

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**Influência da Tetraetilenopentamina (TEPA) no Ataque a  
Inclusões de MnS do Aço**

Tarso Souza Martins

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais  
PPGE3M

**Influência da Tetraetilenopentamina (TEPA) no Ataque a  
Inclusões de MnS do Aço**

Tarso Souza Martins  
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Opperman

Vice-reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luis Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Coordenador substituto: Afonso Reguly

Martins, Tarso Souza

Influência da Tetraetilenopentamina (TEPA) no Ataque a Inclusões de MnS do Aço / Tarso Souza Martins. -- 2018.

119 f.

Orientador: Luis Frederico Pinheiro Dick.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Corrosão. 2. Inclusões. 3. Inibidor de corrosão. 4. Aminas. I. Dick, Luis Frederico Pinheiro, orient. II. Título.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca examinadora:

- Artur de Jesus Motheo
- Marília Lima
- Natália Feijó Lopes

Prof. Dr. Carlos Bergmann  
Coordenador do PPGEM

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que colaboraram com este trabalho, de maneira direta ou indireta.

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, pela orientação e todos os ensinamentos ao longo da produção deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao PPGEM, pelo apoio estrutural.

Aos colegas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão, por toda ajuda, colaboração e companhia.

A minha família, por estar sempre ao meu lado.

Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.

Friedrich Nietzsche

## RESUMO

Inclusões de sulfeto de manganês são extremamente comuns em diversas qualidades de aço. Muitas destas qualidades, quando em operação, são expostas a substâncias orgânicas à base de amina, conhecidamente inibidores de corrosão. Sabendo que as aminas podem ser sequestrantes de enxofre e que se observou na indústria casos de ataque corrosivo a inclusões expostas a estas substâncias, objetivou-se com este trabalho verificar a influência do tetraetilenopentamina (TEPA) no ataque corrosivo a inclusões de MnS. Foram elaboradas amostras especiais, simulando uma inclusão de MnS em matriz de aço baixo carbono (aço SAE 1006), além de se averiguar os comportamentos em aço SAE 1141 contendo inclusões alongadas de MnS. Foram realizados ensaios de imersão em MnS puro e em aço SAE 1141 por 24 horas, voltametrias cíclicas em MnS e no par SAE 1006 + MnS, potenciais de circuito aberto em MnS e no par SAE 1006 + MnS, e SVET no par SAE 1006 + MnS e em SAE 1141, em soluções de pH neutro de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem inibidor e com a presença de 1 % de TEPA a 25 °C. Verificou-se com os experimentos que o TEPA, nas condições apresentadas neste trabalho, tem um comportamento promotor da corrosão localizada sobre o MnS. Quando acompanhado de uma fração muito superior de aço, a matriz metálica parece dominar o comportamento eletroquímico do material.

## ABSTRACT

Manganese sulfide inclusions are extremely common in many steel grades. When in operation, many steel types are exposed to organic amine species, normally added to the medium as a corrosion inhibitor. Taking into account that amines behave as sulfur scavengers and industrial reports on corrosion cases related to inclusions exposed to these substances, this work aimed to verify the influence of the tetraethylenepentamine (TEPA) on the corrosion of MnS inclusions. For this, special samples were developed constituted of synthesized pure MnS inclusions and simulating galvanic coupling with a low carbon matrix (SAE 1006). The SAE 1141 steel containing elongated inclusions was also analyzed. Immersion experiments with the acquisition of open circuit potential (OCP) transients were performed on pure MnS and on SAE 1141 steel for 24 hours, while cyclic voltammetry was performed on MnS and on SAE 1006 + MnS galvanic pairs. The scanning vibrating electrode technique (SVET) was used to acquire current maps on the SAE 1006 + MnS pair and on SAE 1141 steel, in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutral solution without TEPA and with add of 1 % of TEPA, at 25 °C. It was found that the TEPA, under the conditions presented in this work, could promote the local corrosion of the MnS rich regions. When distributed in a surface with a much higher fraction of steel, the matrix answer seemed to dominate the behavior on the electrochemical experiments.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de imagem em MEV referente a inclusão em aço [16].	4
Figura 2: inclusão de escória bifásica com dendritas de wustita (FeO, fase cinza) em matriz vítrea rica em SiO <sub>2</sub> (fase escura) [17].	6
Figura 3: Diagrama de composição de MnS por temperatura, apresentando as fases do material [23].	9
Figura 4: Imagens em microscópio ótico de inclusões de a) sulfeto, b) alumina, c) silicato e d) óxido globular [25].	10
Figura 5: Desenho esquemático do caminho preferencial percorrido por uma trinca em um material com inclusões alongadas.	11
Figura 6: Imagens em MEV de inclusões de alumina. a) dendríticas, b) forma de coral, c) aglomerados de partículas e d) grandes esferas de óxidos complexos [30].	11
Figura 7: Imagem em MEV de inclusão de sulfeto de manganês do tipo I [32].	12
Figura 8: Imagem em MEV de inclusão de sulfeto de manganês do tipo II [32].	13
Figura 9: Imagem em MEV de silicatos partidos [32].	14
Figura 10: Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na região do molde de uma máquina de lingotamento contínuo de placas [36].	15
Figura 11: Esquema representativo do ciclo da corrosão.	18
Figura 12: Imagem em MEV da literatura de corrosão por pite [44].	19
Figura 13: Representação esquemática de corrosão por pite em material metálico, adaptado de [50].	20
Figura 14: Representação esquemática do processo de formação de trinca por CST, adaptado de [57].	22
Figura 15: Representação esquemática da ação de um inibidor anódico [76].	27
Figura 16: Representação esquemática da ação de inibidor que forma um filme passivo [76].	27
Figura 17: Representação esquemática da ação de um inibidor catódico [76].	28
Figura 18: Exemplo de representação esquemática da ação de um inibidor misto [76].	28
Figura 19: Representação esquemática da adsorção de inibidor orgânico em superfície positivamente carregada, adaptado de [79].	30
Figura 20: Estrutura molecular da morfolina.	31
Figura 21: Estrutura molecular da dietanolamina.	31
Figura 22: Estrutura molecular da trietanolamina.	32
Figura 23: Estrutura molecular do tetraetilenopentamina.	32
Figura 24: Representação esquemática do processo de adoçamento de gás natural utilizando MEA.	33
Figura 25: Representação esquemática do funcionamento do SVET, adaptado de [114,115].	40

Figura 26: Imagem em MEV de microelétrodo de platina-irídio para SVET platinizado [117].	42
Figura 27: Representação dos componentes principais do SVET [114].	43
Figura 28: Parte interior à gaiola de Faraday de SVET.	43
Figura 29: Região de célula de SVET, representando a região de análise (amostra), eletrodo vibratório, eletrodo terra e eletrodo auxiliar do SVET, adaptado de [115].	44
Figura 30: Representação esquemática de uma varredura por SVET.	45
Figura 31: chapa de aço SAE 1006.	46
Figura 32: Porção de barra de SAE 1141.	48
Figura 33: Estrutura molecular do TEPA.	49
Figura 34: Representação esquemática da pastilha de sulfeto de manganês.	50
Figura 35: Amostras metálicas para ensaios de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto.	51
Figura 36: Amostras de sulfeto de manganês para voltametria cíclica e potencial de circuito aberto.	52
Figura 37: Amostra do par MnS + SAE1006.	53
Figura 38: Processo de confecção do par galvânico SAE1006 + MnS para SVET.	53
Figura 39: Amostra do par galvânico SAE1006 + MnS para SVET.	54
Figura 40: Difractograma de raios-X da amostra de MnS utilizada em comparação a um difractograma típico da literatura [120].	57
Figura 41: Difractograma de raios-X da mistura de pó de enxofre e de manganês utilizada em comparação a um difractograma típico da literatura [120].	58
Figura 42: Imagem em MEV de uma região do aço SAE 1141 contendo uma inclusão de sulfeto de manganês (20 keV).	59
Figura 43: Imagem em MEV do aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo uma inclusão de sulfeto de manganês (10 keV)...	60
Figura 44: Imagem em MEV de ataque corrosivo em inclusão de aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 keV).	61
Figura 45: Imagem em MEV do ataque corrosivo em uma inclusão de aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 1 % de TEPA (10 keV, elétrons secundários).	61
Figura 46: Imagem em MEV do ataque corrosivo em uma inclusão de aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CONTENDO 1 % TEPA (10 keV).	62
Figura 47: Imagem em MEV de uma pastilha antes de qualquer imersão (10 keV).	64
Figura 48: Imagem em MEV de uma pastilha de sulfeto de manganês após imersão por 24 horas em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 keV).	65
Figura 49: Imagem em MEV de uma pastilha de sulfeto de manganês após imersão por 24 horas em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA (10 keV).	66

Figura 50: Curvas de potencial de circuito aberto para sulfeto de manganês em solução de 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha). .....	67
Figura 51: Voltamograma estacionário esquemático e influência de 1 % de TEPA no comportamento do potencial de circuito aberto do sulfeto de manganês (flechas representam a corrente de corrosão do MnS).....	68
Figura 52: Curvas de voltametria cíclica para sulfeto de manganês em solução de 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha) com velocidade de 1 mV/s. ....	69
Figura 53: Difrátogramas de MnS referência (preto) [120n], do MnS utilizado (vermelho), do MnS após voltametria cíclica com (verde) e sem TEPA (azul). 72	72
Figura 54: Curvas de potencial de circuito aberto para o par aço SAE 1006 + sulfeto de manganês em solução de 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha). ....	73
Figura 55: Representação esquemática da influência de 1 % de TEPA no comportamento do potencial de circuito aberto do par galvânico SAE 1006 + MnS.....	74
Figura 56: Gráfico comparativo dos ensaios de potencial de circuito aberto de amostra de par galvânico aço SAE 1006 + sulfeto de manganês (curvas azuis) e amostra unicamente de aço SAE 1006 (curvas vermelhas), com (curvas contínuas) e sem TEPA (curvas tracejadas). ....	75
Figura 57: Curvas de voltametria cíclica para o par galvânico aço SAE 1006 + sulfeto de manganês em solução de 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha). ....	76
Figura 58: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita).....	77
Figura 59: Mapas de SVET do par SAE 1006 + MnS em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> depois de 5, 10 e 15 minutos. Cada varredura teve duração de aproximadamente 4 minutos.....	78
Figura 60: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita) após ensaio de SVET em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	79
Figura 61: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita).....	80
Figura 62: Mapas de SVET do par SAE 1006 + MnS em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA depois de 5, 45 e 150 minutos. Cada varredura teve duração de aproximadamente 4 minutos. ....	81
Figura 63: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita) após ensaio de SVET em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA.....	82
Figura 64: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 antes de qualquer ensaio.....	83

Figura 65: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> depois de 5 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.....	84
Figura 66: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> depois de 10 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.....	84
Figura 67: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> depois de 15 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.....	85
Figura 68: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> depois de 20 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.....	85
Figura 69: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> depois de 25 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.....	86
Figura 70: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	86
Figura 71: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com as inclusões iniciais representadas em preto. ....	87
Figura 72: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 antes de qualquer ensaio.....	88
Figura 73: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA depois de 5 minutos. Duração de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos. ....	88
Figura 74: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA depois de 10 minutos. ....	89
Figura 75: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA depois de 50 minutos. ....	90
Figura 76: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA. ....	90
Figura 77: Imagem em MEV do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1 % de TEPA (20 kev).....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação e descrição de outros tipos de inclusões comuns em aços [19].	7
Tabela 2: Faixas de composição de aços-carbono SAE-AISI ressulfurados [40].	17
Tabela 3: Classificação dos inibidores de corrosão orgânicos, segundo componente do grupo funcional, adaptado de [76].	29
Tabela 4: Quantidade e extensão de dutos em operação por função, segundo produtos movimentos (2013) [96].	35
Tabela 5: Classificação por grau dos aços API, adaptado de [98].	35
Tabela 6: Composição química nominal de aços API (USIMINAS) [99].	36
Tabela 7: Composição química típica de um aço SAE 1006 [118].	47
Tabela 8: Composição química típica de um aço SAE 1141 [119].	48
Tabela 9: Composição química do aço SAE 1141.	56
Tabela 10: Composição química do aço SAE 1006.	56

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1. INCLUSÕES .....	4
3.1.1. Origem e formação das inclusões.....	5
3.1.1.1. <i>Inclusões endógenas</i> .....	5
3.1.1.2. <i>Inclusões exógenas</i> .....	5
3.1.2. Composições típicas .....	7
3.1.3. Inclusões de sulfeto de manganês.....	8
3.1.4. Morfologia .....	9
3.1.5. Morfologia dos sulfetos de manganês.....	12
3.1.6. Desvantagens e vantagens .....	14
3.1.6.1. <i>Desvantagens</i> .....	14
3.1.6.2. <i>Vantagens</i> .....	16
3.1.7. Corrosão de inclusões .....	18
3.1.8. Consumo do MnS .....	24
3.2. INIBIDORES DE CORROSÃO.....	25
3.2.1. Tipos de inibidores .....	26
3.2.2. Mecanismos de adsorção .....	29
3.2.3. Inibidores do tipo amina .....	31
3.2.4. Aminas na remoção de enxofre.....	32
3.2.5. Estudos de corrosão com aminas.....	33
3.3. AÇOS SUBMETIDOS A INIBIDORES DO TIPO AMINA .....	34
3.4. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	36
3.4.1. Voltametria Cíclica.....	37
3.4.2. Potencial de Circuito Aberto.....	37
3.4.3. Técnicas de varredura por eletrodo vibratório.....	38
3.4.3.1. <i>Princípio operacional</i> .....	40
3.4.3.2. <i>Componentes do SVET</i> .....	42
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
4.1. MATERIAIS.....	46

4.1.1. Amostras metálicas .....	46
4.1.1.1. Aço SAE 1006 .....	46
4.1.1.2. Aço SAE 1141 .....	47
4.1.2. Enxofre .....	48
4.1.3. Manganês .....	49
4.1.4. Sulfeto de manganês.....	49
4.1.5. Inibidor de corrosão .....	49
4.2. METODOLOGIA .....	50
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS .....	56
5.2. PRODUÇÃO DE INCLUSÃO SINTÉTICA DE MnS .....	57
5.3. ENSAIO DE IMERSÃO DE SAE 1141 .....	59
5.4. ENSAIO DE IMERSÃO DE MnS.....	63
5.5. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM MnS .....	66
5.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA EM MnS .....	68
5.7. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO PAR SAE 1006 + MnS.....	72
5.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA NO PAR SAE 1006 + MnS.....	75
5.9. SVET NO PAR SAE 1006 + MnS .....	76
<b>5.9.1. SVET no par SAE 1006 + MnS em 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</b>	<b>77</b>
<b>5.9.2. SVET no par SAE 1006 + MnS em 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1 % de     TEPA .....</b>	<b>79</b>
5.10. SVET NO AÇO SAE 1141 .....	83
<b>5.10.1. SVET no aço SAE 1141 em 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</b>	<b>83</b>
<b>5.10.2. SVET no aço SAE 1141 em 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1 % de TEPA ...</b>	<b>87</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

É inegável o papel econômico que a corrosão tem em uma nação. Um estudo realizado no ano de 2016 pela empresa norte-americana *CCTechnologies* [1n], avaliou que entre 1 % e 5% do PIB dos países é consumido pela corrosão metálica, entre custos diretos e indiretos, chegando ao valor global de 2,5 trilhões de dólares.

O estudo americano ainda afirma que, apenas nos Estados Unidos, a corrosão no setor de infraestrutura no que abrange os dutos de transmissão de óleo e gás, custa ao país em torno de 22,6 bilhões de dólares por ano, evidenciando a relevância do assunto [1].

Dentro deste contexto, a importância do estudo de situações de corrosão envolvendo inclusões em aços vem assumindo um importante papel nas pesquisas envolvendo metalurgia nos dias atuais. Somado a isso, é cada vez mais imprescindível um conhecimento apurado de algumas substâncias, usualmente empregadas como inibidores de corrosão, comportam-se em diversos ambientes corrosivos. Embora haja bastantes trabalhos nestas duas linhas de pesquisa [2-10], ainda são raros os estudos envolvendo os dois campos simultaneamente.

Um bom conhecimento sobre o assunto é importante para que se possa aplicar com segurança um certo tipo de inibidor de corrosão em uma estrutura com uma certa qualidade de aço. Uma falha crítica, neste caso, poderia ocasionar, por exemplo, rompimento de tubulações ou de tanques de armazenamento, acarretando prejuízos nas mais variadas esferas.

Substâncias do tipo amina – como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e tetraetilenopentamina (TEPA) – são utilizadas na remoção de enxofre em processos conhecidos como adoçamento de gás, o que infere uma relativa afinidade deste tipo de substância com o enxofre que é comumente encontrado em inclusões presentes nos aços na forma de sulfeto de manganês [2].

Pesquisas prévias foram realizadas no Laboratório de Processos Eletroquímicas e Corrosão mostrando que a DEA, quando usada como inibidor de corrosão para o aço API 5L X 65 na presença de solução de sulfato e de ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA), pode promover a corrosão associada a inclusões complexas arredondadas de  $MnS/SiO_2AlO_3.CaO$  do material, quando presente em concentrações específicas [3]. Ainda se verificou um comportamento promotor de corrosão da substância tetraetilenopentamina em

aço AISI 1020, quando em meio contendo NaOH, sob determinadas temperaturas [3].

Nesse contexto, buscou-se neste trabalho avaliar como uma substância do tipo amina quando empregada como inibidor de corrosão – por questões de disponibilidade, a TEPA – atua sobre o MnS, tanto como inclusão formada tipicamente no aço, quanto no caso de MnS exposto isoladamente. Para isso, foi fabricada uma inclusão sintética de sulfeto de manganês de maneira a obter um material viável para os ensaios pretendidos. Desta forma, foi possível realizar ensaios de exposição de inclusão sem uma matriz metálica nos ensaios eletroquímicos, além de obter um material com tamanho compatível com a resolução lateral dos ensaios de varredura por eletrodo vibratório.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos:

- Verificar a influência de substância do tipo amina sobre regiões de inclusões de sulfeto de manganês em aços.
- Desenvolver uma técnica de produção de inclusões sintéticas de sulfeto de manganês que permita a análise unicamente sobre este tipo de material e com resolução suficiente para análises pontuais.
- Fazer uma comparação entre o caso de inclusão sintética e o caso de uma inclusão em aço.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aços contendo inclusões são bem estudados. Há, também, alguns estudos envolvendo a corrosão de aços associada a suas inclusões [4-10]. Porém, a verificação da ação de alguns inibidores específicos atuando sobre esse tipo de fase é rara, assim como a avaliação da tensão no mecanismo.

Nesta revisão da bibliografia serão apresentados alguns pontos essenciais para o entendimento do trabalho, sendo abordados aspectos sobre inclusões em aços, inibidores de corrosão e corrosão em materiais que comumente apresentam inclusões, além de abordar a técnica de varredura por eletrodo vibratório, utilizada para obtenção dos resultados em microescala do trabalho.

#### 3.1. INCLUSÕES

Inclusão é o nome dado a uma fase não metálica que pode aparecer nos aços. São partículas com variadas composições químicas – sulfetos, óxidos, nitratos, etc. – e estão localizadas na matriz de diferentes qualidades de aço, advindas quase sempre do processo de fabricação, o qual, muitas vezes, não permite a eliminação completa destes materiais [11].

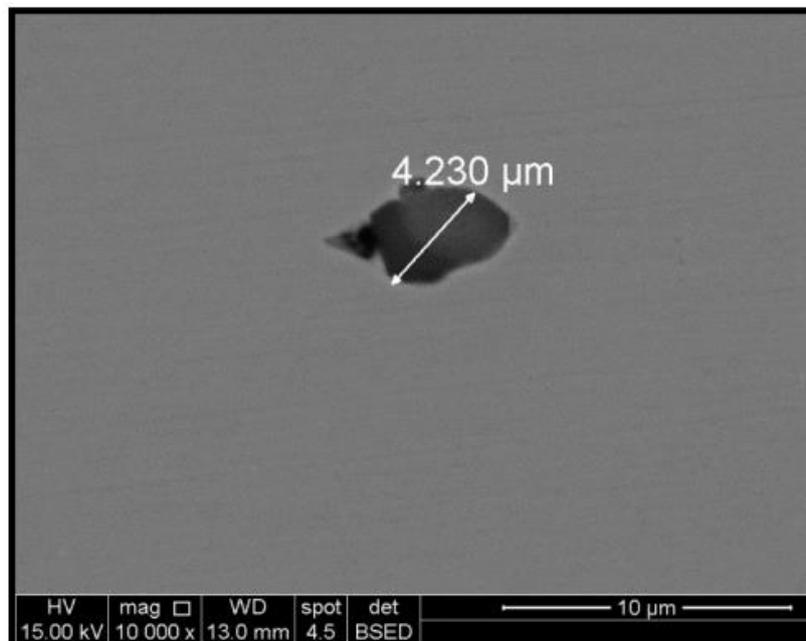


Figura 1: Exemplo de imagem em MEV referente a inclusão em aço [16].

Um exemplo de inclusão, em imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) está representado na figura 1. Elas são normalmente

deletérias às propriedades mecânicas e metalúrgicas de um aço, mas, em alguns casos, podem até ser desejadas [12].

Estas partículas podem apresentar – e geralmente apresentam – propriedades completamente diferentes da matriz em que estão localizadas, afetando diretamente as propriedades do produto. Alguns aspectos delas, como tamanho médio, distribuição e forma, configuram-se importantes para conclusões sobre seus efeitos [13].

### **3.1.1. Origem e formação das inclusões**

Inclusões são geralmente geradas no processo de fabricação e, em relação a isso, podem ser classificadas em dois tipos: inclusões endógenas e inclusões exógenas [14].

#### **3.1.1.1. Inclusões endógenas**

Esta classificação está relacionada à sua origem de formação, que advém do processo de desoxidação do aço. Estas inclusões solidificam durante o resfriamento e solidificação do material [15]. Recebem esta nomenclatura – cujo radical *endo* significa “interno” – devido a se formarem por reações químicas que acontecem no interior do banho metálico, entre os seus elementos químicos constituintes [16].

Inclusões de alumina em aços baixo carbono acalmados com alumínio e inclusões de sílica em aços acalmados com silício são exemplos desse tipo de inclusão por desoxidação. São geradas pela afinidade química entre o oxigênio dissolvido e os desoxidantes (alumínio, no primeiro caso, e silício, no segundo).

#### **3.1.1.2. Inclusões exógenas**

Como o nome indica – radical *exo* significa “externo” – este tipo de inclusão resulta de reações químicas incidentais (reoxidação) e de incorporação de componentes externos.

Estes componentes podem ser qualquer material com que o banho entre em contato mecânico, por exemplo, escórias (óxidos), refratários, pinturas de refratários que ficam presas no banho, etc. [16]. São produtos típicos da interação do metal líquido com o refratário e com a atmosfera [15].

Geralmente, este tipo de inclusão apresenta tamanho grande, sendo as de erosão de refratários maiores que as de aprisionamento de escória. Elas

apresentam sítios preferenciais para nucleação heterogênea de outras novas inclusões. Têm composição química variada e são multifásicas [14]. Um exemplo de inclusão de escória bifásica com dentritas de wustita ( $\text{FeO}$ , fase cinza) em matriz vítrea rica em  $\text{SiO}_2$  (fase escura) está representado na figura 2, a seguir [17].



Figura 2: inclusão de escória bifásica com dentritas de wustita ( $\text{FeO}$ , fase cinza) em matriz vítrea rica em  $\text{SiO}_2$  (fase escura) [17].

É comum apresentarem formato irregular ou esférico quando resultantes do aprisionamento de escória (que são geralmente maiores que  $50 \mu\text{m}$  e multifásicas). Já as inclusões esféricas resultantes de desoxidação são normalmente pequenas e monofásicas [14]. Costumam estar localizadas próximas à superfície do material, em regiões que resfriam e solidificam mais rapidamente. São geralmente mais nocivas às propriedades do aço, devido a diferença nas fases, acréscimo de tensões residuais locais e tornando-se caminhos preferenciais para trincas.

O tamanho e a composição química das inclusões exógenas levam a um fácil reconhecimento da sua origem e causa. Por exemplo, inclusões de aprisionamento de escória contém grandes quantidades de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  e apresentam formato esférico por serem líquidas à temperatura do banho metálico. Já as inclusões advindas da erosão dos refratários, de blocos de areia no fundo de moldes, ou de partículas de cerâmica do forno, são facilmente relacionáveis com os materiais das panelas principal e intermediárias [13].

### 3.1.2. Composições típicas

Como foi visto no item anterior, inclusões podem ter as mais variadas composições, além de poderem apresentar-se com mais de uma fase.

As mais comuns são as inclusões formadas por óxidos (principalmente  $Al_2O_3$ ,  $FeO$  e  $CaO$ ), silicatos (à base de sílica,  $SiO_2$ ), nitretos ( $AlN$ ,  $TiN$  e outros) e sulfetos (como sulfeto de ferro,  $FeS$ , e sulfeto de manganês,  $MnS$ , objeto deste trabalho) [18].

É comum que algumas inclusões apresentem outros elementos em regiões próximas, quando analisadas. Assim, pode acontecer de uma inclusão, predominantemente de sulfeto de manganês, apresentar regiões de algum óxido nas proximidades. Como vimos, inclusões podem ser sítios preferenciais para nucleação de outras.

A Tabela 1 apresenta uma classificação apresentada por Nuspl, que abrange uma grande quantidade de inclusões recorrentes em aços (com exceção de óxidos de ferro e fosfetos [19]).

Tabela 1: Classificação e descrição de outros tipos de inclusões comuns em aços [19].

Classe	Tipo de inclusão	Descrição
1	$Al_2O_3$	Inclusão de alumina
2	CA	Aluminato de cálcio
3	CA-CaS	Aluminato de cálcio com sulfeto de cálcio
4	CA-(Ca,Mn)S	Aluminato de cálcio com sulfeto de cálcio-manganês
5	$MgO.Al_2O_3$	Espinélio de magnésio
6	$MnO.Al_2O_3$	Espinélio de manganês (galaxita)
7	Mn-Silicato	Silicato de manganês
8	Al-Silicato	Silicato de alumínio <sup>1</sup>
9	Mn-Al-Silicato	Silicato de manganês e alumínio
10	CaO-CaS	Óxido de cálcio ou óxido de cálcio com sulfeto de cálcio
11	(Mn,Fe)S	Sulfeto de manganês e ferro
12	TiS	Sulfeto de titânio
13	(Mn,Fe,Ti)S	Sulfeto de manganês-ferro-titânio
14	CaS	Sulfeto de cálcio
15	(Mn,Fe,Ca,Ti,Mg)S	Sulfeto de manganês-ferro-cálcio-titânio-magnésio
16	OS	Oxissulfeto (óxido endógeno com sulfeto)
17	OCN	Oxicarbonitreto
18	OCN-S	Oxicarbonitreto com sulfeto
19	CN	Carbonitreto
20	CN-S	Carbonitreto com sulfeto
21	Exógena+Na	Inclusão exógena contendo sódio
22	Exógena	Inclusão exógena
23	Desconhecida	Partícula não classificada

As inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), por exemplo, são geradas na desoxidação do aço com alumínio ou na contaminação do aço com partículas de refratários. Apenas as  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  são encontradas em inclusões de aços [20].

Aluminatos de cálcio possuem cinco fases intermediárias ao longo do sistema binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Surgem da modificação de inclusões de alumina através do tratamento com cálcio, mas também podem ser resultado da interação com escória quando há adição de cal [21].

Inclusões contendo silicatos aparecem em aços desoxidados com  $\text{FeSi}$ , ou aços semi-acalmados desoxidados com  $\text{Si/Mn}$ ,  $\text{Si/Mn/Al}$ ,  $\text{Si/Mn}$ ,  $\text{Ca}$ . Silicatos contendo manganês, podem ainda conter uma fase de sulfeto de manganês, imiscível com a fase de silicato.

Inclusões ainda podem apresentar componentes ligados ao enxofre, formando sulfetos. O sulfeto de cálcio é um exemplo, conhecido por poder ocasionar entupimentos em tubos de válvulas submersas no lingotamento contínuo. Outros sulfetos recorrentes são o sulfeto de ferro e sulfeto de titânio.

### **3.1.3. Inclusões de sulfeto de manganês**

O manganês possui mais afinidade com o enxofre do que o ferro. É muito comum a adição de manganês em um aço para evitar a formação do sulfeto de ferro,  $\text{FeS}$ . Isso acontece porque a presença deste composto, de ponto de fusão muito baixo em relação ao ferro, acaba conferindo ao material a chamada “fragilidade a quente” nos processos de conformação mecânica em altas temperaturas [22].

Esse processo é conhecido como dessulfuração e, apesar de ser benéfico por um lado, acaba se tornando deletério ao passo que acaba produzindo inclusões de sulfeto de manganês.

As inclusões de sulfeto de manganês costumam se formar nas regiões de maior segregação de um material. Em um tarugo, por exemplo, é comum as maiores concentrações de inclusões deste tipo estar localizada na região mais interna, última a ser solidificada no processo de fabricação.

Existem mais de um mineral formados por manganês e enxofre. Os mais comuns são a alabandita ( $\text{MnS}$ ), e a hauerita ( $\text{MnS}_2$ ).

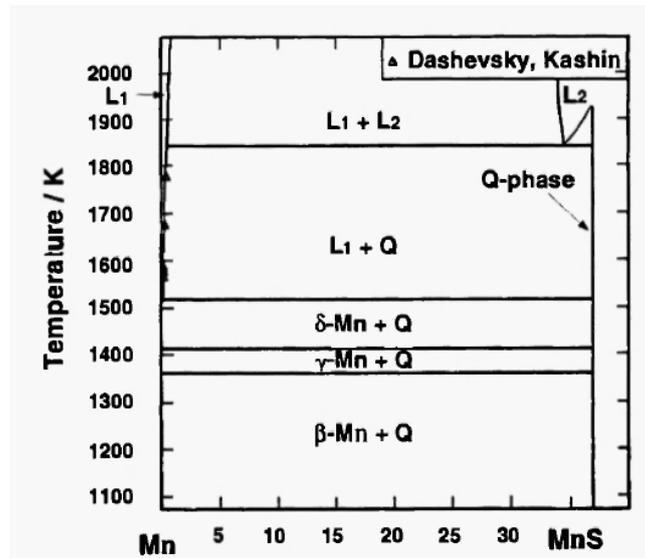


Figura 3: Diagrama de composição de MnS por temperatura, apresentando as fases do material [23].

É interessante observar que o sulfeto de manganês pode ter comportamento diferente de acordo com a quantidade de manganês e de enxofre presentes em sua composição e temperatura. A Figura 3 [23], mostra um gráfico de um exemplo de fase do MnS de acordo com a temperatura e % de enxofre em massa.

### 3.1.4. Morfologia

A morfologia das inclusões, conforme já vimos nos itens anteriores, está intimamente relacionada à origem das mesmas e depende muito da sua composição.

De um modo geral, inclusões endógenas são mais dispersas e uniformes, além de normalmente terem um tamanho menor que as exógenas [14]. O motivo é que inclusões exógenas dependem de um componente externo, e acabam concentrando-se nas regiões de contato.

Óxidos são mais escuros e tendem a apresentar forma esférica. Sulfetos são mais alongados e possuem coloração cinza clara [24].

A Figura 4 mostra as diferenças de imagens em microscopia ótica entre inclusões do tipo sulfeto (figura 4a), alumina (figura 4b), silicato (figura 4c) e óxido globular (figura 4d) [25].

Parâmetros que devem ser tomados como importantes na avaliação de efeito sobre as propriedades dos aços são: forma, o tamanho (diâmetro médio),

a distribuição e a fração volumétrica de inclusões, sendo fração volumétrica e tamanho particularmente importantes [26].

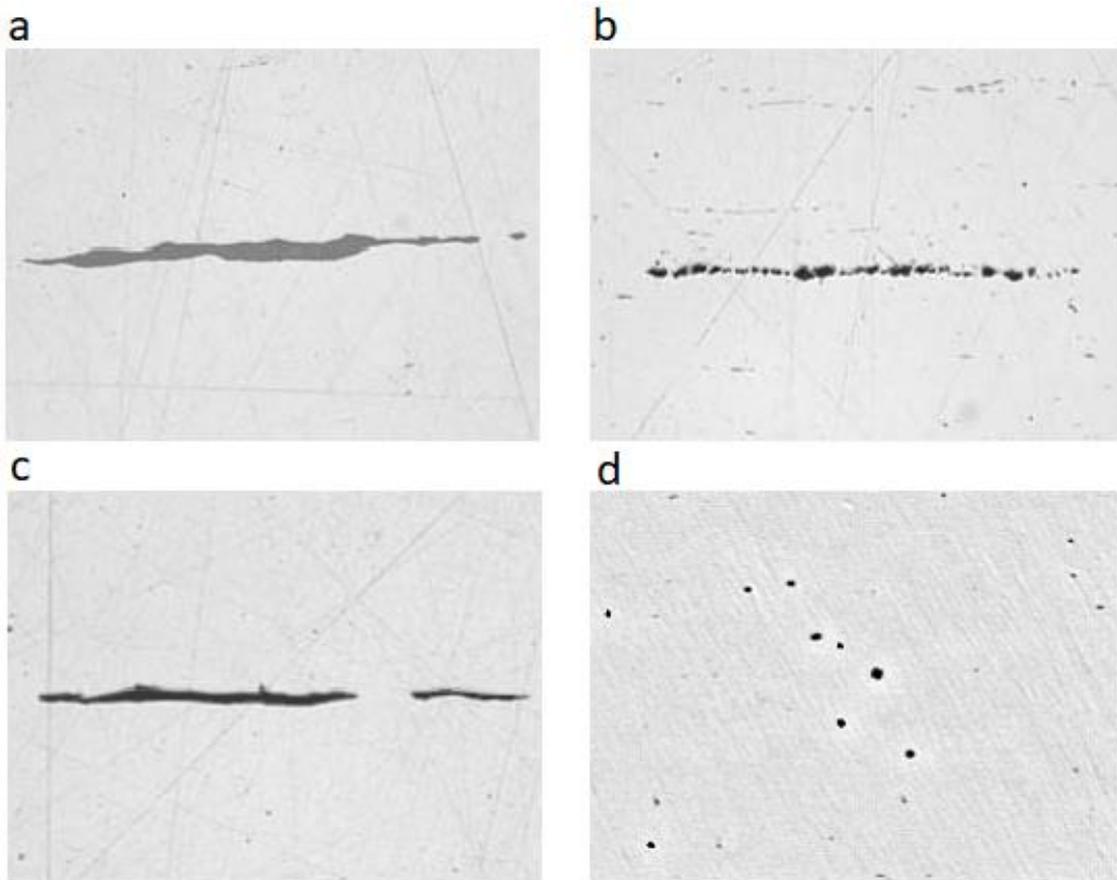


Figura 4: Imagens em microscópio ótico de inclusões de a) sulfeto, b) alumina, c) silicato e d) óxido globular [25].

