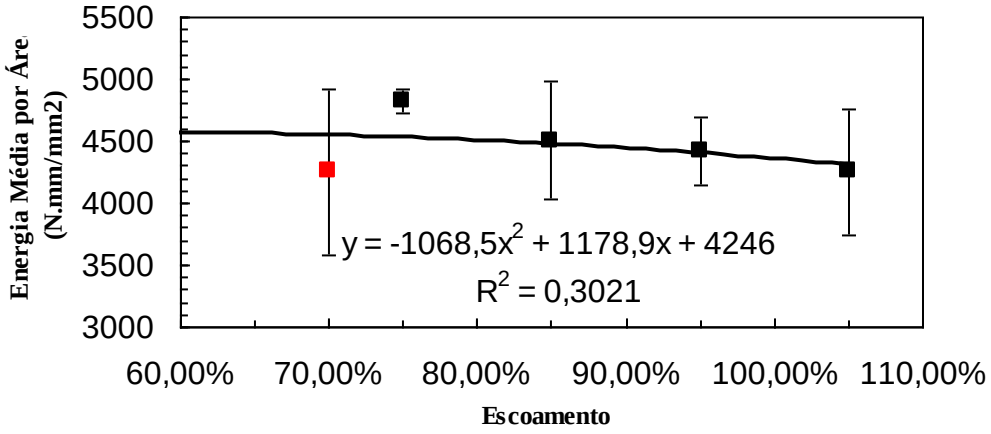

Figura 20 – Linha de tendência Energia média X Escoamento

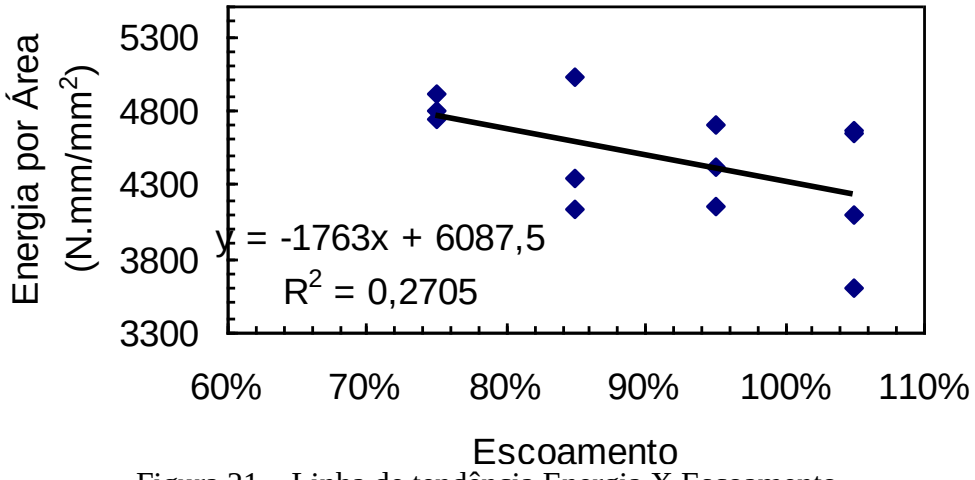

Figura 21 – Linha de tendência Energia X Escoamento

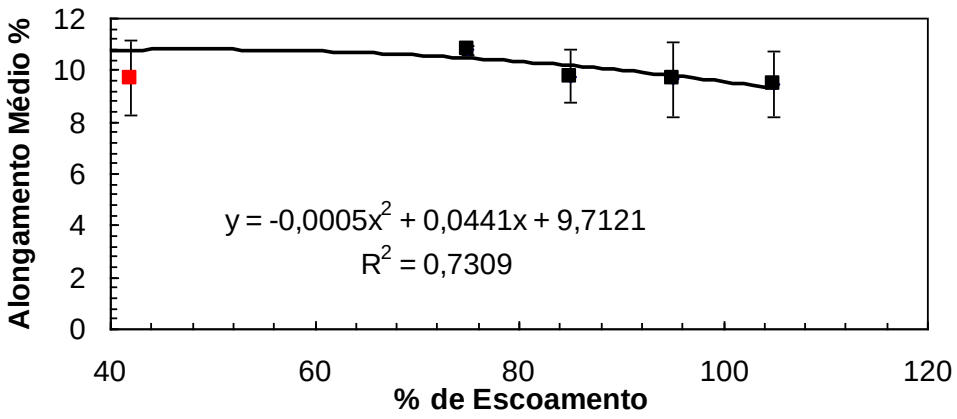

Figura 22 – Linha de tendência Alongamento médio X Escoamento

O gráfico abaixo mostra uma tendência crescente na geração do dano, o que é confirmado por ZUCHOWSKI [7], a linha média representa apenas 27% dos dados, porém esta dispersão também é mostrada no mesmo trabalho, somente não é quantificada.

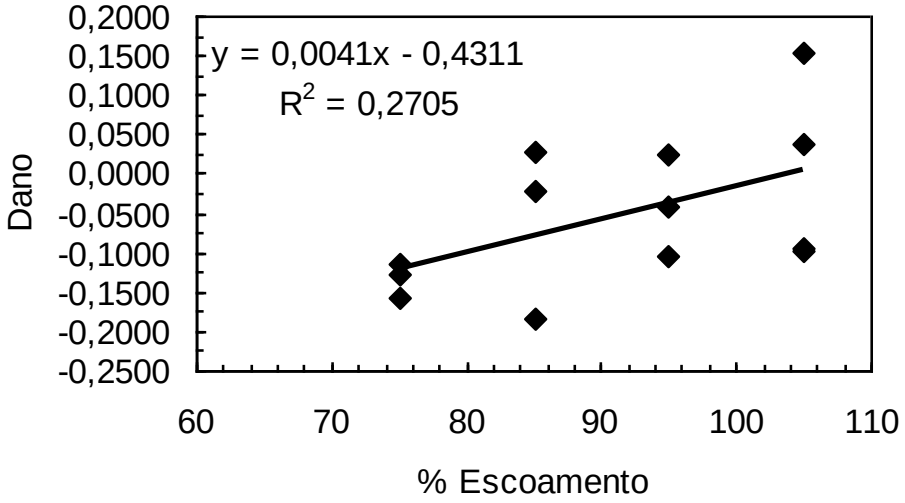

Figura 23 – Dependência do dano em relação ao nível de carregamento

A seguir são apresentadas figuras, produzidas pelo MEV da Companhia Siderúrgica de Tubarão, das superfícies de fratura. A primeira mostra a superfície de fratura do material não contaminado, ou seja, virgem, observa-se uma inclusão que apresenta composição de

cálcio o que permite a globularização dos sulfetos para diminuir a concentração de tensão. As próximas figuras são respectivamente relativas a níveis de carga 75%, 95% e 105% do escoamento de dano onde se observa uma fratura dúctil como mostram microcavidades, as quais são alongadas devido ao processo de fabricação do fio chato. Isto está provavelmente ligado com o pouco tempo de exposição à solução. Comparando as fractografias do material não contaminado e dos contaminados sob tensão elástica (geração de dano) sugerem que não houve suficiente dano gerado pelo hidrogênio para os ensaios realizados, pois os aspectos de fratura são semelhantes.

