

# TUBOS DE AÇO CARBONO COM ALTA RESISTÊNCIA A CORROSÃO PARA TRANSPORTE OFFSHORE DE ÓLEO E GÁS COM PRESENÇA DE CO<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>S<sup>1</sup>

Fábio Arroyo Moreira<sup>2</sup>  
Harold Rivas Leon<sup>2</sup>  
Marcos Ponciano de Souza<sup>2</sup>  
Luís Chad<sup>3</sup>

## Resumo

Com o crescimento do consumo de petróleo, gás e seus derivados houve a necessidade de explorar campos em ambientes cada vez mais agressivos, tornando-se a resistência à corrosão dos materiais destinados a fabricação de tubos um aspecto importante. As recentes descobertas apresentam altos teores de H<sub>2</sub>S, que na presença de água facilita a formação do hidrogênio, sendo essa combinação extremamente corrosiva. O hidrogênio atômico, antes de formar hidrogênio molecular, pode migrar com facilidade através dos interstícios do aço carbono de baixa liga e provocar a formação de trincas (fragilização por hidrogênio). Esse processo pode ser acompanhado de tensões externas (Sulphide Stress Cracking-SSC) ou sem a presença delas (Hydrogen-Induced Cracking - HIC). A fragilização pelo hidrogênio é um processo de deterioração caracterizado pela nucleação e propagação de trincas nos materiais, podendo comprometer a integridade estrutural de forma repentina e de difícil percepção. Neste trabalho foi caracterizada a resistência a corrosão de tubos de aço carbono fabricados pelo processo UOE-SAWL através de ensaios de HIC e SSC baseados em critérios NACE. O material apresentou resultados muito satisfatórios, sendo uma alternativa a materiais com alta liga (aço inoxidável) ou não ferrosos (ligas de cromo e/ou níquel).

**Palavras-chave:** SSC; HIC; Tubos UOE-SAWL; *Sour service*.

## C-Mn STEEL PIPES WITH HIGH CORROSION RESISTANCE FOR OFFSHORE TRANSPORTATION OF OIL AND GAS WITH CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub>S PRESENCE

### Abstract

Increasing the consumption of oil, gas and its derivatives there is the necessity to explore fields in environments each time more aggressive, for that, the corrosion resistance of the materials designed to the pipes manufacturing is a very important issue. The recent discoveries present high content of H<sub>2</sub>S that in water presence facilitates the formation of hydrogen, being this combination very corrosive. The atomic hydrogen before forming molecular hydrogen can easily migrate through the interstices of the steel and provide the cracks formation (hydrogen embrittlement). This process can be followed by external tensions (Sulphide Stress Cracking- SSC) or without them (Hydrogen-Induced Cracking - HIC). The hydrogen embrittlement is a deterioration process characterized by the cracks nucleation and propagation in the materials. In this work the corrosion resistance of carbon steel pipes manufactured by the UOE-SAWL process was characterized through HIC and SSC tests based on NACE criteria. The material presented very satisfactory results, being an alternative for stainless steel or not leagues of chromium and/or nickel.

**Key words:** SSC; HIC; UOE-SAWL pipes; *Sour Service*

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de Produto – TenarisConfab

<sup>3</sup> Gerente da Engenharia do Produto – TenarisConfab

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o consumo de petróleo e derivados teve um aumento exponencial provocando a necessidade de exploração de campos em ambientes cada vez mais agressivos, tornando-se a resistência à corrosão dos materiais destinados a fabricação de tubos um aspecto importante. As recentes descobertas indicam níveis elevados de H<sub>2</sub>S, sendo esse gás altamente corrosivo quando combinado com água e CO<sub>2</sub>. Para evitar tal degradação seria necessário que os dutos fossem projetados com materiais com alta liga (aço inoxidável) ou não ferrosos (ligas de cromo e/ou níquel). O objetivo deste trabalho foi qualificar uma alternativa para aplicações offshore em ambientes corrosivos utilizando aço carbono de baixa liga, para isso foi realizada a caracterização da resistência à corrosão de tubos API 5L X65 de 24" x 1,00" e 24" x 0,875" seguindo critérios NACE para a realização dos procedimentos laboratoriais.

