

# NOTA SOBRE A SELEÇÃO DO AÇO PARA O SERVIÇO COM H<sub>2</sub>S

Paulo Pio Alvisi <sup>1</sup>

## Resumo

Uma parcela importante dos vasos de pressão que compõe os equipamentos de uma refinaria de petróleo, incluindo cascos de trocadores de calor, faz contato com o H<sub>2</sub>S sob condições em que a fragilização de seu material construtivo (muito frequentemente o aço carbono) e de suas juntas soldadas, é esperada. Uma vez que a definição da “classe” do aço destinado à construção de vasos que em serviço deverão fazer contato com o H<sub>2</sub>S é dependente da agressividade ou da “capacidade hidrogenante” do meio (conforme norma Petrobras N-1706), são apresentados os mecanismos associados com a geração e a absorção do hidrogênio, fenômenos que têm início com a corrosão ao aço promovida pelo “H<sub>2</sub>S-úmido” ou ácido sulfídrico. São feitas, então, considerações relativas à agressividade dos ambientes tipicamente encontrados em refinarias contendo o ácido, e com as características metalúrgicas que acarretam um melhor desempenho do aço carbono e das juntas soldadas relativamente à nucleação de trincas por “Corrosão Sob Tensão por Sulfetos” (SSC), e as “Trincas Induzidas pelo Hidrogênio” (HIC) e suas variantes. Por fim, dois dos principais documentos que tratam do assunto são apresentados.

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

## ON STEEL SELECTION TO WET H<sub>2</sub>S SERVICE

### Abstract

An important fraction of pressure vessels existing in a crude refinery makes contact with wet H<sub>2</sub>S under conditions in which it is possible the embrittlement of its constructive steel and weldments. Once that steel definition destined to such kind of service is dependent of environment aggressiveness (in conformity with standard Petrobras N-1706), this work first shows the mechanism related with hydrogen generation and absorption and the consequent steel embrittlement phenomenon that has begin with the corrosion due to wet H<sub>2</sub>S. Then it becomes possible to do comments about the aggressiveness of the environment typically found in refineries containing the acid as well as the metallurgical characteristics which cause a better performance of the carbon steel and of the weldments in crack nucleation caused by sulfide Stress Corrosion Cracking (SSC) and the Hydrogen Induced Cracking (HIC) and its derivatives. Finally, two of the main documents about the subject are presented.

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

## I INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos, dos quais o petróleo é constituído, por serem maus condutores iônicos, não dão suporte às reações redox. Por essa razão, não são capazes de interagir eletroquimicamente com ligas metálicas. Não são assim corrosivos a esses materiais. Essa é uma afirmativa que vale para ambos: o petróleo e derivados.

Entretanto, o petróleo contém sempre, em maior ou menor extensão, contaminantes inorgânicos e orgânicos. Destacam-se: os sulfetos (como H<sub>2</sub>S), os compostos orgânicos sulfurados (exemplo, R-SH, onde R representa um grupo alquil), os nitrogenados (exemplo, Ar-N, onde Ar representa um grupo aril), os oxigenados (exemplo, Ar-OH) e água contendo sais minerais hidrolisáveis (exemplo, MgCl<sub>2</sub>).

A água é arrastada pelo próprio petróleo e não completamente removida nas estações de dessalgação nas refinarias. No âmbito da refinaria, provém das largamente empregadas operações de retificação com vapor para, por exemplo, ajuste do ponto de fulgor de um dado corte, e das injeções de água (usualmente água desmineralizada ou de alimentação de caldeiras) feitas com o propósito de solubilizar compostos corrosivos e evitar obstruções. Uma vez que no curso do fracionamento de frações pesadas e do tratamento de derivados são criadas condições que acarretam a formação da amônia e do HCN, vapores e soluções aquosas contendo H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e HCN são formados.

<sup>1</sup>Mestre em Engenharia Química, Engenheiro Metalurgista, Engenheiro de Equipamentos Sênior, Refinaria Gabriel Passos – REGAP. Rod. Fernão Dias, BR 381, Km 427, Betim, MG, Brasil. Petróleo Brasileiro SA – Petrobras. E-mail: paulopa@petrobras.com.br

Independentemente do nível de contaminantes no petróleo, eles tendem a segregar-se nas frações mais pesadas e resíduos, observando-se ser o  $H_2S$  o principal responsável pela corrosão por “sulfetação” dos aços carbono e baixa liga ao Cr-Mo, a qual passa a ser importante apenas acima de cerca de  $260^\circ C$ , ocorrendo através da reação,  $Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$ .

