

LEANDRO JESUS DE PAULA

**Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas
saturadas com sulfeto de hidrogênio**

Guaratinguetá - SP

2017

Leandro Jesus de Paula

**Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas
saturadas com sulfeto de hidrogênio**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo N. Codaro
Co-orientadora: Prof. Dra. Heloisa A. Acciari

Guaratinguetá - SP

2017

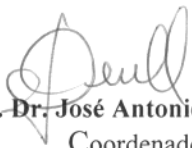
P324e	Paula, Leandro Jesus de Estudo da corrosão do aço API 5L X52MS em soluções salinas saturadas com sulfeto de hidrogênio / Leandro Jesus de Paula – Guaratinguetá, 2017. 78 f : il. Bibliografia: f. 74-77 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro Co-orientadora: Heloisa Andréa Acciari 1. Corrosão. 2. Hidrogênio. 3. Microscopia. I. Título CDU 620.193(043)
-------	--

LEANDRO JESUS DE PAULA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO
Orientador /UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG


Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN
EEL/USP

Março de 2017

DADOS CURRICULARES

LEANDRO JESUS DE PAULA

NASCIMENTO 11.02.1982 – São Paulo / SP

FILIAÇÃO Daniel Pereira de Paula
Margarete de Jesus Paula

2005/2010 Engenheiro Industrial Químico
Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Eduardo N. Codaro* que jamais deixou de me motivar e apoiar no andamento do trabalho

a minha co-orientadora, *Prof. Dra. Heloisa A. Acciari* por sua orientação, dedicação, auxílio e paciência.

aos meus pais *Margarete de Jesus Paula e Daniel Pereira de Paula*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

a minha esposa *Priscilla Guedes*, que esteve sempre ao meu lado me incentivando a continuar a busca de meus objetivos.

“Quanto mais aprendo, mais me dou conta da minha ignorância.”

Albert Einstein

RESUMO

O fenômeno da corrosão e fragilização por hidrogênio de aços submetidos a ambientes com presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S), também conhecidos como ambientes de serviço ácido ou *sour service*, tem grande relevância para o mercado de óleo e gás, devido ao seu potencial para causar acidentes com impactos ambientais, perdas humanas e econômicas elevadas. As variáveis de maior relevância neste processo corrosivo são a pressão parcial de H_2S , o pH do meio, a tensão e a temperatura na qual o material está submetido, sendo o conhecimento sobre a influência de cada uma delas de grande importância para o contínuo desenvolvimento dos materiais para operação nestes ambientes. A qualificação dos aços utilizados na construção de dutos para serviço ácido geralmente se faz através de testes laboratoriais em meios corrosivos normatizados, sendo os mais utilizados as soluções descritas nas normas NACE TM0284 e TM0177. Neste trabalho, o processo corrosivo do aço API 5L X52MS foi estudado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica e testes de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) do material exposto às soluções 284-B, 177-A e 177-B. As taxas de corrosão e a susceptibilidade ao trincamento do material foram determinadas em cada meio e os produtos de corrosão formados foram caracterizados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e análises químicas por espectrometria de energia dispersiva de raios-X e difratometria de raios-X, concluindo-se que a severidade do meio de teste se reduz com o incremento do pH, o qual tem impacto direto sobre a solubilidade dos produtos de corrosão e também sobre a difusão de hidrogênio atômico para o interior do material.

PALAVRAS-CHAVE: Fragilização pelo hidrogênio. Trinca induzida por hidrogênio. Corrosão sulfídrica. Meio sulfetado. Sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT

The corrosion and hydrogen embrittlement phenomenon of steels subjected to environments containing hydrogen sulfide (H_2S), known as sour service, has great relevance for the oil and gas market, due to its potential to cause accidents with high environmental impacts, human and economic losses. The most relevant variables in this corrosion process are the partial pressure of H_2S , pH of the medium, the pressure and the temperature at which the material is subjected, been the knowledge about the influence of each one of them of great importance to the continuous development of materials for operation in these environments. The qualification of steels to be used in the construction of sour service pipelines is usually done through laboratory tests in standardized corrosive solutions, been the most common the ones described in NACE TM0284 and NACE TM0177 standards. In this work, the corrosive process of the steel API 5L X52MS was studied by means of polarization curves and hydrogen induced cracking tests (HIC) of the material exposed to the solutions 284-B, 177-A and 177-B. The corrosion rates and susceptibility to cracking of the material were determined in each medium and the corrosion products formed were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and chemical analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction, concluding that the medium severity decrease with pH increase, which has a direct impact on the solubility of the corrosion products and also on the diffusion of atomic hydrogen into the material.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement. Hydrogen induced cracking. Sour corrosion. Sour environment. Hydrogen sulfide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Projeção de crescimento na demanda por tipo de combustível	15
Figura 2 - Regiões de severidade para aço carbono baixa liga com relação ao SSC	17
Figura 3 - Representação esquemática da corrosão do aço pelo H_2S	19
Figura 4 - Exemplo do fenômeno de empolamento (blistering).....	20
Figura 5 - Exemplo de metal com ocorrências de trincas induzidas por hidrogênio (HIC) e aspecto escalonado (SWC)	21
Figura 6 - Variação do pH da solução com a pressão parcial de $H_{2S(g)}$ a 25°C	24
Figura 7 - Distribuição de espécies em solução aquosa de H_2S	26
Figura 8 - Concentração aproximada dos íons sulfeto e sulfeto ácido em função do pH.	27
Figura 9 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema S- H_2O	28
Figura 10 - Influência do pH na solubilidade de FeS na ausência de O_2	29
Figura 11 - Influência do pH na solubilidade de FeS em H_2S na presença de O_2	30
Figura 12 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe- H_2O	32
Figura 13 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe- H_2O na presença de H_2S	33
Figura 14 - Solubilidade dos monossulfetos de ferro em H_2S na ausência de O_2	35
Figura 15 - Diferentes caminhos de reação uma vez formada a Mackinawita.....	36
Figura 16 - Representação esquemática do processo UOE-SAWL de fabricação de tubos.....	39
Figura 17 - Posições para retirada de amostras em tubos SAWL, conforme norma API 5L ...	40
Figura 18 - Distribuição das espécies do tampão ácido acético-acetato de sódio	43
Figura 19 - Diagrama esquemático do processo de desaeração	44
Figura 20 - Recipientes herméticos utilizados no preparo das soluções	45
Figura 21 - Esquema de obtenção dos eletrodos de trabalho do aço X52MS	48
Figura 22 - Representação esquemática do experimento eletroquímico	49
Figura 23 - Bancada de testes eletroquímicos	50
Figura 24 - Obtenção dos valores de icorr e Ecorr pelo método gráfico.....	51
Figura 25 - Método de desengraxe e verificação da eficiência de limpeza.....	52
Figura 26 - Disposição dos corpos-de-prova dentro do recipiente de teste de HIC	53
Figura 27 - Diagrama esquemático dos testes de HIC.....	54
Figura 28 - Local de amostragem e posições para seccionamento da amostra para análise	55
Figura 29 - Método de medição de trincas para cálculo da sensibilidade ao HIC	56
Figura 30 - Comportamento do OCP do aço X52MS durante 30 min de exposição	59
Figura 31 - Diagrama de dispersão das medidas de OCP do aço X52MS em solução teste	59

Figura 32 - Dispersão dos parâmetros Ecorr e icorr do aço X52MS.....	61
Figura 33 - Perfil das curvas de polarização do aço X52MS nas soluções de teste.....	62
Figura 34 - Aspecto dos eletrodos de trabalho ao final das medidas eletroquímicas.....	62
Figura 35 - Evolução do pH durante os testes de HIC	64
Figura 36 - Aspecto dos corpos-de-prova ao final do teste de HIC	64
Figura 37 - Microestrutura da região central da chapa do aço X52MS.....	65
Figura 38 - Trincas em uma das seções do corpo-de-prova 16 exposto a solução 177-A.....	66
Figura 39 - Trincas em uma das seções do corpo-de-prova 23 exposto a solução 177-B.....	66
Figura 40 - Detalhe da nucleação de trincas a partir de uma inclusão de MnS no aço B.....	67
Figura 41 - Fotos em estereoscópio, micrografias em MEV e espectros por EDS dos produtos de corrosão do aço X52MS	69
Figura 42 - Varredura por XRD do aço X52MS exposto a solução 284-B por 24 h	70
Figura 43 - Varredura por XRD do aço exposto a solução salina com H ₂ S por 7 dias	70
Figura 44 - Varredura por XRD do aço X52MS exposto a solução 284-B por 35 dias.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Soluções de teste conforme as normas NACE TM 0284 e NACE TM 0177	16
Tabela 2 - Constantes de equilíbrio e dissociação do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ a 25°C	23
Tabela 3 - Composição da solução 284-B ajustada a pH 8,2 com NaOH 0,10 mol/L	41
Tabela 4 - Composição química das soluções 177-A e B	41
Tabela 5 - Composição química dos aços X52MS e B (%m/m)	58
Tabela 6 - Propriedades mecânicas dos aços.....	58
Tabela 7 - Resultados médios calculados a partir das curvas de polarização.....	60
Tabela 8 - Concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ no início e fim dos ensaios de HIC	63
Tabela 9 - Resultados dos testes de HIC para aço API 5L X52MS	65
Tabela 10 - Resultados dos testes de HIC para aço API 5L B	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i> (Instituto Americano de Petróleo)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CLR	<i>Crack lengh ratio</i> (Proporção de trinca no comprimento)
CNC	Controle numérico computadorizado
CP	Corpo-de-prova
CSR	<i>Crack surface ratio</i> (Proporção de trinca superficial)
CTR	<i>Crack thickness ratio</i> (Proporção de trinca na espessura)
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X)
EL	Alongamento
HIC	<i>Hydrogen induced cracking</i> (trinca induzida por hidrogênio)
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
OCP	<i>Open circuit potencial</i> (potencial de circuito aberto)
PA	Padrão análise
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
SAWL	<i>Submerged arc welding longitudinal</i> (soldagem longitudinal arco submerso)
SHE	<i>Standard hydrogen electrode</i> (eletrodo padrão de hidrogênio)
SSC	<i>Sulfide stress cracking</i> (estresse de fraturamento por sulfeto)
SWC	<i>Stepwise cracking</i> (trinca escalonada)
UOE	Processo por prensagem U, prensagem O e Expansão
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (difratometria de raios-X)

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Comprimento de trinca de HIC
b	Espessura de trinca de HIC
β_a	Coeficiente anódico de Tafel
β_c	Coeficiente catódico de Tafel
CaCl_2	Cloreto de Cálcio
CH_3COOH	Acido acético
CH_3COONa	Acetato de sódio
E_{corr}	Potencial de corrosão
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_3BO_3	Acido bórico
i_{corr}	Corrente de corrosão
KBr	Brometo de potássio
KCl	Cloreto de potássio
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de magnésio hexahidratado
N_2	Nitrogênio gasoso
NaCl	Cloreto de sódio
NaF	Fluoreto de sódio
NaHCO_3	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaSO_4	Sulfato de sódio
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
$p_{\text{H}_2\text{S}}$	Pressão parcial de sulfeto de hidrogênio
R_p	Resistencia de polarização
Sn	Estanho
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de estrôncio hexahidratado
T	Espessura do corpo-de-prova de HIC
W	Largura do corpo-de-prova de HIC

SUMÁRIO

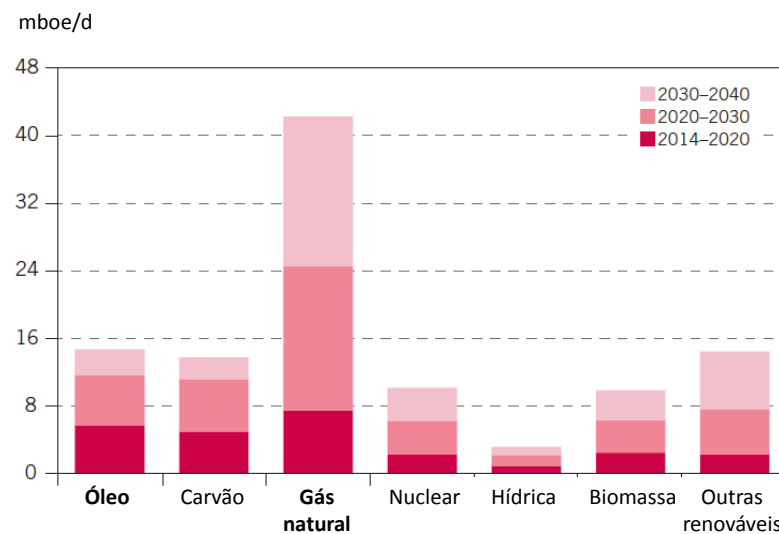
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 ASPECTOS DA CORROSÃO DO AÇO EM MEIO SULFDRICO	19
2.2 COMPORTAMENTO DO H ₂ S EM SOLUÇÃO AQUOSA	22
2.3 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE FERRO.....	34
3 OBJETIVOS.....	38
3.1 OBJETIVO GERAL	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS UTILIZADOS.....	39
4.2 MEIOS DE TESTE	41
4.2.1 Soluções NACE	41
4.2.2 Tampão ácido acético - acetato	42
4.2.3 Sequência de preparo das soluções	43
4.2.4 Titulação iodométrica do H ₂ S	45
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	48
4.3.1 Preparação dos eletrodos de trabalho.....	48
4.3.2 Medidas eletroquímicas	49
4.3.3 Curvas de Tafel	50
4.4 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A HIC	52
4.4.1 Preparação dos corpos-de-prova	52
4.4.2 Realização dos ensaios de resistência a HIC	53
4.4.3 Análise dos corpos-de-prova de HIC	55
4.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO	57
4.5.1 Preparo dos corpos-de-prova	57
4.5.2 Exposição ao meio corrosivo	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS ESTUDADOS.....	58
5.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	58

5.2.1	Potencial de circuito aberto	58
5.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmicas	60
5.3	SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO EM PRESENÇA DE H ₂ S	63
5.3.1	Comportamento dos meios de teste	63
5.3.2	Resultados dos testes de HIC	64
5.4	PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS NOS MEIOS	67
6	CONCLUSÃO	72
7	TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o mundo assistiu a um contínuo crescimento da demanda por petróleo e seus derivados. Apesar de todos os esforços para a diversificação da matriz energética mundial, as projeções atuais ainda são de considerável incremento na demanda por óleo e gás natural, como se pode observar na Figura 1.

Figura 1 - Projeção de crescimento na demanda por tipo de combustível



mboe/d: milhões de barris de óleo equivalente por dia

Fonte: Adaptado de OPEC (2016)

Esta crescente demanda aliada ao desejo de muitas nações em obter autonomia estratégica em relação às suas matrizes energéticas, levou ao aumento das operações de prospecção e exploração de fontes de petróleo e gás complexas (IEA, 2013). Estas fontes complexas podem apresentar maiores dificuldades geológicas (profundidade, pressão, temperaturas elevadas), geográficas (regiões inóspitas, correntes marinhas, frio extremo), bem como concentrações elevadas de sulfeto de hidrogênio.

O sulfeto de hidrogênio, também conhecido internacionalmente como *sour gas*, dentre outras nomenclaturas, quando presente no fluido de trabalho em pressões parciais acima de 0,3 kPa e combinado com outras características do meio, como temperatura e pH, pode levar ao trincamento dos aços carbono (ISO 15156-2, 2009), mesmo em curtos períodos de exposição. Esta forma de corrosão pode afetar tanques de armazenamento e tubulações de aço (como gasodutos e oleodutos) e é denominada fragilização pelo hidrogênio, tendo grande histórico de ocorrências em válvulas, bocais e cordões de solda. Uma interpretação do

processo corrosivo considera a formação inicial de sulfeto de ferro e gás hidrogênio quando o sulfeto de hidrogênio entra em contato com o aço. O hidrogênio dissocia-se na superfície e os átomos difundem para o interior do aço e acumulam-se em falhas já existentes (micro trincas, poros, bolhas). Em seguida, estes átomos se recombina formando gás hidrogênio originando altas pressões no interior da falha. As tensões oriundas da pressão deste gás poderão ser suficientes para causar a ruptura do aço ou apenas torná-lo mais frágil. Quando o acúmulo de hidrogênio ocorre em falhas próximas à superfície, a deformação pode provocar bolhas, sendo comum denominar este tipo de corrosão de empoamento pelo hidrogênio (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2007; JAMBO; FÓFANO, 2008; PANOSSIAN, 1993). A ocorrência da ruptura em tubulações ou partes importantes de equipamentos pode provocar grandes impactos ambientais, econômicos e sociais decorrentes de vazamentos e explosões, sendo considerada por estes motivos o modo de falha mais importante do aço neste tipo de aplicação (MOHTADI-BONAB et al., 2015).

Em função disto, foram desenvolvidas normas para a qualificação de aços para operação em ambientes *sour*, as quais estabelecem condições de teste específicas de pH, temperatura, pressão parcial de H₂S (pH₂S) e tempo de exposição (ISO 15156-1, 2009). No caso da qualificação de aços para construção de dutos para transporte de óleo e gás, as condições para teste atualmente mais aceitas e requisitadas pela indústria são as relacionadas às normas NACE TM 0284 e NACE TM 0177 (WODARCYK, 2003), nas quais são utilizadas soluções salinas com faixas de pH distintas. Na Tabela 1 pode-se observar as faixas de pH das três soluções mais comumente utilizadas, na qual a coluna pH inicial representa a faixa de pH no início dos testes e a coluna pH final o valor na conclusão do teste. Porém, é importante salientar que estas soluções não tentam simular um ambiente *sour* natural, senão fornecer um ambiente de teste reproduzível, capaz de distinguir a susceptibilidade ao trincamento de diferentes aços em um período de tempo relativamente curto.

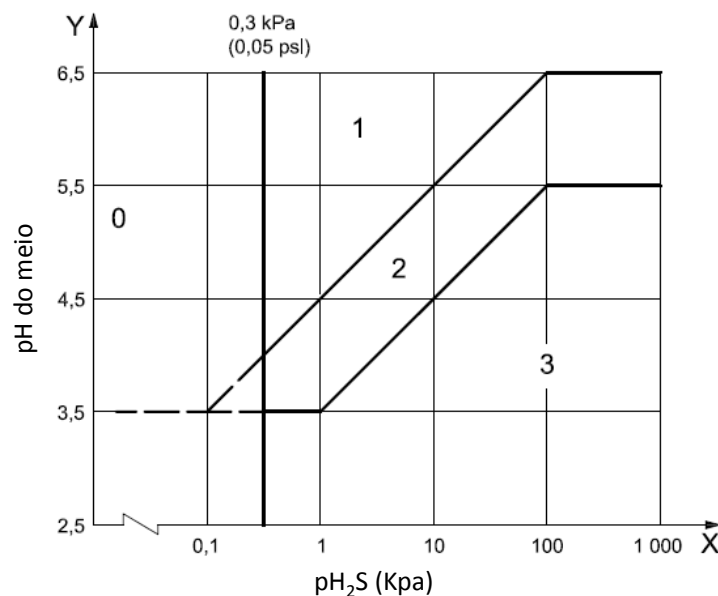
Tabela 1 - Soluções de teste conforme as normas NACE TM 0284 e NACE TM 0177

SOLUÇÃO	pH inicial	pH final
NACE 177-A	2,6 a 2,8	< 4
NACE 177-B	3,4 a 3,6	< 4
NACE 284-B	8,1 a 8,3	4,8 a 5,4

Fonte: Adaptado de ANSI / NACE TM0177 (2016) e ANSI / NACE TM0284 (2016)

Na indústria de fabricação de dutos é comum classificar o aço para ambientes *sour* com referência a uma destas soluções, ou seja, identificar um aço como API 5L X52MS - solução 177-A significa dizer que este material foi projetado e qualificado para suportar as condições de teste na solução NACE 177-A. Porém, uma incerteza existe na extrapolação dos resultados com base no histórico de produção e de testes, por exemplo, como um produto originalmente projetado e qualificado em soluções de pH mais baixo se comportaria nas condições das outras soluções. Sabe-se que, para o fenômeno de trincamento sob tensão em meios sulfídricos (SSC), há uma relação definida entre pH, pH_2S e a severidade do meio para o aço carbono, conforme a representado no gráfico da Figura 2, porem não há relação normatizada para os fenômenos de corrosão superficial e trincamento induzido por hidrogênio (HIC), o qual ocorre na ausência de tensão (KITTEL et al., 2010).

Figura 2 - Regiões de severidade para aço carbono baixa liga com relação ao SSC



Legenda: grau de severidade do meio aumenta de 0 a 3, na medida em que o pH se reduz e a pH_2S aumenta

Fonte: Adaptado de ISO 15156-2 (2009)

No que diz respeito à corrosão superficial causada pelos compostos de enxofre (H_2S , SO_2 , SO_3) em materiais metálicos, também conhecida como sulfetação, sabe-se que esta pode ser considerada bem mais destrutiva do que a própria oxidação causada pelo oxigênio. Em particular, o H_2S é um gás corrosivo para muitos metais e ligas ferrosas e não-ferrosas, em uma ampla faixa de temperaturas. A corrosividade do sulfeto de hidrogênio também pode ser constatada em regiões urbanas e urbano-industriais pela deterioração de materiais metálicos do setor civil e industrial (estruturas, reservatórios e tubulações), instalações elétricas e de

telecomunicações. Os principais produtos de corrosão são sulfetos insolúveis os quais ficam em evidência pelo escurecimento de aços carbono, do cobre, da prata e de suas respectivas ligas, de revestimentos orgânicos que na sua formulação contém chumbo e pela coloração amarela nos revestimentos metálicos de cádmio (BAIRD, 2005; GEMELLI, 2001; MAINIER; VIOLA, 2005).

Com base em todas as características deletérias do H_2S , da projeção de aumento de demanda de óleo e gás natural e sabendo-se que mais de 40% das reservas mundiais conhecidas de gás natural apresentam características *sour* (IEA, 2008), torna-se de grande importância ampliar o conhecimento sobre a interação desta substância com o aço, de forma a elaborar estratégias para mitigar seus efeitos.

Neste trabalho, o processo corrosivo do aço API 5L X52MS foi estudado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica e testes de resistência ao trincamento induzido por hidrogênio (HIC) do material exposto às soluções 284-B, 177-A e 177-B. As taxas de corrosão e a susceptibilidade ao trincamento do material foram determinadas em cada meio e os produtos de corrosão formados foram caracterizados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e análises químicas por espectrometria de energia dispersiva de raios-X e difratometria de raios-X.

