

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

CAUSAS DA OCORRÊNCIA DE PITES EM CUPONS DE AÇO CARBONO

Neusvaldo Lira de Almeida¹; Lorena Cristina de Oliveira Tiroel²; Adriano Garcia Bernal³;
Eduardo Wlaudemir Laurino⁴; Vanessa Yumi Nagayassu⁵; Vinícius de Ávila Jorge⁶

ABSTRACT

Recurrence in the identification of pits in coupons coming from pipelines with no history of pits and the values of corrosion rates predominantly low, hypothesized that this phenomenon was associated with the characteristics of coupons used and not with the aggressiveness of the product transported in the pipeline. Before treatment the coupons for the laboratory tests were found that some coupons had a corrosive process forward occurred during storage period. Weight loss coupons from different sources were subjected to tests of immersion, electrochemical testing, characterization of material and analysis by energy dispersive. The results indicated that the occurrence of pitting was associated with the manufacturing process of the material.

RESUMO

A recorrência na identificação de pites em cupons oriundos de dutos sem histórico de pites e com valores de taxas de corrosão predominantemente baixos, levantou a hipótese de que tal fenômeno estaria associado com as características dos cupons utilizados e não com a agressividade do produto transportado pelo duto. Antes do tratamento dos cupons para os ensaios de laboratório foi verificado que alguns cupons apresentavam um processo corrosivo avançado ocorrido durante o seu armazenamento. Cupons de perda de massa de diferentes procedências foram submetidos aos ensaios de imersão, ensaios eletroquímicos, de caracterização do material e a análises por dispersão de energia. Os resultados obtidos indicaram que a ocorrência dos pites estava associada ao processo de fabricação do material.

¹ Mestre em Engenharia Metalúrgica e Materiais – Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo – IPT.

² Mestre em Engenharia Química, Engenheira de Terminais e Dutos – PETROBRAS TRANSPORTES S.A

³ Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo – IPT.

⁴ Técnico de Inspeção de Equipamento, Consultor Técnico – PETROBRAS TRANSPORTES S.A

⁵ Mestre em Engenharia – Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo – IPT.

⁶ Engenheiro de Processamento – PETROBRAS TRANSPORTES S.A

Palavras chaves: aço-carbono, cupom de perda de massa, inclusões, pites

INTRODUÇÃO

Um duto de transporte de derivados claros e um duto de transporte de petróleo têm o seu processo corrosivo interno monitorado através das informações obtidas por cupons de perda de massa, dados de sonda de resistência elétrica e de biocupons. Os cupons de perda de massa instalados são periodicamente retirados e submetidos a ensaios e análises em laboratório para quantificar as taxas de corrosão. Com base nos valores de taxa de corrosão (generalizada ou localizada) dos cupons, os dutos recebem uma determinada classificação que servirão de referência para a implementação das medidas corretivas ou preventivas a serem tomadas.

A recorrente identificação de *pites* nos cupons retirados de dutos sem histórico de *pites* e com valores de taxas de corrosão predominantemente baixos, levou pesquisadores do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT e da Transpetro a investigarem as causas da ocorrência de *pites* nos cupons instalados nestes dutos. Como o aparecimento de *pites* coincidiu com a utilização de cupons de outra procedência, uma das hipóteses investigadas foi de que este fenômeno estivesse associado com algumas características dos novos cupons como, por exemplo, presença de inclusões metálicas, e não com a agressividade do produto transportado pelos dutos.

Inclusões metálicas estão presentes com relativa frequência em ligas metálicas e, no caso do aço carbono, as mais comuns são inclusões de sulfeto de ferro e de sulfeto de manganês. Dependendo do tipo de aço, algumas inclusões podem resultar em diminuição de propriedades mecânicas, especialmente nos aços de alta resistência. Do ponto de vista de corrosão, tanto as inclusões de sulfeto de ferro como as de sulfeto de manganês são catódicas em relação ao aço-carbono. As inclusões de sulfeto de ferro são mais catódicas do que as de sulfeto de manganês e, portanto, podem ser mais prejudiciais ao aço-carbono do que as de sulfeto de manganês.

Neste estudo, foram avaliados dois tipos de cupons, identificados como *Cupom A* e *Cupom B*, por meio de ensaios de imersão, ensaios eletroquímicos, de caracterização do material e de análises por dispersão de energia. Alguns destes ensaios foram realizados também, em aço API 5L que é o material utilizado para fabricação dos dutos de transporte.

METODOLOGIA

Cupons A e B foram submetidos a ensaios de imersão e a ensaios eletroquímicos tendo como meio, água coletada nos tanques de armazenamento de petróleo do Terminal de São Sebastião, em São Paulo (o duto de petróleo de onde foram retirados cupons com pites transporta petróleo deste terminal). O aspecto de alguns dos cupons antes dos ensaios está mostrado nas Figuras 1 e 2 (*Cupom B* e *Cupom A*, respectivamente). Pode-se observar que o *Cupom A* apresentava área com oxidação superficial. O *Cupom B* não apresentava oxidação. Os seguintes ensaios e análises foram realizados: análise química quantitativa para caracterização da liga metálica, exames metalográficos para verificação da microestrutura dos materiais, determinação da dureza dos materiais dos cupons, ensaio de imersão em água coletada nos tanques do terminal de petróleo, levantamento de curvas de polarização, na água coletada nos tanque do terminal de petróleo e análise por dispersão de energia.



Figura 1 – Aspecto de um *Cupom B* antes dos ensaios.



Figura 2 – Aspecto de um *Cupom A* antes dos ensaios. Nota-se oxidação superficial.