## 1.1 Fragilização por Hidrogênio

A interação dos materiais utilizados na construção de dutos submarinos com o ambiente aos quais estão expostos provoca com frequência sua degradação. Com o crescimento do consumo de petróleo, gás natural e seus derivados houve a necessidade de explorar campos em ambientes cada vez mais agressivos e com isso a resistência à corrosão tornou-se um aspecto extremamente importante em aços destinados à fabricação de tubos que farão parte destes dutos. Os campos descobertos recentemente apresentam altos teores de H<sub>2</sub>S, que na presença de água facilita a formação do hidrogênio, sendo essa combinação extremamente corrosiva ao material que é potencializada com a presença de CO<sub>2</sub>. Aços C-Mn e de baixa liga são susceptíveis a trincas quando expostos a ambientes aquosos contendo H<sub>2</sub>S, isto é, sour service.

Corrosões em condições ácidas podem produzir hidrogênio, na maior parte das vezes na forma molecular (H<sub>2</sub>). Em fluídos com pH ácidos, entretanto, é possível a formação de uma camada de sulfeto, produzida pela interação do material do tubo em contato com o H<sub>2</sub>S, depositado sobre a superfície corroída, dando origem a um filme de sulfeto de ferro muito fino e aderente. A presença deste filme inibe a formação de hidrogênio molecular, favorecendo a concentração de hidrogênio na forma atômica na superfície do aço. Este fenômeno favorece a difusão destes átomos de hidrogênio através da estrutura cristalina do aço e posteriormente combina-se para formar o hidrogênio molecular. É este hidrogênio de maior volume que pode causar a fragilização do material.

A taxa de produção do hidrogênio depende da acidez do sistema. Concentrações elevadas de outros componentes, como o CO<sub>2</sub>, reduzem o pH, isto é, aumenta a acidez, aumentando conseqüentemente o risco de trincamento.<sup>(1)</sup> Os principais mecanismos de surgimento de trincas em ambientes ácidos são conhecidos como HIC (*Hydrogen-Induced Crack*) e por SSC (*Sulphide Strees Cracking*).

HIC é referenciado como uma trinca planar que ocorre em aços carbono de baixa liga quando o hidrogênio atômico se difunde e combinam-se para formar hidrogênio molecular em locais preferenciais.<sup>(2)</sup> Em geral, em locais com maior energia interna, tais como, descontinuidades geradas durante a fabricação do aço, pequenas inclusões, pontos de maior dureza, etc. Estes sítios são propícios para aparição de trincas por hidrogênio.

Já SSC é referenciada como uma trinca envolvendo corrosão localizada e tensões trativas, podendo ser residual e/ou aplicadas, na presença de H<sub>2</sub>S e água. Essa é uma forma de HCS (Hydrogen Stress Cracking) e envolve a fragilização do metal por hidrogênio atômico que é produzido por corrosão ácida na superfície do metal. O hidrogênio atômico pode difundir no metal reduzindo a ductilidade e aumentando a susceptibilidade a trincas. Aços de alta resistência e regiões com alta dureza são locais preferenciais para iniciar uma SSC.

O objetivo deste trabalho é caracterizar a resistência à corrosão de tubos API 5L X65<sup>(3)</sup> de 24" x 1,00" e 24" x 0,875" fabricados pelo processo UOE e soldados por arcos submerso, apresentando este produto como uma alternativa viável para aplicações offshore em ambientes corrosivos.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Fabricação das Chapas Grossas**

Durante o processo de BOF (*Basic Oxygen Furnace*) o aço foi desulfurizado com injeção de mistura de Mg-CaC<sub>2</sub>. Após o carregamento de sucata e o derramamento de gusa líquido no convertedor, oxigênio foi soprado durante aproximadamente 15 minutos para reagir com o C, Si, Mn e P formando assim seus correspondentes óxidos. Um nível satisfatório de homogeneização foi atingido ao soprar argônio e nitrogênio ao aço. Durante o tratamento do aço realizado na panela a homogeneização foi melhorada e a composição química ajustada com adição de elementos de liga. Grãos finos de Ca-Si foram injetados para cumprir com a rigorosa restrição ao enxofre especificado. Uma desgaseificação a vácuo foi realizada para assegurar a limpeza do aço líquido. Durante o lingotamento contínuo foi aplicado uma redução dinâmica suave para minimizar a segregação na região de meia espessura.

