

# COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO API 5L X52MS EM DIFERENTES SOLUÇÕES NORMATIZADAS \*

Rodrigo Monzon Figueredo<sup>1</sup>  
Mariana Cristina de Oliveira<sup>2</sup>  
Leandro Jesus de Paula<sup>3</sup>  
Heloisa Andréa Acciarí<sup>4</sup>  
Eduardo Norberto Codaro<sup>5</sup>

## Resumo

A qualificação dos aços utilizados na construção de dutos para serviço ácido geralmente se faz através de testes laboratoriais em meios corrosivos normatizados, sendo os mais utilizados as soluções descritas nas normas NACE TM0284 e TM0177. Neste trabalho, o processo corrosivo do aço API 5L X52MS foi estudado por meio de curvas de polarização potenciodinâmica do material exposto às soluções 284-B, 177-A e 177-B. As taxas de corrosão desse tipo de aço foram determinadas em cada meio, concluindo-se que a severidade do meio de teste se reduz com o incremento do pH, o qual tem impacto direto sobre a solubilidade dos produtos de corrosão e também sobre a difusão de hidrogênio atômico para o interior do material.

**Palavras-chave:** API 5L X52MS; Aço carbono; Corrosão; Curvas de polarização

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL API 5L X52MS IN DIFFERENT STANDARDIZED SOLUTIONS

### Abstract

The qualification of steels used in the construction of ducts for acid service is usually done through laboratory tests in corrosive media standardized, the most used are the solutions described in NACE standards TM0284 and TM0177. In this work, the corrosion process of API 5L X52MS steel was studied by means of potentiodynamic polarization curves of the carbon steel API 5L X52MS exposed to solutions 284-B, 177-A and 177-B. The corrosion rates of this kind of steel were determined in each medium and it was concluded that the severity of the test medium is reduced by increasing the pH, which has a direct impact on the solubility of the corrosion products and also on the diffusion of atomic hydrogen into the material.

**Keywords:** API 5L X52MS; Carbon steel; Corrosion; Polarization Curves.

<sup>1</sup> Engenharia Mecânica, aluno de graduação, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia Mecânica, aluna de mestrado, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia Mecânica, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Doutora em Química, Professora Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Doutor em Ciências Químicas, Professor Adjunto, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Novas fontes de energia têm sido exploradas nas últimas décadas, como alternativa ao uso dos combustíveis fósseis, porém estes atualmente respondem por aproximadamente 81% da matriz de energética global. Tendo em vista esta relevância e acrescentando o fato de que o maior potencial de extração de petróleo atualmente se encontra abaixo dos leitos oceânicos, uma das maiores preocupações é a durabilidade dos equipamentos submersos, sobretudo em condições extremas de temperatura, pressão, tensão e da própria corrosividade do ambiente marinho [1, 2]. A fragilização e trincamento de aços submetidos a ambientes corrosivos na presença de sulfeto de hidrogênio tem grande relevância no mercado de exploração e refino de óleo e gás. No Brasil, especialmente após as descobertas das reservas da região do pré-sal, este tem sido um tema importante no desenvolvimento dos equipamentos para a extração dos fluidos desta reserva. O petróleo extraído da região do pré-sal no Brasil apresenta condições muito específicas, pois vem misturado com água de elevada salinidade, dureza e teor de dióxido de carbono. Além do sulfeto de hidrogênio, tiois, tioéteres e outros compostos contendo enxofre também estão presentes em muitos dos produtos brutos provenientes do petróleo e do gás natural. Por isso, a PETROBRÁS estuda em conjunto com os fabricantes de dutos o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes à corrosão. Um aspecto importante neste tipo de fenômeno é o pH do meio, o qual impacta diretamente na intensidade do processo corrosivo [3-5].

