
Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Microscopia Óptica e Microscopia Confocal como Técnicas Comparativas para Caracterização de Pites em Cupons de Corrosão

^aGeanni B. Silveira, ^bElaine C. Pereira, ^cAngelus G. Pereira, ^dRonaldo P. Rocha,
^eMarcello Filgueira, ^fDilhermando Finamore, ^gAngélica D. Salvador.

Abstract

Among the forms of existing steel corrosion, the most common are alveolar type and pitting. Coupons are metallic bodies of evidence used corrosion tests with multiple types and shapes, however, the most widely used in the corrosion monitoring are carbon steel which feature rectangular and disk formats. The current study aims to compare the characteristics of pitting corrosion in A213 T9 steel coupons through two microscopic methods, namely, optical and confocal. The coupons were tested in corrosion loop, with drinking water as fluid. The rules were adopted to such characterization were NACE RP 0775, ASTM G46-94 and NBR 9771. The conventional optical microscopy is a method quite used; however, there are some limitations. Confocal microscopy is a technique for characterization of digital high-resolution scanning laser beam, point to point (optical section) where images can be turned into three-dimensional images.

Keywords: Coupons; pitting corrosion; optical microscopy, confocal microscopy.

Resumo

Dentre as formas de corrosão existentes no aço, as mais comuns são do tipo alveolar e por pites. Cupons são corpos de prova metálicos utilizados em ensaios de corrosão, com diversos tipos e formas, entretanto, os mais empregados no monitoramento de corrosão são de aço carbono e possuem os formatos retangulares e em disco. O atual trabalho tem como objetivo comparar as características dos pites de corrosão em cupons de aço A213 grau T9, por dois métodos microscópicos, a saber, óptico e confocal. Os cupons foram ensaiados em loop de corrosão, tendo como fluido água potável aerada. As normas adotadas para tal caracterização foram NACE RP 0775, ASTM G46-94 e NBR 9771. A microscopia óptica convencional é um método bastante empregado, contudo, existem algumas limitações. A microscopia confocal é uma técnica de caracterização digital de alta resolução, de varredura por feixe de laser, ponto a ponto (*corte óptico*) onde as imagens podem ser transformadas em imagens tridimensionais.

Palavras-chave: Cupons; corrosão por pites; microscopia óptica; microscopia confocal.

^a Mestranda, Engenheira - Universidade Estadual do Norte Fluminense

^b Doutora, Pesquisadora - Universidade Estadual do Norte Fluminense

^c Doutor, Professor Pesquisador - Universidade Estadual do Norte Fluminense

^d Doutor, Professor Pesquisador - Universidade Estadual do Norte Fluminense

^e Doutor, Professor Pesquisador - Universidade Estadual do Norte Fluminense

^f Doutorando, Engenheiro - Petrobrás, Universidade Estadual do Norte Fluminense

^g Graduação, Engenheira - Petrobrás

Introdução

A corrosão por pites consiste na formação de cavidades, geralmente, de pequeno diâmetro e maior profundidade, que podem chegar a perfurar toda a espessura do material atacado, com pouca ou nenhuma perda uniforme, por isso, muito destrutiva e perigosa. A causa geral da corrosão por pites é a existência de pequenas áreas no material, altamente anódicas em relação às áreas catódicas adjacentes, formando as chamadas “pilhas passivo-ativo” [1-3].

Em alguns processos existem muitas dificuldades em caracterizar as mais variadas formas de cavidades, entretanto, deve-se considerar que a importância maior é a determinação das dimensões dessas cavidades, a fim de se verificar a extensão do processo corrosivo. De forma bem específica é aconselhável caracterizar a corrosão por pites de acordo com sua densidade, área e profundidade [1-4].

No presente trabalho foi utilizado o cupom de aço A213 grau T9 de geometria retangular. Este é um aço que contém porcentagens consideráveis de cromo e molibdênio, muito empregado em temperaturas elevadas nas indústrias químicas e petroquímicas, como por exemplo, em tubulações, tubos de trocadores de calor e equipamento de pequeno porte. O principal efeito da adição do cromo é a melhoria na resistência à corrosão, inclusive em temperaturas elevadas. Já a adição de molibdênio, tem a principal finalidade de melhorar a resistência à fluência do aço, contribuindo também para aumentar a resistência mecânica em temperaturas elevadas e a resistência à corrosão por pites [2,5]. O alto teor de cromo melhora as condições de resistência à corrosão deste tipo de aço, porém contribui para formação de sítios catódicos nos contornos dos óxidos de cromo, onde inicia a formação dos pites.