Seguindo sequência de fabricação, foi realizada a laminação termomecanicamente controlada seguida de resfriamento acelerado. O resfriamento acelerado torna possível a laminação do aço durante sua fase austenítica, provendo uma microestrutura homogênea (ferrítica-bainítica) não bandeada, dando uma ótima base para a combinação resistência-tenacidade. Este processo também proporciona às chapas uma ótima resistência contra HIC.

Com a realização da redução dinâmica suave durante o lingotamento, equipamentos de resfriamento acelerado e a utilização das melhores práticas de aciaria puderam propiciar uma microestrutura homogênea e de tamanho controlado. A distribuição homogênea da concentração de carbono foi possibilitada por sua baixa difusão na região de segregação. Assim as fases enriquecidas de carbono e inclusões foram finamente distribuídas nesta região, inibindo a criação de regiões propícias a HIC.

### **2.2 Fabricação dos Tubos – UOE-SAWL**

Com o recebimento das chapas importadas a serem processadas e após a realização da inspeção, as mesmas passam pelo processo de fresamento das bordas laterais, onde o chanfro para soldagem é preparado. A pré-formação das bordas facilita a formação posterior na prensa "O" e é realizada por meio de prensa hidráulica equipada com ferramentais especialmente projetados. A prensagem das chapas é realizada em duas etapas. A prensagem das chapas em "U" é feita por

equipamento hidráulico constituído de um punção raiado e rolos laterais interligadas por um sistema de tesouras. A operação de prensagem é realizada colocando-se a chapa sobre a "mesa", que a apóia em suas laterais, e descendo-se o punção raiado bem no centro da chapa, formando-se assim um raio no centro da chapa, que passa a ter uma forma de "U". A prensagem em "O" é feita por prensa hidráulica composta de matrizes superiores e inferiores, com raios preestabelecidos. A matriz inferior é fixa e a superior é movida por meio de cilindros hidráulicos. O selamento é realizado através de uma máquina de solda automática e operação de soldagem contínua pelo processo GMAW. A soldagem interna externa dos tubos é realizada por arco submerso longitudinal (SAWL), empregando-se a técnica tandem. Nesse sistema, cada arame é alimentado por uma fonte de potência independente, porém, todos os eletrodos atuam em uma única poça de fusão. Os cordões de solda são inspecionados interna e externamente. É realizada uma inspeção volumétrica por ultra-som e fluoroscopia para realizar o controle de processo. A expansão a frio dos tubos é feita por um equipamento automático e tem por objetivo calibrar o tubo nas dimensões estabelecidas por norma. Após a expansão dos tubos é realizado teste hidrostático e inspeção final que inclui, ultra-som, radiografia e visual. A Figura 1 mostra um desenho esquemático do processo de fabricação e suas etapas.

