

CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE E SELEÇÃO DO AÇO PARA O SERVIÇO COM H₂S¹

*Paulo Pio Alvisi*²

Resumo

São apresentados os mecanismos relacionados à absorção do hidrogênio e a conseqüente fragilização/trincamento do aço, fenômenos que têm início com o contato e a corrosão promovida pelo ácido sulfídrico (“H₂S-úmido”). São tecidas considerações relativas às características metalúrgicas que acarretam um melhor desempenho do aço carbono relativamente à nucleação de “trincas induzidas pelo hidrogênio” (HIC) e à “capacidade hydrogenante” dos meios contendo o ácido. Por fim, algumas das principais normas que tratam do assunto são apresentadas.

Palavras-chave: Aço resistente ao HIC; Trincamento induzido pelo hidrogênio; Ácido sulfídrico.

ENVIRONMENT CHARACTERIZATION AND STEEL SELECTION FOR H₂S SERVICE

Abstract

This work presents the mechanisms related to hydrogen absorption and to the consequent embrittlement/cracking suffered by steel, phenomena which are caused by the contact and corrosion generated by sulfidric acid (wet H₂S). It is also developed considerations about the metallurgical characteristics which lead to a better performance of steel in view of “hydrogen induced cracks” (HIC) and to the “hydrogenation capacity” of these environments. Finally, some of the main standards covering the subject are shown.

Key words: HIC resistant steel; Hydrogen induced cracking; Sulfidric acid.

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

² *Eng. Metalurgista, Mestre Eng. Química, Petrobras-Regap*

1 INTRODUÇÃO

Dada sua natureza apolar, os hidrocarbonetos não interagem quimicamente com ligas metálicas. Não são, portanto, corrosivos. Essa é uma afirmativa que evidentemente vale para ambos: o petróleo e derivados. No entanto, o petróleo e demais frações, contém sempre contaminantes inorgânicos e orgânicos. Como exemplo deste último pode-se citar: os sulfurados, os nitrogenados, os oxigenados e os organo-metálicos (Ni e V principalmente), todos devendo ser adequadamente minimizados nas plantas de tratamento em refinarias, antes de seguir para o consumidor. Uma faixa de composições tipicamente encontradas nos petróleos é dada abaixo (Tabela 1).⁽¹⁾

Tabela 1. Composição química típica dos petróleos⁽¹⁾

C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S(%)	Ni-V(%)
83,0-87,0	10,0-14,0	0,1-2,0	0,05-1,50	0,05-6,00	< 0,1

Independentemente do nível de contaminantes sulfurados no petróleo, eles tendem a concentrar-se nas frações mais pesadas ou resíduos. Pode-se destacar: o sulfeto de hidrogênio, H₂S, os tióis, -SH, e os tiofenóis, =SH. Tanto a “baixa” como a “alta temperatura” (condições nas quais inexistente água), a agressividade desses compostos ao aço se reduz na ordem dada, sendo o H₂S o principal responsável pela corrosão por “sulfetação”, a qual ocorre a partir de cerca de 260°C. Por outro lado, encontrando-se solubilizado em água, o H₂S (assim como o HF, catalisador empregado nas plantas de alquilação), proporciona a fragilização e o trincamento do aço, o que se dá através de sua hidrogenação, fenômenos que têm início através de processos corrosivos.

No Brasil, nas refinarias e nas instalações de produção de petróleo, os vasos de pressão que deverão fazer contato com o ácido devem ter por referência para o projeto, fabricação e montagem, a norma Petrobras N-1706.⁽²⁾

Segundo essa norma, é necessário caracterizar a severidade do ambiente a que o vaso fará contato. Essa caracterização deve se prestar para uma correta especificação da “classe” do aço carbono, material largamente empregado nas partes pressurizadas desses equipamentos.

Tendo por objetivo final a exposição de alguns dos critérios empregados nesta caracterização, o presente trabalho tece, inicialmente, considerações relativas aos mecanismos, explicitando assim as variáveis que intervêm na capacidade hidrogenante do meio ao aço carbono, as conseqüências que resultam dessa hidrogenação, bem como as características gerais apresentadas pelos aços “resistentes ao HIC”.

2 INTERAÇÃO AÇO-ÁCIDO SULFÍDRICO: CONSEQUÊNCIAS

A imersão de um metal em um eletrólito a base de água leva a ionização e a hidratação do íon metálico resultante, isto é, esse contato acarreta a sua “dissolução anódica”. No caso dos aços, a ionização é representada por uma semi-reação de oxidação, $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$, que deve ser acompanhada por semi-reações de redução (adiante), seguindo-se a hidratação do cátion. Esta se dá pela formação do complexo, $Fe^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$, processo em que a água atua como uma base de Lewis e o Fe^{2+} como um ácido (Figura 1).⁽³⁾

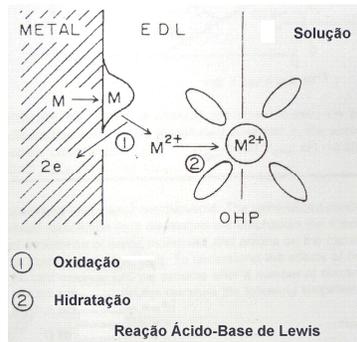


Figura 1. Representação esquemática do processo de dissolução de um metal divalente M. Mostra-se que a corrosão do metal é levada a efeito em duas etapas: ionização de M (oxidação em um sistema redox), o que é seguido pela hidratação do M^{2+} (uma reação ácido-base de Lewis).⁽³⁾

