Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Microscopia óptica *in situ* usada para análise da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto acoplada a técnicas eletroquímicas

Alexsandro M. Zimer[1], Emerson C. Rios[2], Paulo C.D. Mendes[3], Ernesto C. Pereira[5], Lucia H. Mascaro[4]

Abstract

This work presents a study of the carbon steel (1040) corrosion in aqueous solution containing dissolved H_2S at different pHs in order to investigate the effect of H_2S_{aq} and HS^-_{aq} species. The electrolyte used are acetic acid and phosphate buffer solution in presence or absence of 3,5 wt% NaCl containing 100 and 1000 ppm of Na_2S. The steel corrosion investigation was carried out using potential polarization, open circuit and in situ optical microscopy techniques. The influence of H_2S concentration and the effect of immersion time of metal sample on the corrosion environmental were investigated. Using the in situ optical microscopy coupled with electrochemical measurements we were able to detect the dissolution of ferrite in pearlite region and the formation of iron sulfide films with different colors. The morphological analysis using digital image processing allows the classification of different types of surface corrosion damage, where the observed steel surface reveals the inter-grain corrosion site, pite corrosion and the initial stage formation of the film over pearlitic grains.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da corrosão do aço carbono 1040 em solução aquosa contendo H_2S dissolvido, em diferentes pHs de modo que se tivesse em solução as espécies H_2S_{aq} e HS^-_{aq}. Os eletrólitos usados foram: tampão acetato e fosfato, na presença e ausência de 3,5% de NaCl. em uma solução contendo 100 e 1000 ppm de Na_2S. A corrosão do aço foi estudada por meio curvas de polarização (CP), medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e microscopia óptica *in situ*. A influência da concentração de H_2S e o efeito do tempo de imersão da amostra no meio corrosivo foram investigados. Na presença de H_2S ocorreu a dissolução ativa do ferro e na presença de HS^- houve a formação de um filme protetor. Pelas imagens de microscopia óptica *in situ*, realizadas durante a obtenção das curvas de polarização, pode-se observar a dissolução da ferrita na região da perlita e a formação de filmes, que pela coloração variada, foi atribuído ao de sulfeto de ferro. A análise morfológica e classificação dos tipos de corrosão de superfície, realizadas por processamento digital das imagens, mostraram que ocorre a corrosão intergranular e por pites e que a formação do filme ocorre inicialmente sobre uma das fases do aço carbono, os grãos perlíticos.

[1] Doutor, Físico Química - Universidade Federal de São Carlos
[2] Mestre, Físico Química - Universidade Federal de São Carlos
[3] Graduando em Química - Universidade Federal de São Carlos
[4] Professor Doutor em Química – Universidade Federal de São Carlos
[5] Professora Doutora em Química – Universidade Federal de São Carlos

Palavras-chave: corrosão em meio de sulfeto, microscopia óptica *in situ*, perlita, ferrita.

Introdução

A corrosão em meio de sulfeto, encontrada na produção e transporte de hidrocarbonetos na indústria petrolífera, ocorre pela formação de sulfeto de ferro na superfície do aço atacado [1, 2]. Este produto de corrosão pode atuar em diferentes graus de inibição ou mesmo ativação da corrosão do aço, o que dependerá de outros fatores, tais como: concentração de sulfeto, espécie de sulfeto dissociada no meio, presença de sais e da própria microestrutura da liga, isto é, das heterogeneidades microscópicas do material metálico como contornos de grãos, inclusões, fases metálicas presentes e zonas termicamente afetadas [3]. Muitos destes defeitos superficiais podem ser observados utilizando um microscópio óptico e, neste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia que envolve a construção de uma célula onde a progressão dos efeitos da corrosão sobre as heterogeneidades podem ser acompanhadas *in situ*, gerando uma sequência de imagens que é representativa da evolução do ataque em função do tempo de exposição ao meio agressivo. O processamento digital destas imagens é uma ferramenta recente para a interpretação do processo da corrosão e pode proporcionar a uma metodologia de análise e classificação dos danos das superfícies corroídas. A Neste sentido, este trabalho tem como objetivo o estudo da corrosão do aço carbono 1040 em solução aquosa contendo diferentes espécies de enxofre dissolvido, H_2S, HS^- ou S^{2-} em diferentes pHs para se gerar as espécies H_2S_{aq} e HS^-_{aq} e com isso investigar, além da influência da espécie de sulfeto dissociada, o efeito da presença de cloreto sobre as diferentes regiões composicionais da liga. Para tanto a corrosão do aço foi estudada por microscopia óptica *in situ* durante as medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) e curvas de polarização (CP). Estas medidas foram também filmadas com esse arranjo experimental e as imagens obtidas foram quantificadas. Com o processamento digital das imagens foi possível correlacionar a evolução da corrosão com o perfil obtido nas medidas de E_{ca} e CP. Por fim, os filmes formados sobre a liga foram caracterizados *ex situ*, por meio de técnicas como EDS, MEV e DRX.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

Revisão bibliográfica

A avaliação do aço carbono em meio de H_2S é importante na indústria eletroquímica devido ao impacto econômico deste fenômeno que envolve: custos diretos (reparos e substituições), preventivos (desenvolvimento e aplicação de revestimentos anticorrosivos) e indiretos quando ocorre interrupção de uma linha de produção. Além é claro de impactos sociais como acidentes com perda de vidas ou impactos ambientais como vazamentos de oleodutos [4]. A corrosão dessas tubulações se deve a presença de espécies agressivas nessa mistura de hidrocarbonetos, tais como: sulfetos, polisulfetos, cianetos, ácidos naftêncios, compostos nitrogenados, compostos oxigenados, entre outros [5]. Uma vez que as reações que se tomam na superfície de um material metálico usado para uma dada aplicação são de caráter deteriorante, a precisa forma de ataque sobre o material metálico, a natureza dos produtos de corrosão, a velocidade e extensão das reações e a localização das reações de corrosão, devem ser todas levadas em conta [3].

A natureza físico-química e espessura desses filmes são dependentes do potencial, tempo, e pH do meio e podem ser estudadas por técnicas eletroquímicas [1, 2, 6, 7]. Recentemente, novas técnicas estão sendo empregadas no estudo da corrosão como a classificação de imagens [8], a qual é comumente usada em diversos campos das ciências como biologia e medicina [9], mas tem sido pouco usada em análises de processos corrosivos. Embora, por outro lado, ainda hoje se encontre peritos em corrosão que fazem diagnóstico sobre superfícies atacadas apenas pela análise a olho nu.
A observação da superfície corroída pode oferecer muitas informações sobre o processo de corrosão. Por exemplo, a evolução dos ataques por pites, que podem também ser quantificados em termos de profundidade, em alguns casos, bem como pela distribuição espacial e de tamanhos sobre a superfície [4]. A modelagem da imagem pode envolver técnicas de análise de estatística espacial para predizer interação entre sítios de pites metaestáveis na nucleação de eventos futuros [10, 11]. A imagem da zona atacada pode ser usada para se determinar o tamanho de grãos nas amostras e com isso correlacioná-los com o histórico de processamento do material [12], ou também para se realizar a extrapolações da estrutura através de modelos tridimensionais [13].

Experimental

Soluções: Os eletrólitos usados foram tampão acetato (pH = 3,5) e fosfato (pH = 7,0), na presença e ausência de 3,5% de NaCl, com H_2S dissolvido. Desta forma, devidos ao equilíbrio dissociativo do H_2S, diferentes espécies, tais como, H_2S_{aq} e HS^-_{aq} são geradas, respectivamente. Uma solução estoque de 10.000 ppm de H_2S foi preparada pela dissociação do sal $Na_2S.9H_2O$ na concentração de 0,311 mol L^{-1}, a qual teve alíquotas adicionadas as soluções tampão para gerar as concentrações de 100 e 1000 ppm no eletrólito.

