

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO DE AÇOS PARA APLICAÇÃO “SOUR SERVICE”¹

Felipe Leal Carvalho²
Alfredo Lúcio de Lima Figueiredo³
Thiago Rabelo Nunes Campos⁴
Dagoberto Brandão Santos⁵

Resumo

A profundidade dos poços de petróleo tem aumentada ao longo dos anos. Além disso, a presença de substâncias como H₂S em solução aquosa, desencadeia processos corrosivos de elevada severidade. A presença simultânea de elevadas tensões de tração e H₂S gera o que se conhece como corrosão sob tensão induzido por sulfeto. Neste trabalho buscou-se verificar a influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de um aço para aplicações “sour service” contendo elevadas concentrações de H₂S. Foram obtidos 4 tamanhos de grão diferentes através da ciclagem da temperatura entre Ac₃ e Ar₁. Após os tratamentos de têmpera e revenido, foram realizadas a caracterização microestrutural do material, a medição do tamanho de grão, ensaios de tração longitudinal e de resistência à corrosão sob tensão segundo o método A da norma NACE TM0177/96. Os resultados obtidos mostraram que o lote que possui tamanho médio de grão mais grosseiro apresentou o pior desempenho quanto à resistência à corrosão sob tensão. Além disso, para mais de dois ciclos térmicos o refino de grão é pequeno e não foi observado um aumento na resistência à corrosão sob tensão.

Palavras-chave: Corrosão sob tensão; Tamanho de grão.

INFLUENCE OF AUSTENITIC GRAIN SIZE ON THE STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE OF STEELS APPLIED IN SOUR SERVICE ENVIRONMENTS

Abstract

The depth of oil wells has been increase all over the years. Consequently, the level of mechanical properties has been increased too. Besides, the presence of sour substances, like H₂S in aqueous solution, results in serious corrosive processes. The simultaneous presence of high tensile stress and H₂S results in a phenomenon known as sulfide sulphide stress corrosion cracking (SSCC). In the present work the influence of austenitic grain size on stress corrosion cracking resistance of steel applied in “sour service” environments with high H₂S concentrations has been investigated. 4 different grain sizes were obtained by cycling temperature between AC₃ and Ar₁. After quenching and tempering treatments, microstructural characterization, grain size measurement, longitudinal stress tensile testing and stress corrosion cracking testing were performed. The SSCC tests were carried out according to method A of NACE TM0177/96 using the solution A. The results showed that the set of samples with coarsest mean grain size had the worst performance in relation to stress corrosion cracking resistance. Moreover, beyond 2 thermal cycles, the grain refinement is lighter and no increase in stress corrosion cracking resistance was observed.

Key words: Stress corrosion cracking; “Sour service”; Grain size.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Sócio da ABM. Aluno do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG. Engenheiro de Processos da V&M do Brasil.

³ Sócio da ABM, Engenheiro de Pesquisa da V&M do Brasil.

⁴ Sócio da ABM. Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Estagiário da V&M do Brasil.

⁵ Sócio da ABM, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

1 INTRODUÇÃO

A elevação do preço dos produtos derivados do petróleo possibilitou que as empresas relacionadas ao setor busquem explorar reservas que anteriormente não possuíam viabilidade econômica. Desta forma, a profundidade dos poços petrolíferos vem aumentando ao longo do tempo, chegando atualmente a aproximadamente 6000 m.⁽¹⁾ Isto justifica a necessidade dos tubos para revestimento dos poços possuírem resistência mecânica elevada. Outro grave problema que ocorre neste tipo de aplicação é a presença de H₂S em níveis bastante elevados. A combinação desses fatores resulta em um fenômeno conhecido como corrosão sob tensão em meio aquoso.

A severidade corrosiva do meio é determinada pela especificação da quantidade de H₂S presente (expressa através da pressão parcial de H₂S, P_{H₂S}, ou em ppm de gás sulfídrico presente em solução) e do pH do meio. A severidade do meio aumenta com a redução no pH (aumento da concentração de H⁺) e com a elevação da quantidade de H₂S presente na solução,⁽²⁾ além da presença de íons cloreto.

