



Milagros Mabel Guillén Núñez

**Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e
API 5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises
superficiais e eletroquímicas**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e
Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Ivani de S. Bott



Milagros Mabel Guillén Núñez

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO
DOS AÇOS API 5LX70 E API 5LX80 EM MEIO CONTENDO
CO₂ POR TÉCNICAS DE ANÁLISES SUPERFICIAIS E
ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Ivani de S. Bott

Orientadora

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC- Rio

Dra. Denise Souza de Freitas

Co-orientadora

Instituto Nacional de Tecnologia - INT

Dr. Helio Marques Kohler

Consultor Independente

Profa. Maria Isabel Pais da Silva

Departamento de Química - PUC- Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC - Rio

Rio de Janeiro, 20 de Março de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Milagros Mabel Guillén Núñez

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Nacional de São Agustin em 2002. Possui experiência profissional em corrosão.

Ficha Catalográfica

Guillén Núñez, Milagros Mabel

Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e API 5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises superficiais e eletroquímicas / Milagros Mabel Guillén Núñez ; orientadora: Ivani de S. Bott. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2006.

102 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciência dos materiais – Teses. 2. Corrosão. 3. Dióxido de Carbono. 4. Carbonato de ferro. 5. Aços API. I. Bott, Ivani de S. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

"Jamais deixe que as dúvidas paralitem suas ações. Tome sempre todas as decisões que precisar tomar, mesmo sem ter a segurança de estar decidindo corretamente."
(Paulo Coelho)

Ao meu pai e a minha mãe pelo apoio na realização de meus sonhos e amor incondicional na distância.

Agradecimentos

À minha orientadora e amiga, professora Ivani de S. Bott, PhD, pelo estímulo, ensinamentos e parceria durante a realização deste trabalho.

A minha co-orientadora Denise S. de Freitas, PhD, do Instituto Nacional de Tecnologia /INT pela orientação na realização dos ensaios eletroquímicos.

A CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Engenheiro do DCMM Marcos Henrique, PhD, pelo auxílio nos ensaios experimentais.

Ao Técnico de Laboratório Ronaldo, pelo auxílio nos ensaios de difração de Raios-X.

Ao Técnico de Laboratório Heitor Nuss Guimarães, pelo auxílio concedido.

A Percy Saavedra Pinto, pelo amor, estímulo e auxílio constante.

A meu irmão Raul Guillén Núñez, pelo apoio e estímulo.

Aos meus colegas do INT-Rio, em geral, pelas palavras de apoio e estímulo.

A Célia Tomachuk dos Santos Catuogno, PhD, pelas contribuições técnico-científicas.

A CONFAB pela doação dos tubos dos aços X80.

Aos meus colegas da PUC-Rio, em geral, pelo apoio.

A todos os professores e funcionários do DCMM, pelos ensinamentos e ajuda.

Resumo

Milagros Mabel Guillén Núñez. **Avaliação do Comportamento em Corrosão dos Aços API 5L X70 e API 5L X80 em Meio Contendo CO₂ por Técnicas de Análises Superficiais e Eletroquímicas.** Rio de Janeiro, 2006. 102p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A seleção de materiais para o transporte de óleo e gás não é feita pela sua resistência à corrosão, mas sim pelas suas boas propriedades mecânicas, facilidade de fabricação e baixos custos. Devido às taxas de perda de material, causado pela corrosão interna, existe necessidade em se conhecer o comportamento dos aços de mais alta resistência, utilizados especialmente em gasodutos e oleodutos tais como API 5L X70 e API 5L X80. Um dos elementos responsáveis pela corrosão interna é o dióxido de carbono (CO₂). O principal produto de corrosão da reação deste gás com o aço é um precipitado de carbonato de ferro que em determinada temperatura se acredita poder retardar o processo de corrosão, agindo como uma barreira à difusão das espécies. Neste trabalho foi estudado o comportamento destes aços numa solução de 1% NaCl contendo CO₂, e a estabilidade do filme formado (FeCO₃) à diferentes temperaturas. Técnicas de análise eletroquímicas como: curvas de polarização, resistência à polarização linear e de impedância eletroquímica foram usadas para estudar a formação do filme de carbonato de ferro sobre a superfície dos aços. O filme também foi observado e caracterizado por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e difração de raios-X.