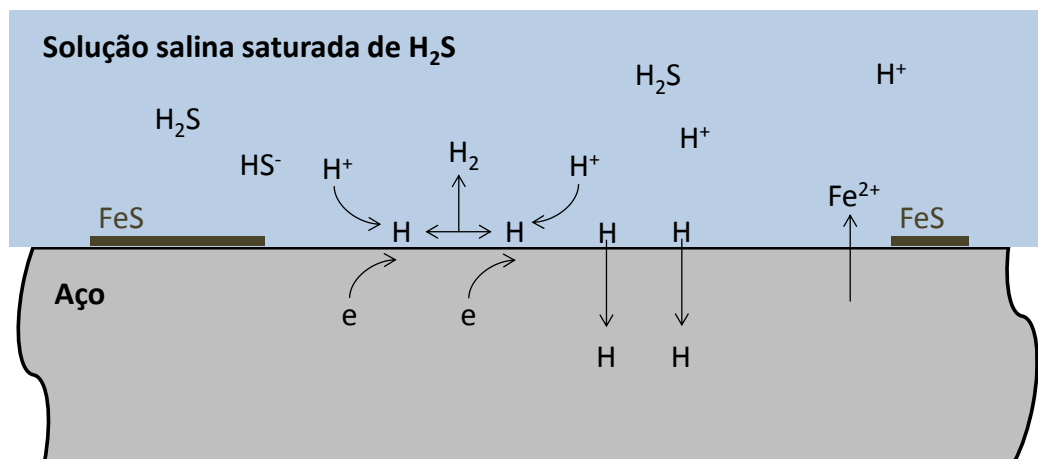
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPECTOS DA CORROSÃO DO AÇO EM MEIO SULFÍDRICO¹

A corrosão de aços carbono (*low carbon steel* $C < 0,3\%$ m/m) ou de baixa liga (elementos de liga $< 5,0\%$ m/m), ambos conhecidos como aços doces (*mild steels*), pelo ácido sulfídrico na ausência de oxigênio (*anaerobic or anoxic conditions*) apresenta distintos mecanismos e consequências dependendo da porção do material analisada. As etapas de um mecanismo plausível sobre a superfície do aço são listadas abaixo e também representadas na Figura 3:

- I. Reação do ácido com a superfície do aço;
- II. Oxidação do ferro e formação de sulfetos de ferro insolúveis via mecanismos de estado sólido e de dissolução-precipitação (*compact inner layer and flaky outer layer = pseudo-passive sulfide film*) (SUN; NEŠIĆ, 2007);
- III. Redução das moléculas de H_2S ou dos íons hidrogênio e adsorção de átomos de hidrogênio sobre a superfície;

Figura 3 - Representação esquemática da corrosão do aço pelo H_2S



Fonte: O autor

- IV. Combinação de átomos e desorção do hidrogênio molecular relativamente lenta se comparada com meios sem H_2S de igual pH, conhecidos como ambientes doces (*sweet*

¹ Nesta seção o autor considerou importante a utilização de palavras chave em inglês, de forma a facilitar a correlação com a literatura internacional específica do mercado de óleo e gás.

environments), fato atribuído aos ânions HS^- e S^{2-} especificamente adsorvidos sobre a superfície do aço (KITTEL et al., 2010).

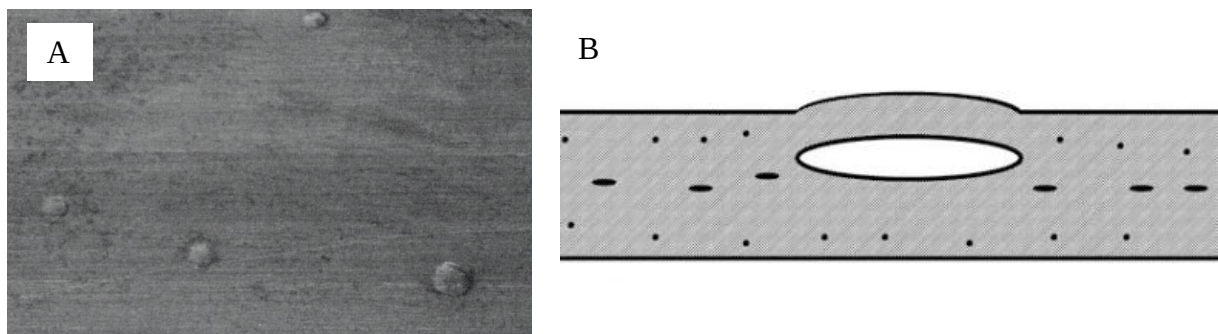
As etapas de um mecanismo plausível debaixo da superfície do aço são:

- I. Difusão intersticial de átomos de hidrogênio a uma velocidade que dependerá do empacotamento da célula unitária do ferro, ou seja, difusibilidade maior na ferrita (fase α CCC) menos compacta que na austenita (fase γ CFC) mais compacta;
- II. Concentração de hidrogênio em sítios preferenciais (*hydrogen-trapping sites*): defeitos puntiformes (lacunas), defeitos lineares (discordâncias), defeitos bidimensionais (contornos de grão, principalmente junção tripla de grãos) e descontinuidades (poros, contornos de segundas fases como Fe_3C , de inclusões não metálicas como MnS e de impurezas como óxidos) (PALMER; KING, 2008);
- III. Interação dos átomos de hidrogênio com os átomos ou cátions desses sítios na rede cristalina do ferro e consequente diminuição localizada da energia reticular (*decohesion*);
- IV. Recombinação de átomos de hidrogênio e pressurização (*internal stress*) desses sítios (MOHTADI-BONAB et al., 2015).

As consequências desta pressurização se manifestam principalmente na forma de:

- I. Formação de bolhas (*blisters*) próximas à superfície do aço, conforme exemplo da Figura 4, fenômeno conhecido como empolamento ou *hydrogen blistering* (PALMER; KING, 2008);

Figura 4 - Exemplo do fenômeno de empolamento (*blistering*)



Legenda: A - Presença de *blisters* na superfície de uma amostra de aço; B - Diagrama esquemático da visão lateral de *blister*.

Fonte: A - O Autor; B - Adaptado de Heidersbach (2010)

- II. Trincas internas alinhadas no sentido de laminação do material (*hydrogen induced cracking* - *HIC*), as quais podem se interconectar num fenômeno conhecido como

trinca escalonada (*stepwise cracking* - SWC). Exemplos destes fenômenos são apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Exemplo de metal com ocorrências de trincas induzidas por hidrogênio (HIC) e aspecto escalonado (SWC)



Fonte: O autor

Além dos fenômenos de *blistering* e HIC, existem outras potenciais consequências do ingresso de hidrogênio atômico no aço, sendo as principais:

- I. Perda de ductilidade localizada ou fragilização localizada (*hydrogen embrittlement* - HE) (BUENO; MOREIRA; GOMES, 2014);
- II. Quando em conjunto com tensões aplicadas ao material, fratura frágil à temperatura ambiente (*sulfide stress cracking* - SSC) ou a maiores temperaturas (*stress corrosion cracking* - SCC). Quando o aço é tracionado (*external stress*), as trincas iniciam-se nas descontinuidades superficiais (*stress concentration regions*) (HINDS et al., 2013) e se propagam através da espessura do aço mediante um mecanismo de estado sólido, podendo se juntar às trincas internas durante a propagação.

Uma série de fatores podem contribuir para o agravamento do ataque corrosivo ao aço em ambientes sulfídricos, sendo alguns dos principais listados abaixo:

- I. Ambientes úmidos com pressões parciais de H_2S (*wet H_2S environments*) maiores que o limite empírico de 0,3 kPa (ISO 15156-2, 2009) que originem concentrações de hidrogênio maiores que o limite empírico mínimo (*threshold hydrogen concentration*) de 2 ppm no aço, que depende principalmente da microestrutura do aço;

- II. Temperaturas do meio ordinárias aumentam a suscetibilidade a HIC porque a *threshold hydrogen concentration* é alcançada mais rapidamente;
- III. Ambientes com presença de H_2S e água (*wet H_2S environments*) contendo íons cloreto que promovem a dissolução localizada na superfície do aço;
- IV. *Wet H_2S environments* contendo traços de oxigênio gasoso tornam o meio mais oxidante, podendo oxidar os sulfetos sobre o aço (ANSI / NACE TM0284, 2016);
- V. *Wet H_2S environments* contendo dióxido carbono gasoso aumentam a corrosão generalizada (*sweet corrosion*);
- VI. A diminuição do pH aumenta a solubilidade dos sulfetos de ferro e favorece a interação de mais hidrogênio com a superfície do aço (SMITH, 2015);
- VII. Impurezas metálicas como Pb e Sn na superfície do aço, as quais apresentam maiores sobrepotenciais para o desprendimento de hidrogênio gasoso (*higher hydrogen overvoltage*);
- VIII. Segregações associadas com excessos de P (>150 ppm) e S (>50 ppm) no aço favorecem o acúmulo de hidrogênio no interior do material (PALMER; KING, 2008);
- IX. Distribuição heterogênea de inclusões não metálicas e de impurezas favorecem a fragilização localizada porque concentram o hidrogênio em poucas regiões com muitos sítios (*traps*);
- X. Tratamentos térmicos nos aços que conduzam a valores empíricos de tensões de escoamento em tração (*yield strength*) > 620 MPa e/ou durezas (*hardness*) > 22 HRC (ISO 15156-2, 2009);
- XI. Trabalho a frio sobre o aço (*cold working*) altera a microestrutura e gera tensões não compensadas (*internal stresses*) que diminuem a resistência ao *sulfide stress cracking* – SSC.

2.2 COMPORTAMENTO DO H_2S EM SOLUÇÃO AQUOSA

O H_2S é um gás incolor de cheiro forte, semelhante ao de ovos podres, mais denso que o ar e apreciavelmente solúvel em água comportando-se como um ácido fraco em solução aquosa. As etapas de solubilização e dissociação da substância são apresentadas nas Equações (1), (2) e (3).





Em virtude da variedade de constantes de dissociação encontradas na literatura, foram adotados dois valores intermediários para a realização dos cálculos presentes nesta dissertação (Tabela 2).

Tabela 2 - Constantes de equilíbrio e dissociação do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ a 25°C

Espécie	Ka (1,2)	pKa (1,2)
H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$	7,0
HS^-	$1,0 \times 10^{-14}$	14,0

Fonte: Considerado de Sun; Nešić; Young (2008)

Em função deste baixo grau de dissociação, a contribuição do ácido sulfídrico para a redução do pH é consideravelmente baixa, podendo atingir um valor próximo a 4,0 quando a solução é saturada ($[\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}] \sim 0,10 \text{ mol/L}$) à temperatura ambiente (HUGHES; CENTELLES; MOORE, 2009). Na Figura 6, o valor do pH é função da pressão parcial do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ e varia de 5,5, a baixas $p\text{H}_2\text{S}$, até 2,5 em $p\text{H}_2\text{S}$ em torno de 1000 atm, como consequência da maior concentração de gás solubilizado. A Equação (10), que representa o comportamento linear entre esses parâmetros, foi deduzida pelo autor a partir de uma constante de Henry de $0,1013 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ a 25°C (SANDER, 2015), conforme demonstrado nas Equações (4) a (9).

$$C \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0,1013 \frac{\text{mol}}{\text{L.atm}} \times P^0 \text{ atm} \quad (4)$$

$$pH = -\log \sqrt{K_{a1} \times C} \quad (5)$$

$$pH = -\log \sqrt{K_{a1} \times 0,1013 \frac{\text{mol}}{\text{L.atm}} P^0_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (6)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_{a1} - \frac{1}{2} \log 0,1013 - \frac{1}{2} \log P^0_{\text{H}_2\text{S}} \quad (7)$$

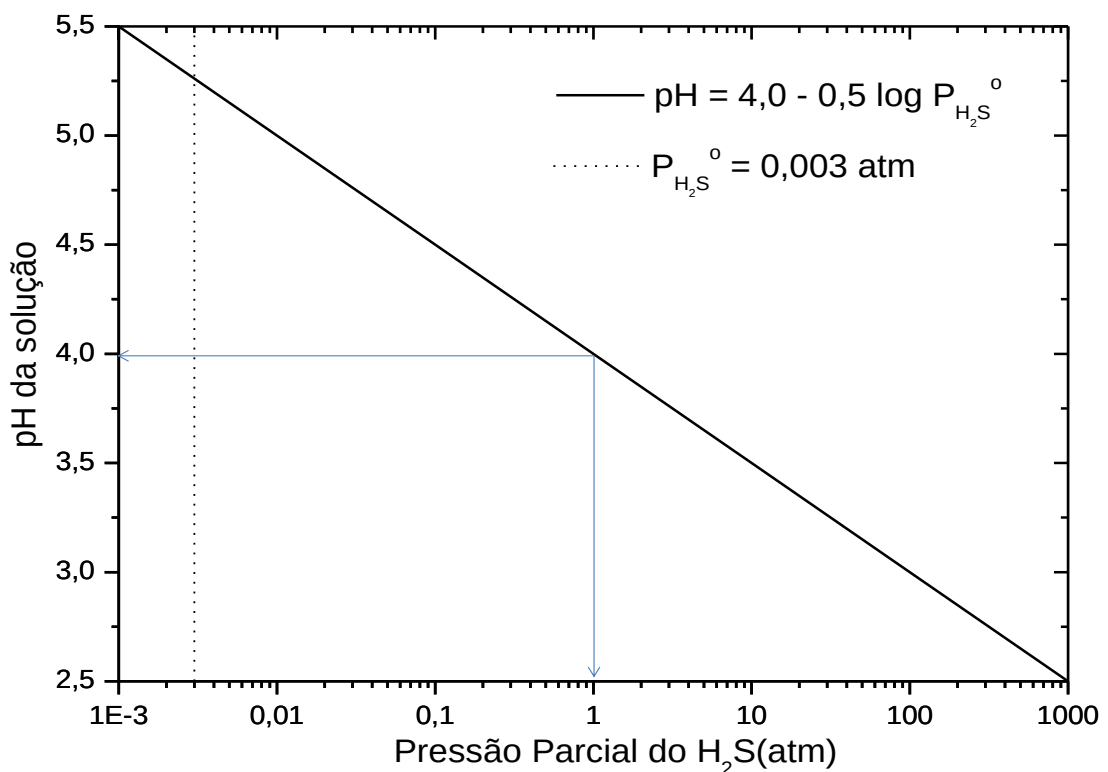
$$pH = -\frac{1}{2} \log 10^{-7} - \frac{1}{2} \log 0,1013 - \frac{1}{2} \log P^0_{\text{H}_2\text{S}} \quad (8)$$

$$pH = 3,5 + 0,497 - \frac{1}{2} \log P_{H_2S}^0 \quad (9)$$

$$pH = 4 - \frac{1}{2} \log P_{H_2S}^0 \quad (10)$$

Ainda na Figura 6, observa-se uma linha tracejada vertical, referente à pH_{2S} mínima empírica (ISO 15156-2, 2009), abaixo da qual não se considera a ocorrência de trincas sob tensão em presença de sulfetos (SSC - *sulfide stress cracking*), outro fenômeno de grande relevância para a indústria de exploração e processamento de óleo e gás. Na mesma figura ainda se destaca a seta demarcando a pH_{2S} utilizada neste trabalho (1 atm).

Figura 6 - Variação do pH da solução com a pressão parcial de $H_2S_{(g)}$ a 25°C



Fonte: Adaptado de Sander (2015), e ISO 15156-2 (2009)

Considerando as faixas de pH dos meios de teste utilizados neste trabalho (Figura 7), observa-se que para o caso das soluções 177-A e 177-B o $H_2S_{(aq)}$ está presente, praticamente, na forma molecular. Na faixa de pH da solução 284-B o grau de dissociação é maior, aumentando a concentração de $HS_{(aq)}^-$, de acordo com as Equações (2) e (13).

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7} \quad (11)$$

$$[H^+] = \frac{10^{-7} \cdot [H_2S]}{[HS^-]} \quad (12)$$

$$pH = 7 + \log \frac{[HS^-]_{(aq)}}{[H_2S]_{(aq)}} \quad (13)$$

Em pH maiores, a reação de hidrólise do $S^{2-}_{(aq)}$, demonstrada na Equação (14), prevalece e a distribuição de espécies pode ser representada pela Equação (19), cuja dedução é apresentada nas Equações (15) a (18).



$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[HS^-] \cdot [OH^-]}{[S^{2-}]} = 1 \quad (15)$$

$$[OH^-] = \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (16)$$

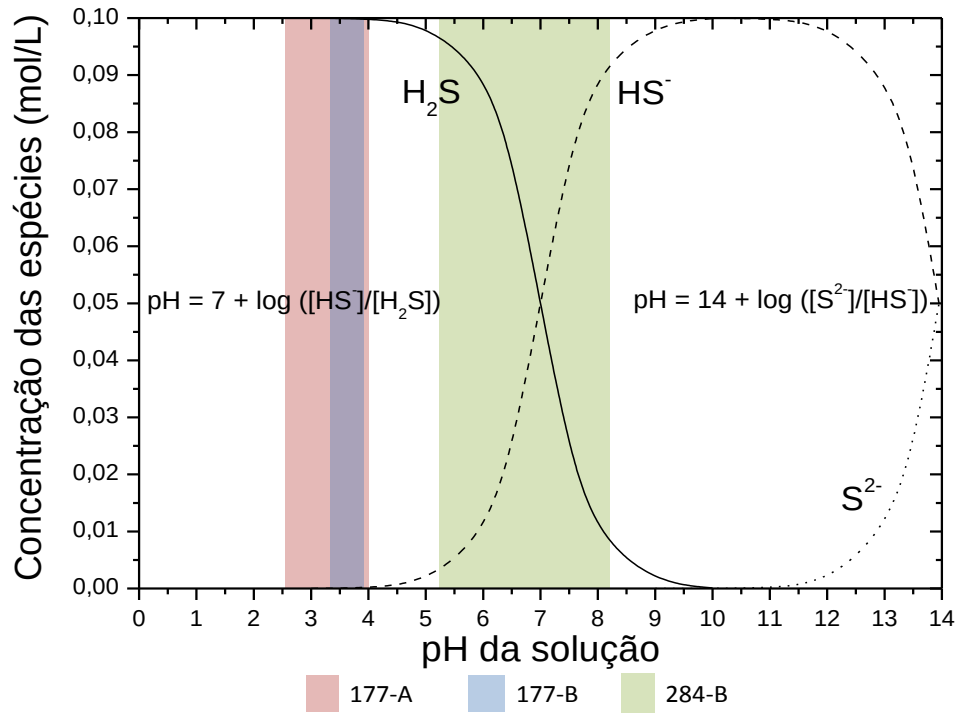
$$-\log [OH^-] = -\log \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (17)$$

$$pOH = -\log \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (18)$$

$$pH = 14 + \log \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (19)$$

A representação gráfica da distribuição das espécies resultantes da solubilização e dissociação do H_2S em solução aquosa é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Distribuição de espécies em solução aquosa de H_2S



Considerando-se a hidrólise do ânion e $[H_2S_{(aq)}]_{inicial} = 0,10 \text{ mol/L}$
 Fonte: O autor - adaptado de Skoog et al. (2006)

Em pH menor que 8,0 as concentrações de $[HS^-]$ e $[S^{2-}]$ no equilíbrio foram calculadas conforme as Equações (23) e (27) (VOGEL, 1981) e representadas em função do pH na Figura 8. A dedução da Equação (23) feita pelo autor é apresentada na sequencia de Equações de (20) a (22).

$$K_{a1} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{H_2S} = 10^{-7} \quad (20)$$

$$K_{a1} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{0,1} = 10^{-7} \quad (21)$$

$$[HS^-] = \frac{10^{-8}}{[H^+]} \quad (22)$$

$$\log [HS^-] = -8 + pH \quad (23)$$

A dedução da Equação (27) é descrita nas Equações (24) a (26).

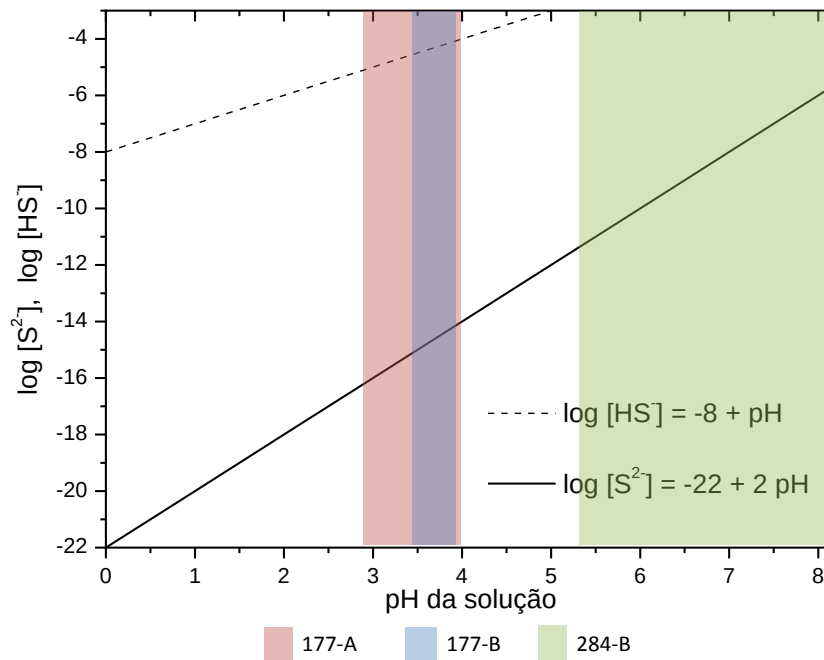
$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[HS^-]} = 10^{-21} \quad (24)$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{0,1} = 10^{-21} \quad (25)$$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-22}}{[H^+]^2} \quad (26)$$

$$\log [S^{2-}] = -22 + 2pH \quad (27)$$

Figura 8 - Concentração aproximada dos íons sulfeto e sulfeto ácido em função do pH.