Técnicas: Para a realização da filmagem *in situ* do aço carbono 1040 exposto ao meio corrosivo utilizando o microscópio óptico com aumento otimizado no valor de 200 x foi construído o arranjo experimental ilustrado na Figura 1. A amostra de aço foi preparada com um polimento com lixas de granulometria cada vez menor até 1/4 μm e desengraxada em acetona por 3 min em banho ultrassônico. Como ilustrado na Figura 1 o arranjo permitiu, simultaneamente as medidas ópticas, o monitoramento do Eca. Após o estado estacionário ter sido atingido foi realizada uma curva de polarização utilizando a voltametria linear (VL), empregando os seguintes parâmetros experimentais: velocidade de varredura de 0,1 mV s^{-1} com um intervalo de potenciais (ΔE) de 200 mV na direção anódica e catódica. A taxa de aquisição das imagens foi de 0,1 e 0,5 frames s^{-1} para o E_{ca} e para a CP, respectivamente, simplesmente porque não houve a necessidade de uma resolução temporal menor nas medidas de Eca uma vez que as mudanças observadas foram lentas. Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato AutoLab mod. PGSTAT 30, conectado a um microcomputador com o programa GPES. As microanálises, por EDS, e as micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEG da marca Philips, modelo XL-30.

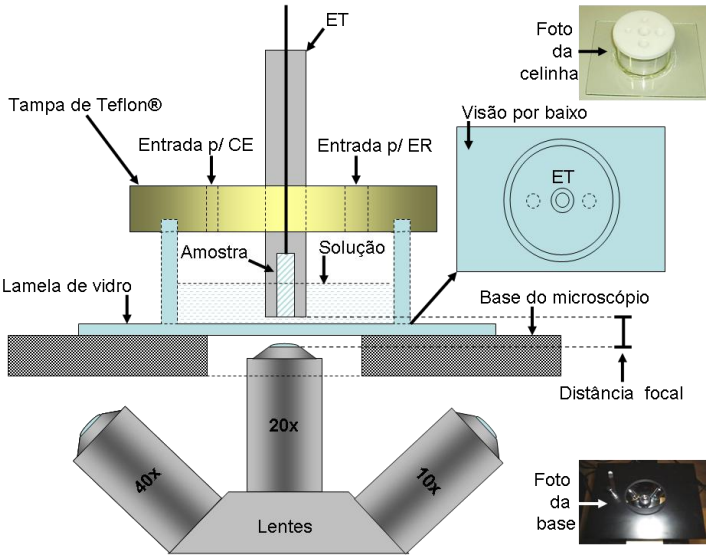


Figura 1: Diagrama esquemático envolvendo a célula eletroquímica e a base do microscópio óptico invertido para melhor compreensão de como a parte frontal do eletrodo de trabalho foi focalizada por baixo em aumentos de 100, 200x e 400x.

Tratamento das imagens: As imagens foram tratadas utilizando-se o programa ImageJ®. Para o tratamento quantitativo, as imagens com uma resolução de 1280x1024 pixels, foram, inicialmente, calibradas para o aumento de 200x utilizado na aquisição resultando em uma imagem de 340,0 x 272,0 μm e binarizadas. Desta forma, comparando-se as áreas das regiões pretas (bit 0) e brancas (bit 1) pode-se facilmente determinar quais regiões superficiais foram corroídas e quantificá-las em função do tempo. É importante frisar que o programa utilizado permite o tratamento dos resultados em lote o que leva a uma grande economia no tempo de tratamento de resultados. Um fluxograma deste procedimento é apresentado na Figura 2.

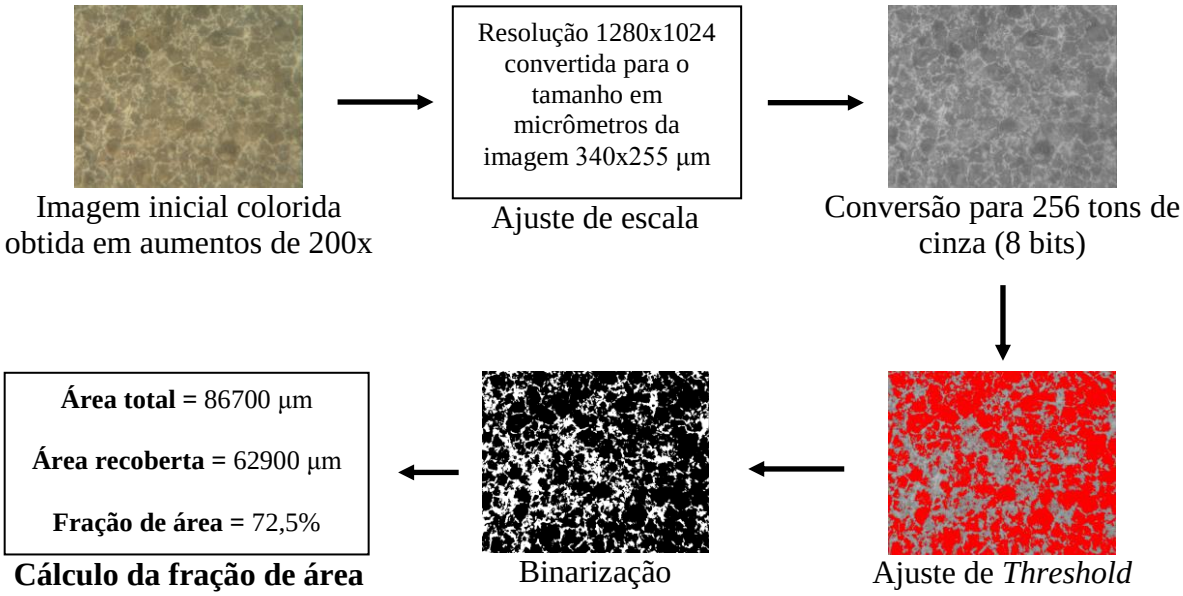


Figura 2: Fluxograma empregado no tratamento das imagens da superfície corroída.

Resultados e Discussão

a) Em presença de H_2S:

A Figura 3 apresenta as imagens da superfície do aço 1040 exposto a um meio contendo 100 ppm de H_2S em pHs < 4,5 para gerar a espécie H_2S_{aq}. Na Figura 3 (A) observa-se a superfície da amostra logo após o polimento e imersão no meio agressivo. Nos primeiros 10 min, Figura 3 (B), a superfície como um todo escurece, o que pode estar caracterizando as primeiras etapas de adsorção e crescimento do filme como macknavita ($FeS_{(1-x)}$). Após 60 min de exposição, Figura 3 (C), é possível observar o aparecimento dos grãos da fase perlita do aço em coloração ainda mais escura. Conforme descrito literatura [3], no aço carbono, as fases majoritárias ferrita e perlita, Figura 3 (C), apresentam-se como os grãos claros e escuros, respectivamente. A fase perlita é composta de lamelas de cementita (Fe_3C) alternadas à lamelas de α-Ferro (que também faz parte da fase ferrita). A formação de áreas anódicas e catódicas entre estas lamelas na fase perlita é devido a diferentes composições químicas entre as mesmas e pode acelerar a corrosão dessa fase [14, 15, 16].

Quando se tem a presença de cloreto no meio com sulfeto e as mesmas condições experimentais anteriores, temos a filmagem apresentadas na Figura 3 (D, E e F). Neste caso, foi observado uma melhor definição da corrosão intergranular se comparado ao experimento anterior.