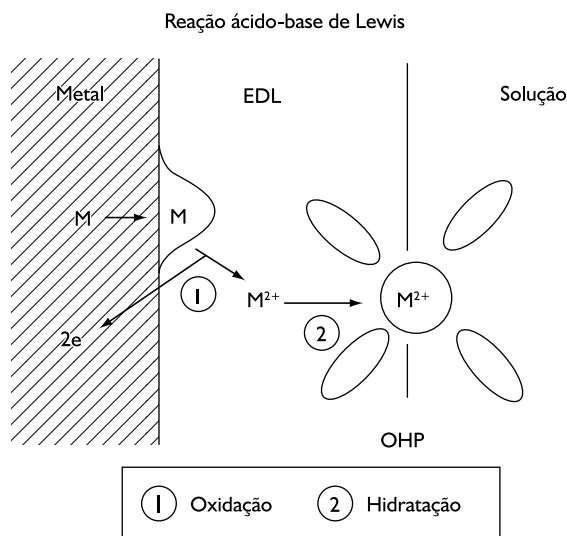
Por outro lado, encontrando-se solubilizado em água, o (agora) ácido sulfídrico, ou  $H_2S$ -úmido, proporciona além da corrosão, a fragilização e o trincamento do aço, o que se dá através de sua hidrogenação.

No Brasil, nas refinarias e nas instalações de produção de petróleo e gás, os vasos de pressão em aço carbono que deverão fazer contato com o ácido devem ter por referência para o projeto, fabricação e montagem, a norma Petrobras N-1706<sup>(1)</sup>, a qual requer o conhecimento da capacidade hydrogenante do meio de modo a se fazer uma correta especificação da classe do aço.

Objetivando então a caracterização do meio hydrogenante, são tecidas considerações relativas aos mecanismos, explicitando assim as variáveis que intervêm na agressividade do meio ao aço carbono, as consequências que resultam da hidrogenação, bem como as características gerais apresentadas pelos aços e das juntas soldadas, considerados resistentes ao contato com o ácido.

## 2 INTERAÇÃO AÇO-ÁCIDO SULFÍDRICO EM REFINARIAS. VARIÁVEIS INTERFERENTES

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 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 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<sup>(2)</sup> (Figura 1).



**Figura 1.** Representação esquemática do processo de dissolução de um metal divalente M. Indica-se que a corrosão do metal ocorre em duas etapas: ionização de M e hidratação do  $M^{2+}$ .<sup>(2)</sup>

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. Se a solução desaeerada possuir características neutras ou alcalinas, a semi-reação passa a ser representada por,  $H_2O + M + e^- \rightarrow M-H_{ad} + OH^-$ .<sup>(3)</sup>

São, então, duas as possibilidades: 1) a dessorção do  $H_{ad}$ , o que se dá pela evolução do gás  $H_2$  através da “reação de evolução de hidrogênio”,  $REH$ , ou, 2) a absorção do átomo  $H_{ad}$  nos interstícios da rede cristalina do aço, sendo representada por  $M-H_{ad} \rightarrow M-H_{ab}$ . A dessorção pode se desenvolver via,  $M-H_{ad} + M-H_{ad} \rightarrow H_2 + 2M$ , para tanto se fazendo necessário haver a migração superficial do  $H_{ad}$ , como, em meios ácidos ou alcalinos, através das reações,  $M-H_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O + M$ , e,  $M-H_{ad} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^- + M$ , respectivamente.<sup>(3)</sup>