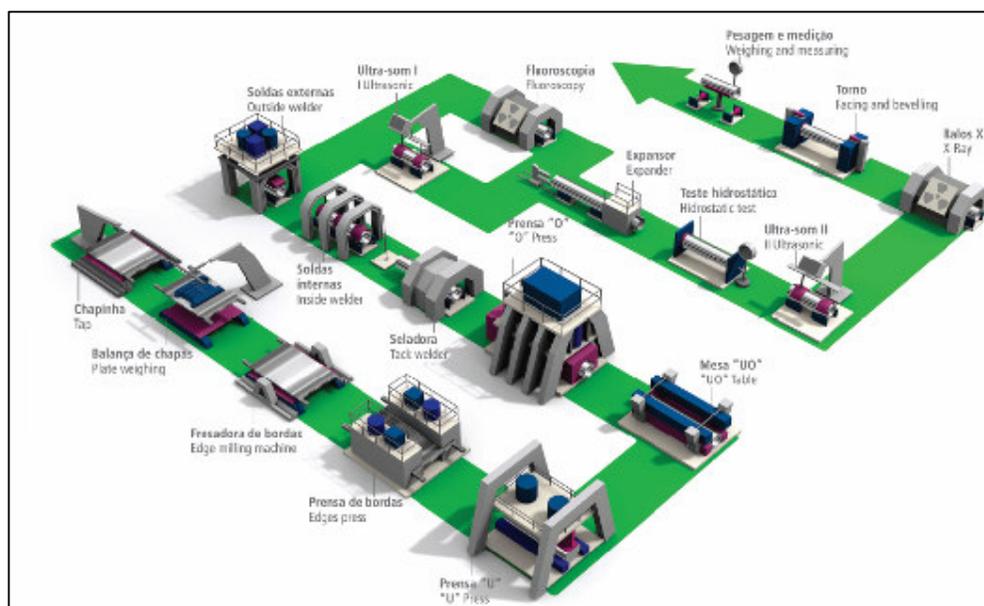


Figura 1. Fluxograma de fabricação de tubos UOE-SAWL na TenarisConfab

### 2.3 Retirada de Corpos de Prova

Após a fabricação dos tubos foram retiradas amostras para caracterização das propriedades mecânicas, composição química e para a realização de ensaios de HIC e SSC conforme descritos nas normas correspondentes, NACE TM0284-2003<sup>(4)</sup> e NACE TM0177-96<sup>(6)</sup> respectivamente. As amostras foram cortadas pelo processo de oxicorte, tomando-se cuidado para evitar que a zona termicamente afetada (ZTA) pelo calor atingisse a região que seria ensaiada.

## 2.4 Procedimentos Experimentais

Os ensaios de HIC foram baseados em critérios da NACE TM0284 utilizando solução A da mesma norma. O teste consiste na exposição das amostras a uma solução de composição definida, neste trabalho foi utilizada a Solução A de composição descrita a seguir, saturada em H<sub>2</sub>S por um período normalmente de 96 horas. As condições de testes estão descritas a seguir.

- Solução: A da NACE TM0284
  - 5.0% em peso de cloreto de sódio (NaCl)
  - 0,50% em peso de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH)
  - Água destilada e deionizada
    - pH inicial da solução utilizada: 2,7;
  - Saturada em H<sub>2</sub>S
    - pH do H<sub>2</sub>S saturado: início = 3,1 / final = 3,0;
    - Concentração de H<sub>2</sub>S: 2930 ppm;
  - Temperatura: 23° até 26°C.
  - Período de Teste: 96 horas

Para o ensaio de HIC foram analisadas 3 amostras de cada dimensional. As amostras foram retiradas da solda e a 90° e 180° da mesma. A Figura 2 mostra a orientação e onde as amostras foram seccionadas e examinadas após a exposição.

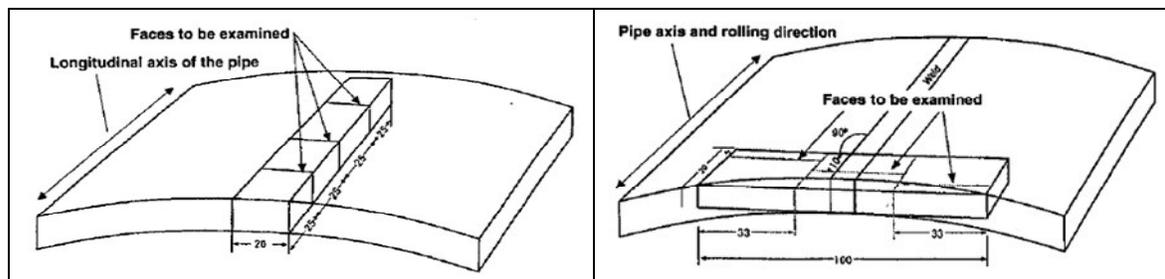


Figura 2. Esquemático de retirada de amostras para ensaio de HIC

Após término do ensaio, cada amostra é seccionada como mostrado na Figura 2. Cada secção é submetida à preparação metalográfica. As superfícies assim tratadas foram avaliadas e todas as trincas visíveis com aumento de 100X devem ser medidas como ilustrado na Figura 3.