ENSAIOS E ANÁLISES

Análise química

Os materiais dos cupons foram submetidos à análise química para identificação liga metálica. Os resultados estão mostrados na Tabela 1 e indicam que os materiais apresentam composição química compatível com a do aço ABNT 1018.

Tabela 1 – Análise química do material dos cupons

Elementos	Cupom B	Cupom A		
		A1	A2	A3
Carbono - %C	0,16	0,16	0,16	0,18
Fósforo - %P	0,007	-	0,0029	0,009
Enxofre - %S	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04
Manganês - %Mn	0,70	0,70	0,69	0,69
Silício - %Si	0,20	0,036	0,033	0,20

Exame metalográfico

Os cupons foram submetidos a exames metalográficos para verificação da microestrutura e eventualmente identificar alguma alteração microestrutural que pudesse estar associada à ocorrência de corrosão localizada. Observou-se que a microestrutura dos materiais dos cupons apresentava-se diferente, mesmo em cupons da mesma procedência, como mostram as figuras 3 a 6. A análise de dois dos cupons A, com microestruturas aparentemente similares, mostrou que em apenas um deles havia pites. Assim, com base nos resultados do exame metalográfico, aparentemente não havia relação entre o tipo de microestrutura e a ocorrência de *pites*. Por outro lado, o cupom que apresentou *pite* continha grande quantidade de inclusões alongadas enquanto que o outro apresentou algumas pequenas inclusões. O *Cupom B* apresentou apenas algumas inclusões.



Figura 3 – Aspecto micrográfico da seção transversal do material de um cupom A que não foi instalado (cupom novo). Microestrutura de ferrita e perlita típica de aço baixo carbono. Ataque: nital.



Figura 4 – Aspecto micrográfico da seção transversal do material de um cupom A que apresentou pites. Microestrutura de ferrita e perlita típica de aço baixo carbono. Ataque: nital.

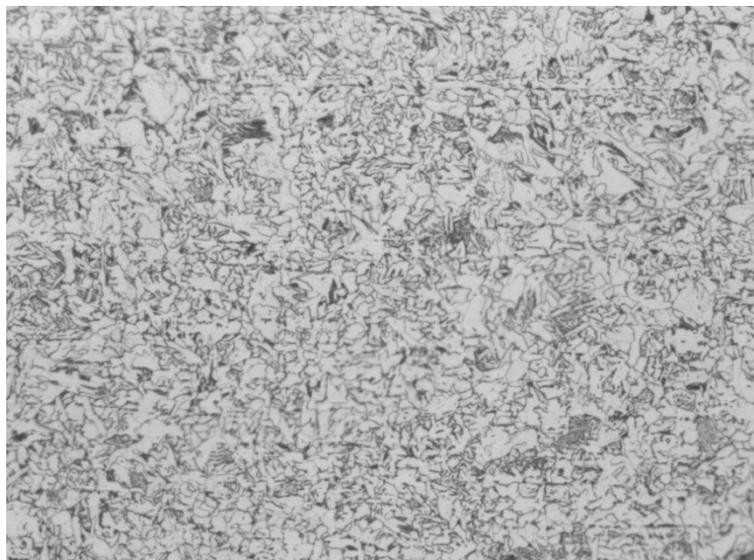


Figura 5 – Aspecto micrográfico da seção transversal do material de um cupom A que não apresentou *pites*. Microestrutura de ferrita e perlita típica de aço baixo carbono. Ataque: nital.

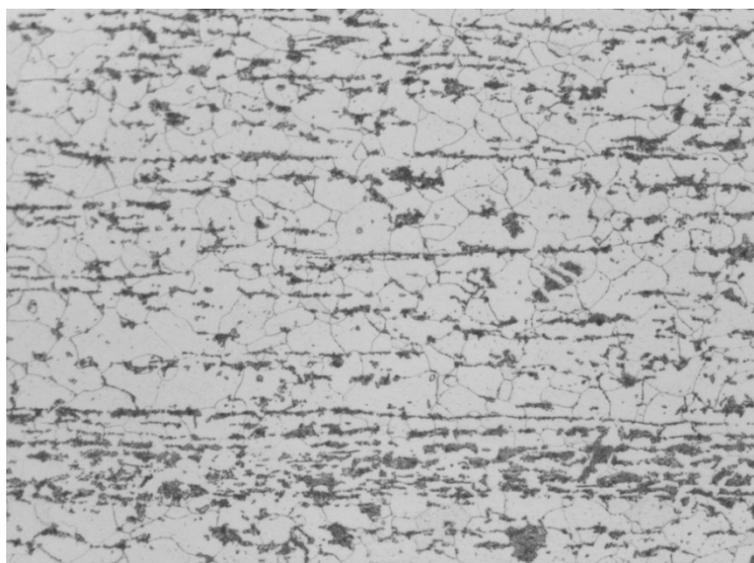


Figura 6 – Aspecto micrográfico da seção transversal do material de um cupom B que não apresentou *pites*. Microestrutura de ferrita e perlita típica de aço baixo carbono. Ataque: nital.

Determinação da dureza do material dos cupons

Os materiais dos cupons foram submetidos ao ensaio para determinação da dureza. Não foram observadas diferenças significativas nas durezas dos vários tipos de cupons, exceto do cupom novo A cuja dureza foi superior a dos demais, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Dureza dos materiais dos cupons

Cupons	HV	HRB
Cupom B (novo)	166	85
Cupom A (novo)	237	98
Cupom A com pite	154	81
Cupom A sem pite	165	85

Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão dos cupons B e A foram realizados em água coletada nos tanques de armazenamento de petróleo durante 30 dias para investigar a ocorrência de *pites* e também determinar a taxa de corrosão generalizada. Após o ensaio, os cupons foram decapados em solução de Clark (ASTM, G1) e avaliados com auxílio de uma lupa. Foram ensaiados nove cupons A e dois cupons B. Os resultados deste ensaio estão mostrados na Tabela 3.