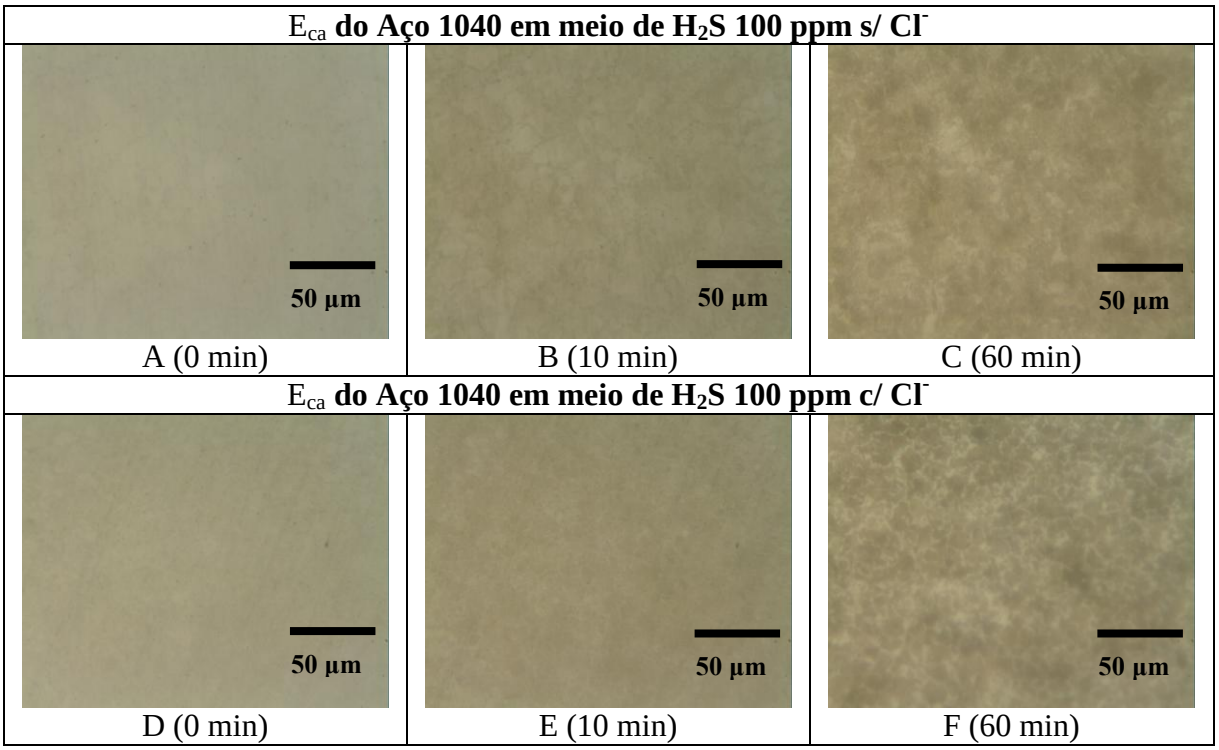


Figura 3: *Resolução 640x480, 1 frame s^{-1}, aumento de 200x, cela de fundo chato.* **Filmagem do aço carbono 1040 durante o monitoramento do E_{ca} em 100 ppm de H_2S, pH 4, sem NaCl (A, B e C) e com NaCl (D, E e F). Quadros retirados nos tempos = 0, 10 e 60 min.**

Para a realização das curvas de polarização utilizou-se como critério para o início do experimento a estabilização do potencial de circuito aberto pelo período de 60 minutos. Em seguida, era realizada a polarização iniciando-se em 200 mV mais negativo do que o potencial de corrosão (E_{corr}) e finalizando em 200 mV mais positivo. As imagens obtidas

durante as medida são apresentadas na Figura 4 para dois ensaios realizados em um meio contendo 100 ppm de H_2S dissolvido, em pHs < 4,5 (espécie H_2S_{aq} em solução), na presença e ausência de cloreto. Nelas é possível observar que a coloração da fase perlítica torna-se ainda mais intensa se comparada ao experimento anterior da Figura 3.

Nas micrografias apresentadas na Figura 4 (A, B e C) é possível observar que com a CP anódica o grão adquire uma coloração azulada típica de filmes de sulfeto [2], e a mudança de marrom para azul pode indicar uma variação de espessura desses filmes.

Segundo a literatura [17, 18] coloração variada em azul na fase perlita é devida a diferentes espessuras do filme de sulfeto nessas regiões. Desta forma, pode-se concluir que, na fase perlítica sobre a qual nucleou o filme sulfeto durante os estágios iniciais, sofre uma dissolução intensa quando polarizada em potenciais anódicos. Isso pode indicar que o filme de sulfeto de ferro formado não é protetor quando se tem a espécie H_2S em solução.

Na Figura 4 (E, F, G), o mesmo experimento anterior, mas agora na presença de cloreto, vemos que nesse caso ocorre uma alternância entre essas cores o que pode indicar processos de dissolução e crescimento desses filmes [6].

De uma maneira geral toda a superfície é atacada, o que indica que a espessura do filme, quando a espécie H_2S está presente, não é suficiente para barrar o avanço da corrosão.