Devido à utilização de águas tratadas e desaeradas em elevadas temperaturas e pressões, as caldeiras aquo-tubulares industriais apresentam internamente uma fina camada de magnetita. Os principais processos internos de deterioração advindos de danos à camada de magnetita são oriundos de desvios no tratamento de água, lavagem química, fenômenos associados ao teor de oxigênio dissolvido e o uso indevido de equipamentos feitos em ligas de cobre na entrada da água de alimentação da caldeira [2,5].

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização de pites em cupom de corrosão aço A213 Grau T9 exposto em água potável aerada, tendo como técnicas comparativas a microscopia óptica e confocal.

Metodologia

No presente trabalho foi utilizado um cupom de corrosão aço A213 grau T9 com geometria retangular, possuindo dimensões 73,2 x 22,3 x 3,1 mm. O cupom de aço T9 foi caracterizado utilizando as técnicas de análise química, microscopia óptica e confocal. Para determinação da composição química, foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica SPECTROMAXX, identificação 159239. Após preparação metalográfica convencional, o microscópio confocal Olympus Ols 4000 foi utilizado para análise microestrutural.

O cupom foi submetido ao ensaio em *loop* de corrosão, durante o período de 30 dias, tendo água potável aerada como fluido. Após o ensaio de corrosão, a limpeza do cupom foi realizada de acordo com a norma NBR 6210 [6]. Para a caracterização de pites de corrosão, as normas NACERP 0775, ASTM 46-94 e NBR 9771 foram adotadas como referência [4,7-9].

Os microscópios óptico Olympus Gx 41 e confocal Olympus Lext Ols 4000 foram utilizados para caracterização de pites como técnicas comparativas.

As normas descrevem a determinação da densidade, área e profundidade dos pites de corrosão. Visto que os cupons frequentemente apresentam grande quantidade de pites foi feito o uso da norma NBR 8397 [9] seção 3.2.5 que diz “*Em caso de [...] grandes quantidades de regiões atacadas, a avaliação pode ser feita em uma porção representativa da superfície.*” A Figura 1 apresenta o método esquemático adotado no presente trabalho para a caracterização de pites de corrosão. O cupom foi dividido em 8 regiões, frente e verso e, em 10 regiões nas laterais. Três micrografias aleatórias foram registradas de cada região, frente e verso, e apenas uma micrografia de cada região nas laterais, totalizando 58 imagens. A área exposta do cupom é de 3337,4 mm², e aproximadamente 15% desta área foi caracterizada, totalizando 58 imagens com área de 8,64 mm², o que foi considerado representativo.

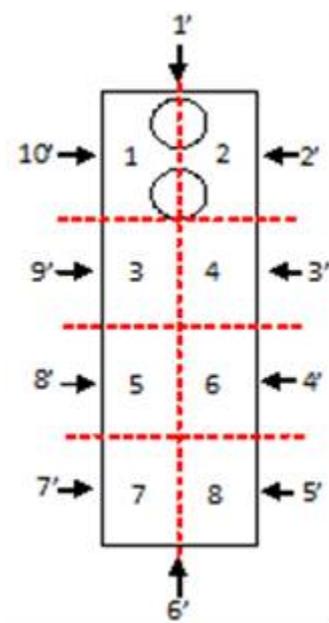


Figura 1 – Desenho esquemático com regiões identificadas para caracterização de pites.

As imagens de pites foram obtidas através dos microscópios utilizando aumento de 60x (óptico) e 108x (confocal). Vale mencionar que o aumento de 108x do microscópio confocal corresponde a 58,6x no óptico, o que reproduz imagens com aumentos equivalentes.

