

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço de baixa liga utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H<sub>2</sub>S no aço utilizado**

Daniela C. S. Garcia<sup>a</sup>, Vanessa F. C. Lins<sup>b</sup>, Marília Lima<sup>c</sup>, Luciana S. Ribeiro<sup>d</sup>

### **Abstract**

Steels applied in sour service environment, in pipes, are submitted to high pressure and high content of H<sub>2</sub>S. Failures in these steels such as Stress Corrosion and Hydrogen Cracking, which are studied, decreased the service life of steel equipment. The aim of this work is verify the influence of Hydrogen cracking in Stress Corrosion. Hydrogen permeation tests were performed in order to obtain the diffusion coefficient, and Stress corrosion tests were carried on to evaluate the corrosion resistance of material. The material studies was a low-alloy carbon steel, and hydrogen was produced from acid solutions of several values of H<sub>2</sub>S content and pH. Micro-purity and microstructure analysis were performed to evaluate the effect of chemical composition and microstructure on stress corrosion and hydrogen cracking resistance. The correlation between the diffusion coefficient of hydrogen and the stress corrosion resistance of steel was investigated.

**Keywords:** Stress Corrosion; Hydrogen Permeation; Diffusion Coefficient.

### **Resumo**

Aços utilizados em tubulações que atuam em ambiente sour service além de serem submetidos a grandes pressões estão sujeitos a altas concentrações de H<sub>2</sub>S. Vários danos podem ocorrer sendo a Corrosão Sob Tensão (CST) e Fragilização pelo Hidrogênio (FH) objeto de estudo desta pesquisa, pois além de gerarem trincas precoces tornam o material vulnerável e reduzem o seu tempo de vida útil. O objetivo deste trabalho é verificar a influência da FH na CST. Para isto foram realizados testes de Permeação de Hidrogênio, para obtenção do coeficiente de difusão, e testes de Corrosão Sob Tensão, para obtenção da suscetibilidade do material a este tipo de corrosão. O material testado foi um aço carbono de baixa liga e o hidrogênio foi gerado por uma solução ácida em diferentes concentrações de H<sub>2</sub>S, e diferentes pH's. Ensaios de Micropureza e Microestrutura foram realizados, podendo-se analisar assim o comportamento deste material e de sua composição química na suscetibilidade à CST e FH, investigando assim a influência do coeficiente de difusão do material na possibilidade de falha do mesmo na CST.

**Palavras-chave:** Corrosão Sob Tensão, Permeação de Hidrogênio, Coeficiente de Difusão.

<sup>a</sup> Mestre, Engenharia Química - UFMG

<sup>b</sup> PhD - UFMG

<sup>c</sup> Dra, Engenheira Metalurgista – V & M do BRASIL

<sup>d</sup> Estudante, Engenharia Química – V & M do BRASIL

## **Introdução**

---

De acordo com Fernandes (1) um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão, desta forma estudos visando minimizar e até mesmo prevenir tais perdas têm sido desenvolvidos. O ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), um dos principais contaminantes existentes no petróleo é responsável pela corrosão por sulfetação dos aços carbono e de baixa liga ao Cr-Mo, sendo que os materiais expostos a este ambiente podem absorver o hidrogênio atômico produzido pela reação catódica a partir do  $H_2S$  e penetrar na estrutura metálica causando o fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio (FH) (2).

A FH é um dos mecanismos propostos para elucidar a CST - tipo de corrosão que ocorre devido à ação combinada de tensão e meio corrosivo específico. Neste tipo de corrosão, o aço, mesmo com características de material dúctil, pode fraturar de maneira frágil. (3).