Para um metal M imerso em uma solução ácida isenta de oxigênio, a semi-reação $H_3O^+ + M + e^- \rightarrow M-H_{ad} + H_2O$, irá representar a redução do íon hidrônio e a descarga de um átomo de hidrogênio $M-H_{ad}$ em um sítio catódico de M. É especificado assim um “grau de cobertura” $\theta_H \leq 1$, o qual define a extensão na qual a superfície metálica se encontra recoberta por átomos de hidrogênio adsorvidos. Se a solução desaerada possuir características neutras ou alcalinas, a semi-reação passa a ser representada por, $H_2O + M + e^- \rightarrow M-H_{ad} + OH^-$. Surgem, então, duas possibilidades: 1) a desorção do H_{ad} , o que se dá pela evolução do gás H_2 através das “reações de evolução de hidrogênio”, REH, ou, 2) a dissolução do átomo H_{ad} nos interstícios da rede do aço. A desorção pode se dar tanto pela reação, $M-H_{ad} + M-H_{ad} \rightarrow H_2 + 2M$, para tanto fazendo-se necessário haver a migração superficial do H_{ad} , como, em meios ácidos ou alcalinos, através da reação, $M-H_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O + M$, e, $M-H_{ad} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^- + M$, respectivamente. Por sua vez, a absorção é representada por, $M-H_{ad} \rightarrow M-H_{ab}$.⁽⁴⁾

Segundo o modelo que relaciona a presença de compostos inibidores da REH, a intensificação da absorção de hidrogênio pelo metal decorreria do abaixamento da energia de ligação $M-H_{ad}$ o que acarretaria o aumento da energia de ativação associada a reação de evolução e, portanto, o aumento da probabilidade da absorção do átomo. Deve associar-se a esse mecanismo o aumento da sobretensão do hidrogênio, η , esta uma medida da polarização do eletrodo exercida pelo átomo adsorvido nos sítios catódicos. No entanto, apesar do H_2S acarretar a intensificação da absorção do hidrogênio, encontra-se bem estabelecido o fato experimental de que a sua presença proporciona a redução do η e não o aumento.^(5,6)

Como tentativa de explicar um resultado aparentemente contraditório, o modelo “I-P-Z”, propõe um aumento de “eficiência” nas etapas que constituem a absorção quando o H_2S se faz presente. Em meios ácidos, ela se daria por meio da adsorção do ânion H_2S^- $H_2S + e^- \rightarrow H_2S^-_{ad}$, o qual restringiria a migração superficial do H_{ad} e/ou bloquearia as posições nas quais uma recombinação poderia se dar, em ambos os casos favorecendo a absorção. Paralelamente, esse mesmo ânion contribuiria com o aumento da cinética de descarga do hidrogênio, o que ocorre segundo, $M + H_2S^- + H_3O^+ \rightarrow M-H_{ad} + H_2S + H_2O$.⁽⁵⁾

Ambientes isentos de oxigênio contendo H_2S com pH's na faixa de 8 a 10, são os mais freqüentemente encontrados nas águas residuais nas refinarias. O pH decorre de ter-se com freqüência razões $[NH_3]/[H_2S]$ que favorecem o estabelecimento de soluções alcalinas ao hidrolizarem-se ($NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$, $pK_b \approx 4,7$ a $25^\circ C$, $H_2S + H_2O \rightarrow HS^- + H_3O^+$ $pK_a \approx 6,9$ a $25^\circ C$).

Em presença do HS^- , a semi-reação de descarga do hidrogênio passa a ser, $\text{HS}^- + \text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{M-H}_{\text{ad}} + \text{S}^{2-}$, e a adsorção do sulfeto-ácido, HS^-_{ad} , acarretaria efeitos similares aos produzidos pelo $\text{H}_2\text{S}^-_{\text{ad}}$.^(5,6)

Nestes ambientes, a possibilidade do aço ser passivado de forma eficiente pela precipitação do FeS ($\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$), composto cujo produto de solubilidade é muito baixo ($K_S = 4,0 \times 10^{-19} \text{ mol/l}$ a 25°C) deve ser levado em conta. Essa é a razão pela qual a presença do ânion cianeto, CN^- , proveniente da hidrólise do ácido cianídrico, $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$ ($\text{p}K_a \approx 9,3$ a 25°C), também freqüentemente presente nas águas residuais das plantas de “recuperação de gases” efluentes do craqueamento catalítico, é considerada tão prejudicial. Tal ocorre em virtude da complexação do cátion Fe^{2+} , o que se dá segundo, $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, impedindo-o de precipitar e passivar o aço. Diante da possibilidade da presença do cianeto, uma das alternativas inclui a injeção de polisulfetos, $(\text{S}_x)^{2-}$, em virtude da reação, $\text{CN}^- + (\text{S}_x)^{2-} \rightarrow \text{SCN}^- + (\text{S}_{x-1})^{2-}$, a qual produz o íon tiocianato que é inócua ao aço (Figura 2).⁽⁷⁾

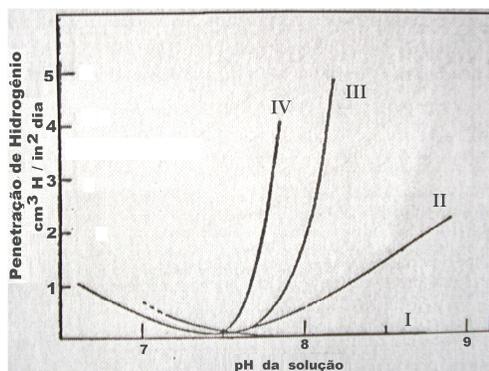


Figura 2. Cinética de hidrogenação do aço ($\text{cm}^3\text{H}/\text{in}^2\text{dia}$) em função do pH, da concentração de cianetos e de polisulfetos de várias soluções. Em quaisquer dos casos, um fluxo de hidrogênio mínimo ocorre sob um $\text{pH} \approx 7,5$.⁽⁸⁾

