

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).

Influência da Geometria dos Cupons de Corrosão na Determinação das Taxas de Corrosão Uniforme e Puntiforme

^a Elaine C. Pereira, ^b Angelus G. P. Silva, ^c Ronaldo P. Rocha, ^d Marcello Filgueira, ^e Dilhermando J. Finamore, ^f Alcirley S. J. Filho, ^g Angélica D. Salvador

Abstract

Coupons specimens are widely used in the monitoring of corrosive process. There are different types and forms of corrosion coupons, which are the more used coupons in rectangular and disc formats. It is known that in the presence of neutral solution, the variation in chemical composition and microstructure of steels coupons carbon has little influence on the rate of uniform corrosion. However, the presence of defects and inclusions are leading to initiation and propagation of pitting corrosion in carbon steels factors. This study aims to evaluate the influence of coupon geometry in determining the rates of uniform and pitting corrosion, relating to the microstructure of materials. The characterization techniques have involved chemical and microscopy analysis. The coupons were tested in corrosion loop. To determine the corrosion rates NACE, ASTM and NBR standards were adopted. Coupons in rectangular and disk have comparable rate of uniform corrosion, however, evaluating the pitting corrosion changes are very significant.

Keywords: Coupons; geometry; uniform corrosion; pitting corrosion.

Resumo

Cupons são corpos de prova amplamente empregados no monitoramento de processos corrosivos. Existem diferentes tipos e formas de cupons de corrosão, onde os mais utilizados são os cupons nos formatos retangular e disco. É conhecido que, na presença de soluções neutras, a variação na composição química e microestrutura dos cupons aços carbono, tem pouca influência nas taxas de corrosão uniforme. Entretanto, a presença de defeitos, inclusões, etc., são fatores principais para iniciação e propagação de pites de corrosão em aços carbono. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da geometria de cupons na determinação das taxas de corrosão uniforme e puntiforme, relacionando à microestrutura dos materiais. Na caracterização foram envolvidas as técnicas de análise química e microscopia. Os cupons foram ensaiados em loop de corrosão. Para determinar as taxas de corrosão foram adotados as normas NACE, ASTM e NBR. Os cupons no formato retangular e disco apresentam taxa de corrosão uniforme comparável, entretanto, avaliando a corrosão puntiforme as alterações são muito significativas.

Palavras-chaves: Cupons; geometria; corrosão uniforme; corrosão puntiforme.

^a Doutora, Pesquisadora - Universidade Estadual do Norte Fluminense

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

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

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

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

^f Graduação, Engenheiro - Universidade Estadual do Norte Fluminense

^g Graduação, Engenheira - Petrobrás

Introdução

A corrosão é um conjunto de fenômenos de deterioração dos materiais, em consequência de reações que ocorrem entre o material e o meio, ocorrendo devido a processos químicos ou eletroquímicos. A corrosão eletroquímica pode apresentar-se sob uma grande variedade de formas, que se caracterizam principalmente pela aparência da superfície corroída. Dentre estas pode-se citar a corrosão uniforme ou generalizada e a corrosão puntiforme ou localizada [1,2].

Para o monitoramento de processos corrosivos, a técnica por cupons de perda de massa são largamente empregados. Estes são dispostos em locais específicos de uma determinada instalação metálica, com o objetivo de fornecer informações sobre a corrosividade do ambiente e o dano que a instalação sofre em decorrência da exposição ao meio. Existem diversos tipos e formas de cupons, entretanto, os mais utilizados nas indústrias petrolíferas são os cupons em formatos retangular e disco. Para dutos de transporte, por exemplo, o cupom recomendado é o do tipo “flush” (cupom tangencial à superfície para não obstruir a passagem de equipamentos de limpeza e inspeção do tipo PIG), no formato disco [3,4].

As empresas de monitoramento de corrosão adquirem cupons de diferentes tamanhos e formas e, pouco se observa quanto à composição química, microestrutura, além do tipo de matéria prima e processamento utilizado durante sua fabricação. Teoricamente os cupons de qualquer geometria devem fornecer a mesma repetibilidade e confiabilidade dos resultados obtidos nas taxas de corrosão, quando expostos em uma mesma condição de ensaio.