Como este fator vem despertando interesse em estudar as causas e a suscetibilidade do material a este tipo de corrosão, o objetivo deste trabalho é verificar a influência da fragilização por hidrogênio na corrosão sob tensão em aços de alta resistência e baixa liga utilizados na indústria petrolífera. Para isto, foram realizados testes de permeação de hidrogênio, por meio da técnica desenvolvida por Devanathan e Stachurski (4) para obtenção do coeficiente de difusão, e testes de Corrosão Sob Tensão, utilizando a técnica de anéis da norma NACE TM0177-2005 método A para obtenção da suscetibilidade do material a este tipo de corrosão. O objetivo é correlacionar os resultados obtidos nos testes de permeação de hidrogênio com os resultados obtidos no teste de corrosão sob tensão, analisando a influência do coeficiente de difusão do material na possibilidade de falha do mesmo no método NACE A. Foram realizados, ainda, testes de micropureza e microestrutura em microscópio ótico para caracterizar o material e verificar a influência da composição química do mesmo no processo corrosivo.

## **Metodologia**

---

A caracterização do material foi feita através de ensaios de determinação da composição química por espectrometria de emissão ótica no aparelho da marca Thermo Electron, modelo ARL 4460, caracterização da microestrutura por microscopia ótica usando-se o microscópio da marca Olympus modelo BX60M, do setor de Pesquisa e Desenvolvimento da V & M do BRASIL. Para estes ensaios, os corpos de prova foram cortados da cabeça do corpo de prova utilizado no ensaio NACE método A, foi feito o embutimento com resina e a amostra foi lixada até lixa de 1200 mesh e depois foi polida com pasta de diamante. Nos ensaios de microestrutura, foi feito o ataque do corpo de prova com solução de Nital 3 % por 20 s e em seguida analisou-se o mesmo no microscópio ótico com aumento de 1000 x.

Para os testes de permeação de hidrogênio e corrosão sob tensão foram utilizadas soluções com diferentes concentrações de  $H_2S$  e pH's, conforme tabela 1.

**Tabela 1 - Condições de Teste dos ensaios de CST e Permeação de Hidrogênio**

Solução	Concentração de H <sub>2</sub> S	pH (1)	pH (2)
50 g/L de NaCl 4 g/L de CH <sub>3</sub> COONa	3 %	2,70	3,50
	7 %	2,70	3,50
	100 %	2,70	3,50

Os corpos de prova dos ensaios de corrosão sob tensão foram cortados a partir de um tubo que foi cortado em seis partes e identificados como Tubo 1, 2, 3, 4, 5 e 6 e sua preparação foi feita conforme especificado na Norma NACE TM 0177-2005. Os testes foram realizados de acordo com esta Norma utilizando o método A de anéis. O limite de escoamento utilizado foi de 90 % do real e a duração dos testes foi de 720 h ou até o momento do rompimento do corpo de prova.

Já os corpos de prova do teste de permeação de hidrogênio foram retirados do mesmo tubo utilizado nos testes de CST, e foram cortados em formas de chapas de 25 mm x 25 mm e espessura de aproximadamente 2,0 mm. Os mesmos foram lixados até lixa de 1200 mesh e depois polidos com pasta de diamante. Antes da utilização destes corpos de prova nos ensaios foi feito o desengraxe com acetona e as amostras permaneceram em dessecador até o momento do uso.

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados de acordo com a *Norma ASTM G 148-97 – Avaliação da absorção, permeação e transporte de hidrogênio em metais por técnicas eletroquímicas*, sendo utilizadas duas soluções:

- **Solução de Carregamento:** conforme Tabela 1;
- **Solução de Detecção:** Solução de NaOH 0,1 mol/L.

O lado anódico ou de detecção da célula foi controlado pelo modo potenciostático com o potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTAT 128N, com um eletrodo de platina atuando como contra eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl atuando como eletrodo de referência e o corpo de prova atuando como eletrodo de trabalho. No início de cada teste de permeação de hidrogênio mediu-se o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e esperou-se a estabilização do potencial. A partir do potencial de circuito aberto (OCP) aplicou-se um potencial de + 100 mV do OCP no teste de permeação de hidrogênio. O método utilizado para a obtenção do coeficiente de difusão foi o de Cronoamperometria.