O gráfico foi obtido a partir de experimentos de permeação envolvendo o contato $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{aço}$, este imerso em soluções na mesma temperatura (ambiente) mas com diferentes capacidades de hidrogenação ($\text{cm}^3\text{H}/\text{in}^2\text{dia}$). A partir desses experimentos, quatro curvas foram plotadas: I, sol. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + (\text{S}_x)^{2-}$, II, sol. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, III, sol. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 0,03\%(\text{p})\text{CN}^-$ e IV, sol. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 0,10\%(\text{p})\text{CN}^-$, tendo-se, em todos os casos, a mesma concentração de H_2S .⁽⁸⁾

Um menor fluxo de hidrogênio ocorre na ausência de cianeto e na presença de polisulfeto (curva I), o qual, pode-se concluir, atua também reforçando o poder passivador do FeS (comparar curvas I e II). Mais particularmente, nas condições fixadas no experimento, a manutenção de um $\text{pH} \approx 7,5$ reduz a um mínimo o fluxo, independentemente da concentração do cianeto, pois, nestas condições, o HCN se dissocia em muito pequena extensão, o que vem favorecer a passivação do aço, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS}$. No entanto, na presença do cianeto, o simples ajuste do pH oferece inaceitáveis riscos. Desvios do pH para menos devido a uma progressiva solubilização do FeS (como Fe^{2+} e S^{2-}) em meio ácido; para mais pela presença do CN^- além da formação do sal corrosivo, NH_4HS , $\text{Fe} + 2\text{NH}_4\text{HS} \rightarrow \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_{\text{ad}}$, produzindo-se um hidrogênio igualmente susceptível de ser absorvido pelo aço.

A hidrogenação do aço não produz nenhum efeito benéfico nesse material; ao contrário, produz tanto a fissuração como a degradação das suas propriedades mecânicas (tenacidade a fratura e ductilidade), fragilizando-o. Um dos modelos

propostos sugere que a presença do hidrogênio adsorvido em superfícies, tal como as associadas à microfissuras previamente existentes, favoreceria termodinamicamente sua propagação uma vez que a criação de novas superfícies se passaria com redução da energia superficial. Um outro modelo emprega como argumento o aumento da mobilidade de discordâncias. Mediante esse modelo, em presença do hidrogênio, mesmo carregamentos mecânicos de baixa magnitude seriam suficientes para acarretar intenso movimento de discordâncias, sendo a fragilização decorrente da intensificação da deformação plástica localizada. O aumento da mobilidade das discordâncias decorreria da redução da barreira de energia elástica existente entre discordâncias vizinhas, resultado direto da interação discordância–hidrogênio.^(9,10)

Um outro modelo diz respeito ao transporte por difusão do H que se estabelece por influência de gradientes de tensão existentes na rede cristalina do aço entre posições adjacentes, por exemplo, uma delas submetidas a um estado tri-axial de tensões (a distensão da rede proporcionada por esse carregamento aumentaria a solubilidade do hidrogênio nestas posições), e a outra não. É o que ocorre em posições próximas à frentes de trincas, estas tipicamente solicitadas em estado tri-axial. O H migraria para aquelas posições e lá, ao invés de se recombinar, interagiria com o ferro reduzindo as forças de coesão “Fe–Fe” que resultam de uma ligação metálica, fragilizando-as e proporcionando o crescimento da trinca (Figura 3).⁽¹⁰⁾

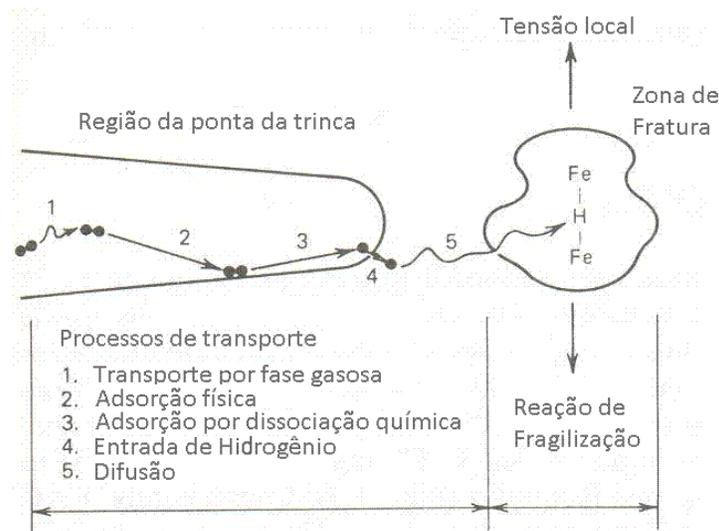


Figura 3. Etapas que antecedem a fragilização das ligações Fe-Fe da região submetida a um estado tri-axial de tensões. São elas: 1. difusão em meio gasoso até a superfície “livre”, 2. adsorção, 3. dissociação, 4. dissolução e, 5. difusão no sólido.⁽¹⁰⁾

A fissuração pode envolver também a precipitação do hidrogênio como um gás em interfaces existentes na microestrutura do aço, processo que usualmente encontra-se associado com um alto grau de cobertura ($\theta_H \equiv M-H_{ad} \rightarrow 1$), não necessariamente associado à altas taxas de corrosão. É proposto que a recombinação do átomo de hidrogênio e a formação do gás H_2 se dá em interfaces ou em posições da microestrutura onde o hidrogênio dissolvido tende a ser retido irreversivelmente. A formação do gás geraria elevadas fugacidades $f_{H_2}^{(i)}$ nessas posições, $f_{H_2}^{(i)} \gg 1 \text{ atm}$, produzindo-se um tensionamento interno que seria capaz de

promover a deformação e o trincamento do aço.⁽¹¹⁾ Simplificadamente, esse é o mecanismo de nucleação das trincas induzidas pelo H, ou, HIC (Figura 4).