Pelos resultados mostrados na Tabela 3, não houve diferenças significativas nas taxas de corrosão dos cupons; no entanto, praticamente todos os cupons A apresentaram vários pites. No caso dos cupons B embora tenham sido ensaiados apenas dois cupons, um deles apresentou um único pite. O outro não apresentou pites.

Tabela 3 - Taxas de corrosão e avaliação visual dos cupons após ensaio de imersão em água coletada em um tanque de armazenamento de petróleo.

Cupons		Taxa de corrosão (mm/ano)	Avaliação visual
B	1	0,24	Não apresentou pites.
	2	0,29	Apresentou um único pite raso.
A	1	0,25	Apresentou vários pites
	2	0,22	Apresentou vários pites
	3	0,18	Apresentou vários pites
	4	0,22	Apresentou vários pites
	5	0,20	Apresentou vários pites
	6	0,22	Apresentou vários pites
	7	0,24	Apresentou vários pites
	8	0,19	Não apresentou pites
	9	0,19	Apresentou vários pites

Ensaio eletroquímico

Os materiais dos cupons foram submetidos também a ensaios eletroquímicos em água coletada nos tanques do terminal de armazenamento de petróleo. As curvas de polarização obtidas apresentam aspectos típicos do aço carbono com corrosão governada por ativação, havendo pouca diferença entre os dois materiais, como ser observado na Figura 7. No entanto, em um exame visual com auxílio de uma lupa, pôde-se constatar que o *Cupom A*, além de corrosão generalizada, apresentava pites relativamente profundos enquanto que o *Cupom B* apresentava apenas corrosão generalizada.

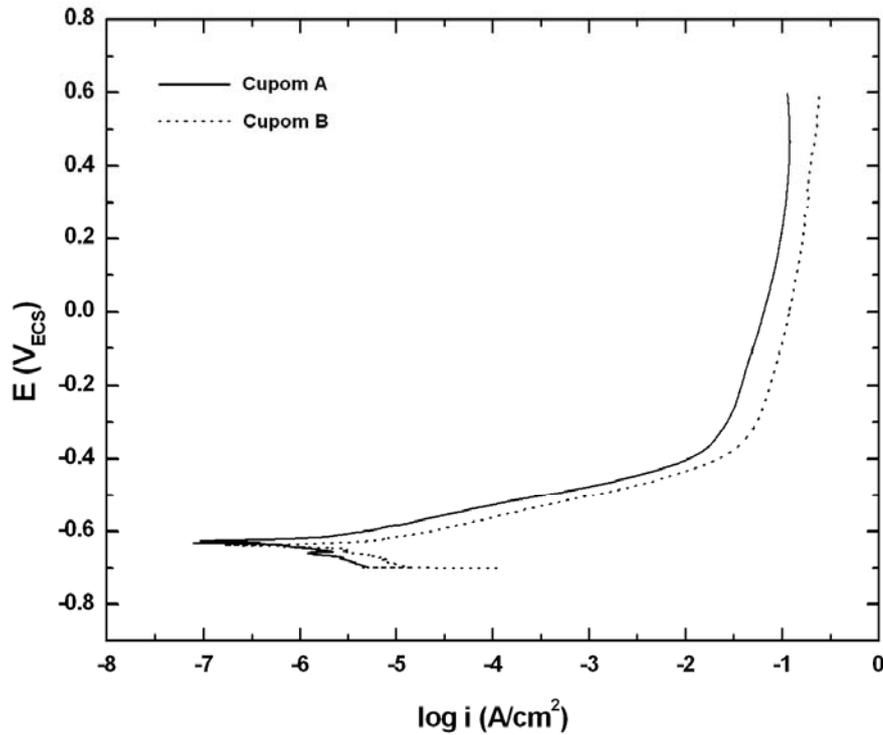


Figura 7 – Curvas de polarização dos materiais dos cupons A e B.

Análise por dispersão de energia

Foram realizadas análises por dispersão de energia (EDS) com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, modo ambiental, marca FEI, nos cupons A e B nas seções de topo e transversal, com o objetivo de identificar o tipo de inclusão nos materiais. Esta análise foi realizada também em um cupom de aço API 5L preparado exclusivamente para compará-lo com os cupons A e B. Foram identificadas inclusões de MnS em todos os cupons A e B analisados e também no cupom de aço API. No entanto na seção transversal do *Cupom A* havia uma grande densidade de inclusões e do tipo alongadas. No *Cupom B*, havia apenas algumas inclusões alongadas e de dimensões muito menores do que aquelas encontradas nos *Cupom A*. No cupom de aço API 5L, havia também algumas inclusões, porém de formato aproximadamente esféricos. As regiões analisadas estão apresentadas nas figuras 8, 9, 11, 12, 14 e 15. Os espectros de energia correspondentes e as análises semiquantitativas das inclusões estão mostrados nas figuras 10,13 e 16.