É conhecido que, na presença de soluções neutras, a variação na composição química e microestrutura dos cupons aços carbono, tem pouca influência nas taxas de corrosão uniforme. Entretanto, a causa geral da corrosão por pites é a existência, por qualquer razão, de pequenas áreas no material, altamente anódicas em relação às áreas catódicas adjacentes, formando as chamadas “pilhas passivo-ativo” e entre os motivos que causam este fenômeno pode-se citar os defeitos locais, tais como, inclusões, fases secundárias, regiões de composição heterogênea, etc. [1,5].

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência da geometria de cupons de corrosão na determinação das taxas de corrosão uniforme e puntiforme, relacionando estas variações com a microestrutura e tipo de processamento utilizado na fabricação destes corpos de prova.

Metodologia

No presente trabalho foram utilizados cupons de corrosão em aço carbono produzidos por um fornecedor, com duas geometrias distintas, retangular e disco, nomeados como cupons A e B, respectivamente.

Os cupons foram caracterizados utilizando as técnicas de análise química, microscopia ótica, confocal e eletrônica de varredura. Para determinação da composição química dos cupons, foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica SPECTROMAXx, identificação 159239.

Os cupons foram preparados metalograficamente, de modo convencional, utilizando para ataque químico o reagente nital 2%. Os microscópios Olympus (óptico), Olympus Ols 4000 (confocal) e Shimadzu SSX-550 (eletrônico de varredura - MEV) foram utilizados para análise microestrutural. Foi realizada uma microanálise pontual por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) para identificação química das inclusões presentes no cupom disco.

Uma caracterização microscópica foi realizada quanto à densidade, tamanho, forma e distribuição das inclusões presentes nos cupons. Esta foi realizada através de uma análise minuciosa de cinco micrografias aleatórias, obtidas por microscópio óptico Olympus. O software Analysis também foi utilizado nesta caracterização.

Três cupons de cada tipo de geometria, retangular e disco, foram submetidos a ensaios em *loop* de corrosão, num período de três meses, tendo como fluido água potável aerada. Durante o ensaio, foram coletadas medidas diárias de pH, OD (oxigênio dissolvido), além de medidas de condutividade. As taxas de corrosão uniforme e puntiforme foram determinadas de acordo com as normas NACERP0775, ASTM G1-03, ASTM G46-94, NBR6210 e NBR9771 [6-10].

Resultados e Discussão

Os resultados da análise por espectrometria ótica, feita para a determinação da composição química dos cupons de corrosão nos formatos retangular (A) e disco (B) estão apresentados na Tabela 1. Ambos os cupons apresentam composição química comparável ao aço carbono ABNT 1010 [11]. Embora o cupom B se enquadre como aço 1010, verifica-se que o teor de carbono é o dobro comparado ao cupom A. Além disto, os elementos de impureza, tais como, Mn, P, S, Si, etc., também são bastante superiores.

Tabela 1: Análise Química por Espectrometria Ótica

Elementos (%)	Cupom A	Cupom B
Carbono (C)	0,0628	0,1300
Manganês (Mn)	0,3180	0,6190
Fósforo (P)	0,0218	0,0330
Enxofre (S)	0,0164	0,0284
Silício (Si)	0,0010	0,1000
Impurezas	0,0800	0,4896
Ferro (Fe)	99,500	98,600

O aspecto microscópico dos corpos de prova de cupons A e B estão apresentados na Figura 1. A superfície após preparação metalográfica convencional, sem ataque químico, revela a presença de inclusões, conforme pode ser observado na Figura 1 por pontos e partículas irregulares escuras. É possível verificar que as inclusões do cupom B são maiores em relação ao cupom A.

Inclusões não-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, as quais são catódicas em relação a matriz. 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 [12].