Na caracterização óptica, as áreas dos pites foram determinadas através do programa Analysis, com a utilização de uma ferramenta denominada Magic Wand, que limita a área do pite; ou mesmo manualmente, quando os pites não possuíam um formato regular. Os dados foram exportados em planilhas e calculados o desvio e a área média. Posteriormente, a densidade, que é definida como a quantidade de pites por área, foi determinada. Para a caracterização da profundidade dos pites, um bom julgamento na seleção dos pites é requerido, pois, os dez pites mais profundos devem ser avaliados. Cada pite selecionado foi localizado na superfície do metal e centralizado sob a lente objetiva do microscópio, o aumento foi dado gradativamente de forma que a área cobria a maior parte do campo de visão. Após, foi verificado o foco na superfície da amostra, nas bordas dos pites. Em seguida foi

registrada a leitura inicial do ajuste fino e novamente focada a base do pite, registrando novamente a leitura. A profundidade obtida corresponde à diferença entre as leituras inicial e final, conforme relata a norma NBR 9771 [8].

Na caracterização confocal, a leitura da superfície é feita com a luz laser, ponto a ponto, e transformadas em imagens digitais de alta resolução, as quais podem ser bidimensionais e/ou tridimensionais. O microscópio confocal possui um software próprio que através de uma ferramenta, os pites podem ser identificados manualmente. O software gera um arquivo contendo informações como a quantidade de pites por imagem, as áreas e profundidades, com média e desvio padrão, de modo simultâneo. A profundidade é determinada através de cálculo trigonométrico da imagem digital tridimensional.

Enfim, foi contabilizado o tempo investido para caracterização do cupom T9, evidenciando as vantagens e desvantagens dos dois métodos de caracterização.

Resultados e Discussão

O resultado da análise química por espectrometria óptica do cupom está apresentado na Tabela 1. O cupom apresenta composição química comparável ao aço carbono A213 grau T9 [10].

O cupom T9 apresenta uma microestrutura apresentando uma matriz ferrítica e, sobreposta a esta matriz a presença de muitas partículas de carbonetos, como pode ser visto na Figura 2 (a,b). Esta é uma estrutura típica de refinamento de grão, provavelmente, devido à adição de elementos de liga adicionados ao tratamento termomecânico [10].

Tabela 1: Análise Química por Espectrometria Ótica.

Elementos	Concentração (%)
Carbono	0,1010
Silício	0,2710
Manganês	0,3520
Fósforo	0,0205
Enxofre	<0,0005
Cromo	7,7500
Molibdênio	0,9700
Impurezas	0,6350
Ferro	89,9000

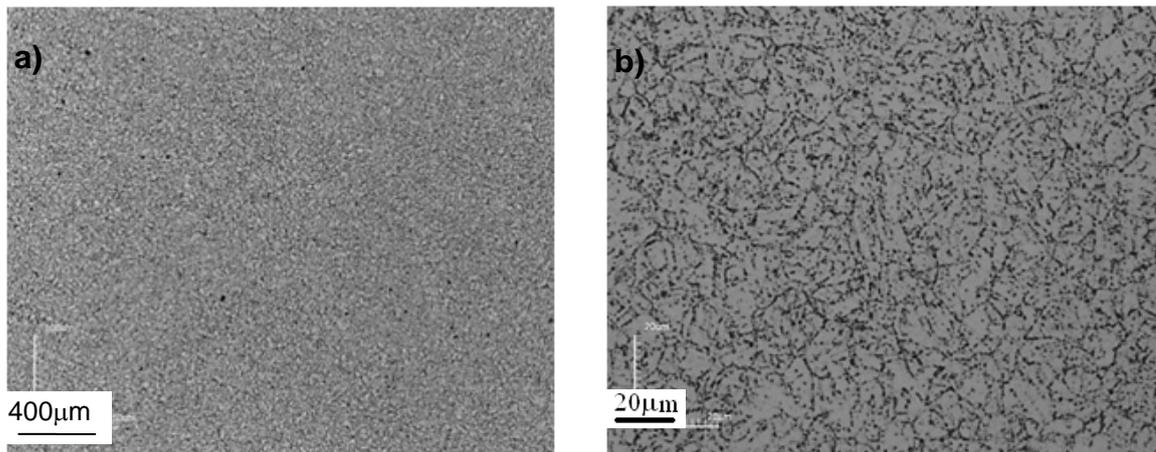


Figura 2 – Microestrutura do cupom de corrosão aço A 213 grau T9 com aumentos diferenciados. Microscopia Confocal.

O cupom foi submetido a ensaio em *loop* de corrosão durante o período de 30 dias, tendo como fluido a água potável aerada, com presença de oxigênio dissolvido variando entre 2 e 4 mg/L. É bem conhecido que a adição de cromo e molibdênio nos aços baixo carbono contribuem para aumentar as resistências mecânica e de corrosão em temperaturas elevadas, principalmente a resistência na corrosão por pites [2,5,10].