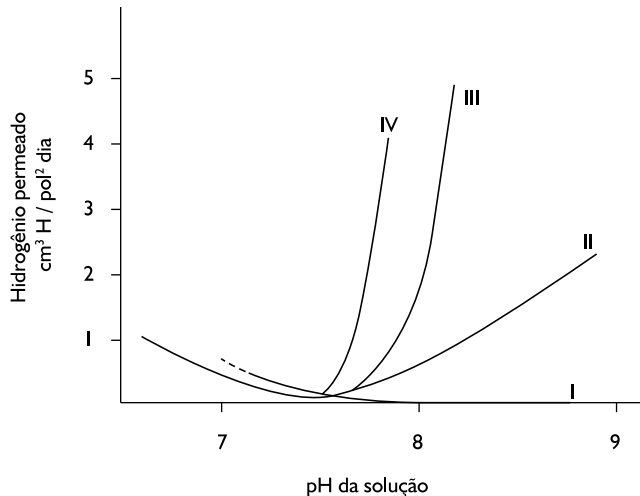
Em meios ácidos, a intensificação da absorção de hidrogênio pelo metal na presença do  $H_2S$  decorreria da adsorção do ânion  $H_2S^-$ ,  $H_2S + e^- \rightarrow H_2S^-$ , o qual restringiria a migração superficial do  $H_{ad}$  e/ou bloquearia as posições nas quais uma recombinação poderia se dar. Paralelamente, esse mesmo ânion contribuiria com o aumento da cinética de descarga do hidrogênio, o que ocorre segundo,  $M + H_2S^- + H_3O^+ \rightarrow M-H_{ad} + H_2S + H_2O$ .<sup>(4)</sup>

Ambientes isentos de oxigênio contendo  $H_2S$  com pHs na faixa de 8 a 10, são os mais frequentemente encontrados nas soluções aquosas em refinarias. O pH decorre de ter-se com frequência razões  $[NH_3]/[H_2S]$  que favorecem o estabelecimento de soluções alcalinas considerando-se as seguintes dissociações,  $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ ,  $pK_b \approx 4,7$  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,  $HS^- + M + e^- \rightarrow M-H_{ad} + S^{2-}$ , e a adsorção do sulfeto-ácido,  $HS^-_{ad}$ , acarretaria efeitos similares aos produzidos pelo  $H_2S^-_{ad}$ .<sup>(4)</sup>

Nestes ambientes, a possibilidade do aço ser passivado de forma eficiente pela precipitação do  $FeS$  ( $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$ ), composto cujo produto de solubilidade é muito baixo ( $K_s = 4,0 \times 10^{-19}$  mol/l a  $25^\circ C$ ) deve ser levado em conta. Essa é a razão pela qual a presença do ânion cianeto,  $CN^-$ , proveniente da hidrólise do ácido cianídrico,  $HCN + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CN^-$ ,  $pK_a \approx 9,3$  a  $25^\circ C$ , frequentemente encontrado nas águas das plantas de “recuperação de gases” efluentes do craqueamento catalítico, é considerada tão prejudicial.<sup>(5)</sup> Tal ocorre em

virtude da complexação do cátion  $\text{Fe}^{2+}$ , o que ocorre segundo,  $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , impedindo-o de precipitar e passar 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 anion tiocianato que é inócuo ao aço<sup>(6)</sup> (Figura 2).



**Figura 2.** Cinética de hidrogenação do aço ( $\text{cm}^3\text{H}/\text{pol}^2\text{dia}$ ) em função do pH, da concentração de cianetos e de polisulfetos. Em quaisquer das condições, um fluxo de hidrogênio mínimo ocorre sob um  $\text{pH} \approx 7,6$ .<sup>(6)</sup>

O gráfico foi obtido a partir de experimentos de permeação envolvendo o contato do  $\text{H}_2\text{S}$  com o aço, este imerso em soluções aquosas de mesma temperatura (ambiente) e com mesma concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ , mas com diferentes capacidades hidrogenantes. A partir desses experimentos, quatro curvas foram obtidas: I, sol.  $\text{H}_2\text{S} + (\text{S}_x)^{2-}$ , II, sol.  $\text{H}_2\text{S}$ , III, sol.  $\text{H}_2\text{S} + 0,03\%(\text{p}) \text{CN}^-$  e IV, sol.  $\text{H}_2\text{S} + 0,10\%(\text{p}) \text{CN}^-$ .<sup>(6)</sup>

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 protetor do  $\text{FeS}$  (comparar curvas I e II). Mais particularmente, nas condições fixadas no experimento, a manutenção de um  $\text{pH} \sim 7,6$  reduz a um mínimo o fluxo, independentemente da concentração do cianeto, pois, nestas condições, o  $\text{HCN}$  se dissocia em muito pequena extensão o que vem favorecer a passagem,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS}$ . No entanto, na presença do cianeto, o simples ajuste do pH oferece inaceitáveis riscos. Desvios do pH para menos devido a uma progressiva decomposição do filme (como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$ ); para mais pela presença do  $\text{CN}^-$  além da formação do sal corrosivo,  $\text{NH}_4\text{HS}$ ,  $\text{Fe} + 2\text{NH}_4\text{HS} \rightarrow \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_{\text{ad}}$ , o qual produz um hidrogênio igualmente susceptível de ser absorvido pelo aço.