O objetivo do presente trabalho é determinar a influência que o tamanho de grão austenítico prévio exerce na resistência à corrosão sob tensão de um aço baixa liga temperado e revenido, aplicado em revestimento de poços de petróleo, cujo ambiente de aplicação é caracterizado pela presença de H₂S em concentrações elevadas. Alguns estudos mencionados na literatura⁽³⁾ também buscaram verificar este tipo de influência, entretanto, nestes trabalhos, o intervalo de tamanho de grão obtido pelos autores encontra-se em uma faixa grosseira, cerca de 6 a 0 ASTM (45 a 450 μm, aproximadamente). Neste trabalho busca-se obter faixas de tamanho de grão de 10 a 12 ASTM (6 a 11 μm, aproximadamente)

O mecanismo básico do processo de corrosão sob tensão em ambientes contendo H₂S se baseia na fragilização pelo hidrogênio. Por ser um átomo de tamanho muito pequeno, o hidrogênio possui elevada difusividade pela rede cristalina do ferro e em ficar em solução sólida com os átomos do metal. À medida que átomos de hidrogênio penetram no metal, eles se difundem para regiões de concentração de tensões, como: interfaces entre a matriz e partículas de segunda fase, contornos de grão e deslocamentos.^(4,5)

Existem várias teorias que visam determinar o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio, mas nenhuma delas conseguiu explicar este fenômeno de maneira completa. As mais aceitas atualmente mostram que a segregação de átomos de hidrogênio no interior da rede cristalina do ferro provoca um aumento na distância entre os átomos do metal, resultando na redução da força de ligação (coesão) e, conseqüentemente, no aumento da propensão à formação de trincas quando o material está exposto a algum tipo de esforço mecânico.^(6,7)

Vários fatores influenciam diretamente a corrosão sob tensão nos metais. De acordo com a literatura, estes parâmetros podem ser classificados em dois grandes grupos: metalúrgicos e externos. Dentre os parâmetros metalúrgicos, pode-se citar: microestrutura, morfologia dos carbonetos existentes,⁽⁸⁾ presença de inclusões não-metálicas e de elementos de liga e/ou residuais, tais como enxofre, fósforo,^(9,10) molibdênio,⁽¹¹⁾ cromo, vanádio⁽⁸⁾ e tungstênio. Já como exemplo dos parâmetros externos, cita-se: o pH,^(12,13) a temperatura,⁽¹³⁾ a quantidade de H₂S⁽¹⁴⁾ e a presença de ânions, tal como cloreto.

O tamanho de grão austenítico prévio, que é o foco deste trabalho, é classificado como sendo um parâmetro metalúrgico e não sido objeto de estudo mais profundo na literatura, sendo que os autores dos trabalhos existentes sobre este assunto trabalharam com faixas grosseiras de tamanho de grão, conforme já citado anteriormente.

2 METODOLOGIA

Os experimentos relacionados com este trabalho foram realizados usando um aço alta resistência baixa liga SAE 4130 modificado ao Nb, V, Ti e Mo.

As amostras deste material sofreram tratamentos térmicos de têmpera e revenimento em 4 ciclos térmicos diferentes (1, 2, 3 e 4), com o objetivo de se obter 4 tamanhos de grão austenítico prévio diferentes. Chamaram de ciclo térmico, o conjunto de operações de austenitização, têmpera e revenido, conforme exemplificado na Figura 1. A última etapa de cada ciclo corresponde ao revenimento.

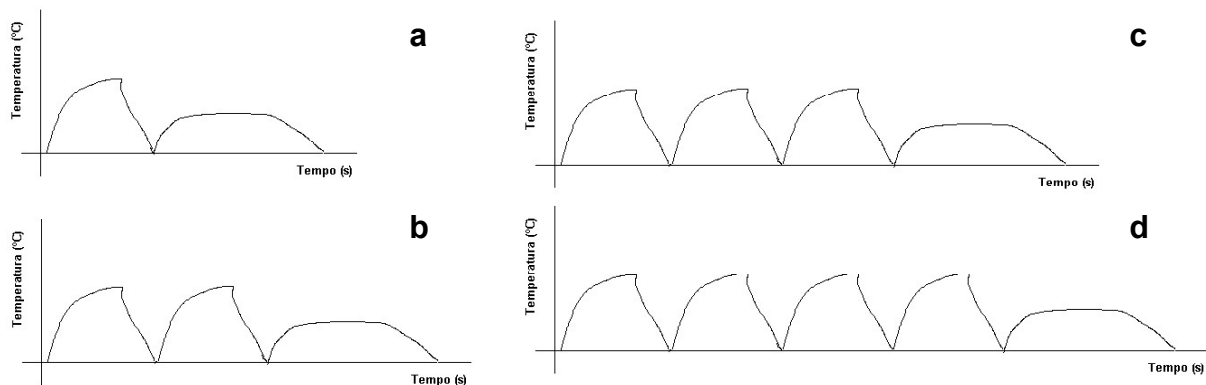


Figura 1. Ciclos térmicos realizados. (a) 1 ciclo; (b) 2 ciclos; (c) 3 ciclos; (d) 4 ciclos.