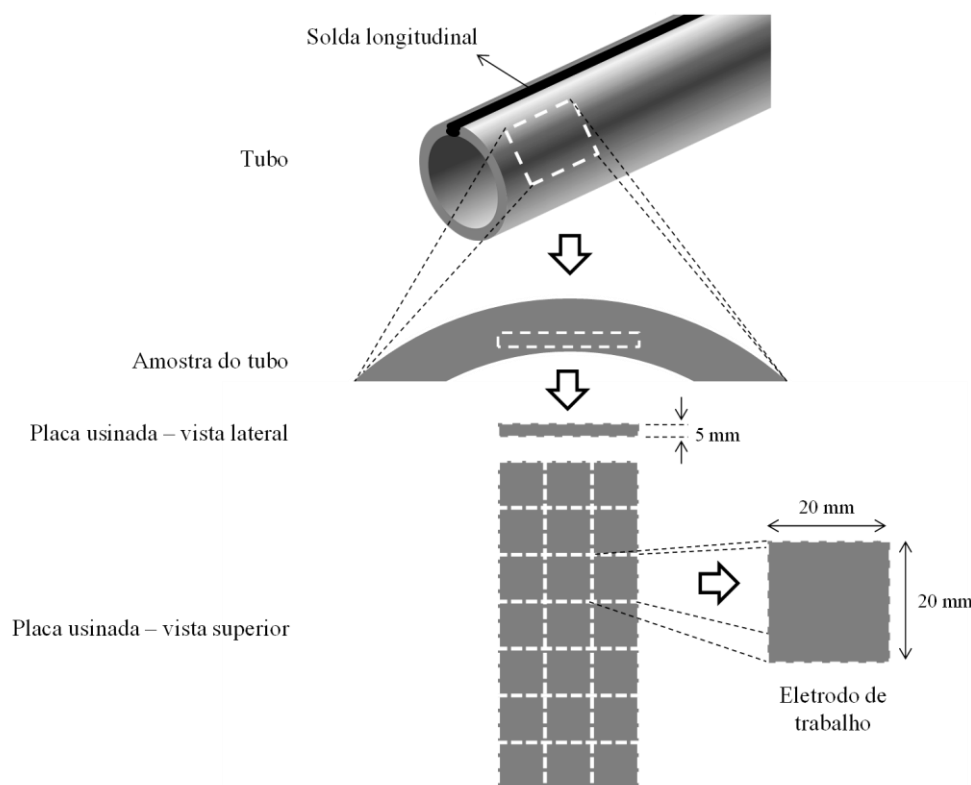
O American Petroleum Institute destaca-se como organismo normalizador, fornecendo uma completa gama de normas e diretrizes para toda a cadeia produtiva da extração, produção e distribuição de combustíveis fósseis. Destaca-se a norma API 5L que estabelece padrões para os tubos usados para o transporte de óleo e gás, a especificação dos materiais a serem utilizados como corpos de prova e as condições de teste laboratoriais de corrosão [6, 7].

Na indústria de fabricação de dutos é comum classificar o aço para ambientes *sour* com referência a uma das soluções salinas NACE 177-A, 177-B e 284-B [8, 9], ou seja, classificar um aço como API 5L X52MS - solução 177-A significa dizer que este material foi projetado e qualificado para suportar as condições de teste na solução NACE 177-A. Porém, uma incerteza existe na extrapolação dos resultados, quando um duto originalmente projetado e qualificado em uma condição pretende-se utilizar em outras condições. Vários autores já se dedicaram ao estudo dos processos corrosivos, empregando diferentes técnicas, materiais e meios de teste. Num trabalho recente [10] técnicas eletroquímicas foram utilizadas para determinar a influência da microestrutura dos aços carbono no processo de corrosão por H<sub>2</sub>S, na solução 177-A em pH 2,8. O trabalho mostrou que as regiões bainíticas dos aços carbono são mais atacadas que as regiões ferríticas-perlíticas.

