

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

LEGENDA:

Influência do pH na suscetibilidade ao trincamento de um aço-carbono submetido ao sulfeto de hidrogênio

Leandro J. Paula^a, Bruna S. Mingotti^b, Eduardo N. Codaro^c, Heloisa A. Acciari^d

Abstract

The phenomenon of carbon steel embrittlement when it is subjected to hydrogen sulfide is the major concern in the exploration and refining of oil and gas. In Brazil, especially after the discovery of pre-salt reserves, this has been a recurring theme that encouraged the search for extraction of fluids from this reserve. An important factor in this type of phenomenon is the pH of the medium, which impacts the intensity of the corrosion process. This study aims to evaluate the influence of pH of the medium in the susceptibility of carbon steel to cracking. The samples for testing were taken from steel pipes API 5L X52M for transport and offshore oil extraction. Tafel curves were obtained and will also be held HIC resistance tests (Hydrogen-Induced Cracking) at different pH values, and the incidence of cracks in each case it will be measured and compared. Preliminary tests were made in different acidic solutions after continuous deaeration with N₂ (CH₃COOH, CH₃COOH + NaCl, and CH₃COOH + NaCl + H₂S) of different pH values (2.7, 2.9 and 3.4, respectively). Significant differences were observed in the anodic profiles. The corrosion potentials decreased after the addition of NaCl and H₂S.

Keywords: Corrosion, Carbon Steel, Hydrogen-Induced Cracking.

Resumo

O fenômeno da fragilização por trincamento de aços-carbono submetidos ao sulfeto de hidrogênio é a grande preocupação na exploração e refino de petróleo e gás. No Brasil, especialmente após as descobertas das reservas do pré-sal, este tem sido um tema recorrente que fomentou a pesquisa para a extração dos fluidos desta reserva. Um fator importante neste tipo de fenômeno é o pH do meio, o qual impacta diretamente na intensidade do processo corrosivo ao qual o aço em questão é submetido. Este trabalho visa avaliar a influência do pH do meio na suscetibilidade do aço-carbono ao trincamento. As amostras para os testes foram retiradas de tubos de aço API 5L X52MS destinado ao transporte e à extração de petróleo offshore. Para isto foram obtidas curvas de Tafel e também serão realizados testes de

^a Aluno de Mestrado, Engenheiro Químico – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP

^b Aluna de Graduação – Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

^c Pesquisador, Química – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

^d Pesquisadora, Químico – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

resistência a HIC (Hydrogen Induced Cracking) a diferentes valores de pH e, a incidência de trincas em cada situação será mensurada e comparada. Ensaios preliminares foram realizados em quatro soluções ácidas após desaeramento contínuo com N₂ (CH₃COOH, CH₃COOH + NaCl, CH₃COOH + NaCl saturada com H₂S e CH₃COOH + CH₃COO⁻Na⁺ + NaCl saturada com H₂S) de diferentes valores de pH (2,7, 2,9 e 3,4, respectivamente). Diferenças significativas foram evidenciadas nos perfis anódicos das diferentes soluções. Os valores de potencial de corrosão diminuíram após a adição de NaCl e H₂S.

Palavras-chave: Corrosão, Aço-Carbono, testes de resistência a HIC.

Introdução

O petróleo extraído da região do pré-sal apresenta características muito específicas, pois vem misturado com água de alta salinidade e teores de H₂S e CO₂ em elevadas pressões. Um aspecto importante neste tipo de fenômeno é o pH do meio, o qual impacta diretamente na intensidade do processo corrosivo. Sulfeto de hidrogênio e outros compostos contendo enxofre que também estão presentes em muitos dos produtos brutos provenientes do petróleo e do gás natural devem ser tratados nas refinarias mediante um processo chamado dessulfurização. Quando dissolvido na água, seja na forma líquida ou de vapor, o H₂S(aq) tende a diminuir o pH tornando o meio corrosivo ainda mais agressivo (1, 2).