A distribuição e forma também são importantes, particularmente no caso em que há tensão aplicada. Nos casos de inclusões alongadas, como é comum no caso de inclusões de sulfeto de manganês, temos a influência do “poder das pontas” nas bordas das inclusões.

Com uma tensão aplicada, uma trinca pode nuclear na ponta de uma inclusão, e propagar-se com menor energia até encontrar outra inclusão. Dessa maneira, o que acontece é um caminho preferencial para propagação de trincas, como ilustrado na figura 5 o que aumenta a fragilidade de um material, principalmente se a fase da inclusão for frágil.

Devido a este efeito, algumas inclusões passam por tratamentos para que tenham sua forma ou propriedades plásticas modificadas [27]. Inclusões de sulfeto podem ser tratadas com cálcio, para que tenham uma forma menos alongada [28].

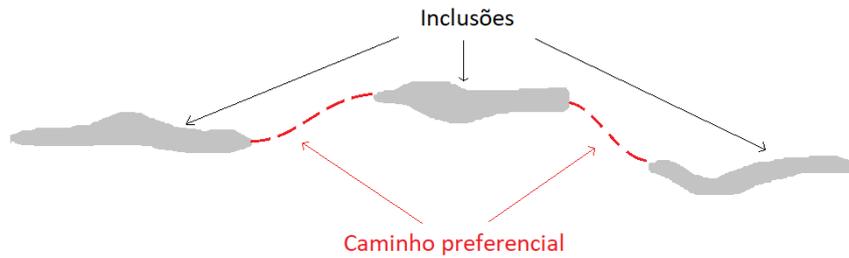


Figura 5: Desenho esquemático do caminho preferencial percorrido por uma trinca em um material com inclusões alongadas.

Inclusões alinhadas geralmente têm efeito muito mais nocivo às propriedades dos aços do que quando estão aleatoriamente dispersas [29]. Ainda existe um conceito chamado tamanho crítico de uma inclusão, que é definido como o tamanho mínimo a partir do qual a inclusão poderia causar uma falha do componente. Ele muda de acordo com a propriedade em questão, variando quando se trata de resistência à fadiga, soldabilidade, tenacidade à fratura, conformabilidade e resistência à corrosão [26].

Inclusões de alumina podem ter forma dendrítica, estruturas em forma de coral, aglomerados de partículas e grandes esferas de óxidos complexos. Algumas estruturas estão representadas na figura 6, a seguir [30].

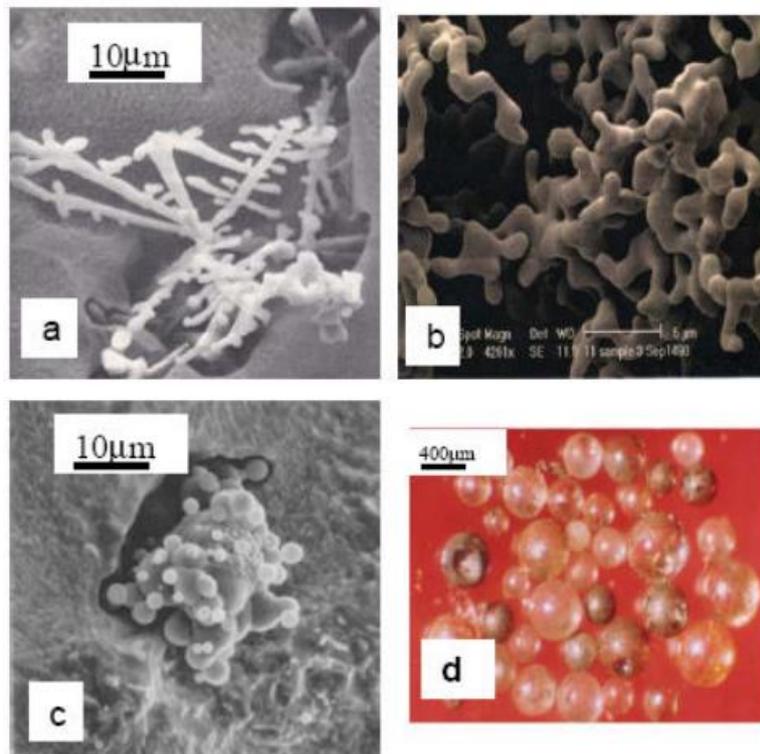


Figura 6: Imagens em MEV de inclusões de alumina. a) dendríticas, b) forma de coral, c) aglomerados de partículas e d) grandes esferas de óxidos complexos [30].

A morfologia dos sulfetos de manganês será estudada com mais detalhes na sequência.

### 3.1.5. Morfologia dos sulfetos de manganês

Uma redução de solubilidade oxigênio acaba por aumentar a solubilidade de enxofre no aço líquido. Isso acarreta uma influência na morfologia de inclusões de sulfeto de manganês [21].

A classificação original dos sulfetos de manganês foi inicialmente proposta por Simms & Dahle, que os dividiram em três tipos: inclusões do tipo I, II e III [31].

Sulfetos de manganês do tipo I são globulares e distribuídos de forma aleatória pela estrutura. Têm comumente uma alta ductilidade [32]. Ocorrem quando a solubilidade de enxofre é mais baixa, ou seja, quando há abundância de oxigênio dissolvido. Pode haver formação de inclusões chamadas duplex [11], constituídas de duas fases imiscíveis de sulfeto de manganês e silicatos. Ainda pode haver cromo dissolvido em solução sólida junto ao sulfeto. Também podem existir inclusões contendo cálcio em solução sólida, advindas de núcleo formado na desoxidação do aço com CaSi [21]. Um exemplo deste tipo de inclusão está representado na imagem da Figura 7 [32].

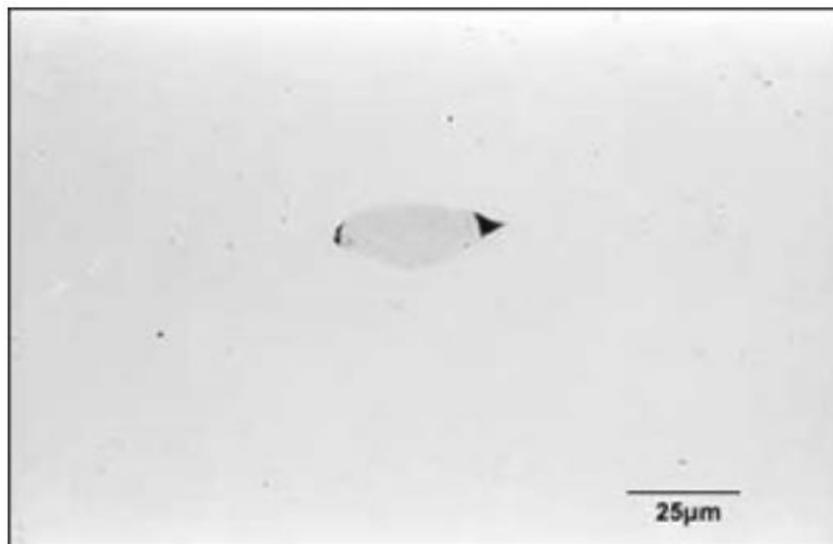


Figura 7: Imagem em MEV de inclusão de sulfeto de manganês do tipo I [32].

Os sulfetos de manganês do tipo II têm uma estrutura tipicamente dendrítica, sendo encontrados em aços acalmados ao alumínio, sem excesso de desoxidante e baixo teor de oxigênio dissolvido [11].

Como a solubilidade do enxofre é baixa neste caso, as inclusões precipitam-se nas últimas regiões a se solidificar, como contornos de grão e regiões mais internas de uma peça metálica. Pode acontecer alumina junto deste tipo de inclusão, mas sempre como uma fase diferente (inclusão bifásica) [21].

Inclusões do tipo II são normalmente associadas a uma baixa ductilidade. Um exemplo deste tipo de inclusão está representado na Figura 8 [32].

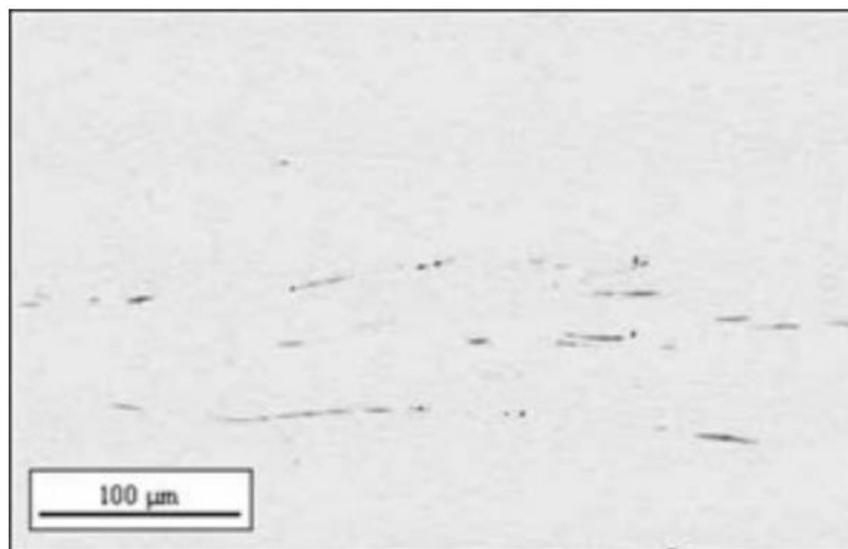


Figura 8: Imagem em MEV de inclusão de sulfeto de manganês do tipo II [32].

Sulfetos de manganês do tipo III são irregulares, formando ângulos, e com distribuição randômica pelo metal. São semelhantes às inclusões do tipo I, com a diferença de que se apresentam de forma monofásica [11], além das diferenças de forma que são aparentes. Formadas normalmente em aços acalmados ao alumínio com excesso de oxidante. Têm uma solubilidade de enxofre baixa em relação aos do tipo II, devido ao excesso de alumínio [21]. Exemplos de silicatos estão representados na Figura 9 [32], na qual podemos observar as diferenças morfológicas entre os silicatos e os sulfetos apresentados nas Figuras 7 e 8.

Inclusões dos tipos II e III são mais alongadas que inclusões do tipo I, mesmo que tenham passado por processo de laminação. É mais comum o tipo II aparecer em blocos do que isoladamente. A forma das inclusões é importante em relação à fragilidade ao hidrogênio. Inclusões alongadas são sítios preferenciais para fratura em ambientes contendo  $H_2S$  [33]. Por outro lado, inclusões do tipo I são relatadas como "capturadoras" de hidrogênio, acabando por inibir tanto a iniciação quanto a propagação da trinca induzida por hidrogênio [34].

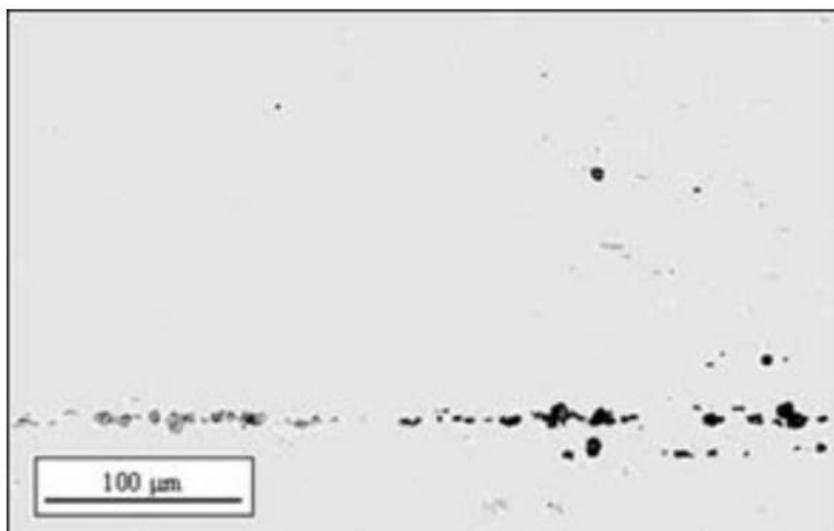


Figura 9: Imagem em MEV de silicatos partidos [32].

### **3.1.6. Desvantagens e vantagens**

Como visto anteriormente, inclusões são uma nova fase (ou podem até estar compostas em mais de uma fase) em uma matriz metálica. Elas apresentam, normalmente, propriedades bem diferentes daquelas da matriz em que estão dispersas. Sua distribuição afeta também o impacto dos seus efeitos nas propriedades do material [35].

Embora a presença de inclusões possa ser considerada nociva ao material, em alguns casos, dependendo da aplicação do componente, ela pode até ser desejada.

A seguir, estão apresentadas algumas desvantagens e vantagens inerentes a alguns tipos de inclusões.

#### **3.1.6.1. Desvantagens**

Alguns tipos de inclusões são notavelmente indesejadas no processo de fabricação do próprio material. Se inclusões ficarem acumuladas no bocal de saída do aço líquido da panela para o molde, podem afetar o padrão de fluxo do fluido no molde. Isso acarretaria um fluxo desigual e uma dificuldade maior na remoção de inclusões.

Este defeito é chamado de entupimento do bocal. A Figura 10 ilustra os problemas de escoamento que conduzem a ocorrências relacionadas a inclusões [36].

Os mais variados tipos de inclusões podem ocasionar o entupimento do bocal, que pode ser classificado quanto a sua origem: tipo 1 (relacionado à formação de óxidos no fundo do bocal, devido à aspiração de ar e de interação entre o refratário do bocal e o aço); o tipo 2 (associado aos óxidos presentes no aço e que são levados para a parede do bocal, consequência da desoxidação, da reoxidação, de inclusões exógenas ou de produtos da modificação de inclusões); tipo 3 (resultado do resfriamento e solidificação do aço na parede do bocal, com baixo grau de superaquecimento ou com taxa alta de perda de calor, associada ao aumento local da temperatura *liquidus* devido à segregação de soluto) [15,18].

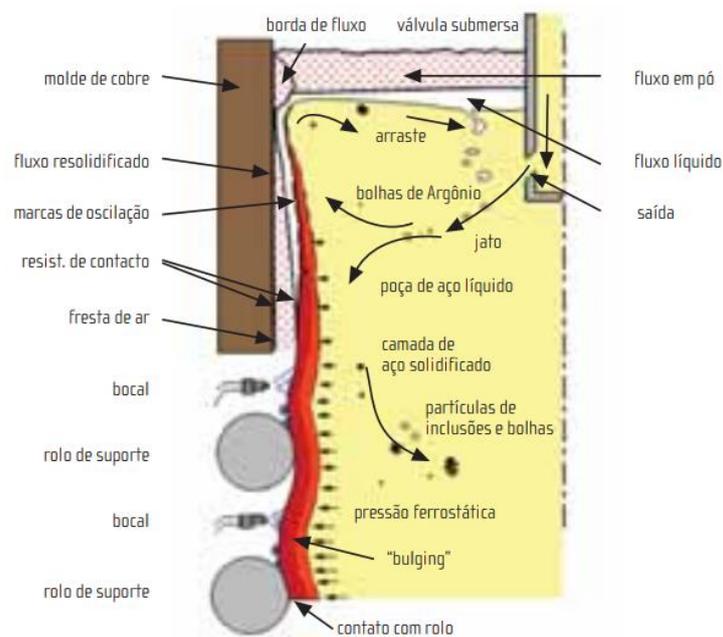


Figura 10: Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na região do molde de uma máquina de lingotamento contínuo de placas [36].

Inclusões de alumina podem ficar presas na saída da panela para o molde, formando aglomerados facetados. Inclusões de nitreto de titânio são motivo comum de entupimento do bocal em lingotamento contínuo de aços inoxidáveis, englobando casos de ferrita delta solidificada com redes de nitreto de titânio, fragmentos de molde flutuantes e aglomerados de nitratos que já reagiram com o molde e ficam encapsuladas na superfície do aço solidificado no lingotamento contínuo. Inclusões de óxido de cálcio e titânio são outra causa comum de entupimento do bocal [14,18].

Em termos de propriedades mecânicas e metalúrgicas, quando se trata de uma fase frágil (o que é muito comum), as inclusões acabam fragilizando o material. Além disso, o seu tamanho, forma, distribuição e fração volumétrica podem agravar ainda mais esse efeito [29], como foi visto anteriormente neste trabalho.

O sulfeto de manganês por exemplo, aparece na inclusão como uma fase bastante plástica, que deforma nos processos de conformação do metal quando não tratada de maneira adequada. Isso acaba ocasionando caminhos preferenciais para propagação de trinca, como visto anteriormente, causando anisotropia no material [28].

Além disso, inclusões de sulfeto de manganês presentes na superfície de um componente são notadamente conhecidas como pontos preferenciais para iniciação de corrosão por pite [4n]. Estudos têm sido realizados para elucidar os mecanismos deste tipo de corrosão, tendo sido propostos o aparecimento de microfendas na interface inclusão/matriz, a formação de uma região pobre em cromo ao redor da inclusão (para aços inoxidáveis) e uma maior reatividade química da inclusão em relação a matriz [5,6].

No trabalho de Shinozaki *et al.* [37] sobre dissolução local de inclusão de sulfeto de manganês e distribuição de hidrogênio absorvido em aço carbono, foram mostradas evidências de que a dissolução das inclusões pode acabar promovendo a reação de absorção de hidrogênio nestes pontos do componente.

Além dos efeitos citados, a presença de inclusões no material pode ter um efeito decisivo na vida em fadiga de um determinado componente. Estudos de Gillner *et al.* [38] mostraram por modelos matemáticos que o tamanho das inclusões tem o maior efeito nos componentes.

Mais sobre corrosão de inclusões de sulfeto será apresentado na sequência deste trabalho.

### **3.1.6.2. Vantagens**

Algumas inclusões acabam aparecendo em detrimento de outros aspectos indesejados no aço. Por exemplo, muitas vezes, adiciona-se manganês no banho metálico a fim de que o enxofre se combine com o manganês e não com o ferro, uma vez que formaria sulfeto de ferro (FeS) causador do efeito de fragilidade a quente em aços. Este é um caso em que inclusões de sulfeto de manganês são preferidas em relação a formação do FeS [22].

Além disso, em casos raros, a distribuição regular de inclusões de uma fase mais dura pela matriz, pode fazer com que o material se comporte como um compósito, aumentando algumas propriedades do componente.

Um caso em que inclusões são extremamente benéficas a uma aplicação é o caso das inclusões de sulfeto de manganês quando aplicadas para melhorar a usinabilidade de um material [39].

Como citado anteriormente, as inclusões podem assumir formas alongadas ou globulares (tipos I ou II). Em ambas as formas, elas favorecem a usinabilidade pois formam um cavaco quebradiço além de atuarem como um lubrificante, impedindo que o cavaco fique preso à ferramenta e danifique o seu gume cortante. Assim, a máquina-ferramenta é menos solicitada, o acabamento da peça é melhorado, e a velocidade de usinagem pode ser aumentada (até duplicada), em comparação com o que acontece com aço comum não resulfurado [40].

Desde que em condições adequadas, este tipo de inclusão atua em três regiões (interface cavaco/ferramenta; região primária de cisalhamento; região secundária de cisalhamento) formando uma película protetora sobre as superfícies das ferramentas de corte, chamada de *built-up layer* (BUL), que proporciona uma redução do desgaste da ferramenta e da força de corte [41].

Aços para usinagem fácil costumam ter grandes quantidades de inclusões de sulfeto de manganês. As inclusões são introduzidas de forma controlada e a forma, tamanho e distribuição alteram a usinabilidade de um componente com mesmo teor de manganês e enxofre.

Tabela 2: Faixas de composição de aços-carbono SAE-AISI resulfurados [40].

Designação AISI-SAE	Composição %		
	C	Mn	S
1110	0,08-0,03	0,30-0,60	0,08-0,13
1117	0,14-0,20	1,00-1,30	0,08-0,13
1118	0,14-0,20	1,30-1,60	0,08-0,13
1137	0,32-0,39	1,35-1,65	0,08-0,13
1139	0,35-0,43	1,35-1,65	0,13-0,20
1140	0,37-0,44	0,70-1,00	0,08-0,13
1141	0,37-0,45	1,35-1,65	0,08-0,13
1144	0,40-0,48	1,35-1,65	0,24-0,33
1146	0,42-0,49		

A Tabela 2 apresenta os aços de usinagem fácil mais comuns, com suas respectivas faixas de concentrações de carbono (C), manganês (Mn) e enxofre (S) [40].

### 3.1.7. Corrosão de inclusões

Corrosão é a transformação espontânea de um material por meio de interações químicas, bioquímicas ou eletroquímicas com um meio corrosivo. A tendência de metais e suas ligas de ocupar um estado de maior estabilidade termodinâmica, e, portanto, de menor energia livre, conduz à deterioração dos mesmos até sua forma de minérios e minerais, caracterizando a corrosão [42].

Na Figura 11 está apresentado o ciclo básico da corrosão. Se partirmos do minério de algum metal, precisamos utilizar os mais variados processos metalúrgicos para obtermos o metal. A corrosão é, geralmente, um processo natural, que quer levar o material a um nível menor de energia livre e por isso é espontâneo. Dessa forma o material retorna ao seu estado de minério, voltando ao início do ciclo.

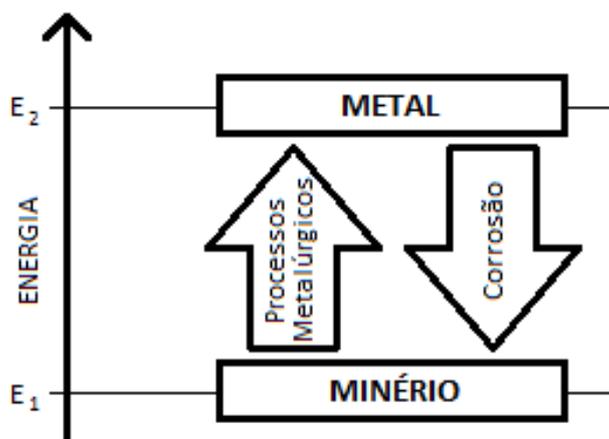


Figura 11: Esquema representativo do ciclo da corrosão.

Os tipos de corrosão são os mais variados. Segundo Gentil [43], podemos classificar a corrosão em diversos tipos, entre eles: corrosão uniforme, corrosão por placas, corrosão alveolar, corrosão intergranular, corrosão intragranular, corrosão filiforme, corrosão por esfoliação, corrosão por empolamento pelo hidrogênio, corrosão em torno de cordão de solda, corrosão grafítica, corrosão por dezincificação, corrosão puntiforme, ou por pites.

Neste último caso, a corrosão ocorre pontualmente ao longo da superfície, com sítios localizados de corrosão conhecidos como pites. Os pites são

cavidades que, diferentemente dos alvéolos, possuem um fundo angular e diâmetro maior que sua profundidade.

Em alguns casos, há dificuldade de se diferenciar se a morfologia da corrosão corresponde à placa, ao alvéolo ou ao pite. Entretanto, o mais importante é determinar as dimensões da cavidade e as proporções do processo corrosivo. Assim sendo, alguns fatores são fundamentais na corrosão puntiforme: número de cavidades por unidade de área, diâmetro e profundidade.

Existem inúmeras formas de ataques de corrosão que aços em geral, incluindo aqueles utilizados em dutos de óleo e gás, tanques de armazenamento ou aços de usinagem fácil, podem sofrer [43].

Como visto anteriormente, inclusões de sulfeto de manganês estão comumente relacionadas à corrosão por pites [4-6], por isso cabe um estudo mais detalhado sobre este tipo específico de corrosão. Uma imagem em MEV de um pite em aço inoxidável está representada na Figura 12.

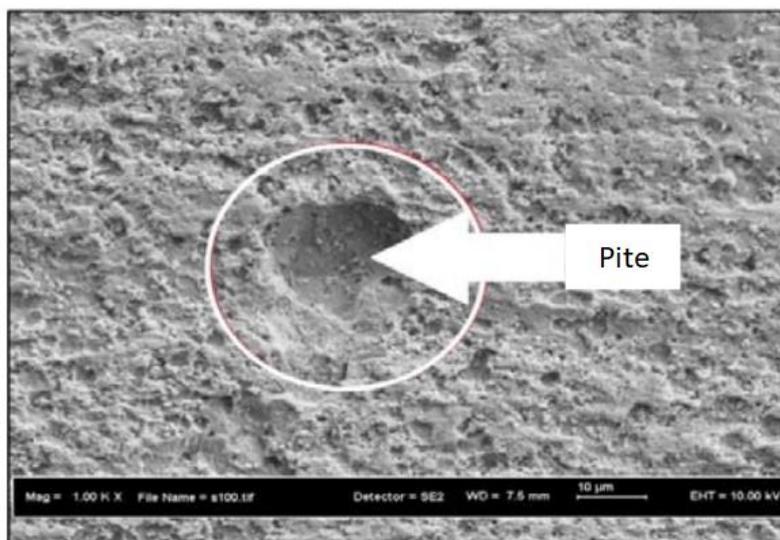


Figura 12: Imagem em MEV da literatura de corrosão por pite [44].

A corrosão por pites é a causa mais comum de falha em equipamentos na indústria de óleo e gás, podendo ocasionar vazamentos e acidentes com graves riscos à saúde. A corrosão neste caso é pontual, localizada (também chamada de corrosão localizada ou corrosão puntiforme). A taxa de corrosão nessas áreas é muito maior do que a taxa na superfície total do componente [45].

A força motriz para a corrosão por pites é a despassivação de uma pequena área, que se torna anódica, enquanto uma parte do material mais vasta torna-se catódica, levando a uma corrosão galvânica bem localizada. A explicação mais aceita para a manutenção da acidez no interior do pite é a

separação espacial das semi-reações anódicas e catódicas, formando um gradiente de potencial e migração de ânions agressivos no interior do pite.

O pite é causado pela quebra do filme passivo, sendo um processo autocatalítico. Uma vez que o pite é nucleado, as condições são localmente alteradas de maneira a promover o e manter o ataque [46].

Uma corrosão por pite é significativamente mais perigosa do que uma corrosão uniforme (que ocorre ao longo de toda superfície do material), uma vez que, sendo localizada, a área pitada é rapidamente dissolvida, e de difícil detecção e controle [46,47].

A formação de pites metaestáveis precede a nucleação de pites [48,49]. Inclusões com grandes quantidades de sulfeto predominam na nucleação de pites e a duração do pite metaestável está relacionada com o tipo de inclusão [49].

A Figura 13 mostra de forma esquemática a corrosão por pite em um material metálico exposto a um ambiente agressivo [50].

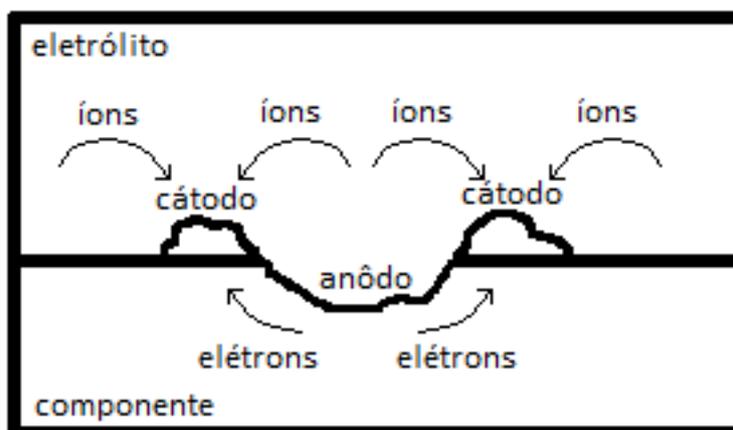


Figura 13: Representação esquemática de corrosão por pite em material metálico, adaptado de [50].

Em seus trabalhos, Webb *et al.* [51] concluíram que também é importante levar em consideração no processo o tipo, forma, composição e distribuição das inclusões. Inclusões grandes e rasas não são tão eficientes na estabilização do pite. Por outro lado, inclusões estreitas, mas profundas, favorecem a sua nucleação. Inclusões deste último tipo acabariam ocasionando microfendas na interface entre a inclusão e a matriz do aço, provocando o ataque por pite. Já as inclusões rasas, formam apenas o pite metaestável [7,8].

Ke *et al.* [9] estudaram qual deveria ser o tipo de inclusão para o início estável de um pite. Segundo seus trabalhos, o pite cresce significativamente para inclusões com tamanho maior do que 0,7  $\mu\text{m}$ , tendo analisado três tipos de inclusões: sulfeto de manganês, óxidos (cromo, manganês, alumínio, titânio,

vanádio) e mistura de sulfetos e óxidos. Os autores concluíram que inclusões de óxidos multielementares não iniciam um pite eficientemente.

Williams *et al.* [52] propuseram que o controle do início do pite em aço inoxidável se dá pela eletroquímica das inclusões. Eles observaram densidades de corrente local em algumas inclusões de sulfeto de manganês extremamente altas (maiores que  $1 \text{ A cm}^{-2}$ ). Além disso, a dissolução química das mesmas levava a uma grande redução de pH localmente, assim como a deposição de uma espécie de camada de enxofre ao redor das inclusões. Concluíram ainda que a eletromigração através dessa camada é necessária para manutenção da alta corrente de dissolução. Dessa forma, foi estimado que uma concentração local de íons sob a camada que funciona como catalisador para dissolução da inclusão.

Ryan *et al.* [53] propuseram que, em aços inoxidáveis, há um importante empobrecimento em cromo nas regiões da matriz metálica ao redor das inclusões de sulfeto de manganês. Essa seria a explicação para que esta região fosse mais suscetível à corrosão, ocasionando iniciação do pite nestas regiões, e dissolução da inclusão.

Por outro lado, Meng *et al.* [54] não encontraram evidência alguma de que haveria uma região possivelmente empobrecida em cromo nos arredores de inclusões de sulfeto de manganês, mesmo usando as mesmas amostras. O argumento dos autores do trabalho anterior [53] foi de que apenas uma pequena porcentagem das inclusões causa o empobrecimento de cromo em seu contorno, e que pode ter sido este o motivo da sua não detecção no trabalho de Meng *et al.*

Wijesinghe *et al.* [6] estudaram a corrosão por pite em inclusões de sulfeto em diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) e em diferentes tipos de aço. Como foi observada a formação de pites mesmo em aços contendo pouquíssima concentração de enxofre, eles concluíram que a formação dos pites pode não estar somente relacionada aos sulfetos. As pesquisas mostraram que há ação conjunta da dissolução do sulfeto, empobrecimento de cromo e quebra do filme passivo.

Schmuki *et al.* [4] analisaram a corrosão em aço inoxidável com alto teor de enxofre e constataram que o pite se inicia nas inclusões de sulfeto de manganês, tendo utilizado uma solução de 10%  $\text{Fe}_3\text{Cl}$ . Eles ainda chegaram a conclusão que o ataque é diversificado, considerando o total das inclusões expostas nos ensaios. De todas as inclusões, 40% não foram atacadas, e as demais dividiram-se entre ataque no interior da inclusão, ataque no contorno da inclusão, e ataque misto ou não definido.

Em inclusões formadas por misturas de óxidos e sulfetos, os compostos de sulfeto ficam localizados nas bordas da inclusão, local preferencialmente atacado, ou seja, local de nucleação de pite [55].

Chiba *et al.* [56] analisaram o efeito da atmosfera sobre a dissolução de inclusões de sulfeto de manganês em aço inoxidável 304. Em suas conclusões, citam que a exposição do material a temperatura de 298K e 50%RH tem como pontos de ataque as inclusões, depois de 1 dia de exposição. Quando se amplia o tempo de exposição (30 e 90 dias), observa-se que há aumento na resistência a corrosão nos pontos de inclusões de sulfeto de manganês.

No tipo de corrosão conhecido como corrosão sob tensão (CST) tem-se uma associação de tensões (residuais ou aplicadas) e um meio agressivo, ocasionando fratura em um tempo mais curto que o normal e com uma tensão abaixo do limite de escoamento do material [43].

Este tipo de corrosão vem ganhando cada vez mais importância. Em meados de 2013, a famosa fabricante europeia de helicópteros Eurocopter foi obrigada a tomar atitudes depois de dois pousos controlados de aeronaves de modelo EC225 em 2012. Teoricamente haveria pontos de concentradores de tensão específicos nos eixos estriados da caixa de transmissão deste modelo de aeronave. Uma certa concentração de umidade nestes pontos sujeitaria o componente à propagação de trincas por CST, comprometendo a segurança do projeto. Este problema levou a Eurocopter a divulgar medidas preventivas e até um redesenho do eixo certificado em 2014.

As trincas neste tipo de caso iniciam-se normalmente nas proximidades ou nas próprias descontinuidades do material, tais como inclusões, pites, reduções de seção, contornos de grão fragilizados, etc. Estes pontos funcionam como concentradores de tensão. Podem haver ainda microtrincas já presentes no componente, advindas de processos de fabricação ou conformação. Portanto, procedimentos como soldagem e tratamentos térmicos podem gerar pontos concentradores de tensão que podem vir a ser determinantes na CST [50].