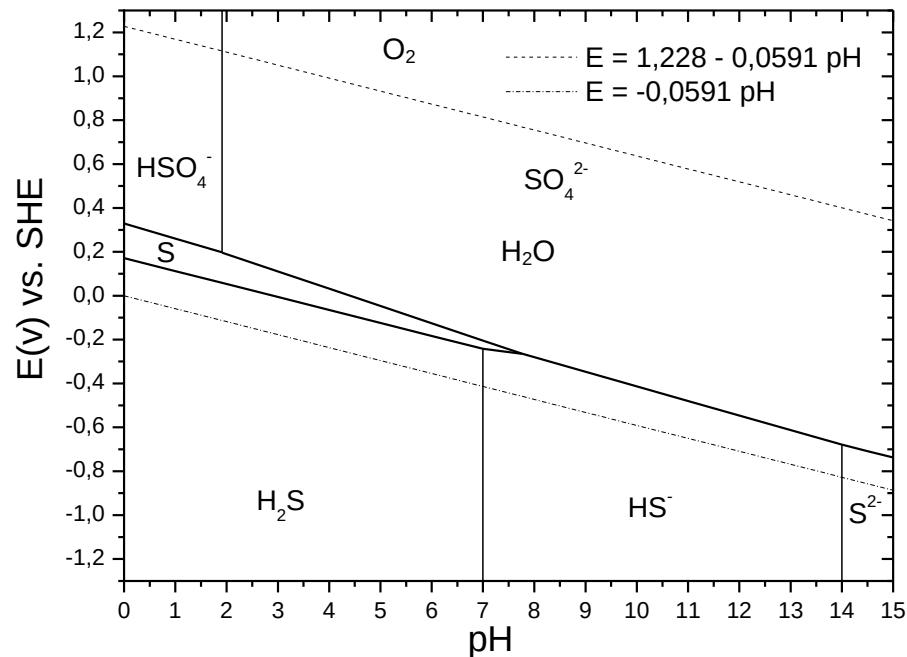


Considerando-se $[H_2S_{(aq)}]_{\text{inicial}} = 0,10 \text{ mol/L}$

Fonte: O autor (adaptado de Vogel, 1981)

As mesmas relações de concentração das espécies moleculares e iônicas no equilíbrio, mostradas na Figura 7, também são encontradas nas linhas verticais a $pH = 7,0$ e $14,0$ do diagrama de Pourbaix (Figura 9). Neste diagrama são indicadas as espécies contendo enxofre, termodinamicamente estáveis, como uma função do potencial de eletrodo e do pH da solução. Duas linhas tracejadas foram adicionadas ao diagrama para indicar a região de estabilidade da molécula de H_2O . As espécies que se situam dentro da região entre essas linhas não reagem com H_2O e as que se situam fora podem reagir. Neste contexto, verifica-se que $H_2S_{(aq)}$, $HS^-_{(aq)}$ e $S^{2-}_{(aq)}$ são estáveis em toda a faixa de pH e que a oxidação do $H_2S_{(aq)}$ a $S_{(s)}$ só acontece em meio ácido na presença de oxigênio.

Figura 9 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema S-H₂O



Considerando-se 25°C e concentração total de espécies de 0,1 mol/L
 Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974)

Como a concentração das espécies iônicas destes meios esta diretamente ligada ao pH, a precipitação ou não de sulfetos como produto de corrosão do aço também dependerá do pH. A Figura 10 mostra a influência do pH na solubilidade de FeS em H₂S 0,1 mol/L e de Fe(OH)₂ em H₂O a 25°C, na ausência de O₂. Em ambos os casos, a solubilidade pode ser considerada igual à concentração de Fe²⁺_(aq) (simplificação de [Fe(H₂O)₆]²⁺) e esta diminui conforme o pH da solução aumenta. Tal variação foi deduzida a partir dos produtos de solubilidade do FeS e do Fe(OH)₂, respectivamente, conforme Equações (30) e (32). Como foi assinalado anteriormente para as constantes de dissociação do H₂S_(aq), existe uma significativa discrepância entre os valores dos produtos de solubilidade encontrados na literatura, provavelmente porque esses foram determinados por diferentes métodos. Portanto, para a realização dos cálculos presentes nesta dissertação foram adotados dois valores intermediários $K_{ps1} = 6,0 \times 10^{-19}$ para o FeS e $K_{ps2} = 2,0 \times 10^{-15}$ para o Fe(OH)₂. Na Figura 10, cada reta divide o gráfico em duas regiões: à esquerda, a região de dissolução e à direita, a região de precipitação. A precipitação de FeS nos meios de teste 177-A e 177-B somente se inicia quando a concentração de Fe²⁺_(aq) e o pH encontram a reta e, quando isto acontece, o produto da concentração de Fe²⁺_(aq) pela concentração de S²⁻_(aq) ultrapassa o valor do K_{ps1} . Resulta evidente que a precipitação do Fe(OH)₂ nesses meios não acontece. No caso da solução 284-B, concentrações de Fe²⁺_(aq) muito menores já propiciam a precipitação

espontânea de sulfetos. Como as concentrações de $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ guardam uma relação definida pela Equação (27), o produto iônico $[\text{Fe}^{2+}]_{(\text{aq})} \cdot [\text{OH}^-]_{(\text{aq})}^2$ é sempre menor que o $[\text{Fe}^{2+}]_{(\text{aq})} \cdot [\text{S}^{2-}]_{(\text{aq})}$ na faixa de pH da solução 284-B e, portanto, a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ não acontece.

$$K_{ps1} = [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{S}^{-2}] = [\text{Fe}^{+2}] \cdot \left(\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \right) = 6.10^{-19} \quad (28)$$

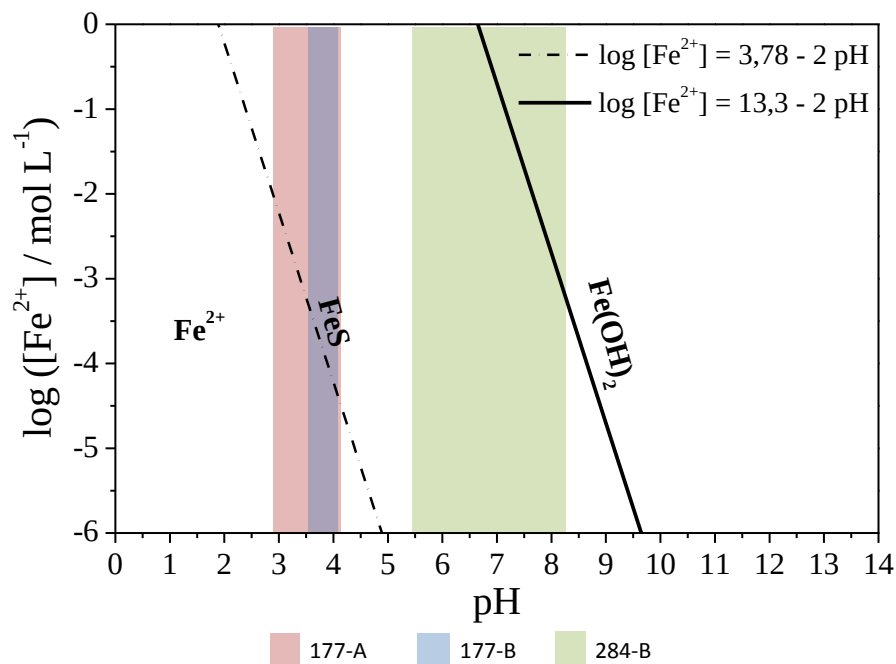
$$[\text{Fe}^{+2}] \cdot \left(\frac{10^{-7} \cdot 10^{-14} \cdot 0,1}{[\text{H}^+]^2} \right) = 6.10^{-19} \quad (29)$$

$$\log[\text{Fe}^{+2}]_{(\text{aq})} = 3,78 - 2\text{pH} \quad (30)$$

$$K_{ps2} = [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{HO}^-] = 2.10^{-15} \quad (31)$$

$$\log[\text{Fe}^{+2}] = 13,3 - 2\text{pH} \quad (32)$$

Figura 10 - Influência do pH na solubilidade de FeS na ausência de O_2



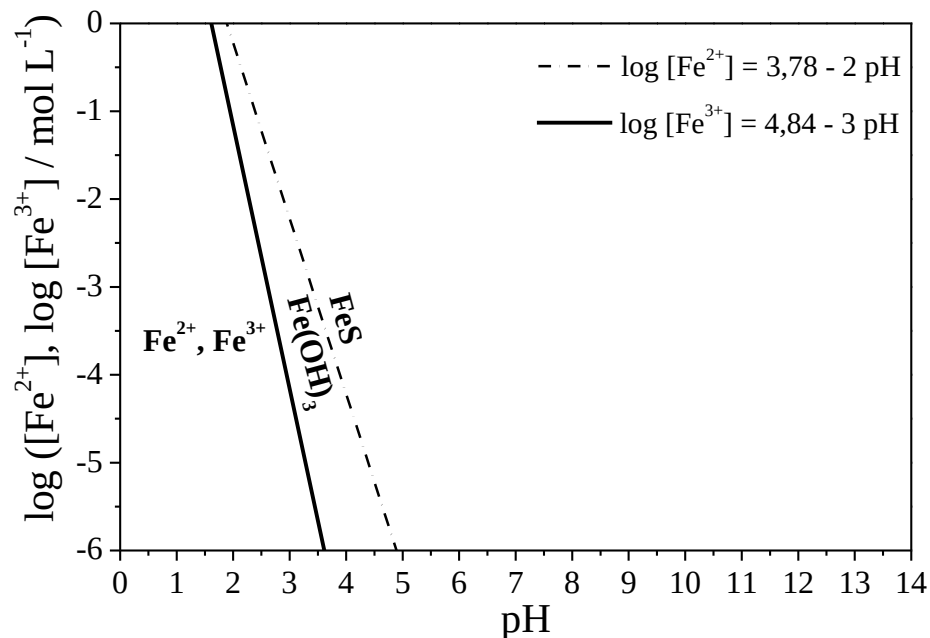
Considerando $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol/L}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em H_2O a 25°C
 Fonte: O autor - adaptado de Pourbaix (1974) e Vogel (1981)

Com a entrada de $O_{2(g)}$ no sistema, o meio torna-se mais oxidante podendo oxidar o $Fe^{2+}_{(aq)}$ a $Fe^{3+}_{(aq)}$ e o $S^{2-}_{(aq)}$ a $S_{(s)}$, dando lugar à formação de outros produtos de corrosão como $Fe(OH)_3$ ou $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Apesar da existência duvidosa do $Fe(OH)_3$, aqui esse composto foi somente utilizado para deduzir de um modo simples a Equação (34), que interpreta sua solubilidade. Na Figura 11, obtida a partir das Equações (30) e (34), esta última deduzida da Equação de equilíbrio (33), observa-se que na presença de pequenas quantidades de $Fe^{3+}_{(aq)}$, ocorre a precipitação preferencial do $Fe(OH)_3$ ($K_{ps3} = 6,9 \times 10^{-38}$) frente ao FeS ($K_{ps1} = 6,0 \times 10^{-19}$) em meio ácido, porém, como o $Fe^{3+}_{(aq)}$ provem da oxidação do $Fe^{2+}_{(aq)}$ existe a probabilidade de coprecipitação a cada pH. Por exemplo, a $pH = 3$ quando a concentração $Fe^{3+}_{(aq)}$ for aproximadamente 1% da concentração molar de $Fe^{2+}_{(aq)}$ no equilíbrio, ambos $Fe(OH)_3$ e FeS podem precipitar simultaneamente.

$$K_{ps3} = [Fe^{+3}] \cdot [HO^-]^3 = 6,9 \cdot 10^{-38} \quad (33)$$

$$\log[Fe^{+3}] = 4,84 - 3pH \quad (34)$$

Figura 11 - Influência do pH na solubilidade de FeS em H_2S na presença de O_2



Considerando-se $[H_2S] = 0,1 \text{ mol/L}$ e $Fe(OH)_3$ em H_2O a $25^\circ C$
 Fonte: O autor - adaptado de Pourbaix (1974) e Vogel (1981)

Na Figura 12 observa-se um diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema $Fe-H_2O$ a $25^\circ C$, o qual foi calculado considerando-se as reações possíveis associadas com o ferro em condições úmidas ou aquosas, excluindo os produtos de corrosão mais secos como

magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$) e hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$). É importante mencionar que o ferro pode ser oxidado em toda a faixa de pH e as espécies de Fe(II) ($\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$), são as mais estáveis na ausência de oxigênio. Sendo assim, em meio ácido desaerado a reação catódica pode ser interpretada pela Equação (35) e em meio neutro ou básico desaerado pela Equação (36).

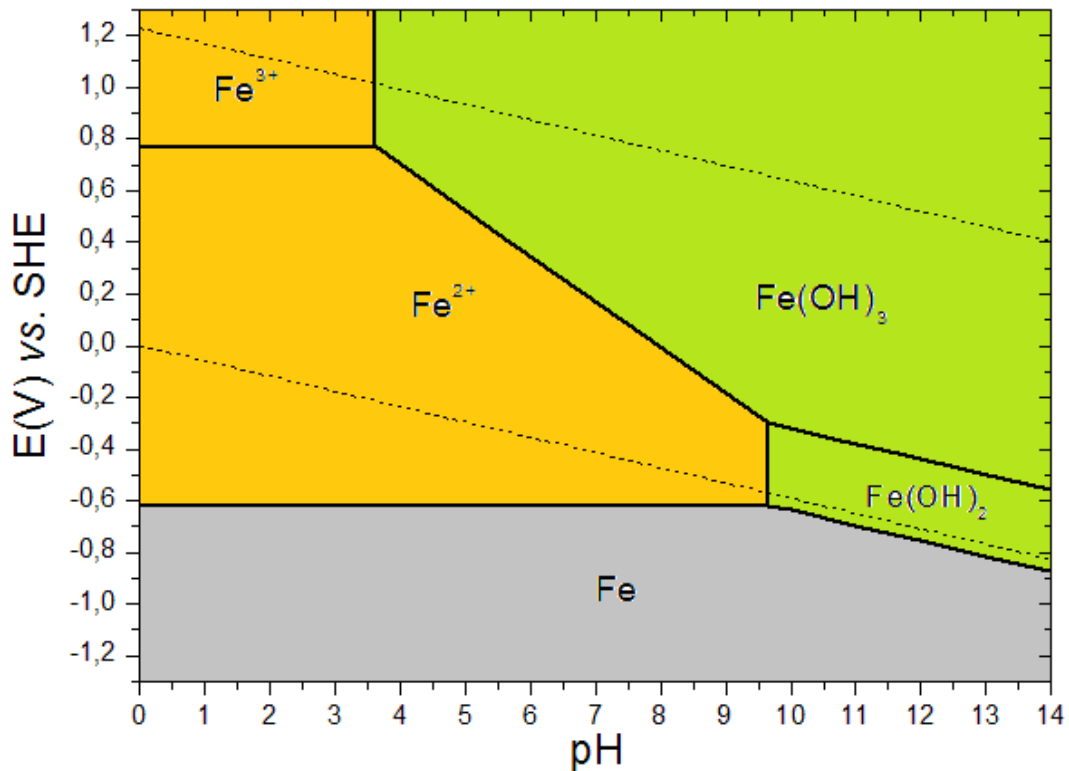


Quando o oxigênio está presente, essas espécies de Fe(II) são oxidadas produzindo $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ e outras espécies iônicas de Fe(III) não mostradas no diagrama. Neste novo ambiente a reação catódica pode ser representada pela Equação (37) em meio ácido e pela Equação (38) em meio neutro ou básico.



As retas verticais da Figura 12 correspondem aos equilíbrios químicos entre as espécies de igual número de oxidação. Estas condições de equilíbrio estão em conformidade com as coordenadas ($\text{pH} = 9,65$; $\log [\text{Fe}^{2+}] = -6$) e ($\text{pH} = 3,60$; $\log [\text{Fe}^{3+}] = -6$) dos gráficos da Figura 10 e Figura 11, respectivamente. Três regiões, comumente chamadas domínios, podem ser diferenciadas no diagrama: de corrosão em amarelo (constituída pelos cátions), de imunidade em cinza (constituída pelo metal puro) e de passividade em verde (constituída por um filme considerado protetor do metal). Essas regiões representam as condições teóricas onde pode, não pode e não acontece corrosão, respectivamente.

Figura 12 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe-H₂O

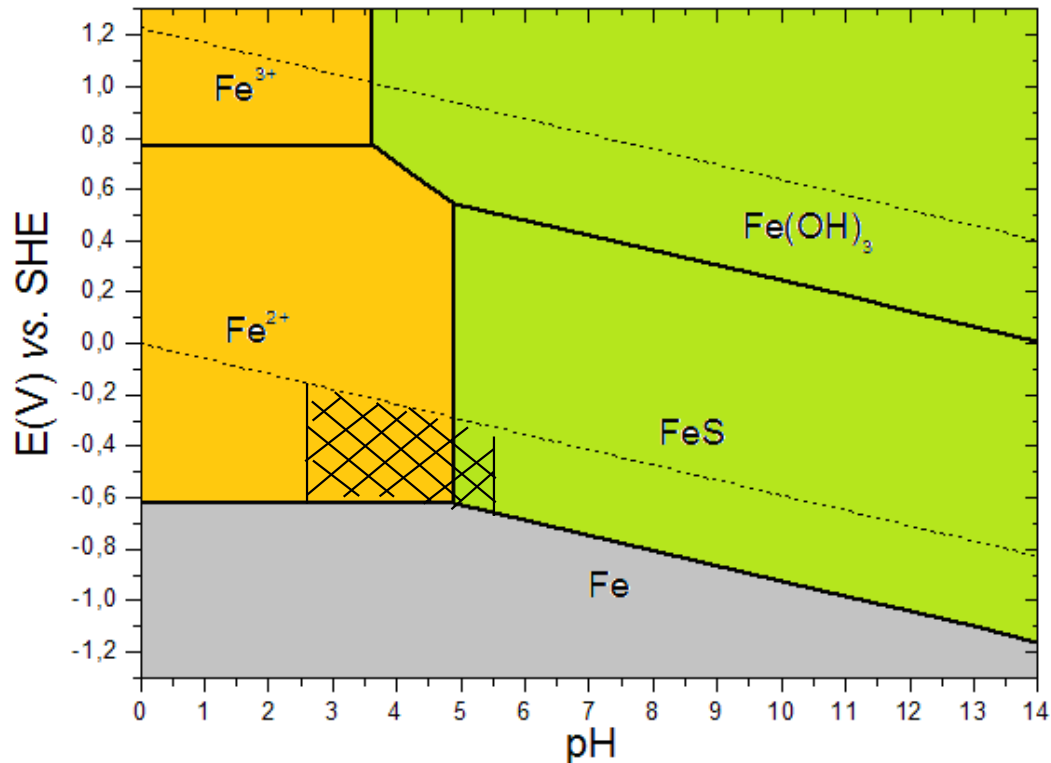


Considerando 25°C e concentração de espécies $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L

Fonte: O autor - adaptado de Pourbaix (1974)

Quando H₂S entra no sistema Fe-H₂O, a consequência mais evidente é a precipitação de sulfetos. Na Figura 13 é apresentado o diagrama esperado para a formação de sulfeto de ferro nas condições de equilíbrio químico do gráfico da Figura 11 (pH = 3,60; log $[Fe^{3+}]$ = -6) e (pH = 4,89; log $[Fe^{2+}]$ = -6). Um diagrama similar pode ser consultado no trabalho realizado por Ning et al. (2013), no qual foi calculado para a Mackinawita (antiga Kansita), a forma cristalina de FeS termodinâmica e cineticamente favorecida na ausência de oxigênio. Assumindo a formação de um filme contínuo de FeS, observa-se que os domínios foram alterados se comparados com a Figura 12, ou seja, na Figura 13 o domínio de passivação é maior e o de corrosão menor. Isso não significa que o filme de sulfeto aumenta a resistência à corrosão ou que a corrosão do ferro não progrida, na realidade, as propriedades físico-químicas do filme (aderência, compacidade, espessura e condutividade) em função do pH e do tempo de exposição determinarão as suas características protetoras.

Figura 13 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe-H₂O na presença de H₂S



Considerando 25°C e concentração de espécies $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L e $[H_2S] = 0,10$ mol/L.
A área quadriculada demarca a região de interesse neste trabalho.

Fonte: O autor - adaptado de Pourbaix (1974)

Em um recente estudo Ning et al. (2015) demonstraram que o aumento da temperatura ou da pressão parcial de H₂S_(g) favorece a formação de sulfetos de ferro, o qual se traduz no diagrama como um aumento do domínio de passivação e a consequente diminuição dos domínios de corrosão e imunidade.

Ainda na Figura 13, observa-se em destaque quadriculado a região teórica de potenciais e a faixa de pH de trabalho (soluções 177-A, 177-B e 284-B). Observa-se que para uma solução livre de oxigênio, o potencial de redução do Fe²⁺_(aq) é sempre menor que o potencial do eletrodo de hidrogênio, o qual implica a possibilidade de oxidação do Fe_(s) e simultânea formação de H_{2(g)}. Além disso, a pH > 4,89 o Fe²⁺_(aq) pode precipitar como FeS sem garantir necessariamente a passividade. Foi constatado experimentalmente que os filmes precipitados a pH ≤ 4 são descontínuos ou porosos, a pH ≥ 6 são compactos e entre esses valores possuem características intermediárias (ZHENG et al., 2015; SMITH, 2015). Neste contexto, uma das duas reações seguintes pode representar o processo corrosivo, a Equação (39) em pH < 4,89 e a Equação (40) em pH ≥ 4,89, podendo haver faixas nas quais as duas

equações ocorrem simultaneamente. É importante ressaltar que variações localizadas de pH próximas a superfície do metal podem favorecer a reação representada pela Equação (40) mesmo em meios com $\text{pH} < 4,89$, conforme observado nos experimentos laboratoriais neste trabalho.



2.3 CARACTERÍSTICAS DO SULFETO DE FERRO

Diversos polimorfos do sulfeto de ferro foram identificados nos produtos de corrosão formados dentro de gasodutos e oleodutos (NING et al., 2013). Os mais comuns são: amorfo ou mackinawita nanocristalina, mackinawita, pirrotita e troilita, todos eles relativamente estáveis em meios ácidos isentos de oxigênio ou $[\text{O}_2] < 10^{-6} \text{ mol/L}$ (limite de detecção por métodos convencionais). A Figura 14 ilustra a dependência da solubilidade dos monossulfetos de ferro com o pH à temperatura constante (DAVISON, 1991). Observa-se que a solubilidade dos monossulfetos diminui quando se aumenta o pH e que este fenômeno é menos acentuado na pirrotita, o mais estável da série. A troilita é considerada o membro final (estequiométrico) da família dos monossulfetos de fórmula $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, porém os coeficientes angulares das retas que representam a solubilidade das pirrotitas e da troilita não são iguais. Esta não é a única diferença, as condições de nucleação e crescimento dessas fases também são diferentes, por exemplo, a formação de pirrolita é termodinamicamente mais favorável a temperaturas e pressões parciais de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ mais elevadas que as necessárias para a formação de triolita. Cabe também destacar que quando as condições locais favorecem a formação de uma determinada fase, todas as outras fases mais solúveis (maiores produtos de solubilidade) ou não se formam ou deixam de crescer caso alguma delas já foi formada em outras condições de precipitação. Por exemplo, a mackinawita deixa de crescer uma vez que as condições de precipitação favorecem a formação de pirrotita (SMITH; BROW; SUN, 2011).

Polissulfetos também podem ser encontrados nos produtos de corrosão. Eles surgem como consequência da oxidação parcial dos íons sulfetos por pequenas quantidades de oxigênio dissolvido, mas sua formação é cineticamente favorecida a $\text{pH} \geq 6$ quando a

concentração de HS^- começa a ser significativa (Figura 7). Os polissulfetos mais estáveis são a greigita - Equação (41) e a pirita - Equação (42), principalmente este último (MORSE et al., 1987).