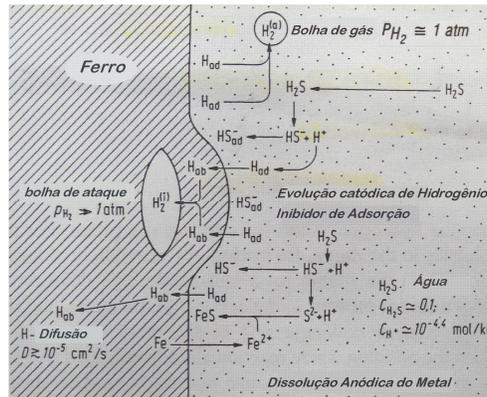


Figura 4. Esquema da formação de um HIC quando o ferro faz contato com meio ácido desaerado contendo H₂S tendo em conta a dessorção, a dissolução e a recombinação do hidrogênio no metal.⁽¹¹⁾

Atingido o equilíbrio, o H₂ acumulado numa cavidade e a concentração do hidrogênio solubilizado intersticialmente c_{H_i} , $1/2H_2=H_i$, relacionam-se entre si através da lei de Sievert, $c_{H_i} \propto \sqrt{f_{H_2}^{(i)}}$, ao passo que o valor da fugacidade nas cavidades relaciona-se com a sobretensão η , essa associada ao grau de cobertura θ_H , dada por, $\eta = -(RT/2F) \ln f_{H_2}^{(i)} \rightarrow f_{H_2}^{(i)} = \exp(-2F\eta/RT)$.⁽⁴⁾

3 O PAPEL DA MICROESTRUTURA E A MITIGAÇÃO DO HIC E DO SSC

Devido a microestrutura típica dos aços laminados, o hidrogênio absorvido pode ser retido em interfaces como são as existentes entre a matriz metálica e as inclusões alongadas de sulfeto de manganês, essas orientadas “paralelamente” à superfície da chapa ou à direção de laminação.

Na medida em que as inclusões distribuem-se a vários níveis relativamente à espessura da chapa, o campo de tensões de uma pode interagir com o de outra vizinha, o que, juntamente com pressurizações subseqüentes, pode terminar por interligá-las via ruptura da matriz que deve se apresentar-se fragilizada pelo hidrogênio. A repetição desse processo leva ao “trincamento em degrau” (SWC), que pode ou não gerar um “empolamento” (HB), o qual, por sua vez, pode ser facilmente visualizado por acarretar a deformação (convexa) da superfície da chapa (Figura 5).



Figura 5. Perfil T (obtido a partir de chapas de aço ASTM A-240Tp410s) apresentando múltiplos empolamentos. Notar que vários já se encontram rompidos, resultado provável da fragilização da matriz imposta pelo hidrogênio.

Enquanto empolamentos tendem a ocorrer a partir do trincamento em degrau gerado em chapas finas, ou a partir daqueles próximos à superfícies livres de chapas grossas, uma ocorrência de maior gravidade (por poder dar origem à vazamentos de um fluido letal ou à fraturas frágeis), existirá se o HIC nuclear em regiões particularmente tensionadas, caracteristicamente num nível superior ao que decorre de um simples carregamento pela pressão interna (membrana) em vasos de pressão. Neste caso, ao invés de gerar-se um SWC, a interligação entre HICs tenderá ocorrer perpendicularmente à superfície da chapa, dando origem a um "trincamento induzido pelo hidrogênio e orientado por tensão", ou, SOHIC.⁽¹²⁾ Assim, o SOHIC encontra-se associado tanto à existência prévia de HICs como a carregamentos mecânicos relativamente elevados (Figura 6).

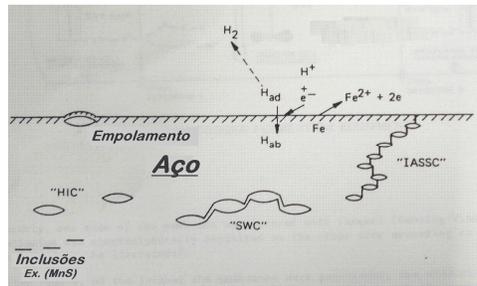


Figura 6. Representação esquemática da fissuração induzida pelo hidrogênio (HIC) ocorrida a partir do acúmulo do hidrogênio (H_{ab}) em interfaces tais como são as inclusões alongadas de MnS, juntamente com as formas de trincamento decorrentes da interação entre HICs: o trincamento em degrau (SWC), o empolamento ("blister") e o trincamento induzido pelo hidrogênio e orientado por tensão (IASSC ou SOHIC).⁽¹²⁾

Os aços resistentes ao HIC devem ser produzidos com base em práticas específicas. Métodos de fabricação que incorporem a desoxidação e a normalização de modo a resultar em uma microestrutura refinada, homogeneizada e pouco alinhada/bandeada, que modifiquem a morfologia das inclusões através da adição de elementos globulizantes (Ca), e que promovam a redução dos teores de enxofre, elemento gerador de inclusões do tipo MnS, e do fósforo, que favorece a formação de microestruturas segregadas, devem compor a metodologia de fabricação de tais aços (Figura 7 (a) e (b)).^(2,6,13)