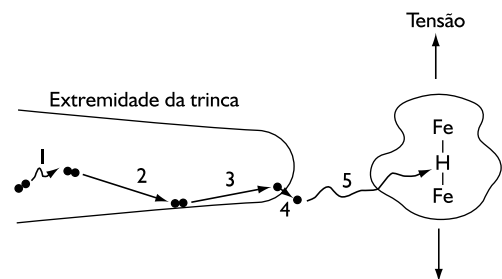
### 3 CONSEQUÊNCIAS DA HIDROGENAÇÃO DO AÇO

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

que a presença do hidrogênio adsorvido em superfícies, tal como as associadas à microfissuras previamente existentes, favorece termodinamicamente sua propagação uma vez que a extensão de sua superfície é energeticamente favorecida (redução da energia superficial).<sup>(7)</sup>

Outro modelo emprega como argumento o aumento da mobilidade de discordâncias. Mediante esse modelo, mesmo carregamentos mecânicos de baixa magnitude seriam suficientes para acarretar intenso movimento de discordâncias, sendo a fragilização decorrente do acúmulo 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.<sup>(8)</sup>

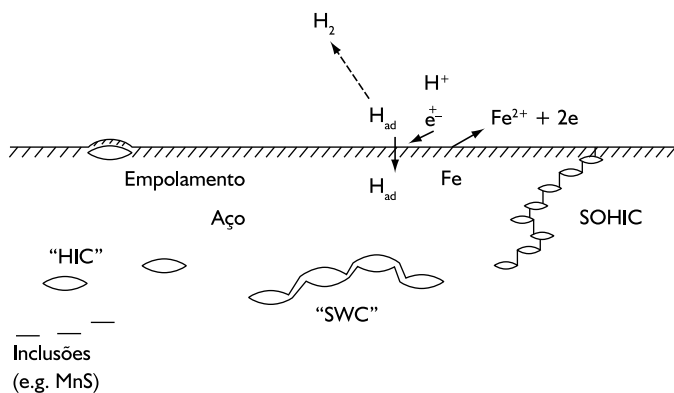
Um terceiro modelo diz respeito ao transporte do hidrogênio que se estabelece por influência de gradientes de tensão existentes na rede cristalina do aço entre posições adjacentes, por exemplo, uma delas submetidas a um estado tri-axial de tensões (a distensão da rede proporcionada por essa condição aumentaria a solubilidade do hidrogênio nestas posições), e a outra não. É o que ocorre em posições próximas às extremidades de trincas. O hidrogênio 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<sup>(7)</sup> (Figura 3).



**Figura 3.** Etapas que acarretam a fragilização das ligações Fe-Fe em região submetida a um estado tri-axial de tensões. São elas: 1. difusão em meio gasoso, 2. adsorção, 3. dissociação, 4. dissolução e, 5. difusão no sólido.<sup>(7)</sup>

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 ( $\uparrow \text{H}_{\text{ad}}$ ), o que não é necessariamente associado com elevadas taxas de corrosão. É proposto que a recominação do átomo de hidrogênio e a formação do gás  $\text{H}_2$  se dá em interfaces ou em posições da microestrutura





**Figura 7.** Representação esquemática do trincamento induzido pelo hidrogênio ocorrido a partir do acúmulo do hidrogênio em interfaces tais como são as inclusões alongadas de sulfeto de manganês, juntamente com as formas de trincamento que decorrem da interação entre HICs: o trincamento em degrau, o empolamento e o trincamento induzido pelo hidrogênio e orientado por tensão.<sup>(12)</sup>

depósitos e nas “zonas termicamente afetadas” (ZTA) de juntas soldadas. 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 corrosão gerador do M-H<sub>ad</sub> deve fazer-se presente (Figura 8).