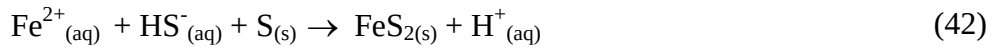
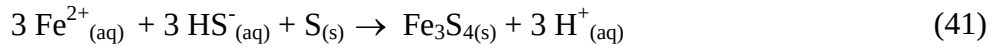
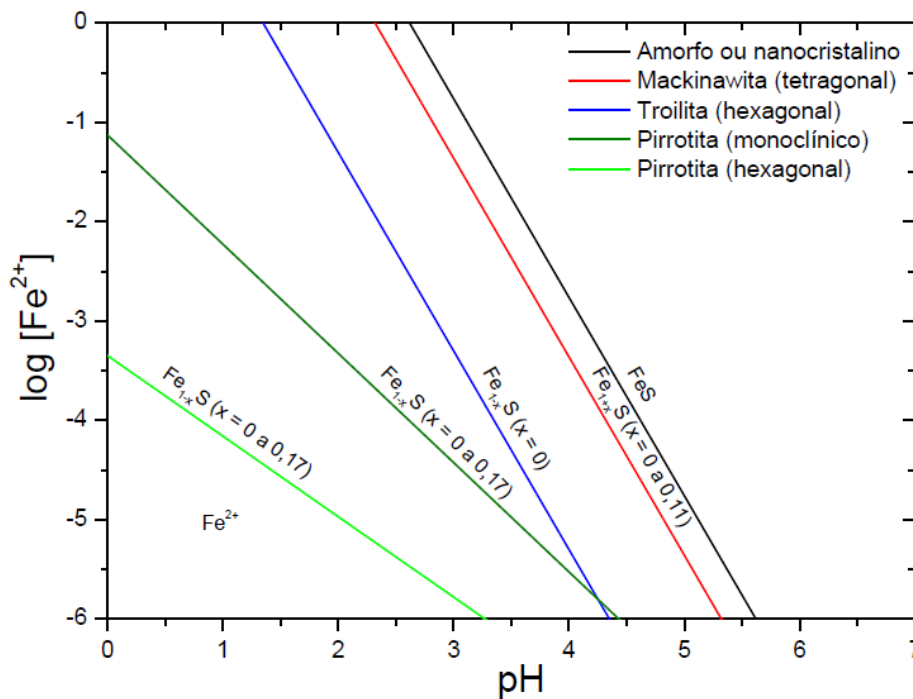


Figura 14 - Solubilidade dos monossulfetos de ferro em H_2S na ausência de O_2



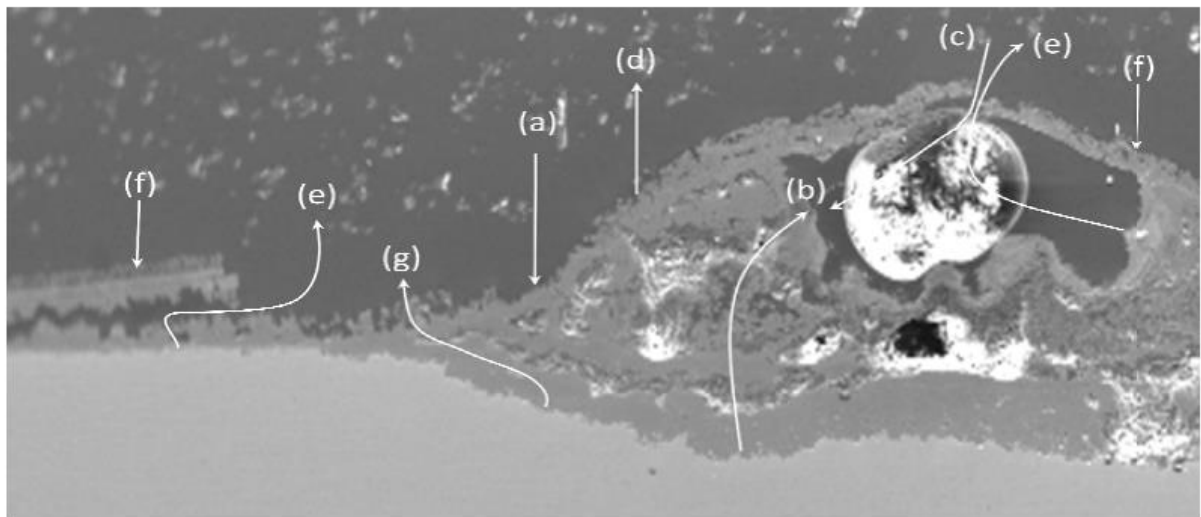
Considerando-se H_2S 0,1 mol/L a 25°C

Fonte: Adaptado de Davison (1991)

Após a formação inicial de um filme fino de mackinawita na superfície do aço, o qual parece acontecer somente a $\text{pH} > 2,7$ à temperatura ambiente (SHOESMITH et al., 1980), se a velocidade de dissolução deste sulfeto for menor que a velocidade de precipitação, a espessura da mackinawita começará a aumentar. Devido à elevada condutividade elétrica deste sulfeto, o $\text{H}^{+}_{(\text{ad})}$, $\text{H}_{(\text{ad})}$ ou $\text{HS}^{-}_{(\text{ad})}$ podem ser reduzidos em qualquer parte da superfície provocando um crescimento relativamente rápido do filme, o qual gera tensões não compensadas, levando ao trincamento superficial e à criação de novas vias de acesso do eletrólito para superfície do aço (SMITH, 2015). Quando isso ocorre, as condições locais do meio (concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, pH e temperatura) também mudam no decorrer do tempo

podendo favorecer a nucleação de uma nova fase sobre a mackinawita. Assim, mediante sucessivos processos de crescimento, dissolução e recristalização, fases mais estáveis vão-se gerando até a formação final da pirita (FeS_2). Neste contexto, o processo de corrosão será limitado pela difusão de espécies reactivas para locais activos à medida que a superfície externa é coberta com sulfetos cada vez mais estáveis. Alguns caminhos de reação foram resumidos num recente trabalho de Smith (2015). A Figura 15 ilustra as possíveis etapas do mecanismo de corrosão de um aço carbono num ambiente *sour*: (a) redução de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ na superfície do filme para formar $\text{H}_{(\text{ad})}$, $\text{HS}^-_{(\text{ad})}$ e $\text{S}^{2-}_{(\text{ad})}$ adsorvidos, (b) oxidação do ferro e difusão dos cátions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ através do filme, (c) difusão de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ para dentro da trinca no filme e sua redução no filme (d) dissolução do filme, (e) difusão dos cátions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ou $[\text{Fe}(\text{HS})]^+_{(\text{aq})}$ através da trinca no filme para a interface filme/eletrólito, (f) precipitação de mackinawita ou de outras formas cristalinas de sulfeto de ferro sobre a superfície do filme, (g) difusão dos cátions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ entre as camadas da mackinawita até a superfície do filme e reação com os ânions adsorvidos formando $[\text{Fe}(\text{HS})]^+_{(\text{ad})}$. A forma arredondada branca no filme é uma bolha de ar que ficou presa no embutimento do corpo-de-prova na resina.

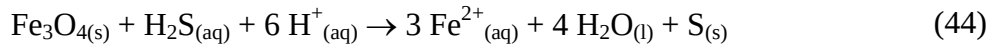
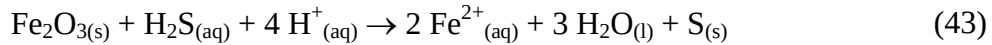
Figura 15 - Diferentes caminhos de reação uma vez formada a Mackinawita



Fonte: (SMITH, 2015)

Outra consequência das trincas nos filmes de sulfetos é o aumento da velocidade de corrosão, devido a uma pequena superfície anódica exposta no aço, comparada a enorme área catódica de sulfetos, levando à corrosão localizada. Este processo pode apresentar elevada velocidade, muito acima da velocidade de regeneração da camada de sulfetos (PALMER; KING, 2008).

Num laboratório é praticamente impossível simular a corrosão interna num oleoduto ou gasoduto. Um dos problemas dos ensaios de corrosão é a utilização de corpos-de-prova lixados e polidos que não representam as características internas das tubulações. Uma tubulação possui uma camada porosa de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro (hematita Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 , lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, goetita $\alpha\text{-FeOOH}$) formada espontaneamente ao ar (SILVA et al., 2015), que não é removida antes da passagem do petróleo ou gás natural. Isto sugere que o $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ pode reagir com estes compostos segundo as Equações (43) e (44), como é previsto pelos diagramas de Pourbaix, uma vez que o domínio do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ não se superpõe ao domínio do $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (Figura 13). Consequentemente, a machinawita pode ser formada entre ou por cima desses óxidos ou oxi-hidróxidos.



Além disto, ensaios que tentam simular um ambiente *sour* geralmente utilizam salmoura ou água de mar artificial saturada com $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ como meio agressivo, no entanto, a água de formação ou de produção apresenta maior salinidade e dureza, além de conter compostos orgânicos solúveis (AHMADUN et al., 2009). Esses ensaios também são realizados durante um tempo relativamente curto de exposição, o qual conduz a um ou dois tipos de sulfetos, comumente machinawita e pirrotita, este último em menor proporção. Outro problema é a identificação dos produtos de corrosão sem interferência externa, por exemplo, sem a ação do oxigênio atmosférico e a umidade sobre os sulfetos. Dependendo do tempo de exposição do corpo-de-prova à atmosfera, enxofre (ortorrômbico) e lepidocrocita podem ser também formados, conforme Equação (45), podendo ser detectados por difratometria de Raios-X. Apesar disso, não há evidência experimental de transformações entre os sulfetos acima citados via mecanismo de estado sólido (RICKARD; LUTHER, 2007).



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o processo corrosivo do aço API 5L X52MS em soluções salinas saturadas com H_2S e na ausência de oxigênio, observando-se os aspectos superficiais e internos decorrentes da exposição do material às soluções 177-A, 177-B e 284-B definidas nas normas NACE TM0177 e NACE TM0284.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

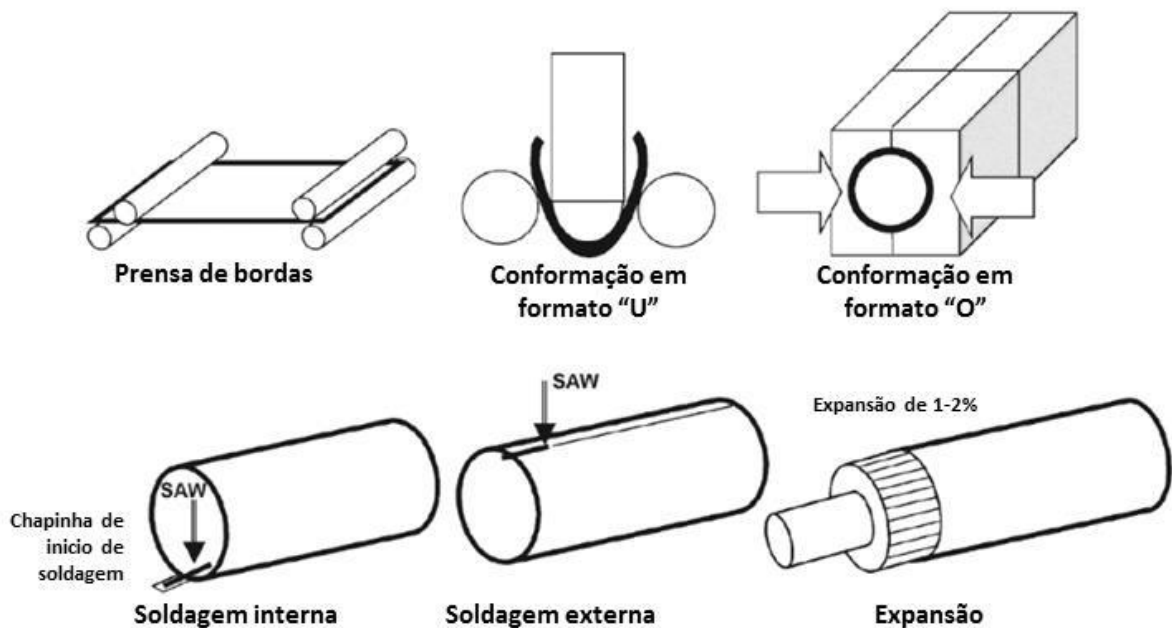
- I. Determinar qualitativamente e quantitativamente as características do processo de corrosão mediante ensaios eletroquímicos;
- II. Determinação da resistência ao trincamento induzido por hidrogênio pela realização de ensaios de HIC;
- III. Caracterização e identificação dos produtos de corrosão, utilizando-se as técnicas de MO, MEV, EDS e XRD.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS UTILIZADOS

As amostras utilizadas neste trabalho foram extraídas de tubos de aço API 5L X52MS e API 5L B, destinados à condução de óleo e gás. Os tubos foram fabricados conforme a norma API 5L (*Specification for Line Pipe*) utilizando-se o processo de conformação a frio por prensagem em três passos (prensagem de bordas, prensagem em formato de U e prensagem em formato de O) seguido da soldagem longitudinal por arco submerso. O ultimo passo é a expansão, que tem como principal objetivo calibrar a geometria final do tubo. Este processo de conformação é conhecido como UOE e o processo de soldagem como SAWL (*submerged arc welding longitudinal*). A representação esquemática do processo de fabricação UOE-SAWL é apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática do processo UOE-SAWL de fabricação de tubos



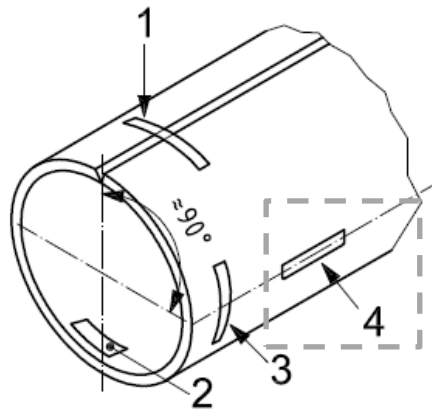
Fonte: Adaptado de Palmer e King (2008)

O aço API 5L X52MS utilizado foi fabricado com as características necessárias para suportar operação em ambientes com presença de H_2S , sendo qualificado na usina fabricante através de testes utilizando a solução 177-A. Nesta condição este aço deve apresentar valores

máximos de CLR^2 (*crack length ratio*, em português, proporção de trinca no comprimento), CTR (*crack thickness ratio*, em português, proporção de trinca na espessura) e CSR (*crack surface ratio*, em português, proporção de trinca superficial) de 15%, 5% e 2%, respectivamente, para ser considerado qualificado (ISO 15156-2, 2009). Já o aço API 5L B utilizado não foi produzido com estas características, portanto não é indicado para ambientes *sour*, sendo escolhido para este experimento como forma de validação e análise secundária da agressividade do meio de teste, visto que o aço X52MS não necessariamente apresentaria trincas, sendo assim, só foi submetido aos ensaios de HIC.

A retirada das amostras foi realizada por corte a plasma no corpo do tubo, em região localizada a aproximadamente 90° da solda longitudinal, conforme indicação destacada número quatro da Figura 17.

Figura 17 - Posições para retirada de amostras em tubos SAWL, conforme norma API 5L



Legenda: 1 - transversal ao sentido de laminação e sobre a solda; 2 - transversal a 180° da solda; 3 - transversal a 90° da solda; 4 - longitudinal a 90° da solda

Fonte: API 5L - American Petroleum Institute (2012)

A caracterização da composição química do metal foi feita por espectrometria de emissão óptica a vácuo conforme ASTM E415:2015, utilizando-se um espectrômetro Thermo ARL 3460 e software ARL WinOE.

O limite de escoamento (LE), resistência (LR) e alongamento (EL) dos aços foi determinado por ensaio de tração uniaxial a temperatura ambiente conforme a norma ISO 6892-1:2009, em uma máquina hidráulica de tração compressão Zwick-Roell com 1500 kN de força. A dureza foi medida de acordo a norma ISO 6507-1:2005, na escala Vickers HV10 em um durômetro semi-automático ENCO Duravision. A tenacidade foi determinada por ensaios

² Os termos CLR, CTR e CSR são explicados em detalhes na seção 4.4.3 deste trabalho.

de impacto tipo Charpy, realizados em conformidade com a norma ISO 148-1:2006, em um pêndulo Zwick-Roell de 750J de energia potencial.

4.2 MEIOS DE TESTE

4.2.1 Soluções NACE

As soluções de teste 177-A e 177-B, definidas na norma NACE TM0177, e a solução 284-B, definida na norma NACE TM0284, foram utilizadas como eletrólito nos ensaios eletroquímicos e também como meio de teste para os ensaios de HIC. As faixas de pH destas soluções são apresentadas na Tabela 1 e as composições químicas na Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3 - Composição da solução 284-B ajustada a pH 8,2 com NaOH 0,10 mol/L

Componente	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
NaSO ₄	4,09
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11,11
CaCl ₂	1,16
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,042
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
NaF	0,003

Fonte: Adaptado de ANSI / NACE TM0284 (2016) e ASTM D 1141 (2013)

Tabela 4 - Composição química das soluções 177-A e B

Componente	Concentração (%m/m)	
	177-A	177-B
NaCl	5,0	5,0
HCH ₃ COO	0,50	2,5
NaCH ₃ COO	-	0,41

Fonte: Adaptado de ANSI / NACE TM0177 (2016)

A solução 177-A é um meio salino acidificado com ácido acético glacial, saturado com H_2S e com pH variando de 2,6 a 2,8. Já a solução 177-B está formada por um tampão ácido acético-acetato de sódio (Figura 18) em meio salino, saturado com H_2S , com pH inicial entre 3,4 e 3,6.

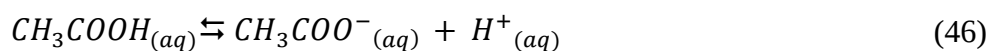
Embora haja outras soluções tampão, todas elas são constituídas de uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou da mistura de uma base fraca e seu ácido conjugado. A eficiência do tampão ácido acético-acetato de sódio é máxima quando se utilizam concentrações iguais de um e de outro e sua capacidade tamponante aumenta quanto maior a concentração de ambos, conforme Equação (49). O objetivo aqui é resistir às mudanças de pH decorrentes da adição de H_2S e àquelas inerentes ao processo corrosivo. Ambas as soluções devem apresentar pH máximo de 4,0 ao final dos testes de HIC para que os resultados sejam considerados válidos (ANSI / NACE TM0177, 2016).

A terceira solução de teste, 284-B, é composta por água do mar sintética saturada com H_2S , com faixa inicial de pH de 8,1 a 8,3 e entre 4,8 e 5,4 após saturação com H_2S e até o final dos testes de HIC.

Todos os meios de teste foram preparados de forma a apresentar concentrações de oxigênio dissolvido menores que 50 ppb, pois mesmo em baixas concentrações o oxigênio pode aumentar de forma expressiva a taxa de corrosão do aço em soluções salinas contendo H_2S , bem como reduzir a evolução do hidrogênio e consequente difusão no metal (ANSI / NACE TM0284, 2016). Os controles adotados para redução dos níveis de oxigênio dissolvido e a técnica de medição da concentração são apresentados no item 4.2.3 deste trabalho.

4.2.2 Tampão ácido acético - acetato

A solução de teste 177-B, utilizada neste trabalho, tem como base um tampão ácido acético-acetato de sódio. Este tampão apresenta um intervalo de eficiência na faixa de pH que vai de 3,25 a 5,75, conforme demonstrado na Figura 18, gerada a partir da Equação (49), considerando-se a constante de dissociação do ácido acético (K_a) igual a $1,8 \times 10^{-5}$.



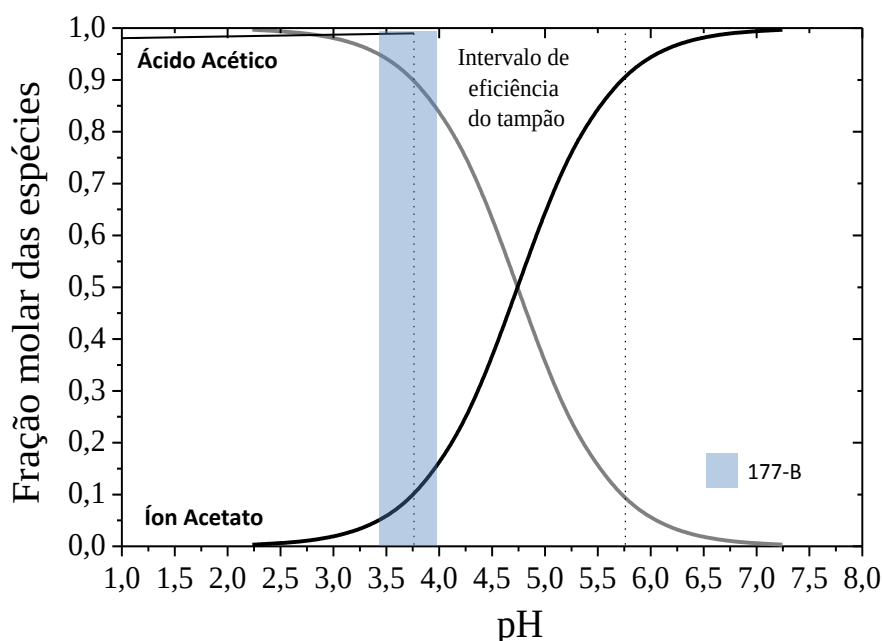
$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (47)$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (48)$$

$$pH = -\log K_a - \log \frac{[CH_3COOH]_{(aq)}}{[CH_3COO^-]_{(aq)}} \quad (49)$$

Esta relação é conhecida como equação de Henderson-Hasselbalch (RUSSEL, 1994) e sua dedução é apresentada nas Equações (46) a (48).

Figura 18 - Distribuição das espécies do tampão ácido acético-acetato de sódio



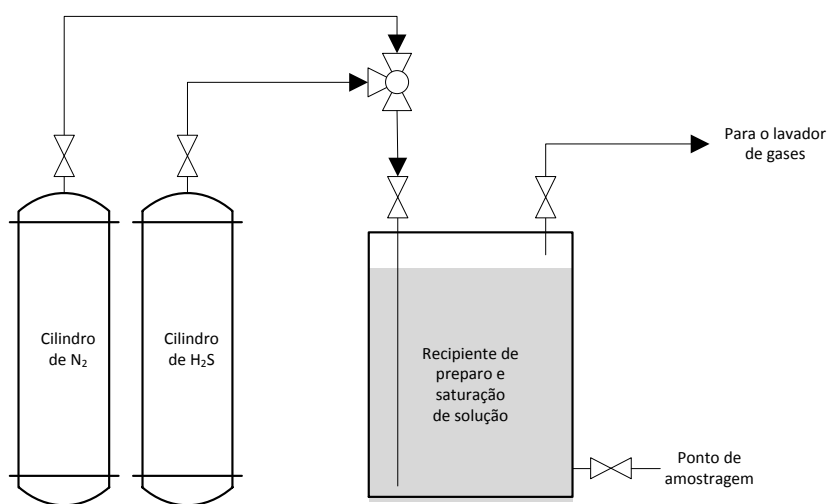
As linhas tracejadas destacadas representam os intervalos de eficiência do tampão e a faixa azul o pH de trabalho
 Fonte: O autor - adaptado de Skoog et al. (2006)

4.2.3 Sequência de preparo das soluções

A sequência de preparo consistiu em solubilizar todos os reagentes, primeiro os sólidos e depois os líquidos, em água deionizada, com uso de um agitador magnético e verificar o pH, atividade realizada com um pHmetro Coleman MPA 210P, previamente calibrado com soluções padrão de pH 4,0, 7,0 e 10,0 fabricadas pela Merck Company. Somente reagentes de classe PA foram utilizados no preparo das soluções. Cada reagente sólido foi pesado em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g.