Apesar da grande diversidade de trabalhos voltados aos estudos dos efeitos corrosivos dos meios contendo cloretos e sulfetos, observam-se ainda oportunidades para aprimoramento do conhecimento deste fenômeno em materiais e meios de teste específicos. Em virtude disto, este trabalho visa estudar a influência das soluções de teste NACE 177-A, 177-B e 284-B no processo de corrosão do aço API 5L X52MS, através da realização ensaios eletroquímicos, apresentando uma abordagem prática e de aplicação direta na indústria de fabricação de dutos para condução de óleo e gás.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos-de-prova utilizados como eletrodo de trabalho foram usinados a partir de uma amostra de 600 x 300 mm, retirada do tubo X52MS por corte a plasma. Esta amostra foi serrada, fresada e retificada em processos refrigerados com fluido de usinagem, de forma a remover toda a região termicamente afetada pelo calor do processo de amostragem, resultando em 21 corpos-de-prova de 20 x 20 x 5 mm, obtidos o mais próximo possível da superfície interna do tubo. Na Figura 1 pode-se observar de forma esquemática o processo de obtenção dos eletrodos de trabalho.



**Figura 1.** Esquema de obtenção dos eletrodos de trabalho

A composição química desse aço é mostrada na Tabela 1 e está de acordo com sua classificação conforme a norma API 5L. O resumo das principais propriedades mecânicas é apresentado na Tabela 2.

**Tabela 1.** Composição química do aço X52MS (%m/m)

Aço	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
X52MS	0,03	0,21	1,18	0,01	0,000	0,004	0,03	0,01

**Tabela 2.** Propriedades mecânicas do aço

Aço	LE (MPa)	LR (MPa)	EL(%)	Dureza (HV <sub>10</sub> )	Tenacidade a -20°C (J)
X52MS	440	485	44	173	403

As soluções de teste 177-A e 177-B, definidas na norma NACE TM0177, e a solução 284-B, definida na norma NACE TM0284, foram utilizadas como eletrólito nos ensaios eletroquímicos. As faixas de pH destas soluções saturadas com H<sub>2</sub>S são apresentadas na Tabela 3 e as composições químicas na Tabela 4 e 5.

**Tabela 3.** Soluções de teste conforme as normas NACE TM 0284 e NACE TM 0177

Solução	pH
NACE 177-A	2,6 - 2,8
NACE 177-B	3,4 - 3,6
NACE 284-B	4,8 - 5,4

**Tabela 4** - Composição química das soluções 177-A e 177-B

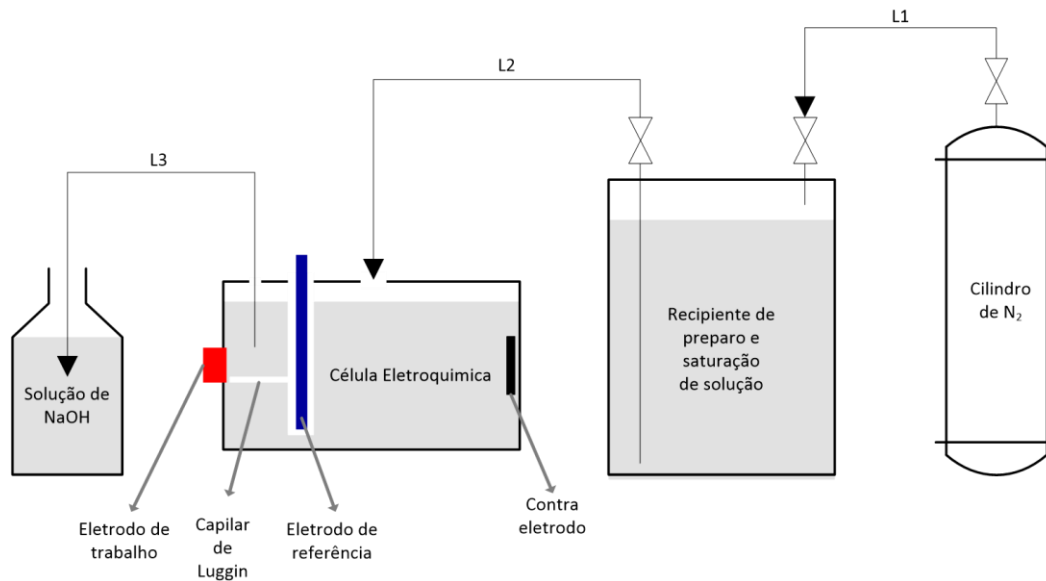
Componente	Concentração (%m/m)	
	177-A	177-B
NaCl	5,0	5,0
HCH <sub>3</sub> COO	0,50	2,5
NaCH <sub>3</sub> COO	-	0,41