O material foi aquecido em um forno de laboratório a $880^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 25 minutos. As amostras foram temperadas sob vigorosa agitação, em um tanque contendo óleo com o intuito de provocar modificações na microestrutura do material. Ao final de cada têmpera (término de cada ciclo térmico), retornou-se com as amostras para o forno, de maneira a iniciar um novo ciclo.

Completados os ciclos térmicos correspondentes a cada lote testado, as amostras foram submetidas a um tratamento de revenimento, cujas temperaturas foram determinadas a partir da construção da curva de revenimento, com o intuito de obter um material revenido com limite de escoamento aproximadamente constante. Após o revenimento, as amostras foram deixadas ao ar sobre um tijolo refratário, para resfriamento até a temperatura ambiente.

Finalizados os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas à análise metalográfica, medição do tamanho de grão austenítico prévio segundo a norma ASTM E 112-96,⁽¹⁵⁾ ensaio de tração longitudinal e ensaio de resistência à corrosão sob tensão em ambientes contendo H_2S , segundo a norma NACE TM0177/96.⁽¹⁶⁾

Cada lote correspondente a um número diferente de ciclos térmicos realizados foi composto por 10 amostras, das quais 4 foram destinadas para ensaio de tração longitudinal e 6 para ensaio de resistência à corrosão sob tensão.

Das amostras destinadas ao ensaio NACE retirou-se uma pequena porção para realizar a análise metalográfica e determinação do tamanho de grão austenítico prévio. Devido às dificuldades existentes na revelação da microestrutura de um material revenido, a retirada das amostras para metalografia foi realizada no estado temperado.

As amostras foram embutidas em baquelite e após a preparação metalográfica sofreram ataque com Nital 2% e posteriormente com reativo Teepol, para revelar o

contorno de grão austenítico prévio. Este ataque é realizado por imersão a frio durante, aproximadamente, 20 a 30 minutos.

Após o ataque, utilizando-se um analisador de imagens, obteve-se uma série de fotografias da microestrutura do material em diversas ampliações. Escolhendo-se a ampliação de 200x como padrão para análise e utilizando-se um *software* apropriado, realizaram-se 500 medições de área de grão para cada fotografia. Determinou-se o tamanho médio de grão austenítico prévio e seu respectivo desvio padrão para cada amostra analisada, de acordo com a norma ASTM E 112-96.

Os ensaios de resistência à corrosão sob tensão em presença de H₂S foram executados de acordo com o método A da NACE, utilizando-se a solução A. Neste método a carga é aplicada através da utilização de anéis que ao serem defletidos geram tensões trativas uniaxiais no corpo-de-prova.

Finalizados os ensaios, obteve-se o tempo de ruptura para o corpo-de-prova do teste NACE, também conhecido como tempo de fratura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é mostrada uma série de fotografias da microestrutura do material para cada ciclo térmico testado.