Para as soluções 177-A e 177-B, o pH final ficou dentro da faixa estabelecida na Tabela 1. A solução 284-B precisou ter o pH corrigido com algumas gotas de solução de NaOH 0,10 mol/L para que entrasse na faixa estabelecida de 8,1 a 8,3. As soluções foram transferidas para um recipiente hermético e desaeradas por borbulhamento de $N_{2(g)}$ 99,999% durante 1 h a uma taxa de 100 mL/min por litro de solução, estando neste ponto prontas para transferência aos recipientes de teste de HIC. Posteriormente, as soluções para os testes eletroquímicos foram saturadas com $H_{2S(g)}$ 99,9% por borbulhamento a uma taxa de 100 mL/min por litro de solução durante 1 h. O diagrama esquemático deste processo é apresentado na Figura 19 e a fotografia dos equipamentos na Figura 20-A. Para o caso dos ensaios de HIC, a saturação da solução só acontecia após transferência para o recipiente final de teste, conforme descrito no item 4.4.2 deste trabalho.

Figura 19 - Diagrama esquemático do processo de desaeração e de saturação das soluções com $H_{2S(g)}$



Fonte: O autor

Para verificar a eficiência do método de desaeração, o mesmo processo utilizado nas soluções de teste foi repetido em um recipiente exatamente igual, carregado com solução 177-A, ao qual foi acoplado um sensor óptico para medição de traços de oxigênio dissolvido, modelo InPro 6970i da Mettler Toledo, com limite inferior de detecção de 2 ppb (Figura 20-B).

Figura 20 - Recipientes herméticos utilizados no preparo das soluções



Legenda: (A) montagem para desaeração e saturação das soluções; (B) réplica montada para verificação da eficiência de desaeração.

Fonte: O autor

A eficiência do processo de saturação foi verificada por titulação iodométrica, conforme método descrito no item 4.2.4 deste trabalho. A solução é considerada saturada se a concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ é igual ou maior a 2300 ppm.

4.2.4 Titulação iodométrica do H_2S

O método de titulação iodométrica adotado foi baseado no apêndice D da norma NACE TM 0284:2016. Este procedimento consiste na oxidação do H_2S a S^0 pela adição de excesso de iodo em meio acidificado com HCl , conforme Equação (50).



Na sequência, foi realizada a contratitulação do excesso de iodo com solução padrão de tiosulfato de sódio, segundo a Equação (51).



O preparo das soluções e o procedimento de titulação são descritos nos próximos itens deste capítulo.

4.2.4.1 Preparo dos reagentes

Solução de iodo 0,1 N

O iodo foi utilizado como agente oxidante do H_2S . A solução foi preparada a partir de iodo e iodeto de potássio, este último adicionado para facilitar a dissolução do iodo pela formação de KI_3 . As dosagens e passos seguidos na preparação da solução de iodo são descritos na sequencia:

- I. Dissolveu-se 16 g de KI na menor quantidade possível de água destilada;
- II. Dissolveu-se 12,7 g de iodo na solução de iodeto de potássio;
- III. Filtrou-se a solução para remoção de iodo não dissolvido;
- IV. Avolumou-se para 1000 mL.
- V. Armazenou-se a solução em frasco de vidro escuro.

Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N

O tiosulfato de sódio foi o redutor empregado como titulante do iodo em excesso. A solução foi preparada a partir do sal penta-hidratado, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a qual foi posteriormente padronizada. A água utilizada no preparo da solução foi previamente aquecida até a ebulição para a eliminação do CO_2 dissolvido e também para evitar a decomposição do tiosulfato por microrganismos. As dosagens e passos seguidos são descritos na sequencia:

- I. Dissolveu-se 24,82 g de tiosulfato de sódio penta-hidratado ($\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 1000 mL de água previamente aquecida até a ebulição e resfriada a 25°C . Adicionou-se 1 g de carbonato de sódio anidro;
- II. Armazenou-se a solução em frasco de vidro escuro.

Solução de amido

O amido teve a função de indicador sensível, já que forma um complexo de cor azul intensa com o I_2 . Mesmo em concentrações da ordem de 10^{-5} mol/L, o iodo pode ser detectado. O iodeto de mercúrio foi adicionado como conservante, já que o amido é facilmente degradado por microrganismos. Por este mesmo motivo a água foi aquecida até a ebulição antes do preparo da solução. As dosagens e passos seguidos são descritos na sequencia:

- I. Triturou-se 2 g de amido solúvel e 10 mg de iodeto de mercúrio em 5 mL de água;
- II. Lentamente, adicionou-se a suspensão a um litro de água fervente;
- III. Continuou-se com a ebulição até que a solução ficou clara;

IV. Após resfriada, armazenou-se a solução em frasco de vidro escuro.

4.2.4.2 Procedimento de titulação

Os seguintes passos foram realizados na titulação das soluções de testes para quantificação do $H_2S_{(aq)}$:

- I. Pipetou-se 25 mL de solução de iodo (0,1 N) para um erlenmeyer de 250 mL;
- II. Acidificou-se o meio com aproximadamente 5 mL de HCl concentrado;
- III. Transferiu-se aproximadamente 50 mL da solução de teste a partir do recipiente de ensaio para um becker limpo, descartando-se de 25 a 50 mL iniciais;
- IV. Imediatamente extraiu-se 10 mL da solução de teste a partir do becker utilizando uma pipeta e descartou-se. Pipetou-se mais 10 mL e transferiu-se para o erlenmeyer de 250 mL que já continha os demais reagentes;
- V. Adicionou-se cerca de 2 mL de solução de amido;
- VI. Titulou-se com solução padrão de tiosulfato de sódio (0,1 N) até o ponto de viragem, detectado pela mudança de coloração da solução de azul escuro para amarelo pálido;
- VII. Calculou-se a concentração de H_2S (ppm) usando a Equação (52):

$$[H_2S] = \frac{(A - B) \times 17.040}{C} \quad (52)$$

Sendo:

A = normalidade da solução de iodo vezes o volume utilizado (mL);

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio vezes o volume utilizado (mL);

C = volume da amostra (mL);

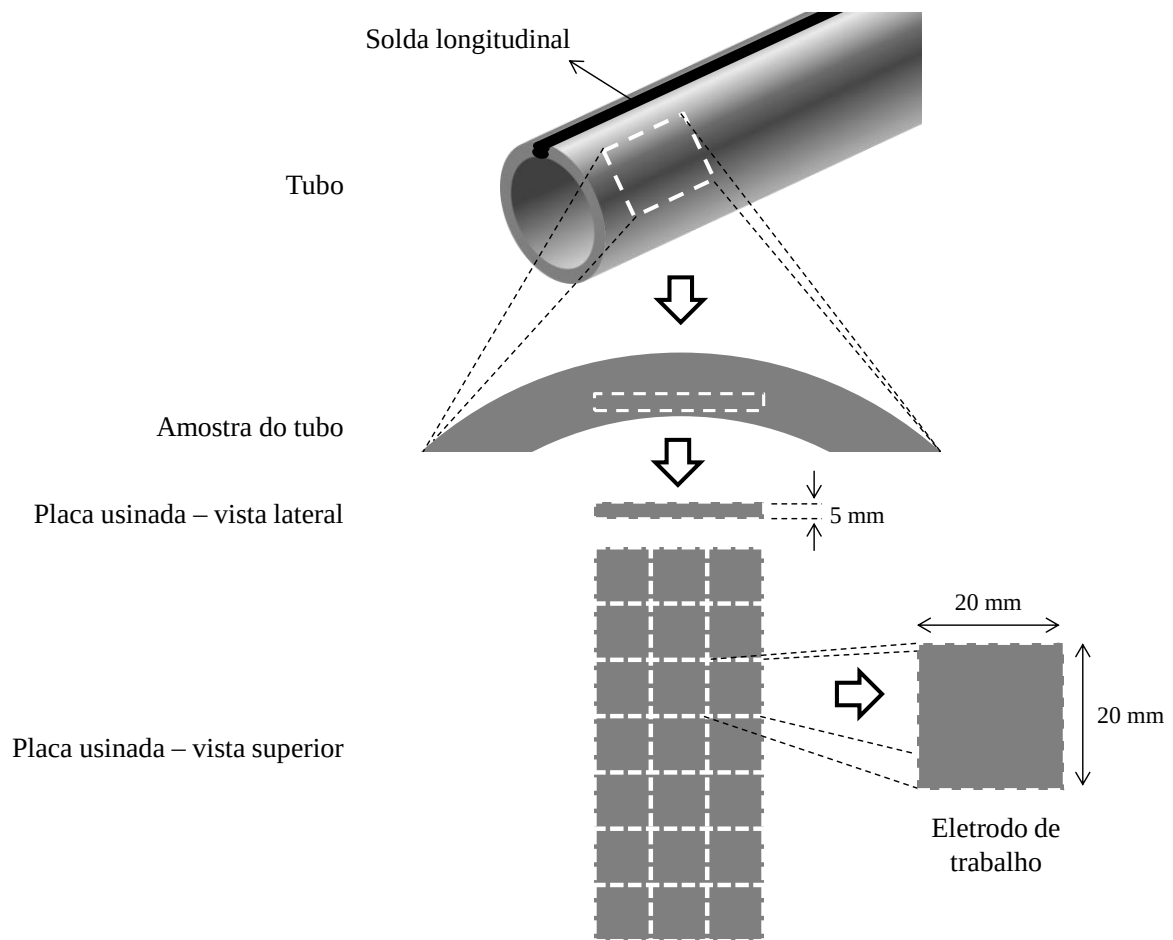
$$\text{Constante } 17.040 = \frac{34,08 \left(\frac{g}{\text{mol de } H_2S} \right) \times 1000 \left(\frac{mg}{g} \right)}{2 \left(\frac{\text{equivalente}}{\text{mol de } H_2S} \right)}$$

4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.3.1 Preparação dos eletrodos de trabalho

Os corpos-de-prova utilizados como eletrodo de trabalho foram usinados a partir de uma amostra de 600 x 300 mm, retirada do tubo X52MS por corte a plasma. Esta amostra foi serrada, fresada e retificada em processos refrigerados com fluido de usinagem, de forma a remover toda a região termicamente afetada pelo calor do processo de amostragem, resultando em 21 corpos-de-prova de 20 x 20 x 5 mm, obtidos o mais próximo possível da superfície interna do tubo. Na Figura 21 pode-se observar de forma esquemática o processo de obtenção dos eletrodos de trabalho.

Figura 21 - Esquema de obtenção dos eletrodos de trabalho do aço X52MS



Fonte: O autor

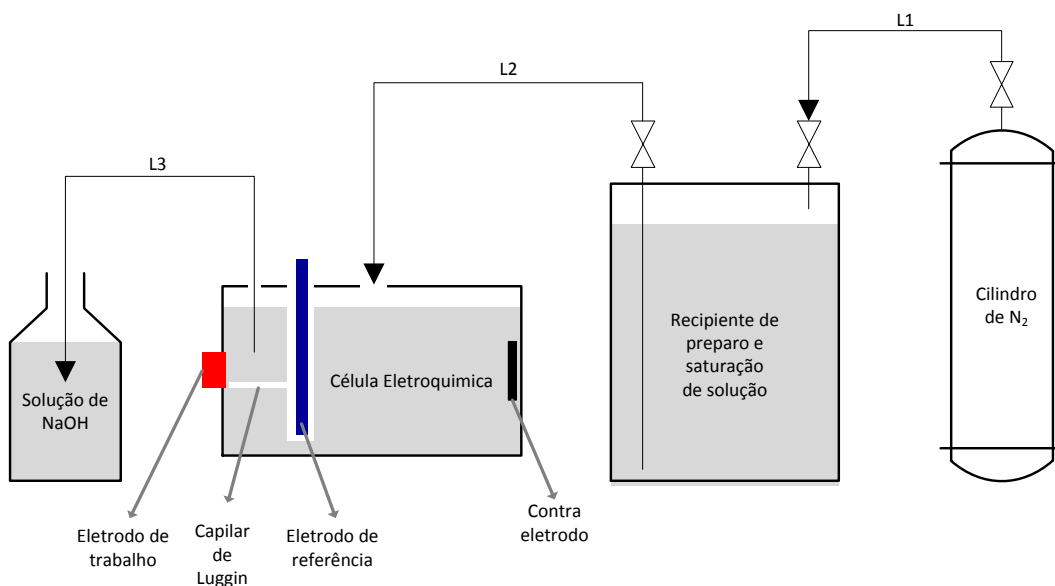
Na etapa final de preparação dos eletrodos de trabalho, logo antes do início da obtenção da curva potenciodinâmica, cada corpo-de-prova foi lixado e polido manualmente com lixas d'água de grana 200, 400 e 600, sendo em seguida lavado com água destilada para remoção dos resíduos de lixamento, lavado com álcool, seco com soprador de ar frio e imediatamente acondicionado na célula eletroquímica sob fluxo de $N_{2(g)}$ 99,999%.

4.3.2 Medidas eletroquímicas

As medidas foram realizadas a temperatura e pressão ambiente em uma célula eletroquímica plana de três eletrodos fabricada pela Princeton Applied Research. Um eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl foi utilizado como referência e uma rede de platina como contra-eleto-rodo.

A preparação para cada medida consistiu em acondicionar o eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, conforme descrito no item 4.3.1 , e imediatamente começar a transferir a solução de teste, com uso de mangueiras de silicone valvuladas, conectando o recipiente de preparação com a célula eletroquímica.

Figura 22 - Representação esquemática do experimento eletroquímico



Legenda: L1 - linha de pressurização; L2 - linha de transferência de solução para a célula; L3 - Linha de lavagem de gases.

Fonte: O autor

A desaeração e transferência foi feita pela aplicação de pressão positiva de $N_{2(g)}$ 99,999% no recipiente de preparação, conforme demonstrado na Figura 22. Caso a desaeração

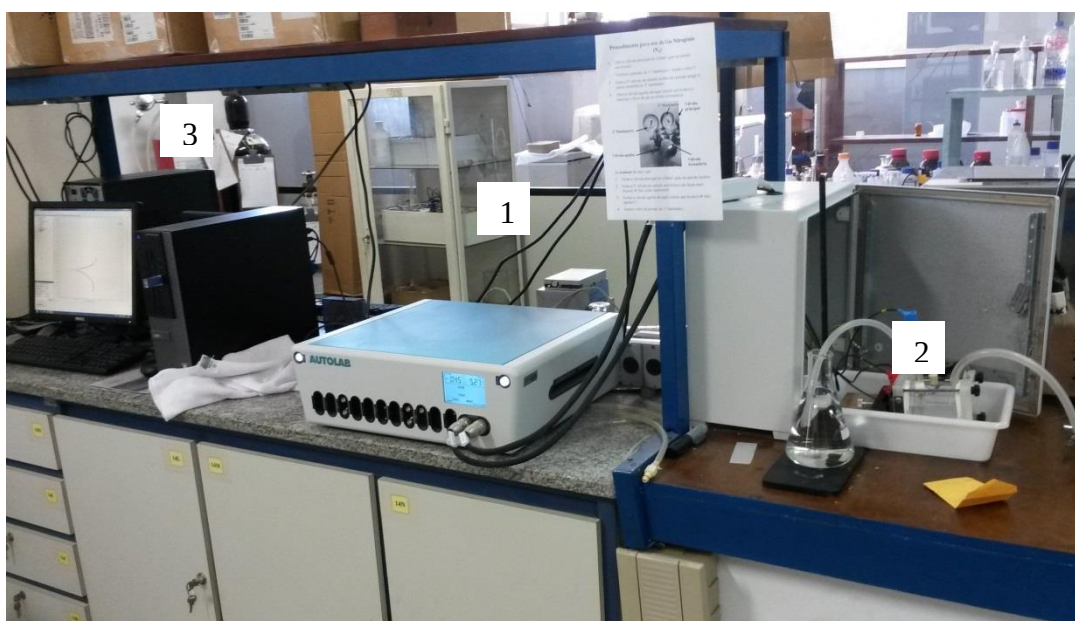
não fosse eficiente a solução ficaria turva devido à separação de enxofre. A saída da célula foi direcionada para um recipiente com solução de NaOH para a coleta do excesso $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT302, equipado com software Autolab NOVA 1.10. A bancada de trabalhos com o equipamento pode ser observada na Figura 23. Primeiramente foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) por 30 min, sendo o valor ao final deste período registrado e tomado como referência para as varreduras potenciodinâmicas. Na sequência foi realizada varredura dos ramos catódico e anódico a uma taxa de 0,166 mV/s, iniciando-se a -250 mV do OCP e seguindo de forma continua até +250 mV de OCP.

4.3.3 Curvas de Tafel

Os dados obtidos nas leituras foram exportados para formato de planilha eletrônica utilizando-se o software Autolab NOVA 1.10. A técnica de regressão de Tafel foi aplicada aos dados utilizando-se o software e MS Excel 2010, no qual foram gerados os gráficos para análise e também foram programadas as fórmulas para os cálculos dos parâmetros de corrosão.

Figura 23 - Bancada de testes eletroquímicos

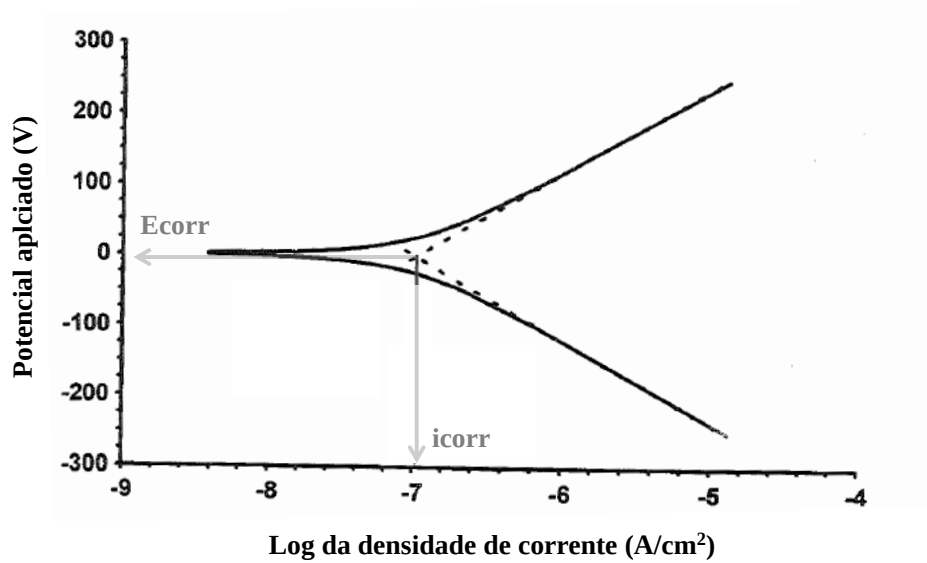


Legenda: 1 - potenciostato; 2- célula eletroquímica; 3 - computador com software de controle

Fonte: O autor

A região considerada linear em ambos os ramos catódico e anódico foi padronizada nas regiões entre ± 50 mV e ± 100 mV de OCP e, com base nestes trechos, foi feita a extrapolação das retas até intersecção. Os valores de i_{corr} - corrente de corrosão e E_{corr} - potencial de corrosão foram obtidos diretamente pela equação das retas, igualando-se o eixo das abscissas. A representação gráfica deste método é demonstrada na Figura 24.

Figura 24 - Obtenção dos valores de i_{corr} e E_{corr} pelo método gráfico



Fonte: Adaptado de Tait (1994)

Os coeficientes anódico e catódico de Tafel, β_a e β_c respectivamente, foram obtidos através Equação (53), sendo $\Delta(\log i)$ a variação do logaritmo da corrente e ΔE a variação da tensão na porção retilínea da curva selecionada para o cálculo. A constante empírica de resistência à polarização B foi calculada através da Equação (54) e a resistência à polarização pela Equação (55).

$$b(a, c) = \frac{\Delta E}{\Delta(\log i)} \quad (53)$$

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (54)$$

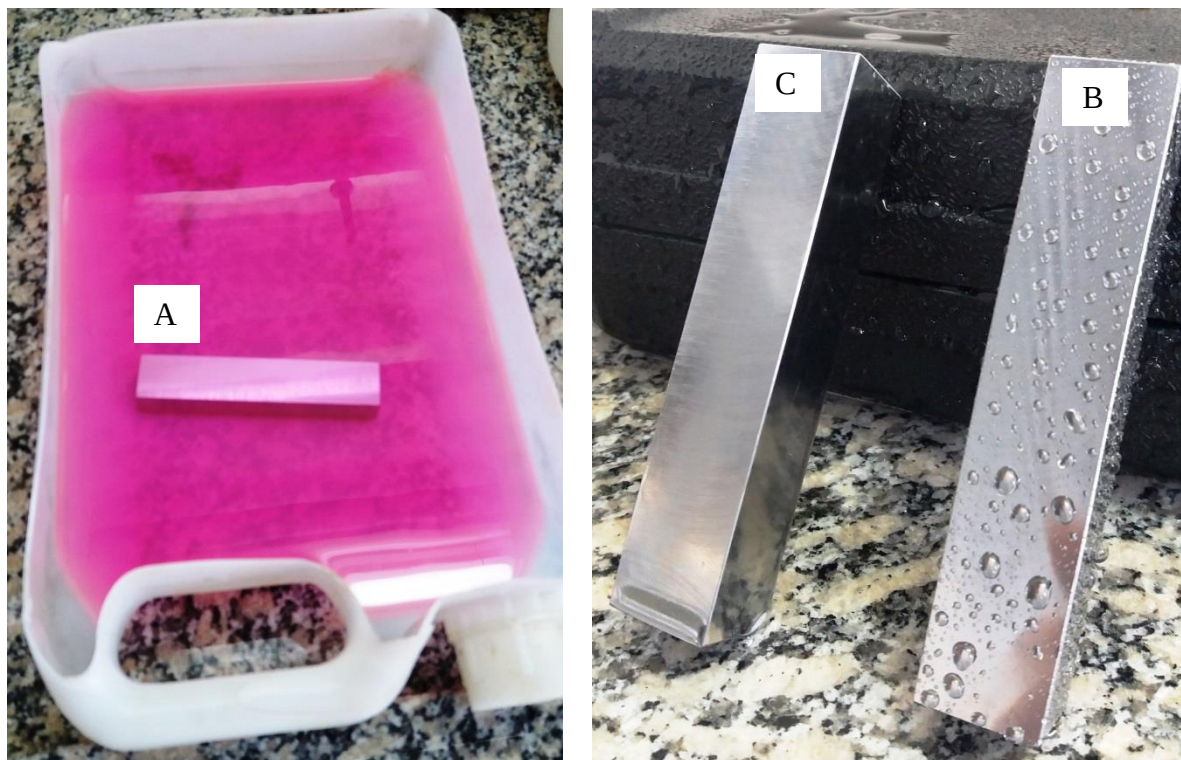
$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (55)$$

4.4 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA A HIC

4.4.1 Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova para os ensaios de HIC foram usinados a partir de amostras de 600 x 150 mm, retiradas dos tubos dos aços API 5L X52MS e API 5L B por corte a plasma. Estas amostras foram serradas e posteriormente fresadas em um centro de usinagem CNC. Todas as etapas do processo foram realizadas com refrigeração por fluido de usinagem, de forma a remover toda a região termicamente afetada pelo calor do processo de amostragem. Na última etapa de desbaste, a profundidade de corte foi limitada a 0,05 mm, com objetivo de se evitar alterações microestruturais superficiais no aço que pudessem ser causadas por trabalho a frio. Ao final foram obtidos 15 corpos-de-prova de cada grau de aço (X52MS e B).