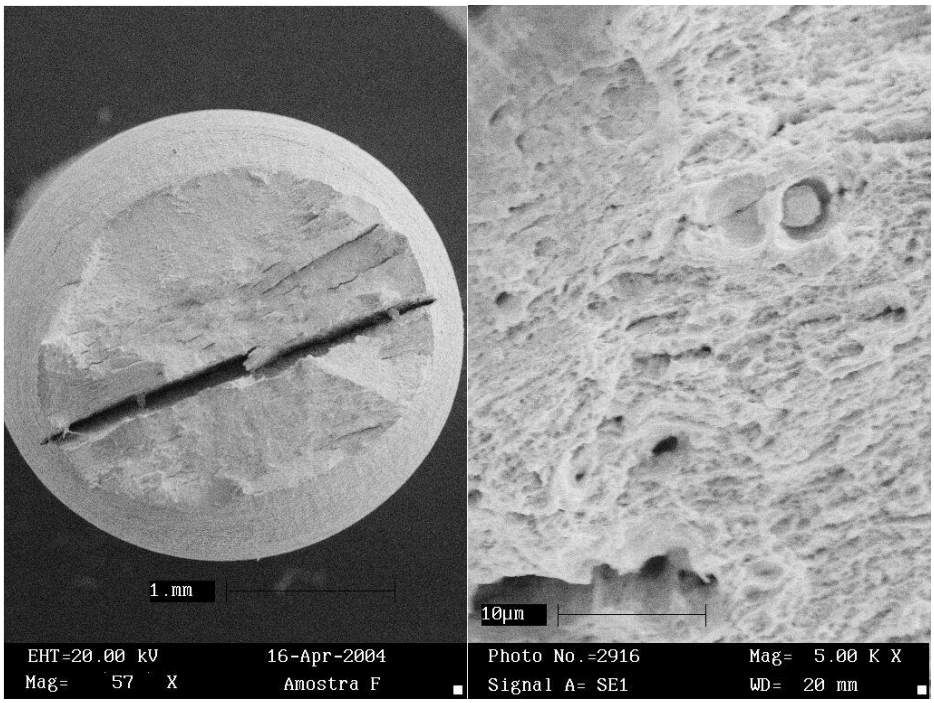

Figura 24 – Superfície de fratura do material não contaminado e nem com dano

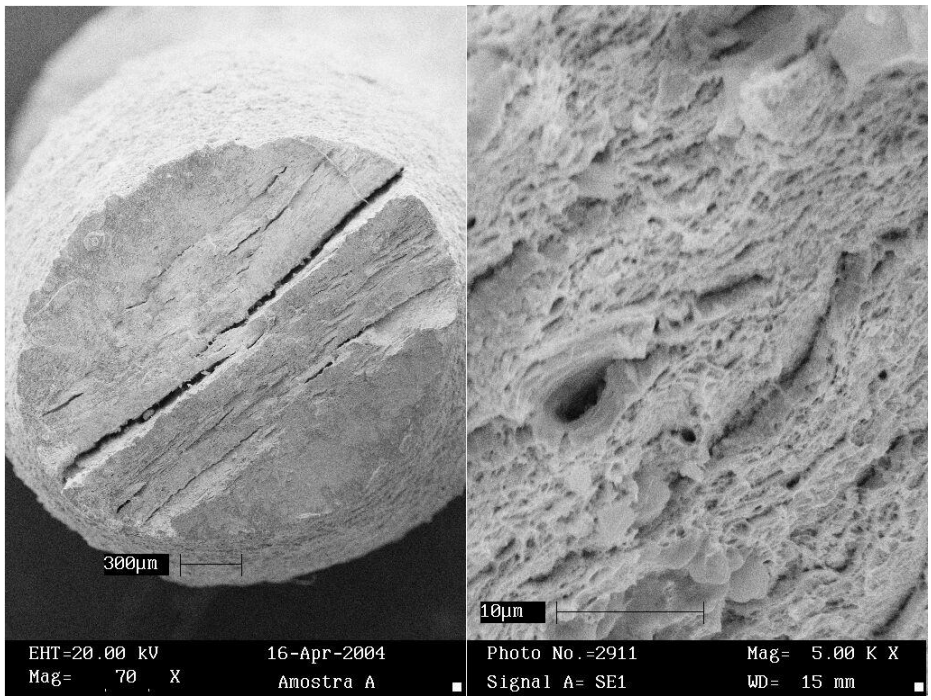

Figura 25 – Superfície de fratura a 75% do escoamento

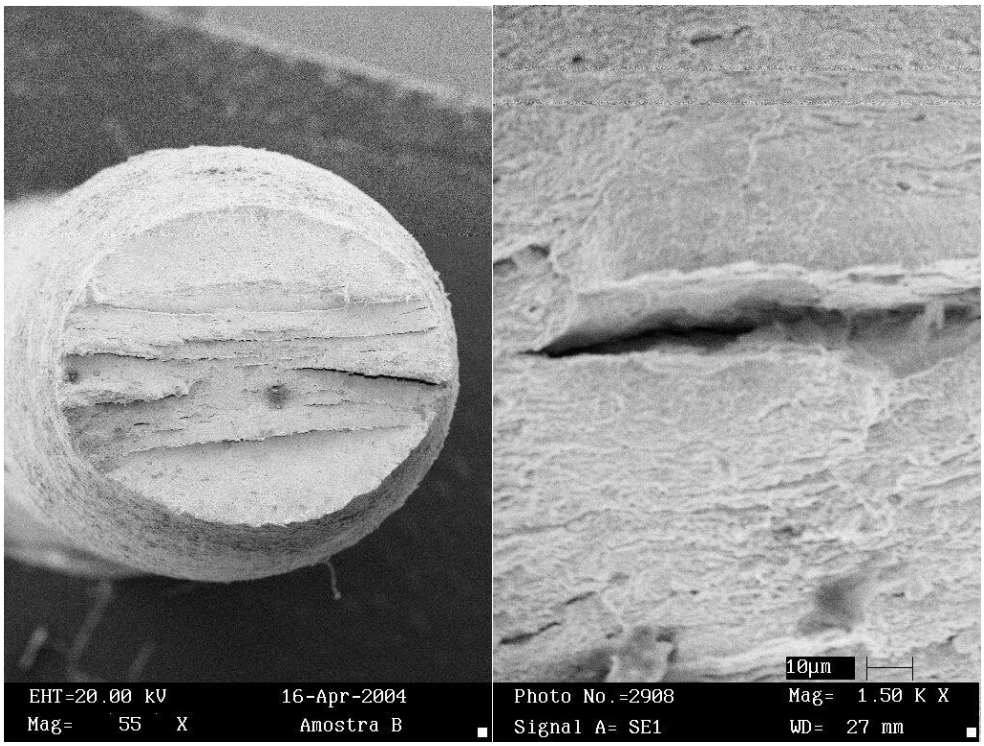

Figura 26 – Superfície de fratura a 95% do escoamento

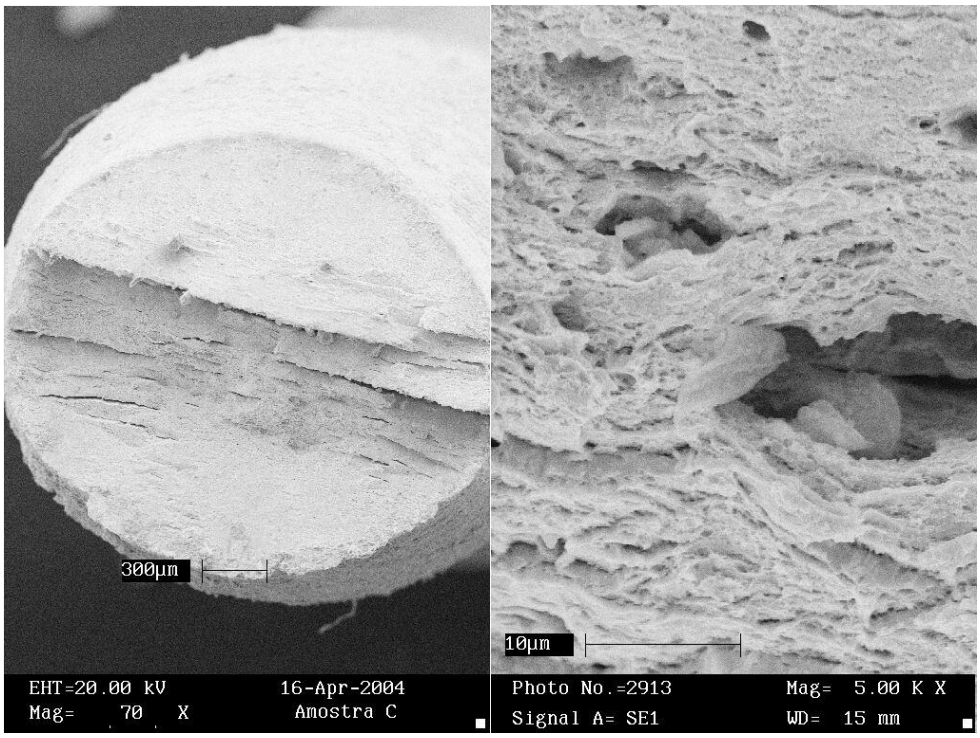

Figura 27 – Superfície de fratura a 105% do escoamento

2.6 – Conclusões

O material utilizado para os ensaios é usado para produção de petróleo em poços com baixas concentrações de H_2S, então é de se esperar comportamentos estáveis após os ensaios, assim confirmou-se aspectos fractográficos dúcteis, pouca queda de deslocamento e de energia para um pequeno tempo de geração de dano.

Observou-se a leve tendência de queda da energia média com o aumento da carga durante a exposição ao meio assim como no alongamento percentual.

Há necessidade de realizar testes com maiores quantidades de corpos de prova para verificar a possibilidade dos altos valores de coeficiente de variação se diluírem a ponto de tornar os dados mais representativos. Os gráficos de dano, porém mostram uma leve