O aço A213 grau T9 é muito empregado em tubulações, tubos de troca térmica de trocadores de calor e equipamento de pequeno porte, os quais durante o seu funcionamento são utilizadas águas ultra-puras e desaeradas. Em elevadas temperaturas e pressões é formado internamente uma fina camada de magnetita, entretanto, desvios no tratamento da água e a presença de oxigênio dissolvido podem deteriorar esta camada passiva, formando pites de corrosão [2,5,10].

A Figura 3 apresenta o cupom no estado como recebido (a), após o ensaio em *loop* de corrosão (b) com a presença de óxidos e, após limpeza e decapagem química (c). É possível observar na Figura 3 (b) os locais onde houve o rompimento do filme passivo, formando as “pilhas passivo-ativo”, pela presença de “furinhos” que originaram os pites de corrosão.

O aspecto microscópico obtido por microscopia óptica (a) e confocal (b), realizado em regiões aleatórias do cupom, está apresentado na Figura 4. É possível observar pites pouco profundos, com tamanhos da ordem de até 500 μm.

Uma das vantagens da caracterização de pites por microscopia confocal é sua ação simultânea de resultados a serem caracterizados. Uma imagem bidimensional pode ser convertida para uma imagem policromática, onde as cores se diferenciam, de acordo com a sua profundidade em relação a um plano basal, conforme pode ser observado na Figura 5. Com isto a identificação dos pites mais profundos torna-se rápida e eficiente.

A determinação da profundidade dos pites é realizada através da conversão das imagens digitais em tridimensionais. Micrografias tridimensionais dos pites de corrosão podem ser observadas na Figura 6. A determinação da profundidade destes pites é feita pelo simples cálculo trigonométrico, mostrado na Figura 7, cujos resultados são gerados em uma planilha.

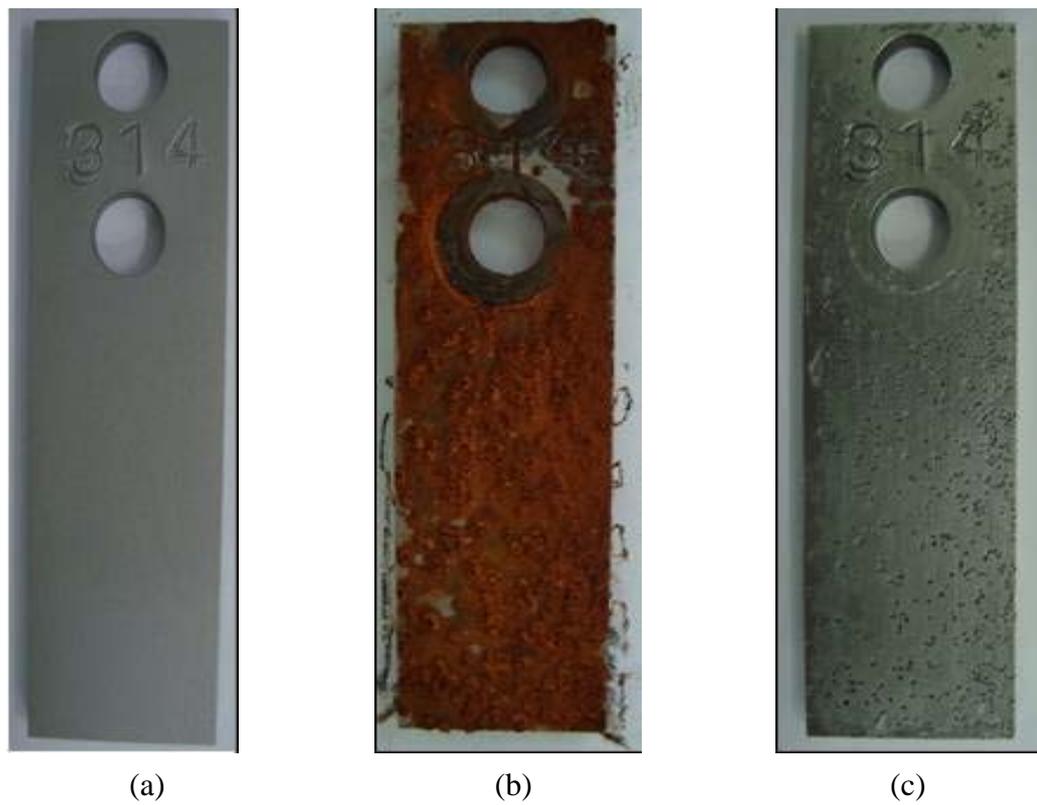


Figura 3 – Cupons de corrosão. (a) no estado como recebido, (b) após ensaio de corrosão e (c) após decapagem química.