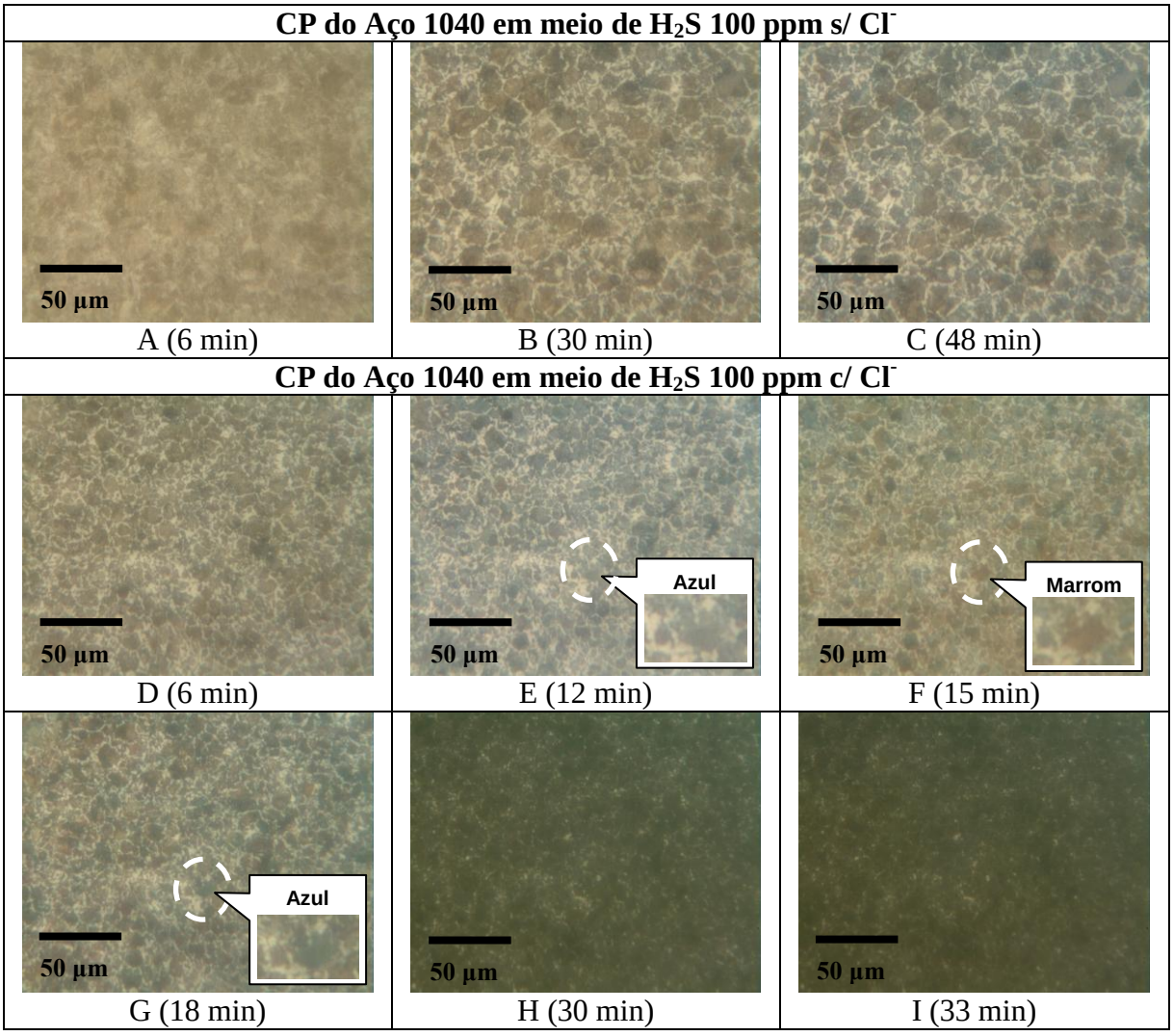


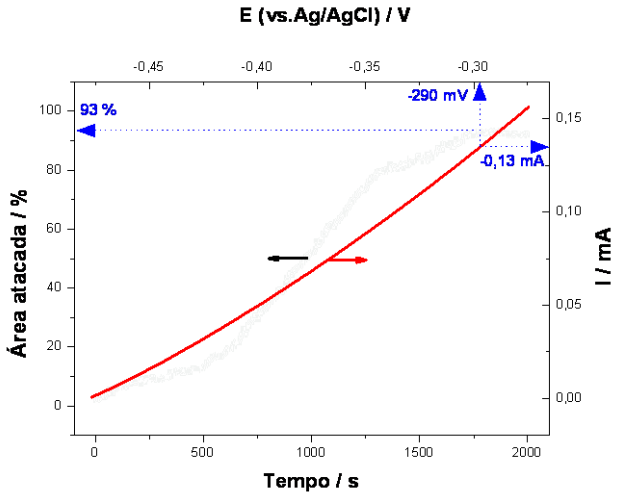
Figura 4: *Resolução 640x480, 1 frame s^{-1}, aumento de 200x, cela de fundo chato.* **Filmagem do aço carbono 1040 durante a CP em 100 ppm de H_2S, pH 4, sem NaCl (A, B e C) e com NaCl (D, E, F, G, H, I). Quadros retirados nos tempos = 6, 12, 15, 18, 30 e 48, min.**

Quando se correlaciona fração de área atacada calculada a partir das imagens da superfície do aço 1040, Figura 5 (A, B e C), o recobrimento 100% só é atingido na presença de cloreto com um ΔE de -430 mV, Figura 5 (B), assim como o maior valor de corrente atingido durante a CP, -1,5 mA se comparado ao -0,13 mA, Figura 5 (A). Esta observação pode estar relacionada a maior dissolução do metal na presença deste íon .

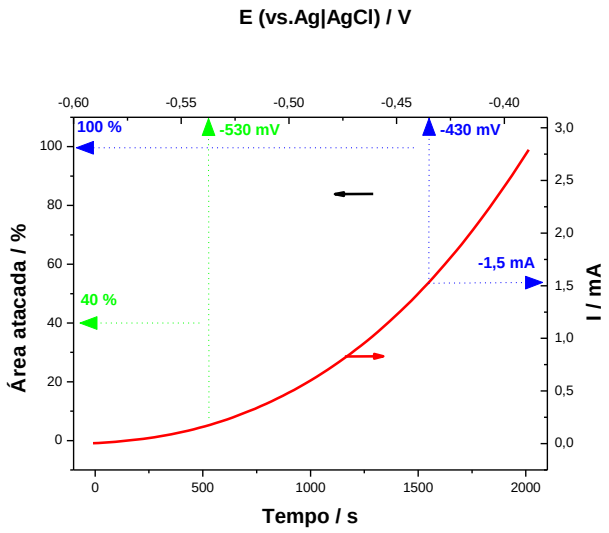
Quando se aumentou a concentração de sulfeto para 1000 ppm, Figura 5 (C), o máximo recobrimento ocorre em um ΔE de -480 mV, ou seja um pouco menor que o observado em (B). Embora este fato tenha ocorrido, o valor de corrente é bastante semelhante, -1,7 mA, ao obtido no experimento anterior. Pode-se dizer que a maior concentração de sulfeto no meio foi responsável por antecipar o recobrimento máximo do filme.

Outro fato importante é a presença de uma pico na fração de área atacada das imagens obtidas durante a CP somente na presença de NaCl, Figura 5 (A e B). Esse pico indica que a partir desse ponto, a superfície do metal exposto ao meio corrosivo clareia e depois volta a escurecer e pode estar relacionado a dissolução desse filme. Essa dissolução ocorre em potenciais semelhantes nas duas curvas para as duas concentrações de sulfeto, mas em tempos distintos.

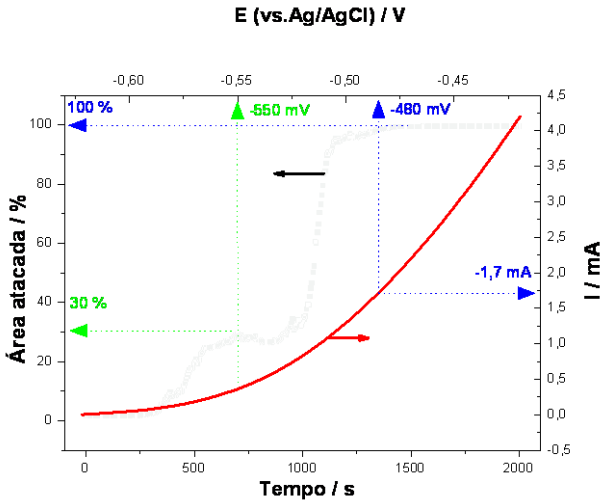
Quando se varia a concentração de sulfeto de 100, Figura 5 (B), para 1000 ppm (C), a fração de área recoberta referente ao máximo deste pico de dissolução cai de 40%, para 30 %, quando se tem a maior concentração de sulfeto em solução. O cloreto parece estar acelerando a dissolução do filme de sulfeto de ferro e aumentando o ataque a superfície do metal, mas quando a concentração no meio é maior esse pico de dissolução é menos intenso.



A



B



C

Figura 5: CP em função do tempo de imersão em função da fração de área atacada, calculada pelo programa ImageJ® sobre as imagens filmadas desse processo. Eletrodo de aço carbono 1040 em meio de H_2S 100 ppm, sem NaCl (A) e com NaCl (B). E em meio de H_2S 1000 ppm, com NaCl (C).

b) Em presença de HS^-:

Para verificar a influência da espécie de sulfeto dissociada no meio, novos experimentos foram realizados, mas agora em presença de SH^-. A concentração de sulfeto usada também foi entre 100 e 1000 ppm e na ausência e presença de cloreto.

Para esses experimentos, a Figura 6 apresenta as imagens do monitoramento do E_{ca} por 60 min, quando a superfície do aço carbono 1040 é focalizada dentro de um meio contendo 1000 ppm de H_2S dissolvido, na faixa de pH entre 8 e 10, para gerar a espécie HS^-_{aq} em solução. Na Figura 6 (A) se tem o início de pites de corrosão, mesmo sem a presença de cloreto em solução. Em seguida na Figura 6 (B), os pites já são mais visíveis, e por fim na Figura 6 (C), um filme de sulfeto de ferro bastante espesso começa a se formar cobrindo toda a superfície aos 48 min. Nelas é possível observar que o filme que se forma é mais protetor, mas em contrapartida, ocorre um incremento da corrosão por pites. Isso se deve a presença do íon

bissulfito (HS^-) que é bastante agressivo e pode acelerar a dissolução do metal segundo as reações propostas abaixo, Figura 7, [19, 20].