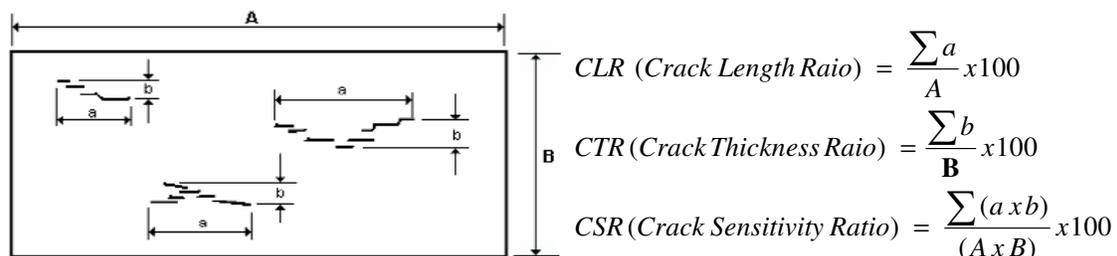


Figura 3: Esquema de dimensionamento de HIC.

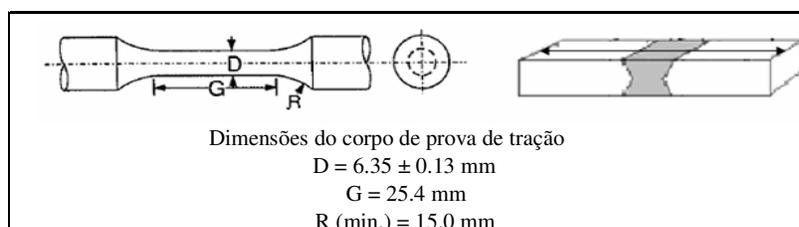
Como critérios de aceitação para avaliar os resultados do teste de HIC foram considerados os valores máximos de CLR, CTR e CSR expostos na Tabela B.3 – HIC/SWC test procedure and acceptance criteria da norma NACE MR0175/ISSO

15156-1:2001 para tubulações que poderão ser utilizadas em qualquer serviço sour, sendo 15%, 5% e 2% respectivamente.

Os ensaios de SSC foram baseados em critérios da NACE TM0177, método A, utilizando um equipamento do tipo Proof Ring e a como meio agressivo a solução B da mesma norma. Durante os ensaios de SSC a tensão aplicada foi de 90% do limite de escoamento do material.

Para o ensaio de SSC foram analisadas 3 amostras retiradas da solda para cada dimensional. A Figura 4 mostra o dimensional das amostras ensaiadas, assim como a direção que foi realizada o ensaio. As condições de teste para a realização do ensaio estão listadas a seguir.

- Método: A da NACE TM0177
- Solução: B da NACE TM0177
  - 5.0% em peso de cloreto de sódio (NaCl)
  - 0,40% em peso de acetato de sódio (CH<sub>3</sub>COONa)
  - 0,23% em peso de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH)
  - Água destilada e deionizada
    - pH inicial da solução utilizada: 3,5;
  - Saturada em H<sub>2</sub>S
    - pH do H<sub>2</sub>S saturado: início = 3,5 / final = 3,4;
    - Concentração de H<sub>2</sub>S: 2930 ppm;
  - Temperatura: 23° até 26°C.
  - Período de Teste: 720 horas
  - Carregamento: 90% do limite de escoamento nominal do material de base.



**Figura 4.** Esquemático de retirada de amostras para ensaio de SSC

O método A de teste da norma NACE TM0177-96 estabelece avaliação do teste SSC tendo como possíveis resultados falhou/não-falhou considerando a completa divisão em duas partes dos corpos de prova como critério de falha.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das Propriedades Mecânicas e Composição Química do Material

Amostras de análise química foram ensaiadas conforme ASTM A751, a Tabela 1 mostra os valores máximos de desenho do material para a fabricação dos tubos com resistência a exposição a ambientes corrosivos.

**Tabela 1.** Composição Química Máxima Especificada

	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	CE
Máx.	0,10	1,60	0,40	0,015	0,006	0,35	0,20	0,30	0,40

Com o objetivo de diminuir a formação de sítios propícios para a alocação de hidrogênio foi desenhado um aço com valores menores para o C e outros elementos que são encontrados em aços tradicionalmente fabricados para transporte de óleo e gás. Aços com estas características inibem a nucleação de trincas por fragilização por hidrogênio. Segundo a literatura técnica sobre o tema, a adição de Ni e Cu auxiliam na inibição da difusão do hidrogênio no aço. <sup>(5)</sup>

Para a aprovação do material conforme norma de fabricação de tubos para transporte de gás e óleo foram realizados ensaios de tração conforme a API 5L / ISO 3183 e ASTM A370, os resultados apresentados estão dentro do permitido pela norma. Para cumprir com a norma, é necessária também a realização do ensaio de charpy V-Notch, assim eles foram realizados conforme ASTM A370 e os resultados, tanto para metal base como solda e ZTA, atenderam e superaram plenamente os requisitos especificados.