No lado catódico ou de geração da célula, o processo de geração de hidrogênio foi feito de modo espontâneo pela solução descrita na Tabela 1 nas condições de pH e concentração de H<sub>2</sub>S discriminadas.

O teste de permeação consistiu de duas etapas, conforme descrito abaixo:

**1<sup>a</sup>) Etapa:** Nesta etapa preencheu-se o lado anódico da célula com solução de detecção desaerada, e, após a determinação do potencial a ser utilizado, esperou-se a corrente estabilizar e chegar próximo de zero;

**2<sup>a</sup>) Etapa:** Após a estabilização da corrente da 1<sup>a</sup> etapa, preencheu-se o lado catódico com solução de carregamento desaerada e saturada com H<sub>2</sub>S. Nesta etapa do teste, a corrente

começa a aumentar e atinge um máximo e, em seguida, um estado estacionário é obtido. Neste momento encerrou-se o ensaio.

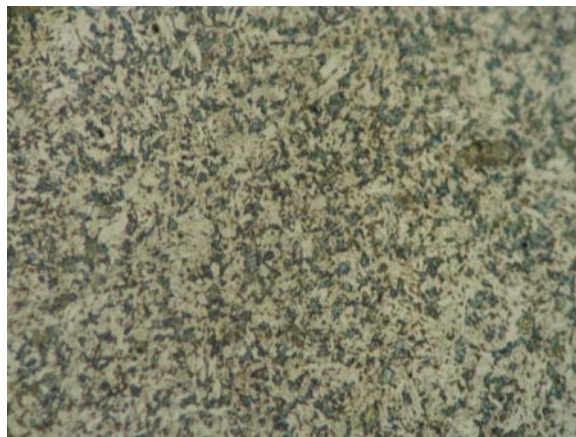
## Resultados e discussão

A composição química do material encontra-se na tabela 2. Como pode ser visto, trata-se de um aço carbono com elementos de liga, que aumentam a resistência mecânica do aço, e melhoram também a resistência à corrosão (5).

**Tabela 2 - Composição Química do aço de baixa liga *sour service* estudado.**

Aço baixa liga <i>sour service</i> (% em massa)							
% Al	% C	% Cr	% S	% P	% Mn	% Mo	% Si
0,025	0,35	1,00	< 0,02	< 0,02	0,40	1,00	0,53

Já a caracterização quanto à microestrutura pode ser vista na figura 1. Como pode ser observado, este material possui uma microestrutura de martensita revenida, como esperado (6).



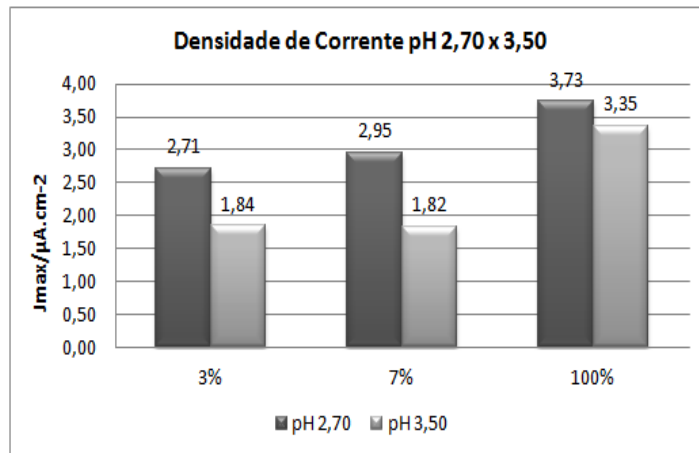
**Figura 1 – Metalografia do aço com ataque de Nital 3% (aumento de 1000x)**

Os ensaios de Micropureza realizados mostraram que o aço possui em torno de 21 % de inclusões do tipo óxido globular e 0,7 % de alumina, neste material não foram encontradas inclusões do tipo silicatos e sulfetos.