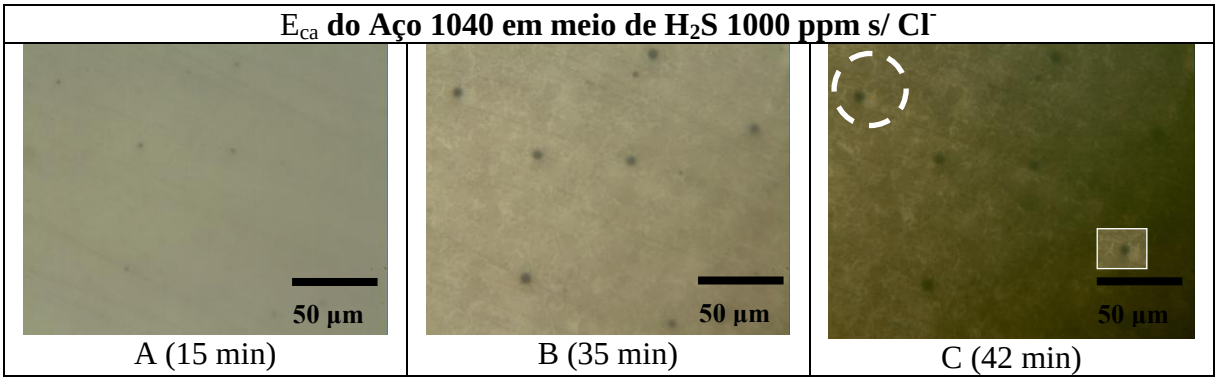


Figura 6: *Resolução 1280x1024, 0,1 frame s^{-1}, aumento de 200x, cela de fundo chato.* **Instantes iniciais de aparecimento e crescimento de pites. Revelado pela filmagem *in situ* durante o E_{ca} em 1000 ppm de HS^-, pH 8-10, sem NaCl. Quadros retirados nos tempos = 15, 35 e 42 min.**

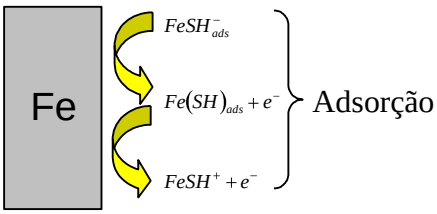


Figura 7: Diagrama esquemático das reações envolvidas na corrosão do aço carbono em meio de HS^-_{aq} [19, 20].

Ocorre também a corrosão por pites que é visualizada pela formação de halos catódicos (mais claros) ao redor dos pites metaestáveis [10] logo após 15 min de monitoramento do E_{ca}, ver aumento da Figura 8, aos 42 min de monitoramento do E_{ca}.

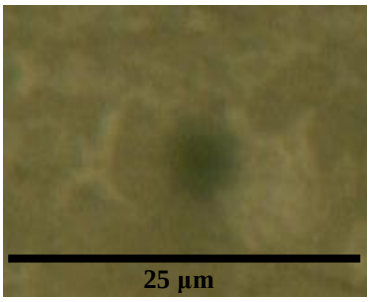


Figura 8: Focalização de um pite metaestável com a presença de uma alo anódico.

Analisando a Figura 9 (A), que relaciona o tamanho médio desses pites com o perfil da E_{ca}, observa-se que, concomitantemente com o aparecimento dos pites, é acentuada a queda E_{ca} em direção a valores mais negativos. O deslocamento E_{ca} para valores mais negativos, nesse caso, contribui para que a oxidação do metal se inicie com menor gasto de energia, desse modo uma maior quantidade de Fe^{2+} em solução favorece a passivação com a formação de mais filme de sulfeto de ferro. O menor valor de E_{ca} está atrelado a presença do íon bissulfito em solução que sofre redução segundo a reação: $2SH^- + 2e^- \rightarrow 2H^\bullet + 2S^{2-}$, [21] e contribui para oxidação do metal e formação do filme de sulfeto de ferro. A presença de hidrogênio

atômico pode gerar a corrosão do tipo empolamento pelo hidrogênio agravando ainda mais a corrosão [1].
Esse filme começa a recobrir toda a superfície a partir de 35 min, e atingiu uma fração de 100% de recobrimento já aos 43 min. Na Figura 9 (B), vê-se que com a presença desse filme, o monitoramento do E_{ca} atinge seu estado estacionário em aproximadamente -700 mV. Embora esse valor seja mais negativo que o encontrado para espécie H_2S em solução, pH < 4,5, o que indicaria um aumento na corrosão, a velocidade de corrosão calculada em meio de HS^-, até mesmo na presença de Cl^-, foi sempre menor, Tabela 1, pois nessas condições é favorecida a formação de um filme de sulfeto de ferro mais espesso.

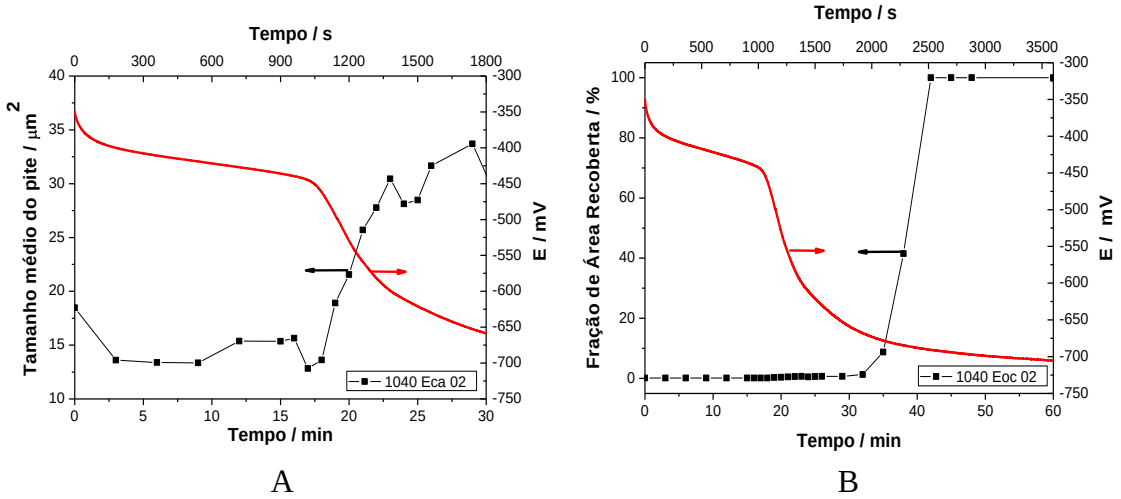
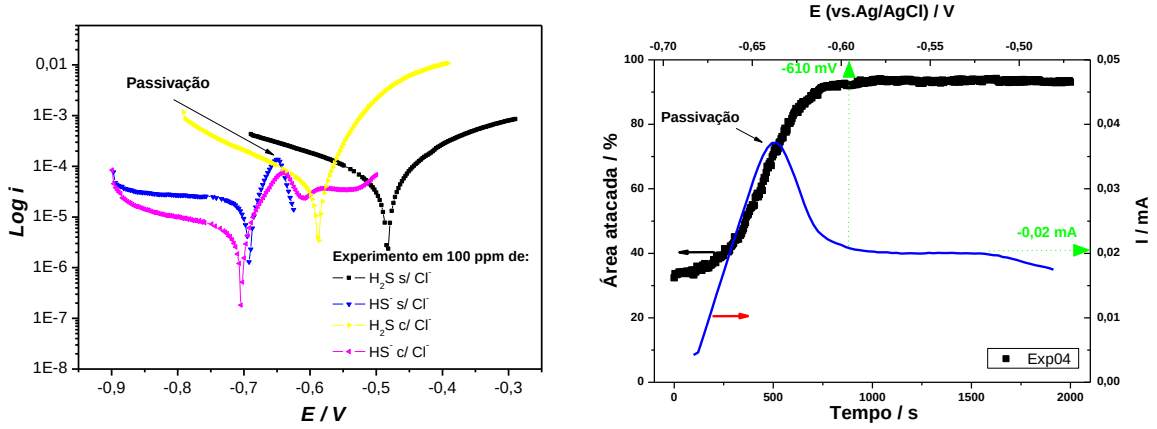


Figura 9: E_{ca} em função do tamanho médio dos pites estipulados pela analise da imagem filmada *in-situ* da superfície do eletrodo de aço 1040 em 1000 ppm de HS^-_{aq} (A). E_{ca} em função da fração de área atacada (B).