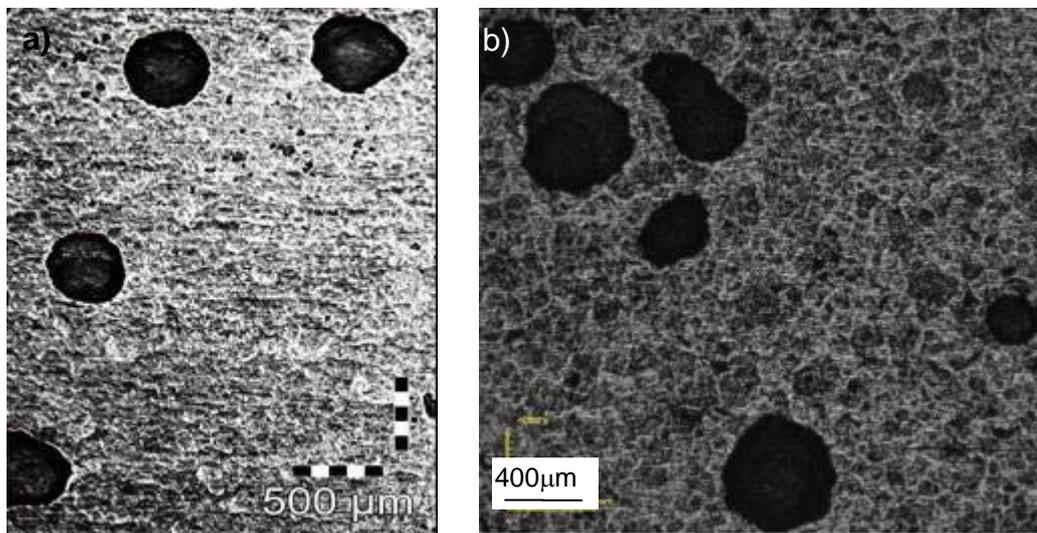


Figura 4 - Micrografia para caracterização de pites, obtidas por microscopia óptica (a) e confocal (b).

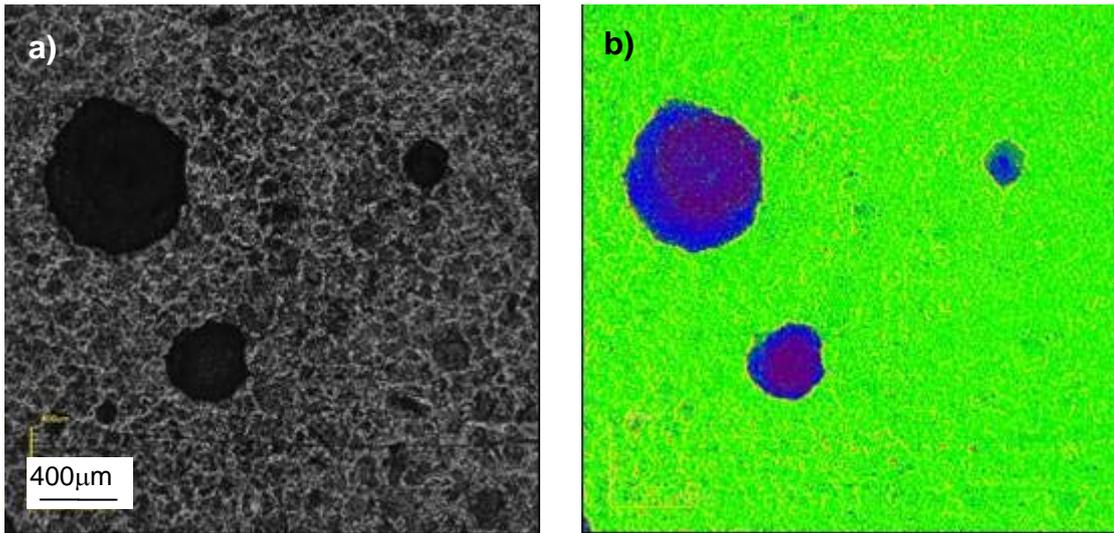


Figura 5 – Microscopia Confocal, imagem bidimensional (a), e conversão para imagem policromática (b) para melhor identificação dos pites mais profundos.