Para verificar a influência do pH na permeação de hidrogênio foi feita uma comparação entre as médias dos resultados obtidos para os valores de pH (2,70 e 3,50). Os resultados estão apresentados em termos de densidade de corrente, coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade.

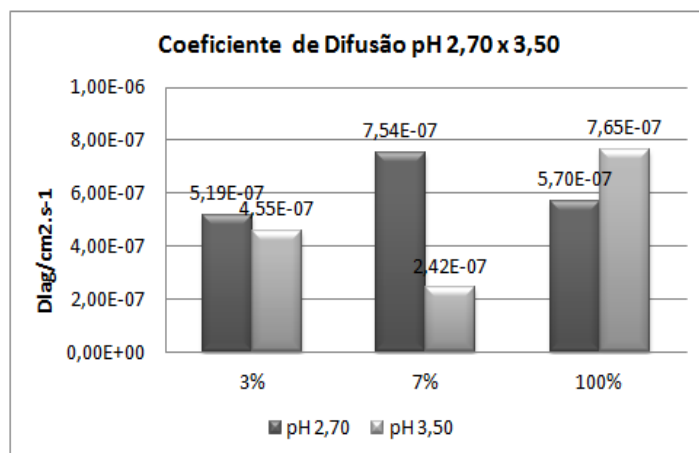
Na figura 2, observa-se os resultados da densidade de corrente ( $J_{m\acute{a}x}$ ) para os valores de pH (2,70 e 3,50), nas concentrações de 3 %, 7 % e 100 % de  $H_2S$ . Como pode ser verificado, a densidade de corrente máxima para o pH 2,70 e pH 3,50 foram estatisticamente iguais, não sendo o pH um fator crítico para este ensaio. Um pH mais baixo torna o ambiente mais severo

e mais propício para a permeação do hidrogênio dentro do material, entretanto, no caso dos ensaios realizados, não se observou esta prática, já que somente a concentração do  $H_2S$  teve influência estatística sobre este parâmetro com 95 % de confiança.



**Figura 2: Densidade de corrente obtida em pH de 2,70 e 3,50 nas condições testadas**

Já a figura 3 mostra as médias obtidas do coeficiente de difusão ( $D_{lag}$ ) para as várias condições de teste. Conforme observado por Kittel et. al (7), uma diminuição do pH fez com que ocorresse um aumento do coeficiente de difusão calculado, sugerindo assim que a difusão do hidrogênio em pH's menores seja mais rápida. Se os resultados forem analisados separadamente, por concentração, observa-se que, apenas no caso da condição de 100 % de  $H_2S$  o maior pH gerou o maior coeficiente de difusão. Mas não se pode afirmar esta tendência, pois analisando o gráfico, percebe-se que o coeficiente de difusão obtido no pH 2,70 nas misturas de 3 %, 7 % e 100 % é praticamente o mesmo do pH 3,50 e isto é comprovado pelos resultados estatísticos, já que não houve diferença entre os resultados deste parâmetro para nenhuma das concentrações. O coeficiente de difusão fornece informação acerca do comportamento do hidrogênio frente às armadilhas reversíveis e aprisionamentos na rede cristalina (8). Como se trata do mesmo material acredita-se que a velocidade de propagação do hidrogênio seja a mesma, e a concentração de  $H_2S$  não alterou este parâmetro.



**Figura 3: Coeficiente de difusão obtida em pH de 2,70 e 3,50 nas condições testadas.**

Os cálculos de solubilidade ( $S$ ) ou ( $C_{app}$ ) estão apresentados na figura 4. Os maiores valores de solubilidade foram obtidos para as condições em que o coeficiente de difusão era menor. Analisando o resultado de 3 % de  $H_2S$ , por exemplo, verifica-se que a solubilidade de hidrogênio no pH 2,70 foi menor que no pH 3,50, sendo que no caso do coeficiente de difusão, esta ordem é inversa. Este resultado está de acordo com o encontrado por Huang et. al. (8) que em seus resultados percebeu que à medida que o coeficiente de difusão aumenta ocorre um decréscimo na concentração de hidrogênio na sub-superfície do material, ou seja, na solubilidade de hidrogênio (8). O mesmo ocorre para a condição de 7 % e 100 % de  $H_2S$ .