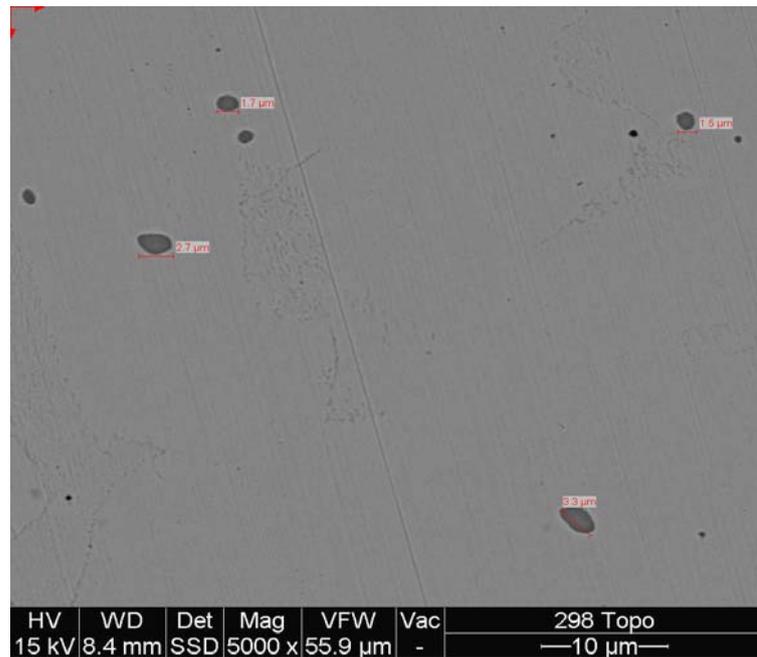
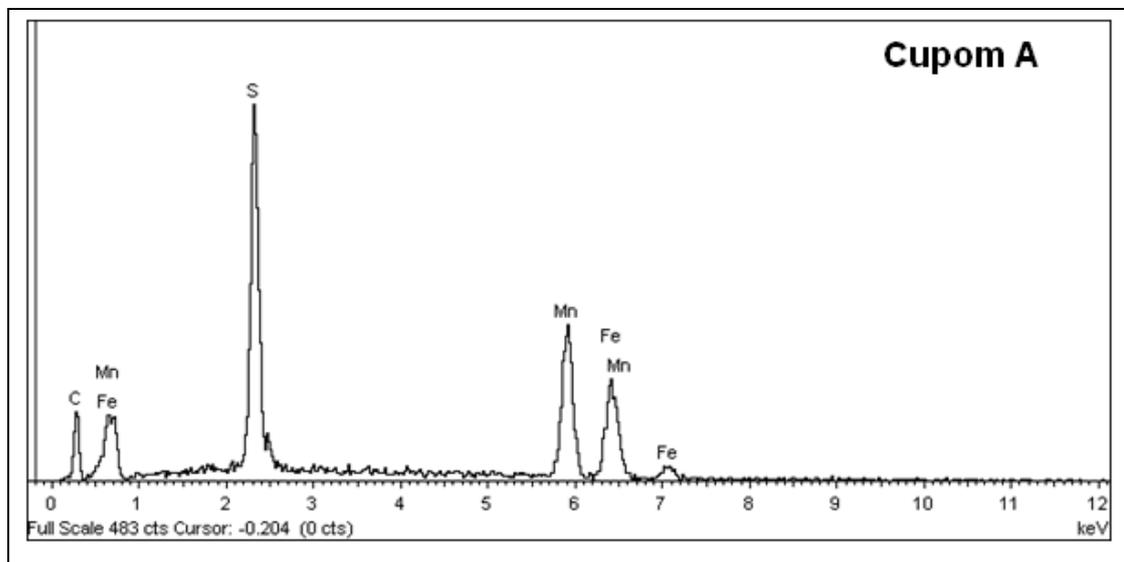


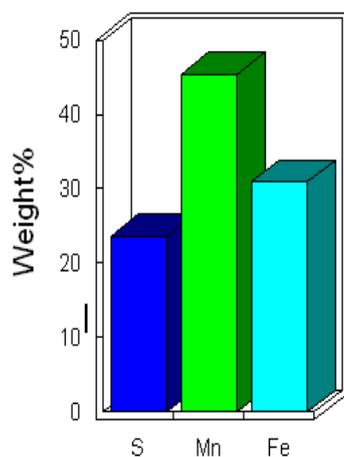
Figura 8 – Aspecto micrográfico de topo de um *Cupom A*, obtido com o microscópio eletrônico de varredura. Notam-se várias inclusões arredondadas.



Figura 9 – Seção transversal de um *Cupom A* obtida com o microscópio eletrônico de varredura. Notam-se várias inclusões alongadas, com dimensões de até 40 microns.



Quantitative results



Spectrum processing:
No peaks omitted

Processing option: All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 2

Element	Weight%	Atomic%
S K	23.61	34.77
Mn K	45.45	39.07
Fe K	30.94	26.16
Total	100.00	

Figura 10 – Espectro de energia e análise semiquantitativa do *Cupom A* obtido com o microscópio eletrônico de varredura.

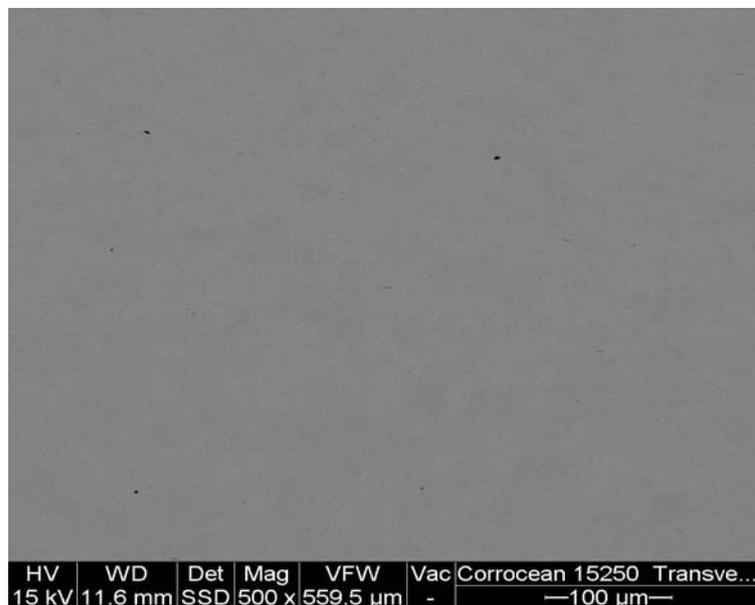


Figura 11 – Aspecto micrográfico de topo de um *Cupom B*, obtido com o microscópio eletrônico de varredura. Notam-se algumas inclusões muito pequenas.