A utilização de aços-carbono de média ou de elevada resistência mecânica, sujeitos a esforços de tração em meios contendo pequenas quantidades de H₂S, pode conduzir ao processo conhecido como corrosão sob tensão fraturante (SSC - Sulfite Stress Cracking), resultando em perdas das propriedades mecânicas até a ocorrência de fraturas. A suscetibilidade ao trincamento pelo hidrogênio está particularmente relacionada à composição e ao processamento do aço, na medida em que este parâmetro é afetado pela presença de inclusões metálicas (número, tipos, tamanhos e morfologias) bem como a habilidade do material em acomodar hidrogênio (3-5).

A norma NACE MR 0175-2003 (6) estabelece requisitos para seleção de materiais em presença de H₂S baseados em dados de laboratório e de experiências de campo. Quando aços de alta resistência e aços de baixo carbono estiverem expostos em concentrações superiores a 1 ppm de H₂S e a pressões superiores 10000 psi (690 MPa), o risco de falha por corrosão sob tensão é bastante significativo. A probabilidade de fratura nos aços ferríticos aumenta consideravelmente, quando esses mesmos materiais apresentam durezas superiores a 29 Rockwell C ou quando são expostos a fluidos com pH ácido (7). Baixos valores de pH propiciam uma maior formação de hidrogênio atômico e conseqüentemente aumentam a probabilidade de fraturas nos materiais.

Neste contexto, o presente trabalho visa estudar a corrosão localizada e avaliar a influência do pH do meio na suscetibilidade ao trincamento de aços-carbono para oleodutos e gasodutos. Para isto foram realizados ensaios eletroquímicos para caracterizar o processo corrosivo em meio aquoso. Posteriormente estes dados serão correlacionados àqueles dos testes de resistência a HIC (Hydrogen Induced Cracking).

Metodologia

Amostras retiradas de tubos de aço API 5L X52MS destinados ao transporte e à extração offshore de petróleo foram utilizadas na confecção de eletrodos de trabalho para os ensaios de corrosão. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica da PAR-Princeton Applied Research (célula plana). Utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl

como referência e, uma rede de platina como contra-eletródo. Foram obtidas curvas de Tafel à velocidade de varredura de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$, seguidas de curvas de potencial em circuito (OCP) com o tempo, em soluções aquosas desaeradas contendo NaCl 5%, CH_3COOH e H_2S em diferentes valores de pH entre 2,9 e 4,0, relacionadas de acordo com a Tabela 1. Os ramos anódico e catódico de cada curva de Tafel foram obtidos separadamente, registrando-se primeiramente a varredura de potenciais a partir de OCP no sentido catódico e, quando o potencial retornou ao valor original de OCP foi iniciada a varredura anódica. Para a realização das medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302 (Eco. Chemie B. V., Utrecht, Netherlands). Um número mínimo de duas replicatas foi realizado para cada tipo de ensaio.

Tabela 1 - Soluções utilizadas para avaliar o comportamento eletroquímico do aço API 5L X52MS em meio ácido.

Solução	pH inicial	pH final	Composição
CH_3COOH	2,9	< 4,0	1,25 g CH_3COOH + 236,25 g H_2O
CH_3COOH + NaCl			1,25 g CH_3COOH + 12,5 g NaCl + 236,25 g H_2O
NACE-177A			1,25 g CH_3COOH + 12,5 g NaCl + 236,25 g H_2O - saturada com H_2S gasoso
NACE-177B	3,3		6,25 g CH_3COOH + 1,025 g CH_3COONa + 12,5 g NaCl + 230,25 g H_2O - saturada com H_2S gasoso

Resultados e discussão

A Figura 1 contém exemplos do comportamento de OCP com o tempo para o aço API 5L X52MS em meio ácido. O tempo que leva para alcançar o estado estacionário depende em parte do tipo de metal e em parte da composição química do eletrólito que também influencia a extensão desse período. Comparando-se os gráficos obtidos verifica-se o efeito da adição de H_2S (como em NACE-177A e NACE-177B) tornando os valores de OCP cerca de 100 mV mais negativos por tornar o meio ácido ainda mais oxidante.