Nesse caso houve passivação da superfície do aço carbono, o que pode ser visto nos diagramas de Tafel dos experimentos realizados, pela redução e estabilização do potencial em um patamar, Figura 10 (A), e na filmagem da curva de polarização em meio de 100 ppm de HS^- sem cloreto em solução (B).
Na Figura 10 (B), é possível observar que a corrente se estabiliza no valor de -0.02 mA ao mesmo tempo em que a fração máxima de recobrimento da superfície é alcançada, ambos logo após o pico de passivação no ΔE de -610mV.



A B

Figura 10: Extrapolação das retas de Tafel para o eletrodo de aço 1040 em concentração de 100 e 1000 ppm de sulfeto em solução com e sem cloreto.

Na Tabela 1, foram calculados a corrente de corrosão (i_{corr}), a resistência a polarização (R_p), o potencial de corrosão (E_{corr}) e a velocidade da corrosão (V_{corr}) para os experimentos realizados a partir dos digramas de Tafel da Figura 10. A V_{corr}, como pode ser observado é sempre menor na presença da espécie HS^- em solução, pois ocorre a passivação com a formação do filme de sulfeto de ferro.

Tabela 1: Parâmetros obtidos a partir da CP, sobre o aço carbono 1040 em concentração de 100 ppm de sulfeto em solução.

Resposta	Experimento			
	s/ Cl^-		c/ Cl^-	
	H_2S	HS^-	H_2S	HS^-
i_{corr} / 10^{-6} A cm^{-2}	607	68,0	101	21,3
R_p / Ω cm^2	422,8	793,6	386,2	2883,0
E_{corr} / V	-0,496	-0,696	-0,597	-0,702
V_{corr} / mm ano^{-1}	**9,932**	**1,113**	**1.653**	**0,349**

Quando se parte para os ensaios acelerados de corrosão. A Figura 11 apresenta algumas imagens obtidas, quando a curva de polarização é realizada em torno do E_{corr}. Em (A e B) é apresentado o ensaio sem cloreto e (D e E) o ensaio com cloreto, onde todas estão em meio contendo 1000 ppm da espécie HS^-. A binarização dessas imagens permite se necessário, a seleção de um único pite e monitorá-lo com a polarização, Figura 11 (C), ou a seleção de todos os pites das imagens, Figura 11 (F).

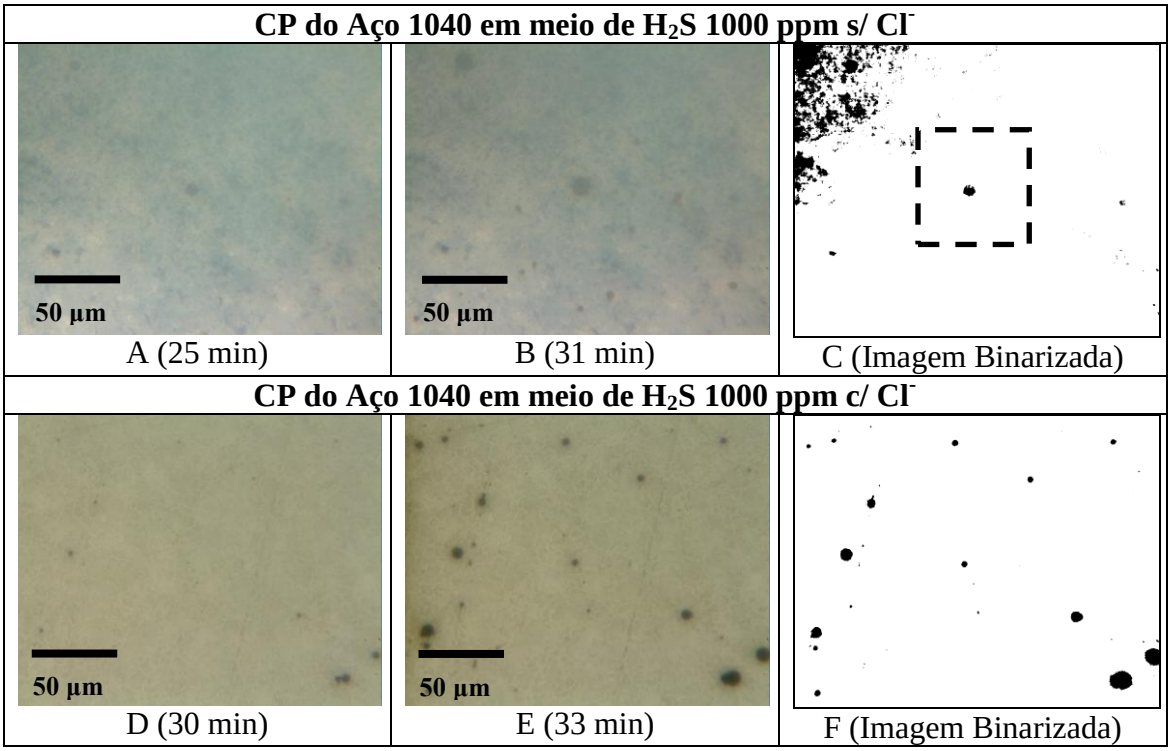
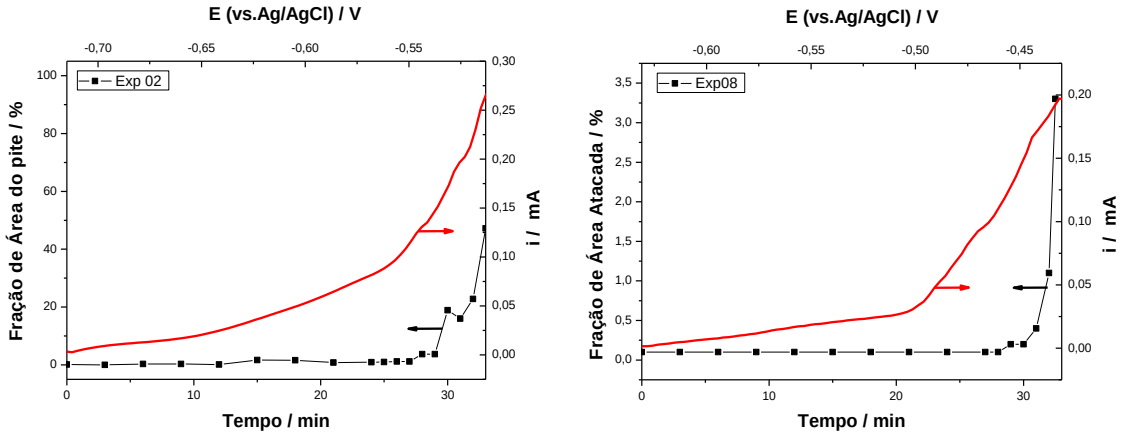


Figura 11: *Resolução 1280x1024, 0,2 frame s^{-1}, aumento de 200x, cela de fundo chato.* **Filmagem do experimento 2, em aço 1040, durante a curva de polarização em 1000 ppm de HS^-, pH 8-10, sem cloreto (A, B e C) e com cloreto (D, E e F).**

O aumento desses pites é acompanhado de um incremento na corrente, o que caracteriza o aumento na velocidade de corrosão. Além disso, o potencial de pite é próximo de -484 mV o que justifica o aumento na fração de área correspondente ao tamanho médio de um único pite, Figura 12(A), ou de todos, Figura 12(B), quando este potencial é atingido.