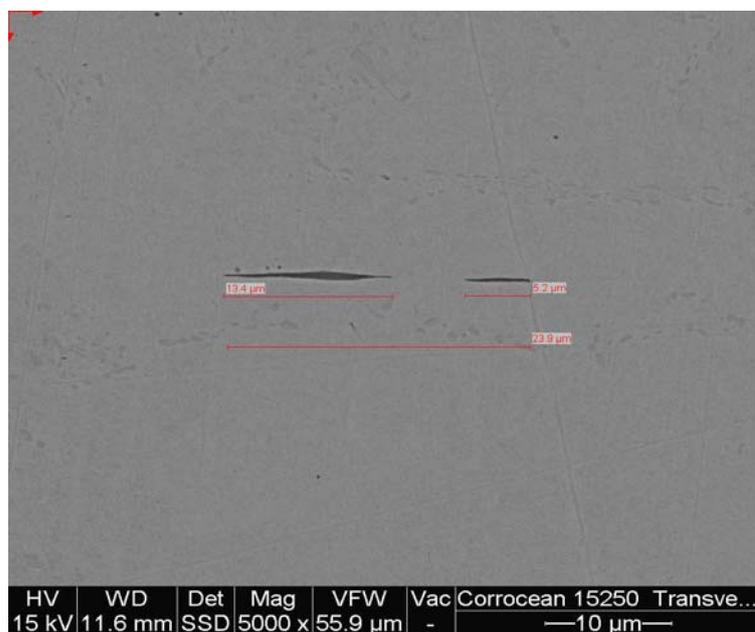
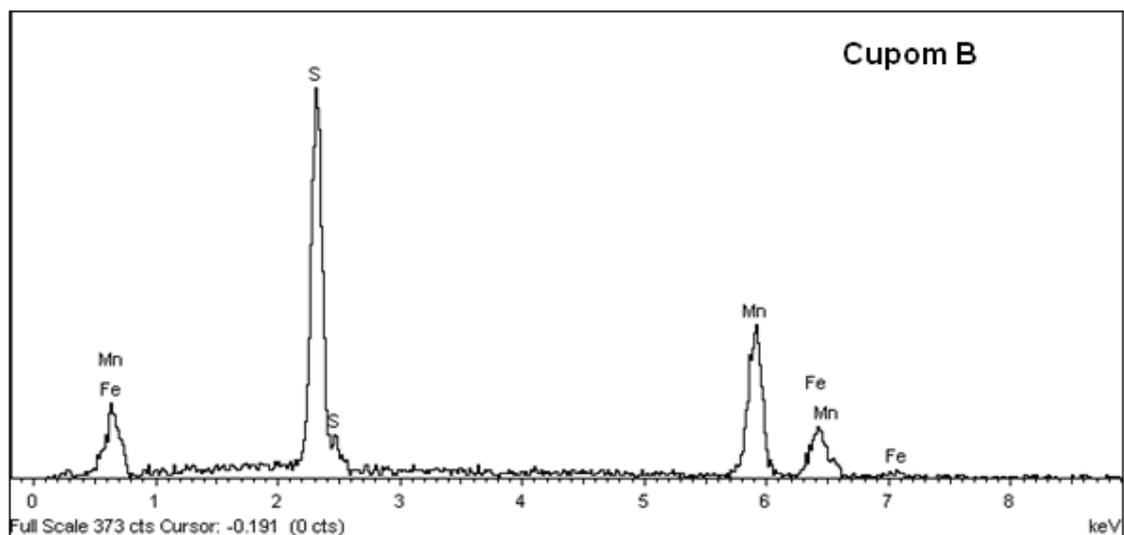
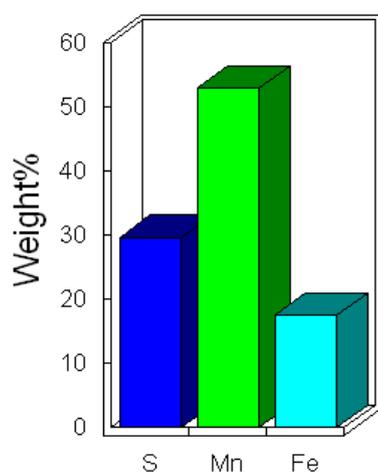


Figura 12 – Seção transversal de um cupom B obtida com o microscópio eletrônico de varredura. Notam-se apenas duas inclusões alongadas e colineares, com dimensão máxima de cerca de 13 microns



Quantitative results



Spectrum processing:
No peaks omitted

Processing option: All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 2

Element	Weight%	Atomic%
S K	29.62	42.00
Mn K	52.92	43.79
Fe K	17.46	14.21
Total	100.00	

Figura 13 – Espectro de energia e análise semi quantitativa do *Cupom B* obtido com o microscópio eletrônico de varredura.