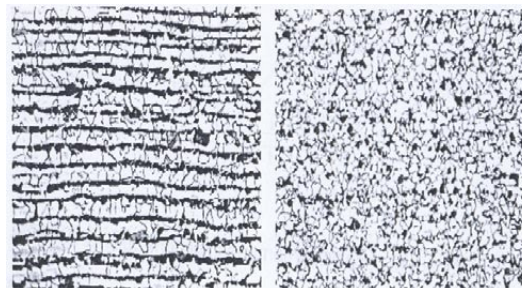


**Figura 8.** Trincamento SSC em aço A-516 resistente ao HIC (ver item 4). A trinca nucleada na ZTA propaga no metal base por um mecanismo associado ao SOHIC<sup>(10)</sup> 50×.

#### 4 O PAPEL DA MICROESTRUTURA NA MITIGAÇÃO DO HIC E SSC

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 (cálcio), e que promovam a redução dos

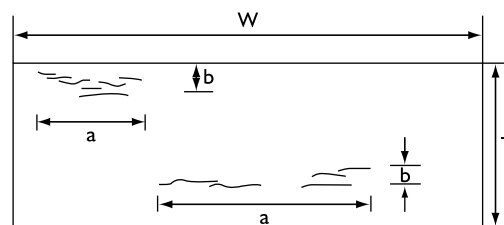
teores de enxofre, elemento gerador de inclusões do tipo MnS, e do fósforo, que favorece a formação de microestruturas segregadas, devem compor a metodologia de fabricação de tais aços (Figura 9).



**Figura 9.** 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. À direita, encontra-se a microestrutura de um aço de mesma espessura e especificação, normalizado-resistente ao HIC, CE = 0,37%, %C = 0,15-%S = 0,001-%P = 0,005 (200×).<sup>(13)</sup>

As alterações microestruturais induzidas por tais práticas devem aumentar a resistência do material ao HIC, e por extensão, ao SWC e ao HB, com menor eficiência ao SOHIC, uma vez que esse depende também dos níveis da tensão aplicada ou residual.

A eficácia dessas ações pode ser verificada mediante a realização de ensaios nos quais um corpo de prova prismático é exposto por um período pré-fixado a um ambiente hidrogenante previamente especificado. Ao final, deve-se determinar a extensão do trincamento axial ( $CLR = \sum a/w$ ), como a extensão do trincamento ao longo da espessura ( $CTR = \sum b/T$ )<sup>(14)</sup> (Figura 10).



**Figura 10.** Esquema empregado na determinação da suscetibilidade ao HIC.<sup>(14)</sup>

No que diz respeito às ações mitigadoras do SSC, além de impor-se limites ao carbono equivalente (CE) do aço, recomenda-se que a dureza em juntas soldadas, ZTAs e depósitos, e das regiões deformadas a frio se mantenham limitadas em 200 HB.<sup>(1)</sup> Para o aço carbono, esse

enquadramento pode ser facilmente conseguido mediante a aplicação do tratamento térmico de alívio de tensões (TTAT) a cerca de 630°C,<sup>(1)</sup> 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. É ainda possível aplicar procedimentos de soldagem 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.

## 5 DOCUMENTOS RELACIONADOS

### 5.1 N-1706. Projeto de Vaso de Pressão para o Serviço com H<sub>2</sub>S

Como se faz referência no início, a norma N1706<sup>(1)</sup> cuja última revisão é de 2004, diz respeito ao projeto das partes pressurizadas dos 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<sub>2</sub>S sob condições que possam ocasionar o HIC (e suas variantes) e o SSC. Portanto, tem por objetivo a prevenção dessas ocorrências em serviço.

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 ao vaso que fará contato com o meio mais agressivo ou de maior capacidade hidrogenante, e a “classe D”, contato com o meio com menor capacidade, sendo recomendado o emprego, em quaisquer dos casos, de chapas ASTM A515/516.

Para a caracterização da severidade do meio, devem ser considerados, entre outras variáveis, a concentração ou pressão parcial do H<sub>2</sub>S, a concentração 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? Embora a N-1706 não faça sugestões, além da presença de “água livre”, essa água deveria ter solubilizados cianetos (>20 ppm), H<sub>2</sub>S (>50 ppm) (ver item 5.2) e possuir um pH ≠ 7,6 (Figura 2), embora ter-se a definição prévia do pH de uma dada corrente na etapa de projeto seja claramente difícil ou mesmo impossível. Por outro lado, o meio associado a um aço da classe D não deveria conter cianetos e possuir H<sub>2</sub>S < 50 ppm solubilizado na água.