**Tabela 5** - Composição da solução 284-B ajustada a pH 8,2 com NaOH 0,10 mol/L

Componente	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
NaSO <sub>4</sub>	4,09
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11,11
CaCl <sub>2</sub>	1,16
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,042
KCl	0,695
NaHCO <sub>3</sub>	0,201
KBr	0,101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,027
NaF	0,003

As medidas foram realizadas a temperatura e pressão ambiente em uma célula eletroquímica plana de três eletrodos fabricada pela Princeton Applied Research. Um eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl foi utilizado como referência e uma rede de platina como contra-eletródo. A solução teste foi preparada separadamente, desaerada com N<sub>2</sub>(g) 99,999%, saturada com H<sub>2</sub>S(g) 99,9% e posteriormente transferida para a célula pela aplicação de pressão positiva de N<sub>2</sub>(g) 99,999%, conforme ilustrado na Figura 2. A saída da célula foi direcionada para um frasco lavador contendo solução de NaOH. A célula foi acoplada a um potenciostato Autolab PGSTAT302, equipado com software Autolab NOVA 1.10.

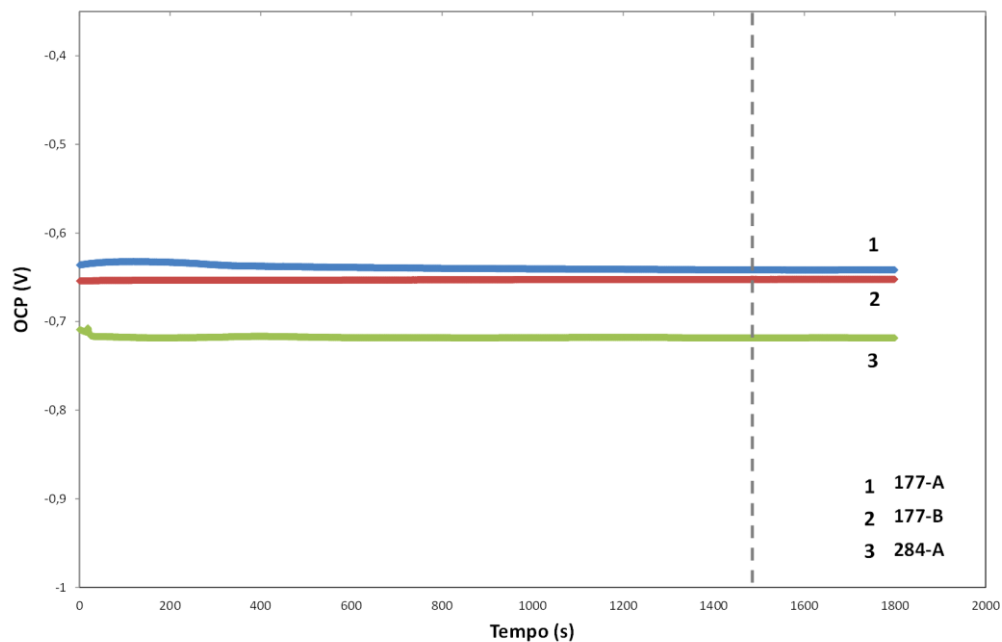
Primeiramente foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) por 1800 s, sendo o valor ao final deste período registrado e tomado como referência para as medidas potenciodinâmicas. Na sequência foi realizada varredura dos ramos catódico e anódico a uma taxa de 0,166 mV/s. Os dados foram exportados para formato de planilha eletrônica utilizando-se o software Autolab NOVA 1.10. A técnica de regressão de Tafel foi aplicada aos dados e utilizando-se o software MS Excel 2010 foram gerados os gráficos para análise e cálculo dos parâmetros.