De acordo com a literatura [12], as inclusões cor de ardósia, lenticulares ou alongadas, conforme observado na Figura 1(b), são em geral de sulfeto de manganês. Inclusões de óxidos possuem o formato circular, Figura 1(a). O óxido de alumínio é muito duro e quebradiço e se apresenta, em geral, sob forma de pequenas partículas agrupadas.

A Tabela 2 apresenta uma caracterização microscópica dos cupons quanto à densidade (número de inclusões por área), tamanho, forma e distribuição das inclusões presentes nos cupons. É possível verificar que a densidade e tamanho médio das inclusões presentes no cupom B são aproximadamente, 50% e 100% maiores, respectivamente, quando comparado ao cupom A. Além disto, o cupom disco apresenta inclusões que são distribuídas de modo heterogêneo.

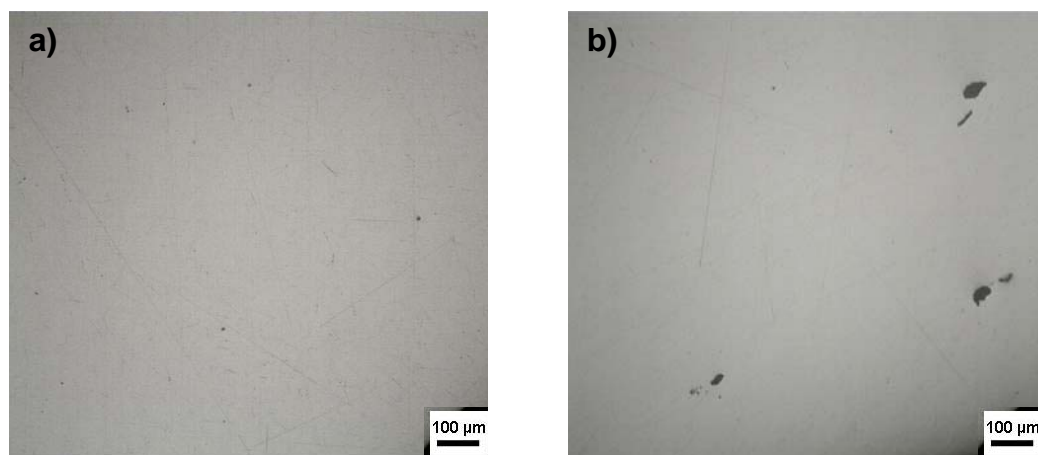


Figura 1 – Aspecto microscópico após polimento dos cupons no formato retangular (a) e disco (b). Microscopia ótica, aumento 100X.

Tabela 2: Densidade, tamanho e forma de inclusões presentes nos cupons no formato retangular (A) e disco (B).

Cupom	Densidade (mm ²)	Tamanho (µm)	Tamanho Médio (µm)	Forma	Distribuição
A	2,0	12 – 45	18,8	globular	uniforme
B	3,0	10 – 100	39,4	globular e alongada	heterogênea

A Figura 2 (a) apresenta a micrografia do cupom disco apresentando inclusões da ordem de 10 a 100 μm , aproximadamente. A micro-análise pontual por EDS, Figura 2 (b,c) refere-se aos pontos 1 (b) e 2 (c), indicados em (a). A micro-análise pontual por EDS detectou a presença de inclusões não metálicas, através dos elementos Al, Si, S, Mn, Fe, O, Ca, formando óxidos e sulfetos. De acordo com a literatura, os óxidos surgem devido à reação do oxigênio, dissolvido no metal líquido durante o processamento, com o Si, Mn e Al existentes ou, por serem adicionados como desoxidantes, resultando nos óxidos de silício, manganês e de alumínio. Os sulfetos são formados, porque o enxofre remanescente, por ser impureza difícil de total eliminação, reage com o ferro e manganês, resultando os sulfetos de ferro e manganês [11,12].