tendência crescente de dano [7] confirmando a nova teoria de dano como parâmetro de critério de falha.

Os níveis de energia decresceram com o aumento da carga, porém o nível de energia para o material virgem se mostrou inferior, a isto tem dado a suposição de que para poucos dias de imersão do corpo de prova o hidrogênio começa a agir como uma barreira para o movimento das discordâncias para depois com maiores tempos agir como fragilizador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] McHENRY, H.I., PURTSCHER, P.T.E SHIVES, T.R., "Observations of Hydrogen Damage in a Failed Pressure Vessel", Corrosion Science, vol. 27, nº 10/11, pp: 1041-1057, 1987.

[2]CIARALDI, S.W., "Materials Failures in Sour Gas Service", Materials Performance, vol. 25, nº 1, pp: 9-16, 1986.

[3] GIRELLI, R., "Corrosão sob Tensão em Aço ARBL Exposto a meio Contendo H_2S", Projeto de Iniciação Científica PRH-29, 2002.

[3] GENTIL, V., Corrosão. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1996.

[4] FONTANA, M. e GREENE, N., Corrosion Engineering. McGraw Hill, 1967

[5] TROIANO, A. R., Trans ASM., 52-54 (1960).

[6] BASTIEN, P. G., VIII Coloque de Métallurgie, Saclay –1964, Presses Universitairesde France, Paris, 1965, pág. 1.

[7] ZUCHOWSKI, R, "Analysis of Thermal Fatigue Process", Elsevier Science, Nº 106, 2000 p167 a 172

[8] TSUJIKAWA, S. e MIYASAKA, A., "Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys", Corrosion, vol 49, Nº 5, Maio/93, p409 a 419.

[9] ASTM G 49, "Preparation and use of Direct Tension Stress-Corrosion Test Specimens", 1976

[10] NACE STANDARD TM0177-90, Standard Test Method, “Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H_2S Environments”, Houston, Texas, USA, 1990.

[11] LOWE, J. e PONCIANO, j. A. C., “Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio de um Aço de Alta Resistência e Baixa Liga em Soluções de Tiosulfato de Sódio”, 55º Congresso ABM, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

[12] R.A. Carneiro, R.C.Ratnapuli, V.F.C. Lins, “The Influence of Chemical composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking” Elsevier Science, 2003, 104-110