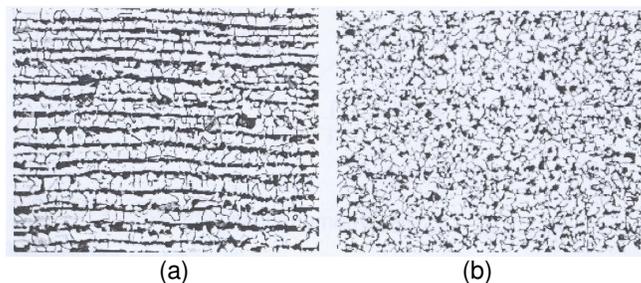
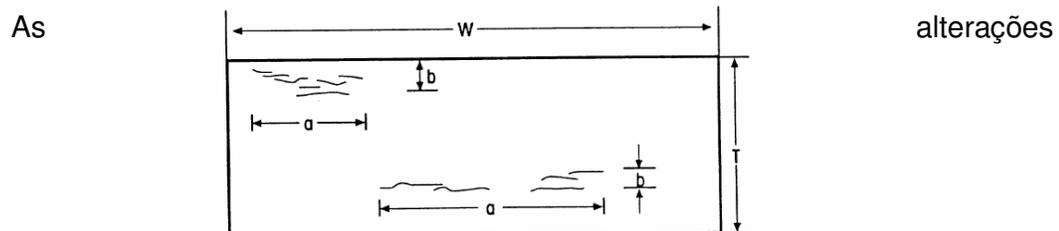


Figura 7 a) Microestrutura de uma chapa de aço A516Gr70 (1/2"), normalizado-convencional, CE=0,42%, %C=0,22-%S=0,020-%P=0,027. Nota-se um forte bandejamento dos constituintes ferrita-perlita (escura), em cuja interface o H tende a ficar aprisionado e acumular-se. (200×), b) Aço de mesma espessura e especificação, normalizado-resistente ao HIC, CE=0,37%, %C=0,15-%S=0,001-%P=0,005. (200×).⁽⁶⁾



microestruturais induzidas por tais práticas devem aumentar a resistência do material ao HIC, e por extensão, ao SWC ao HB e (com menor eficiência) ao SOHIC, uma vez que esse depende também dos níveis da tensão aplicada ou residual. Essa eficácia pode ser verificada mediante a realização de ensaios nos quais um corpo de prova prismático é exposto por um dado período a um ambiente hidrogenante previamente especificado (NACE TM 0284). Ao final, deve-se determinar a extensão do trincamento axial ($CLR = \sum a/W$), como ao longo da espessura ($CTR = \sum b/T$) (Figura 8).⁽¹⁴⁾

Figura 8. Esquema empregado na determinação do CLR e do CTR.⁽¹⁴⁾

Faz-se menção ainda à interação do hidrogênio com o aço encruado ou contendo microestruturas de baixa temperatura de transformação (pouco dúcteis e tipicamente com alta dureza), como são aquelas susceptíveis de ocorrência nos cordões e “zonas termicamente afetadas” (ZTA) de cordões de solda. Dessa interação pode resultar a nucleação e, neste caso, a propagação de fissuras por “corrosão sob tensão por sulfetos” (SSC), denominação que se justifica pelo fato de que um mecanismo de dissolução anódica gerador do H_{ad} deve fazer-se presente.

No que diz respeito às ações mitigadoras do SSC, além de impor-se limites ao CE do aço, recomenda-se que a dureza em juntas soldadas e nas regiões deformadas a frio se mantenha limitada em 200HB^(15,16). Para o aço carbono, esse enquadramento pode ser conseguido facilmente mediante a aplicação de um TTAT a cerca de 630°C,⁽²⁾ que além de reverter a região proporciona também o alívio de tensões, o que é benéfico considerando o SOHIC e outros mecanismos de fissuração dependentes de tensões residuais. Relativamente ao SSC, é ainda possível aplicar procedimentos de soldagem^(16,17) que sejam capazes de assegurar os níveis de dureza recomendados pois, neste mecanismo, diferentemente dos de trincamento por corrosão sob tensão “tradicionais”, a interação do hidrogênio com microestruturas pouco dúcteis, e não tensões residuais, possuem papel relevante.

4 NORMAS

4.1 N-1706

Como se faz referência no início, essa norma cuja última revisão é de 2004,⁽²⁾ diz respeito ao projeto, à fabricação e a montagem de vasos de pressão em aço carbono que em serviço (em refinarias ou em instalações de produção existentes no Brasil), estarão sujeitos ao contato com o H_2S sob condições que possam ocasionar o HIC (e portanto, o SWC/HB), ou o SSC/SOHIC. A seleção do aço é feita com base em “classes”, classe A ou B ou C ou D, sendo o aço “classe A” aquele a ser destinado à fabricação do vaso que fará contato com o meio de maior capacidade hidrogenante, e o “classe D”, contato com o meio de menor capacidade.

Para a caracterização da severidade do meio, devem ser considerados, entre outras variáveis, a concentração do H_2S e de cianetos (se existente), o pH, as tensões atuantes (aplicada mais residual), e o histórico de falhas apresentados por

equipamentos que operam sob condições similares. Que meio poderia exigir aços da classe A? Como será seguidamente referenciado, além da presença de “água livre”, essa água deveria ter solubilizados cianetos (>20ppm), H₂S (>50ppm) e possuir um pH#7,5.

Uma vez caracterizado um “serviço com H₂S”, independentemente da severidade do meio e, assim, da classe do aço, sendo ou não requerido pelo código de projeto, todos os vasos deverão sofrer o TTAT a 630±10°C devido às operações de conformação e de soldagem empregadas em sua fabricação. Por outro lado, enquanto para chapas de aço da classe D (preferencialmente chapas ASTM A515/516), é exigido que a mesma seja inspecionada por US, critério ASTM A-435, e que o CE se limite em 0,41%(Gr.60) ou 0,45%(Gr.70), as chapas de aço da classe A, além de atender essa exigência, devem ser inspecionadas por US, critério ASTM A-578, ser fornecida totalmente acalmada e normalizada, ser submetida aos ensaios de alinhamento microestrutural (conforme ASTM E1268), de HIC, com CLR≤5% e CTR≤1,5%, conforme NACE TM 0284⁽¹⁴⁾ e de SSC, conforme NACE TM 0177,⁽¹⁸⁾ ter as inclusões globulizadas e apresentar um %S≤0,003 e %P≤0,010.