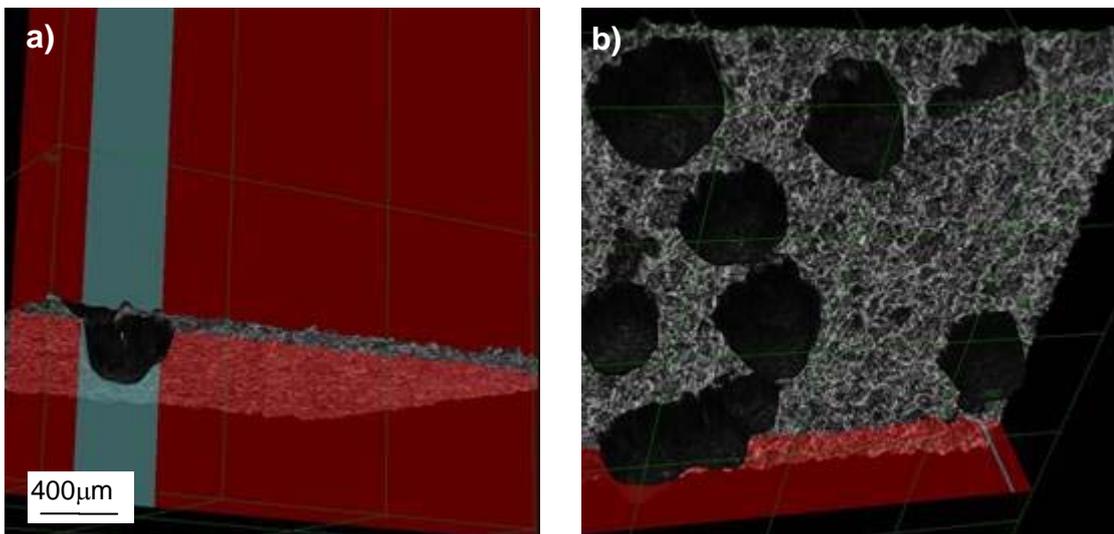


Figura 6 – Micrografias tridimensionais dos pites de corrosão obtidas por Microscopia Confocal.

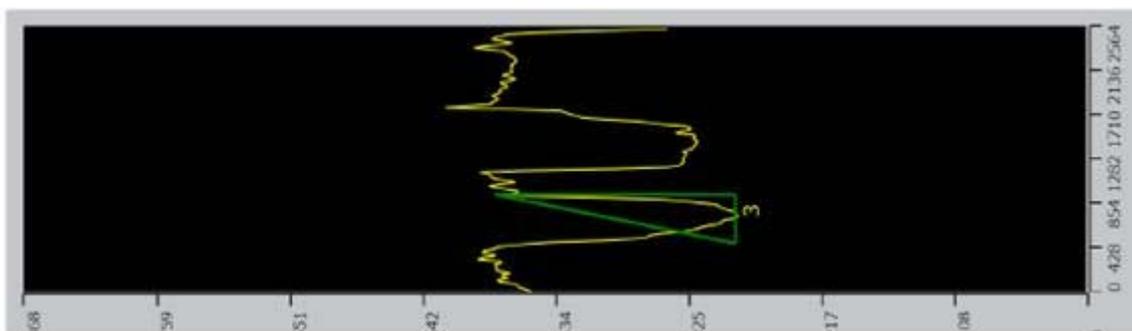


Figura 7 – Determinação da profundidade dos pites através da imagem tridimensional obtida por Microscopia Confocal e por cálculo trigonométrico.

Conforme já mencionado, os resultados obtidos por microscopia óptica e confocal foram confrontados de acordo com a densidade, área e profundidade dos pites de corrosão. Para comparação das técnicas de caracterização microscópicas foram plotados os histogramas das Figuras 8 e 9.