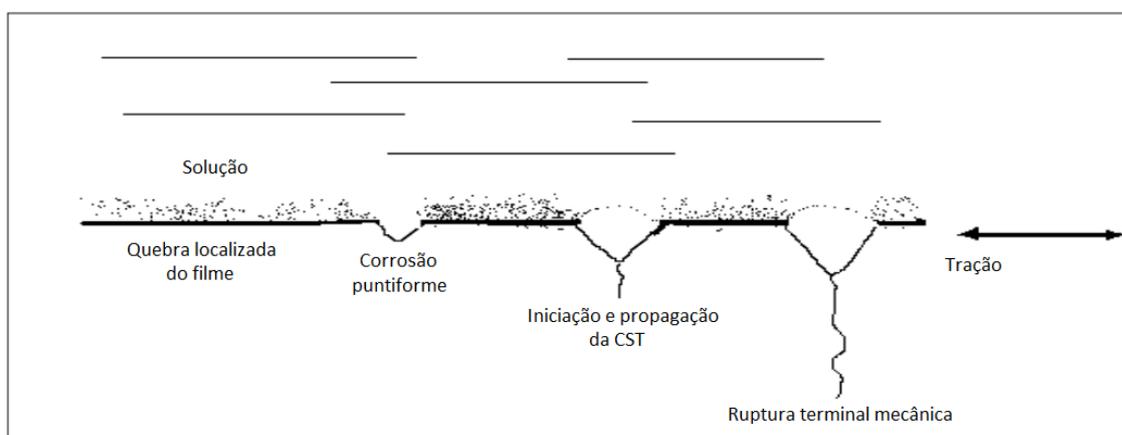


Figura 14: Representação esquemática do processo de formação de trinca por CST, adaptado de [57].

A Figura 14 mostra esquematicamente o progresso típico de uma CST [57].

Um ponto interessante sobre a CST é que, diferentemente dos tipos de corrosão não relacionadas aos esforços mecânicos, ela pode não apresentar perda de massa acentuada.

Além disso, é importante observar que a corrosão de inclusões pode também sofrer influência de outros elementos presentes na matriz. Um exemplo que evidencia isso aparece no trabalho de Asano *et al.* [58], no qual foram observadas diferenças principalmente morfológicas na dissolução de inclusões de sulfeto de manganês quando se alterava a porcentagem em massa de cromo no material.

É muito comum a exposição de materiais contendo inclusões a tensões externas ao material. Um exemplo claro é dos materiais de transporte de óleo e gás e tanques de armazenamento, que, seguidamente, estão suscetíveis a pressões internas e externas. Aços para usinagem também sofrem com pressão, mas não estão constantemente expostos a ambientes agressivos.

No trabalho de Gamboa *et al.* [59], foi avaliada a propagação de trinca em aço API 5L X65. No trabalho concluiu-se que as taxas de crescimento de trincas relacionadas à CST foram altas uma vez que as trincas já haviam sido nucleadas.

Atkinson e Forrest [60] mostraram que durante a ação combinada de tensões e um meio corrosivo (a combinação da CST) ocorrerá inicialmente a nucleação de pites, provocados pelo agente corrosivo, e na sequência ocorrerá a propagação da trinca.

Outra abordagem do fenômeno de CST foi feita no trabalho de Tang e Chang [61]. Segundo eles, a CST pode ser produto de uma alternância entre eletroquímica e mecânica. Foram utilizados microeletrodos para estudar o comportamento da dissolução eletroquímica localizada causada por pites e defeitos propositalmente criados no aço API 5L X65 em meio neutro e em meio alcalino. Segundo os autores do trabalho, a aplicação de uma tensão constante acelera a dissolução anódica localizada.

Ballesteros *et al.* [62] estudaram a suscetibilidade à corrosão sob tensão de soldas de um aço API 5L 80X. Foram realizados ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) utilizando solução de tiosulfato de sódio, onde se observou uma queda significativa no limite de resistência, alongamento e tempo de ruptura do material, se comparados os ensaios em solução com os ensaios realizados ao ar, na mesma taxa de deformação.

Wang e Atren [63] acompanharam a evolução de trincas e pites por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aço API 5L X65. Eles concluíram

que o pite ocorre preferencialmente na direção deformada perpendicularmente à direção da aplicação da tensão.

Silva mostrou que as trincas de corrosão sob tensão em aço API 5L X65 formam-se preferencialmente nos pites, na direção da imposição de tensão. Porém, observam-se picos de correntes anódicas orientados em valores próximos aos da direção das bandas de deslizamento de tração (45°) [64].

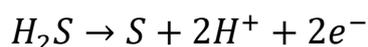
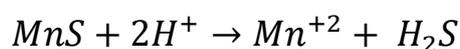
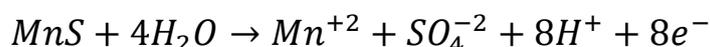
Wang *et al.* estudaram o papel das inclusões na nucleação de pite em aços para dutos, tendo concluído que inclusões esféricas, tipicamente formadas por alumínio, magnésio, cálcio, enxofre e oxigênio, são responsáveis por nucleações circulares de pites [65].

Há alguns estudos recentes sobre os efeitos de tratamentos térmicos na suscetibilidade de aços à corrosão por pite, como os realizados por Kadowaki *et al.* em aços martensíticos, nos quais foram observadas condições de têmpera ótimas para os melhores resultados balanceando resistência a corrosão por pite e ductilidade [66].

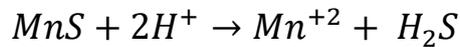
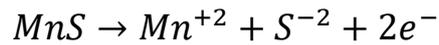
### 3.1.8. Consumo do MnS

A forma como o sulfeto de manganês é consumido durante a corrosão ainda não é plenamente conhecida para os variados meios a que pode estar exposto. Alguns estudos têm sido feitos para melhor se compreender este fenômeno.

Eklund [67] através de cálculos termodinâmicos concluiu que o sulfeto de manganês é instável em potenciais acima de 100 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Além disso, também afirmou em seu trabalho que ele só poderia existir em uma faixa de pH de 4,8 até 13,8. Segundo ele, o mecanismo de dissolução do sulfeto de manganês segue as seguintes reações:

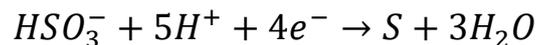
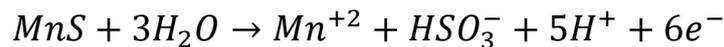


Outra proposição para dissolução de inclusões de sulfeto de manganês foi apresentada por Wanglen [68], em seus estudos sobre pite e inclusões de sulfeto em aço:

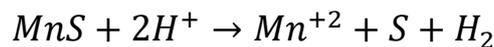
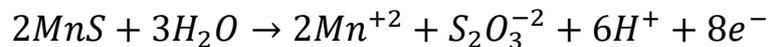


Wanglen [68] afirmou em seu trabalho que nos aços carbono, o ataque começa na matriz em regiões muito próximas às inclusões de sulfeto de manganês. Além disso, ainda observou que haviam em uma mesma amostra, inclusões ativas (que sofriam ataque corrosivo agressivo) e inativas, que permaneciam sem alteração.

Castle *et al.* [69] estudaram o comportamento de inclusões de sulfeto de manganês em aço inoxidável 316, utilizando eletrólito de NaCl com diferentes tipos de pH. Eles propuseram as seguintes reações de dissolução do sulfeto de manganês:



Lott *et al.* [70] realizaram dissoluções eletroquímicas em eletrodos de sulfeto de manganês e propuseram as seguintes reações:



Krawiec *et al.* [71] utilizaram microcélula eletroquímica e técnica de eletrodo de varredura para monitorar a corrosão por pite de uma inclusão de sulfeto de manganês, a fim de se obter uma identificação das regiões anódicas e catódicas no processo, observando viabilidade nas técnicas.

### 3.2. INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são substâncias que são adicionadas a algum meio para evitar ou diminuir significativamente as reações de corrosão de um componente, seja na fase gasosa, aquosa ou oleosa, sendo a eficiência de inibição fator dependente dos metais e suas ligas, bem como da severidade do meio, entre outros fatores [72,73].

São substâncias amplamente utilizados em diversos setores industriais, trazendo resultados satisfatórios. Pode-se citar como exemplo a indústria do petróleo, onde apresentam grande eficiência no combate à corrosão na proteção

interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras. Podem ser adicionadas na parte de produção propriamente dita do petróleo, no refino, na injeção de água, nas acidificações e nos fluidos de perfuração [73,74].

Cada vez mais pesquisas são feitas no desenvolvimento de novos inibidores de corrosão para aplicação neste tipo de indústria. Neto *et al.* [75] em seus estudos, por exemplo, buscaram uma nova alternativa para substância inibidora de corrosão para dutos, tendo testado o composto 2,4-dissulfonato de sódio-5n-pentadecil-fenol como tal. Nas melhores condições de operação, conseguiram uma eficiência de 86% de inibição com o composto.

Como os materiais utilizados na produção e transporte de óleo e gás são aços-carbono ou aço de baixa liga, inibidores de corrosão aparecem constantemente na proteção desses materiais [45]. Antigamente, costumava-se utilizar inibidores de corrosão inorgânicos, mas recentemente há predomínio de utilização de inibidores orgânicos, principalmente à base de amina e seus sais [47].

Na sequência do trabalho serão apresentadas as principais diferenças entre os tipos de inibidores, bem como as diversas classificações que eles recebem.

### **3.2.1. Tipos de inibidores**

Costuma-se dividir essas substâncias em dois grupos: orgânicas e inorgânicas, mas é mais comum classificá-las quanto ao seu mecanismo de atuação, ou seja, em inibidores anódicos, inibidores catódicos e inibidores mistos [46], entre outras classificações, como formadores de filme orgânico, neutralizantes, fase vapor, sequestrantes de oxigênio, etc. [73].

Inibidores anódicos recebem este nome por atuarem justamente modificando a reação anódica, diminuindo a densidade de corrente anódica. A Figura 15 [76] mostra uma representação esquemática da ação de um inibidor anódico, na qual a adição de um inibidor anódico reduz o ramo da reação anódica (de  $A_1$  para  $A_2$ ).

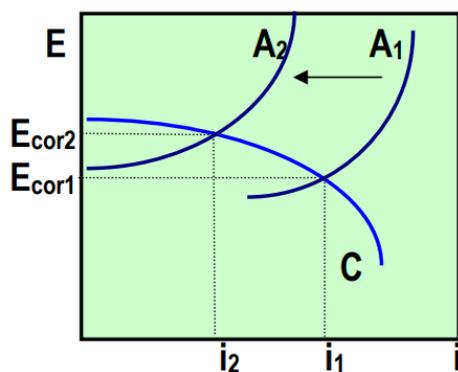


Figura 15: Representação esquemática da ação de um inibidor anódico [76].

Podemos ainda ter um comportamento diferente, que está representado de forma esquemática na Figura 16 [76]. Neste caso, quando não há inibidor, temos o ramo anódico ativo ( $A_1$ ). A adição de um inibidor forma um filme passivo, que modifica o ramo anódico.

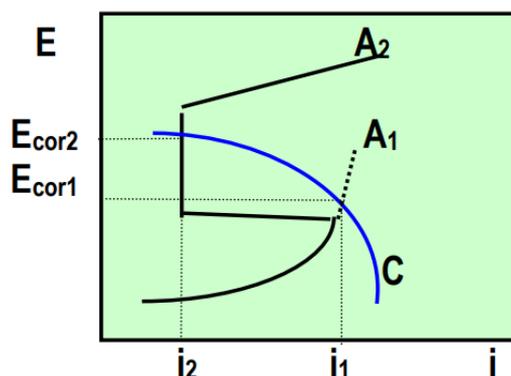


Figura 16: Representação esquemática da ação de inibidor que forma um filme passivo [76].

Inibidores podem ser oxidantes, como os ânions nitrito e cromato, sendo que, esses inibidores, pela sua reação catódica, levam o potencial de corrosão a valores em que a passivação ocorre espontaneamente.

Inibidores não-oxidantes têm uma explicação complexa quanto ao mecanismo de atuação. Aparentemente possuem facilidade em se adsorverem na superfície ativa do metal, mas parece ter uma forte dependência de outros fatores, como tempo e agitação. Há indícios, também, da influência da presença do oxigênio que pode auxiliar na deposição na superfície. São exemplos desses inibidores os benzoatos, boratos, molibdatos, vanadatos e tungstos [76].

Os inibidores catódicos atuam sobre a reação catódica. Como mostrado esquematicamente na Figura 17 [76], esse tipo de inibidor reduz a reação catódica (de  $C_1$  para  $C_2$ ) e diminui o potencial de corrosão. Exemplos típicos são os polifosfatos.

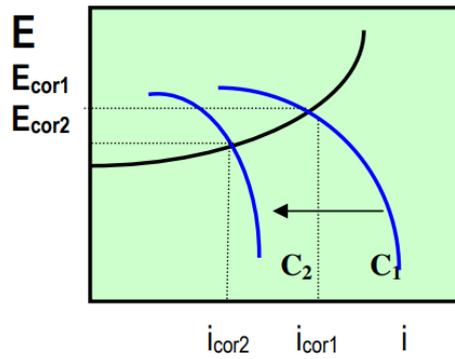


Figura 17: Representação esquemática da ação de um inibidor catódico [76].

Há ainda inibidores mistos, que agem tanto sobre a reação anódica, quanto sobre a reação catódica. Exemplos são os silicatos [76]. A influência desses inibidores depende muito de cada caso. Um exemplo esquemático está representado na Figura 18 [76] na qual observa-se pouca variação no potencial de corrosão, mas uma variação significativa na corrente de corrosão.

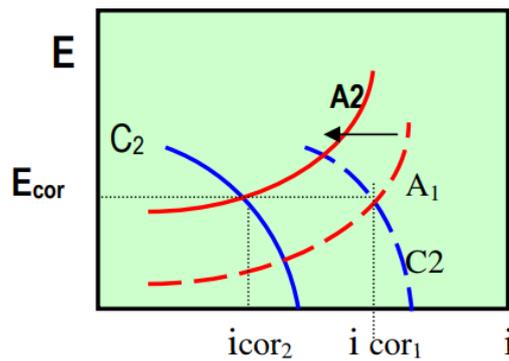


Figura 18: Exemplo de representação esquemática da ação de um inibidor misto [76].

Inibidores orgânicos são mais conhecidos como inibidores de adsorção, pois acredita-se que o mecanismo de inibição deste tipo de inibidor tem como fator preponderante a formação de uma camada protetora, formada por adsorção, na superfície do material [77].

Os inibidores de corrosão orgânicos são tradicionalmente classificados segundo os componentes de seus grupos funcionais contidos em suas moléculas, conforme mostra a Tabela 3 [76].

Tabela 3: Classificação dos inibidores de corrosão orgânicos, segundo componente do grupo funcional, adaptado de [76].

Nome do grupo	Elemento	Exemplos
O	Oxigênio	Glicose, aldeídos (formaldeído), álcoois (álcool propargílico).
S	Enxofre	Tiouréias, sulfóxidos, mercaptanos.
N	Nitrogênio	Aminas (MEA, DEA, TEA, TEPA, piridina, morfolina), sais quaternários de amônio.
-	Fósforo ou arsênio	Fosfônios, arsenônios quaternários.

Portanto, podemos dividir os inibidores orgânicos nos tipos O, S e N, contendo os elementos oxigênio, enxofre e nitrogênio, respectivamente, em seus grupos funcionais. Há ainda os inibidores contendo fósforo (F) e arsênio (As), que não são tradicionalmente nomeados. Inibidores do tipo S adsorvem-se, normalmente, fortemente. Pode acontecer a adsorção por compartilhamento de elétrons, caso da tiouréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ), acontecendo em toda superfície do material, tanto nas regiões anódicas quanto catódicas. Inibidores do tipo N ou O são, geralmente, mais fracamente adsorvidos, tendo atuação mais específica em seu sítio de adsorção. O tamanho da molécula pode afetar a adsorção de uma molécula [76].

### 3.2.2. Mecanismos de adsorção

Os inibidores orgânicos normalmente adsorvem-se na superfície do material em questão, formando um fino filme protetor de corrosão entre a interface metal/solução [46,47,78].

O mecanismo de adsorção pode ser físico ou químico. No primeiro caso, a adsorção acontece através de interações eletrostáticas ou por forças de Van der Waals. No segundo caso, acontece a formação de ligações covalentes entre metal e inibidor [45,78]. A Figura 19 [79] mostra, esquematicamente, a adsorção de um inibidor orgânico em uma superfície positivamente carregada.

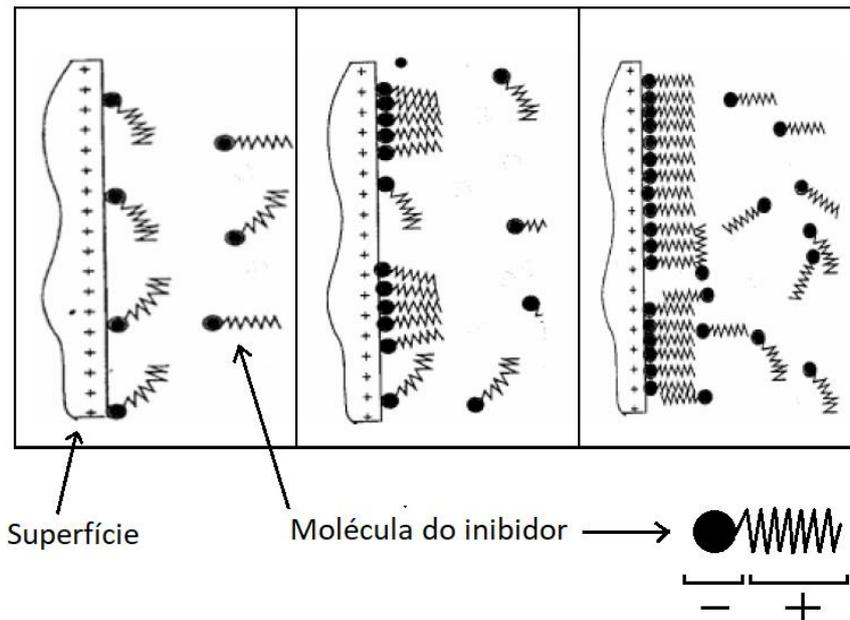


Figura 19: Representação esquemática da adsorção de inibidor orgânico em superfície positivamente carregada, adaptado de [79].

O efeito inibidor dos compostos orgânicos ocorre quando há pares de elétrons livres, insaturações (ligações  $\pi$ ) ou quando possuem grupos fortemente polares, como acontece com o oxigênio (tipo O), enxofre (tipo S) e nitrogênio (Tipo N, que envolve as aminas) [45,78,80].

Particularmente dentro da indústria de transporte e armazenamento de óleo e gás, há ainda um outro entendimento do mecanismo de inibição de corrosão. Acredita-se que há incorporação do inibidor dentro de um filme fino de produto de corrosão, o qual se tornaria mais resistente ao fluxo de íons e retardaria a corrosão do material em contato com o fluxo [47,81].

O recobrimento da superfície é proporcional à concentração de inibidor, mas é conhecido que existe um valor crítico de inibidor para qualquer meio [45].

A efetividade da inibição, entretanto, depende de muitos outros fatores. Um exemplo é o tamanho da molécula do inibidor. Aminas aromáticas adsorvem-se deitadas sobre a superfície, tendo uma adsorção mais fraca no próprio anel benzênico. Aminas alifáticas adsorvem-se pelo grupo amina, o restante da molécula ondula em frente à superfície [74].

Estrutura molecular e afinidade são importantes fatores para uma efetiva inibição. A formação de uma camada fina de estabilidade baixa pode levar à quebra da proteção em alguns pontos, levando a um caso de corrosão localizada, com nucleação de um pite e ocorrência de corrosão mais acentuada do que na ausência de inibidor [47]. Isto é importantíssimo para casos em que

há tensão aplicada, pois estes esforços podem acabar rompendo o filme e acarretando o caso citado.

### 3.2.3. Inibidores do tipo amina

Inibidores orgânicos do tipo amina são amplamente utilizados na indústria de transporte e armazenamento de óleo e gás. Como visto anteriormente, são inibidores que contêm nitrogênio no seu grupo funcional, de modo que podem ser classificados como inibidores orgânicos do tipo N, e criam uma fina camada adsorvida na superfície do material, inibindo a sua corrosão [82].

Um exemplo de substância a base de amina utilizada como inibidor de corrosão é a morfolina ( $C_4H_9NO$ ) [83], de estrutura molecular representada na Figura 20.

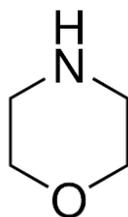
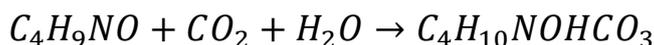


Figura 20: Estrutura molecular da morfolina.

Ela é um composto orgânico cíclico hexagonal saturado em que um oxigênio e um nitrogênio ocupam posições opostas no hexágono. A morfolina é comumente usada em ambientes contendo gás carbônico ( $CO_2$ ). A reação de neutralização do  $CO_2$  pela morfolina [83] é dada por:



Outra substância orgânica amplamente utilizada como inibidor de corrosão é a dietanolamina (DEA). Ela é formada por uma amina secundária e dois grupos álcoois (diálcool), e sua estrutura molecular está representada na Figura 21.

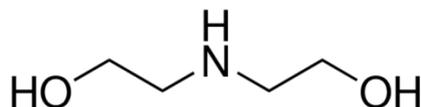


Figura 21: Estrutura molecular da dietanolamina.

A trietanolamina (TEA) é outra substância usada como inibidor de corrosão. Conhecida no mercado brasileiro como trieta, pode ser classificada tanto como triálcool, sendo uma molécula com três grupos hidroxila, mas

também como uma amina terciária. A sua estrutura molecular está representada na Figura 22, a seguir.

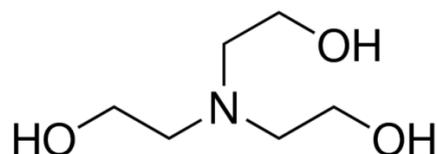


Figura 22: Estrutura molecular da trietanolamina.

O inibidor a base de amina utilizado neste trabalho foi o tetraetilenopentamina (TEPA), também utilizado na indústria de petróleo e gás, em dutos e tanques de armazenamento [84-86].

É uma amina alifática, altamente volátil, de odor acentuado e baixa viscosidade. Tem um custo mais acessível se comparada a outras aminas. Sua estrutura molecular está representada na Figura 23.

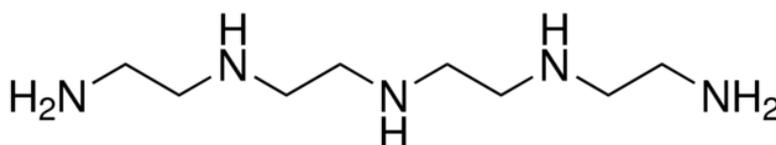


Figura 23: Estrutura molecular do tetraetilenopentamina.

As substâncias a base de amina, além da sua aplicação como inibidores de corrosão como visto até aqui, têm uma outra aplicação clássica, sendo vastamente utilizada no processo de remoção de  $H_2S$  e  $CO_2$  do gás natural, processo este também conhecido como adoçamento do gás natural [45] que será melhor discutida na sequência deste trabalho.

Esta interação das aminas com o enxofre poderia levar a um consumo de inclusões de sulfeto de manganês, que contém este elemento, fenômeno pouco estudado até agora.

#### 3.2.4. Aminas na remoção de enxofre

A interação entre enxofre e grupos amina é complexa e não totalmente elucidada [87]. Ainda assim, substâncias a base de amina têm papel importante no processo de remoção de enxofre na forma de  $H_2S$  de gás natural [88,89].

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos, e vem comumente misturado a uma quantidade de impurezas, entre as quais, o  $H_2S$ . O processo de adoçamento de gás se torna muitas vezes essencial ao atendimento das especificações de mercado. Uma solução aquosa de aminas é usada como

solvente químico, reagindo com os gases ácidos. Alguns grupos amina são consideradas bases mais fortes que outras, tendo uma tendência maior de reagir com o enxofre que outras [90]. Na Figura 24 está representado um esquema do processo de adoçamento de gás natural utilizando a substância a base de amina monoetilamina (MEA).

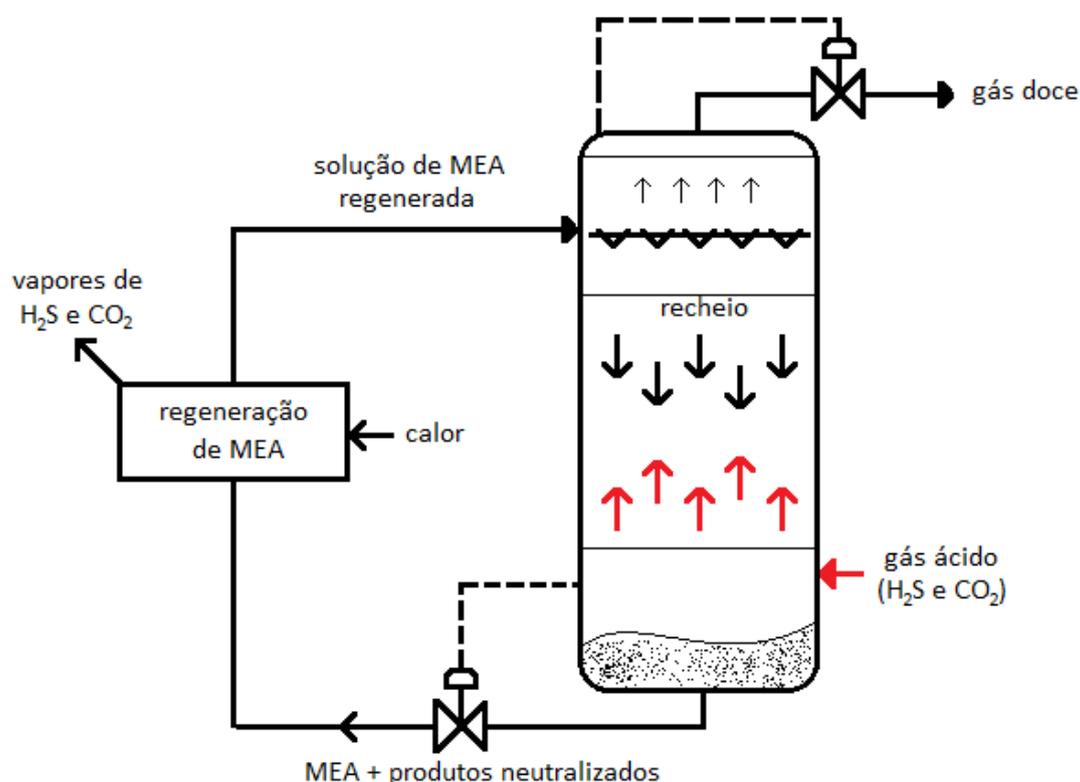


Figura 24: Representação esquemática do processo de adoçamento de gás natural utilizando MEA.

### 3.2.5. Estudos de corrosão com aminas

O efeito de diferentes tipos de amina – dietanolamina (DEA), 3-aminopropanol(1) (3-AP), 2-dimetiletanolamina (2-DEA), ciclohexilamina (CHA), N-metilciclohexilamina (N-MCA), dicitlohexilamina (DCHA) – como inibidores de corrosão de um aço carbono em meio de NaCl, ácido acético e diferentes quantidades de petróleo foi estudado por Ashassi-Sorkhabi e Nabavi-Amri [91]. O efeito de inibição aumentou com a quantidade de inibidor, obtendo-se o melhor efeito com 4 % de DEA. A explicação para isso foi que o DEA tem maior solubilidade em solução, o que aumentaria o contato efetivo com a superfície da amostra.

Jayaperumal *et al.* [92] estudaram o comportamento inibidor de MEA, DEA e TEA em concentrações que variavam de 0 a 2 % sobre o aço API N80 a 28 °C. O meio utilizado foi uma solução de 15 % de HCl. Neste estudo, o aumento da concentração de inibidor aumentava a eficiência de inibição. Segundo os

autores, em presença de HCl, as amins formariam espécies protonadas que ficariam adsorvidas na superfície do metal.

O efeito de inibição de MEA, DEA e TEA também foi estudado por Jeyaprabha *et al.*, [93] porém, foram utilizadas concentrações significativamente menores dos inibidores e o meio foi uma solução ácida de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os estudos foram realizados em ferro puro, a 28 °C, utilizando-se 1.10<sup>-3</sup>; 2,5.10<sup>-3</sup>; 5.10<sup>-3</sup> e 10.10<sup>-3</sup> M como concentrações das amins. A DEA mais uma vez apresentou melhor comportamento de inibição, e, assim, como a TEA, aumentou sua eficiência com a concentração. A MEA, porém, apresentou um comportamento diferente, tendo sua eficiência aumentada até a concentração de 5.10<sup>-3</sup> M, mas, para concentrações maiores, perde eficiência, o que evidencia uma concentração ótima de inibição. Os autores atribuíram tal fato a uma perda de estabilidade da camada adsorvida protetora.

Schutz [45] estudou o efeito do inibidor DEA e de ácidos naftênicos na corrosão do aço API 5L X65. O estudo mostrou que o inibidor DEA, em soluções contendo sulfato e ácido ciclopentanocarboxílico funciona bem para concentrações superiores a 100 ppm, mas abaixo disso, causa agravamento da corrosão em detrimento de sua inibição.

Barros *et al.* [94] estudaram o efeito do TEPA sobre aço AISI 1020 em meio alcalino e alta temperatura. Foram utilizadas concentrações variando de 0,1 a 1 % de TEPA, em meio de NaOH com 0,01 M. Durante o intervalo de concentrações, as correntes de corrosão aumentaram, mostrando que o inibidor TEPA pode atuar como sequestrante de enxofre e promover a corrosão quando deveria inibi-la. No estudo, foram observados patamares de passivação, com uma tendência para correntes iniciais maiores e posterior estabilização.

### 3.3. AÇOS SUBMETIDOS A INIBIDORES DO TIPO AMINA

As estruturas de transporte de óleos e gases são, sem dúvida, de grande importância para este setor industrial, podendo ser consideradas como um ponto crítico. Vazamentos nesses componentes podem gerar acidentes pondo em risco a saúde dos operários e civis, grandes perdas econômicas e contaminação ao meio ambiente em que estão localizadas.

Atualmente, as tubulações de aço são amplamente empregadas para interligar píeres, terminais marítimos e fluviais, campos de produção de óleo e gás, refinarias, companhias distribuidoras e consumidores. São em geral subterrâneos, porém há também os do tipo aéreos e submarinos [95].

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, do mais recente anuário estatístico, em 2013 havia 601 dutos

em operação destinados ao transporte de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos, ocupando 19,7 mil km de extensão [96].

A Tabela 4, a seguir, mostra que o líder em quantidade e extensão de dutos no Brasil é a movimentação de derivados do petróleo, seguida do gás natural e do petróleo. A distribuição das redes tanto de petróleo e derivados quanto de gás natural concentram-se na região sudeste e litorânea do país.

Tabela 4: Quantidade e extensão de dutos em operação por função, segundo produtos movimentados (2013) [96].

PRODUTOS MOVIMENTADOS	DUTOS EM OPERAÇÃO		
	FUNÇÃO	QUANTIDADE	EXTENSÃO (KM)
<b>TOTAL</b>		<b>601</b>	<b>19.666</b>
Derivados	Transferência	324	1.115
	Transporte	98	4.794
Gás natural	Transferência	63	2.274
	Transporte	47	9.422
Petróleo	Transferência	32	1.985
Outros	Transferência	32	36
	Transporte	5	40

Os aços com aplicação em gasodutos e oleodutos são regrados pelas normas do American Petroleum Institute (API). A especificação da norma para tubulações é a *Specification for pipeline steel*, conhecida como 5L [97].

Os tubos API 5L devem estar dentro das faixas pré-determinadas de propriedades mecânicas, composição química, dimensional, massa, etc. O tubo pode ainda ser classificado segundo um grau, que é determinado pela tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ). Assim sendo, os aços API 5L dividem-se em grau A, B ou X [97].

A Tabela 5 mostra esta classificação com valores aproximados de limite de escoamento. Porém, pesquisas vêm sendo feitas no desenvolvimento deste tipo de aço, e tratamentos térmicos e adição de elementos de liga alcançam aços com alto limite de escoamento, como os novos graus X100 e X120, com limite de escoamento de respectivamente 690 e 830 MPa [98].

Tabela 5: Classificação por grau dos aços API, adaptado de [98].

Grau típico do API 5L	Valor aproximado de tensão de escoamento
A	207 MPa
B	241 MPa
X	290 MPa (mínimo)

Tabela 6: Composição química nominal de aços API (USIMINAS) [99].

Grau API 5L	Espessura (mm)	Composição Química (%)											
		C	Mn	Si	P	S	Nb	Ti	Mo	V	Ni	Cu	Cr
A	6,00~38,10	0,20	0,90	0,35	0,025	0,025	0,065	0,030					
B			1,15										
X42		0,16	1,25										
X46			1,35										
X52			1,25										
X56			1,35										
X60			1,35										
X65			1,25										
X70	6,00~25,40	0,15	1,35			0,075		0,25	0,070	0,35	0,40	0,25	

A Tabela 6 mostra a composição nominal típica na fabricação de aços API fabricados pela USIMINAS. Pode-se acompanhar algumas variações nas quantidades típicas de carbono (C) e manganês (Mn). Outras fontes mostram valores típicos diferentes para cada categoria.

O aço AISI 1141, que também foi utilizado neste trabalho, é um aço para usinagem, não sendo muito utilizado na indústria de transporte e armazenamento de óleo e gás com a mesma frequência que o aço API 5L Grau B, também utilizado como amostra

A qualidade AISI 1141 possui ótima combinação de usinabilidade e resposta ao tratamento térmico de têmpera e cementação. É frequentemente utilizado na confecção de eixos de média exigência, rebites, pinos, distribuidor, parafusos, juntas, porcas e na fabricação de perfis especiais. Apresentam cavacos quebradiços (outro motivo pelo qual são usados na usinagem).