Dada a elevada importância da dureza relativamente à nucleação do SSC, a determinação da dureza deve ser feita após a aplicação do TTAT, tanto na qualificação do procedimento de soldagem como nas soldas de produção. Em ambos os casos, independentemente da classe do aço, o valor admissível máximo na qualificação é de 220 HV – 500 gf, e no equipamento (ZTA e depósito) de, 210 HV - 5 kgf (200 HB).

Assim como vasos de pressão, tubulações para aplicação em refinarias (regidas pela norma Petrobras N-76),⁽¹⁹⁾ também podem, evidentemente, encontrar-se sujeitas ao serviço com H₂S com diferentes severidades. Para tubos com diâmetros iguais ou superiores a 16”, recomenda-se o emprego da especificação ASTM A-672 (são tubos produzidos, entre outras, de chapas ASTM A-515/516); para diâmetros inferiores a 14”, tubos ASTM A-106B são os recomendados. Como ambos podem estar sujeitos à nucleação de HICs em serviço, o seu aço construtivo deveria sofrer as mesmas restrições feitas ao aço construtivo dos vasos. No entanto, a N-76 (especificação Bo), tece recomendações que se prestam, unicamente, para prevenir o SSC e o SOHIC em juntas soldadas, ao (possivelmente) reconhecer: 1) uma maior criticidade do SSC relativamente ao HIC pois o primeiro pode, mais facilmente, dar origem à falhas catastróficas e, 2) as dificuldades encontradas pela indústria em viabilizar a fabricação de tubos resistentes ao HIC na escala necessária.

4.2 NACE IP 8X-194

Essa publicação (edição de 2006),⁽¹³⁾ tem por referência vasos de pressão novos fabricados em aço carbono a serem destinados ao serviço com H₂S em refinarias. Diferentemente dos equipamentos de produção que podem fazer contato com o H₂S em meios ácidos (devido a presença conjunta do CO₂), os equipamentos presentes em refinarias fazem, tipicamente, contato com o H₂S em meios alcalinos (devido a presença conjunta do NH₃). Segundo essa publicação, nas refinarias os ambientes hidrogenantes são classificados em três categorias:

- **Categoria 1:** indicativa de um serviço com baixo potencial de nucleação de SSC e desprezível de nucleação de SOHIC, ambos em juntas soldadas não aliviadas, e ainda um potencial desprezível para a formação de HIC/HB no metal base. Geralmente, a fase aquosa de tais meios não contém HCN, possui um H₂S inferior a 50ppm e um 6,5<pH<7,5. Um serviço categoria 1 pode ser conseguido através da atenuação da severidade de um meio

categoria 2 ou 3 (por exemplo, mediante a injeção de inibidores ou de polisulfetos), ou pela aplicação revestimentos não metálicos e metálicos, o que é considerado nos apêndices B e C da publicação.

- **Categoria 2:** tal meio apresenta um “moderado” potencial de ocasionar o SSC, SOHIC em juntas soldadas e HIC no metal base. Assim, o histórico de equipamentos que em serviço fez contato com um meio categoria 2, deve revelar um igualmente moderado número de casos de ocorrências de SSCs e de HICs. Tal meio deve possuir água com mais do que 50ppm de H₂S, ou ter na fase gás H₂S com pressão parcial superior a 0,05psia associado a uma fase aquosa com pH<4 e com <2000ppmH₂S, ou, uma fase aquosa com <2000ppmH₂S, pH>7,6 e HCN<20ppm, ou ainda, ter a presença de água + NH₄HS, com concentração entre 4 e 6%.
- **Categoria 3:** meio com elevado potencial de nuclear SSC, SOHIC ou HIC, em juntas soldadas e no metal base. Logo, o histórico de equipamentos que operaram em um meio categoria 3 deve apresentar um significativo número de ocorrências de SSC e de HIC. Esse meio pode ser caracterizado por possuir uma fase gás na qual a pressão parcial de H₂S seja superior a 0,05psia, a fase aquosa contenha > 2.000 ppmH₂S com pH<4, ou, ter >2.000 ppmH₂S na fase aquosa juntamente com um pH>7,6 e HCN>20ppm, ou finalmente, ter água com >6% do sal NH₄HS.

Para o serviço na categoria 1, tem-se optado por chapas de aço na especificação ASTM A-516, ou, ASME SA-516Gr55/60/65/70, normalizado (requisito suplementar adicional S54.1), inspecionada por US com base no critério padrão, A-435 (requisito suplementar S8), embora alguns usuários imponham limites na resistência mecânica do aço ao optar pelo grau 60. Além dos elementos que caracterizam essa especificação, C, Mn, Si, e ainda, o S e o P, tem-se requerido também a verificação de elementos não especificados na norma em virtude do efeito no CE (que deve manter-se ≤0,43), e assim na dureza da ZTA. São eles: Cr, Mo, V, Ni, Cu e o Nb. Em particular, para aços com %C>0,12 (um aço SA516Gr60 com espessura entre 1/2 e 2” deve cumprir %C≤0,23), tem-se limitado os teores do Nb e do V em 0,01 e 0,02, tendo-se %(Nb+V)≤0,015 (o que é mais restritivo do que o os limites existentes no requisito suplementar adicional S54.4), de modo a tornar desnecessária a aplicação do TTAT. Caso essas condições não sejam atendidas, um TTAT com encharque a 635°C/2h mínimo tem sido realizado.