A B

Figura 12: CP em função do tamanho de um só pite estipulado pela analise da imagem filmada *in situ* da superfície do eletrodo de aço 1040 em 1000 ppm de HS^-_{aq}, sem cloreto em solução (A). CP em função da fração de área atacada, com cloreto em solução (B).

c) Caracterização *ex situ*:

Analisando a morfologia dos filmes apresentados na Figura 13, ambos na concentração de 1000 ppm de sulfeto. Quando se tem a espécie H_2S em solução, pH < 4.5, não ocorre a formação significativa de filme, mas sobre as lamelas de cementita da perlilita, vê-se claramente a precipitação de um fino filme globular de sulfeto de ferro, Figura 13 (A). A formação de áreas anódicas e catódicas entre essas lamelas da fase perlita devido a diferentes composições químicas entre elas acelerou a corrosão da lamela menos resistente, no caso a fase α-ferro preservando as de cementita (Fe_3C). Pode estar ocorrendo um aumento local de pH nessa fase [16], o que justificaria o crescimento do filme sobre ela e a dissolução sobre a fase ferrita observadas durante as filmagens da superfície. Muito pouco sulfeto de ferro é formado em baixos pHs e a solubilidade do sulfeto sólido decresce com o incremento do pH. Desse modo, um incremento do valor do pH leva a precipitação de um filme de sulfeto preferencialmente sobre a cementita, enquanto que a dissolução ocorre sobre a região da ferrita [19]. É conhecido que o ferro é sempre anódico para o sulfeto em solução contendo HCl. Dessa forma uma vez que o filme de sulfeto está formado sobre a cementita o filme de sulfeto será um sítio adicional para reação catódica mantendo-se o processo de corrosão e assim a precipitação do filme continua [16].
Quando se tem a espécie HS^- em solução, pH entre 8-10, ocorre a formação de filme de sulfeto, Figura 13 (B), que na presença de cloreto (C) tem um aspecto mais compacto. A R_p calculada a partir dos diagramas de Tafel apresentou um aumento de 793.6 Ω cm^2 para 2883 Ω cm^2, Tabela 1, o que pode estar atrelado a variação da morfologia do filme indo de um deposito globular, Figura 13 (B), para mais compacto, Figura 13 (C).

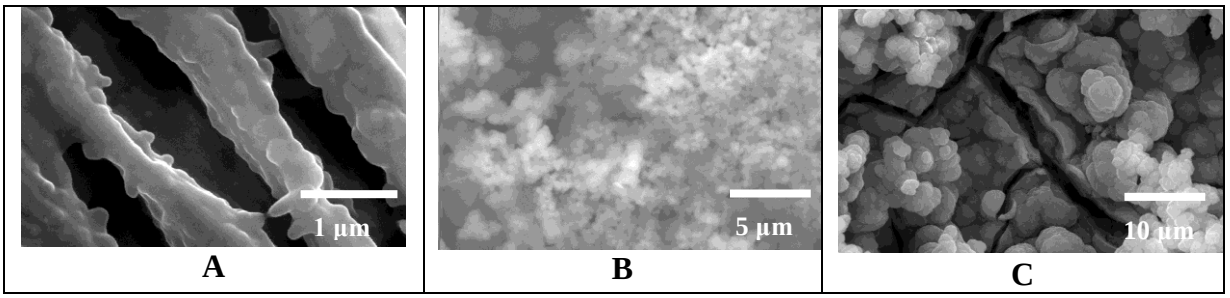


Figura 13: Micrografia de FEG das lamelas de cementita da fase perlítica no carbono 1040 exposto a H_2S na concentração de 1000 ppm sem NaCl em solução (A). Micrografias do filme de sulfeto em meio de HS^- na concentração de 1000 ppm sem NaCl (B) e com NaCl (C). Aumento de 30000x (A), 5000x (B) e 2500x (C).

Pode acontecer que o filme de sulfeto de ferro, inicialmente formado como macknawita, se converte com o tempo em troilita e pirita [22], que são sulfetos de ferro com maior grau de proteção. Essa hipótese poderá ser verificada pelos experimentos de DRX do filme.

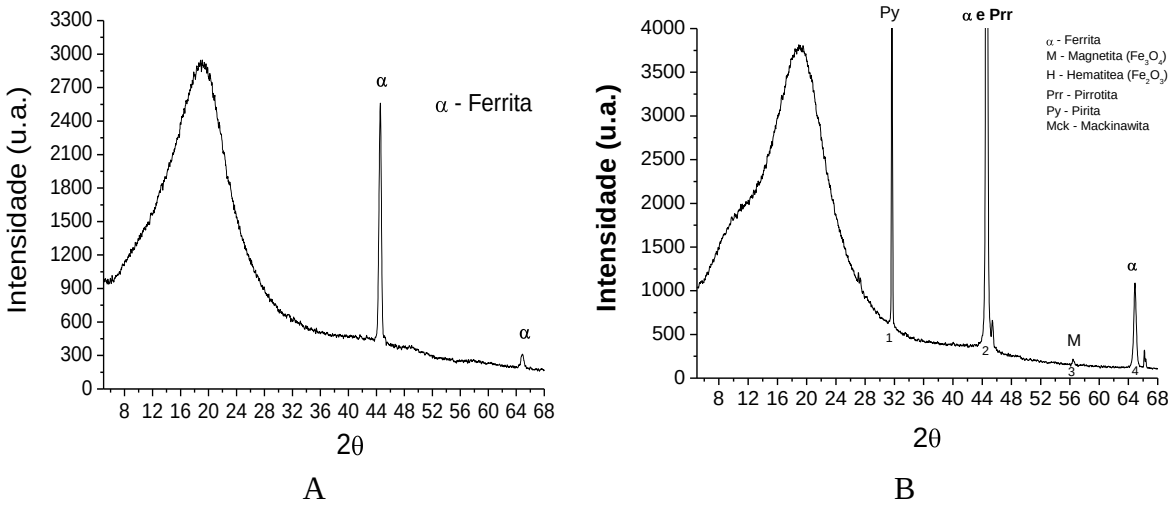


Figura 14: DRX de um eletrodo um filme de sulfeto 1040 exposto a 100 ppm de HS^- na sem NaCl (A) e com (B) na solução.

O DRX, Figura 14 apresenta uma banda alargada entre 2θ de 8 e 28 referente ao carbono da ligas e ainda picos indicativos da presença de espécies com cristalinidade suficiente para serem detectadas, tais como pirita (FeS_2) e pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$), na presença de cloreto, Figura 14 (B).

A microanálise dos filmes formados quando se tem a espécie HS^- em solução, pH entre 8-10, revelou que a variação na porcentagem de "S" no filme de sulfeto de ferro chega a ser aproximadamente 10,9% maior quando se passa de uma concentração de sulfeto de 100 ppm, Figura 15 (A), para 1000 ppm, Figura 15 (B) em meio com NaCl na solução. Essa variação chega aos 13,81% em meio sem NaCl na solução.
A composição do sulfeto de ferro é mais estequiométrica quando se compara um filme crescido em meio com maior concentração de sulfeto: Fe/S = 2,6 e Fe/O = 1,7 a menor concentração Fe/S = 9.9 e Fe/O = 5.1.