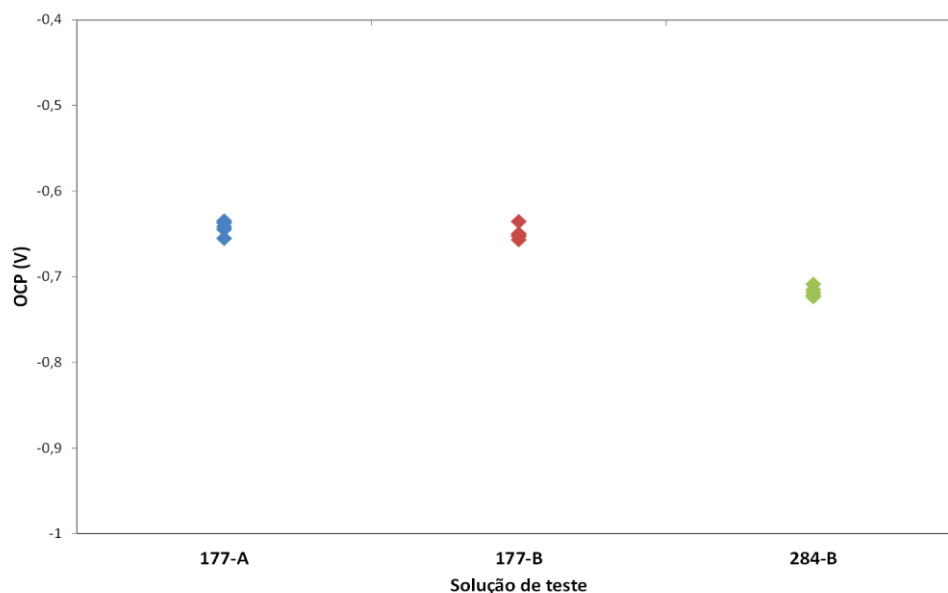
**Figura 2.** Representação esquemática do experimento eletroquímico. L1 - linha de pressurização; L2 - linha de transferência de solução para a célula; L3 - Linha de lavagem de gases.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores do OCP para o aço X52MS em cada solução de teste são praticamente estáveis após aproximadamente 1000 s, como pode ser observado na Figura 1, alcançando um estado aparentemente estacionário para tempos maiores. Os valores do OCP a 1800 s foram muito próximos para as soluções 177-A e 177-B de pH similares, tornando-se ligeiramente mais negativos ( $\sim 60$  mV) para a solução 284-B de maior pH. As medidas do OCP foram reproduzíveis, como mostra o gráfico de dispersão da Figura 4.