### 3.4. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas são amplamente utilizadas para os estudos de corrosão, oferecendo ferramentas para estudo dos tipos e mecanismos de corrosão, fornecendo dados importantes para o bom entendimento das problemáticas em questão.

Existe uma grande variedade desse tipo de experimento, que podem ter suas variações. Neste item, será feita uma revisão geral das técnicas bases utilizadas neste trabalho.

### 3.4.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que têm lugar na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho (componente a ser analisado) e a fina camada de solução adjacente a esta superfície.

A técnica é considerada dinâmica, pois o ensaio é operado na presença de corrente elétrica. A corrente ( $I$ ) é medida em função de um potencial aplicado ( $E$ ). O experimento opera na presença de corrente elétrica, mensurada em função da aplicação controlada de um potencial. As informações surgem da diferença de corrente que aparece entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência [100].

As células voltamétricas podem conter dois ou três eletrodos. As mais comuns para medidas analíticas são as células de três eletrodos, com um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) e um eletrodo de referência. O contra-eletrodo serve para assegurar uma situação potencioestática. Nesta configuração, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional que irá atuar quando uma diferença de potencial for aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência deste último aumente enquanto a do contra-eletrodo diminua. A corrente passará então entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, evitando distúrbios no eletrodo de referência, que pode manter seu potencial constante durante a medida [100].

A voltametria cíclica é a técnica mais tradicional, utilizada para obtenção de informações qualitativas sobre um componente. Inicia-se com a aplicação de um potencial no qual não se apresenta redução. Ocorre então a variação do potencial para valores mais negativos onde ocorre redução do material. Após um valor limite (que pode ser definido por um valor de corrente máximo ou um potencial previamente setado), o potencial é varrido no sentido oposto [100].

Através das curvas de voltametria cíclica de densidade de corrente  $i$  (que é a razão entre a corrente e a área) em função de  $E$ , pode-se obter o potencial de pite e potencial de repassivação do material em questão em uma determinada velocidade de varredura.

### 3.4.2. Potencial de Circuito Aberto

A técnica de potencial de circuito aberto é comumente abreviada como OCP, do inglês *Open Circuit Potential*.

Um metal que é mergulhado em solução eletrolítica forma uma interface entre o condutor metálico e condutor iônico. Há uma distribuição heterogênea de cargas, o que acarreta uma diferença de potencial entre metal e solução, chamada de potencial de eletrodo. Ao medir-se esta diferença de potencial em relação a um eletrodo de referência, temos um novo valor, conhecido como potencial de circuito aberto [101].

Além dos fenômenos de transferência de carga, ainda ocorrem fenômenos chamados de superfície [101], como a adsorção de moléculas ou íons do eletrólito na superfície do material, o que vem a ser o mecanismo primordial de inibidores de corrosão orgânicos do tipo amina, assunto deste trabalho.

O potencial de circuito aberto representa o potencial de corrosão que um metal assume quando ele sofre corrosão em um meio de baixa resistência elétrica [102]. Este valor de potencial de corrosão pode fornecer importantes informações em aplicações práticas de técnicas preventivas de corrosão assim como nos estudos para se descobrir os fatores influenciadores do processo corrosivo que um certo componente pode ter sofrido. O acompanhamento do seu valor ao longo do tempo pode ser importante em muitos casos já que alguns fatores podem fazer com que ele varie ao longo do tempo [103].

### **3.4.3. Técnicas de varredura por eletrodo vibratório**

Estudar a corrosão localizada associada a defeitos metalúrgicos é um grande desafio. A falta de resolução lateral das técnicas tradicionalmente utilizadas na caracterização e estudo dos processos corrosivos, torna difícil afirmar que uma dada consequência está diretamente relacionada a um determinado defeito especificamente.

Um metal imerso em um meio corrosivo, sofre processos catódicos e anódicos que ocorrem simultaneamente e estão localizados em regiões diferentes, que estão distribuídas pela superfície do metal. A presença de defeitos pontuais limita o uso as técnicas tradicionais, tendo em vista que no seu entorno há também a distribuição das zonas anódicas e catódicas de forma localizada [104].

Por essa razão, as técnicas que utilizam microeletrodos trazem uma série de vantagens experimentais na caracterização e principalmente na localização e mapeamento de zonas catódicas e anódicas durante um processo corrosivo [105].

Neste contexto, surge uma técnica, inicialmente aplicada à biologia, entre os anos de 1960 e 1980 [106], para medir correntes iônicas envolvidas na

diferenciação celular [107], morfogênese [108], entre outras aplicações, nas quais era conhecido como sonda vibratória (ou, em inglês, *Vibration Probe*) [107].

A possibilidade de realizar medidas de mudanças eletroquímicas próximas à superfície do material e a capacidade de detectar pequenas diferenças de potencial na solução devido ao fluxo iônico fez com que vários autores passassem a utilizar a técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET, devido ao inglês *Scanning Vibration Electrode Technique*), introduzida por Isaacs nos estudos de corrosão [109,110].

A técnica fornece um mapa de densidades de correntes distribuídas por toda superfície percorrida pelo eletrodo e é ideal para localização de regiões anódicas e catódicas. A resolução lateral da técnica fica na ordem de dezenas de micrometros, o que permite relacionar correntes anódicas e catódicas a inclusões, trincas de CST, ou outras situações microscópicas da amostra. Isso se deve ao emprego de microsondas com diâmetros que variam de 20 a 10  $\mu\text{m}$ , vibrando a distâncias de cerca de 50  $\mu\text{m}$  da superfície [109,110].

O emprego de microeletrodos na sonda vibratória permite a avaliação dos processos corrosivos nas proximidades do eletrodo de trabalho. Isto permite avaliar a influência do meio nos processos corrosivos, além de possibilitarem o entendimento de como estes processos modificam a composição do meio. A susceptibilidade de metais à corrosão localizada depende das propriedades locais do filme passivo e do meio. A técnica de SVET possibilita o estudo da corrosão na presença de meio agressivo, o que é bastante conveniente [111].

Vuillemin *et al.* [112] utilizaram SVET combinado a outras técnicas localizadas, para estudar a corrosão por pites do aço inoxidável em HCl. Os autores detectaram zonas anódicas em torno das inclusões e zonas catódicas afastadas das inclusões, assim como a influência da adsorção de enxofre vinda da dissolução das inclusões próximo às mesmas.

Foram feitos estudos com SVET de zonas tensionadas em aços inoxidáveis expostos a ácido sulfúrico por Uchida *et al.* [113]. Os autores verificaram a presença de correntes anódicas relacionadas aos locais de nucleação preferencial de trincas.

Silva [64] estudou a corrosão de inclusões em aço API 5L X65 com presença de substâncias de base amina DEA. Foi utilizado o SVET para medidas localizadas de densidade de corrente. Verificou-se o aparecimento de correntes anódicas sobre os pites, possivelmente relacionados à dissolução das inclusões. No mesmo trabalho, ainda foi observada uma queda nos valores de corrente anódica e catódica quando da presença dos inibidores. Também foi realizado o mapeamento sob tração, onde foi constatado o aumento das correntes anódicas e catódicas, e observado um alinhamento que pode estar relacionado com as bandas de deslizamento na deformação.

### 3.4.3.1. Princípio operacional

O princípio da técnica está baseado na aferição em solução de diferenças de potencial muito pequenas devido a quedas ôhmicas relacionadas a fluxos de correntes iônicas resultados de reações em áreas anódicas e catódicas.

O gradiente de potencial aferido no eletrólito sobre a superfície ativa da amostra é medido em duas posições de distância representada por  $d$  quando da vibração do eletrodo. O eletrodo precisa ser mantido a uma distância fixa  $h$  da superfície a ser analisada.

Em cada ponto percorrido pelo eletrodo vibratório, o potencial medido é convertido em densidade de corrente local utilizando-se a lei de Ohm. A Figura 25 mostra uma representação esquemática do funcionamento do SVET [114,115]. Na figura, estão representadas as linhas equipotenciais e linhas de corrente, além do microeletrodo vibratório, os eletrodos terra e auxiliar do SVET, a amplitude de vibração  $d$ , a distância do microeletrodo até a superfície de análise  $h$ .

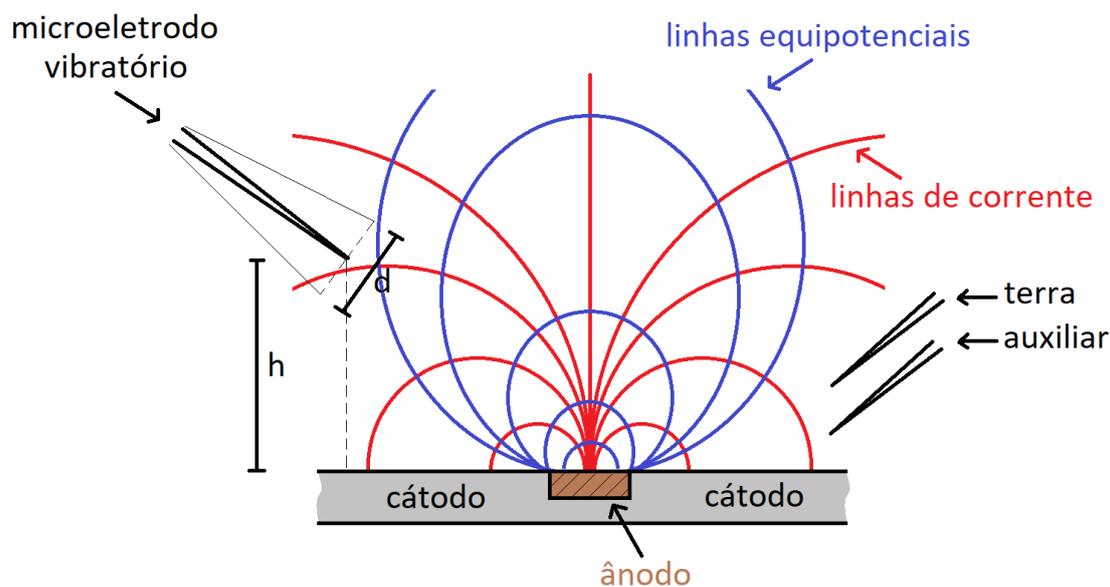


Figura 25: Representação esquemática do funcionamento do SVET, adaptado de [114,115].

Como já foi dito, teremos a medição de uma diferença de potencial. Assumindo que esta diferença de potencial medida seja representada por  $V$ , segundo a lei de Ohm, podemos escrever, sua relação com a resistividade  $\rho$ , a densidade de corrente  $i$  e a distância  $h$  até a fonte de corrente (representada na figura 25), através da seguinte equação:

$$V = \frac{i \cdot \rho}{2 \cdot \pi \cdot h}$$

Desta forma, cada ponto percorrido pelo eletrodo mede um potencial que podemos converter em uma densidade de corrente, já que a resistividade da solução pode ser facilmente medida com um condutivímetro (lembrando que a condutividade é o inverso da resistividade) e a altura do eletrodo é uma constante conhecida.

Inicialmente, um dos problemas enfrentados pela técnica foi o ruído elétrico, já que as diferenças de potencial medidas eram tão pequenas que acabavam sendo escondidas dentro do ruído elétrico. A resolução do problema se deu com a utilização de um dispositivo piezoelétrico que faz vibrar o microeletrodo com uma frequência que varia de 100 a 1000 Hz. O sinal medido é convertido em corrente alternada com a mesma frequência de vibração do eletrodo e é analisado em um amplificador que filtra os sinais, deixando passar apenas aqueles com a frequência de vibração do eletrodo. A resolução na detecção de intensidade de corrente chega a ordem de nanoampéres [116].

Uma calibração prévia do sistema é necessária antes da utilização da técnica SVET. Para tanto, o eletrodo é colocado a uma distância conhecida de outro microeletrodo que fornece uma quantidade de corrente conhecida, saindo de um único ponto. Os valores registrados pelo sistema são então corrigidos, sendo válidos enquanto forem constantes a solução utilizada, a amplitude de vibração, a frequência de vibração e o microeletrodo utilizado [116].

A resolução das medidas realizadas com a técnica de SVET estão relacionadas ao diâmetro da ponta do microeletrodo utilizado. Ele pode variar entre 1 a 10  $\mu\text{m}$ , sendo que quanto menor o diâmetro, melhor a resolução. O microeletrodo é composto por uma liga de platina e irídio. Antes dos ensaios, sua ponta deve ser platinizada, para que se possa haver aumento da área ativa do eletrodo. A resolução é inversamente proporcional ao tamanho do eletrodo.

Na Figura 26 [117] pode-se observar em a) uma imagem em MEV de um eletrodo de platina-irídio em menor aumento, e em b) uma imagem de maior aumento do mesmo eletrodo, mostrando a camada de platina que é depositada na ponta do eletrodo durante o processo de platinização.

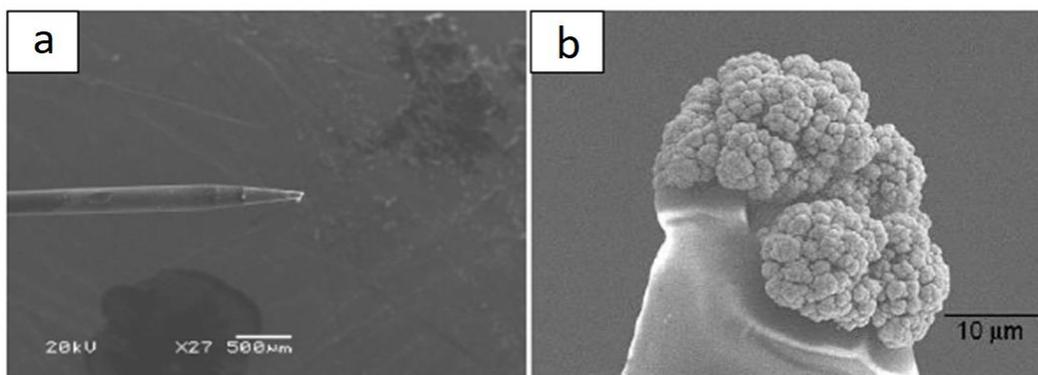


Figura 26: Imagem em MEV de microeletrodo de platina-irídio para SVET platinizado [117].

### 3.4.3.2. Componentes do SVET

O SVET é constituído de alguns módulos que tornam possíveis as análises de densidade de corrente localizada. Além dos componentes físicos, vale lembrar que existem os softwares que torna possível a conversão dos sinais e a leitura dos resultados.

A Figura 27, a seguir, apresenta um esquema geral dos componentes do SVET, apresenta a célula de medida (“Cell”), uma câmera de vídeo para controle da localização do microeletrodo e obtenção de imagens da amostra, um sistema de motores (“Motors” e “Motors control”) que posiciona e movimento o microeletrodo, um pré-amplificador (“Pre-amp”) e um amplificador que integra dois amplificadores lock-in (“Lock-in amps”), um para cada vibração. Há ainda dois osciladores piezoelétricos (“Piezo benders”), responsáveis pelas vibrações em dois eixos. O processo é controlado pelo software ASET, desenvolvido pela Sciencewares [114].

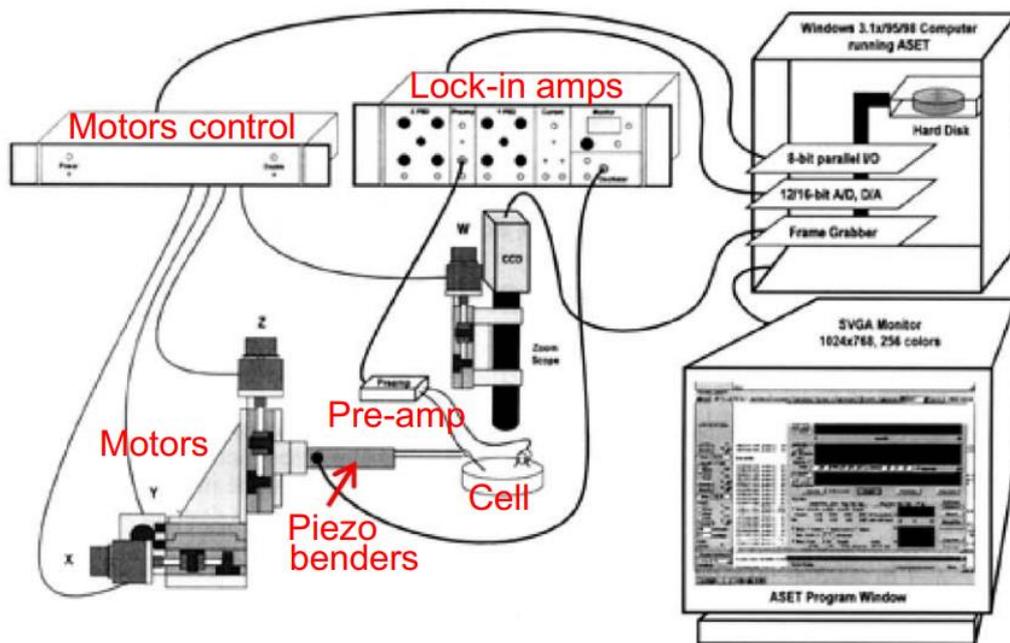


Figura 27: Representação dos componentes principais do SVET [114].

A Figura 28 mostra os módulos de motores responsáveis pela movimentação dos eletrodos. Normalmente o sistema fica sobre uma mesa antivibratória e no interior de uma gaiola de Faraday.

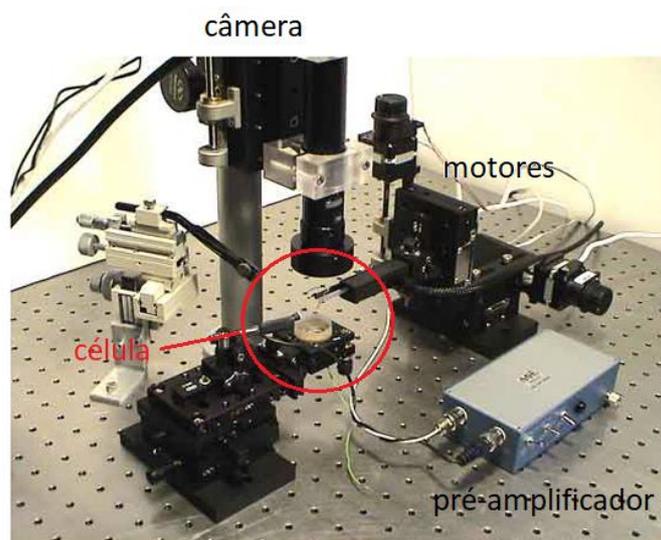


Figura 28: Parte interior à gaiola de Faraday de SVET.

A região de análise, marcada como *célula* na Figura 28, está representada de forma ampliada para melhor identificação de cada parte da mesma pela

Figura 29 [115]. Nela podemos localizar o eletrodo vibratório, os eletrodos terra e auxiliar, bem como a região de análise.

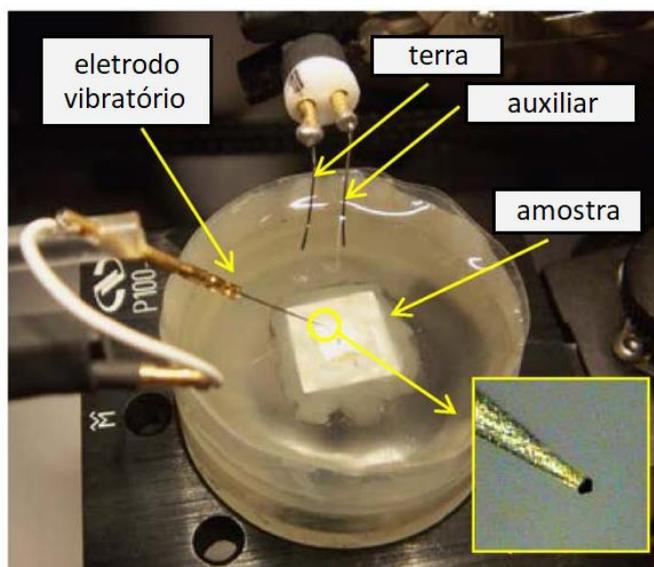


Figura 29: Região de célula de SVET, representando a região de análise (amostra), eletrodo vibratório, eletrodo terra e eletrodo auxiliar do SVET, adaptado de [115].

Varia de um ensaio para outro o tamanho da amostra, ou seja, a região do eletrodo de trabalho que ficará exposta ao eletrólito durante a varredura do eletrodo de platina-irídio.

A varredura do Svet começa, geralmente, em um ponto superior esquerdo da amostra da área de análise. A varredura é feita então primeiramente para a direita, até chegar ao ponto máximo a direita setado. O eletrodo desce um passo e segue a varredura para a esquerda. Esse movimento continua até o ponto inferior direito, onde fica o último ponto de análise. Este processo está representado esquematicamente na Figura 30.

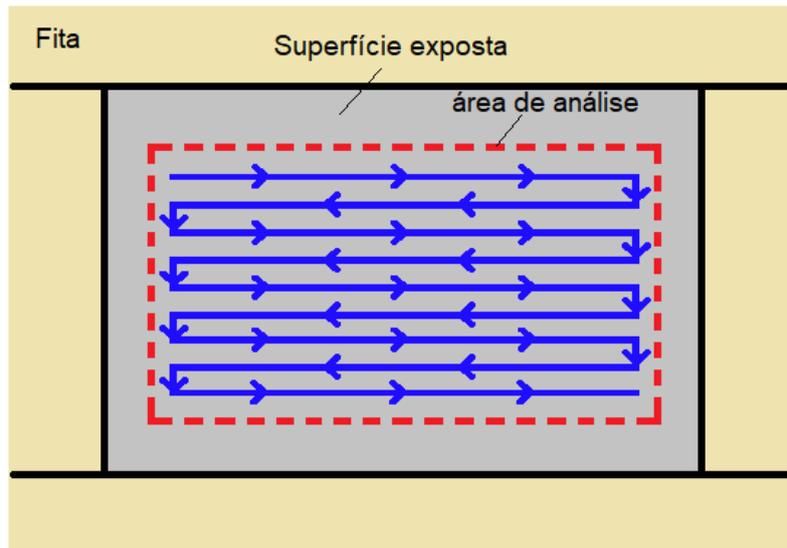


Figura 30: Representação esquemática de uma varredura por SVET.

Alguns erros inerentes à técnica de SVET estão relacionados ao esquema anterior, representado na figura 30. O primeiro ponto é que nunca conseguimos varrer a superfície exposta em sua totalidade, pois não se pode bater o eletrodo na parte isolada (que está acima do nível da superfície exposta), uma vez que poderíamos quebrar o eletrodo ou mesmo remover ou danificar sua platinização. Isso faz com que percamos fenômenos que possivelmente estão acontecendo fora da região de análise.

Outro ponto interessante é que o eletrodo leva um tempo para ir do ponto inicial até o ponto final da varredura (que varia de acordo com tamanho da janela, e pontos do *grid* de varredura). Como ele adquire o dado no momento em que está sobre determinado ponto, quando ele chega ao final da varredura, já se passou um certo tempo desde o início da mesma, passando a medir resultados defasados daqueles do início da varredura [114,115]. O tempo que se passa desde a aferição no primeiro ponto até aquela feita no último ponto depende da quantidade de pontos no *grid* de varredura, que pode ser alterada.

Um outro erro associado à técnica de SVET é que conforme a amostra vai sofrendo ataque e produtos de corrosão são formados e ficam presentes em solução, a resistividade desta acaba se alterando, mas a conversão pela lei de Ohm acaba sendo feita apenas com a resistividade inicial da solução [114,115].

Apesar disso, a técnica de SVET representa reconhecidamente uma ferramenta importantíssima para a boa compreensão da corrosão em escala microscópica.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

Este item será dividido entre amostras metálicas, sulfeto de manganês e inibidor de corrosão usados.

#### 4.1.1. Amostras metálicas

Foram utilizados dois tipos de amostras metálicas ao longo do trabalho: aço SAE 1006 e aço SAE 1141.

##### 4.1.1.1. Aço SAE 1006

As amostras metálicas do aço SAE 1006 foram gentilmente cedidas por uma empresa do setor siderúrgico do sul do Brasil, na forma de chapa fina.

A Figura 31 mostra a chapa de aço SAE 1006 utilizada.



Figura 31: chapa de aço SAE 1006.

A amostra foi lixada para remoção da camada de óxido que pode ser observada na imagem.

O aço possui em sua composição aproximadamente 0,06 % de carbono. Apesar de uma resistência mecânica não muito elevada, possui boa ductilidade e soldabilidade. São comumente aplicados em perfis, tubos soldados, fitas relaminadas, peças estampadas e componentes industriais de baixa resistência [118]. A composição típica deste material está representada na Tabela 7.

Tabela 7: Composição química típica de um aço SAE 1006 [118].

<b>Aço</b>	<b>Composição Química (% em peso)</b>			
	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
SAE 1006	0,08 (máx.)	0,45 (máx.)	0,03 (máx.)	0,05 (máx.)

No trabalho, este material foi utilizado como simulador de uma matriz metálica, com baixa quantidade de carbono, e sem a presença de inclusões de enxofre.

Como será visto mais a frente, este aço foi também utilizado logo ao lado de uma inclusão sintética de sulfeto de manganês, com o intuito de simular o efeito de uma matriz metálica nos processos corrosivos.

#### **4.1.1.2. Aço SAE 1141**

As amostras do aço SAE 1141 foram gentilmente cedidas por uma grande empresa do setor siderúrgico do sul do Brasil, na forma de um pedaço de barra. Ele foi escolhido devido a tratar-se de um aço resulfurado, e por isso com uma quantidade grande de inclusões. Este tipo de material tem uma quantidade de carbono que varia entre 0,37 e 0,45 %. É muito utilizado na produção de tornos automáticos, utilizados na produção seriada de peças de pequeno e médio porte. Apresentam cavacos quebradiços durante a usinagem, o que leva a obtenção de peças com ótimo acabamento superficial e baixo consumo de ferramentas.

A Figura 32 mostra as amostras de aço SAE 1141 utilizadas nos experimentos. Os cortes foram feitos de maneira que se pudesse obter uma inclusão alongada nas faces estudadas, de modo a se obter uma inclusão com dimensões maiores.



Figura 32: Porção de barra de SAE 1141.

A sua composição típica está representada na Tabela 8.

Tabela 8: Composição química típica de um aço SAE 1141 [119].

<b>Composição Química (% em peso)</b>				
<b>Aço</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
SAE 1141	0,37 a 0,45	1,35 a 1,65	0,03 (máx.)	0,08 a 0,13

O aço SAE 1141 foi utilizado neste trabalho por ser um material de matriz metálica que apresenta inclusões suficientemente grandes para uma boa resolução da investigação da corrosão relacionada às inclusões e à presença de inibidores.

As inclusões no aço em questão, que foi laminado em forma de barra, estão alongadas, o que também facilita a resolução dos métodos em microescala.

#### **4.1.2. Enxofre**

As tentativas para produção de uma inclusão de sulfeto de manganês sintética envolveram a utilização de pó de enxofre comercial da marca *Carbotex* com 99% de pureza e granulometria de 100 mesh.

#### 4.1.3. Manganês

Foi também utilizado nas tentativas de produção pó de manganês comercial adquirido junto à *Sigma-Aldrich*, com 99,9% de pureza com granulometria de 100 mesh.

#### 4.1.4. Sulfeto de manganês

O pó de sulfeto de manganês foi adquirido junto à *Sigma-Aldrich*. O frasco continha 5 g de pó de aproximadamente 100 mesh. A aparência era de verde escuro a cinza, e o conteúdo tinha 99,9% de pureza.

Este material foi posteriormente prensado, em condições que serão apresentadas na sequência, de maneira a simular um componente contendo apenas sulfeto de manganês, na forma de uma inclusão sintética.

É claro que uma inclusão real raramente será formada unicamente por sulfeto de manganês, na mesma morfologia do pó utilizado, mas o método usado apresenta um bom início de estudo para uma melhor compreensão do efeito dos inibidores sobre este tipo de material.

#### 4.1.5. Inibidor de corrosão

A substância utilizada como inibidor de corrosão do tipo amina utilizada neste trabalho foi o tetraetilenopentamina (TEPA), adquirido junto à *Sigma-Aldrich*. A estrutura molecular do TEPA está representada na Figura 34. O TEPA é amplamente utilizado como inibidor de corrosão em dutos de transporte de gás e em tanques de armazenamento de diversas substâncias [8n-86].

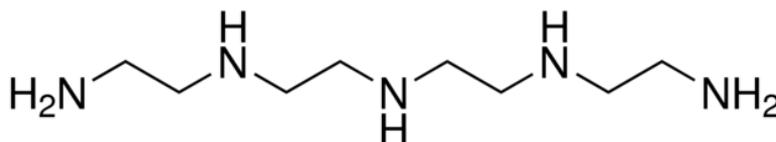


Figura 33: Estrutura molecular do TEPA.

Nos ensaios com adição de TEPA, foi utilizada a quantidade de 1 % do inibidor em relação à solução, devido a estudos anteriores da literatura envolverem quantidades semelhantes [92,94].

## 4.2. METODOLOGIA

Neste trabalho, dependendo do ensaio utilizado, foram usados diferentes montagens de amostras.

Os cortes necessários nos aços API 5L Grau B, SAE 1006 e SAE 1141 foram feitos utilizando-se uma cortadeira Buhler, com disco de diamante e com lubrificação constante para minimizar aquecimento demasiado e modificação da estrutura do material.

Um dos métodos testados para obtenção de uma inclusão sintética de sulfeto de manganês consistiu em uma mistura estequiométrica de pó de manganês e de enxofre, contendo 0,0795g de manganês para 0,0475g de enxofre. Após misturados, os pós foram fechados em ampolas de vidro, sob um vácuo da ordem de  $10^{-2}$  MPa. As ampolas contendo as misturas foram colocadas em forno resistivo, a 100°C por 24 horas, 300°C por 24 horas (acima do ponto de fusão do enxofre, que é 115,21°C [23], e a 400°C por 5 horas).

Outro método foi a utilização do pó de sulfeto de manganês comercial, que foi prensado em prensa hidráulica (*EKA – PHB40220 – 40 tonf*), com pressão de 600 MPa, em uma matriz especialmente pequena desenhada pelo grupo Eletrocorr, desta maneira, foram geradas pequenas pastilhas com altura de 1 mm e de diâmetro de 5 mm. O material, apesar de frágil, tornou-se viável para ser manipulado, lixado e cortado, quando necessário, utilizando-se serra de ourives.

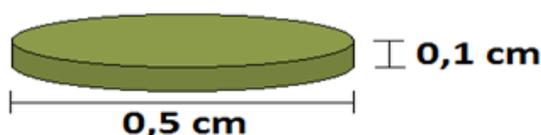


Figura 34: Representação esquemática da pastilha de sulfeto de manganês.

Para todos os ensaios e para todos os materiais as amostras foram sempre lixadas em lixas de 180, 320, 400, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh, nesta ordem, e posteriormente polidas com pasta de diamante de 1  $\mu$ m, até que se obtivessem superfícies especulares.

A lubrificação durante o processo de preparação das amostras foi sempre feita com álcool isopropílico, evitando-se ao máximo o contato dos materiais com água. O motivo é uma precaução para evitar o ataque das inclusões de sulfeto de manganês pelo contato com a água.

As amostras metálicas, depois de preparadas, foram conectadas a um fio de cobre com cola prata na face oposta à da análise e subsequentemente foram isoladas todas as faces que não seriam expostas, utilizando-se resina de secagem rápida. O fio de cobre foi isolado com tubo de vidro. A Figura 35 mostra uma representação esquemática deste tipo de amostra.

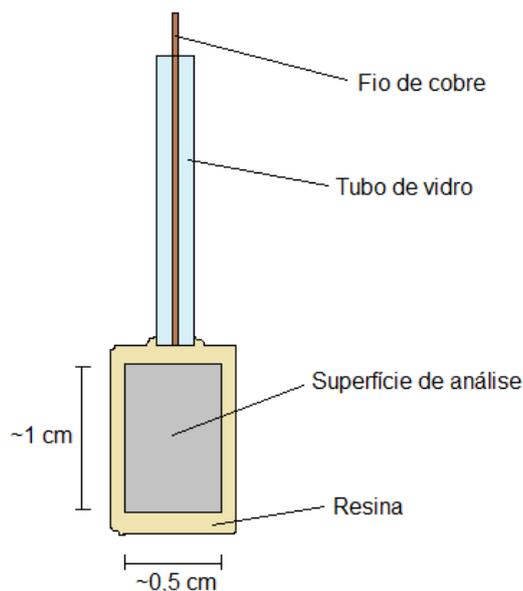


Figura 35: Amostras metálicas para ensaios de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto.

As amostras de sulfeto de manganês utilizadas nos ensaios de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto foram obtidas através do contato com fio de cobre e cola prata em uma das faces da pastilha previamente prensada, conforme a Figura 34. Em seguida, esta pastilha foi embutida em resina, deixando exposta apenas a face circular alvo do ensaio e, em seguida, foram preparadas. O fio de cobre foi também isolado utilizando-se um tubo de vidro. Uma representação esquemática deste tipo de amostra está representada na Figura 36.

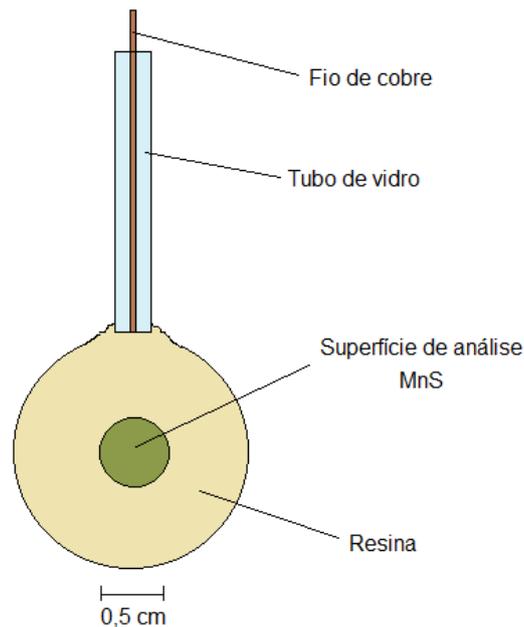


Figura 36: Amostras de sulfeto de manganês para voltametria cíclica e potencial de circuito aberto.