É de conhecimento que a dureza do material está diretamente relacionada a resistência do material à fragilização por hidrogênio, onde aumentando a dureza do material aumenta a possibilidade de acontecimento da falha. <sup>(7)</sup> Com a realização dos ensaios conforme ASTM E92 verificou-se que a dureza máxima encontrada no metal base foi de 230 HV5, este valor pode ser atribuído pela baixa quantidade de carbono adicionado ao aço, assim como o processo de laminação aplicado ao material.

### 3.2 Análise Micrográfica

A microestrutura observada é basicamente formada de ferrita poligonal, isso devido a baixo teor de carbono encontrado no aço, conforme Figura 5. Entre os grãos de ferrita pode se observar grãos de bainita regularmente distribuído. A formação da fase bainítica acontece quando não existe tempo suficiente para a difusão e a cementita precipita entre as placas de ferrita. Essa microestrutura observada é formada durante o processo de laminação controlado seguido de resfriamento acelerado. A microestrutura no metal base é uma das responsáveis pela boa propriedade mecânica e a alta resistência para aplicação sour service, HIC e SSC assim como a ótima tenacidade do material, a baixa quantidade de inclusões encontradas nestes materiais assim como sua homogeneidade faz com que iniba a formação de HIC.

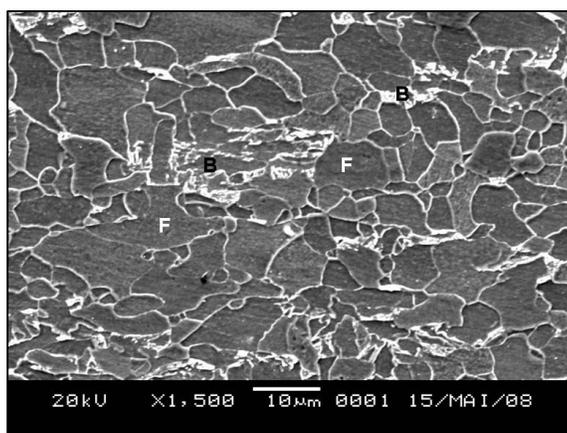


Figura 5. Microestrutura encontrada no metal base - MEV.

### 3.3 Resultados de HIC e SSC

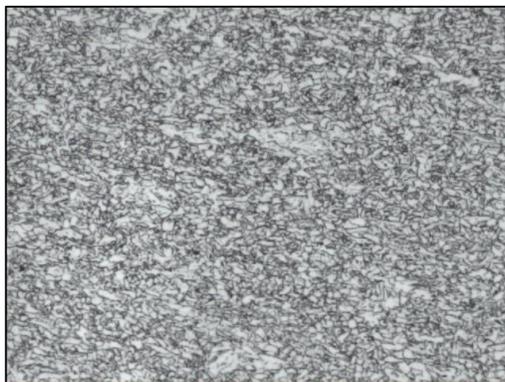
Os testes de HIC e SSC foram realizados com o objetivo de certificar a resistência à corrosão dos tubos fabricados e assim qualificar os tubos como alternativa no transporte em serviços sour. Para a realização dos testes foram analisadas amostras de tubos de 6 corridas distintas para cada um dos dimensionais 24" x 1,000" e 24" x 0,875".

Depois de realizado os ensaios de HIC, as amostras foram analisadas com ampliação da imagem em 200X e nenhuma trinca na microestrutura foi encontrada como é mostrado na Figura 6, exemplificando a ausência de trincas no material após a realização do ensaio.

Como citado anteriormente a utilização de práticas adequadas durante a fabricação do aço, tais como a utilização de degaseificação a vácuo, redução dinâmica suave durante o lingotamento contínuo do material e a laminação controlada seguida de resfriamento acelerado, implicam na obtenção de uma microestrutura homogênea sem a presença de áreas bandeadas. A Figura 7 mostra uma região do corpo de prova ensaiado com ataque de nital 5%.