A Figura 2 contém os gráficos de Tafel para avaliar o comportamento do aço nos diferentes meios em estudo. Verificou-se de acordo com os perfis obtidos que a região catódica de cada curva é controlada por ativação, pelo contínuo aumento dos valores de corrente com a varredura de potencial. Isto ocorre quando a taxa de corrosão é determinada pela velocidade com que o eletrodo transfere seus elétrons para as espécies eletroquimicamente ativas (EAS) no eletrólito. Foram calculados os coeficientes de Tafel anódico e catódico (β_a e β_c , respectivamente), assim como o potencial (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) e, utilizando a relação de Stern e Geary, foi calculada a resistência à corrosão, R_p (8). As inclinações de Tafel β_a e β_c foram calculadas a partir das porções lineares dos ramos anódico e catódico, que ocorrem a aproximadamente 50 mV de OCP. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 2. De acordo com esta tabela, tanto os valores de E_{corr} como os demais parâmetros calculados refletem o aumento do poder oxidante do meio, à medida que o potencial torna-se ligeiramente mais negativo com a adição de NaCl e significativamente mais negativo (variação de aproximadamente 100 mV) com a adição de H_2S até a saturação do meio. Além disso, estes valores apresentam boa concordância com aqueles registrados para OCP alcançado no estado estacionário. A variação dos valores de R_p e I_{corr} foi coerente com o aumento do poder oxidante do meio, após a adição de NaCl e de H_2S . A Figura 3 contém

imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da superfície dos eletrodos após obtenção das curvas de Tafel nas soluções NACE-177A (Figura 3A) e NACE-177B (Figura 3B). Pites foram observados em ambas as amostras após a remoção da camada de sulfeto ferroso formada sobre as superfícies.

Tabela 2 – Resultados obtidos a partir das curvas de Tafel

Solução	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA)	R_p (Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
CH_3COOH	-0,53	10,8	$2,3 \times 10^3$	0,126	0,109
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$	-0,59	75,0	300	0,092	0,090
NACE-177A	-0,68	100,3	282	0,099	0,190
NACE-177B	-0,67	86,0	288	0,093	0,147