Ainda foi utilizado um outro tipo de amostra que simulou o par galvânico matriz metálica-sulfeto de manganês nos ensaios de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto. Neste caso, um pedaço do aço SAE 1006 foi contatado na parte superior a um pedaço de uma pastilha de sulfeto de manganês previamente prensada.

Ambas foram contatadas com fio de cobre e cola prata. Posteriormente, este par foi embutido em resina, deixando exposto apenas uma região do aço e da pastilha, lado a lado e de áreas semelhantes. Uma representação desta montagem pode ser vista na Figura 37.

As amostras para SVET de as amostras metálicas de aço SAE 1141 foram confeccionadas através do preparo das mesmas em lixas de 180, 320, 400, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh, nesta ordem, e posterior polimento com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , até que se obtivessem superfícies especulares. Foi utilizado álcool isopropílico para evitar o contato com água e possível dissolução das inclusões por ela.

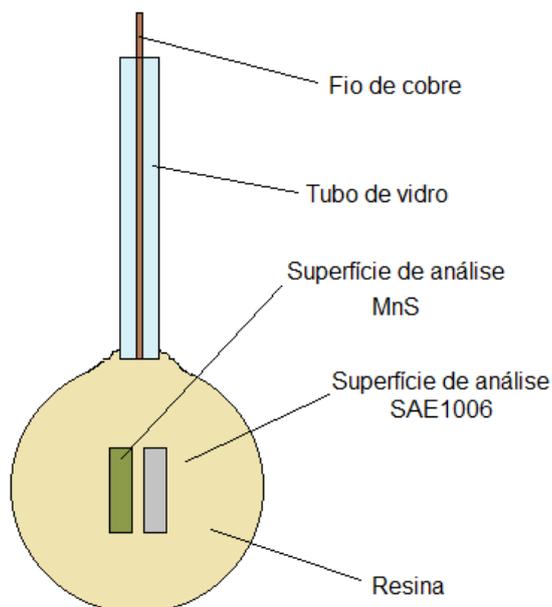


Figura 37: Amostra do par MnS + SAE1006.

Já para os estudos de SVET do par galvânico constituído por aço SAE 1006 e pastilha de sulfeto de manganês, foi adotado o seguinte processo de confecção das amostras, representado esquematicamente na Figura 38, a seguir:

Primeiramente foram feitos cortes no aço SAE 1006 e na pastilha de sulfeto de manganês de forma que tivessem uma das faces pelo menos parecidas, conforme ilustra o primeiro desenho da Figura 38.

Na sequência, os materiais foram lixados em mesmo ângulo e em seguida aproximados um do outro conforme mostra o segundo desenho da Figura 38.

Em seguida, os materiais foram contatados utilizando-se cobre e cola prata, na parte superior, sendo deixado um pequeno espaço entre as faces dos dois materiais que serão expostas aos ensaios.

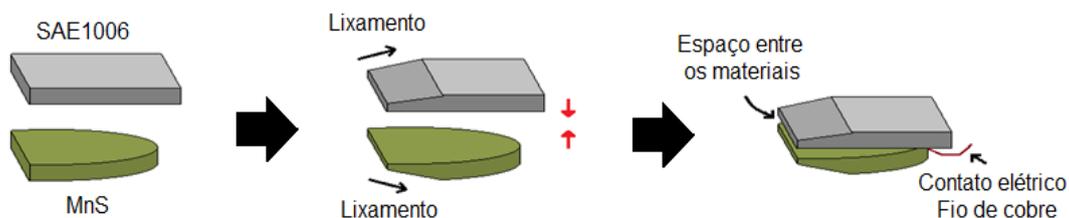


Figura 38: Processo de confecção do par galvânico SAE1006 + MnS para SVET.

Na sequência, o par foi embutido em resina, deixando expostos apenas uma pequena face do aço SAE 1006 e da pastilha de sulfeto de manganês, contatados entre. Uma janela foi feita com fita de forma a isolar apenas uma pequena porção, de cerca de 500 x 500  $\mu\text{m}$  do aço e da pastilha, conforme apresenta a Figura 39.

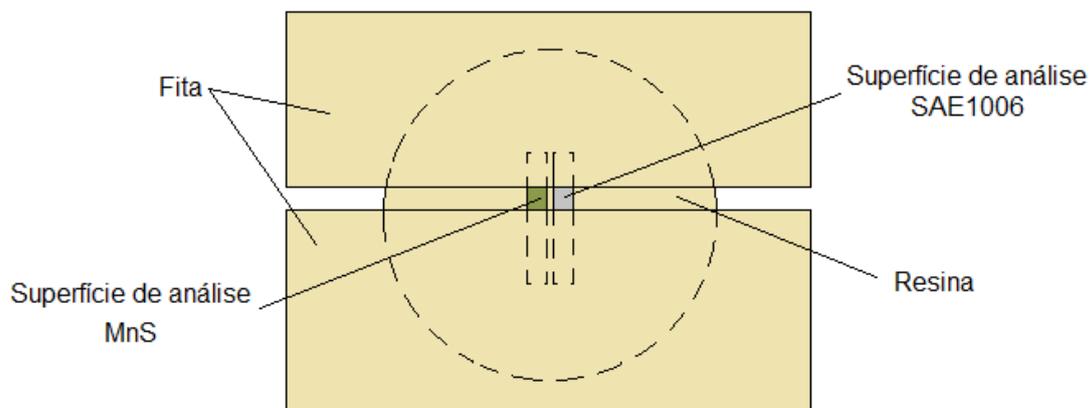


Figura 39: Amostra do par galvânico SAE1006 + MnS para SVET.

Foi realizada uma caracterização dos materiais analisados. Os equipamentos utilizados foram Espectrômetro de Emissão Ótica (*Spectro*, modelo *Spectrolab*), Microscópio Ótico (*Olympus BX51/DP20*), Microscópio Eletrônico de Varredura (*JSM 6060*), Energia Dispersiva de Raios-X (*JSM 5800*), Difração de Raios-X (*D8 Bruker*).

Foram realizados ensaios de simples imersão por 24 horas do aço SAE 1141 em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem a presença de inibidor e com a presença de 1 % de TEPA e foram realizadas imagens em MEV antes e depois da imersão.

Também foram feitos ensaios de voltametria cíclica na pastilha de sulfeto de manganês simulando uma inclusão pura, bem como no par galvânico contendo aço e MnS. A solução utilizada foi de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e os ensaios foram realizados sem a presença de inibidor e com 1 % de TEPA. Além disso, ainda foram feitos ensaios de potencial de circuito aberto na pastilha de sulfeto de manganês simulando uma inclusão pura. A solução utilizada foi de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e os ensaios foram realizados sem a presença de inibidor e com 1 % de TEPA. Os ensaios foram realizados em duplicata. Como referência, foi utilizado um eletrodo de mercúrio/sulfato mercurioso, que está deslocado 0,64V

em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (da sigla em inglês SHE). O pH das soluções utilizadas esteve sempre em torno de 6,5. Os experimentos foram sempre realizados sob a temperatura de 25 °C. Para os procedimentos, foram utilizadas células de vidro de três eletrodos. Os dados foram adquiridos por intermédio de um potenciostato *Autolab PGSTAT 100*.

Foram então realizados ensaios de SVET no aço SAE 1141 e no par galvânico formado por MnS e aço SAE 1006, em 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a presença de inibidor e com a presença de 1 % de TEPA. O equipamento utilizado foi da marca produzido pela Applicable Electronics Inc. (EUA) controlado pelo *software* ASET, desenvolvido pela Sciences Wares Inc., localizado no laboratório Eletrocorr da UFRGS, referência nacional neste tipo de técnica. Todos os ensaios foram realizados sob temperatura controlada de 25 °C. O passo utilizado (distância de uma ponto de vibração até outro) foi mantido aproximadamente constante, em torno de 25 µm. A altura do eletrodo foi de 50 µm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

A composição química do aço SAE 1141 foi determinada por espectroscopia de emissão óptica. Seus principais elementos estão representados em porcentagem em massa na Tabela 9.

Tabela 9: Composição química do aço SAE 1141.

<b>Composição Química (% em massa) do aço SAE 1141</b>						
<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>
0,43	0,14	1,51	0,014	0,107	0,13	0,28

A composição, como podemos ver, está de acordo com a composição típica deste tipo de material [119].

A composição química do aço SAE 1006 foi determinada por espectroscopia de emissão óptica. Seus principais elementos estão representados em porcentagem em massa na Tabela 10.

Tabela 10: Composição química do aço SAE 1006.

<b>Composição Química (% em massa) do aço SAE 1006</b>						
<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>
0,055	0,014	0,237	0,012	0,008	0,013	0,008

Mais uma vez, observa-se a coerência das quantidades medidas com a composição típica desta qualidade de aço [118].

Foi realizada difração de raios-X no pó de sulfeto de manganês. O difractograma está representado na sequência, junto de um padrão da literatura na Figura 40.

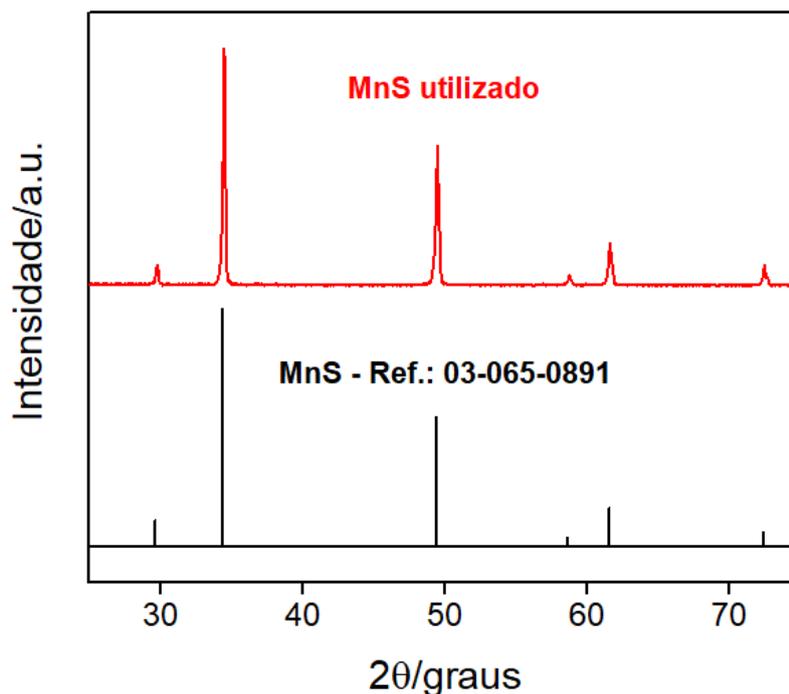


Figura 40: Difractograma de raios-X da amostra de MnS utilizada em comparação a um difractograma típico da literatura [120].

Como pode-se observar, tanto a posição quanto a intensidade dos picos correspondem aos padrões da literatura para o sulfeto de manganês alabandita [120], comprovando a pureza do material utilizado para confecção das pastilhas de sulfeto de manganês.

## 5.2. PRODUÇÃO DE INCLUSÃO SINTÉTICA DE MnS

Afim de dar prosseguimento ao trabalho, foram testadas técnicas para produção de um material que pudesse simular uma inclusão de sulfeto de manganês para ser utilizadas nos ensaios eletroquímicos e de imersão.

Primeiramente, como foi descrito no item 4.2 deste trabalho, tentou-se compor uma mistura de pós finos de enxofre e de manganês, de maneira a fazer com que os materiais reagissem produzindo MnS. O difractograma de raios-X do resultado deste teste está representado na Figura 41.

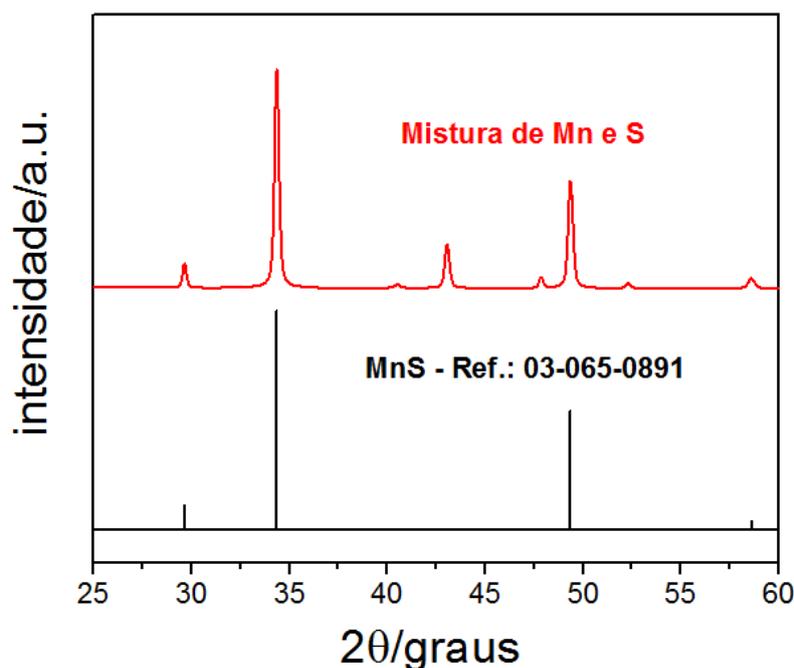


Figura 41: Difractograma de raios-X da mistura de pó de enxofre e de manganês utilizada em comparação a um difractograma típico da literatura [120].

Observa-se que o resultado do teste é um material de sulfeto de manganês, porém, há presença de outros componentes que não podem ser identificados como tal (próximos de valores de 42°, 48° e 53° para 2θ).

Além disso, devido ao formato irregular da ampola de vidro, assim como às reações que ocorreram durante a temperatura elevada a que foi submetida, a amostra resfriada apresentou-se com muitas porosidades e formato irregular, tornando-se inviável para ser usada desta forma nos ensaios pretendidos.

Foi realizada, então, moagem do material, e posterior prensagem do mesmo em prensa hidráulica, para obtenção de um material que pudesse ser manipulado e preparado.

Os resultados mostraram, porém, que a amostra mostrou-se ainda irregular e inconstante para ser utilizada no decorrer do trabalho.

Partiu-se então para prensagem de material comercial de sulfeto de manganês, que se mostrou conveniente de ser manipulado e preparado, além de apresentar uma pureza que permitiu resultados mais fiéis ao comportamento deste tipo de material.

### 5.3. ENSAIO DE IMERSÃO DE SAE 1141

Com este ensaio, objetivou-se uma rápida verificação da atuação e influência de uma substância à base de amina adicionada em um eletrólito sobre uma inclusão de sulfeto de manganês em um aço.

A Figura 42 apresenta uma imagem feita em microscópio eletrônico de varredura do aço SAE 1141 após preparação mas sem sofrer qualquer tipo de ataque.

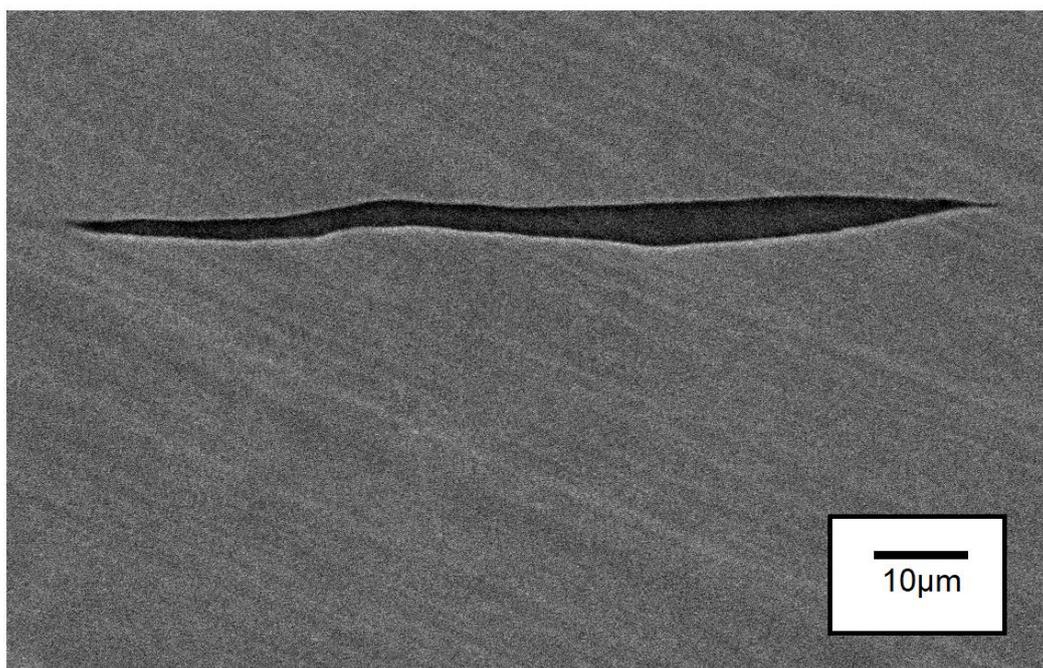


Figura 42: Imagem em MEV de uma região do aço SAE 1141 contendo uma inclusão de sulfeto de manganês (20 keV).

Nesta imagem podemos observar uma típica inclusão de sulfeto de manganês neste tipo de aço, com cerca de 90  $\mu\text{m}$  de comprimento e não mais que 8  $\mu\text{m}$  de espessura. Como o material era uma barra laminada, é coerente que ela se apresenta na forma alongada.

Se comparada à literatura, podemos classificá-la como uma inclusão do tipo 2, pois tem a forma típica alongada assim como a mesma distribuição [32]. Esse tipo de inclusão causa uma fragilidade no material que é devida ao efeito de entalhe, fornecendo caminhos preferenciais para formação de trincas [29].

Depois de mergulhada 24 horas a 25 °C em uma solução 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem qualquer adição de TEPA, foram feitas novas imagens de microscopia

eletrônica de varredura de uma amostra de aço SAE 1141. A Figura 43 mostra o que acontece com algumas inclusões depois deste período.

Nesta imagem pode-se observar que um ataque ocorreu na região da inclusão assinaladas pelas setas vermelhas. Além disso, ocorre um leve ataque corrosivo na matriz metálica.

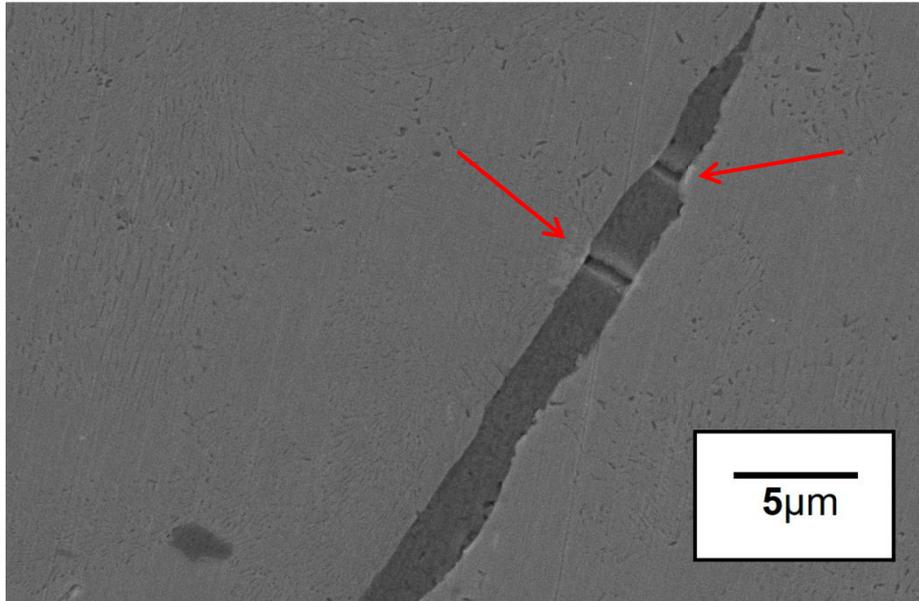


Figura 43: Imagem em MEV do aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo uma inclusão de sulfeto de manganês (10 keV).

O ataque parece acontecer perpendicularmente ao alongamento da inclusão, em apenas alguns pontos ao longo da mesma. Na Figura 44 pode-se observar que parece haver uma microfatura com o ataque corrosivo, nos locais indicados com as setas vermelhas. Também podemos observar os leves ataques corrosivos na matriz metálica.

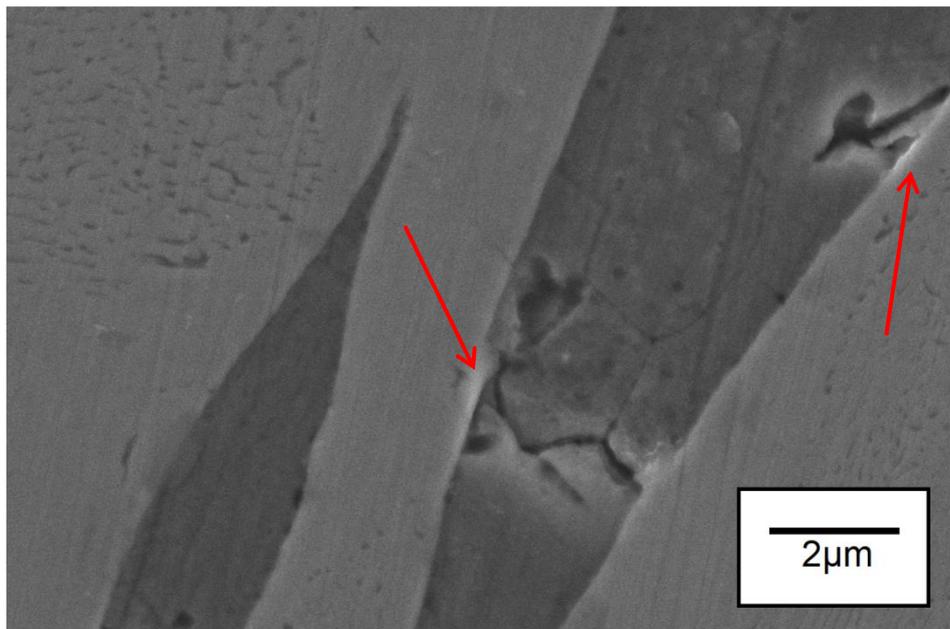


Figura 44: Imagem em MEV de ataque corrosivo em inclusão de aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (10 keV).

Observa-se que o fenômeno descrito acima não acontece em todas as inclusões, tendo sido constatado em apenas algumas das inclusões observadas.

Amostras do aço SAE 1141 imersas a 25 °C em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 1 % de TEPA por 24 horas são mostradas nas imagens de MEV da figura 45.

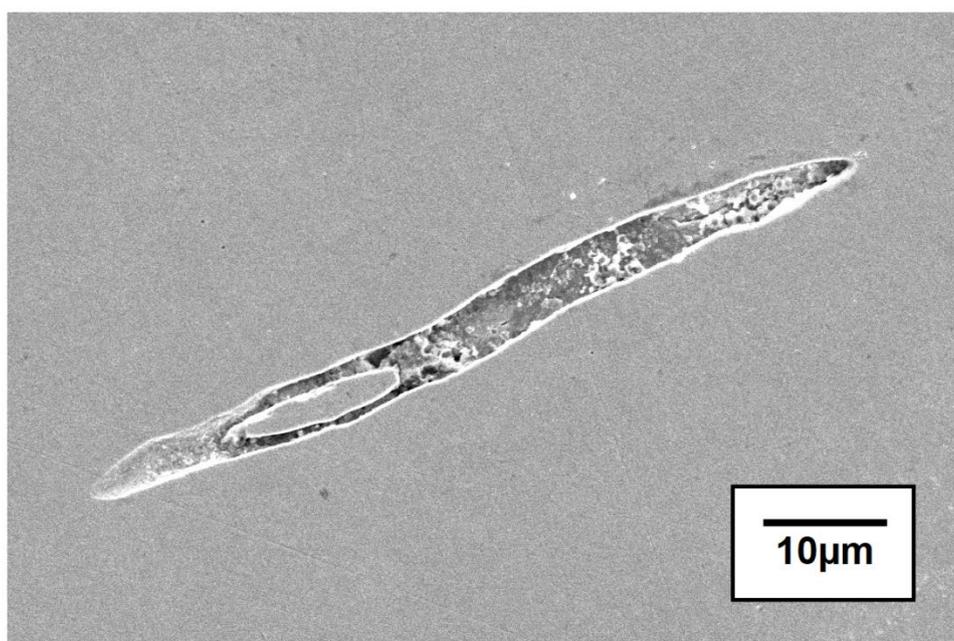


Figura 45: Imagem em MEV do ataque corrosivo em uma inclusão de aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 1 % de TEPA (10 keV, elétrons secundários).

Sendo o amina TEPA um inibidor de corrosão, não se pode identificar nenhum ataque à matriz metálica do material. No entanto é visível que com a adição da amina houve um ataque uniforme à inclusão de sulfeto de manganês do aço. Os resultados indicam que o inibidor de corrosão à base de amina protege a matriz metálica do aço, mas promove um ataque agressivo uniforme à inclusão, comportamento que pode estar associado a sua função de sequestrante de enxofre [94].

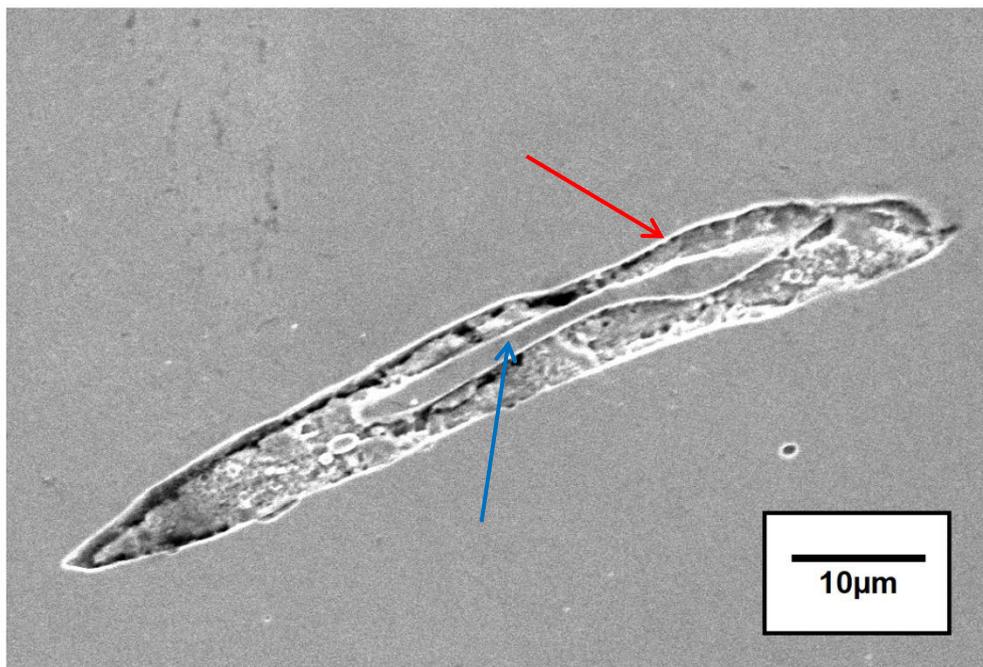


Figura 46: Imagem em MEV do ataque corrosivo em uma inclusão de aço SAE 1141 após imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  CONTENDO 1 % TEPA (10 keV).

Tanto na Figura 45 quanto na Figura 46, observa-se claramente que o ataque a inclusão acontece preferencialmente nas bordas da inclusão (setas vermelhas). Nas duas imagens, a região central parece estar menos atacada (seta azul) indicando que o ataque se inicia na interface.

Este fenômeno poderia estar relacionado a um possível enriquecimento em cobre no interior das inclusões, o que pode fazer com que o ataque ocorra nas bordas das mesmas, que são regiões empobrecidas neste elemento. Isto foi observado por Lillard *et al.* em seus estudos sobre propagação de pite nos contornos de inclusões de sulfeto no aço inoxidável austenítico 303 [121].

Webb *et al.* [51] também observaram ocorrência de ataque na interface inclusão/matriz metálica. Segundo eles, pode haver nesta região um acúmulo de íons agressivos.

Também há estudos que dizem que o ataque corrosivo se dá na região da inclusão propriamente dita, e não nos contornos do material. Nos estudos de Schmuki *et al.* [4] foram utilizadas as técnicas combinadas de *Scanning Auger Microscope* (SAM) e microscopia eletrônica de varredura para verificação de corrosão associadas a inclusões em aço inoxidável em solução de cloreto, tendo sido verificado que a corrosão acontecia numa região no interior da inclusão.

Nem todas as inclusões do material imerso na presença de TEPA sofreram ataque corrosivo, assim como aconteceu sem a presença do inibidor, mas como se pode observar o ataque foi muito mais agressivo. Em alguns casos houve dissolução completa da inclusão quando TEPA é adicionado.

Os resultados obtidos estão de acordo nestes ensaios de imersão em presença e ausência de TEPA com as hipóteses de que este tipo de substância promove a corrosão quando associado a inclusões de sulfeto [64,94].

O ataque inicial na borda indica a formação de par galvânico com a matriz de aço ferríticos, uma vez que esta região apresentará a menor queda ôhmica na solução, em contraste com a suposição de composição diferente na borda, como propôs Lillard *et al.* [121].

#### 5.4. ENSAIO DE IMERSÃO DE MnS

Com a imersão de uma pastilha previamente prensada em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 1 % de TEPA objetivou-se verificar qual seria o efeito da substância à base de amina unicamente sobre o sulfeto de manganês, simulando uma inclusão.

A Figura 47 mostra uma imagem em microscopia eletrônica de varredura de uma pastilha antes de qualquer imersão.

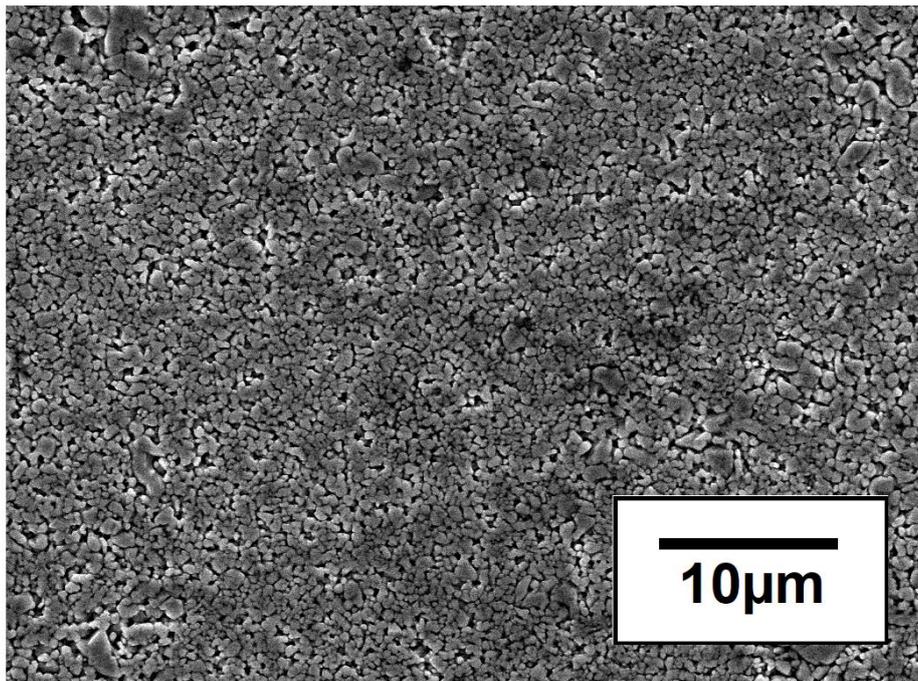


Figura 47: Imagem em MEV de uma pastilha antes de qualquer imersão (10 keV).

Pode-se observar que a pastilha apresenta uma porosidade considerável. Foram realizadas tentativas de preencher os poros com resina epóxi sob efeito de vácuo, mas não foram obtidos resultados satisfatórios devido aos processos de preparação de superfície acabarem removendo a resina aplicada.

Na Figura 48 está representada uma pastilha depois de imersão por 24 horas em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

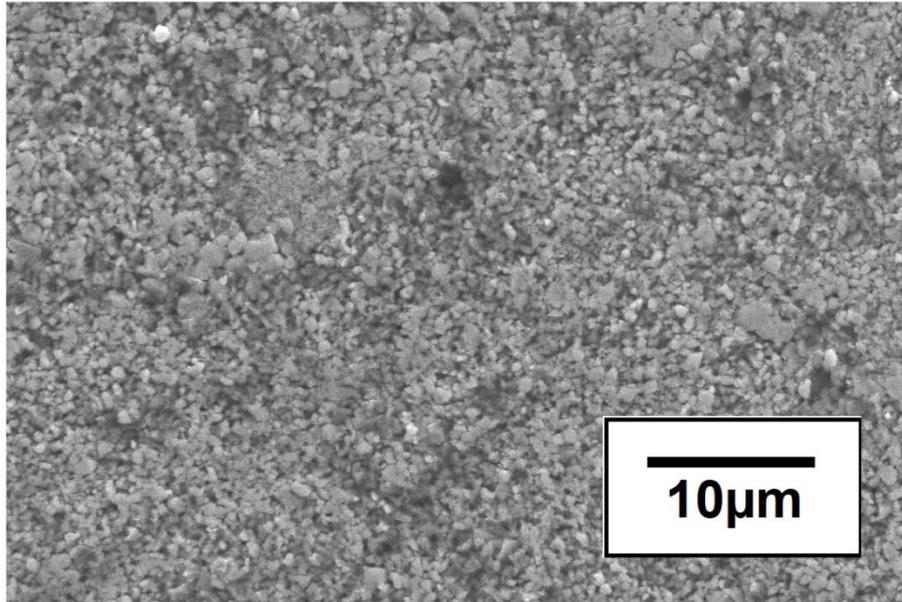


Figura 48: Imagem em MEV de uma pastilha de sulfeto de manganês após imersão por 24 horas em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (10 keV).