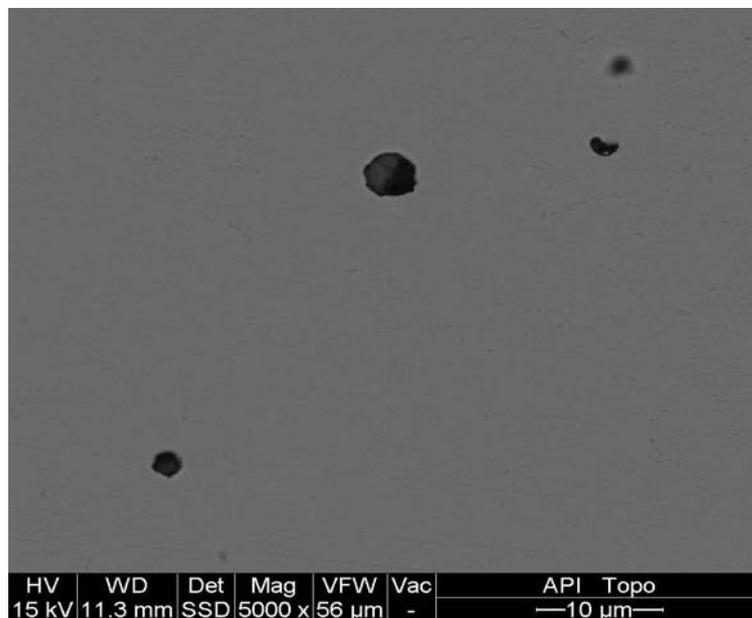


Figura 14 – Aspecto micrográfico de topo do cupom de aço API 5L, obtido com o microscópio eletrônico de varredura. Notam-se algumas inclusões.

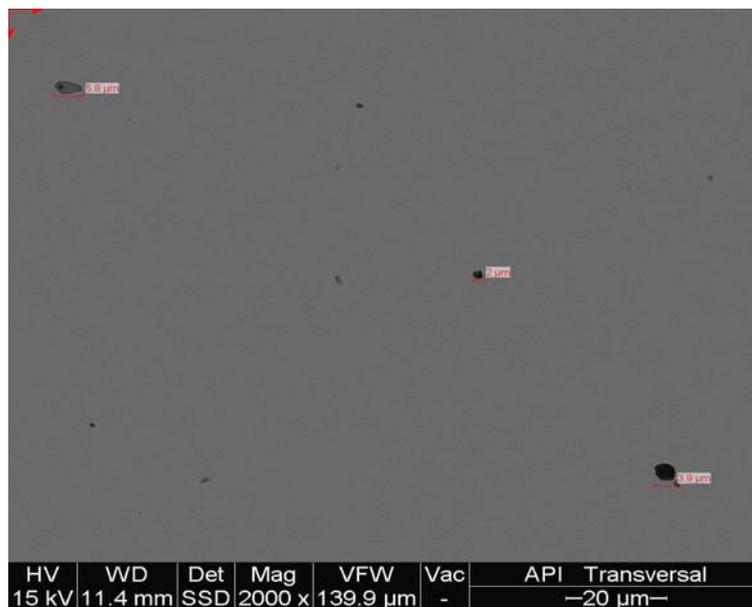
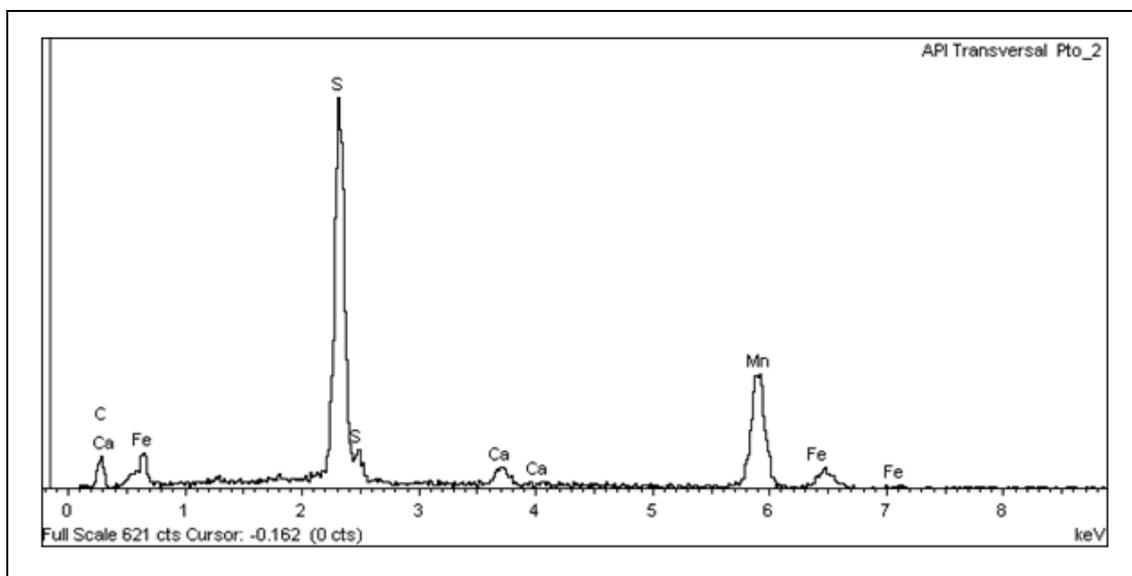
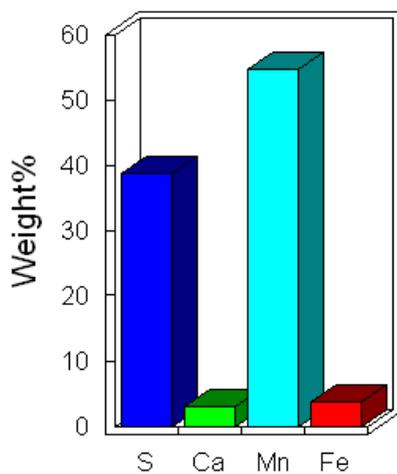


Figura 15 – Aspecto da seção transversal de um cupom de aço API 5L, obtido com o microscópio eletrônico de varredura. Nota se que as inclusões não são alongadas.