Uma vez caracterizado um “serviço com H<sub>2</sub>S”, todos os vasos deverão sofrer o TTAT a 630 ± 10°C devido às operações de conformação a frio (que acarrete >5% de deformação da fibra mais externa) e de soldagem empregadas em sua fabricação. O TTAT deverá ser aplicado independentemente da severidade do meio e, assim, da classe do aço, sendo ou não requerido pelo código de projeto (usualmente ASME Seção VIII, o qual determina ou não essa necessidade em função da espessura da chapa, tabela

UCS-56). Notar que o limite inferior de temperaturas, 620°C, é superior ao recomendado pelo código ASME Seção VIII, tabela UCS-56 para os aços “número P” I, que é de 595°C mínimo.

Por outro lado, enquanto que para chapas de aço da classe D é exigido que a mesma seja inspecionada por ultrassom (US), conforme 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 (com critérios de rejeição de chapas mais rigorosos nos níveis B e C), ser submetida aos ensaios de alinhamento microestrutural conforme ASTM E1268, de HIC, com CLR ≤ 5% e CTR ≤ 1,5% (segundo NACE TM 0284) e de SSC (segundo NACE TM 0177), ter as inclusões globulizadas e apresentar um %S ≤ 0,003 e %P ≤ 0,010 (para comparação, os valores nominais para os aços A-515 e 516, são %S = %P ≤ 0,035).

Dada a elevada importância da dureza relativamente à nucleação do SSC, sua determinação 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 de microdureza máximo admissível na qualificação é de 220 HV-500 gf, e de dureza no equipamento (ZTA e depósito) de 210 HV-5 kgf (=200 HB).

Todas as soldas deverão ser examinadas com partículas magnéticas por via úmida fluorescente; todas as soldas estruturais (parede de pressão) que deverão fazer contato com o H<sub>2</sub>S deverão ser 100% radiografadas; todas as soldas de bocais deverão ser 100% ultrasonadas.

Assim como vasos de pressão, tubulações para aplicação em refinarias (regidas pela norma Petrobras N-76), também podem, evidentemente, encontrar-se sujeitos ao serviço com H<sub>2</sub>S com diferentes severidades.

Para tubos com diâmetros iguais ou superiores a 16”, é recomendado o emprego da especificação ASTM A-672 (são tubos produzidos de chapas ASTM A-515/516); para diâmetros inferiores a 14”, tubos ASTM A-106B, sem costura, são os recomendados. Todas essas especificações envolvem aços acalmados. 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 norma N-76, em sua especificação Bo, a que trata do serviço com H<sub>2</sub>S, tece recomendações (aplicação do TTAT) que se prestam, unicamente, para prevenir o SSC e o SOHIC (no que diz respeito à redução das tensões residuais de soldagem) em juntas soldadas ao (possível-

mente) reconhecer: 1) uma maior criticidade do SSC relativamente ao HIC, pois o primeiro pode, mais facilmente, dar origem à falhas catastróficas e, 2) que os tubos não costurados (A-106), seja ele obtido por laminação ou por extrusão, devem possuir microestruturas menos alinhadas relativamente à microestrutura das chapas laminadas, sendo assim, em princípio, menos susceptíveis ao HIC.

Por outro lado, aços microligados com microestrutura bainítica (temperado e revenido) empregados em tubos de especificação API para aplicação em oleodutos e gasodutos, apresentaram superior resistência à nucleação do HIC e do SSC relativamente a aços microligados com microestrutura ferrito-perlítica (como laminado ou normalizado).<sup>(15)</sup>

## 5.2 NACE IP 8X-194

Essa publicação (NACE IP 8X-194 (2006))<sup>(16)</sup> tem por referência vasos de pressão novos fabricados em aço carbono “padrão ASME/ASTM” ou em aço resistente ao HIC, protegido ou não protegido com revestimentos internos, a serem destinados ao serviço com H<sub>2</sub>S em refinarias.

Tem por objetivo servir de referência técnica para os projetistas/fabricantes envolvidos na especificação e na fabricação desses equipamentos. Para os usuários, sugere em seu Apêndice B, métodos para a minimização da hidrogenação do aço quando em serviço. É feita menção à injeção de água de lavagem, ao emprego de polisulfetos (item 2) e aos inibidores de corrosão, estes compostos por aminas formadoras de filmes. Eles retardam ou minimizam a absorção de hidrogênio através da, 1) formação de barreiras físicas limitadoras do contato do metal com o H<sub>2</sub>S, 2) através do bloqueio das “posições ativas” na superfície à adsorção do hidrogênio e, 3) acentuando a cinética de recombinação do hidrogênio adsorvido. Favorecem assim a REH (item 2). Em seu Apêndice C, tece considerações sobre o uso de revestimentos internos em substratos de aço carbono que possam eliminar ou prevenir processos corrosivos. A idéia é a de que se esse processo for bloqueado, o HIC, SSC, SWC, SOHIC e o HB também o serão.