Figura 25 - Método de desengraxe e verificação da eficiência de limpeza



Legenda: A - Limpeza com solução desengraxante; B - Corpo-de-prova antes do processo de limpeza, apresentando “bolhas” de água características de superfície hidrofóbica; C - Corpo-de-prova após processo de limpeza, isento de regiões hidrofóbicas

Fonte: O autor

Com objetivo de gerar superfícies homogêneas e evitar regiões hidrofóbicas, imediatamente antes da entrada em teste, cada corpo-de-prova foi lixado com lixa grana 320, desengraxado com solução de detergente a 2%, enxaguado com água em abundância, lavado

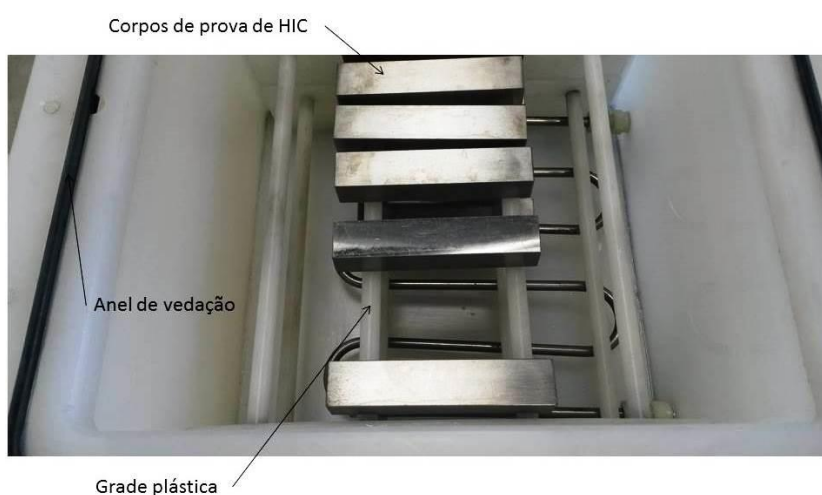
com acetona e por fim lavados novamente com água deionizada. A eficiência do processo de limpeza, bem como a ausência de filmes hidrofóbicos sobre a superfície dos corpos-de-prova, foi checada pelo método de aspersão de água, conforme a norma ASTM F21-2014 (Figura 25-B).

4.4.2 Realização dos ensaios de resistência a HIC

Os testes de resistência a HIC foram realizados no laboratório de corrosão de uma empresa de grande porte do ramo de metalurgia na região do Vale do Paraíba. Foram montados três recipientes de teste, um para cada solução, contendo cada uma 10 corpos-de-prova, sendo cinco de cada tipo de aço, escolhidos aleatoriamente entre os 15 preparados. Os corpos-de-prova foram colocados sobre uma grade plástica elevada a 25 mm do fundo do recipiente e ficaram separados entre si por, no mínimo, 15 mm, de forma que a maior superfície possível ficasse diretamente exposta ao meio de teste, como pode ser observado na Figura 26.

Os recipientes foram fechados por uma tampa parafusada e com um anel de vedação de borracha. Nas tampas estava disponível uma válvula de entrada com tubo pescador, utilizada para a injeção de gases e transferência da solução, e uma válvula de saída, utilizada para o alívio da pressão interna, conectada a um sistema lavador de gases.

Figura 26 - Disposição dos corpos-de-prova dentro do recipiente de teste de HIC



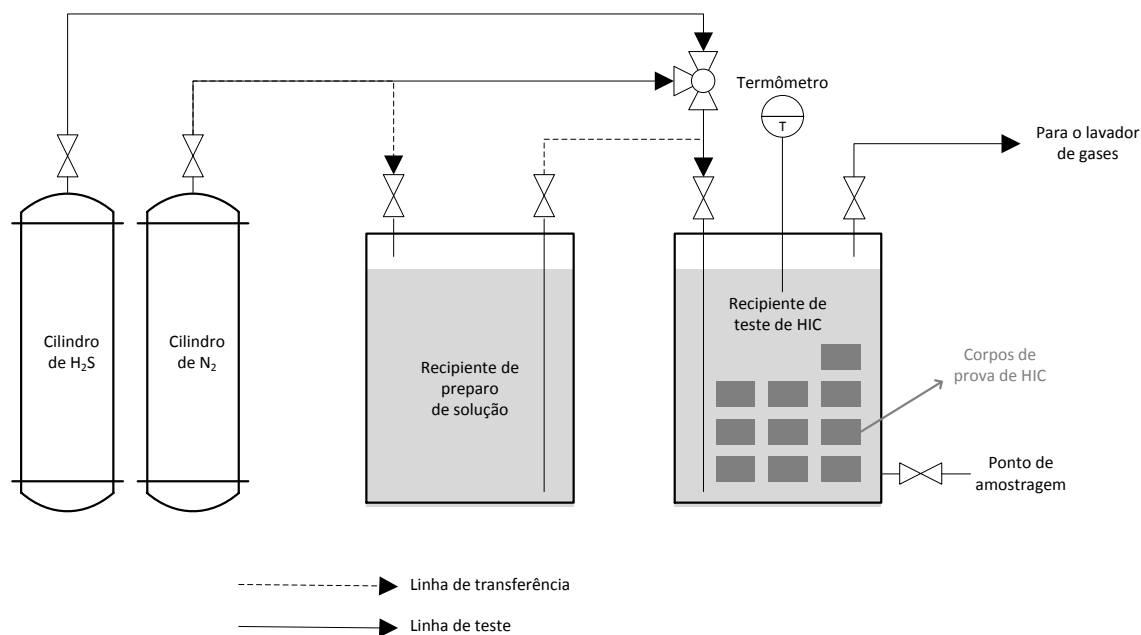
Fonte: O autor

Após fechados, os recipientes foram alocados em capelas equipadas com sistemas de exaustão e detectores de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, onde foram purgados com $\text{N}_{2(g)}$ 99,999% por 1 h a uma vazão

de 100 mL/min para remoção do ar atmosférico. Na sequência, as soluções de teste, já preparadas conforme descrito no item 4.2 deste trabalho, foram transferidas por pressão positiva de $N_{2(g)}$. Ao todo foram transferidos 8,0 L de solução para cada recipiente de teste, representando uma razão aproximada de 8 mL/cm² de área dos corpos-de-prova expostos.

Os recipientes de teste com a solução foram novamente purgados com $N_{2(g)}$ por 1 h a uma taxa de 100 mL/min por litro de solução e, em seguida, saturados com $H_2S_{(g)}$ 99,9% à mesma taxa. Após a saturação, uma amostra de cada solução foi coletada através da válvula de amostragem do recipiente de teste para verificação do pH e da concentração de $H_2S_{(aq)}$, esta última verificada por titulação iodométrica, conforme item 4.2.4 deste trabalho. Na Figura 27 pode-se ver a representação esquemática do experimento.

Figura 27 - Diagrama esquemático dos testes de HIC



Fonte: O autor

Logo após a confirmação de que a solução estava saturada de $H_2S_{(aq)}$, a vazão do gás foi reduzida para apenas algumas bolhas por minuto, de forma a manter o meio saturado e a pressão interna do recipiente levemente positiva, reduzindo assim a possibilidade de difusão de oxigênio atmosférico para dentro do ambiente de teste. Neste momento a hora foi anotada e a partir daí foram contabilizadas 96 horas de exposição até a conclusão do teste.

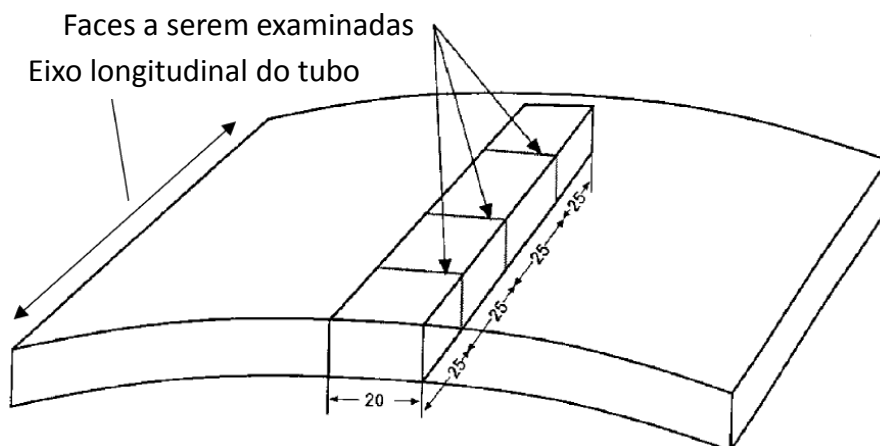
Os testes foram realizados à temperatura controlada de $24 \pm 3^\circ\text{C}$, sendo a temperatura verificada diretamente no meio de teste através de um termômetro inserido pela tampa do recipiente.

Para o acompanhamento da evolução do pH, amostras da solução de teste foram coletadas a cada 24 horas seguindo a mesma metodologia do início do teste. Ao final das 96 horas, a concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ foi novamente verificada para garantir que o meio permanecesse saturado durante todo o período de exposição, e então se interrompeu o fluxo de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ e iniciou-se o processo de remoção do gás solubilizado (dessulfurização) por borbulhamento de $\text{N}_{2(\text{g})}$ em alta vazão por 2 h, de forma a tornar mais segura a abertura do recipiente de teste. O recipiente foi então drenado e aberto, sendo os corpos-de-prova imediatamente lavados em água corrente e esfregados com esponja abrasiva para remoção dos produtos de corrosão, foram secos com jato de ar frio e armazenados em um dessecador contendo sílica.

4.4.3 Análise dos corpos-de-prova de HIC

Os corpos-de-prova de HIC foram seccionados transversalmente em três posições equidistantes, utilizando-se disco de corte abrasivo em uma *cut-off* com refrigeração, gerando quatro blocos de 25 mm, conforme apresentado na Figura 28, na qual também se observa algumas setas indicando as faces a serem analisadas. O primeiro bloco foi descartado e os outros três foram retificados, lixados e polidos até lixa de granulometria 1200, sendo posteriormente atacados com Nital 3% à temperatura ambiente por 5 s e, imediatamente lavados em água corrente, limpos com algodão, lavados com álcool absoluto e secos com ar frio. O objetivo principal do ataque foi diferenciar possíveis trincas de riscos, segregações, inclusões não metálicas ou outras possíveis discontinuidades.

Figura 28 - Local de amostragem e posições para seccionamento da amostra para análise



Fonte: Adaptado de TM0284 - National Association of Corrosion Engineers (2011)

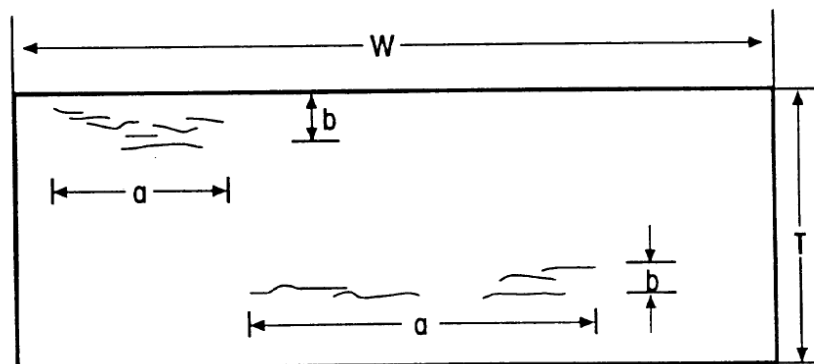
Após o ataque foi feita uma primeira análise visual em um estereoscópio Olympus SZ 11 com ampliação de 10X e na sequência os blocos foram analisados um a um em um microscópio óptico invertido Zeiss Observer Z1M em ampliação de 100X, equipado com *software* de análise de imagens Zeiss AxioVision 4.8. Qualquer trinca observada foi fotografada e mensurada seguindo a metodologia demonstrada na Figura 29, e para estes corpos-de-prova foi calculada a CLR (Proporção de trinca no comprimento) conforme Equação ((56), a CTR (Proporção de trinca na espessura) conforme Equação ((57) e a CSR (Proporção de trinca superficial) conforme Equação ((58), sendo a o comprimento da trinca medido no sentido da largura do corpo-de-prova, W a largura do corpo-de-prova, b a porção da espessura na qual uma mesma trinca se propagou e T a espessura do corpo-de-prova. Estes cálculos foram feitos para cada bloco individualmente e, com base nos valores obtidos nos três blocos, foi calculada a média aritmética de cada corpo-de-prova. Na medição das trincas no sentido longitudinal, trincas separadas por distancias inferiores a 0,5 mm foram consideradas como uma única trinca, conforme determinado na norma NACE TM 0284.

$$CLR = \frac{\sum a}{W} \cdot 100 \quad (56)$$

$$CTR = \frac{\sum b}{T} \cdot 100 \quad (57)$$

$$CSR = \frac{\sum(a \cdot b)}{(W \cdot T)} \cdot 100 \quad (58)$$

Figura 29 - Método de medição de trincas para cálculo da sensibilidade ao HIC



Legenda: a - Comprimento da trinca; b - Espessura da trinca; W - Largura do corpo-de-prova; T - Espessura do corpo-de-prova.

Fonte: TM0284 - National Association of Corrosion Engineers (2011)

4.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

4.5.1 Preparo dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova para análise dos produtos de corrosão via EDS e XRD foram preparados utilizando-se o mesmo procedimento de preparo dos eletrodos de trabalho, o qual se encontra descrito no item 4.3.1 deste trabalho.

4.5.2 Exposição ao meio corrosivo

Para as análises via EDS, um corpo-de-prova foi colocado em cada recipiente de teste juntamente com os demais corpos-de-prova de HIC, passando por todas as etapas descritas no item 4.4.2 deste trabalho. Ao final das 96 horas as amostras foram retiradas da solução teste, cuidadosamente lavadas por imersão em água deionizada e imediatamente acondicionadas em um dessecador com sílica, o qual foi conectado a uma bomba de vácuo para secagem em um ambiente com muito baixa concentração de oxigênio. Após este procedimento, as superfícies das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol 6350 e sua composição determinada por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) com uso de uma sonda Thermo C10015 (acoplada ao MEV) e *software* Noran System SIX.

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima para a exposição dos corpos-de-prova para análises via difratometria de raios-X (XRD), porém estes ficaram expostos aos três diferentes meios corrosivos por 24 horas, com objetivo de se identificar os produtos de corrosão formados no início do processo corrosivo. Cada um dos corpos-de-prova foi analisado em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco equipado com *software* DIFFRAC.EVA. As curvas obtidas foram comparadas as curvas existentes em trabalhos recentes deste mesmo tema. Para a solução 284-B, ainda fez-se um último experimento, expondo um novo corpo de prova ao meio corrosivo por 35 dias. Este mesmo experimento não foi realizado nos outros meios de teste, pois, devido a baixa formação de produtos de corrosão em pH mais baixos, não foi possível a caracterização dos produtos de corrosão por XRD (estas ocorrências são discutidas na seção de resultados e discussão deste trabalho).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS ESTUDADOS

A composição química dos aços estudados é apresentada na Tabela 5, sendo ambos coerentes com suas classificações conforme norma API 5L.

Tabela 5 - Composição química dos aços X52MS e B (%m/m)

Aço	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
X52MS	0,03	0,21	1,18	0,01	0,000	0,004	0,03	0,01
B	0,10	0,32	0,86	0,02	0,002	0,002	0,02	0,02

Fonte: O autor

O resumo das principais propriedades mecânicas é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas dos aços

Aço	LE (MPa)	LR (MPa)	EL(%)	Dureza (HV₁₀)	Tenacidade a -20°C (J)
X52MS	440	485	44	173	403
B	373	458	41	< 170	205

Fonte: O autor

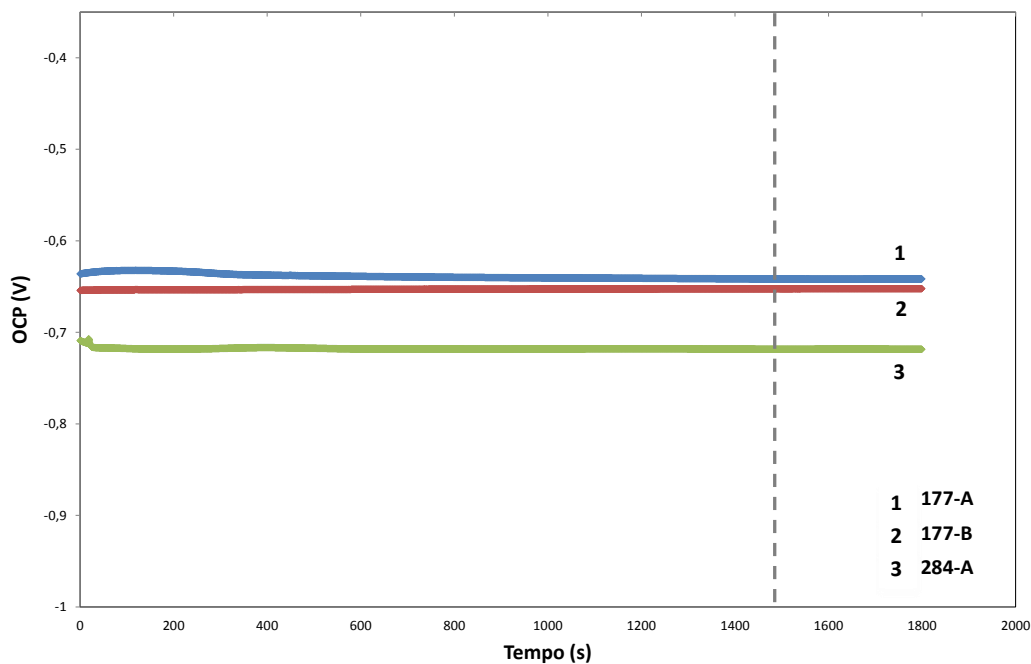
5.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

5.2.1 Potencial de circuito aberto

Os valores do OCP para o aço X52MS em cada solução de teste são praticamente estáveis após aproximadamente 1000 s, como pode ser observado na Figura 30, alcançando um estado aparentemente estacionário para tempos maiores. Os valores do OCP a 1800 s foram muito próximos para as soluções 177-A e 177-B (pH em saturação de 2,7 e 3,5 respectivamente), tornando-se ligeiramente mais negativos (~60 mV) para a solução 284-B (pH em saturação de 5,4). A dispersão das medidas do OCP foi baixa (Figura 31), sendo a diferença máxima entre elas em cada solução de 8 mV. O fato do potencial de corrosão manter-se estável indica que não há uma mudança significativa nas reações anódica e catódica durante o tempo de exposição do aço em cada solução. Isso é consistente com a presença de

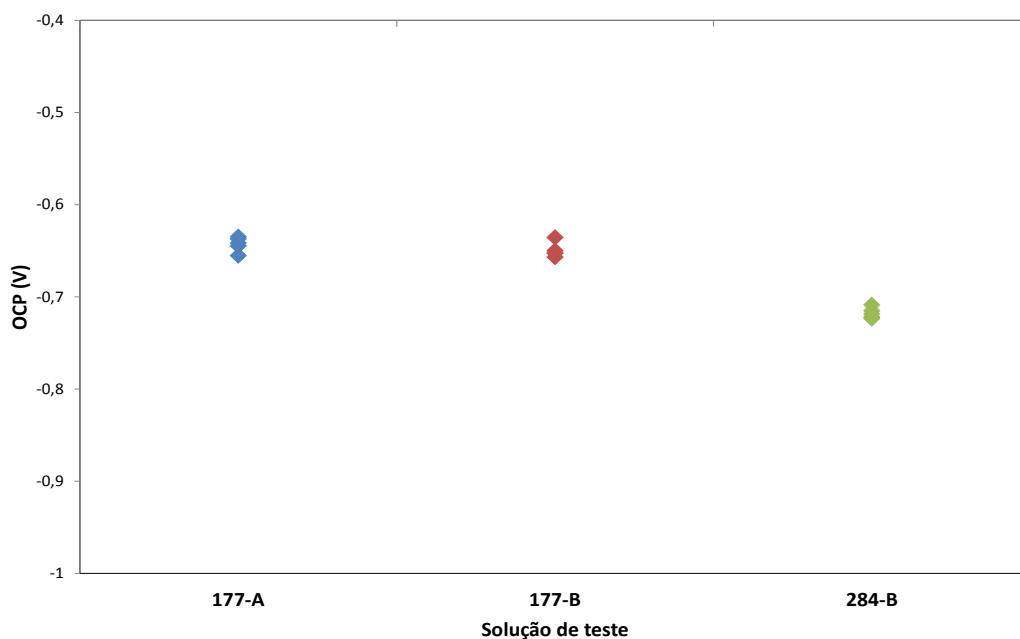
um filme descontínuo de mackinawita que não passiva a superfície metálica e, indiretamente, faz com que a reação de transferência de carga controle a velocidade de corrosão nessa faixa de pH (SHOESMITH et al., 1980).