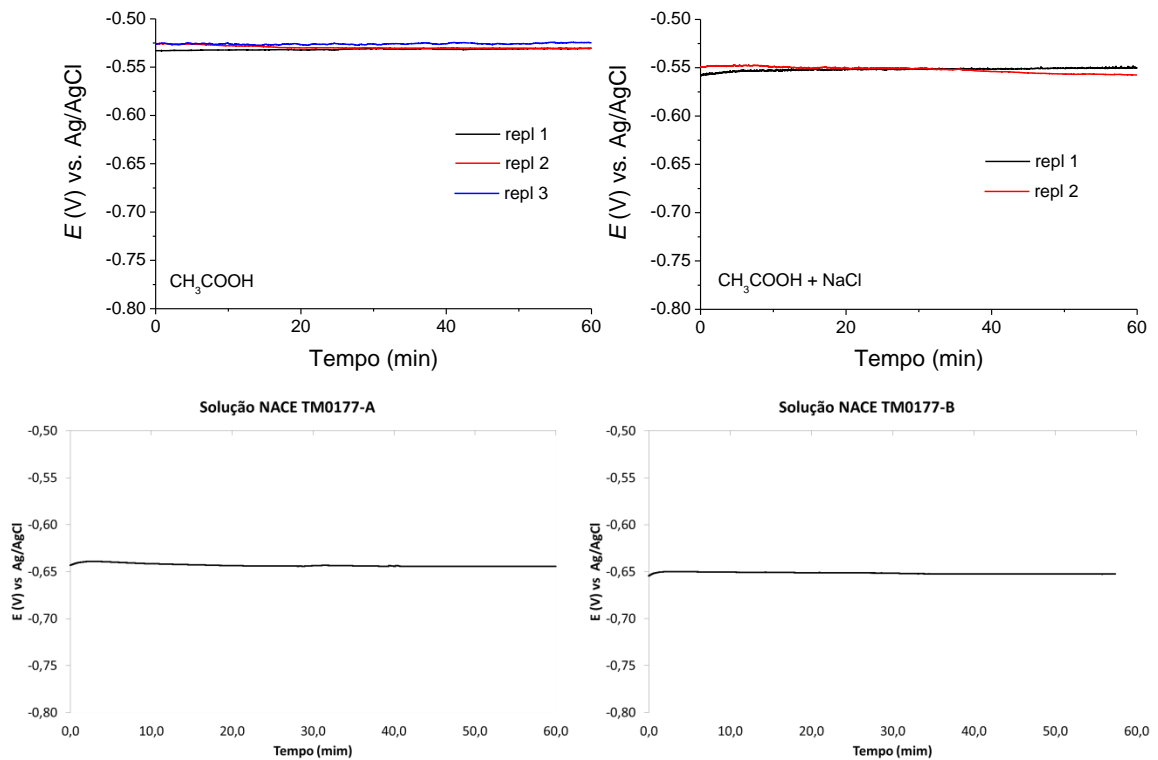


Figura 2 – Curvas de OCP para o aço em meio ácido

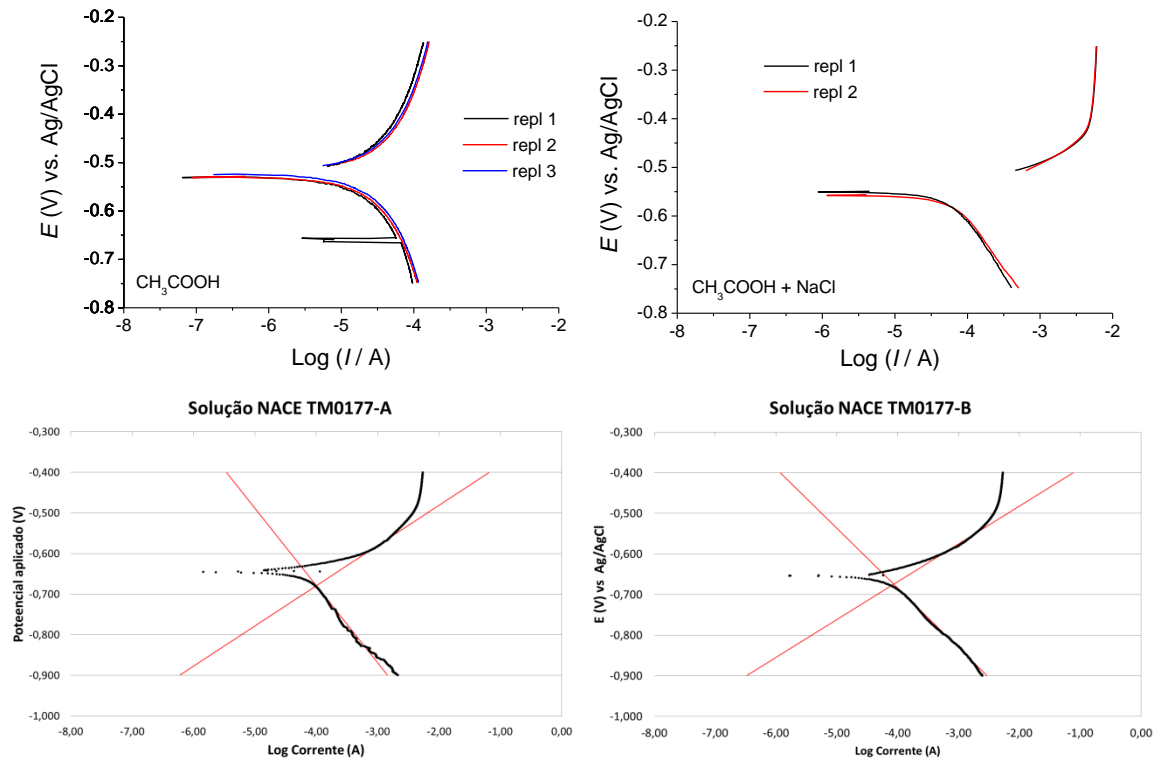


Figura 2 – Gráficos de Tafel para a corrosão do aço em meio ácido

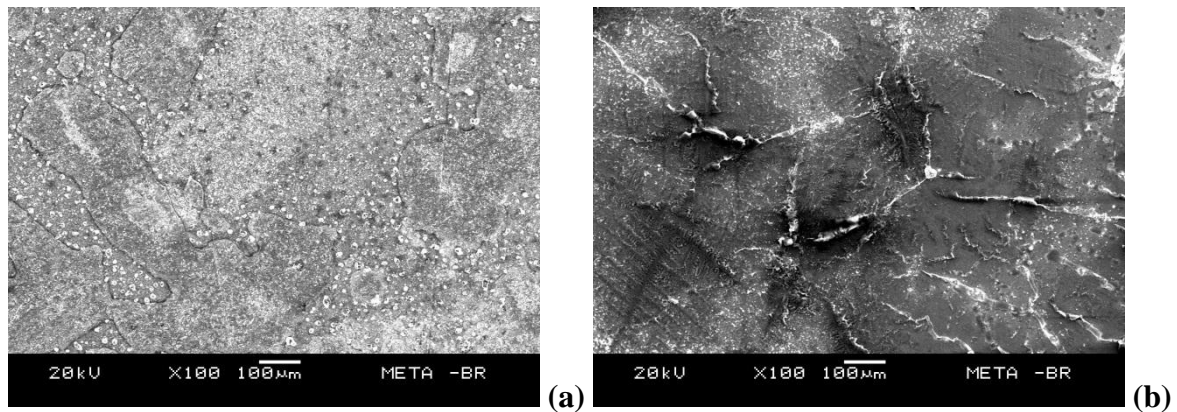


Figura 3 – Imagens obtidas por SEM após ensaio de polarização nas soluções:

(a) NACE-177A e NACE-177B

Conclusões

Este trabalho é parte de um projeto em desenvolvimento em que se objetiva avaliar a corrosão do aço API 5L X52MS pela obtenção de curvas de Tafel em diferentes meios contendo solução tampão de CH_3COOH e CH_3COONa , além de NaCl e H_2S , a fim de avaliar o efeito do pH (2,7; 3,4 e 8,2) na corrosão eletroquímica. Os resultados parciais de OCP e E_{corr} (este último obtido a partir das curvas de Tafel) refletem o aumento do poder oxidante após a adição de NaCl e H_2S . Valores de I_{corr} e de R_p também corresponderam a esta mesma

variação. Estes resultados serão considerados posteriormente com mais detalhes, juntamente com testes de resistência a HIC, previstos para a conclusão deste estudo.

Referências bibliográficas

- (1) MARCUS, P. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Marcel Dekker; 2002.
- (2) ROBERGE, P. R. Corrosion Engineering: Principles and Practice. McGraw-Hill, 2008.
- (3) 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**, v. 507 p. 167-173, 2008.
- (4) HUANG, F.; LIU, S.; LIU, J.; ZHANG K. G.; XI, T. H. Sulfide stress cracking resistance of the welded WDL690D HSLA steel in H₂S environment. **Materials Science & Engineering A**, v. 591, p. 159-166, 2014.
- (5) FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.
- (6) NACE, Standard Material Requirements. “Sulfite stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment - MR0175-2003”, Houston, USA: National Association of Corrosion Engineers, 2003, 19p.
- (7) Pargeter, R. J. The effect of low H₂S concentrations on welded steels. Anais: 65th Annual Conference & Exposition – Corrosion NACEExpo 2000, March 26 – 31, Orlando, Florida, USA, 2000.
- (8) TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. PairODocs Publications, 1994.