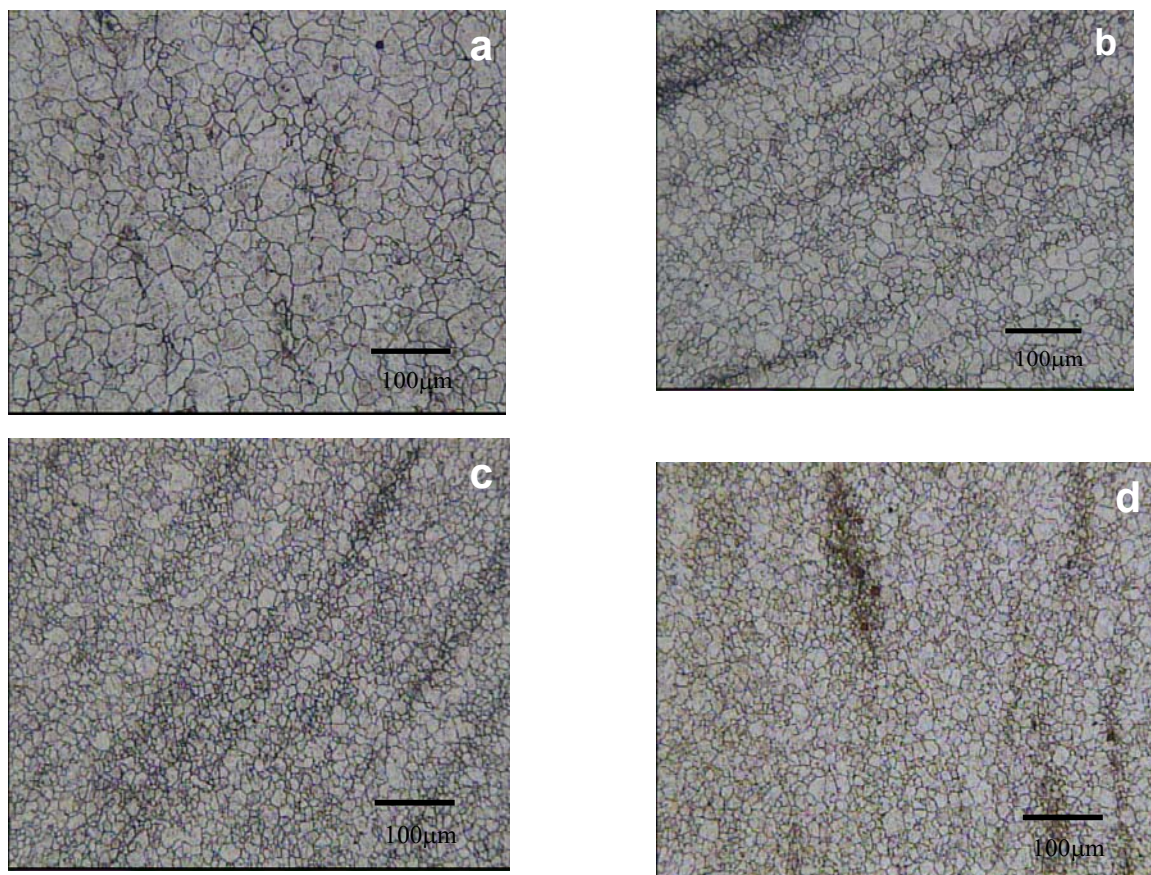


Figura 2. Evolução da microestrutura durante a realização dos diversos ciclos térmicos. Amostras atacadas com Nital 2% e Teepol. (a) 1 ciclo; (b) 2 ciclos; (c) 3 ciclos; (d) 4 ciclos. *Ampliação: 200x.*

É visível a redução no tamanho de grão austenítico prévio, principalmente na transição de 1 para 2 ciclos. A Tabela 1 mostra quantitativamente os resultados para tamanho de grão após a realização dos diferentes ciclos térmicos.

Tabela 1. Tamanho de grão austenítico prévio para as amostras tratadas.

Número de ciclos	Tamanho médio de grão (μm)	Tamanho médio de grão (ASTM)	Desvio padrão médio(μm)
1	10,79	10,11	2,25
2	7,86	11,02	1,25
3	7,06	11,35	0,90
4	6,42	11,63	0,39

A Figura 3 mostra a variação do tamanho médio de grão em função do número de ciclos.

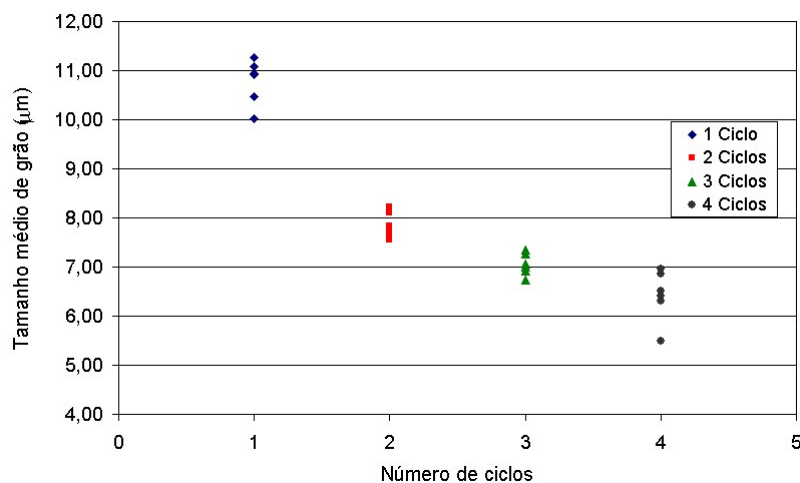


Figura 3. Tamanho médio de grão em função do número de ciclos.

A observação da Tabela 1 e a análise da Figura 3 permitem concluir que o tamanho de grão austenítico prévio é reduzido na medida em que o número de ciclos térmicos aumenta; fato que já pôde ser observado através das imagens da microestrutura do material apresentadas na Figura 2.