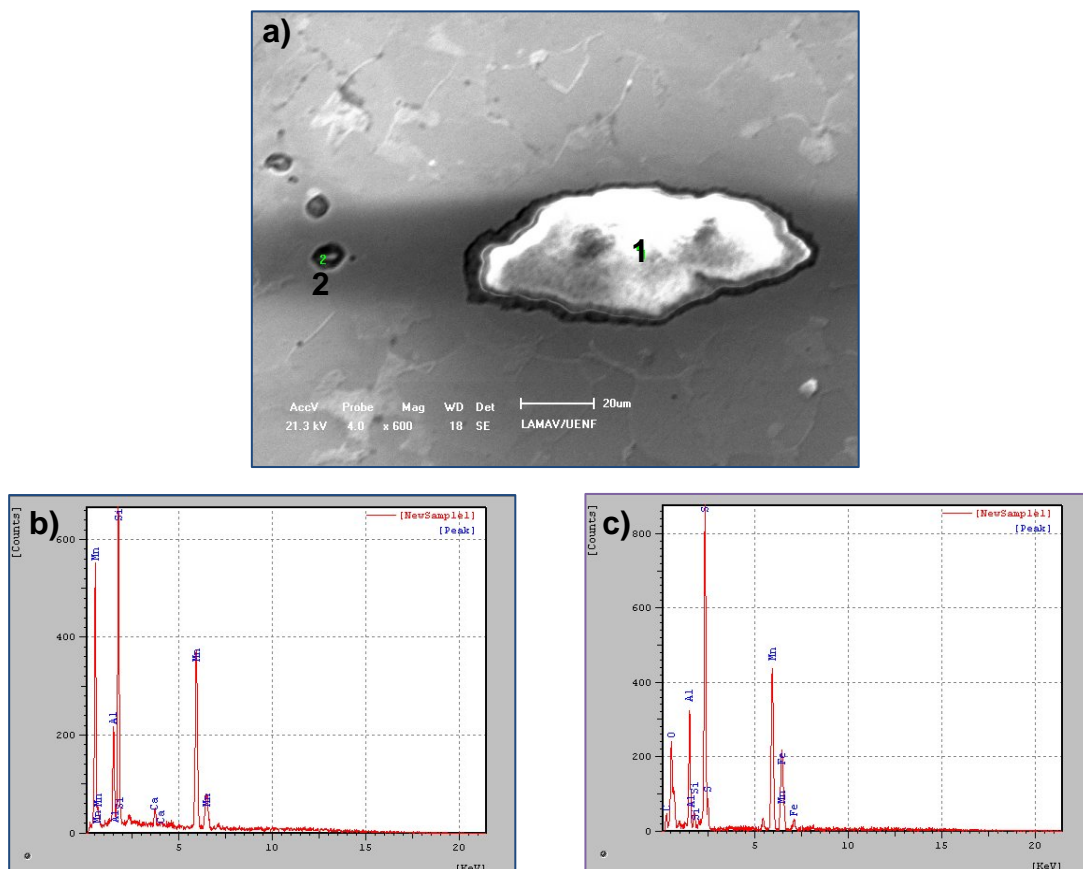


Figura 2 - MEV do cupom B, aumento 600x (a). Análise por EDS nos pontos 1 (b) e 2 (c), indicados (a).

A microestrutura dos cupons de corrosão está apresentada na Figura 3 (a-d). Nos aços com baixo teor de carbono, geralmente, a perlita se localiza nos contornos dos grãos da matriz ferrítica, que se revela em tons claros. Os cupons apresentam uma microestrutura típica de aço normalizado. É possível observar que o cupom B possui mais grãos perlíticos, em tons escuros, quando comparado ao cupom A. Este resultado está compatível com a análise química, apresentada na Tabela 1, devido ao maior teor de carbono que compõe a estrutura deste cupom. Uma inclusão alongada, da ordem de 80 μm , provavelmente caracteriza a presença de sulfeto de manganês, Figura 3 (d).