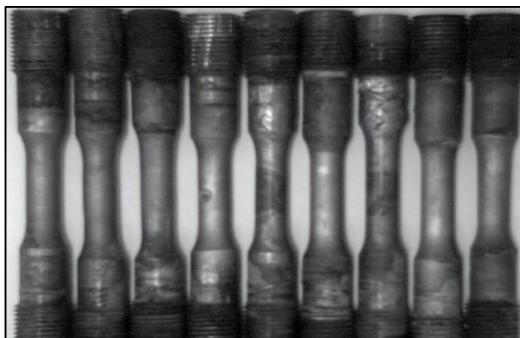


**Figura 6.** Amostra sem ataque do corpo de prova de HIC após ensaio – Ampliação de 200X.

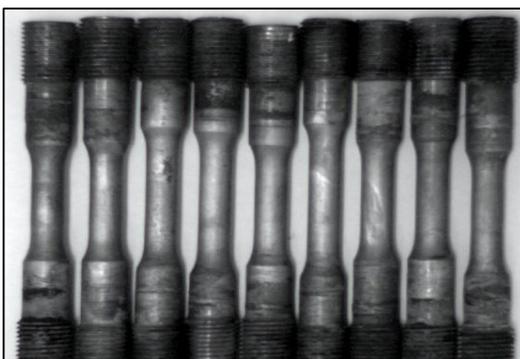


**Figura 7.** Amostra com ataque de nital 5% após ensaio de HIC – Ampliação de 200X

Após finalização dos ensaios de SSC foram avaliados os corpos de prova para corroborar a alta resistência do material a ambientes com alta concentração de H<sub>2</sub>S, já que o resultado para todos os corpos de prova foi satisfatório, não aconteceu falha (rompimento) em nenhum das amostras ensaiadas como mostram as Figuras 8 e 9.



**Figura 8.** Corpos de prova dos tubos de 24" x 1,000" após os ensaios.



**Figura 9.** Corpos de prova dos tubos de 24" x 0,875" após os ensaios.

Esses resultados comprovam que os tubos fabricados são resistentes à ambientes aquosos com presença de H<sub>2</sub>S conforme norma NACE TM0177.

#### **4 CONCLUSÃO**

Foram caracterizados tubos API 5L de 24" x 1,000" e 24" x 0,875" fabricados pelo processo UOE e soldados por arco submerso longitudinal (SAWL), os mesmos foram testados e aprovados quanto a resistência a HIC (Hydrogen-Induction Cracking) segundo norma NACE Standard TM0284-2003 e a SSC (Sulfide Stress Cracking) segundo norma NACE Standard TM0177-2005 para aplicações em ambientes corrosivos (sour service) de acordo a norma NACE MR0175/ISSO 15156-1:2001.

Os processos de laminação controlada e resfriamento acelerado permitiram obter uma microestrutura refinada, formada basicamente por ferrita poligonal com pequenas quantidades de bainita, reduzindo a formação de sítios propícios à iniciação de trincas por hidrogênio como inclusões não metálicas, carbonetos e nitretos.

Obteve-se um material com dureza máxima de 230HV5 o que diminuiu acentuadamente a probabilidade de falha do material conforme os critérios estabelecidos pela NACE para ensaios de HIC e SSC.

## REFERÊNCIAS

- 1 NACE MR 0175/ISO 15156-1:2001: Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production – part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials.
- 2 NACE MR 0175/ISO 15156-2:2001: Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production – part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy steel, and the use of cast irons.
- 3 AMERICAM PETROLEUM INSTITUTE, ANSI/API Specification 5L/ISO 3183:2007 – 44th Edition, October 1, 2008: Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipeline transportation system.
- 4 NACE Standard TM0284-2003: Standard Test Method – Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking.
- 5 NACE Standard TM0177-2005: Standard Method – Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments.
- 6 CAVALHEIRO, B.C.; MOREIRA, E.B.; OLIVEIRA, L.F.; FERREIRA, S.R.P., Fragilização por hidrogênio em tubos de aço para óleo e gás. – Anais do 20° Congresso Brasileiro de Corrosão – Fortaleza, 12-15 fevereiro 2000.
- 7 DAVIES, R. G., Hydrogen Embrittlement of Dual-Phase Steels, Metallurgical Transactions, ASM, v12A, 1981.