Quantitative results



Spectrum processing:
No peaks omitted

Processing option: All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 2

Element	Weight%	Atomic%
SK	38.70	51.54
CaK	3.00	3.20
MnK	54.62	42.45
FeK	3.67	2.81
Total	100.00	

Figura 16 – Espectro de energia e análise semiquantitativa do cupom de aço API 5 L obtido com o microscópio eletrônico de varredura.

Determinação da rugosidade da superfície dos cupons

A rugosidade da superfície dos cupons foi determinada com auxílio de um rugosímetro marca Mitutoyo e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 6. Embora haja variação na rugosidade, ela está compatível com o perfil obtido pelo jateamento utilizado na preparação dos cupons antes da instalação.

Tabela 6 – Rugosidade dos cupons.

Cupons		Rugosidade média R_y (μm)	Desvio Padrão
<i>Cupom B</i>	Novo	33,0	3
<i>Cupom A</i>	Novo	14,1	0,6
	Usado com <i>pite</i>	17,5	0,9
	Usado sem <i>pite</i>	22,9	0,8

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O aço carbono tem baixa resistência à corrosão na maioria dos meios de exposição, quando comparado com outros materiais metálicos. Apesar disso, é o material mais utilizado na maioria das aplicações, especialmente naquelas que envolvem equipamentos e estruturas, devido a sua excelente resistência mecânica.

Quando imerso em águas naturais, o aço carbono pode sofrer vários tipos de corrosão, dentre eles, corrosão generalizada, corrosão em frestas, corrosão por *pite*, além de corrosão associada a fatores mecânicos. O caso em estudo refere-se à ocorrência de corrosão localizada do tipo *pites* em cupons de aço carbono utilizados no programa de monitoramento da corrosão interna de dutos de transportes de petróleo e derivados.

Há algum tempo, começaram a surgir *pites* nos cupons instalados em dutos de transporte de derivados claros e transporte de petróleo que não tinham histórico de *pites*. Este fato gerou uma grande preocupação, pois a ocorrência de *pites* pode significar que o duto está sofrendo corrosão localizada e, portanto, ações mitigadoras devem ser tomadas, para evitar vazamentos.

Neste estudo, foi feita uma investigação detalhada para determinar as causas do aparecimento de *pites*, por meio de ensaios e análises em dois tipos de cupons de procedências diferentes: *Cupom B* (usados anteriormente quando não havia registro recorrente de *pites*) e *Cupom A*, usado atualmente e que sistematicamente apresentava *pites*.

Dentre os parâmetros analisados, a composição química, a dureza e a rugosidade não apresentaram diferenças significativas que pudessem justificar a ocorrência de *pites*. No caso da análise química, todos os materiais tinham composição química compatível com a do aço-carbono ABNT 1018.

Os exames metalográficos revelaram que a microestrutura dos materiais dos cupons A era muito heterogênea. Alguns deles apresentavam grãos finos e linhas de deformação e outros grãos grandes e sem linhas de deformação; entretanto, este fato parecia não ter influência na formação dos *pites*. No entanto, foram constatadas várias inclusões alongadas. Nos cupons que apresentaram *pites*, estas inclusões, quando vistas de topo, tinham formato arredondado e quando vista em seção transversal tinham formato alongado, como ilustra a Figura 17. No caso dos cupons B, havia apenas algumas inclusões alongadas e de dimensões muito menores.

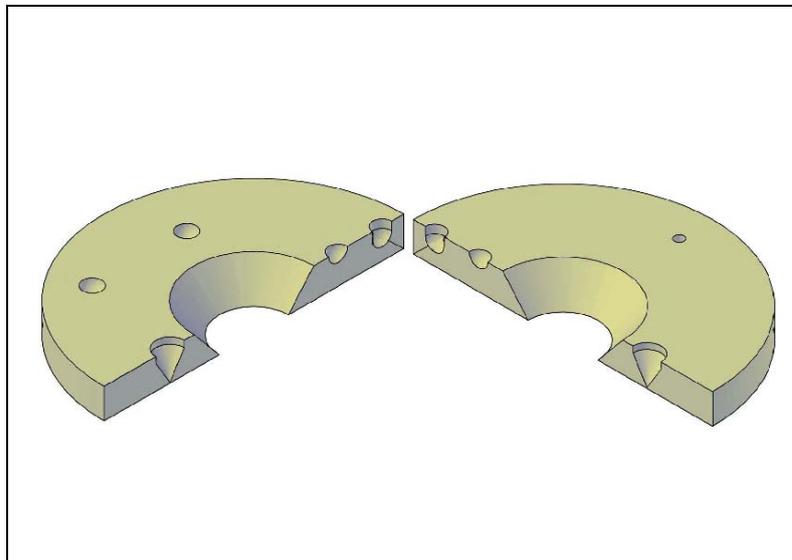


Figura 17 – Aspecto de uma vista de topo da superfície do cupom e de uma seção transversal, ilustrando o formato das inclusões.

Nos ensaios de imersão realizados com água coletada de terminal de armazenamento de petróleo, as taxas de corrosão dos cupons B e A foram praticamente iguais. No entanto, dos

nove cupons A, que foram ensaiados, oito apresentaram grande quantidade de *pites*. No caso do cupom B, foram ensaiados apenas dois cupons e um deles apresentou um *pite*.