Contudo, segundo essa publicação, a maior parte dos usuários envolvidos no serviço com H₂S, tem especificado, independentemente do código de projeto e de considerações relativas à composição química, a aplicação do TTAT ao reconhecer seus múltiplos benefícios. Quase nenhum desses usuários tem optado por praticar temperaturas inferiores a 607±14°C, compensando no tempo de encharque, tal como o código ASME permite. Por outro lado, o emprego de altas temperaturas (por exemplo, >630°C), ou de sucessivos ciclos de tratamento (de forma a simular uma eventual necessidade de reparos seguidos de novos tratamentos no campo), pode resultar na redução da resistência mecânica e da tenacidade ao entalhe do metal base. Essa redução será menos importante ao se optar pelo emprego de aços com menor resistência, tal como é o grau 60 relativamente ao grau 70. Neste caso, os parâmetros de projeto têm que ser ajustado para acomodar um menor nível de resistência, o que o torna menos sensível à eventuais reduções.

Para o serviço na categoria 2, o emprego de chapas ASME SA-516 é admitido desde que o vaso seja revestido internamente. Alternativamente, o emprego do aço “HIC ASME SA-516”, também tem apresentado resultados

satisfatórios. Além dos comentários relativos à composição química feitos anteriormente, as chapas deste aço devem ser inspecionadas por US, critério ASTM A-578, devem ser normalizados e possuir um $\%S \leq 0,002$ e, $\%P \leq 0,010$. Deve ainda apresentar um $CLR \leq 5\%$, $CTR \leq 1,5\%$ e $CSR \leq 0,5\%$ ($CSR = \sum(a \times b) / (W \times T)$, é a razão de sensibilidade ao trincamento, referência Figura 8)), o que o torna praticamente idêntico a um aço da classe A da N-1706.

Para o serviço na categoria 3, tem sido empregados chapas do aço HIC ASME SA-516, ou, chapas do aço ASME SA-516+”clad” em aço inoxidável da série 300 (conforme ASME SA-264).

4.3 NACE MR 0103

Esse padrão (2005),⁽¹⁵⁾ também elaborado para aplicação em refinarias, diz respeito aos requisitos exigidos aos materiais metálicos ferrosos e não ferrosos cujo serviço deva envolver o contato com o H_2S , relativamente à possibilidade da nucleação de SSCs.

Classifica os meios potencialmente geradores de SSC, como aqueles que contém: 1) água com mais de 50ppm de H_2S dissolvido, 2) água com “algum” H_2S dissolvido (há a menção de que 1ppm já poderia ser suficiente) e um $pH < 4$, 3) água com $pH > 7,6$ com $CN^- > 20ppm$ e “algum” H_2S dissolvido, e 4) fase gasosa úmida com pressão parcial de H_2S superior a 0,0003MPa.abs (0,05psia).

Afirma-se que a forma mais eficaz de minimizar a possibilidade de ocorrência do SSC se faz mediante o controle da dureza das juntas soldadas e das regiões conformadas a frio, independentemente da presença ou não de tensões residuais. Para o aço carbono, nos depósitos das soldas de produção, o valor da dureza deve se limitar a 200 HB, que é inferior a 22 HRC (237 HB) indicado por uma outra norma que trata do mesmo tema (NACE MR 0175). Esse menor valor visa compensar a existência de eventuais heterogeneidades nos depósitos, bem como as variações normais das durezas medidas por aparelhos de dureza Brinell portáteis. Na qualificação de procedimentos de soldagem, a dureza média do depósito deve se limitar em 210 HV, que é equivalente a 200 HB, e o valor de dureza máximo, depósito e ZTA, em 248 HV. O método Brinell é contra-indicado para aplicação em ZTAs devido às dimensões de sua indentação.⁽¹⁶⁾

Na MR 0103, o aço carbono, juntamente com os aços liga, são incluídos em um único grupo. Para que sejam aceitáveis, devem: 1) não conter elementos adicionados com o propósito de aumento da usinabilidade (Se, S, Pb), 2) ter sido laminado à quente (apenas o aço carbono), ou ter sido recozido, ou normalizado, ou normalizado-revenido, ou normalizado-austenitizado-temperado-revenido ou austenitizado-temperado-revenido, condições que torna desnecessário o controle da dureza do metal base (apenas os aços listados como “P-Number 1” - ASME IX), 3) estando enquadrado em uma das condições de tratamento citados em 2, ter sofrido um tratamento de alívio de tensões a 593°C mínimo de forma a resultar em uma dureza máxima de 200 HB (apenas os aços listados como “P-Number 1” - ASME IX), caso tiver sido deformado a frio em um processo que tenha acarretado $>5\%$ de deformação permanente na fibra mais externa.

4.4 NACE MR 0175

Diferentemente dos padrões anteriores, esse diz respeito a materiais para uso exclusivo na produção de óleo e gás.⁽²⁰⁾ É dividido em três partes, das quais será feita menção apenas à parte dois, a que trata do aço carbono.

A MR 0175 explicita o fato de que a resposta do aço carbono aos meios contendo ácido sulfídrico é dependente da interação entre uma série de variáveis, entre as quais pode-se citar: o nível do carregamento mecânico (aplicado mais residual), a concentração de H₂S na fase aquosa e/ou a pressão parcial na fase vapor, temperatura, pH, teor de cloretos, etc, além daquelas relativas ao próprio aço, como a sua microestrutura, a resistência mecânica (dureza), teores de enxofre e fósforo, e assim por diante.

Relativamente à especificação do aço tendo em vista o SSC, o meio hidrogenante é dividido em quatro zonas (0, 1, 2, 3), tendo-se por base o pH e a pressão parcial de H₂S, p_{H₂S}.