Palavras-chave

Corrosão; Dióxido de Carbono; Carbonato de ferro, Aços API X70 e X80

Abstract

Milagros Mabel Guillén Núñez. **Behaviour Corrosion of API 5L X70 and API 5L X80 Steels in a CO₂ Medium by Surface Analysis and Electrochemical Techniques.** Rio De Janeiro, 2005, 102p. MSc. Thesis - Department of Science of the Materials and Metallurgy, Pontifical University Catholic of Rio De Janeiro.

The selection of materials for the transport of oil and gas, is not always made sufficiently emphasizing corrosion resistance, but rather good mechanical properties, ease of fabrication and low cost. Due to the material loss rates resulting from internal corrosion, it becomes necessary to thoroughly characterize the behaviour of the high strength steels which are used for oil and gas pipelines, such as API 5L X70 and API 5L X80. One the contributing factors responsible for internal corrosion is carbon dioxide (CO₂). The main corrosion product resulting from the action of this gas, in solution, on the steel is an iron carbonate precipitate which is believed to retard further corrosion at some temperatures, acting as a diffusion barrier to the chemical species involved. The current work studies the behaviour of the above steels in a 1% NaCl solution containing CO₂, and the stability of the FeCO₃ film formed at different temperatures. Electrochemical analysis techniques, such as polarization curves, linear polarization resistance and impedance measurements were used to study the formation of the iron carbonate film on the surface of the steels. The film was also observed and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords

Corrosion; Carbon dioxide; iron carbonate; API X70 e API X80 steel

Sumário

1	Introdução	17
1.1.	Objetivos e relevância do trabalho	19
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Processos de obtenção dos aços de alta resistência e baixa liga (ARBL)	20
2.1.1.	Processo de Laminação Controlada	20
2.1.2.	Laminação Controlada com resfriamento acelerado	22
2.1.3.	Produção do aço API 5L X80 no Brasil	23
2.1.4.	Processo UOE	24
2.2.	Corrosão	25
2.3.	Corrosão com Dióxido de Carbono	27
2.3.1.	Histórico	27
2.3.2.	O Dióxido de Carbono	28
2.3.3.	Principais fatores que afetam a corrosividade pelo CO ₂	29
2.4.	Mecanismo da corrosão por CO ₂	31
2.4.1.	Reações químicas	31
2.4.2.	Reações eletroquímicas na superfície do metal	33
2.4.3.	Processo de transporte	34
2.5.	Filme de Carbonato de Ferro	34
2.5.1.	Influência do pH	35
2.5.2.	Influência da temperatura	35
2.5.3.	Influência da microestrutura do aço	36
3	Materiais e métodos	39
3.1.	Materiais	39
3.1.1.	Amostragem e confecção dos corpos de prova	40
3.2.	Ensaio de imersão	41

3.2.1. Preparação e limpeza dos corpos-de-prova	41
3.2.2. Montagem dos Corpos de Prova	41
3.3. Análise de difração de Raios-X após ensaio de imersão	43
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
3.5. Determinação da taxa de corrosão	44
3.6. Ensaio eletroquímico	45
3.6.1. Curvas de polarização	45
3.6.2. Resistência à Polarização Linear	46
3.6.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	48
3.6.3.1. O método de espectroscopia de impedância eletroquímica	49
3.6.4. Eletrodo de trabalho	51
3.6.5. Montagem da célula eletroquímica	52
4 Resultados	54
4.1. Análise de difração de Raios-X	54
4.1.1. Metal de base	54
4.1.1.1. Temperatura ambiente	54
4.1.1.2. Temperatura 40°C	55
4.1.1.3. Temperatura 60°C	56
4.1.1.4. Temperatura 80°C	58
4.1.2. Junta soldada	60
4.1.2.1. Temperatura ambiente	60
4.1.2.2. Temperatura 60°C	61
4.1.2.3. Temperatura 80°C	62
4.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura	64
4.2.1. Metal de base	65
4.2.1.1. Temperatura ambiente	65
4.2.1.2. Temperatura 40°C	66
4.2.1.3. Temperatura 60°C	66
4.2.1.4. Temperatura 80°C	68
4.2.2. Junta soldada	70
4.2.2.1. Temperatura ambiente	70
4.2.2.2. Temperatura 60°C	72

4.2.2.3. Temperatura 80°C	75
4.3. Determinação da taxa de corrosão	78
4.4. Análise eletroquímica	79
4.4.1. Curvas de polarização anódicas	79
4.4.1.1. Metal de Base	80
4.4.1.2. Junta soldada	81
4.4.2. Resistência à polarização linear (RPL)	82
4.4.2.1. Metal de base	82
4.4.2.2. Junta soldada	83
4.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	84
4.4.3.1. Metal de base	85
4.4.3.2. Junta soldada	86
5 Discussão	89
5.1. Introdução	89
5.2. Efeito da microestrutura	89
5.3. Ensaio eletroquímicos	93
6 Conclusões	97
7 Bibliografia	99