Figura 30 - Comportamento do OCP do aço X52MS durante 30 min de exposição



Fonte: O autor

Figura 31 - Diagrama de dispersão das medidas de OCP do aço X52MS em solução teste



Fonte: O autor

5.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas

Considerando-se os valores médios obtidos a partir das curvas de polarização (Tabela 7), observa-se o incremento na corrente de corrosão (i_{corr}) com a diminuição do pH. O aumento da agressividade do meio é também refletido na diminuição da resistência de polarização (R_p). As taxas são consideravelmente altas, apesar da formação dos produtos de corrosão, nitidamente observados nos eletrodos após o teste (Figura 34). Isto é consistente com as constatações experimentais de Zheng et al. (2015) e Smith (2015), que revelam que os filmes de sulfetos precipitados a $pH \leq 4$ são descontínuos ou porosos, a $pH \geq 6$ são compactos e entre esses valores possuem características intermediárias.

Tabela 7 - Resultados médios calculados a partir das curvas de polarização

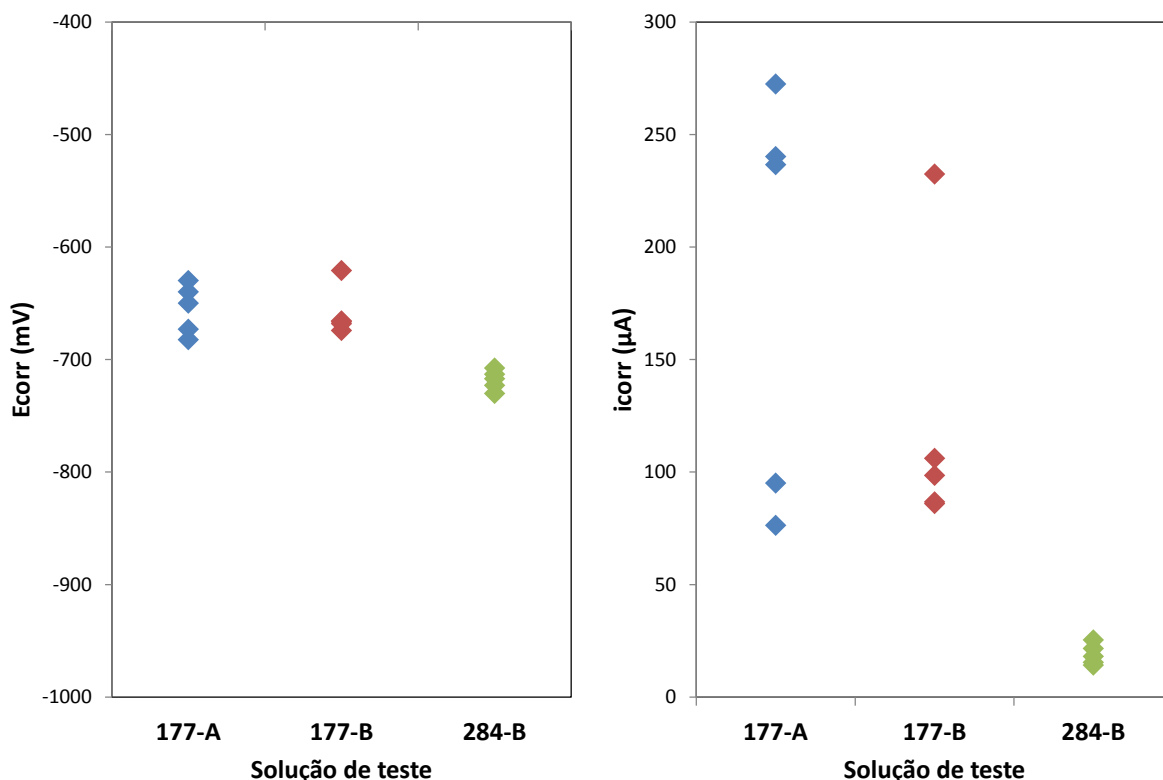
Solução	pH inicial	pH após saturação	Ecorr (mV)	icorr (μA)	Rp (Ω)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
177 - A	2,7	2,9	-655	184	191	133	117
177 - B	3,5	3,5	-659	122	221	89	138
284 - B	8,2	5,4	-718	19	1146	69	163

Fonte: O autor

Considerando-se cada uma das medidas realizadas, observa-se baixa dispersão para os resultados de E_{corr} (Figura 32, à esquerda), com uma diferença máxima entre valores de 22 mV, o que representa cerca de 3% do valor médio calculado. No caso da corrente de corrosão (i_{corr}) a dispersão observada foi bem elevada nas soluções 177-A e 177-B, chegando a uma diferença máxima entre valores de 91 μ A na solução 177-A, cerca de 50% do valor médio calculado. Esta variação fica bem evidente no diagrama de dispersão apresentado no lado direito da Figura 32, e pode ter origem no tipo de produto de corrosão formado nas faixas de pH destas duas soluções, que tem características bem diferentes dos encontrados na faixa de pH da solução 284-B. É sabido que a formação de produtos de corrosão em meio sulfídrico tem impacto direto sobre as taxas de corrosão, porém ainda não são claras as relações entre os produtos formados e as taxas obtidas (LIU et al., 2014). As características dos produtos de corrosão identificados neste trabalho são discutidas a seção 5.4 .

Apesar das variações observadas nas leituras de i_{corr} , os experimentos foram considerados adequados para uma análise qualitativa da agressividade de cada meio em relação ao aço.

Figura 32 - Dispersão dos parâmetros E_{corr} e i_{corr} do aço X52MS

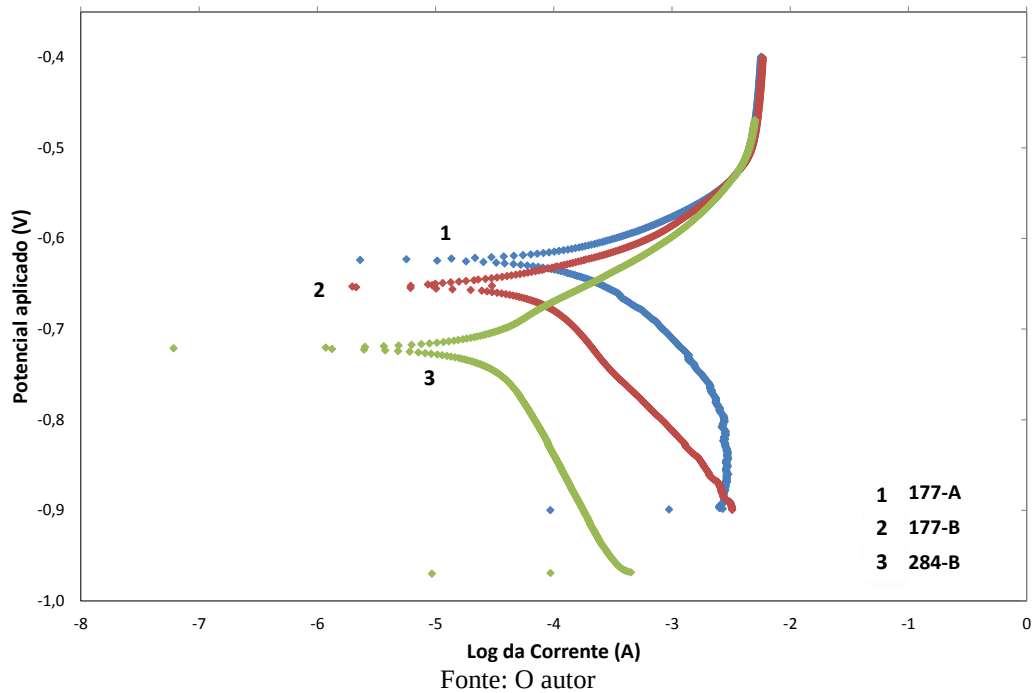


Fonte: O autor

A partir da análise dos gráficos de polarização (Figura 33) observa-se que o processo corrosivo é controlado por ativação nos três meios de teste, já que ocorre incremento da corrente em função do potencial, em ambos os ramos anódico e catódico (TAIT, 1994). Também se observa o aumento da taxa de corrosão com a diminuição do pH, indiretamente caracterizada pelo deslocamento das curvas para a direita.

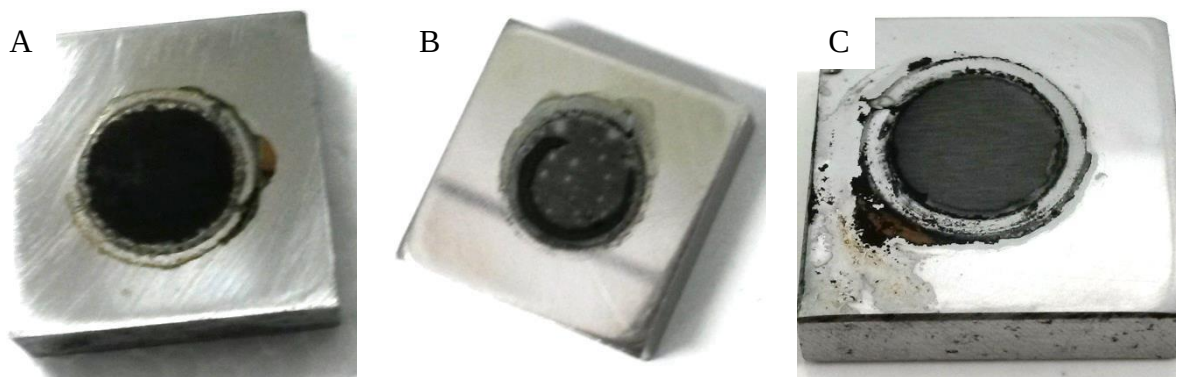
A solução 177-A (Figura 33, curva 1), aparenta ter uma limitação difusional em correntes superiores a 2,8 mA, o que pode ser resultado de restrição de acesso das espécies eletroquimicamente ativas do eletrólito ao eletrodo de trabalho, possivelmente causado pela quantidade de bolhas de $H_{2(g)}$ gerada nesta condição, produto da redução dos íons $H^+_{(aq)}$ (TAIT, 1994), presentes em maior abundância nesta faixa de pH se comparado as outras soluções.

Figura 33 - Perfil das curvas de polarização do aço X52MS nas soluções de teste



Ocorreu formação de camada de produtos de corrosão insolúveis sobre todas as superfícies dos eletrodos de trabalho, como pode ser observado na Figura 34, mesmo em baixos valores de pH, nos quais as solubilidades dos sulfetos de ferro são maiores. Isto provavelmente se deve ao aumento do pH local nas proximidades da superfície do eletrodo, decorrente da reação catódica de redução do hidrogênio, como também observado nos experimentos de Kim, Park e Kim (2016). Entre as características mais evidentes das imagens pode-se destacar um precipitado mais compacto na Figura 34-A e um filme descontínuo na Figura 34-B.

Figura 34 - Aspecto dos eletrodos de trabalho ao final das medidas eletroquímicas



Legenda: A - Solução NACE 284-B; B - 177-B; C - 177-A

Fonte: O autor

5.3 SUSCEPTIBILIDADE AO TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO EM PRESENÇA DE H_2S

5.3.1 Comportamento dos meios de teste

O método utilizado para desaeração e manutenção da pressão interna do recipiente de teste foi eficiente, mantendo os níveis de $O_{2(g)}$ na solução abaixo de 50 ppb, valor considerado adequado para a mitigação de interferências significativas no processo corrosivo estudado (ANSI / NACE TM0284, 2016).

Os meios de teste apresentaram concentração superior a 2300 ppm após 1 h de borbulhamento de $H_{2S(g)}$ em alta vazão e ao final das 96 horas, sendo considerados saturados durante todo o experimento (ANSI / NACE TM0177, 2016). Um pequeno aumento da concentração, da ordem de 300 ppm, foi observado ao final do experimento na solução 284-B, o que pode ser resultado da geração de H_2S pela reação do sulfeto de ferro insolúvel (visualmente em maior quantidade nesta solução) com o ácido clorídrico adicionado durante o procedimento de titulação iodométrica. Os valores obtidos no início do teste (1 h) e ao final (96 h) podem ser observados na Tabela 8.

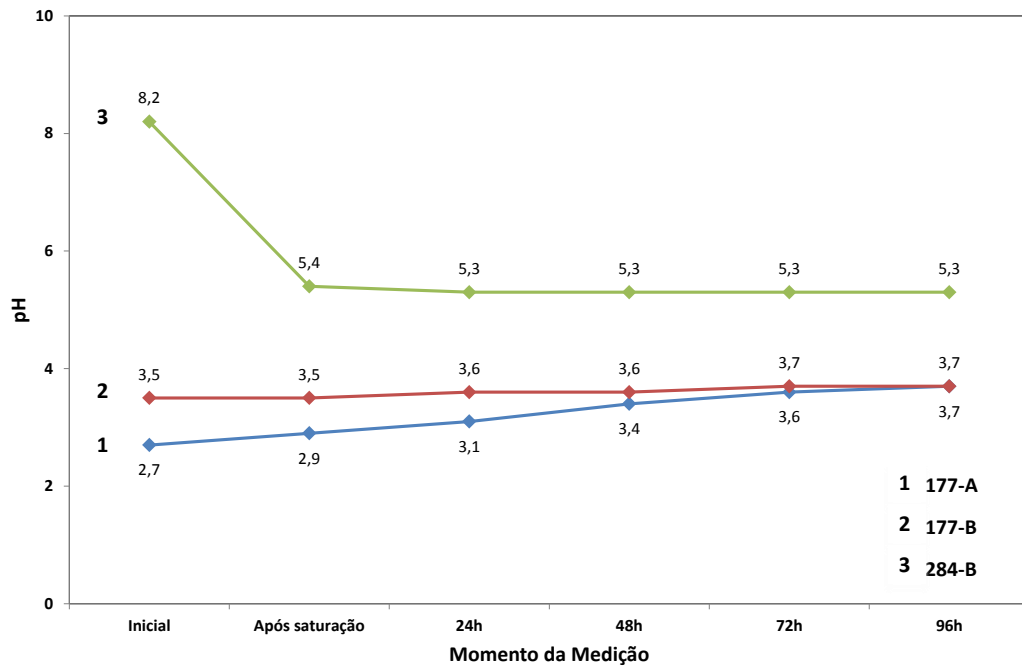
Tabela 8 - Concentração de $H_{2S(aq)}$ no início e fim dos ensaios de HIC

SOLUÇÃO	$[H_2S]_{1h}$ (ppm)	$[H_2S]_{96h}$ (ppm)
177-A	2398	2426
177-B	2402	2452
284-B	2482	2755

Fonte: O autor

O pH da solução 177-A sofreu incremento de uma unidade (Figura 35, curva 1), resultado esperado do processo de corrosão do aço (SILVA et al., 2015). O efeito tampão da solução 177-B manteve a variação de pH dentro de uma faixa de 0,2 unidades (Figura 35, curva 2). A solução 284-B apresentou uma considerável diminuição do pH já na etapa de saturação, resultado da dissociação do $H_{2S(aq)}$ nesta faixa de pH (Figura 35, curva 3), e também um escurecimento da solução já na primeira hora do experimento, causado pela intensa precipitação de sulfetos insolúveis. Provavelmente, o filme formado é suficientemente compacto para diminuir a velocidade de corrosão e não apresentar um aumento significativo do pH no tempo de duração do ensaio.

Figura 35 - Evolução do pH durante os testes de HIC

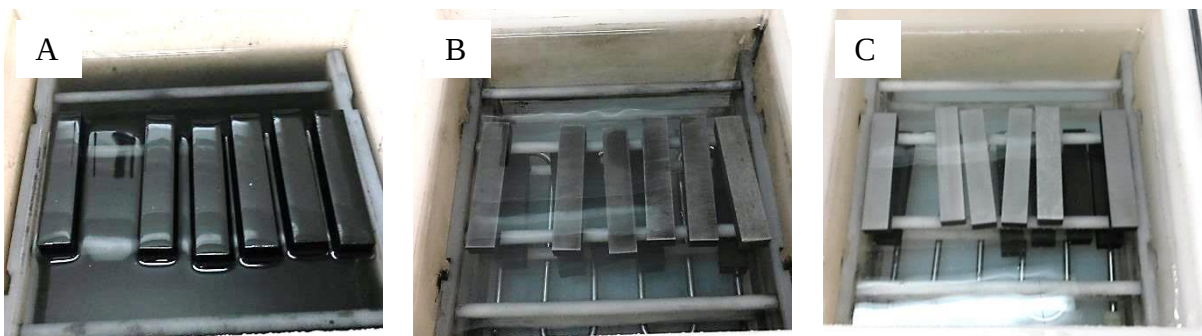


Fonte: O autor

5.3.2 Resultados dos testes de HIC

Ao final dos testes, após a dessulfurização, os recipientes foram abertos e pode-se observar uma camada gelatinosa escura e uniforme sobre a superfície dos corpos-de-prova de expostos à solução 284-B (Figura 36-A), Isso é o resultado das reações de corrosão ocorridas já na primeira hora de exposição, período que se inicia em uma faixa de pH na qual há maior concentração de sulfetos (S^{2-}) em solução, propiciando assim a precipitação de sulfetos de ferro sobre os corpos-de-prova. Este fenômeno foi observado em menor escala na solução 177-B (Figura 36-B) e praticamente não ocorreu na solução 177-A (Figura 36-C).

Figura 36 - Aspecto dos corpos-de-prova ao final do teste de HIC



Legenda: A - Solução NACE 284-B; B - 177-B; C - 177-A

Fonte: O autor

A análise das seções transversais dos corpos-de-prova do aço X52MS não revelou a ocorrência de trincas em nenhuma das condições de teste (Tabela 9). Tal fato se deve a baixa concentração de elementos de liga e consequente baixa segregação e bandejamento da microestrutura (KIM et al., 2007; PALMER; KING, 2008; TOUSSAINT; CHATELET, 2009). Observa-se na Figura 37 que a microestrutura apresenta, predominantemente, matriz ferrítica-bainítica, com elevado refinamento de grãos, com distribuição aleatória de tamanhos e geometrias.

Figura 37 - Microestrutura da região central da chapa do aço X52MS



Amostras atacada com Nital 3%

Fonte: O autor

Tabela 9 - Resultados dos testes de HIC para aço API 5L X52MS

177-A				177-B				284-B			
CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR
1	0	0	0	6	0	0	0	11	0	0	0
2	0	0	0	7	0	0	0	12	0	0	0
3	0	0	0	8	0	0	0	13	0	0	0
4	0	0	0	9	0	0	0	14	0	0	0
5	0	0	0	10	0	0	0	15	0	0	0
Med	0	0	0	Med	0	0	0	Med	0	0	0

Fonte: O autor

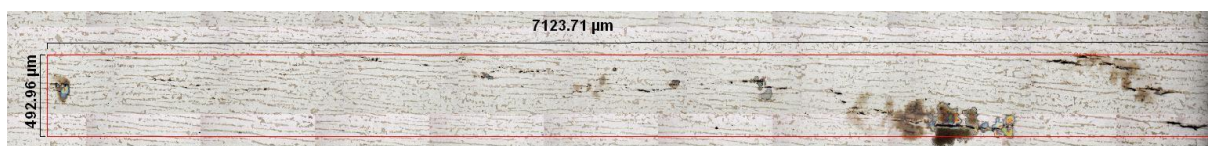
O aço API 5L B apresentou elevados valores de CLR e CTR para a solução 177-A, em média 40% superiores aos observados na solução 177-B e não apresentou trincas na solução 284-B, como pode ser observado na Tabela 10. Os resultados são diretamente proporcionais ao fluxo de permeação de hidrogênio ao qual os corpos-de-prova foram expostos, sendo o coeficiente de difusão reduzido com o aumento do pH (KITTEL et al., 2010; KOBAYASHI et al., 2013) e também com o aumento do volume dos produtos de corrosão depositados sobre a superfície do material (WODARCYK, 2003; ZHOU et al., 2013). A Figura 38 e a Figura 39 trazem exemplos das trincas observadas nas seções dos corpos-de-prova expostos as soluções 177-A e 177-B respectivamente, e foram observadas na porção central da chapa.

Tabela 10 - Resultados dos testes de HIC para aço API 5L B

177-A				177-B				284-B			
CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR	CP	CLR	CTR	CSR
16	26%	3%	1%	21	29%	3%	1%	26	0	0	0
17	35%	4%	1%	22	27%	3%	1%	27	0	0	0
18	48%	4%	2%	23	32%	4%	1%	28	0	0	0
19	35%	5%	2%	24	16%	2%	0%	29	0	0	0
20	46%	7%	3%	25	32%	1%	0%	30	0	0	0
Med	38%	5%	2%	Med	27%	2%	1%	Med	0	0	0

Fonte: O autor

Figura 38 - Trincas em uma das seções do corpo-de-prova 16 exposto a solução 177-A



Fonte: O autor

Figura 39 - Trincas em uma das seções do corpo-de-prova 23 exposto a solução 177-B

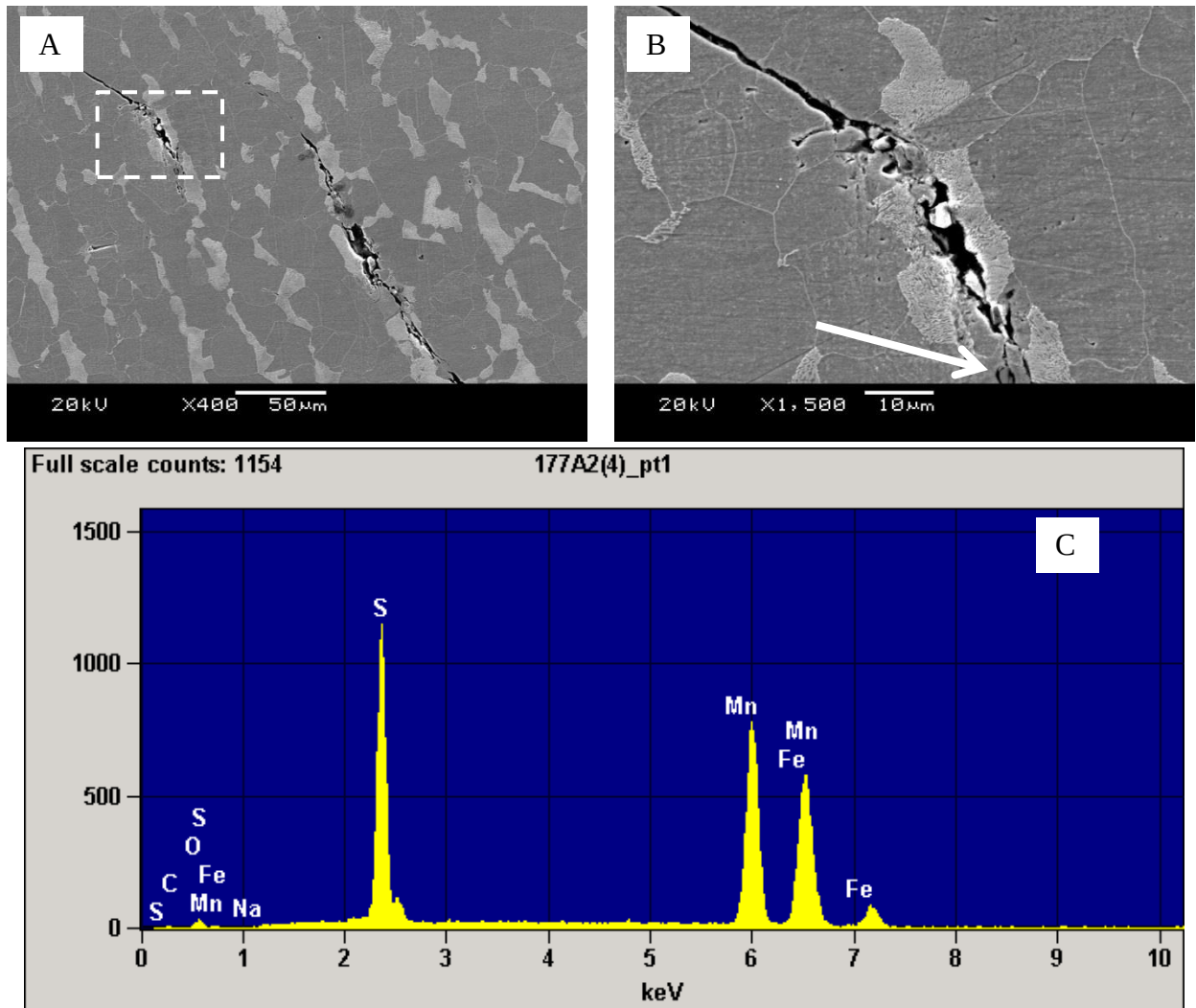


Fonte: O autor

As trincas tiveram como ponto de iniciação, em sua maioria, inclusões não metálicas, em especial as inclusões alongadas de MnS, como as observadas na Figura 40-B, que traz a ampliação da região quadriculada demarcada na Figura 40-A. A caracterização da inclusão na

ponta da trinca indicada na Figura 40-B é apresentada no espectro EDS da Figura 40-C, na qual se observa nitidamente os picos de S e Mn. Inclusões deste tipo são amplamente reconhecidas como pontos de nucleação de trincas de hidrogênio (ELBOUJDAINI et al., 1998; KIM et al., 2007; PALMER; KING, 2008; SOJKA et al., 2008).