A Figura 8 apresenta a área média determinada para as oito regiões da frente (F1-F8), verso (V1-V8), e a área média das laterais (L1) do cupom. Observa-se que as áreas médias determinadas para frente do cupom são comparáveis entre as duas técnicas, entretanto, relacionando o verso e a lateral, as áreas mostram-se um pouco mais elevadas, quando determinadas por microscopia confocal. Deve-se levar em consideração que não foram os mesmos pites identificados para as duas técnicas, portanto, os resultados são satisfatórios.

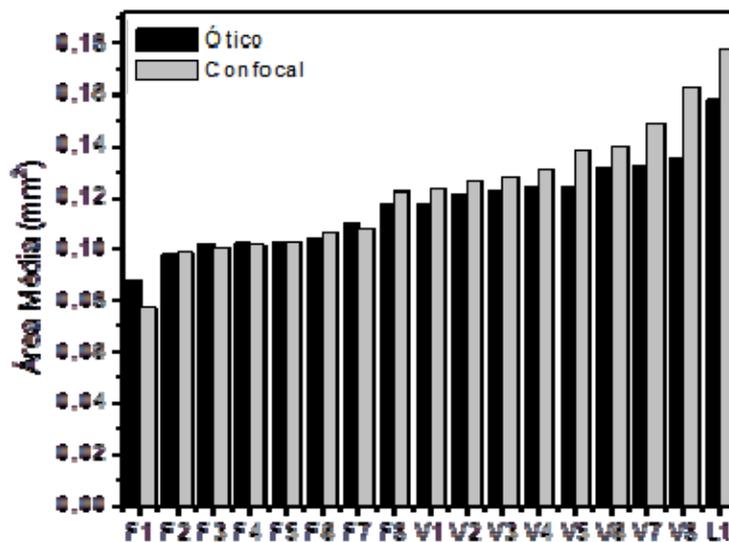


Figura 8 – Área Média determinada nas regiões frente (F), verso (V) e lateral (L) por Microscopia Óptica e Confocal.

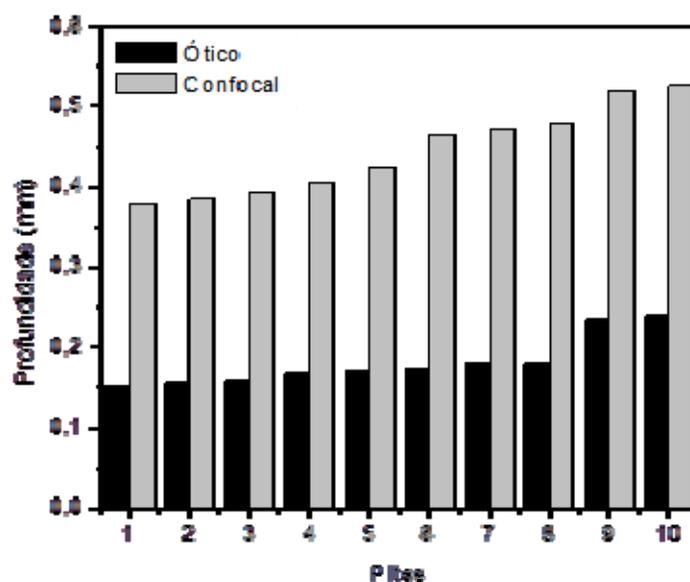


Figura 9 – Pites mais profundos determinados por Microscopia Óptica e Confocal.

A Figura 9 apresenta os dez pites mais profundos obtidos pelas duas técnicas. Verifica-se que os resultados obtidos por microscopia confocal são bastante elevados, sendo até três vezes superiores, quando comparados à óptica. Esta discrepância pode estar associada a três fatores. O primeiro e principal fator está relacionado à difícil, e quase impossível, identificação por microscopia óptica, dos pites mais profundos, enquanto que, por microscopia confocal esta tarefa se torna bem simples, como já foi mencionado na Figura 4. O segundo fator está associado à determinação da profundidade dos pites que não possuem um formato regular. Por microscopia ótica os resultados podem ser mascarados, fornecendo pouca ou nenhuma precisão. O terceiro fator está associado à precisão propriamente dita, os resultados por microscopia confocal são obtidos através da conversão das imagens digitais em tridimensionais, excluindo, portanto, o fator humano.