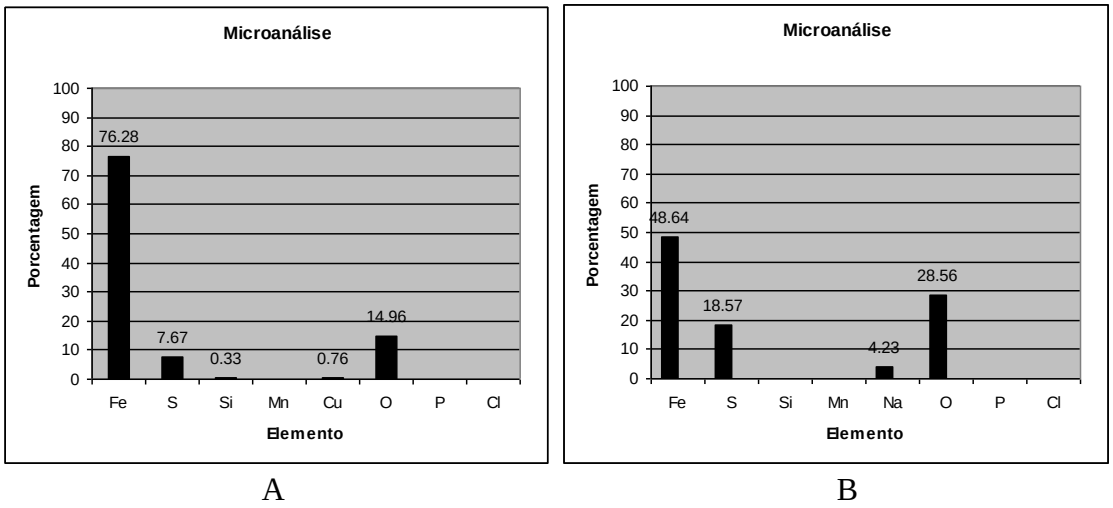


Figura 15: Resposta da microanálise para um filme de sulfeto de ferro crescido em meio de HS^-_{aq} na concentração de 100 ppm (A) e 1000 ppm (B), na presença de NaCl em solução.

Outras microanálises mas dos grão ferriticos e perlíticos quando se tem a espécie H_2S em solução, pH < 4,5, constataram que sobre grão perlítico ocorre uma maior porcentagem de "S" indicando que o filme pode ser mais espesso nessas regiões.
O uso do tampão fosfato não interferiu nas medidas, pois não foi encontrada porcentagem significativa de "P" nos filmes formados de sulfeto de ferro, Figura 15 (A e B).

Conclusões

O método apresentado é válido para o estudo de reações de corrosão *in situ* e possibilitou a observação de imagens seqüenciais de processos corrosivos como a corrosão intergranular e o crescimento de pites, ou mesmo a formação de filmes de passivação ao mesmo tempo em que a superfície do eletrodo era submetida a uma polarização anódica.

Em meio de H_2S, pH < 4,5, o filme formado não é protetor. Vê-se que o cloreto faz com que o filme sofra sucessivas dissoluções, o que é observado pela coloração variada da fase perlítica, durante a CP, indo de azul, marrom e azul escuro em alguns grãos, o que pode indicar uma variação de espessura do filme. Assumindo-se este fato pode-se dizer, que devido a coloração azul mais intensa dos grãos no final da análise, que o filme de sulfeto se espessa sobre a perlita,
Os resultados de MEV mostraram um filme com aspecto globular sobre lamelas de cementita e as microanálises dos mesmos apresentam porcentagem de "S" maior indicando que o filme começa a crescer em cima dessa fase. Este resultado está de acordo com o proposto na literatura por outros autores.

Em meio de HS^-, faixa de pH entre 8-10, ocorre a passivação e a formação de filme de FeS sobre o aço o que causa uma diminuição da V_{corr}, entretanto ocorre um incremento na corrosão por pites mesmo na ausência de cloreto. A filmagem da curva de polarização revelou que ocorre um aumento no tamanho dos pites quando se atinge o potencial de pite (E_{pite}) durante a polarização anódica.
O cloreto também é responsável pela mudança na morfologia dos filmes, gerando filmes com aspecto mais compacto do que o aspecto globular, segundo as micrografias de FEG.
O DRX revelou a presença de espécies como a pirita (FeS_2) e pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$), na presença de cloreto. Isso indica que a maior dissolução do metal contribuiu para que estes tipos de sulfeto de ferro, descritos na literatura como mais protetores, sejam formados.

Referências bibliográficas

1. FÓFANO, S. **Avaliação de técnicas eletroquímicas no monitoramento de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFPR, Paraná (**2000**).

2. SILVA, P. R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido.** Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFPR, Paraná (**2002**).

3. SHREIR, L.L. Corrosion of metals and alloys, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, **1978**.

4. MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – COPPE/UFRj, Rio de Janeiro (**2001**).

5. Mattar, S. Hatch, L.F. Chemistry of Petrochemical Porcesses. EUA: Second Edition, **2000**.

6. SOSA, E. CABRERA-SIERRA,R. OROPEZA, M.T. HERNÁNDEZ, F. CASILLAS, N. TREMONT, R. CABRERA, C. GONZÁLEZ, I. Electrochemical grown passive films on carbon stell (SAE 1018) in alkaline sour medium, **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1665-1674, **2003**.

7. VEDAGE, H. RAMANARAYANAN, T.A. MUNFORD, J.D. SMITH, S.N. **Corrosion**. v. 49, p. 114, **1993**.

8. CHOI, K.Y. KIM, S.S. Morfological analysis nad classification of types of surface corrosion damage by digital image processing. **Corrosion Science**, v. 47, p. 1-15, **2005**.

9. BRIX, A. Assessing goodness of fit of spatially inhomogeneous Poisson processes. **Biometrika**, v. 88 (2), p. 487-497, **2001**.

10. PUNCKT, C. BÖLSCHER, M. ROTERMUND, H. H. MIKHAILOV, A. S. ORGAN, L. BUDIANSKY, N. SCULLY, J.R. HUDSON, J.L. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon, **Science**, v. 305, p. 1133-1136, **2004**.

11. LÓPES DE LA CRUZ, J. GUTIÉRREZ, M.A. Spatial statistics of pitting corrosion patterning: Quadratcounts and the non-homogeneous Poisson process. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1441-1148., **2008**.

12. LAROCHE, S.FORGET, C. Grain sizing of anodized aluminum by color image analysis. **Materials Characterization**, v. 36, p.203-211, **1996**.

13. LEWIS, A.C. *et al*. Two-and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering A, v. 418, p. 11-18, 2006.

14. HUANG, H. H. TSAI, W.T. LEE, J.T. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected-zone of A516 carbon steel in H_2S solution, **Electrochimica Acta**, v. 41 (7/8), p. 1191-1199, **1996**.

15. HUANG, H. H. LEE, J.T. TSAI, W.T. Effect of H_2S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 177-181, **1999**.

16. HUANG, H. H. TSAI, W.T. LEE, J.T. Corrosion morphology of A516 carbon-streel in H_2S Solution. **Scripta Metallurgica et Materiallia**, v. 31 (7), p. 825-828, **1994**.

17. BEHARA, E. **Metallographic reagents based on sulfide films**. Practical Metallography**,** v. 7, p. 242-248, **1970**.

18. BEHARA, E.; SHPIGLER, B. **Color Metallography.** Metals Park, Ohio, American Society for Metals, **1977**.

19. SHOESMITH, D.W. TAYLOR, M. BAILEY, G. OWEN, D.G. *J. Electrochem. Soc*. v. 127, p.1007, **1980**.

20. HANSSON, E.B. ODZIEMKOWSKI, M.S. GILLHAM, R.W. Formation of crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. v. 48, p. 3767-3783, **2006**.

21. AZEVEDO, C.R.F. Failure analysis of a crude oil pipeline. Engineering Failure Analysis. v. 14, p. 978-994, **2009**.

22. MA, H. CHENG, X. LI, G. CHEN, S. QUAN, Z. ZHAO, S. NIU, L. The influence of hydrogen sulfitde on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1669-1683, **2000**.