Observa-se que há uma ampliação dos poros, portanto, é possível dizer que a imersão causa dissolução do sulfeto de manganês.

A Figura 49 mostra uma imagem em microscopia eletrônica de varredura de uma pastilha imersa por 24 horas em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 1 % de TEPA. Observa-se que parece haver mais espaços entre os grãos que haviam sido prensados. No entanto, não há evidências claras de que a imersão na solução contendo TEPA acarrete em um ataque ostensivo do sulfeto de manganês. Mesmo assim, se observam produtos do ataque do MnS na superfície, possivelmente  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

É importante ressaltar que o fenômeno da porosidade elevada pode se revelar uma fonte de imprecisão nos ensaios. O ensaio de imersão da pastilha de sulfeto de manganês revelou-se ineficaz para averiguação do efeito do inibidor TEPA no material.

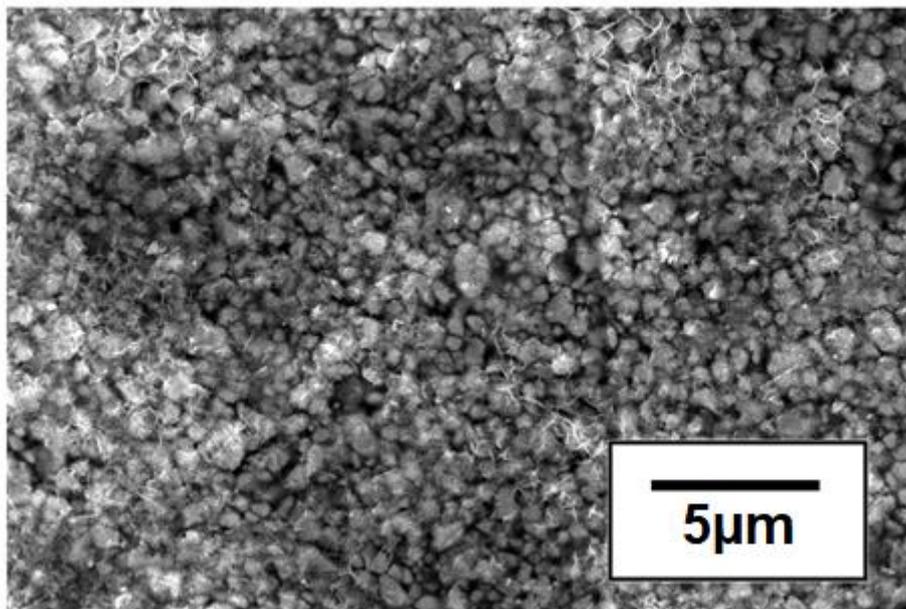


Figura 49: Imagem em MEV de uma pastilha de sulfeto de manganês após imersão por 24 horas em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA (10 keV).

### 5.5. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM MnS

Este tipo de ensaio pode nos trazer algumas informações importantes para a compreensão dos fenômenos de corrosão relacionados às inclusões de sulfeto de manganês.

Como já foi dito, a pastilha prensada de sulfeto de manganês simula o efeito do eletrólito unicamente sobre a pura inclusão, o que pode vir a ser interessante.

A Figura 50, a seguir, mostra um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto das amostras de sulfeto de manganês em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 1 % de TEPA. Os ensaios foram realizados por 14.400 segundos (4 h), a 25 °C. No gráfico da Figura 50, a curva azul é referente ao eletrólito sem a presença de TEPA. Observa-se que o potencial diminui no decorrer do tempo, estabilizando-se depois de aproximadamente 2 horas em um valor perto de 20 mV (SHE, em relação ao *Standard Hydrogen Electrode*).

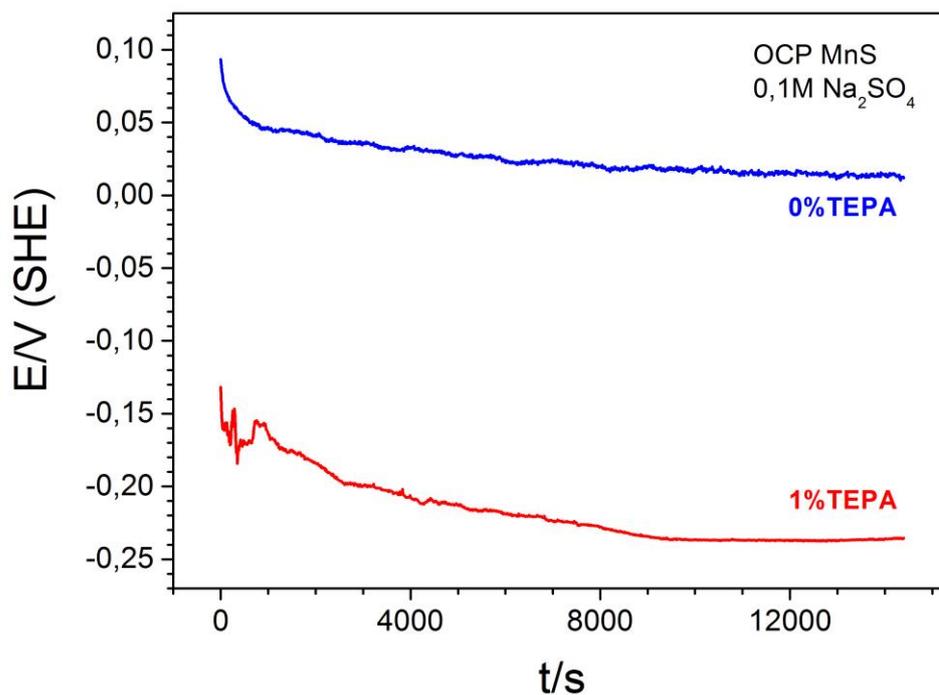


Figura 50: Curvas de potencial de circuito aberto para sulfeto de manganês em solução de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha).

Quando se adiciona 1 % de TEPA ao eletrólito, observa-se um comportamento semelhante do potencial, representado pela curva vermelha. O potencial diminui com o tempo, da mesma forma, e também acaba por estabilizar-se depois de aproximadamente 2 horas. O valor do potencial depois da estabilização é de aproximadamente -230 mV (SHE).

Nota-se, portanto, que o acréscimo desta quantidade de TEPA ocasiona um declínio de aproximadamente 250 mV no potencial de corrosão. Possivelmente, o que está acontecendo neste caso é uma promoção da reação de oxidação do sulfeto a enxofre com a adição do TEPA, deslocando o potencial de corrosão para valores menores.

Observa-se, na Figura 51, uma representação esquemática do que pode estar acontecendo. Em azul, observa-se o comportamento do ramo catódico quando temos como eletrólito apenas uma solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ao se utilizar um eletrólito de mesma solução, mas contendo 1 % de TEPA, observamos uma mudança neste comportamento, com deslocamento do potencial para valores menores.

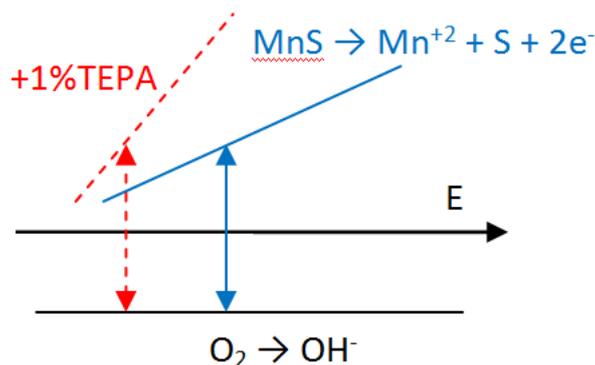


Figura 51: Voltamograma estacionário esquemático e influência de 1 % de TEPA no comportamento do potencial de circuito aberto do sulfeto de manganês (flechas representam a corrente de corrosão do MnS).

## 5.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA EM MnS

As amostras puras de sulfeto de manganês foram também submetidas a ensaios de voltametria cíclica. A Figura 53 mostra um gráfico com curvas de voltametria cíclica (CV) das amostras de MnS em solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e em solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 1 % de TEPA. Os ensaios foram realizados a 25 °C com  $\partial E/\partial t = \pm 1$  mV/s.

Na Figura 52, a curva em azul representa o eletrólito sem a presença de TEPA. Pode-se observar que as correntes são inicialmente negativas na varredura positiva ( $\partial E/\partial t = +1$  mV/s) até  $E \approx -200$  mV (SHE). Sendo o MnS a forma mais reduzida do S, trata-se portanto da redução da água ( $E_{HER} = -414$  no pH=7;  $E_{HER} = -355$  no pH 6) adicionada à redução do O<sub>2, aq</sub> (ORR) com corrente limite de difusão na ordem de  $i_{ORR} \approx -100$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para um  $D_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, uma solubilidade de O<sub>2</sub> de  $\approx 8$  mg/L ( $2,2 \cdot 10^{-7}$  mol/cm<sup>3</sup>) e camada limite de difusão  $\delta = 50$   $\mu\text{m}$  por meio da equação de Fick para geometria plana ( $i_{ORR} = -4 \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot [O_2]/\delta$ ). Neste caso, a intersecção do eixo de potenciais ( $i = 0$ ) se desloca para  $\approx +300$  mV (SHE). A partir deste potencial, a corrente (anódica) aumenta intensamente. A curva retorna quase aos mesmos valores de corrente na varredura de sentido negativo ( $\partial E/\partial t = -1$  mV/s), observando-se um pico catódico iniciando em -200 mV (SHE).

Quando o ensaio é realizado com uma solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 1 % de TEPA, obtém-se a curva em vermelho na Figura 52. O comportamento geral da curva é semelhante, mas os picos observados aumentam de intensidade, indicando que as reações de redução e oxidação permanecem as mesmas, mas são intensificadas. Observa-se claramente que há um aumento das correntes iniciais catódicas. Isto indica que  $i$  nesta região não envolve apenas HER e ORR, mas também a possível redução do MnS parcialmente oxidado ou a redução da própria TEPA.

Além da evidência do pico anódico entre -200 e + 300 mV (SHE) e do catódico em  $E < -300$  mV no retorno, ainda se observa que há um aumento das correntes anódicas em potências maiores que +300 mV (SHE), o que confirma a maior dissolução do MnS na presença de TEPA.

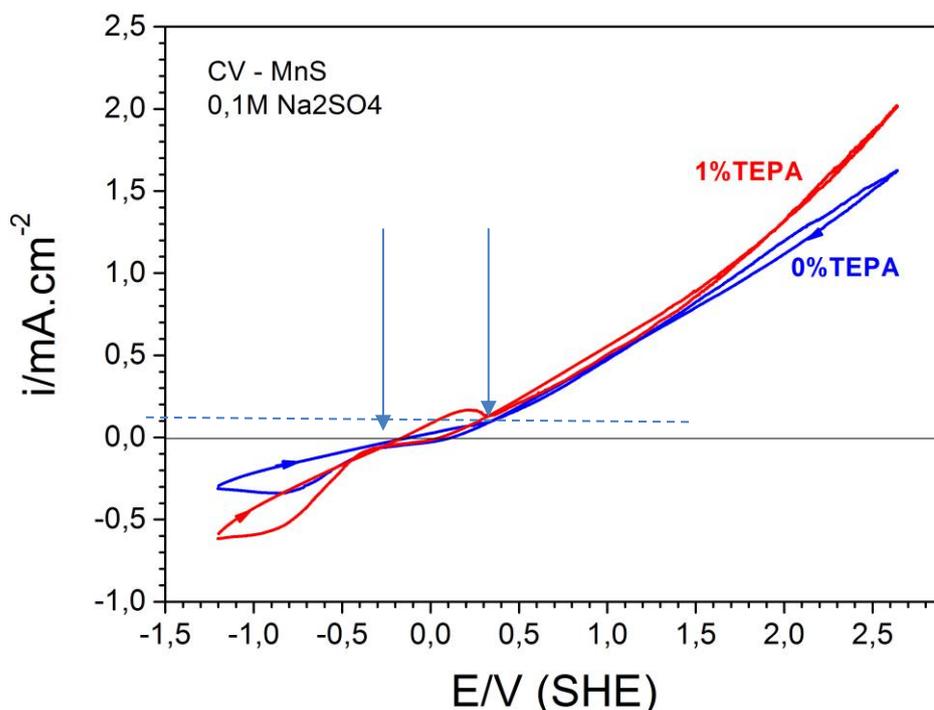


Figura 52: Curvas de voltametria cíclica para sulfeto de manganês em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha) com velocidade de 1 mV/s.

A energia de formação do  $\text{Mn}^{+2}$  é  $-228,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [122], a do  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  é  $-513,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [123], a do  $\text{H}^+$  é zero [124], a do  $\text{MnS}$  é  $-218,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [122], e a da  $\text{H}_2\text{O}$  é  $-237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [122]. O  $E^0$  da reação de formação do S e do  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  foram calculados utilizando-se a equação de Nernst:

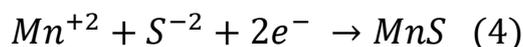
$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\left[\frac{\Delta G^0}{zF}\right] - \left(\frac{RT}{zF}\right) \cdot \log\left(\frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}\right) \quad (1)$$

A reação de formação do  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  para os cálculos está representada a seguir na forma de redução:



Considerando a atividade de MnS sendo 1, e considerando o pH de 6,5 que foi medido durante os ensaios eletroquímicos, chega-se a um valor de  $E(S_2O_3^{2-}/MnS) = -56,7 \text{ mV} - 7,4 \text{ mV} \cdot \log([S_2O_3^{2-}])$ . Sem considerar a solubilização de MnS, temos  $E(S_2O_3^{2-}/MnS) = -56,7 \text{ mV}$ .

A reação de formação do S para os cálculos está representada na forma de redução como:

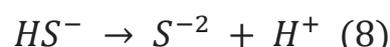


Pode-se pensar, em relação às concentrações envolvidas, que:

$$P.S.MnS = \frac{[Mn^{+2}][S^{-2}]}{[MnS]} \quad (5)$$

$$\frac{[MnS]}{[Mn^{+2}]} = [S^{-2}] \cdot 10^{11} \quad (6)$$

Além disso, deve-se observar as duas reações a seguir:



Das informações anteriores obtém-se:

$$K1 = \frac{[HS^{-}] \cdot [H^{+}]}{[H_2S]} \quad (9)$$

$$K2 = \frac{[S^{-2}] \cdot [H^{+}]}{[HS^{-}]} \quad (10)$$

Combinando essas duas equações, obtém-se o seguinte valor para  $[S^{-2}]$ :

$$[S^{-2}] = \frac{K1 \cdot K2 \cdot [H_2S]}{[H^{+}]^2} \quad (11)$$

Utilizando o valor de K1 anterior, podemos reescrever a última equação como:

$$[S^{-2}] = \frac{K2 \cdot [HS^{-}]}{[H^{+}]} \quad (12)$$

Então, é correta a equação:

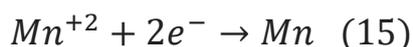
$$\frac{[MnS]}{[Mn^{+2}]} = \frac{10^{11} \cdot K2 \cdot [HS^{-}]}{[H^{+}]} \quad (13)$$

Aplicando valores de  $K_2 = 0,25 \cdot 10^{-17}$  e  $pK_2$  de 17,6, encontrados anteriormente por Licht [125], obtém-se para pH sendo 6,5 que  $E(S/MnS) \approx -41,4 \text{ mV} - 29,6 \text{ mV} \cdot \log[HS^-]$ .

Escrevendo a redução de sulfeto como a reação:



Onde:



Pode-se dizer que:

$$\frac{[Mn^{+2}]}{[Mn]} = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+] \cdot P.S.MnS} \quad (16)$$

Neste caso,  $E(MnS/Mn) \approx -1.174 \text{ mV} - 29,6 \text{ mV} \cdot \log[HS^-]$ .

Portanto, para pH de 6,5, os potenciais das três reações de dissolução do MnS, a  $S^{2-}$ , S e  $S_2O_3^{2-}$ , sem considerar a solubilização do MnS, são, respectivamente,  $E(S_2O_3^{2-}/MnS) = -56,7 \text{ mV} - 7,4 \text{ mV} \cdot \log[S_2O_3^{2-}]$ ;  $E(S/MnS) \approx -41,4 \text{ mV} - 29,6 \text{ mV} \cdot \log[HS^-]$ ;  $E(MnS/Mn) \approx -1.174 \text{ mV} - 29,6 \text{ mV} \cdot \log[HS^-]$ , segundo os cálculos [125-127].

A primeira ascensão de correntes, em valores de potencial próximos de 200 mV, pode estar associada a oxidação da inclusão a enxofre insolúvel, que leva à passivação do processo.

A segunda ascensão, mais intensa, pode estar associada a oxidação a tiosulfato, fenômeno que já foi observado por Webb *et al.* [7]. Os autores até elaboraram um modelo matemático de previsão de propagação de pite levando em conta a concentração de íons tiosulfato formados durante a oxidação do sulfeto de manganês.

Outro ponto a se observar na figura 52 é o fato das correntes anódicas serem maiores que as correntes catódicas. Isto é característico de perda de material para o eletrólito e corrobora com a hipótese de formação do íon tiosulfato advindo da oxidação do sulfeto e que provavelmente não acontece deposição de enxofre na superfície.

Deve-se ainda observar que o OCP do MnS em sulfato puro estabiliza em um potencial mais positivo de  $\approx 20 \text{ mV}$  deslocando-se para valores mais negativos  $\approx -230 \text{ mV}$  (SHE), próximos ao início do pico catódico na presença de TEPA.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X nas amostras de sulfeto de manganês após voltametria cíclica com e sem TEPA, para verificar se havia

mudança química após os experimentos. Foi utilizado um ângulo rasante de  $1^\circ$ , com o intuito de verificar qualquer mudança fina que pudesse ter acontecido na superfície da amostra. A Figura 53 mostra os difratogramas destas medidas.

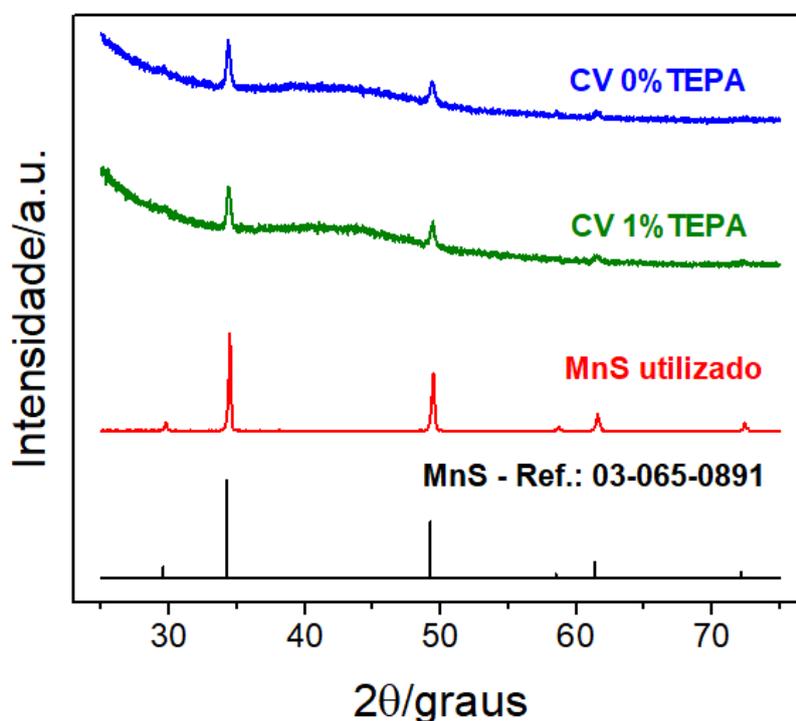


Figura 53: Difratogramas de MnS referência (preto) [120n], do MnS utilizado (vermelho), do MnS após voltametria cíclica com (verde) e sem TEPA (azul).

Pode-se observar, através da Figura 53, que a posição e intensidade dos picos estão equivalentes. Isso mostra que provavelmente não houve alteração significativa do tipo de material na superfície das amostras de sulfeto de manganês, com ou sem adição de TEPA, indicando que a maior parte dos produtos de oxidação foram solubilizados. Portanto, isto corrobora para a teoria de que não há deposição de material diferente na superfície da amostra (como enxofre, por exemplo), mas sim, há um consumo do sulfeto de manganês liberando íons tiosulfato na solução.

## 5.7. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO PAR SAE 1006 + MnS

Como já foi dito, este tipo de amostra que combina o aço SAE 1006 com uma amostra de pastilha de sulfeto de manganês serve como uma simulação de inclusão de sulfeto (representada pela pastilha) em matriz de aço ferrítico.

A Figura 54 mostra o gráfico com as curvas de potencial de circuito aberto das amostras representado o par galvânico aço SAE 1006 + MnS em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1 % TEPA. Pode-se

observar que a curva representativa do eletrólito sem a presença de TEPA (curva azul) mostra um potencial que decai com o tempo. Após aproximadamente 2 h de ensaio, o potencial estabiliza-se em torno de -450 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

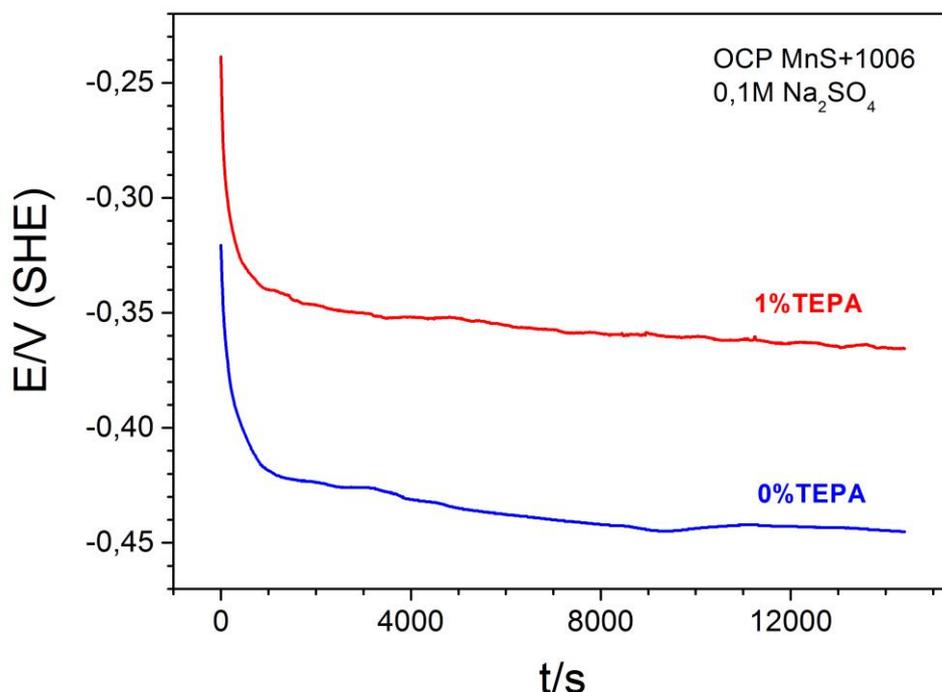


Figura 54: Curvas de potencial de circuito aberto para o par aço SAE 1006 + sulfeto de manganês em solução de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha).

Quando se utiliza uma solução contendo de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 % TEPA, observamos que o comportamento geral da curva é semelhante (curva vermelha). O potencial também decai com o tempo e, depois de 2 h, se estabiliza em torno de -350 mV em relação ao SHE, em potencial semelhante ao verificado para o MnS isolado. O que se pode dizer em relação a este fenômeno é que a amina TEPA age diferentemente sobre o aço e a inclusão sintética. No caso do par galvânico, o que se está observando mais acentuadamente é o efeito sobre o aço.

A Figura 55 mostra o voltamograma estacionário esquemático para explicar o deslocamento do OCP quando se adiciona inibidor (vermelho) ao par galvânico MnS-Fe em relação ao MnS isolado (azul) e ao aço isolado (verde).

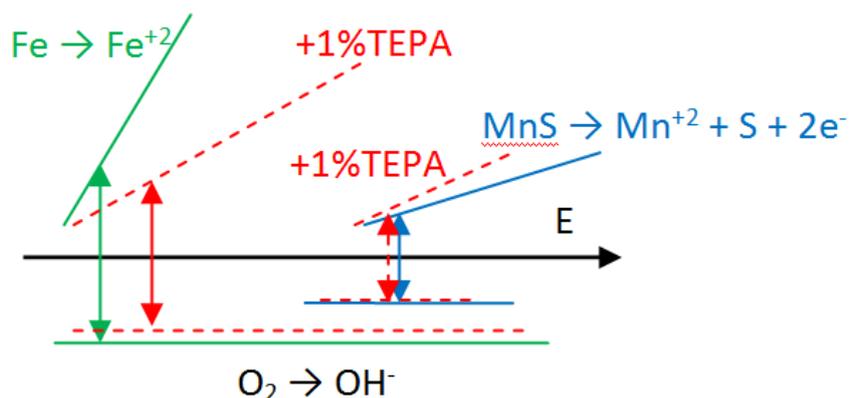


Figura 55: Representação esquemática da influência de 1 % de TEPA no comportamento do potencial de circuito aberto do par galvânico SAE 1006 + MnS.

A contribuição do deslocamento de potencial relacionado ao aço (para a direita) deve ser maior que a contribuição do deslocamento de potencial do sulfeto de manganês (para a esquerda). Podemos dizer que o aço domina o deslocamento de potencial.

Para verificar a influência do inibidor TEPA somente sobre o aço e validar a ideia anterior, foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto em amostras unicamente de aço SAE 1006.

A Figura 56 mostra um gráfico que mostra as curvas de potencial de circuito aberto para a amostra de aço 1006 (curvas vermelhas) em eletrólito de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apenas (linha contínua) e em eletrólito contendo 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com acréscimo de 1 % de TEPA (linha tracejada). Os experimentos foram realizados por 4 horas e a 25 °C.

As curvas das amostras contendo apenas aço SAE 1006 tem comportamento geral muito próximo dos já observados, com potencial caindo com o tempo e estabilizando em um determinado valor depois de um certo tempo.

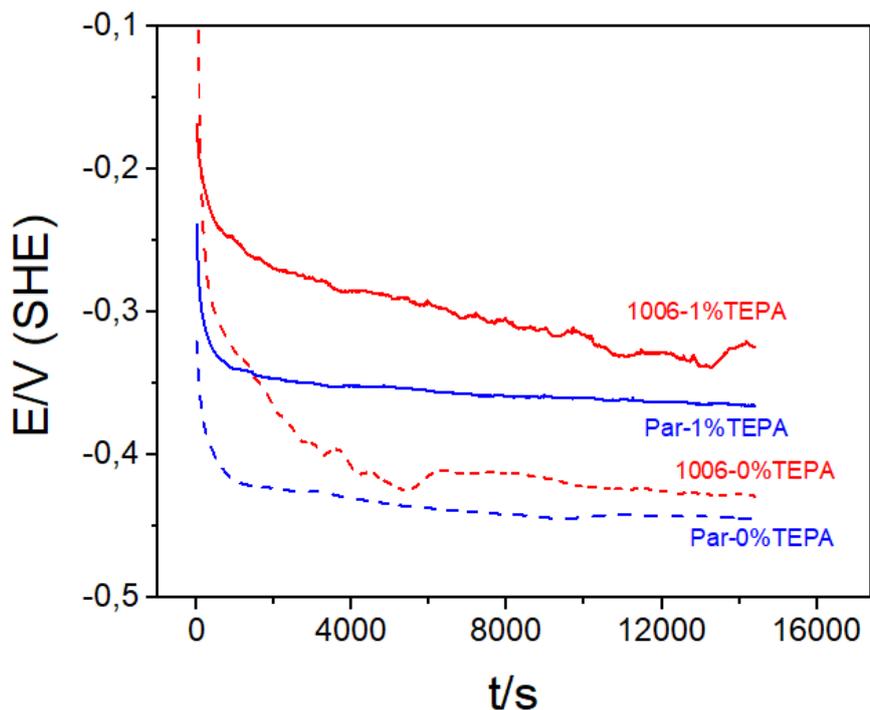


Figura 56: Gráfico comparativo dos ensaios de potencial de circuito aberto de amostra de par galvânico aço SAE 1006 + sulfeto de manganês (curvas azuis) e amostra unicamente de aço SAE 1006 (curvas vermelhas), com (curvas contínuas) e sem TEPA (curvas tracejadas).

No mesmo gráfico da Figura 56 estão também mostradas as curvas com (linha contínua) e sem TEPA (linha tracejada) do par galvânico (curvas azuis), para comparação. Vemos que o comportamento de acréscimo de potencial observado é realmente controlado pela reação de oxidação do ferro.

Nas condições analisadas, com concentração de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , temperatura de 25 °C, e pH 6,5 (pH medido com pHmetro), a concentração de 1 % TEPA atua como um inibidor anódico.

## 5.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA NO PAR SAE 1006 + MnS

O par galvânico formado por aço SAE 1006 e sulfeto de manganês foi também submetido a ensaios de voltametria cíclica.

A Figura 57 mostra um gráfico que apresenta curvas de voltametria cíclica das amostras do par galvânico formado por aço SAE 1006 + sulfeto de manganês em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 1 % de TEPA. Observa-se que, para o eletrólito sem TEPA (curva azul), o potencial de corrosão, definido pelo prolongamento da reta da primeira

subida de correntes, está muito próximo ao potencial do ferro, que é 0,44 V em relação ao SHE [128].

Fica claro que há um pico ativo. Também acontece repassivação do material exposto. Há desprendimento de oxigênio e também acontece reativação, já que pico aparece novamente na volta, porém com menor tamanho.

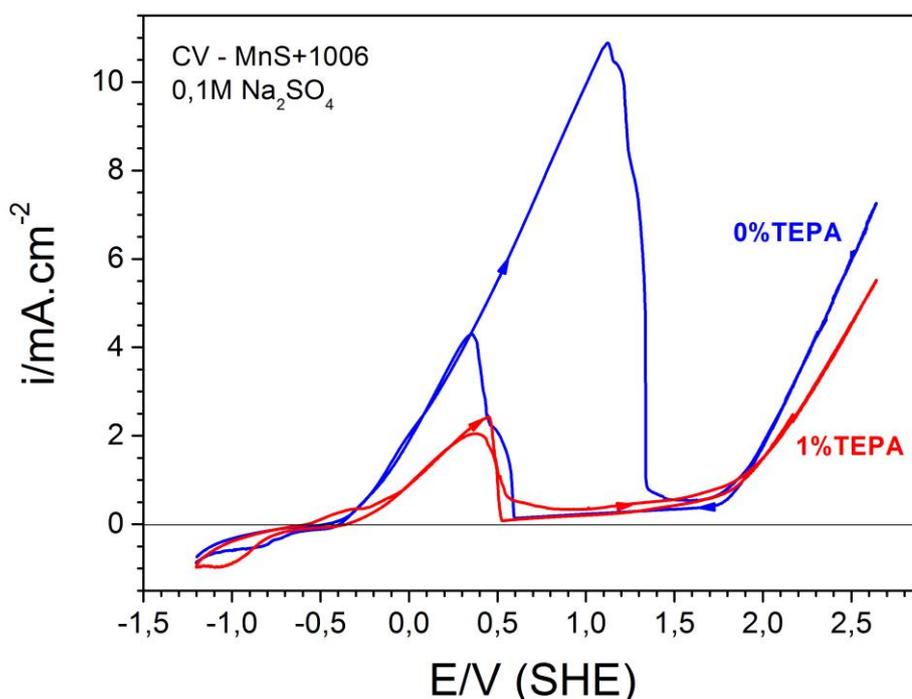


Figura 57: Curvas de voltametria cíclica para o par galvânico aço SAE 1006 + sulfeto de manganês em solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha).

Quando se acrescenta TEPA a uma concentração de 1 %, se observa um comportamento semelhante, com a diferença de que o desprendimento de oxigênio diminui, assim como o pico ativo.

O que se pode concluir dessas curvas é que o comportamento em voltametria cíclica do par galvânico é regido principalmente pelo aço, o que é coerente com os ensaios de potencial de circuito aberto apresentados anteriormente.

## 5.9. SVET NO PAR SAE 1006 + MnS

Como a varredura do SVET se dá em passos muito pequenos (cerca de 20  $\mu$ m), muitas vezes a resolução do aparelho não é suficiente para identificar fases muito pequenas.

Por esse motivo, teve-se a ideia de criar um material que simulasse uma inclusão com tamanho suficiente para ser analisado no SVET, e dessa maneira conseguir separar os efeitos da solução na corrosão sobre a matriz metálica e sobre uma possível inclusão de sulfeto de manganês.

### 5.9.1. SVET no par SAE 1006 + MnS em 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Depois de preparadas, as amostras foram isoladas, de maneira que apenas uma pequena região da amostra ficasse exposta.

A Figura 58 mostra uma imagem da janela de análise feita em microscópio ótico, antes de qualquer ensaio. Podemos observar que as janelas de aço SAE 1006 e de sulfeto de manganês têm aproximadamente dimensões de 500 x 500 µm. A linha tracejada representa aproximadamente onde estava localizada a região realmente varrida pelo eletrodo vibratório do SVET.