Figura 40 - Detalhe da nucleação de trincas a partir de uma inclusão de MnS no aço B



Legenda: A - Micrografia apresentando a ocorrência de HIC com destaque para a região ampliada em B; B - Seta indicando ponto de execução da análise EDS apresentada em C; C - Espectro EDS confirmando a composição da inclusão como sulfeto de manganês.

5.4 PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS NOS MEIOS

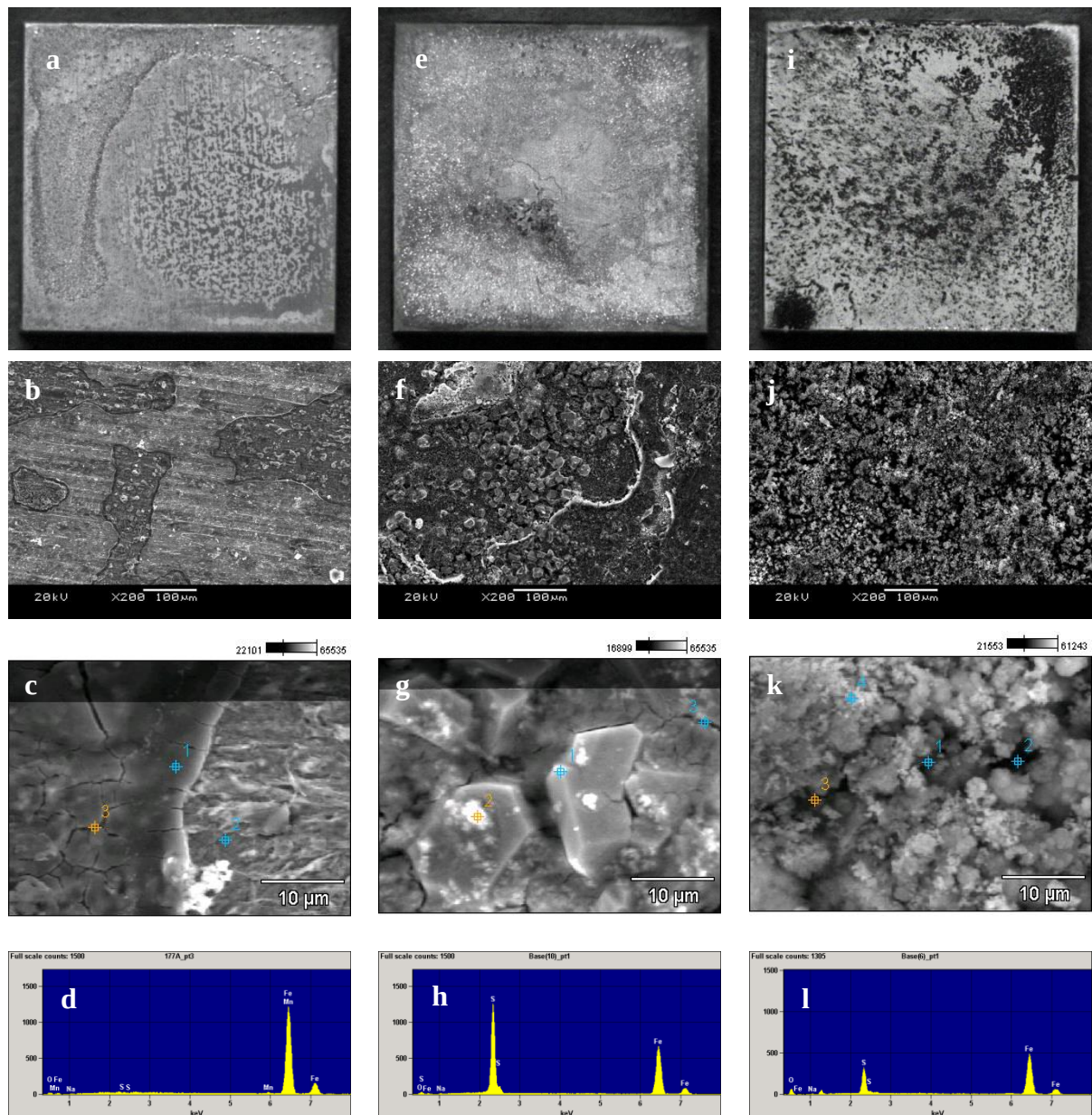
A análise dos produtos de corrosão formados após exposição a cada meio de teste revelou que, para a solução de pH mais baixo (177-A) não houve formação de filme de sulfetos sobre a amostra, fato comprovado pelo espectro EDS apresentado na Figura 41(d), no

qual observa-se somente os picos referentes aos elementos Fe e Mn, principais componentes deste aço. O material aparenta ter sofrido uma corrosão generalizada, o que era esperado, considerando-se a homogeneidade microestrutural e superficial do corpo-de-prova e a acidez do meio utilizado. A ausência de produtos de corrosão sobre a superfície da amostra provavelmente deve-se ao baixo pH do meio e ao curto tempo de exposição, circunstâncias que favorecem a solubilização do sulfeto de ferro. A técnica utilizada para lavagem das amostras também pode ter tido papel relevante na não observação de sulfetos, visto que mesmo nestas condições desfavoráveis a formação de sulfetos, haveria possibilidade de crescimento da mackinawita. Conforme trabalho de Smith (2015) apud Shoesmith et al. (1980), como a reação está ocorrendo somente na superfície do metal, a concentração de íons de ferro e a solubilidade dos sulfetos não são fatores decisivos na cinética desta reação, podendo haver crescimento mesmo em condições de meio não saturado.

Para a solução 177-B observou-se a formação de uma camada aparentemente compacta com certo grau de cristalinidade em algumas partes da superfície da amostra, visíveis na Figura 41(f) e (g), e confirmados pelo pico de S no espectro EDS da Figura 41(h). Formações como esta já foram observadas em trabalhos semelhantes realizados com amostras de aço de baixo carbono submetidas a um meio aquoso com 5% NaCl saturado com H_2S e pH de 4,2 (BAI; ZHENG; CHEN, 2015).

Em função do pH superior da solução 284-B, ocorreu a formação de uma quantidade considerável de sulfetos insolúveis já na etapa de saturação do meio com H_2S , fato também observado na superfície do corpo-de-prova Figura 41(i) e confirmado pelo espectro EDS Figura 41(l). O filme formado apresentou forma física muito diferente das observadas em pH ácido, com uma característica amorfa e, provavelmente com maior resistência à difusão das espécies iônicas, dificultando assim o processo corrosivo quando comparado aos filmes menos espessos e com rachaduras, o que explica o considerável aumento no valor de R_p e a diminuição de I_{corr} nas presentes condições experimentais.

Figura 41 - Fotos em estereoscópio, micrografias em MEV e espectros por EDS dos produtos de corrosão do aço X52MS



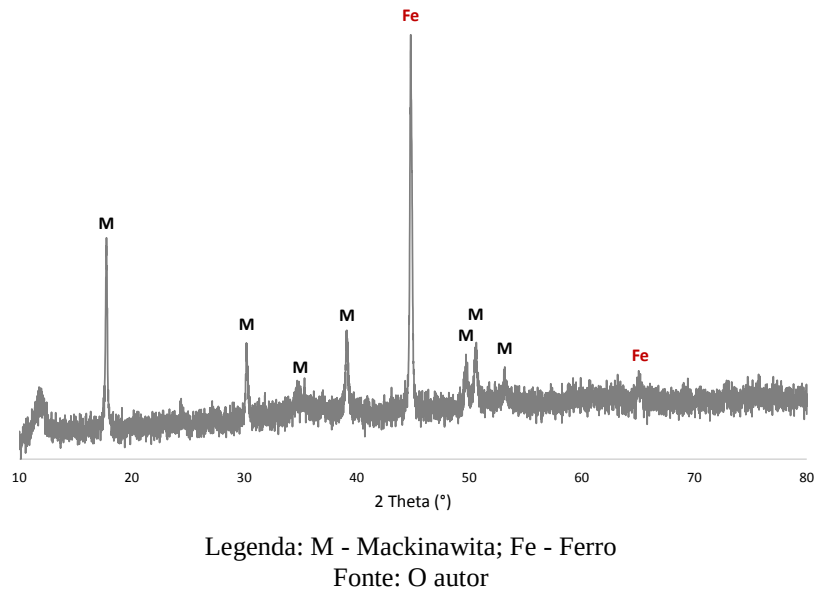
Legenda: Solução 177-A: estereoscópio (a), MEV 200X (b) e 3000X (c) e EDS (d); Solução 177-B: estereoscópio (e) MEV 200X (f) e 3000X (g) e EDS (h); Solução 284-B estereoscópio (i), MEV 200X (j) e 3000X (k) e EDS (l)

Fonte: O autor

A técnica utilizada para análise via XRD só foi eficaz na detecção de produtos de corrosão da amostra exposta a solução 284-B, que visualmente já apresentava uma camada mais espessa e homogênea depositada sobre sua superfície. O resultado da varredura realizada após 24 horas de exposição é apresentado na Figura 42, na qual se observa os picos referentes

à mackinawita (representados pela letra M), a forma cristalina de FeS termodinâmica e cineticamente favorecida na ausência de oxigênio (NING et al., 2015).

Figura 42 - Varredura por XRD do aço X52MS exposto a solução 284-B por 24 h



Os picos, claramente observados na Figura 42, a aproximadamente 18°, 30°, 35°, 38°, 50° e 54° são característicos da mackinawita. Estes pontos foram identificados por comparação com trabalhos semelhantes, como o apresentado na Figura 43, na qual uma amostra de aço carbono foi exposta por sete dias a uma solução salina com pH₂S de 10%. Constatações semelhantes também foram feitas nos trabalhos de Zheng et al (2014) e Zhou et al (2014).

Figura 43 - Varredura por XRD do aço exposto a solução salina com H₂S por 7 dias

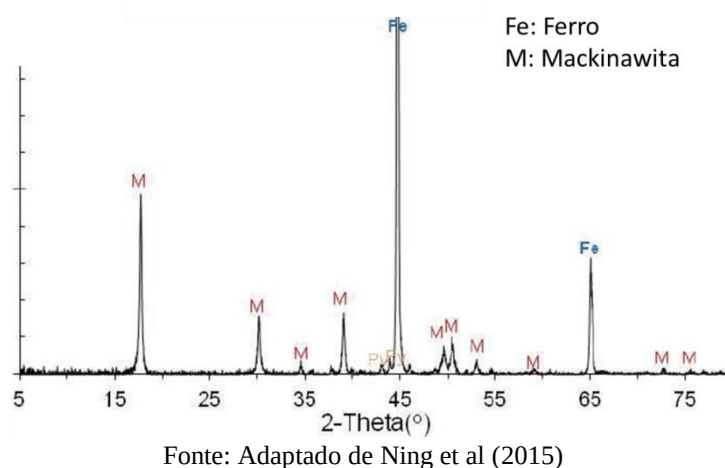
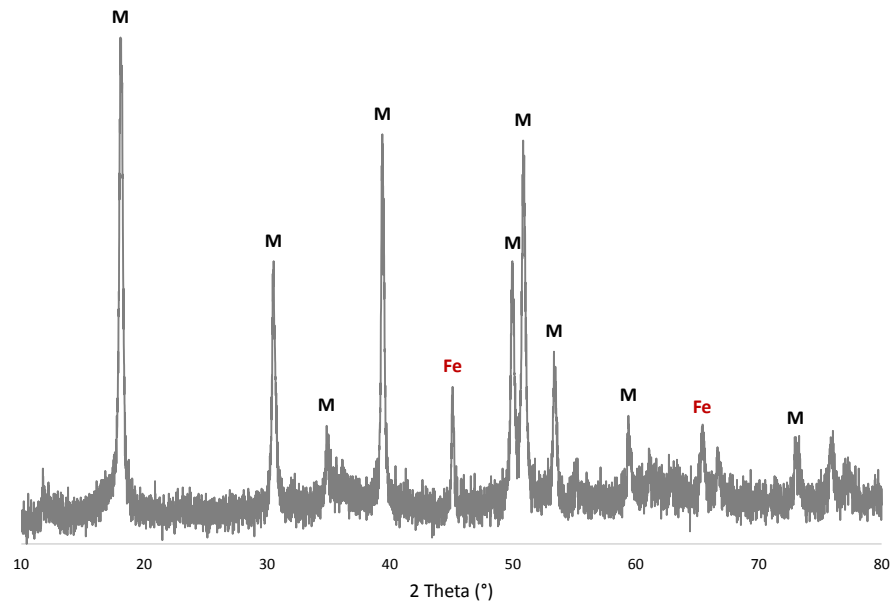


Figura 44 - Varredura por XRD do aço X52MS exposto a solução 284-B por 35 dias



Legenda: M - Mackinawita; Fe - Ferro
Fonte: O autor

Na Figura 44, onde é apresentado o resultado da varredura realizada após 35 dias de exposição à solução 284-B, observa-se a intensificação dos picos de mackinawita e redução nos picos do ferro (representado na figura pela sigla Fe), provavelmente causada pela camada mais espessa de sulfetos formada. Apesar do maior tempo, não se observa de forma clara a formação de outras fases do sulfeto de ferro.

6 CONCLUSÃO

De forma geral conclui-se que, tanto o fenômeno de corrosão da superfície quanto o de tendência ao trincamento, tem relação direta com o pH da solução de teste, sendo o meio menos agressivo na medida em que o pH aumenta. As principais observações que embasam com esta afirmação são listadas abaixo:

- I. A densidade da corrente de corrosão no pH mais baixo (177-A) foi até 10 vezes maior que no pH mais elevado (284-B), tendo a resistência de polarização um comportamento inverso;
- II. Em pH superior a 5 (284-B) não se observou a ocorrência de trincas decorrentes do fenômeno de HIC, mesmo em um aço com presença de inclusões de MnS;
- III. Em pH na faixa de 2,7 a sensibilidade média ao trincamento na longitudinal foi 40% superior que em pH na faixa de 3,5;
- IV. Houve baixa formação/deposição de sulfetos sobre a superfície do metal em pH baixo (177-A e 177-B). Uma camada mais homogênea e espessa, porém pouco aderente, foi observada em pH superior a 5 (284-B), sendo composta principalmente por mackinawita (FeS).

7 TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros são apresentadas abaixo, de forma a complementar e avançar nos estudos iniciados neste trabalho:

- I. Estudo da região soldada dos dutos sob as mesmas condições apresentadas neste trabalho, identificando-se o comportamento do metal de solda, da região e interface entre solda e metal base (linha de fusão) e da zona termicamente afetada pelo calor;
- II. Avaliação da influência da pressão parcial de H_2S e da temperatura nos fenômenos de corrosão, visando a melhor compreensão sobre o desempenho do material em ambientes não saturados e em diferentes condições térmicas;
- III. Avaliação da influência da tensão sobre o material exposto a estes meios corrosivos, seu impacto na velocidade de corrosão superficial, na formação de pites e a interação dos fenômenos de HIC e SSC.

REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F. R. et al. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530–553, 2009.
- ANSI / NACE TM0177. **Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments**. Houston: NACE International, 2016.
- ANSI / NACE TM0284. **Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking**. Houston: NACE International, 2011.
- ANSI / NACE TM0284. **Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steel for Resistance to hydrogen-Induced Crack**. Houston: NACE International, 2016.
- API 5L. **Specification for Line Pipe**. Washington: API Publishing Services, 2012.
- ASTM D 1141. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**. West Conshohocken: ASTM International, 2013.
- BAI, P.; ZHENG, S.; CHEN, C. Electrochemical characteristics of the early corrosion stages of API X52 steel exposed to H₂S environments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 295–301, 2015.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2^a ed. Rio Grande do Sul: Bookman, 2005.
- BUENO, A. H. S.; MOREIRA, E. D.; GOMES, J. A. C. P. Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 36, p. 423–431, 2014.
- DAVISON, W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. **Aquatic Sciences**. v. 53/4, p. 309–329, 1991.
- ELBOUJDANI, M. et al. Hydrogen-Induced Cracking and Effect of Non-Metallic Inclusions in Linepipe Steels. **NACE Corrosion**, n. 748, 1998.
- GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. 1^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**. New Jersey: Wiley, 2010.
- HINDS, G. et al. Impact of surface condition on sulphide stress corrosion cracking of 316L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 71, p. 43–52, 2013.
- HUGHES, M. N.; CENTELLES, M. N.; MOORE, K. P. Making and working with hydrogen sulfide. The chemistry and generation of hydrogen sulfide in vitro and its measurement in vivo: A review. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 47, n. 10, p. 1346–1353, 2009.

IEA. **World Energy Outlook 2008**. Paris: International Energy Agency, 2008.

IEA. **Resources to Reserves 2013 - Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future**. Paris: International Energy Agency, 2013.

ISO 15156-1. **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 1**. Switzerland: International Organization for Standardization, 2009.

ISO 15156-2. **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 2**. Switzerland: International Organization for Standardization, 2009.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.

KIM, S. J.; PARK, J. H.; KIM, K. Y. Effect of microstructure on sulfide scale formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in sour environment. **Materials Characterization**, v. 111, p. 14–20, 2016.

KIM, W. et al. The effect of metallurgical factors on HIC of high strength linepipe steel. **NACE Corrosion**, n. 7500, p. 1–9, 2007.

KITTEL, J. et al. Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage. **Corrosion Science**, v. 52, n. 4, p. 1386–1392, 2010.

KOBAYASHI, K. et al. Proposal of HIC Test Solution with Buffer Capacity in NACE TM0284. **NACE Corrosion**, n. 2289, 2013.

LIU, M. et al. Corrosion Behavior of X52 Anti-H₂S Pipeline Steel Exposed to High H₂S Concentration Solutions at 90°C. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 5, p. 504–510, 2014.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente**. Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. **Anais...**Resende, Brazil: 2005

MOHTADI-BONAB, M. A. et al. The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 1096–1107, 2015.

MORSE, J. W. et al. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. **Earth Science Reviews**, p. 1–42, 1987.

NING, J. et al. A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. **NACE Corrosion**, n. 2462, 2013.

NING, J. et al. Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. **NACE Corrosion**, n. 5507, p. 1–19, 2015.

OPEC. **World Oil Outlook**. Vienna: Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2016.

Disponível

em:

<http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO2016.pdf>.

PALMER, A. C.; KING, R. A. **Subsea Pipeline Engineering**. Tulsa, Oklahoma: PennWell, 2008.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1^a ed. São Paulo: IPT, 1993.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2^a ed. Houston: NACE, 1974.

RICKARD, D.; LUTHER, G. W. Chemistry of iron sulfides. **Chem. Rev.** v. 107, p. 514–562, 2007.

RUSSEL, J. B. **Química Geral Vol. 2**. 2^a ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 4399–4981, 2015.

SHOESMITH, D. W. et al. The formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. **J. Electrochem**, p. 1007–1015, 1980.

SILVA, M. V. F. et al. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. v. 38, n. 2, p. 293–296, 2015.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo-SP: Editora Thomson, 2006.

SMITH, S. N. Current Understanding of Corrosion Mechanisms Due to H₂S in Oil and Gas Production Environments. **NACE Corrosion**, n. 5485, p. 1–10, 2015.

SMITH, S. N.; BROW, B.; SUN, W. Corrosion at higher H₂S concentrations and moderate temperatures. **NACE Corrosion**, n. 11081, p. 1–18, 2011.

SOJKA, J. et al. Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 480, n. 1–2, p. 237–243, 2008.

SUN, W.; NEŠIĆ, S. A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel. **NACE Corrosion**, n. 7655, p. No.07655, 2007.

SUN, W.; NEŠIĆ, S.; YOUNG, D. Equilibrium expressions related to the solubility of the sour corrosion product Mackinawite. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 1738–1742, 2008.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. [s.l: s.n.]. v. 26

TOUSSAINT, P.; CHATELET, R. DE. Recent experience on sour service resistant steels behavior. **NACE Corrosion**, n. 9352, p. 1–18, 2009.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5^a ed. São Paulo-SP: Editora Mestre Jou, 1981.

WODARCYK, J. Review of Published Literature on Wet H₂S Cracking of Steels Through 1989. **Society**, v. 294, n. 24185, p. 1–21, 2003.

ZHENG, S. et al. Dependence of the abnormal protective property on the corrosion product film formed on H₂S-adjacent API-X52 pipeline steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13919–13925, 2014.

ZHENG, Y. et al. Mechanistic study of the effect of iron sulfide layers on hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. **Nace Corrosion**, n. 5933, p. 1–20, 2015.

ZHOU, C. et al. The effect of the partial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel. **Corrosion Science**, v. 67, p. 184–192, 2013.

ZHOU, C. et al. Effects of environmental conditions on hydrogen permeation of X52 pipeline steel exposed to high H₂S-containing solutions. **Corrosion Science**, v. 89, p. 30–37, 2014.