Segundo essa publicação, nas refinarias os ambientes caracterizados “serviço com H<sub>2</sub>S” são classificados em três categorias:

- Categoria 1 - indicativa de um serviço com baixo potencial de nucleação de SSC e desprezível de nucleação de SOHIC, considerando-se a presença de juntas soldadas não aliviadas, e ainda um potencial desprezível para a formação de HIC/SWC/HB no metal base. Geralmente a temperatura da fase aquosa encontra-se entre a ambiente e 150°C (essa pressuposição é válida para todos os casos), não contém HCN, possui o H<sub>2</sub>S inferior a 50 ppm e um 6,5 < pH < 7,5. Um serviço categoria 1 pode também ser conseguido através da atenuação da severidade do meio com, por exemplo, injeção de inibidores ou de polisulfetos, ou pela aplicação revestimentos não metálicos e metálicos.
- Categoria 2 - Este meio apresenta um “moderado” potencial de ocasionar o SSC, SOHIC em juntas soldadas não aliviadas 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 H<sub>2</sub>S ou ter na fase gás H<sub>2</sub>S com pressão parcial superior a 0,05psia, associado a uma fase aquosa com pH < 4 e com < 2.000 ppm H<sub>2</sub>S, ou, uma fase aquosa com <2.000 ppm H<sub>2</sub>S, pH > 7,6 e HCN < 20 ppm, ou ainda, ter a presença de água + NH<sub>4</sub>HS, com concentração entre 4 e 6%.

- Categoria 3 - Meio com elevado potencial de nuclear SSC, SOHIC e HIC, em juntas soldadas não aliviadas e no metal base, respectivamente. 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 H<sub>2</sub>S seja superior a 0,05 psia, a fase aquosa contenha >2.000 ppm H<sub>2</sub>S com pH < 4, ou, ter >2000 ppm H<sub>2</sub>S na fase aquosa juntamente com um pH > 7,6 e HCN > 20 ppm, ou finalmente, ter água com >6% do sal NH<sub>4</sub>HS.

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 que ocasionam 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 ½ 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/2 h mínimo tem sido realizado.

Contudo, segundo essa publicação, a maior parte dos usuários envolvidos com equipamentos com serviço com H<sub>2</sub>S, tem especificado, independentemente do código de projeto e de

considerações relativas à composição química, o TTAT ao reconhecer seus múltiplos benefícios. Quase nenhum desses usuários tem optado por praticar temperaturas inferiores a  $607 \pm 14^\circ\text{C}$ , compensando no tempo de encharque, tal como o código ASME permite (tabela UCS-56.1). Por outro lado, o emprego de altas temperaturas (por exemplo,  $>630^\circ\text{C}$ ), 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 “padrão” é admitido desde que o vaso seja revestido internamente com aço inoxidável da série 300, em conformidade com a norma SA-264. Alternativamente, o emprego do aço “HIC ASME SA-516” não revestido 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. Ver Figura 10)), o que o torna praticamente idêntico a um aço da classe A da N-1706.

Tal como para o serviço categoria 2, 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). No Apêndice D dessa publicação, sugere-se, também, adotar para bocais a especificação SA 333-6 ( $\%S = \%P \leq 0,025$ ) em lugar do SA 106-B ( $\%S = \%P \leq 0,035$ ); para flanges o forjado de especificação SA 350 LF2 ( $\%S \leq 0,04$ ;  $\%P \leq 0,035$ ) em lugar do SA 105 ( $\%S \leq 0,04$ ;  $\%P \leq 0,035$ ).

É feita uma observação importante em relação às soldas filete. Tais soldas tendem a apresentar perfis de dureza superiores a aquelas existentes em soldas de topo realizadas em aços idênticos (mesmo CE). O anel de suportação de bandejas em torres fracionadoras e retificadoras constitui-se no exemplo típico do caso em que soldas filete farão contato direto com o meio.