Ressalte-se, ainda que o segundo maior coeficiente de difusão do hidrogênio foi obtido para a condição de pH 2,70 e 7 % de  $H_2S$ ; esta condição apresentou a segunda menor solubilidade. Já Kittel et. al. (7) observaram uma divergência nesta tendência, pois em seus estudos, o aumento do coeficiente de difusão ocasionou um aumento em  $C_{app}$ , ou seja, na solubilidade.

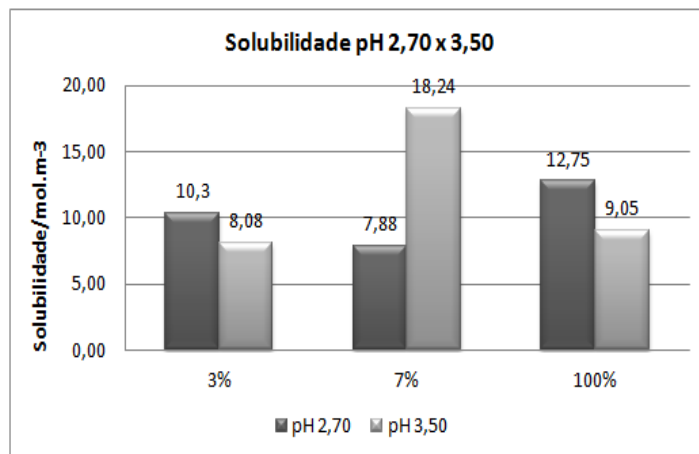


Figura 4: Solubilidade do hidrogênio mol/m<sup>3</sup> em pH 2,70 e 3,50 nas condições testadas.

Foi observada a tendência de que um menor pH e uma maior concentração de  $H_2S$  gerou um aumento na permeabilidade ( $P$ ) do hidrogênio no material, conforme pode ser constatado na figura 5.

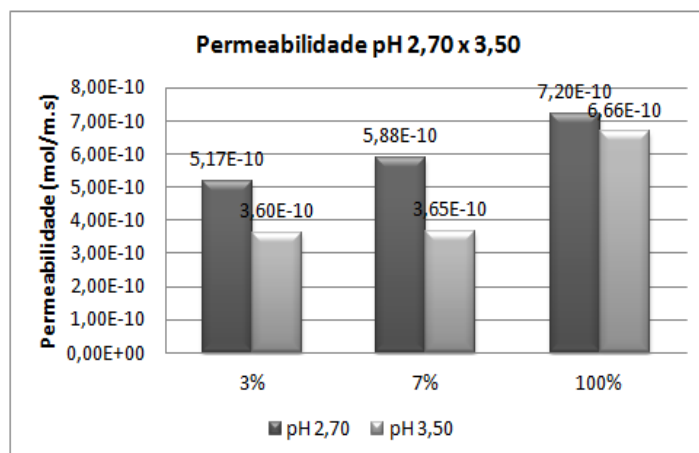


Figura 5: Permeabilidade de Hidrogênio mol/(m.s) em pH 2,70 e 3,50 nas condições testadas.

Uma análise que pode ser feita em relação a estes resultados é que tanto a permeabilidade de hidrogênio como a densidade de corrente são proporcionais, ou seja, densidade de corrente fornece a corrente que passa pelo material em função da área exposta e é proporcional ao fluxo de hidrogênio e a permeabilidade avalia a quantidade de hidrogênio que atravessa o material em função da área exposta e do tempo de permeação.