Para o serviço na zona 0, p_{H₂S}<0,3kPa (0,05psi), não se recomenda nenhuma precaução na seleção do aço, embora seja feita a ressalva de que o emprego de materiais “altamente susceptíveis” possam desenvolver trincas SSC (os laminados planos são, em princípio, susceptíveis ao HIC/SWC mesmo sob essas condições brandas). Os aços cujo o serviço deva envolver as zonas 1, 2 e 3, isto é, os casos onde, p_{H₂S}≥0,3kPa, deverão ser selecionados tendo em vista a possibilidade do SSC. A zona 3, a mais restritiva, pH<5,5 e p_{H₂S}>0,5kPa, exige aços com o Ni inferior a 1%, os quais podem ser fornecidos nas mais variadas condições de tratamento térmico, e ainda que a dureza dos depósitos das soldas de produção se limite em 22 HRC. As soldas poderão ser qualificadas para atender o requisito de dureza máxima de 248 HV (ZTA e depósito). Nas soldas em que essas durezas puderem ser alcançadas mediante a aplicação de procedimentos específicos, o TTAT não será requerido. Naquelas em que o tratamento for necessário, a temperatura de encharque mínima (aço carbono) será de 620°C. O TTAT também deverá ser aplicado no aço carbono ou aço liga deformados a frio, desde que acarrete na fibra mais externa uma deformação permanente superior a 5%.

Revestimentos obtidos por solda ou por metalização serão aceitáveis se a aplicação não envolver temperaturas superiores à linha de transformação A₁, ou se atenderem as especificações de dureza para o MB e para as juntas soldadas dadas acima.

O atendimento a essas condições minimizam a possibilidade do SSC, mas não o HIC/SWC/HB/SOHIC. É ressaltado que o trincamento por HIC/SWC é fortemente influenciado pelo teor de S do aço, os quais devem se limitar a 0,003% e 0,010% para os produtos laminados-planos e não costurados, respectivamente. Os produtos forjados e fundidos (≤0,025%S) não são normalmente considerados susceptíveis ao HIC/SWC.

5 CONCLUSÃO

Foi procurado evidenciar o papel do pH e da concentração do H₂S no processo que conduz à fragilização e ao trincamento do aço carbono, sendo um pH≈7,5 aquele que deve tornar mínima a cinética de hidrogenação do aço, e que uma concentração equivalente a 50 ppmH₂S constitui-se em um valor-referência a partir do qual deve-se esperar o SSC (0<H₂S<50ppm) ou o HIC+SSC (H₂S≥50ppm).

Do ponto de vista “metalúrgico”, verifica-se que o SSC é associado à presença de constituintes com baixa ductilidade e elevada dureza, ou ainda fortemente encruados, e que o HIC deve-se à existência de interfaces na microestrutura do aço nas quais o hidrogênio possa ser retido e lá acumular-se. Tais fatos refletem-se nas diferentes formas de prevenir essas duas ocorrências: no primeiro caso aplicando-se o tratamento de revenido de forma a enquadrar a dureza à valores iguais ou inferiores a 200 HB, seja em regiões trabalhadas a frio, seja em

juntas soldadas, e no segundo, através do emprego de aços especificamente elaborados; aqueles que têm minimizada a presença de interfaces retentoras de hidrogênio, bem como os teores de fósforo e de enxofre.

REFERÊNCIAS

- 1 SPEIGHT, J. G. and ÖZÜM, B. Petroleum refining process, New York: Marcel Dekker, 2002.
- 2 N-1706c. Projeto de vaso de pressão para o serviço com H₂S, Petrobras, 2004.
- 3 SATO, N. Toward a more fundamental understanding of corrosion process, Corrosion, 1989 Whitney Award Lecture, p. 354-368, 1989.
- 4 NAGUMO, M. Hydrogen entry into metals from liquid phase I: Basic electrochemical reactions, Corrosion Engineering 55, p. 511-533, 2006.
- 5 IYER, R. N. TAKEUCHE, I. ZAMANZADEH, M. and PICKERING H. W. Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron – A mechanistic study, Corrosion, NACE, p. 460-468, 1990.
- 6 ABAYRATHNA, D. and KANE, R. D. The role of environmental parameters on the severity of hydrogen charging in wet H₂S environments, paper 606, Corrosion96, NACE, 1996.
- 7 FRISBIE, S. H. NELSEN, D. K. and CROCE S. S. Cyanide generation, corrosion, treatment, and discharge at a petroleum refinery, Paper 584, CORROSION98, NACE, 1998.
- 8 BONNER, W. A. and BURNHAM, H. D. Air injection for prevention of hydrogen penetration of steel, NACE, p. 447-454, 1955.
- 9 AUBERT, L. Contribution of mechanism in the modeling of environment sensitive fracture, EUROCORR, 2005.
- 10 HERTZBERG, R. W. Deformation and fracture mechanics of engineering materials, New York: John Willey&Sons, 1989.
- 11 KAESCHE, H. Metallic Corrosion, Houston: NACE Press, 1981.
- 12 van GELDER, K. and KROESE, C. J. Effect of corrosion inhibitors for sour oil and gas transport on hydrogen uptake by pipeline steels, Proc. of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Suppl. n° 8, 1985.
- 13 NACE IP 8X-194. Materials and fabrication practices for new pressure vessels used in wet H₂S refinery service, 2006.
- 14 NACE TM 0284, Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking, 2003.
- 15 NACE MR 0103, Materials resistant to sulfide stress cracking in corrosive petroleum refining environments, 2005.
- 16 NACE Standard RP 0472, Methods and controls to prevent in-service environmental cracking of carbon steel weldments in corrosive petroleum refining environments, 2005.
- 17 ALVISI, P.P. e COELHO, P.C. Limitando em 22HRC a dureza de uma junta soldada em aço A515-70 através da especificação da energia de soldagem. 1^o ENSOLD, Petrobras, 2005.
- 18 NACE TM 0177, Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments, 2005.
- 19 N-76f, Materiais de tubulações para instalações de refino e transporte, Petrobras, 2007.
- 20 NACE MR 0175, Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S containing environments in oil and gas production, Part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy steels, and use of cast irons, 2003.