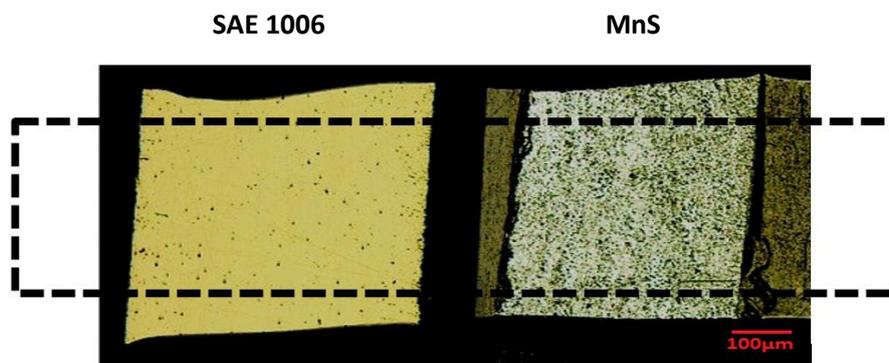


Figura 58: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita).

Observa-se que neste caso a análise começou a esquerda da amostra de aço e terminou a direita da amostra de sulfeto. Isto foi propositalmente feito com o objetivo de capturar qualquer dado que pudesse estar presente deslocado para o lado. O tempo de cada varredura completa foi de aproximadamente 4 minutos.

Como foi mostrado na Figura 25 as linhas equipotenciais e de corrente se apresentam na forma de elipses, e podem acabar sendo capturadas mais lateralmente, dependendo da altura do eletrodo. Por isso, buscou-se iniciar os ensaios antes das amostras, e finalizá-lo depois das amostras.

A Figura 59 mostra os mapas de SVET da mesma amostra anterior depois de 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos de imersão em solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nos mapas de SVET apresentados neste trabalho, quanto mais vermelha for a região, mais positivas são as correntes, enquanto que quando a região for mais azulada, temos correntes mais negativas.

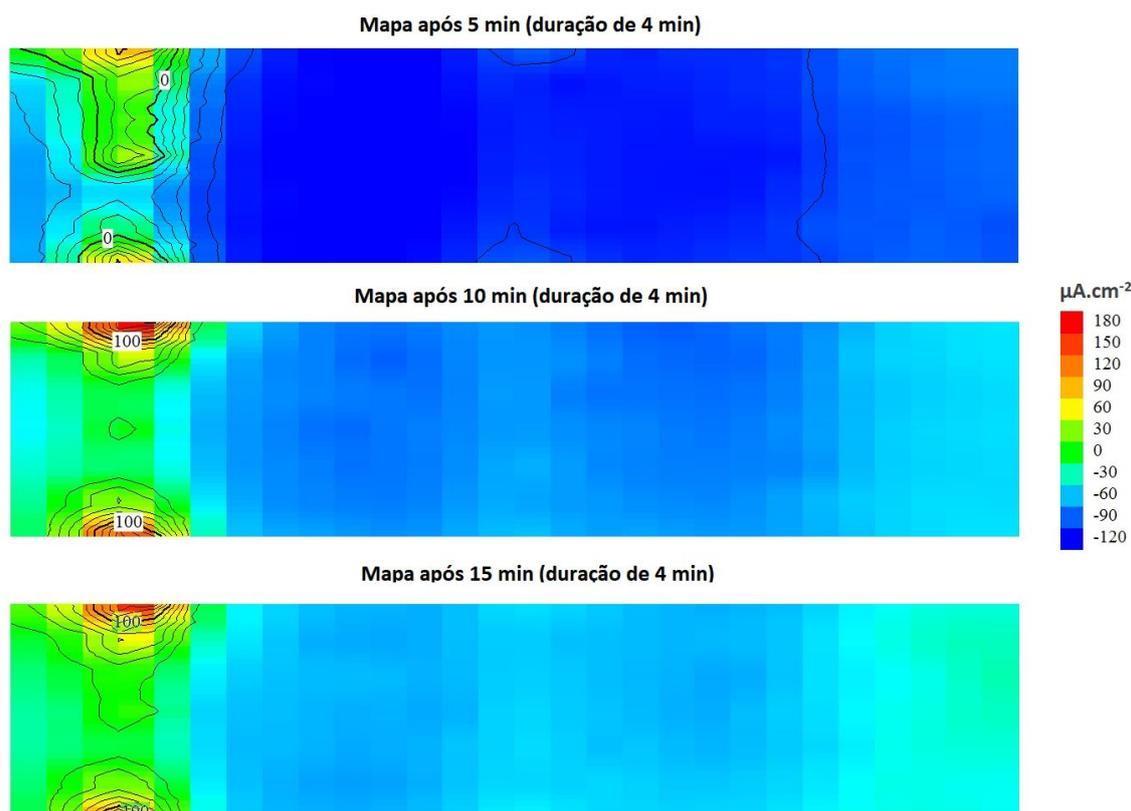


Figura 59: Mapas de SVET do par SAE 1006 + MnS em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depois de 5, 10 e 15 minutos. Cada varredura teve duração de aproximadamente 4 minutos.

Pode-se observar na Figura 59 que já acontecem correntes anódicas altas no canto superior esquerdo da região de análise mesmo depois de apenas 5 minutos de imersão, chegando a  $180 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Provavelmente a corrosão que está acontecendo neste caso é uma corrosão por fresta, fenômeno comum nos experimentos de SVET. Este tipo de corrosão está frequentemente associado ao acúmulo de líquidos em pequenos orifícios, poros, cavidades, fissuras, fendas ou ainda entre materiais metálicos e não metálicos [129].

É interessante observar que, mesmo estando em uma localização mais distante e com uma maior queda ôhmica, ainda assim observa-se o desprendimento de oxigênio na região localizada sobre o sulfeto de manganês, já que podemos observar correntes catódicas sobre essas regiões. Observa-se nitidamente duas regiões com correntes catódicas mais acentuadas na Figura 59: sobre o aço, ao lado de onde aconteceu a corrosão por fresta, e sobre a região de sulfeto de manganês.

Ainda após 10 e 15 minutos, há observação de correntes catódicas sobre a região de sulfeto de manganês, mesmo estando esta região mais distante e com maior queda ôhmica.

A Figura 60 mostra a amostra utilizada para o ensaio em imagem de microscopia ótica após os experimentos de SVET, feita após aproximadamente 20 minutos de imersão. A amostra foi retirada com este tempo uma vez que já se observava acentuado ataque e correntes altas devido a corrosão por fresta.

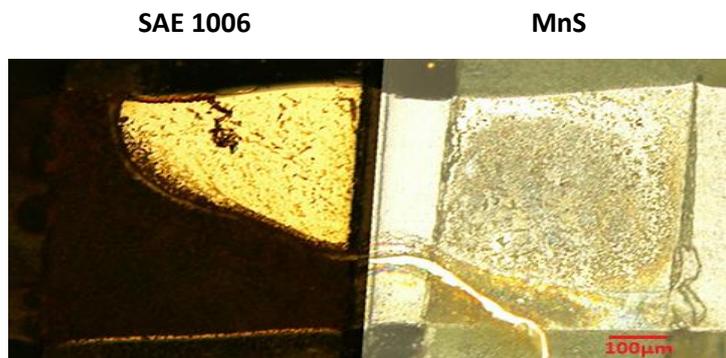


Figura 60: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita) após ensaio de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na imagem, pode-se observar corrosão na região lateral esquerda do aço SAE 1006, condizente com os resultados de densidade de corrente obtidos nos experimentos.

#### 5.9.2. SVET no par SAE 1006 + MnS em 0,1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e 1 % de TEPA

Na Sequência, procurou-se observar qual o efeito que a adição de 1 % de TEPA teria nas medidas neste tipo de amostra.

A Figura 61, a seguir, mostra uma imagem da janela de análise feita em microscópio ótico, antes de qualquer ensaio.

Podemos observar na figura 63 que as janelas de aço SAE 1006 e de sulfeto de manganês têm aproximadamente dimensões de 500 x 500  $\mu\text{m}$ . A linha tracejada representa aproximadamente onde estava localizada a região realmente varrida pelo eletrodo vibratório do SVET.

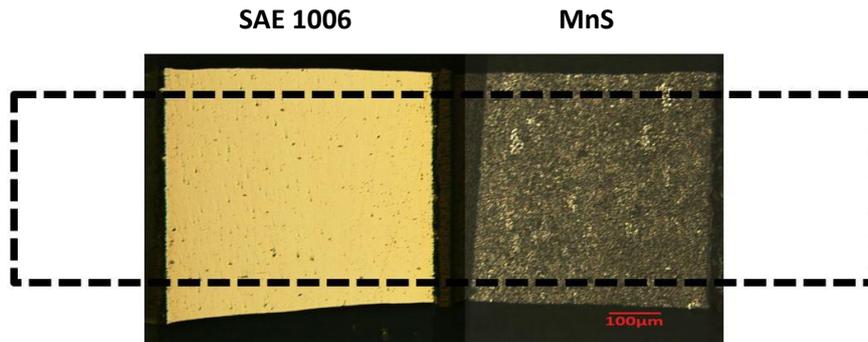


Figura 61: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita).

Mais uma vez, a janela de análise iniciou-se um pouco antes e terminou um pouco depois das regiões de amostra, pelos mesmos motivos citados anteriormente.

A Figura 64 mostra o mapa de SVET da mesma amostra anterior depois de 5 minutos, 45 minutos e 150 minutos de imersão em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

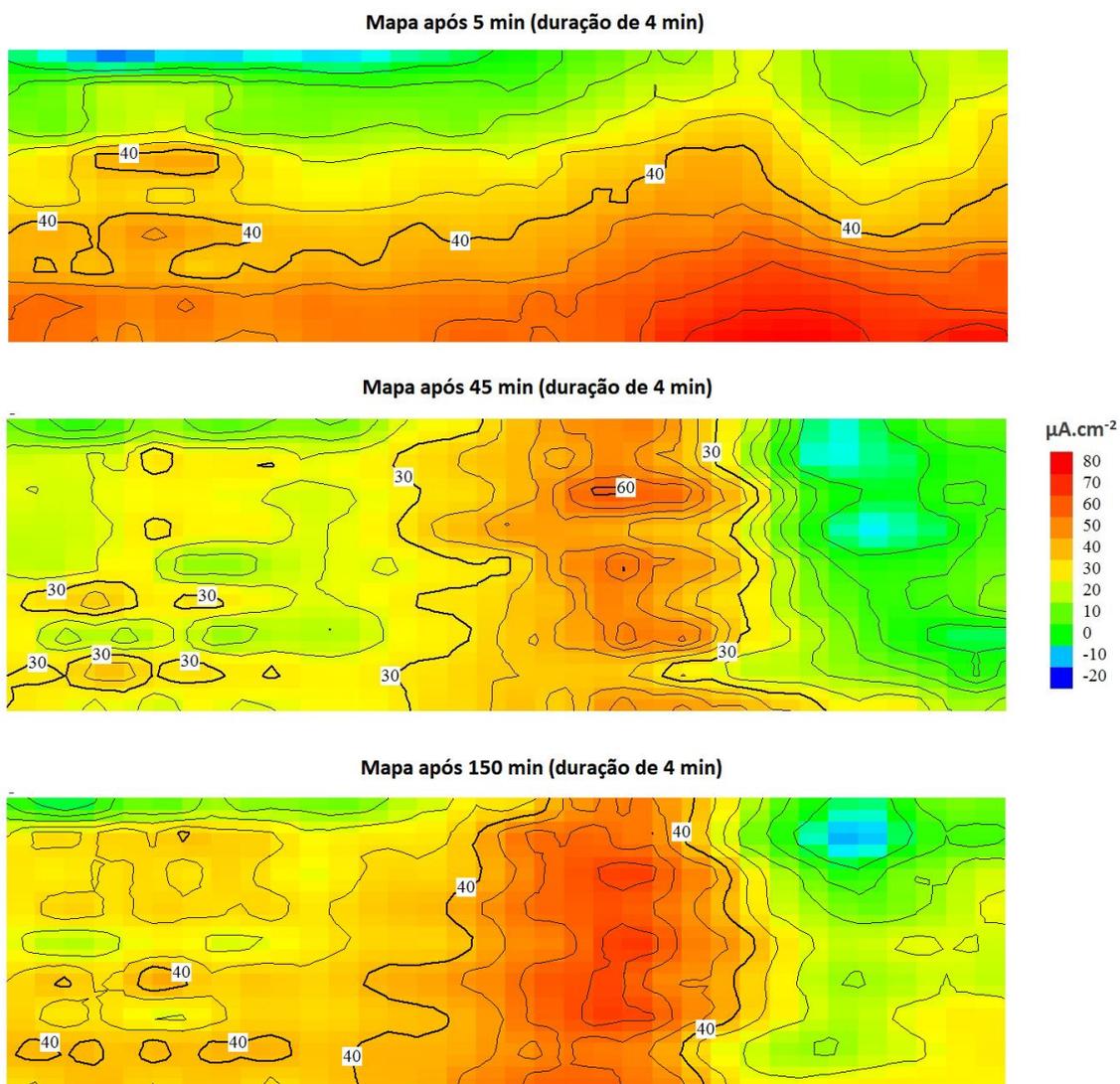


Figura 62: Mapas de SVET do par SAE 1006 + MnS em 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1 % de TEPA depois de 5, 45 e 150 minutos. Cada varredura teve duração de aproximadamente 4 minutos.

Pode-se observar no mapa de SVET depois de 5 minutos da Figura 64 que há correntes anódicas que chegam aos valores de 80  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  em regiões espalhadas da amostra. Ainda assim, podemos dizer que a região de concentração de correntes anódicas maiores está justamente sobre a região de sulfeto de manganês. Os valores maiores na parte inferior podem ser decorrência de um erro inerente ao SVET, que já foi comentado anteriormente neste trabalho, onde o tempo que o eletrodo demora para chegar às regiões é maior, dando mais tempo nestes pontos para que ocorra um ataque corrosivo. Decorridos 45 minutos do experimento, fica clara uma concentração significativa das correntes anódicas mais altas sobre a região de sulfeto de manganês, chegando a 60  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Esta é uma forte evidência de que a adição de 1 % de TEPA na solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acaba promovendo a corrosão em regiões de sulfeto de manganês, o que parece estar de acordo com algumas literaturas que também observaram promoção da corrosão com adição de inibidores à base de amina sob determinadas condições específicas [45,94]. Depois de 150 minutos de ensaio, as correntes anódicas aumentaram e continuaram concentradas na região do sulfeto de manganês, desta vez atingindo valores de cerca de  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

A Figura 63 mostra uma imagem de microscopia ótica da mesma amostra após estes ensaios de SVET, depois de 160 minutos.

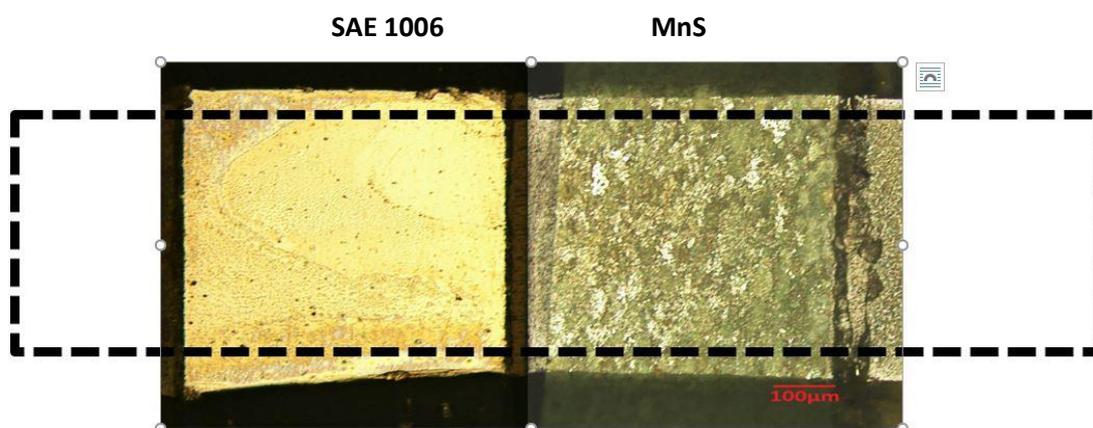


Figura 63: Imagem em microscópio ótico do par galvânico formado por aço SAE 1006 (esquerda) e sulfeto de manganês (direita) após ensaio de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA.

A imagem apresentada na Figura 67 mostra um ataque mais agressivo sobre a região do sulfeto de manganês, à direita, resultado condizente com os resultados observados no SVET.

Da combinação dos ensaios de SVET sem e com a presença do inibidor TEPA no par galvânico formado por aço SAE 1006 e sulfeto de manganês, que, sob certas circunstâncias, especialmente com 1 % de TEPA, 25 °C em uma solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o inibidor pode acabar promovendo a corrosão em regiões de sulfeto de manganês.

Este é um resultado importante uma vez que promovendo a corrosão nas pequenas regiões de inclusões, isto acabará gerando descontinuidades importantes no material, podendo levar a uma acentuada corrosão por pites nestas regiões, ou a outros problemas de caráter mecânico, quando aplicada tração por exemplo.

## 5.10. SVET NO AÇO SAE 1141

Foram utilizadas amostras de aço SAE 1141 para os ensaios de SVET com o intuito de observar o efeito do inibidor TEPA à base de amina sobre uma real inclusão de sulfeto de manganês.

A seguir serão apresentados os resultados referentes aos experimentos de varredura por eletrodo vibratório (da sigla em inglês SVET) realizados sobre aço SAE 1141 em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com presença de 1 % de TEPA..

### 5.10.1. SVET no aço SAE 1141 em 0,1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$

A Figura 64 mostra uma imagem em microscópio ótico da região do aço SAE 1141 exposta durante o ensaio de SVET. A linha tracejada demarca a região efetivamente varrida pelo eletrodo vibratório do SVET.

Procurou-se delimitar para análise uma região que contivesse inclusões de sulfeto de manganês grandes. Neste caso, especificamente, temos maior quantidade de inclusões na região a direita da análise.

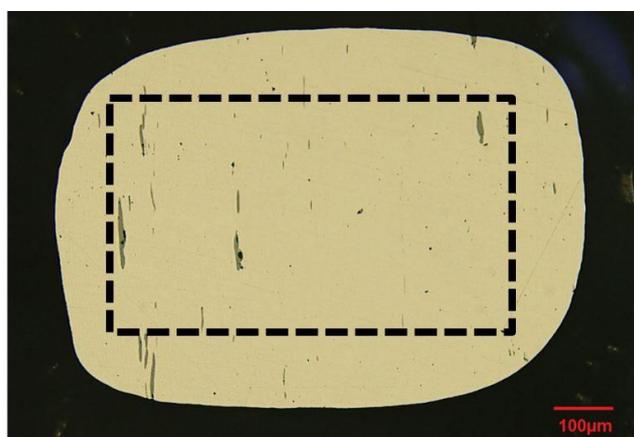


Figura 64: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 antes de qualquer ensaio.

Na Figura 65 está representado o mapa de SVET medido nesta mesma superfície depois de 5 minutos de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Além do mapa, estão linha preta tracejada o contorno que delimita a região total exposta, assim como estão marcadas em preto as inclusões de sulfeto de manganês presentes na região analisada. Pode-se observar que há uma região no canto superior direito com já altas correntes anódicas. Pode-se, a princípio se imaginar que se trata de uma corrosão por fresta, junto ao material de isolamento, mas na

verdade será visto que seria mais correto associar esta região de alta corrente à inclusão que se encontra sobre ela.

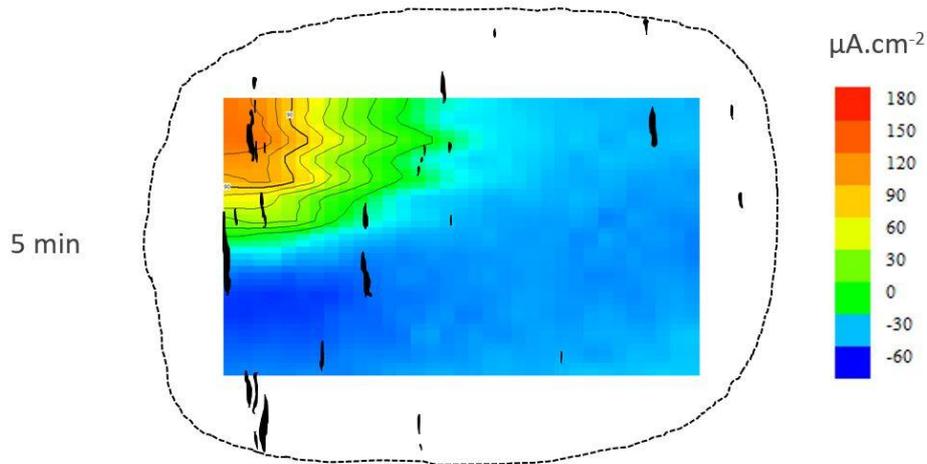


Figura 65: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depois de 5 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.

A figura 66, a seguir, mostra o mapa de SVET para o mesmo ensaio depois de 10 minutos de imersão.

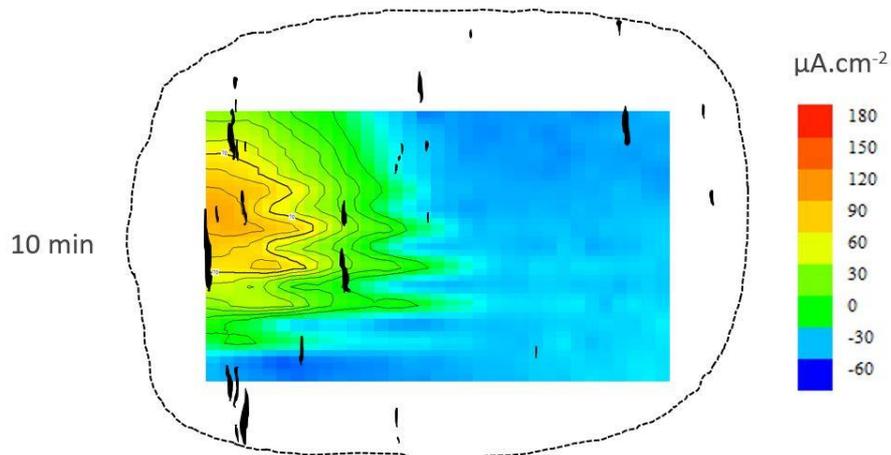


Figura 66: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depois de 10 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.

Observa-se que as correntes anódicas mais altas continuam na região a esquerda da região de análise, coincidindo com a região de maior concentração de inclusões. É interessante notar que esta região é a que parece ter sofrido mais ataque nas imagens feitas após o ensaio, como será mostrado mais adiante

no trabalho. A mesma distribuição de correntes se repete para 15 minutos de imersão, como pode ser observado na Figura 67, que está representada a seguir.

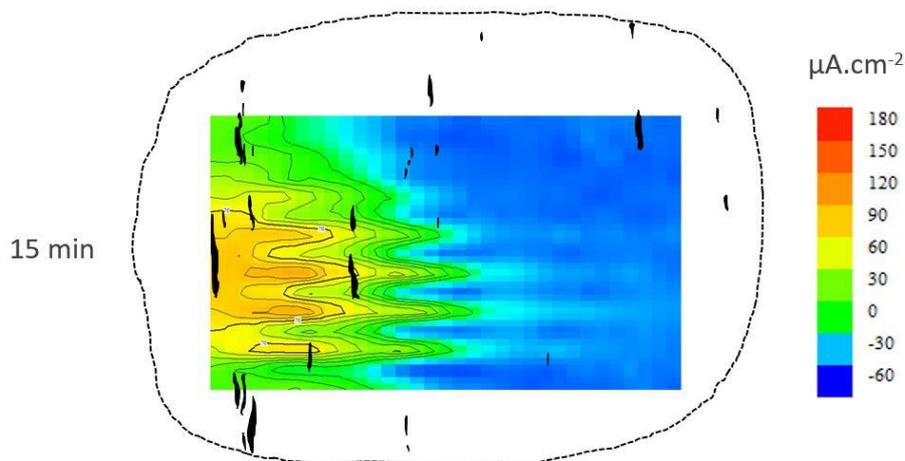


Figura 67: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depois de 15 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.

Na Figura 68, a seguir, está representado o mapa de SVET correspondente a medida após 20 minutos de ensaio. É perceptível que as correntes anódicas estão se espalhando ao longo de toda superfície do material, que está sofrendo ataque.

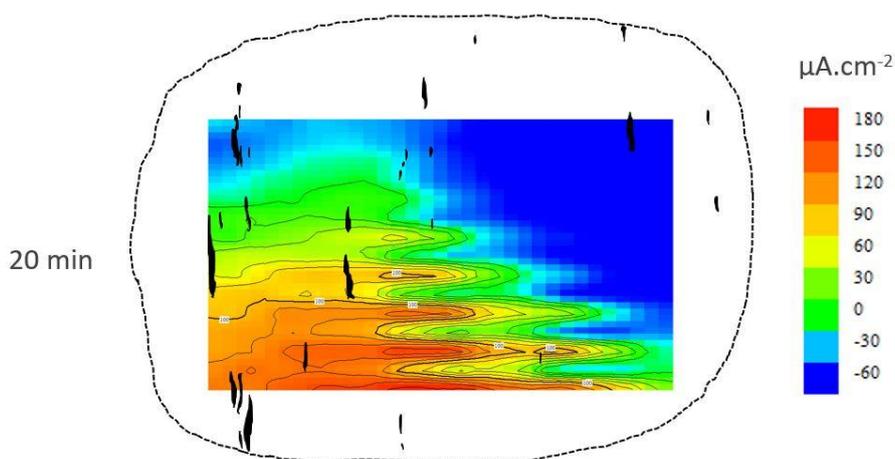


Figura 68: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depois de 20 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.

Na Figura 69 pode-se observar o mapa do mesmo ensaio iniciando depois de 25 minutos de imersão. É notável que, a esta altura, o ataque corrosivo se dá em diversos pontos espalhadas da superfície do material, atingindo correntes na ordem dos 200  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Mais uma vez é possível observar o valor mais alto de

densidades de corrente na região inferior, que é a última a ser percorrida pelo eletrodo vibratório.

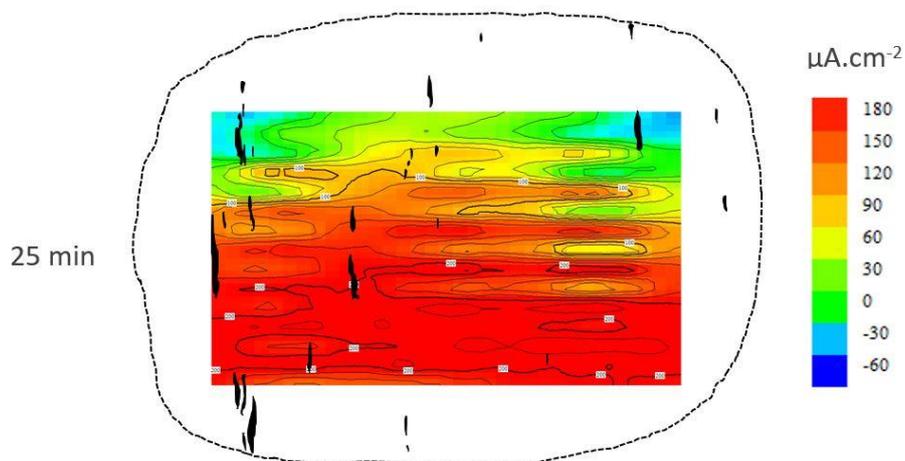


Figura 69: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  depois de 25 minutos. A duração da varredura foi de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.

É perceptível que a região catódica da figura corresponde à primeira região que sofreu o ataque. Isso pode ser explicado por uma possível corrosão por pite que se iniciou em tal ponto, e posteriormente acabou sendo passivado.

A figura 70 mostra uma imagem em microscópio ótico da superfície do aço SAE 1141 exposta ao ensaio de SVET em presença de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Em preto, em linha tracejada, está representada a região de varredura efetiva.

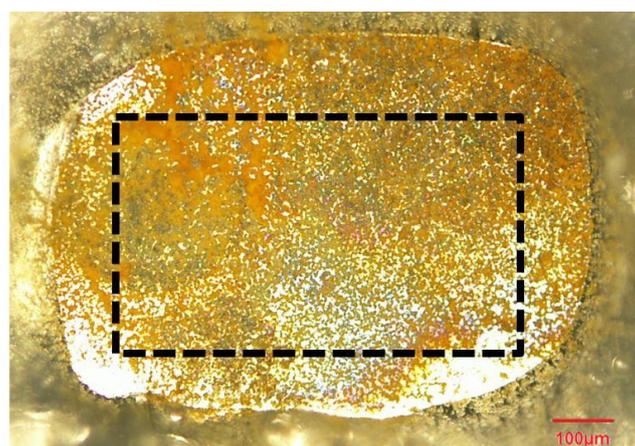


Figura 70: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na figura 71 é mostrada a mesma imagem anterior, do aço SAE 1141 após os ensaios de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  juntamente com as localizações das inclusões de sulfeto de manganês inicialmente presentes no material.

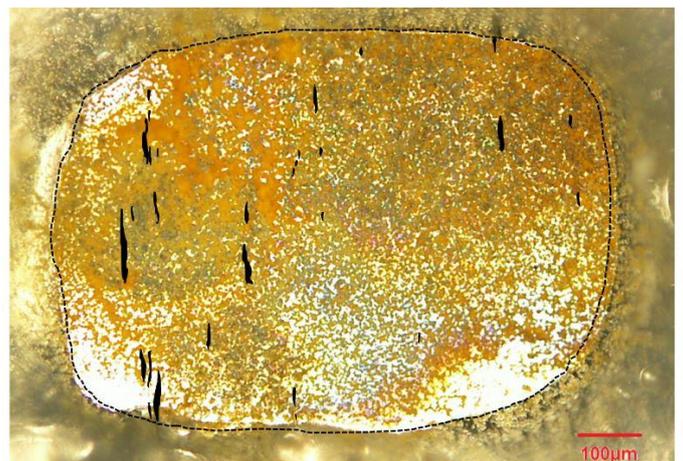


Figura 71: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com as inclusões iniciais representadas em preto.

Pode-se observar claramente que a região mais atacada, a esquerda, correspondente aos mapas de densidades de correntes anódicas mais elevadas nos ensaios de SVET pode estar relacionada com grandes inclusões de sulfeto de manganês presentes nestes pontos. Esta ideia está de acordo com as hipóteses de que inclusões de sulfeto são sim sítios preferenciais para corrosão em aços [4-6,68]. Além disso, podemos observar que em pouco tempo de ensaio, a amostra ficou bastante deteriorada, significando que o ataque a este tipo de material nestas condições é bem significativo.

#### **5.10.2. SVET no aço SAE 1141 em 0,1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e 1 % de TEPA**

Foram realizados ensaios de SVET em amostras do aço SAE 1141, que possui inclusões de sulfeto de manganês alongadas, em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA.

A Figura 72 mostra uma imagem em microscópio ótico da região do aço SAE 1141 exposta durante o ensaio de SVET. A linha tracejada demarca a região efetivamente varrida pelo eletrodo vibratório do SVET.

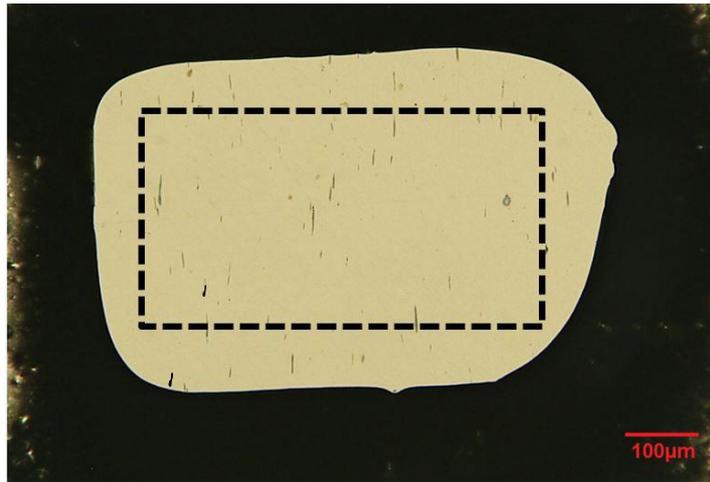


Figura 72: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 antes de qualquer ensaio.

Procurou-se delimitar para análise uma região que contivesse inclusões de sulfeto de manganês grandes. Neste caso específico, as inclusões de sulfeto de manganês estão bastante dispersas por toda a superfície do material.

É difícil ter um resultado apurado em relação ao sulfeto de manganês pois a sua fração na amostra é extremamente pequena (um dos motivos para que se tenha criado uma inclusão sintética com aço SAE 1006 e sulfeto de manganês).

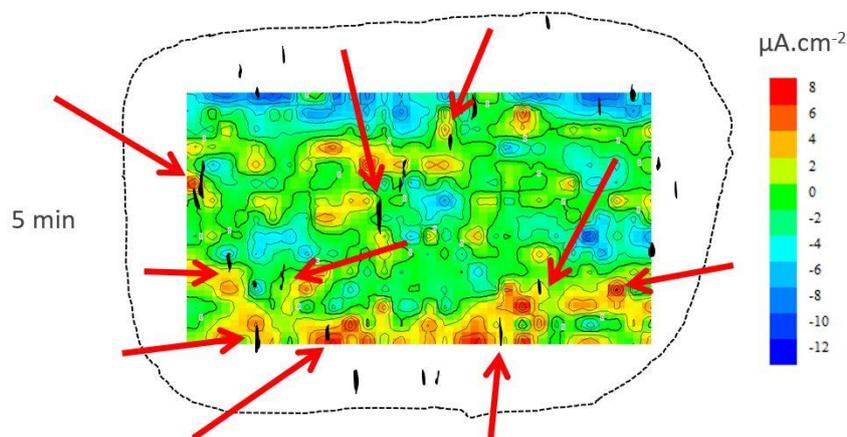


Figura 73: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA depois de 5 minutos. Duração de aproximadamente 4 minutos e 30 segundos.