Além da redução no tamanho de grão, a elevação do número de ciclos térmicos resultou ainda em um aumento na homogeneidade na microestrutura do material, expressa pela redução no valor do desvio padrão médio.

A Tabela 2 mostra os resultados dos ensaios de tração longitudinal

Tabela 2. Variação do limite de escoamento em função do tamanho de grão austenítico.

Nº Ciclos	TG (μm)	Delta LE(ksi)
1	10,78	0
2	7,86	3,2
3	7,05	4,5
4	6,42	6,1

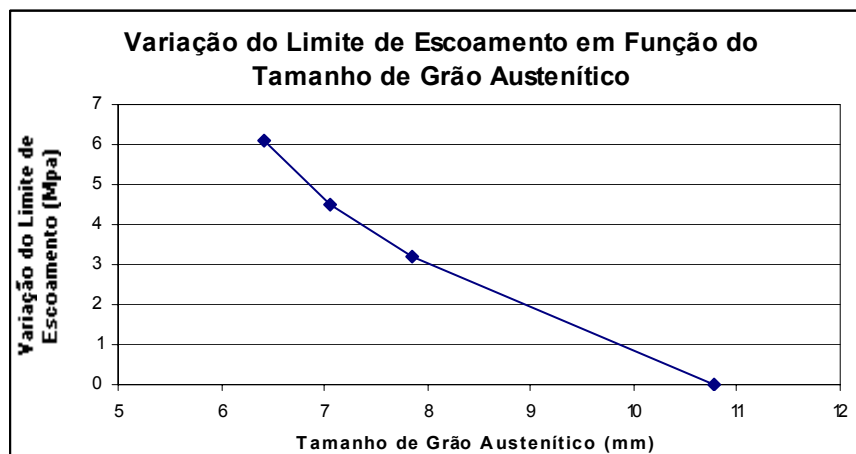


Figura 4. Variação do limite de escoamento em função do tamanho de grão austenítico.

A análise da Tabela 2 e da Figura 4 mostra que a diminuição do tamanho de grão austenítico prévio resultou no aumento na variação do limite de escoamento tomando como referência o valor de limite de escoamento para a amostra com tamanho de grão de 10,78 μ m.

Realizando o ajuste dos resultados obtidos para a equação de Hall-Petch, encontrou-se um valor de K_Y de 2,096 com um R^2 para esta equação de 99,42%.

Os resultados do ensaio de corrosão sob tensão encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de resistência à corrosão sob tensão segundo o método A da NACE.

Tamanho médio de grão (μ m)	Mediana do tempo de fratura (h)	Tempo mínimo de fratura (h)
10,79	791	287
7,86	898	654
7,06	867	651
6,42	870	650

Devido à dispersão encontrada nos valores individuais de tempo de fratura, utilizou-se a mediana ao invés do tempo médio para expressar os resultados obtidos. A Figura 5 mostra a relação entre a mediana do tempo de fratura e o tamanho de grão. Percebe-se que houve uma queda acentuada na resistência à corrosão sob tensão para o lote que apresentou tamanho de grão mais grosseiro e com maior heterogeneidade (1 ciclo de austenitização). Com a redução no tamanho de grão, observou-se uma elevação na resistência à corrosão sob tensão com uma tendência de estabilização do tempo de fratura, mostrando portanto, que no intervalo entre 2 e 4 ciclos, o tamanho de grão exerceu pouca influência na resistência à corrosão sob tensão.

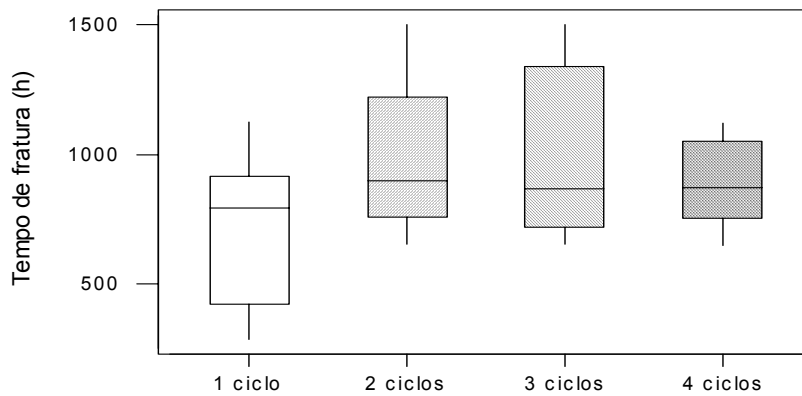


Figura 5. Variação da mediana do tempo de fratura com o número de ciclos.