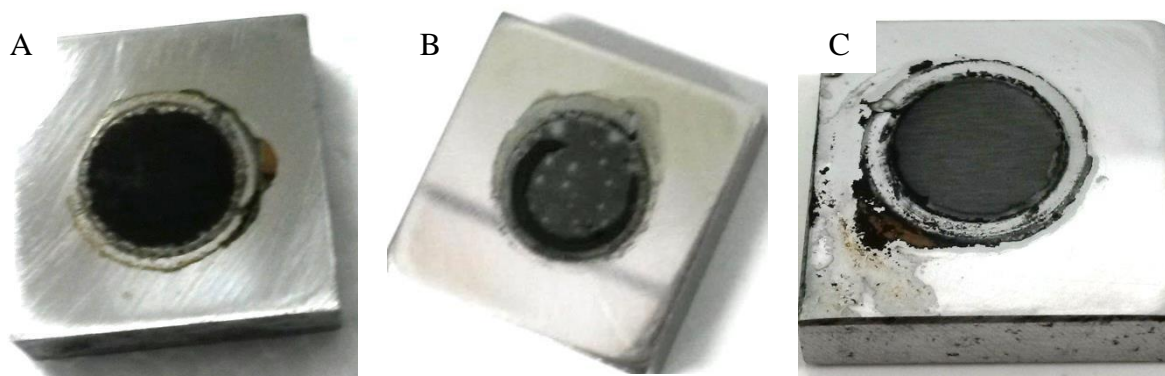


**Figura 1.** Medidas de potencial a circuito aberto do aço durante 30 min de exposição



**Figura 4.** Diagrama de dispersão do potencial a circuito aberto medido 1800 s

O fato do potencial a circuito aberto manter-se estável indica que não há uma mudança significativa nas reações anódica e catódica durante o tempo de exposição do aço em cada solução. Isso é consistente com a presença de um filme descontínuo de mackinawita que não passiva a superfície metálica e, indiretamente, faz com que a reação de transferência de carga controle a velocidade de corrosão nessa faixa de pH [11]. A Figura 5 revela a formação de produtos de corrosão insolúveis sobre as superfícies dos eletrodos de trabalho mesmo em baixos valores de pH, nos quais as solubilidades dos sulfetos de ferro são maiores. Isto provavelmente se deve ao aumento do pH local nas proximidades da superfície do eletrodo, decorrente da reação catódica de redução do hidrogênio, como também observado por outros autores [10]. Entre as características mais evidentes das imagens pode-se destacar um precipitado mais compacto na Figura 5A e um filme descontínuo na Figura 5B.



**Figura 5.** Aspecto dos eletrodos de trabalho ao final das medidas eletroquímicas em: A - Solução NACE 284-B; B - 177-B; C - 177-A

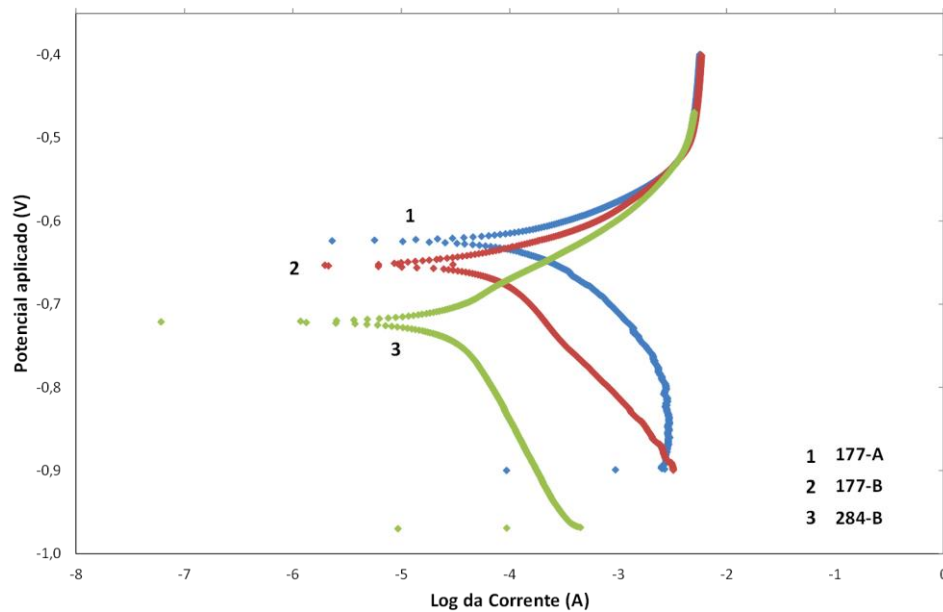
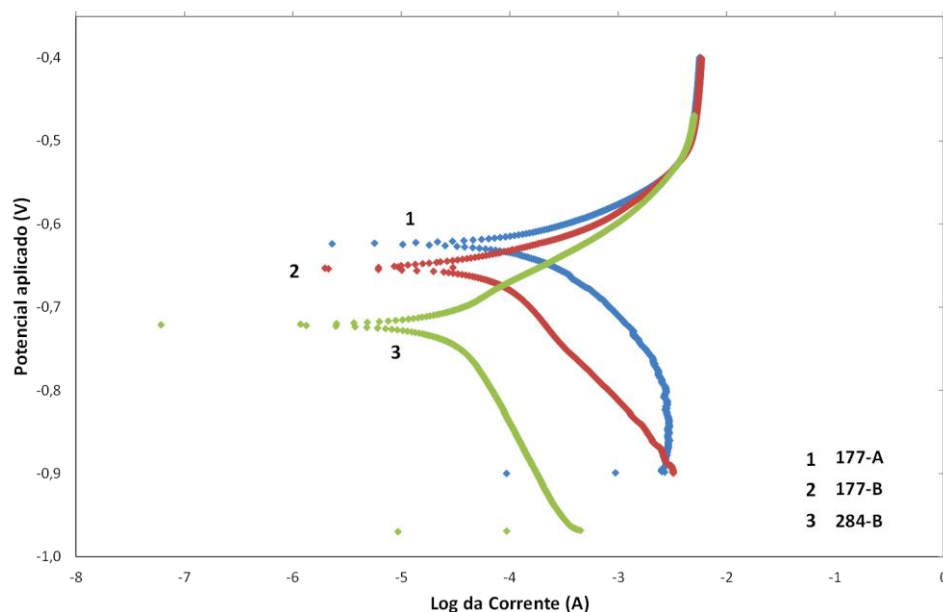