Na Figura 73 está representado o mapa de SVET medido nesta mesma superfície depois de 5 minutos de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA. Além do mapa, estão linha preta tracejada o contorno que delimita a região total exposta, assim como estão marcadas em preto as inclusões de sulfeto de manganês presentes na região analisada. Observa-se que as densidades de correntes mostradas no mapa de SVET depois de 5 minutos de

ensaio, não são altas, chegando ao máximo de  $12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ainda assim, podemos associar as densidades de corrente anódica mais altas a regiões localizadas muito próximas a inclusões de sulfeto, como mostram as setas vermelhas na figura. Isto está de acordo com os ensaios anteriores, e também está de acordo com as algumas literaturas [45,68,94].

A Figura 74 mostra o mapa de SVET da mesma amostra depois de 10 minutos. Observa-se que as correntes se mantêm no mesmo patamar anterior. Ainda se consegue observar alguma correspondência entre correntes altas e inclusões. Também cabe ressaltar, que em um material deste tipo nem todas as inclusões podem estar ativas (sofrendo ataques) conforme foi observado por Wranglen *et al.* [68].

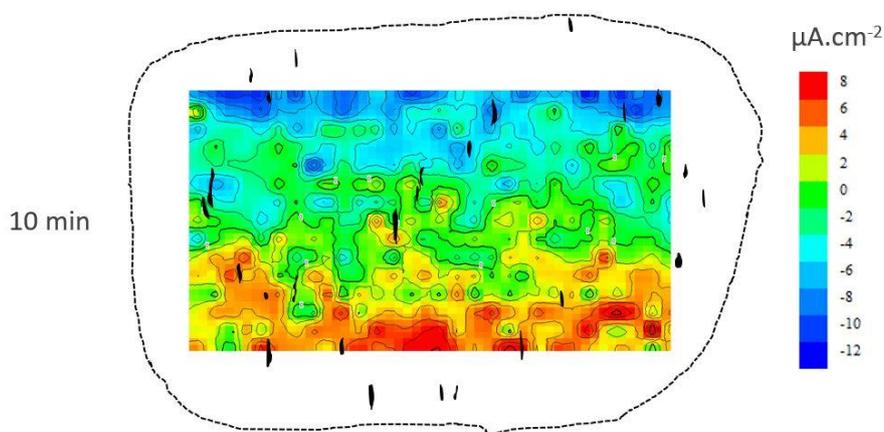


Figura 74: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA depois de 10 minutos.

Conforme o tempo do ensaio passa, o inibidor de corrosão TEPA, que funciona com um mecanismo de adsorção, consegue adsorver-se efetivamente na superfície do metal, e passasse as densidades de correntes tornam-se cada vez menores, como se percebe na Figura 75 que representa o mapa depois de 50 minutos de ensaio.

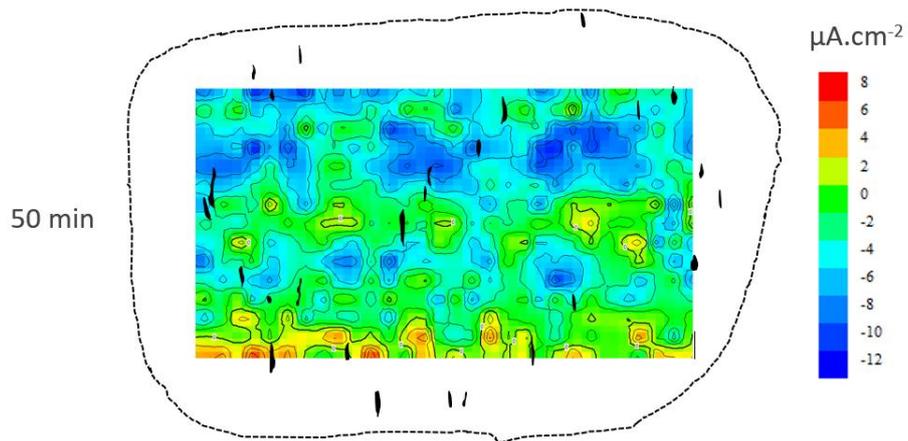


Figura 75: Mapa de SVET do aço SAE 1141 em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA depois de 50 minutos.

A Figura 76, a seguir, mostra a superfície do aço SAE 1141 após as medidas de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA.

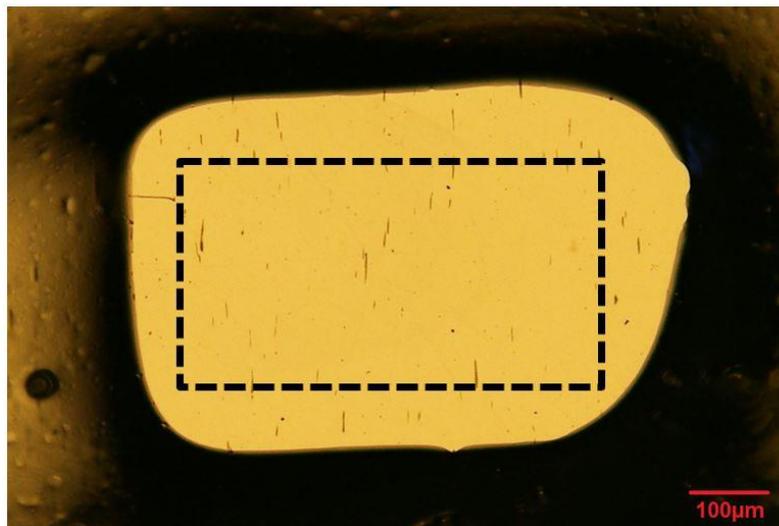


Figura 76: Imagem em microscópio ótico do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA.

A Figura 77 mostra uma imagem em MEV de como ficaram as inclusões da amostra após ensaio. Nota-se que não houve ataque significativo, nem nas inclusões e nem na matriz metálica.

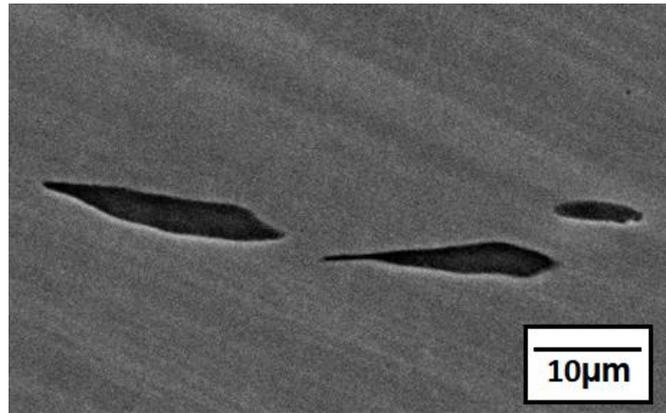


Figura 77: Imagem em MEV do aço SAE 1141 após ensaio de SVET em 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 1 % de TEPA (20 kev).

O que se pode dizer destes experimentos é que há sim um efeito do inibidor TEPA sobre os materiais de sulfeto de manganês, porém ele não pode ser observado com precisão no aço SAE 1141 nas condições testadas nestes experimentos.

Talvez uma diminuição na concentração do inibidor TEPA possa se mostrar mais agressiva do que a concentração de 1 % utilizada [45n], e talvez possa se verificar a mudança do comportamento quando se modifica a temperatura e o pH do meio [94].

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o ensaio de imersão por 24 horas do aço SAE 1141 a 25 °C em pH neutro em solução contendo 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com a presença de 1 % da substância à base de amina TEPA mostrou que, para estas condições, pode estar acontecendo um ataque desta substância a este tipo de material. O inibidor TEPA pode realmente estar se comportando como sequestrante de enxofre e promovendo a corrosão localizada sobre as inclusões.

Este resultado está de acordo aos ensaios de SVET feitos no par galvânico formado pelo aço SAE 1006 (simulando uma matriz metálica formada basicamente por ferro) e sulfeto de manganês (simulando uma inclusão deste tipo de material), que mostrou que, em solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com adição de 1 % de TEPA evidencia densidades de correntes anódicas mais elevadas sobre a região do sulfeto de manganês.

É interessante observar ainda, que no ensaio de SVET sobre o par galvânico aço-MnS na mesma solução mas sem presença de TEPA, houve desprendimento de oxigênio na região da inclusão, mesmo estando mais distante e com maior queda ôhmica.

Os ensaios de potencial de circuito aberto mostraram que o efeito de inibição do TEPA é diferente no aço e no sulfeto de manganês, e que quando os dois estão combinados sob forma do par galvânico, predominam os resultados do aço nas medidas.

Os ensaios de voltametria cíclica mostraram que há predomínio do aço nos resultados, e apresentaram evidências da dissolução do MnS para formar o íon tiosulfato na solução.

Os ensaios de SVET sobre o aço SAE 1141 mostraram poucos resultados elucidativos, já que a resolução ficou comprometida pelo tamanho das inclusões e pela fração de matriz metálica nas janelas de análise.

Seria interessante, para futuros estudos, uma caracterização após os ensaios para verificação de quais estruturas se formaram nas superfícies das amostras, assim como uma análise dos íons presentes nos eletrólitos após os ensaios. Poderiam ser realizadas medidas sobre os materiais variando as concentrações de TEPA, e em diferentes condições de temperatura e pH para verificar os efeitos diversos que esta substância pode ter sobre os sulfetos de manganês. Além disso, também seria interessante a utilização de outras substâncias à base de amina para verificação da semelhança de comportamento entre elas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOCH, G., VARNEY, J., THOMPSON, N., MOGHISSI, O., GOULD, M., PAYER, J.; International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study; NACE International, Houston; 2016; disponível em <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>
- [2] GHANBARABADI, H., KHOSHANDAM, B.; Simulation and comparison of Sulfinol solvent performance with Amine solvents in removing sulfur compounds and acid gases from natural sour gas; Journal of Natural Gas Science and Engineering, v.22, 2015, p.415-420.
- [3] RODRIGUES, L. M.; Estudo da corrosão do aço para dutos API 5L X 65 em solos do RS; tese, PPGEM UFRGS, 2006.
- [4] SCHMUKI, P., HILDEBRAND, H., FRIEDRICH, A., VIRTANEN, S.; The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion; Corrosion Science, v.47, 2005, p.1239.
- [5] SCULLY, J. R.; An alternate explanation for the abrupt current increase at the pitting potential; Corrosion Science, v.50, 2008, p.316.
- [6] WIJESINGHE, T. L. S. L., BLACKWOOD, D. J.; Real time pit initiation studies in stainless steel: the effect of sulphide inclusions; Corrosion Science, v.49, 2007, p.1755.
- [7] WEBB, E. G.; ALKIRE, R. C.; Pit initiation at single sulphide inclusion in stainless steel - I. Electrochemical microcell measurements; J. Electrochem. Soc. v.149, 2002, p.b.272.
- [8] WEBB, E. G.; ALKIRE, R. C.; Pit initiation at single sulphide inclusion in stainless steel - II. Detection of local pH, sulfide, and thiosulfate; J. Electrochem. Soc. v.149, 2002, p.b.280.
- [9] KE, R.; ALKIRE, R.; Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel; J. Electrochem. Soc. v.139, 1992, p.1553.
- [10] KE, R.; ALKIRE, R.; Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel; J. Electrochem. Soc. v.145, 1995, p.4056.
- [11] MORAES, L. A. B. de; Caracterização de macro e micro-inclusões em aços acalmados ao alumínio produzidos por lingotamento contínuo; dissertação, Escola Politécnica de São Paulo, 2009.
- [12] PIRES, J. C. dos S., NETO, M. F., GARCIA, A.; Avaliação do tamanho, da morfologia e da composição química de inclusões não metálicas em aço baixo

carbono desoxidado ao alumínio; Rev. Esc. Minas, v.55, no.1, Ouro Preto, Jan./Mar, 2002.

[13] PIRES, J. C. dos S., NETO, M. F., GARCIA, A.; Estudo da natureza das inclusões não metálicas em amostras de aços baixo carbono desoxidados ao alumínio e ao silício, coletadas nas etapas de refino e lingotamento contínuo; tese, UNICAMP/FEM/DEMA, Campinas, 2001.

[14] ZHANG, L.; Inclusion and Bubble in Steel – A Review; Journal of iron and Steel Research International, v.13, nº 3, 2006, p.1-8.

[15] NETO, M. F., PIRES, J. C. dos S., GARCIA, A.; Investigação de inclusões não metálicas em fios elétricos de alumínio; Rev. Esc. Minas, v.55, no.2, Ouro Preto, Apr. 2002.

[16] GATELLIER, C., GAYE, H., LEHMANN, J.(IRSID); Origine des inclusions dans les aciers peu alliés; La Revue de Métallurgie - CIT, 1995, p.541-553.

[17] BUCHWALD, V. F.; Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects; Journal of Archeological Science, v. 40, 1998.

[18] SHI, G., ZHOU, S., DING, P.; Investigation of Nonmetallic Inclusions in High-Speed Steels; Materials Characterization, v. 38, 1997, p.19-23.

[19] NUSPL, M., WEGSCHEIDER, W., ANGELI, J., POSCH, W., MAYR, M.; Qualitative and quantitative determination of micro-inclusion by automated SEM/EDX analysis; Analytical bioanalytical chemistry, v. 379, n. 4, 2004. p. 640-645.

[20] KIESSLING, R., LANGE, N.; Non-metallic inclusions in steel (Part 1: inclusions belonging to pseudo-ternary system MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and related systems); Londom, UK: The Iron and Steel Institute, 1964.

[21] KIESSLING, R., LANGE, N.; Non-metallic inclusions in steel (Part 2: inclusions belonging to pseudo-ternary system MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and related systems. Sulphide Inclusions); Londom, UK: The Iron and Steel Institute, 1966.

[22] GUIMARÃES, D. O. M., SOUZA, C. F. de; Estudo da fragilização a quente nos aços produzidos pela companhia siderúrgica nacional; 52º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, Rio de Janeiro, RJ, agosto de 2015.

[23] OHTANI, H., OIKAWA, K., ISHIDA, K.; Optimization of the Fe-Rich Fe-Mn-S Ternary Phase Diagram; High Temperature Materials and Processes, v. 19, Nos. 3-4, 2000.

[24] ASTM E45; Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel; 2005, e3.

[25] Website; <https://www.olympus-ims.com/de/applications/nmi-analysis/>; acessado em Fev. 2018.

[26] ATKINSON, H.V., SHI, G.; Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods; Progress in Materials Science, v.48, 2003, p.457-520.

[27] ANDERSSON, M., SEETHARAMAN, S.; Inclusion Modification by Calcium Treatment of Al-Killed Steel: a Thermodynamic Perspective; tese, Department of Materials Science and Engineering - Division of Metallurgy, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia, 2000.

[28] COSTA, H. S.; Influência das Inclusões sobre a Corrosão Localizada de Aços ARBL na Presença de Sulfeto; trabalho de conclusão de curso, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

[29] CABALÌN, L. M.; MATEO, M. P.; LASERNA, J. J.; Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation; Spectrochimica Acta Part B, v.59, 2004, p.567-575.

[30] ZHANG, L., THOMAS, B.; Alumina inclusion behavior during steel deoxidation; 7th European Electric Steelmaking Conference. Venice, Italy, Associazione Italiana di Metallurgia, Milão, Itália, 2002. p.2.77-2.78.

[31] SIMS, C. E., DAHLE, F. B.; Effect of aluminium on the properties medium carbon cast steel; AFS Trans, v.46, no.65, 1938.

[32] Website; <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-why-are-there-different-types-of-manganese-sulphide-mns-inclusions-and-how-can-i-distinguish-between-them/>; acessado em Fev. 2018.

[33] TAIRA, T., KOBASI, Y., INAGAKI, H., WATANABE, T.; Sulphide corrosion cracking of linepipe for sour gas service; Wet H<sub>2</sub>S cracking of Carbon Steels and Weldments Publ. NACE International, 1996, p.359-378.

[34] KIKUTA, Y., ARAKI, T., HIROSE, A.; Effect of non-metallic inclusions on hydrogen assisted cracking; Transactions of the Japan welding society, 19 (1), 1988, p.60-65.

[35] COSTA E SILVA, A. L. V. da; Non-metallic inclusions in steels – origin and control; Journal of Materials Research and Technology, 2018.

[36] THOMAS, B. G.; Escoamento do aço líquido e remoção de inclusões não-metálicas - Inclusões podem ser formadas ou eliminadas na panela, no

distribuidor, na transferência ou no molde; *Metalurgia & Materiais*, 573, v.62, Dez. 2006, p.655-657.

[37] SHINOZAKI, J., MUTO, I., OMURA, T., NUMATA, M., HARAA, N.; Local Dissolution of MnS Inclusion and Microstructural Distribution of Absorbed Hydrogen in Carbon Steel; *Journal of The Electrochemical Society*, v.158 (9), 2011, p.302-309.

[38] GILLNER, K., HENRICH, M., MUNSTERMANN, S.; Numerical study of inclusion parameters and their influence on fatigue lifetime; *International Journal of Fatigue*, v.111, 2018, p.70-80.

[39] PEREIRA, A. A., BOEHS, L.; Revisão: a influência das inclusões de sulfeto de manganês na usinabilidade; 15<sup>o</sup> POSMEC - Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia Faculdade de Engenharia Mecânica, 2005.

[40] Website: <http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=49>; acessado em Fev. 2018.

[41] BRION, J. M., SANDER, B., PIERSON, G., LEPAGE, J., VON STEBUT, J.; Mechanisms of Built-up Layer Formation on Turning Tools: Influence of Tool and Workpiece; *Wear*, n. 154, 1992, p.225-239.

[42] POPOV, B. N.; Pit Propagation at the Boundary between Manganese Sulfide Inclusions and Austenitic Stainless Steel 303 and the Role of Copper; *J. Electrochem. Soc.*, v.163, issue 8, 2016, C440-C451

[43] GENTIL, V.; *Corrosão*; 2<sup>a</sup> edição, editora LTC, 1982.

[44] NOOR, N. M., YAHAYA, N., BAKAR, A. A., ISMAIL, M.; Corrosion of x-70 carbon steel pipeline subject to sulfate reducing bacteria; *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, v.11(21), p.12643-12652.

[45] SCHUTZ, P.; Efeitos de ácidos naftênicos na corrosão eletrolítica de aços para dutos de petróleo; tese, PPGEM UFRGS, 2009.

[46] ROBERGE, P. R.; *Handbook of corrosion engineering*; 1999.

[47] ASM Handbook corrosion: fundamentals, testing and protection; v.13a, 2003.

[48] BAROUX, B.; The kinetics of pit generation on stainless steels; *Corrosion Science*, v.28, 1988, p.969.

[49] STEWART, J., WILLIAMS, D. E.; The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions; *Corrosion Science*, v.33, 1992, p.457.

- [50] CORRÊA, M. B.; Avaliação da resistência à corrosão fadiga do aço API 5L X 60 em ambiente pressurizado contendo CO<sub>2</sub>; dissertação, PPGEM UFRGS, 2010.
- [51] WEBB, E. G.; SUTER, T.; ALKIRE, R. C.; Microelectrochemical measurements of the dissolution of single MnS inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel; J. Electrochem. Soc. v.148, 2001, p.b186.
- [52] WILLIAMS, D. E., MOHIUDDIN, T. F., ZHU, Y.Y.; Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steel using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy; J. Electrochem. Soc. v.145, 1998, p.2664.
- [53] RYAN, M. P., WILLIAMS, D. E., CHATER, R. J., HUTTON, B. M., McPHAIL, D. S.; Why stainless steel corrodes; Nature, v.415, p.770–774.
- [54] MENG, Q., FRENKEL, G. S., COLIJN, H. O., GOSS, S. H.; High-Resolution Characterization of the Region Around Manganese Sulfide Inclusions in Stainless Steel Alloys; Corrosion, v.60, no. 4, 2004, p.346-355.
- [55] SCHUTZ, P., CASTILHOS, E., RODRIGUES, L. M., DICK, L. F. P.; The influence of inclusions and naphthenic acids on the corrosion of pipelines steels; ECS transactions , v.3, 2007, p.173.
- [56] CHIBA, A., MUTOA, I., SUGAWARAA, Y., HARAA, N.; Effect of atmospheric aging on dissolution of MnS inclusions and pitting initiation process in type 304 stainless steel; Corrosion Science, v.106, 2016, p.25–34.
- [57] BROWN, B. F.; Stress Corrosion Cracking Measures; Chemistry Department, Nov. 1981, p.6.
- [58] ASANO, S., MUTO, I., SUGAWARA, Y., HARA, N.; Relationships between Pitting Corrosion Potentials and MnS Dissolution of 5–18 Mass% Cr Steels; J. Electrochem. Soc., v.165, issue 11, 2018, p.732-742.
- [59] GAMBOA, E., LINTON, V., LAW, M.; Fatigue of stress corrosion cracks in X65 pipeline steels; International Journal of Fatigue, v.30, 2008, p.850–860.
- [60] ATKINSON J. D., FORREST J. E.; Factors influencing the rate of growth of fatigue cracks in RPV steels exposed to a simulated PWR primary water environment; Corrosion Science, v.25, 1985, p.607-631.
- [61] TANG X., CHENG Y. F.; Localized dissolution electrochemistry at surface irregularities of pipeline steel; Applied Surface Science, v.254, 2008, p. 5199–5205.

- [62] BALLESTEROS, A. F., PONCIANO, J. A. C., BOTT, I. S.; Susceptibilidade de juntas soldadas circunferências de aço API 5L X80 à corrosão sob tensão e à fragilização por hidrogênio; *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, v.6, n.3, 2010, p.147-152.
- [63] WANG, S., ATREN, A.; SCC initiation for X65 pipeline steel in the “high” pH carbonate/bicarbonate solution; *Corrosion Science*, v.45, 2003, p.2199-2217.
- [64] SILVA, S. N.; Estudo do ataque a inclusões ricas em S de aços carbono por microsondas eletroquímicas; tese. PPGEM UFRGS, 2013.
- [65] WANG, Y., CHENG, G., WU, W., LI, Y.; Role of inclusions in the pitting initiation of pipeline steel and the effect of electron irradiation in SEM; *Corrosion Science*, v.130, 2018, p.252-260.
- [66] KADOWAKI, M., MUTO, I., SUGAWARA, Y., DOI, T., KOWANO, K., HARA, N.; Improving Pitting Corrosion Resistance at Inclusions and Ductility of a Martensitic Medium-Carbon Steel: Effectiveness of Short-Time Tempering; *J.*
- [67] EKLUND, G.; Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel; *J. Electrochem. Soc.*, v.121, issue 467, 1974, p.331-349.
- [68] WRANGLÉN, G.; Pitting and sulphide inclusions in steel; *Corrosion Science*, v.14, issue 331, 1974.
- [69] CASTLE, J. E., KE, R.; Studies by auger spectroscopy of pit initiation at the site of inclusions in stainless steel; *Corrosion Science*, v.30, Issues 4–5, 1990, p.409-428.
- [70] LOTT, S. E., ALKIRE, R. C.; The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel; *J. Electrochem. Soc.*, v.136, issue 4, 1989, p.973-979.
- [71] KRAWIEC, H., VIGNAL, V., OLTRA, R.; Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions; *Electrochemistry Communications* v.6, 2004, p.655–660.
- [72] MONTICELLI, C.; Corrosion Inhibitors; *Surface Science and Electrochemistry*, 2018, p164-171.
- [73] MAINIER, F. B., SILVA, R. R. de C. M. da; As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente; *Engevista*, v.6, no.3, Dez. 2004, p.106-112.
- [74] MAINIER, F. B.; Inibidores de corrosão na indústria de petróleo: ontem, hoje e amanhã; *Anais: 5º Congresso LatinoAmericano de Hidrocarbonetos - CONEXPO-ARPEL-96*, Rio de Janeiro, 1996, 8p.

- [75] NETO, A. de O. W., VALE, T. Y. F., DANTAS, T. N. de C., MOURA, E. F., NETO, A. A. D.; Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos; 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- [76] Website: [http://www.ufrgs.br/lapec/wa\\_files/inibidores\\_20\\_20apost.pdf](http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20_20apost.pdf); acessado em Fev. 2018.
- [77] GROSSER, F. N.; Inibidores orgânicos de corrosão - estudos com compostos naturais obtidos de diversas espécies de mentas; tese, Programa de Pós Graduação em Química UFRGS, 2015.
- [78] MORALES-GIL, P., NEGRÓN-SILVA, G., ROMERO-ROMO, M., ÁNGELEZ-CHAVES, C., PALOMAR-PARDAVÉ, M.; Corrosion inhibition of pipeline steel grade API5L X52 immersed in a 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution using heterocyclic organic molecules; *Electrochem. Acta*, v.49, 2004, p.4733.
- [79] MIGAHEED, M. A.; A corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide; *Progress in organic coatings*, v.54, 2005, p.91.
- [80] QURAIISHI, M. A.; SHARMA, H. K.; 4-amino-3butyl-5mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid; *Materials Chemistry and Physics*, v.78, 2002, p.18.
- [81] HAUSLER, R. H.; Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layers, proceedings of the sixth european conference on corrosion inhibitors; Ferrara, 1985, p.41.
- [82] ASKARI, M., ALIOFKHAZRAEI, M., GHAFARI, S., HAJIZADEH, A.; Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review; *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018.
- [83] GARCIA, L. P., SANTOS, A. R.; Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás; *Unisanta Science and Technology*, v.2, no.1, 2013, p.19-23.
- [84] DONG, Z. H., SHI, W., ZHANG, G. A., GUO, X. P.; The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution; *Eletrochimica Acta*, v.56, 2011, p.5890-5897.
- [85] BABAIAN-KIBALA *et al.*; Corrosion inhibition in refineries using the reaction product of hydrocarbonyl succinic anhydride and an amine; patente número 55556575, 1996.
- [86] CLEWLOW *et al.*; Corrosion inhibitors; patente número 5300235, 1994.

- [87] MORI, K., NAKAMURA, Y.; Reaction of sulfur compounds activated by amines. II. Reaction of sulfur and some aliphatic primary amines; J. Org. Chem., 1971, v.36 (20), p.3041–3042.
- [88] LOPEZ, F. W. B.; Dessulfurização do gás natural utilizando sistemas microemulsionados; dissertação, Programa de Pós Graduação em Química UFRN, 2003.
- [89] GHAMBARABADI, H., KHOSHANDAM, B.; Simulation and comparison of Sulfinol solvent performance with Amine solvents in removing sulfur compounds and acid gases from natural sour gas; Journal of Natural Gas Science and Engineering, v.22, 2015, p.415-420.
- [90] MOKHATAB, S., POE, W.A.; Natural Gas Sweetening; In: Handbook of Natural Gas Transmission Processing, 2012, p.253-290.
- [91] ASHASSI-SORKHABI, H., NABAVI-AMRI, S. A.; Corrosion inhibitor of carbon steel in petroleum/water mixtures by N-containing compounds; Acta. Chim. Slov., v.47, 2000, p.507.
- [92] JAYAPERUMAL, D., MURALIDHARAN, S., VENKATACHARI, G., RENGASWAMY, N. S.; Inhibition effect of ethanolamines on oil well tubular material in hydrochloric acid; Anti-corrosion methods and materials, v.47, 2000, p.349.
- [93] JEYAPRABHA, C., SATHIYANARAYANAN, S., VENKATACHARI, G.; Corrosion inhibition of pure iron in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by ethanolamines; Applied surface science, v.246, 2005, p.108.
- [94] BARROS, C., DICK, L. F. P.; Influência da concentração de tetraetileno pentamina (tepa) em seu comportamento inibidor ou promotor da corrosão do aço em meio alcalino e alta temperatura; XXVII Salão de Iniciação Científica UFRGS, Out. 2015.
- [95] ALBUQUERQUE, R.J.; Desenvolvimento de Material Compósito para Reforço de Dutos de Aço; dissertação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- [96] Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2014; ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014.
- [97] API Specification 5L: Specification for Line Pipe; AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Washington, 2000.
- [98] GRAY, J. M.; Recent Developments in Plate and line pipe steels; Sino-Brazilian Symposium: Niobium in Steels and Alloys, Proceedings. CBMM, Beijing, 1999.

- [99] Tabela de aços API produzidos pela USIMINAS disponível em [http://www.htgrp.com.my/images/pdf/steel\\_pipes\\_hollow\\_sections/API%205L.pdf](http://www.htgrp.com.my/images/pdf/steel_pipes_hollow_sections/API%205L.pdf); acessado em Fev. 2018.
- [100] PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., ALMEIDA, V. G. K., RITTA, A. G. S. L., AUCÉLIO, R. Q.; Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos; Rev. Virtual Quim., v.5 (4), 2013, p. 516-537.
- [101] SOUZA, A. R., MOTA, D. P., PAULA, S. R. de, AGOSTINHO, S. M. L. A., SILVA, M. M. P.; Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica; 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.
- [102] DOMINGUES, H. C. N.; Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico; dissertação, UFPR, 2010.
- [103] WOLYNEC, S.; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão; São Paulo: Edusp, 2003.
- [104] SIMÕES, A. M., BASTOS, A. C., FERREIRA, M.G., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., GONZÁLEZ, S., SOUTO, R. M.; Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell; Corros. Sci. v.49, 2007, p.726–739.
- [105] SOUTO, R. M., GONZÁLEZ-GARCÍA, Y., BASTOS, A. C., SIMÕES, A. M.; Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron; Corros. Sci. v.49, 2007, p.4568–4580.
- [106] DAVIES, P. W.; Membrane potential and resistance of perfused skeletal muscle fibers with control of membrane current; Fed. Proc., v.25, no.332, 1966.
- [107] SAUDERS, M. J.; Correlation of electrical current influx with nuclear position and division in *Funaria Caulonema* tip cells; Protoplasma, v.132, no.32, 1986.
- [108] NUCCITELLI, R.; SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection; Corros. Sci. v.45, 2003, p.1143–1159.
- [109] ISAACS, H. S.; Initiation of Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Dilute Thiosulfate Solution; , J. Electrochem. Soc. v.135, 1988, p.2180–2183.
- [110] ISAACS, H. S.; The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique; Corros. Sci. v.28, 1988, p.547–558.

- [111] SUKAMTO, J. P. H., SMYRL, W. H., CASILLAS, M., AL-ODAN, M., JAMES, P., JIN, W., DOUGLAS, L.; Microvisualization of corrosion; *Materials Science and Engineering: A*, v.198, Issues 1–2, 1995, p.177-196.
- [112] VUILLEMIN, B., PHILIPPE, X., OLTRA, R., VIGNAL, V., COUDREUSE, L., DUFOUR, L. C.; SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection; *Corros. Sci.* v.45, 2003, p.1143–1159.
- [113] UCHIDA, H., YAMASHITA, M., INOUE, S., KOTERAZAWA, K.; In-situ observations of crack nucleation and growth during stress corrosion by scanning vibrating electrode technique; *Mater. Sci. Eng. A*. 319–321, 2001, p.496–500.
- [114] BASTOS, A. C., DIAS, S. A. S., DIAMANTINO, T. C., FERREIRA, M. Y. S.; Uma introdução à técnica svet; *Corros. Prot. Mater.*, v.32, no 2, Lisboa, 2013.
- [115] BASTOS, A. C., QUEVEDO, M. C., KARAVAI, O. V., FERREIRA, M. G. S.; Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research; *Journal of The Electrochemical Society*, v.164 (14), 2017, C973-C990.
- [116] Applicable Electronics, Inc. scanning vibrate electrode technique SVET, System Manual.
- [117] HERNANDEZ, P. C., DICK L. F. P.; SVET Study of the Descaling of Thermal Scales Formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels; *ECS Trans.*, v.25, issue 40, 2010, p.47-54.
- [118] Catálogo de aços Gerdau; disponível em <http://www.acobril.com.br/wp-content/uploads/2014/01/catalogo-acos-planos-gerdau.pdf>; acessado em Fev. 2018.
- [119] Catálogo de aços Gerdau; disponível em [http://www.feis.unesp.br/Home/departamentos/engenhariamecanica/maprotec/catalogo\\_acos\\_gerdau.pdf](http://www.feis.unesp.br/Home/departamentos/engenhariamecanica/maprotec/catalogo_acos_gerdau.pdf); acessado em Fev. 2018.
- [120] PETRAKOVSKII, G. A., APLESNIN, S. S., LOSEVA, G. V., RYABINKINA, L. I., YAUSHKEVICH, K. I., BARANOV, A. V.; *Sov. Phys. Solid State*, v.35, 1106, 1993.
- [121] LILLARD, R. S., KASHFIPOUR, M. A., NIU, W.; Pit Propagation at the Boundary between Manganese Sulfide Inclusions and Austenitic Stainless Steel 303 and the Role of Copper; *J. Electrochem. Soc.*, v.163, issue 8, 2016, C440-C451.
- [122] Website; [http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/organic\\_thermo.htm](http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/organic_thermo.htm); acessado em Fev. 2018

- [123] KELLY, D. P.; Thermodynamic aspects of energy conservation by chemolithotrophic sulfur bacteria in relation to the sulfur oxidation path ways; mini-review, arch microbiol, v.171, 1999, p.219-229, table 1.
- [124] CHANG, R.; College chemistry textbook; 6ª edição, 1998.
- [125] LICHT, S., MANASSEN, J.; The Second Dissociation Constant of H<sub>2</sub>S; J. Electrochem. Soc., v.134, 1987, p.918–921.
- [126] Solubility Products Constants; disponível em [http://www4.ncsu.edu/~franzen/public\\_html/CH201/data/Solubility\\_Product\\_Constants.pdf](http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH201/data/Solubility_Product_Constants.pdf); acessado em agosto de 2018.
- [127] VANYSEK, P; Electrochemical series; In Haynes, William M. Handbook of Chemistry and Physics: 93rd Edition, Chemical Rubber Company, 2016, p5–80.
- [128] BROWN, T. L., LEMAY, H. E., BURSTEN, B. E., BURDGE, J. R.; Química: a ciência central; 9ª ed., São Paulo: Pearson Education, 2005.
- [129] BOTTINO, M. A., GUIMARÃES, M. V. M., COSTA, V., SANTOS, D. R.; Oxidação e Corrosão na União dos Implantes Osseointegrados com Diferentes Ligas Metálicas; Pós-Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos, v.2, no.1, 1999.