Lista de figuras

Figura 1: Ilustração esquemática de mudanças microestruturais na laminação controlado	22
Figura 2: Esquema do resfriamento acelerado.	23
Figura 3: Processo UOE	24
Figura 4: Prensagem da chapa na forma de U	24
Figura 5: O ciclo dos metais	25
Figura 6: Pilha de corrosão eletroquímica	26
Figura 7: Microestrutura ferrítica/perlítica do aço API X70	39
Figura 8: Microestrutura bainítica com AM (austenita-martensita) do aço API X80	40
Figura 9: Confeção dos corpos de prova	41
Figura 10: Montagem experimental do ensaio de imersão onde: A.- termômetro, B – recipiente, C- corpos de prova, D - banho termostático, E - solução 1% NaCl, F - entrada do gás, G - saída do gás.	42
Figura 11: Metodologia de trabalho nos testes de imersão	43
Figura 12: Esquema simplificado	46
Figura 13: Relação linear entre a densidade de corrente e o potencial	47
Figura 14: Potencial aplicado e corrente resultante relativo ao método de Espectroscopia de Impedância eletroquímica.	49
Figura 15: Interface eletrodo-eletrólito (a), circuito equivalente em (b).	50
Figura 16: Diagrama de Nyquist	50
Figura 17: Diagrama de Bode	51
Figura 18: Montagem do eletrodo de trabalho	52
Figura 19: Montagem da Célula Eletroquímica	53
Figura 20: Difratoograma de Raios-X para a temperatura ambiente metal de base, (a) X70 fase imersa, (b) X80 fase imersa.	55
Figura 21: Difratoograma de Raios-X para a temperatura 40°C metal de base, (a) X70 fase vapor, (b) X80 fase vapor.	56
Figura 22: Difratoograma de Raios-X para a temperatura 60°C metal de base, (a) X70 fase imersa, (b) X70 fase vapor, (c) X80 fase imersa, (d) X80	

- fase vapor. 58
- Figura 23: Difratoograma de Raios-X para a temperatura 80°C metal de base,
(a) X70 fase imersa, (b) X70 fase vapor, (c) X80 fase vapor. 59
- Figura 24: Difratoograma de Raios-X para a temperatura ambiente junta
soldada, (a) X70 fase imersa, (b) X80 fase imersa. 60
- Figura 25: Difratoograma de Raios-X para a temperatura 60°C junta soldada,
(a) X70 fase imersa, (b) X70 fase vapor, (c) X80 fase vapor. 62
- Figura 26: Difratoograma de Raios-X para a temperatura 80°C junta soldada,
(a) X70 fase vapor, (b) X80 fase imersa, (c) X80 fase vapor. 63
- Figura 27: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X,
para o metal de base na temperatura ambiente (a) aço X70 fase imersa -
superfície, (b) aço X70 fase imersa – lateral, (c) aço X80 fase vapor -
superfície, (d) aço X80 fase vapor – lateral. 65
- Figura 28: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X,
para o metal de base na temperatura 40°C, (a) aço X70 fase vapor -
superfície, (b) aço X70 fase vapor – lateral, (c) aço X80 fase vapor -
superfície, (d) aço X80 fase vapor – lateral. 66
- Figura 29: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X,
para o metal de base na temperatura 60°C (a) aço X70 fase imersa -
superfície, (b) aço X70 fase imersa – lateral, (c) aço X70 fase vapor -
superfície, (d) aço X70 fase vapor – lateral, (e) aço X80 fase imersa -
superfície, (f) aço X80 fase imersa – lateral, (g) aço X80 fase vapor -
superfície, (h) aço X80 fase vapor – lateral. 68
- Figura 30: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X,
para o metal de base na temperatura 60°C (a) aço X70 fase imersa -
superfície, (b) aço X70 fase imersa – lateral, (c) aço X70 fase vapor -
superfície, (d) aço X70 fase vapor – lateral, (e) aço X80 fase vapor -
superfície, (f) aço X80 fase vapor – lateral. 69
- Figura 31: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X,
para junta soldada na temperatura ambiente (a) aço X70 junta soldada
fase imersa - superfície, (b) aço X70 ZTA fase imersa – superfície, (c)
aço X70 junta soldada fase imersa - lateral, (d) aço X80 junta soldada
fase imersa – superfície, (e) aço X80 ZTA fase imersa - superfície, (f)