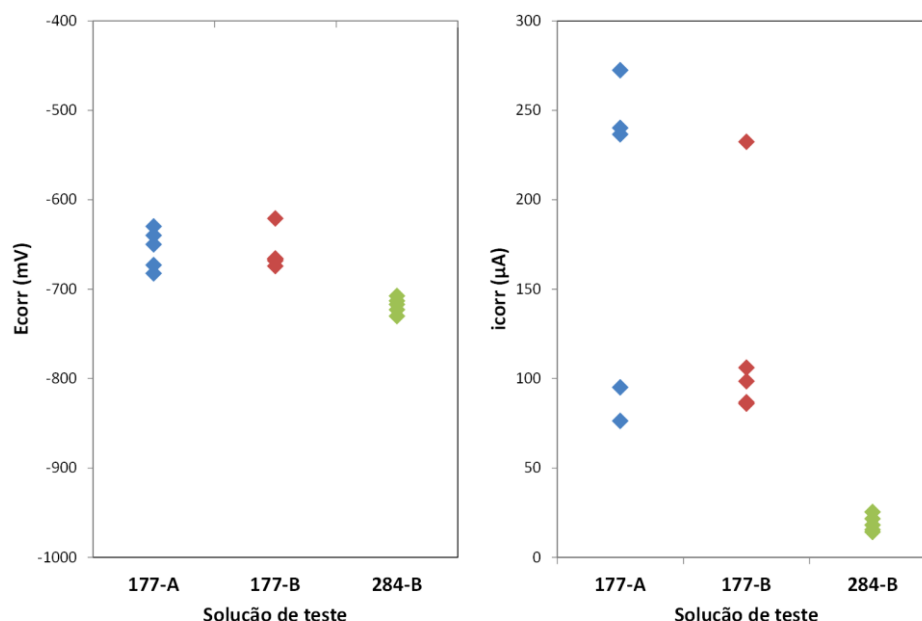
Figura 6) sugere que o processo corrosivo é controlado por ativação nos três meios, já que ocorre incremento da corrente em função do potencial, em ambos os ramos anódico e catódico. Também se observa um deslocamento das curvas para a direita indicando o aumento da velocidade de corrosão com a diminuição do pH. As curvas parecem mostrar uma corrente limite a potenciais maiores que -0,5 V, fenômeno atribuído a uma limitação difusional, resultado da restrição de acesso das espécies eletroquimicamente ativas [12].



**Figura 6.** Curvas de polarização do aço X52MS nas soluções de teste

Na Figura 7 observa-se baixa dispersão para os resultados de  $E_{corr}$ , conforme o esperado segundo a Figura 4. No caso da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) a dispersão observada foi bem elevada nas soluções 177-A e 177-B, chegando a uma diferença entre valores de cerca de 50% do valor médio calculado. Este fato pode ter origem no tipo de produto de corrosão formado e a mudança contínua da área ativa da superfície a baixos valores de pH, quando comparado com aquele da solução 284-B. É sabido que a formação de produtos de corrosão em meio sulfídrico tem impacto

direto sobre as taxas de corrosão, porém ainda não são claras as relações entre os produtos formados e as taxas obtidas [13].