4 CONCLUSÕES

O aumento no número de ciclos térmicos resultou na redução do tamanho de grão, sendo que a modificação mais significativa ocorreu na transição de 1 para 2 ciclos (alteração do tamanho de grão de 10,79 μm para 7,86 μm).

Para amostras com menor tamanho de grão observou-se os maiores valores para limite de escoamento, portanto, os resultados obtidos seguiram a equação de Hall-Petch.

Após o ensaio de resistência à corrosão sob tensão segundo o método A da NACE, observou-se uma queda na resistência à corrosão sob tensão quando utiliza-se 1 ciclo de austenitização (tamanho médio de grão igual a 10,79 μm). Comparando-se os resultados para os lotes com tamanho de grão na faixa de 2 a 4 ciclos (7,86 a 6,42 μm , respectivamente) observou-se a tendência de formação de um patamar no tempo de fratura, logo concluiu-se que o tamanho de grão exerce pouca influência na resistência à corrosão sob tensão. Um aumento no tamanho da amostra se faz necessário para que conclusões estatísticas possam ser inferidas a respeito do comportamento do aço no ensaio de corrosão sob tensão com a variação do tamanho de grão austenítico.

Finalmente, observou-se que o refino de grão, mesmo aumentando o limite de escoamento, produz um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão sob tensão.

REFERÊNCIAS

- 1 LEYER, J. et al., SSC resistance of a 125 ksi steel grade in slightly sour environments. In: CORROSION 2005, 2005, Houston. Papers.. Houston: NACE, 2005. 1 CD. Paper N°.05088.
- 2 NACE STANDARD MR0175/ISO15156-1, Petroleum and natural gas industries – materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production, 2001.
- 3 NAKAMURA, M., FURUBAYASHI, E. Effect of grain size on crack propagation of high strength steel in gaseous hydrogen atmosphere. Materials Science and Technology, v.6, p.604-610, jul.1990.
- 4 COURTNEY, T.H. Mechanical behavior of materials. McGraw-Hill, 1990.
- 5 ELIAZ, N., SHACHAR, A., TAL, B., ELIEZER, D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. Engineering Failure Analysis, n.9, p.167-184, 2002.
- 6 TROIANO, A.R. The role of hydrogen and other interstitials on the mechanical behavior of metals. Trans. AIME, vol.52, p.54-80.
- 7 HALL, E. O. Yield point phenomena in metals alloys. Plenum Press, p.157-161, 1970.
- 8 UEDA, M. et al., Development of 125 ksi grade HSLA steel OCTG for mildly sour environments. In: CORROSION 2005, 2005, Houston. Papers.. Houston: NACE, 2005. 1 CD. Paper N°.05089.
- 9 ASAHI, H., SOGO, Y., UENO, M., HIGASHIYAMA, H. Effects of Mn, P and Mo on sulfide stress cracking resistance of high strength low alloy. Metallurgical Transactions, v. 19A, p.2171-2177, set. 1988.
- 10 CRAIG, B. D.. The effect of phosphorous content on the hydrogen stress cracking of high strength 4130 steel. Metallurgical Transactions, v.13A, p.907-912, mai. 1982.
- 11 GROBNER, P. J., SPONSELLER, D. L., CIAS, W. W. Development of higher strength H₂S-resistant steels for oil field applications. Materials Performance, p.35-43, jun. 1975.
- 12 IKEDA, A., TERASAKI, F., TAKEYAMA, M. The hydrogen induced cracking susceptibilities of various kinds of commercial rolled steels under wet hydrogen sulfide environment, vol.19, p.103-117, 1979.
- 13 KOWAKA, M., TERASAKI, F., NAGATA, S. The test method of hydrogen induced cracking of rolled steels under wet hydrogen sulfide environment. The Sumitomo Search, vol.14, p.36, 1975.
- 14 HUDGINS, C. M. The effect of temperature on aqueous sulfide stress cracking behaviour of an N-80 steel. NACE Canadian Western Regional Conference, 1981.
- 15 ASTM STANDARD E 112-96 Standard method for determining average grain size, 1996.
- 16 NACE STANDARD TM0177-96, Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S Environments, 1996.
- 17 KRAUSS, G., BANERJ, S.K.. Fundamentals of microalloyng forging steels. Metallurgical Society, 1987.