A Tabela 2 apresenta a caracterização dos pites de corrosão do cupom de aço A213 grau T9. Comparando as técnicas de caracterização observa-se que, as variações em relação à área dos pites não são significativas, pois estão dentro do intervalo de confiança, entretanto, com relação à densidade e profundidade, os resultados obtidos por microscopia confocal são bastante elevados. Observa-se que, em ambas as técnicas, os cupons são classificados como A5 e B1, relacionando a densidade e área dos pites, respectivamente, o que representa muito pites com tamanhos da ordem de até 0,4 mm. Com relação à profundidade, o cupom foi classificado como C1 para técnica por microscopia óptica e C2 para microscopia confocal, mudança de classificação brusca, que é muito significativa.

Durante a caracterização de pites de corrosão, foi computado o tempo investido para cada técnica utilizada. Para análise por microscopia ótica, três etapas foram seguidas: obtenção de imagens, caracterização da área e medidas de profundidade, totalizando 530 minutos. Por microscopia confocal, estas etapas são realizadas simultaneamente reduzindo, portanto, o tempo investido para a caracterização, totalizando 240 minutos como demonstrado na Tabela 3. Por fim, fica evidente que a técnica por microscopia confocal, além de ser mais precisa, um menor tempo é investido para caracterização de pites de corrosão.

Tabela 2: Densidade, Área e Profundidade de Pites determinadas por Microscopia Óptica e Confocal.

Microscópio	Nº	Densidade (/m ²)	Área (mm ²)	Profundidade (mm)	Classificação
Óptico	262	5,23 E+05	0,0937 ± 0,0229	0,1810 ± 0,0313	A5 B1 C1
Confocal	361	9,32 E+05	0,1231 ± 0,0783	0,4760 ± 0,0427	A5 B1 C2

Tabela 3: Tempo de Caracterização por Microscopia Óptica e Confocal.

Microscópio	Ótico	Confocal
Obtenção de Imagens	30	
Caracterização área	480	240
Profundidade	20	
Tempo Total (min)	530	240

Conclusões

Os resultados da caracterização de densidade, área e profundidade de pites de corrosão se apresentam mais elevados pela técnica de microscopia confocal quando comparados à microscopia óptica, logo este método se torna mais eficiente principalmente para medição da profundidade que é mais crítico.

A microscopia óptica apesar de ainda muito utilizada apresenta algumas limitações, tais, como, difícil identificação dos pites mais profundos; impossível determinação precisa da profundidade de pites com formatos irregulares e presença intrínseca do fator humano. Tais limitações impedem a análise das condições reais de corrosão por pite do material.

O tempo investido para caracterização de pites por microscopia confocal foi bastante reduzido quando comparado à microscopia óptica, o que pode ser atribuído à caracterização simultânea dos resultados de imagem, densidade, área e profundidade.

A microscopia confocal utiliza uma técnica moderna onde permite a análise tridimensional dos pites de corrosão, fornecendo resultados confiáveis e mais precisos quando comparados à microscopia óptica.

Agradecimento

Os autores deste trabalho agradecem à Petrobrás, projeto PETRO-CORROSÃO, pelo suporte financeiro concedido a esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] GENTIL, V. *Corrosão*. 4ª. ed, Editora LTC, 341 p., 2003.
- [2] TELLES, P.C.S. *Materiais para Equipamentos de Processo*. 6ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 275p, 2003.
- [3] JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. *Corrosão, Fundamentos, Monitoração e Controle*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.
- [4] NACE STANDARD RP0775-2005. *Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*, item nº 21017, ISBN 1-57590-086-6, 2005.
- [5] PUJAR, M.G.; DAS, C.R.; THIRUNAVUKKARASU, S.; MUDALI, U.K.; BHADURI, A.K.; BRIJITTA, J.; TATA, B.V.R. *Effect of boron addition on pitting corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo steel: Application of electrochemical noise*. Materials Chemistry and Physics 130, pp. 536-547, 2011.
- [6] ABNT 6210 NBR. *Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão*, ISBN 978-85-07-01103-3, 9p., 2008.

[7] ASTM G46-94. *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, 2005.

[8] ABNT NBR 9771. *Exame e Avaliação da Corrosão por Pite*, 1987.

[9] ABNT NBR 8397. *Grandezas e unidades aplicadas à corrosão não uniforme na ausência de tensões mecânicas*, 1984.

[10] ASM Metals Handbook. *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*, v.1, 1618p. 2005.