- aço X80 junta soldada fase imersa – lateral. 71
- Figura 32: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X, para junta soldada na temperatura 60°C (a) aço X70 junta soldada fase imersa – superfície, (b) aço X70 ZTA fase imersa - superfície, (c) aço X70 junta soldada fase imersa – lateral, (d) aço X70 junta soldada fase vapor – superfície, (e) aço X70 ZTA fase vapor - superfície, (f) aço X70 junta soldada fase imersa – lateral, (g) aço X80 junta soldada fase vapor – superfície, (h) aço X80 ZTA fase vapor - superfície, (i) aço X80 junta soldada fase vapor – lateral. 74
- Figura 33: Imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X, para junta soldada na temperatura 80°C (a) aço X70 junta soldada fase vapor – superfície, (b) aço X70 ZTA fase vapor - superfície, (c) aço X70 junta soldada fase vapor – lateral, (d) aço X80 junta soldada fase imersa – superfície, (e) aço X80 ZTA fase imersa – superfície, (f) aço X80 junta soldada fase imersa - lateral, (g) aço X80 junta soldada fase vapor – superfície, (h) aço X80 ZTA fase vapor – superfície, (i) aço X80 junta soldada fase vapor – lateral. 77
- Figura 34: Taxas de corrosão em mm/ano na fase imersa 78
- Figura 35: Taxas de corrosão em mm/ano na fase vapor 79
- Figura 36: Curvas de polarização anódica típicas obtidas para a solução 1%NaCl com borbulhamento de CO₂ (99,9%), para todas as temperaturas nos dois aços X70 e X80 para o metal de base. (a)X70, temperatura ambiente, (b)X80, temperatura ambiente (c)X70 40°C, (d)X80, 40°C, (e)X70, 60°C, (f)X80, 60°C, (g)X70, 80°C, (h)X80, 80°C. 81
- Figura 37: Curvas de polarização anódica típicas obtidas para a solução 1%NaCl com borbulhamento de CO₂ (99,9%), para todas as temperaturas nos dois aços X70 e X80 para a junta do metal. (a)X70, temperatura ambiente, (b)X80, temperatura ambiente (c)X70 40°C, (d)X80, 40°C, (e)X70, 60°C, (f)X80, 60°C, (g)X70, 80°C, (h)X80, 80°C. 82
- Figura 38: Curvas da resistência à polarização em solução contendo 1%NaCl com borbulhamento de CO₂ (99,9%), para o aço X70 e X80 metal de base. (a) temperatura ambiente, (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C. 83
- Figura 39: Curvas da resistência à polarização em solução contendo 1%NaCl

com borbulhamento de CO ₂ (99,9%), para o aço X70 e X80 junta soldada.	84
Figura 40: Gráficos de Nyquist dos aços X70 e X80 em solução de 1%NaCl com Borbulhamento de CO ₂ (99,9%), para o metal de base.	86
Figura 41: Gráficos de Nyquist dos aços X70 e X80 em solução de 1%NaCl com borbulhamento de CO ₂ (99,9%), para junta soldada.	88
Figura 42: Taxas de corrosão para o aço X70 metal de base e junta soldada	90
Figura 43: Imagens no microscópio óptico 50X para o aço X70 metal de base, a) 40°C e b) 80°C.	91
Figura 44: Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) 500X, para a aço X80 metal de base na temperatura de 60°C, obtidas em períodos diferentes (a) imagem após de 3 dias do ensaio (b) imagem após de 5 dias do ensaio,	92
Figura 45: Imagem no MEV do aço X80 metal de base, a) 40°C e b) temperatura ambiente.	93
Figura 46: Gráficos de Nyquist dos aços X70 e X80 junta soldada em solução de 1%NaCl com borbulhamento de CO ₂ (99,9%) em função da temperatura.	95
Figura 47: Curvas da resistência à polarização dos aços X70 e X80 metal de base e junta soldada em função da temperatura com 48 horas de imersão.com 48 horas de imersão.	96

Lista de tabelas

Tabela 1. Reações eletroquímicas	32
Tabela 2: Composição química dos aços API X70 e API X80	39
Tabela 3: Resultado da análise de difração de Raios-X	64
Tabela 4: Taxas de corrosão em mm/ano na fase submersa.....	78
Tabela 5: Taxas de corrosão em mm/ano na fase vapor.....	79