Nos ensaios eletroquímicos, embora as curvas de polarização tenham sido semelhantes, o exame visual da superfície dos cupons, após o ensaio, mostrou claramente a ocorrência de *pites* no *Cupom A*, enquanto que o *Cupom B* não apresentou *pites*. Isto sugere que deve haver alguma relação entre as características dos cupons e a ocorrência de *pites*.

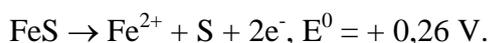
Finalmente, a análise por dispersão de energia identificou uma grande concentração de inclusões alongadas de MnS na seção transversal do *Cupom A* como foi mostrado na Figura 9. No caso do *Cupom B*, na seção transversal, foi observada apenas uma inclusão alongada e de menor dimensão (ver Figura 12).

O cupom de aço API 5L, preparado exclusivamente para este estudo, foi analisado também por dispersão de energia com um microscópio eletrônico de varredura, na superfície de topo e na seção transversal. As figuras 14 e 15 mostram algumas inclusões na superfície, porém não eram de formato alongado, que pudessem nuclear *pites*.

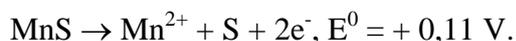
Inclusões metálicas estão presentes com relativa frequência em ligas metálicas. No caso do aço carbono, as mais comuns são inclusões de sulfeto de ferro e de sulfeto de manganês. As inclusões de sulfeto de ferro apresentam coloração cinza-amarelado e as de sulfeto de manganês são cinza-azulado (WRANGLÉN, 1969). Dependendo do tipo de aço, estas inclusões podem causar danos importantes aos materiais especialmente nos aços de alta resistência uma vez que tais inclusões são frágeis.

Do ponto de vista de corrosão, tanto as inclusões de sulfeto de ferro quanto as de sulfeto de manganês são catódicas em relação à matriz de aço-carbono. De acordo com Wranglén, 1969 as inclusões de sulfeto de ferro são mais catódicas do que as de sulfeto de manganês e, portanto, podem ser mais prejudiciais ao aço-carbono do que as de sulfeto de manganês.

Considerando o potencial de eletrodo padrão do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$ e a entalpia livre de formação do FeS para a condição de equilíbrio, encontra-se para a reação:



Similarmente,



Como as inclusões estão eletricamente conectadas à matriz, forma-se um par galvânico que embora seja de curto alcance, dado que a área catódica é muito pequena relativamente à área anódica, é determinante para o desenvolvimento do processo corrosivo. Quando o par matriz-inclusão entra em contato com o meio corrosivo, ocorre uma dissolução preferencial do aço-carbono da matriz, no entorno da inclusão, resultando no arrancamento desta. Este processo gera pites ou pequenas frestas que podem concentrar o eletrólito e acelerar ainda mais o processo de corrosão agora agravado pela existência simultânea de par galvânico, frestas e pites. Cabe salientar, que uma vez formado o pite, o processo de corrosão não será interrompido, mesmo que não haja mais inclusão naquela região. Isto porque, no interior da cavidade, ocorre uma acidificação do meio, cujo pH pode atingir valores extremamente baixos resultando em taxas elevadas de corrosão localizada (SHEIR, 1977; PANOSSIAN, 1982).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo indicaram que a ocorrência de pites nos cupons está relacionada com a existência de inclusões alongadas de MnS. Quando os cupons são instalados nos dutos, estas inclusões ficam perpendiculares à direção do fluxo. Em contato com o líquido, o entorno dessas inclusões sofre dissolução eletroquímica, resultando no arrancamento destas inclusões com conseqüente geração de pites ou pequenas frestas. Os ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos reforçaram esta hipótese e de certa forma justificaram porque há uma grande concentração de *pites* no *Cupom A* e apenas alguns no *Cupom B*. Como mostrado nas figuras 9 e 12, o *Cupom A* possui muito mais inclusões alongadas e de dimensões maiores do que o *Cupom B*. No caso do cupom de aço API 5L, não houve formação de pites e isto era esperado, uma vez que não havia inclusões alongadas no material.

Cabe ressaltar que este fenômeno deve ser cuidadosamente analisado, pois poderão ocorrer duas situações: os cupons apresentarem *pites* e os dutos não apresentarem, mesmo se o duto contivesse inclusões alongadas. Isto porque, diferentemente do que ocorre nos cupons, as inclusões estariam orientadas na direção da laminação e, portanto, paralelas à direção do fluxo. Neste caso, o processo de corrosão e o arrancamento das inclusões resultariam em pequenos vales cuja profundidade seria da ordem de grandeza do diâmetro da inclusão. Por

outro lado, poderão surgir pites cuja causa não estará associada à presença de inclusões alongadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM International - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens – G1-03. 9p.

GOSTA,W. Review Article on the Influence of Sulphide Inclusions on the Corrodibility of Fe and Steel. Corrosion Science, v.9, p.585-602,1969.

PANOSSIAN, Z. Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Publicação IPT 2032, 1993.v.1. p 103-110

SHREIR, L.L. Corrosion, 2. ed. London : Newnes-Butterworths, 1977. 2v. v. 1: Metal/Environment Reactions p. 1.130 - 1.191.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

MOORE,E.,M., WARGA, J.,J. Factors Influencing the Hydrogen Cracking Sensitivity of Pipeline Steels. Materials Performance, p. 17-23, June. 1976.

TAKAMI,I.,NOBUKATSU,F.,HIROYUKI,I. Shape Control Mechanism of Nonmetallic Inclusions by Calcium Treatment. The Sumitomo Search, p.58-71, November, 1979.

* * *