### ***Correlação da CST com a Permeação de Hidrogênio por geração espontânea.***

Neste tópico, é feita uma análise comparativa dos resultados obtidos nos testes de CST e Permeação de Hidrogênio. A análise foi feita em duas etapas, a primeira etapa consistiu na comparação entre os resultados de CST com os de densidade de corrente ( $J_{\text{máx}}$ ) e permeabilidade (P), na segunda etapa foram comparados os resultados de CST com os resultados de coeficiente de difusão ( $D_{\text{lag}}$ ) e solubilidade (S). Os resultados de permeabilidade são calculados a partir do  $J_{\text{máx}}$ , desta forma fica mais coerente compará-los. Já os cálculos de S são feitos em função do  $D_{\text{lag}}$ , por este motivo escolheu-se analisar estes parâmetros em conjunto.

Na tabela 3, observam-se os resultados dos ensaios de CST em pH (2,70 e 3,50) nas concentrações de 3 %, 7 % e 100 % de  $\text{H}_2\text{S}$  e os resultados de  $J_{\text{máx}}$  e P também nestas condições. Como se pode verificar nas condições em que as amostras de aço foram aprovadas de acordo com o ensaio de corrosão sob tensão, ou seja, para as concentrações de 3 % e 7% de  $\text{H}_2\text{S}$ , os valores de densidade de corrente,  $J_{\text{máx}}$ , e da P foram inferiores em relação aos obtidos na condição de 100 % de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nas misturas de 3 % e 7 % de  $\text{H}_2\text{S}$ , apesar de ter ocorrido um aumento de  $J_{\text{máx}}$  no pH 2,70 em relação ao pH 3,50, este aumento não foi suficiente para promover a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE método A. Já na condição de 100 % de  $\text{H}_2\text{S}$ , ocorreu um aumento em torno de 1,8 vezes na densidade de corrente máxima em relação às misturas de 3 % e 7% de  $\text{H}_2\text{S}$  no pH 3,50. No pH 2,70 e para 100 % de  $\text{H}_2\text{S}$ , houve um aumento em torno de 1,5 vezes em relação as duas outras concentrações. Este aumento foi suficiente para produzir a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE método A. O valor mais alto de  $J_{\text{máx}}$  na condição de 100 % de  $\text{H}_2\text{S}$  é devido à alta concentração de hidrogênio na superfície do metal, proporcionando também uma maior permeabilidade.

O pH não foi um parâmetro que influenciou os resultados do teste de corrosão sob tensão e, também como visto pela análise estatística, também não influenciou os resultados de permeabilidade de hidrogênio e densidade de corrente. Tanto nos testes de corrosão sob tensão quanto nos testes de permeação de hidrogênio, o fator crítico que influenciou os resultados foi o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ .



**Tabela 3 - Resultados dos ensaios de CST,  $J_{\text{máx}}$  e P - pH's 2,70 e 3,50 (3 % 7 % e 100% de H<sub>2</sub>S).**

pH 3,50 e 2,70		pH 3,50		pH 2,70	
CST		$J_{\text{máx}}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	P $\text{mol}/(\text{m.s})$	$J_{\text{máx}}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	P $\text{mol}/(\text{m.s})$
3%	Aprovado	1,84	$3,60 \times 10^{-10}$	2,71	$5,17 \times 10^{-10}$
7%	Aprovado	1,82	$3,65 \times 10^{-10}$	2,85	$5,88 \times 10^{-10}$
100%	Reprovado	3,35	$6,66 \times 10^{-10}$	3,79	$7,20 \times 10^{-10}$

Na tabela 4 os resultados estão dispostos em função dos valores obtidos para  $D_{\text{lag}}$ , S e CST.