Decorre daí a importância de se assegurar a aplicação do TTAT apenas depois de encerradas todas as soldagens e operações de conformação. Além do mais, se forem permanecer expostas ao  $\text{H}_2\text{S}$  em serviço, as soldas dos acessórios internos fixos à parede da torre deveriam ser pré-aquecidas pelo lado externo de forma a assegurar que toda a espessura da chapa estrutural na região experimente a temperatura de pré-aquecimento requerida.

## 6 CONCLUSÃO

Foi procurado evidenciar o papel do pH e da concentração do  $\text{H}_2\text{S}$  no processo que conduz à fragilização e ao trincamento do aço carbono, sendo um  $\text{pH} \approx 7,6$  aquele que deve tornar mínima a cinética de hidrogenação do aço, e que uma concentração equivalente a 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  constitui-se em um valor-referência a partir do qual se deve esperar o SSC ( $0 < \text{H}_2\text{S} < 50$  ppm) ou o HIC+SSC ( $\text{H}_2\text{S} \geq 50$  ppm).

Do ponto de vista “metalúrgico”, verifica-se que o SSC é usualmente associado à presença de constituintes com baixa ductilidade e elevada dureza 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, o que se consegue mediante a adição de elementos que favoreçam a globulização das inclusões e com a redução dos teores de fósforo e de enxofre.

## REFERÊNCIAS

- 1 PETROBRAS. *Norma N-1706c*. Projeto de vaso de pressão para o serviço com  $\text{H}_2\text{S}$ . Rio de Janeiro, 2007.
- 2 SATO, N. Toward a more fundamental understanding of corrosion process. *Corrosion*, v. 45, n. 5, p. 354-368, 1989.
- 3 NAGUMO, M. Hydrogen entry into metals from liquid phase I: Basic electrochemical reactions. *Corrosion Engineering*, v. 55, n. 9, p. 511-33, 2006.
- 4 IYER, R. N. *et al.* Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron: a mechanistic study. *Corrosion*, v. 46, n. 6, p. 460-8, 1990.
- 5 VIEIRA, M. M. *et al.* Efeito do pH na corrosão e permeação de hidrogênio em aço carbono em presença de água ácida desaerada. In: COTEQ, 6.; CONBRASCORR, 22., 2002, Salvador, Bahia. *Anais...* São Paulo: ABENDE, 2002. Coteq 100.
- 6 BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D. Air injection for prevention of hydrogen penetration of steel. *Corrosion*, v. 11, n. 10, p. 447-54, 1955.



- 7 HERTZBERG, R. W. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- 8 AUBERT, L. Contribution of mechanism in the modeling of environment sensitive fracture. In: EUROCORR, 2005, Lisboa. Frankfurt: Dechema, 2002.
- 9 KAESCHE, H. The absorption of atomic hydrogen. etching bubbles: hydrogen-induced fracture In: \_\_\_\_\_. *Metallic corrosion*. Houston: NACE, 1981. p. 372-87.
- 10 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API. *Research report on characterization and monitoring of cracking in wet H<sub>2</sub>S service*. Washington, 1994. (Publication 939).
- 11 AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API. *RP 571*. Damage mechanism affecting fixed equipment in the refining industry. Washington, 2003.
- 12 van GELDER, K.; KROESE, C. J. Effect of corrosion inhibitors for sour oil and gas transport on hydrogen uptake by pipelines steels. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 6., 1985, Ferrara, Itália. *Proceedings... Annali dell Università di Ferrara*, Suppl. 8, p. 1387-94, 1985.
- 13 ABAYRATHNA, D.; KANE, R. D. The role of environmental parameters on the severity of hydrogen charging in wet H<sub>2</sub>S environments. In: CORROSION96, 1996, Denver. Houston: Nace International, 1996. paper 606.
- 14 NACE INTERNATIONAL. *NACE TM 0284*. Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking. Houston, 2003.
- 15 CARNEIRO, R. A.; RATNAPULI, R. C.; LINS, V. F. C. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science & Engineering*, v. 357, n. 1-2, p. 104-110, Sep. 2003.
- 16 NACE INTERNATIONAL. *NACE IP 8X-194*. Materials and fabrication practices for new pressure vessels used in wet H<sub>2</sub>S refinery service. Houston, 2006.

Recebido em: 01/12/2009

Aceito em: 23/04/2010