**Figura 7.** Diagrama de dispersão dos parâmetros E<sub>corr</sub> e i<sub>corr</sub>

Considerando-se a tendência nos valores médios dos parâmetros de corrosão (Tabela 6) observa-se um incremento na corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>) com a diminuição do pH. As velocidades de corrosão são elevadas, apesar da formação dos produtos de corrosão, observados nos eletrodos após o OCP (Figura 5). Isto é consistente com as constatações experimentais de outros autores [14, 15], que revelam que os filmes de sulfetos precipitados a  $\text{pH} \leq 4$  são descontínuos ou porosos, a  $\text{pH} \geq 6$  são mais compactos e entre esses valores possuem características intermediárias. O aumento da agressividade do meio também é refletido na diminuição da resistência de polarização (R<sub>p</sub>).

**Tabela 6.** Valores médios dos parâmetros de corrosão calculados a partir das curvas de polarização

Solução	pH inicial	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA)	R <sub>p</sub> (Ω)
177 - A	2,7	-655	0,184	191
177 - B	3,5	-659	0,122	221
284 - B	5,4	-718	0,019	1146

## 4 CONCLUSÃO

De forma geral conclui-se que o tipo de corrosão do aço carbono API 5L X52MS tem relação direta com o pH da solução de teste, sendo o meio mais agressivo quanto menor o pH. Quando este aço foi exposto à solução 177-A, a corrosão pode ser considerada generalizada. Na solução 177-B, a velocidade de corrosão é menor, provavelmente pela diminuição da área ativa da superfície causada pela precipitação de sulfetos. Na solução 284-B de maior pH, a velocidade de corrosão foi no mínimo 5 vezes menor que nas outras condições, fato atribuído à formação de uma camada de sulfeto mais espessa que confere certa proteção à superfície deste aço.



## Agradecimentos

Figueredo RM agradece à PROEX/UNESP e Oliveira MC à CAPES pelas bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

- 1 INDÚSTRIA HOJE, 2013. Disponível em: <[www.industriahoje.com.br/wp-content/uploads/downloads/2013/04/API.pdf](http://www.industriahoje.com.br/wp-content/uploads/downloads/2013/04/API.pdf)> Acesso em 30 de Setembro de 2016.
- 2 USIMINAS, 2016. Disponível em: <<http://www.usiminas.com/nossos-produtos/sincron/>> Acesso em 30 de Setembro de 2016.
- 3 Marcus, P. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Marcel Dekker; 2002.
- 4 Roberge, P. R. Corrosion Engineering: Principles and Practice. McGraw-Hill, 2008.
- 5 GENTIL, V. Corrosão. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- 6 API 5L. Specification for Line Pipe. Washington: API Publishing Services, 2012. ISO 15156-1. Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 1. Switzerland: International Organization for Standardization, 2009.
- 7 ISO 15156-2. Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 2. Switzerland: International Organization for Standardization, 2009. ISO 15156-1. Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 1. Switzerland: International Organization for Standardization, 2009.
- 8 ANSI / NACE TM0177. Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments. Houston: NACE International, 2016.
- 9 ANSI / NACE TM0284. Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. Houston: NACE International, 2011.
- 10 KIM, S J, PARK, J H, KIM, K Y Effect of microstructure on sulfide scale formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in sour environment. Materials Characterization. 2016; 111: 14–20.
- 11 SHOESMITH, D W et al. The formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. J. Electrochem. 1980; 1007–1015.
- 12 TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. [s.l: s.n.]. v. 26, 1994.
- 13 LIU, M. et al. Corrosion Behavior of X52 Anti-H<sub>2</sub>S Pipeline Steel Exposed to High H<sub>2</sub>S Concentration Solutions at 90°C. Journal of Materials Science and Technology. 2014; 30(5): 504–510.
- 14 ZHENG, Y et al. Mechanistic study of the effect of iron sulfide layers on hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. Nace Corrosion. 2015; 5933: 1–20.
- 15 SMITH, S N Current Understanding of Corrosion Mechanisms Due to H<sub>2</sub>S in Oil and Gas Production Environments. NACE Corrosion, 2015; 5485: 1–10..