**Tabela 4: Resultados dos ensaios de CST,  $D_{\text{lag}}$  e S - pH's 2,70 e 3,50 (3 %, 7 % e 100% de H<sub>2</sub>S).**

pH 3,50 e 2,70		pH 3,50		pH 2,70	
CST		$D_{\text{lag}}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	S $\text{mol}/\text{m}^3$	$D_{\text{lag}}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	S $\text{mol}/\text{m}^3$
3%	Aprovado	$4,55 \times 10^{-7}$	8,08	$5,19 \times 10^{-7}$	10,30
7%	Aprovado	$2,42 \times 10^{-7}$	18,24	$7,54 \times 10^{-7}$	7,88
100%	Reprovado	$7,65 \times 10^{-7}$	9,05	$5,70 \times 10^{-7}$	12,75

Na condição em que os corpos de prova foram reprovados de acordo com o teste de corrosão sob tensão (100 % de H<sub>2</sub>S), para o pH 3,50 foi observado o maior valor do coeficiente de difusão de hidrogênio. No entanto, a maior solubilidade de hidrogênio foi obtida para a concentração de 7 % de H<sub>2</sub>S em pH 3,50.

Em pH 2,70, os corpos de prova foram reprovados no teste de corrosão sob tensão na condição em que foi observada a maior solubilidade de hidrogênio.

## Conclusões

Nas condições em que as amostras de aço foram aprovadas de acordo com o ensaio de CST, ou seja, para as concentrações de 3 % e 7% de H<sub>2</sub>S, os valores de densidade de corrente,  $J_{\text{máx}}$ , e da P foram inferiores em relação aos obtidos na condição de 100 % de H<sub>2</sub>S conforme exposto na tabela 3.

Nas misturas de 3 % e 7 % de H<sub>2</sub>S, apesar de ter ocorrido um aumento de  $J_{\text{máx}}$  no pH 2,70 em relação ao pH de 3,50, este aumento não foi suficiente para promover a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE como constatado na tabela 3.

Já na condição de 100 % de H<sub>2</sub>S, ocorreu um aumento em torno de 1,8 vezes na densidade de corrente máxima em relação às demais misturas no pH 3,50.



No pH 2,70 e para 100 % de H<sub>2</sub>S, houve um aumento da densidade de corrente em torno de 1,5 vezes em relação as duas outras concentrações. Este aumento foi suficiente para produzir a fragilização pelo hidrogênio no teste NACE.

Na condição em que os corpos de prova foram reprovados de acordo com o teste de corrosão sob tensão (100 % de H<sub>2</sub>S), para o pH 3,50 foi observado o maior valor do coeficiente de difusão de hidrogênio. No entanto, a maior solubilidade de hidrogênio foi obtida para a concentração de 7 % de H<sub>2</sub>S em pH 3,50 de acordo com a tabela 4.

Em pH 2,70, os corpos de prova foram reprovados no teste de corrosão sob tensão na condição em que foi observada a maior solubilidade de hidrogênio.

Tanto nos testes de corrosão sob tensão quanto nos testes de permeação, o fator crítico que influenciou nos resultados foi o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S.

Nenhum dos fatores avaliados, pH e concentração de H<sub>2</sub>S, exerce influência significativa sobre o coeficiente de difusão.

### Referências bibliográficas

- (1) FERNANDES, J. C. **Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico**. 2010. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2010.
- (2) BEIDOKHTI, B.; DOLATI, A.; KOUKABI, A. H.; Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking. **Materials Science and Engineering A** **507**, p. 167–173, Nov. 2008.
- (3) BALLESTEROS, A. F. **Avaliação da resistência de juntas soldadas circunferenciais de aço API-5L X80 à Corrosão sob tensão na presença de sulfetos e suscetibilidade à Fragilização pelo Hidrogênio**. 2009. 290 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- (4) VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 100 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- (5) CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ed. São Paulo 2008, 599p.
- (6) CALLISTER, W. D. JR., **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**, Livros Técnicos e Científicos 5ed., Rio de Janeiro, 2002, 589p.
- (7) KITTEL, J. SMANIO, V. FREGONESE, M. GARNIER. L. LEFEBVRE, X. 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, p. 1386–1392, Dez. 2009.
- (8) HUANG, F. LIU, J. DENG, Z. J. CHENG, J. H. LU, Z. H. LI, X. G. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. **Materials Science and Engineering A** **527**, p. 6997-7001, Jul. 2010