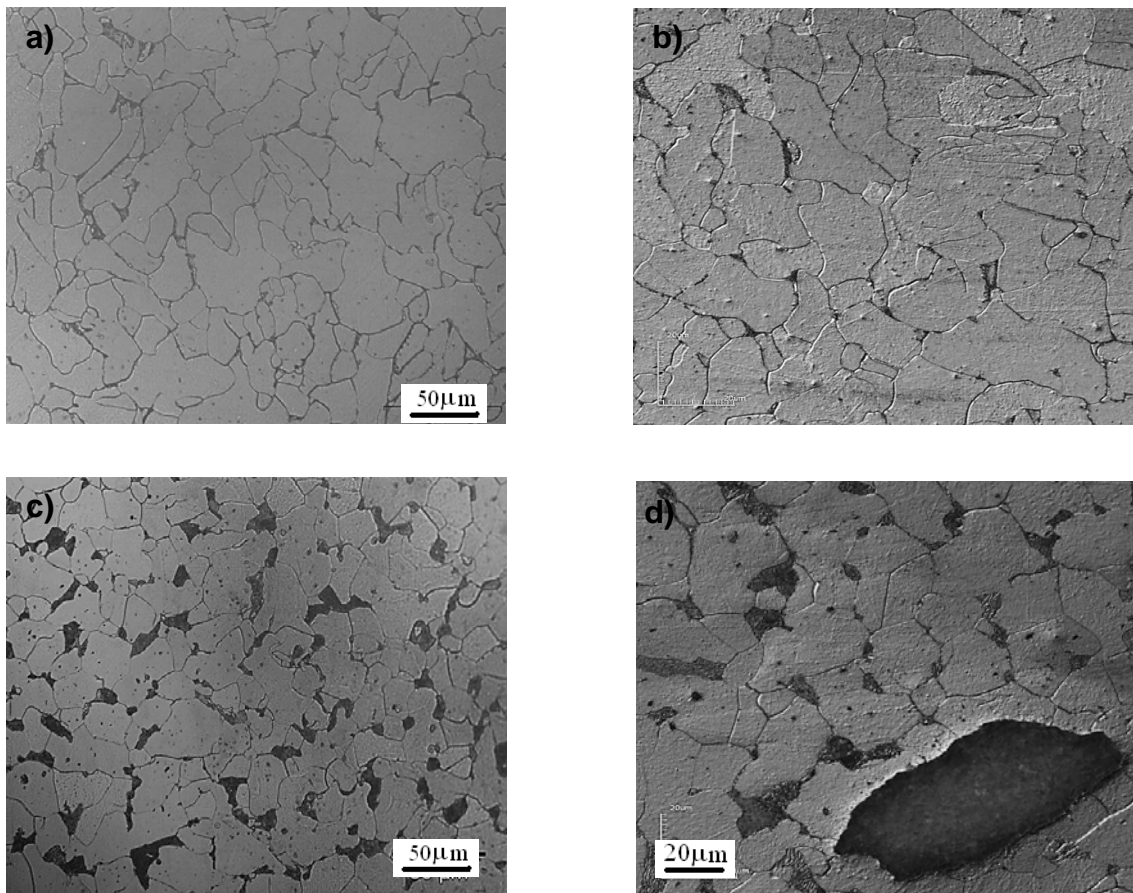


Figura 3 – Microestrutura dos cupons A (a,b) e B (c,d). Microscopia ótica (a,c) e confocal (b,d).

Conforme descrito na metodologia, os cupons foram ensaiados em *loop* de corrosão durante um período de 3 meses, tendo como fluido água potável aerada. A Figura 4 apresenta os cupons de corrosão retangular e disco, no estado como recebido (a,c) e após ensaio de corrosão e decapagem química (b,d).

É bem conhecido que o aço-carbono está sujeito à corrosão por pites ou por alvéolos. Após ensaio de corrosão observa-se a corrosão uniforme, com formação de alvéolos. Apenas no cupom de formato disco foi possível identificar a presença de muitos pites de corrosão, distribuídos de modo quase homogêneo. A Figura 5 apresenta a imagem obtida por microscopia ótica dos cupons A (a) e B (b). Observa-se o desenvolvimento de pites de corrosão apenas na Figura 5 (b).

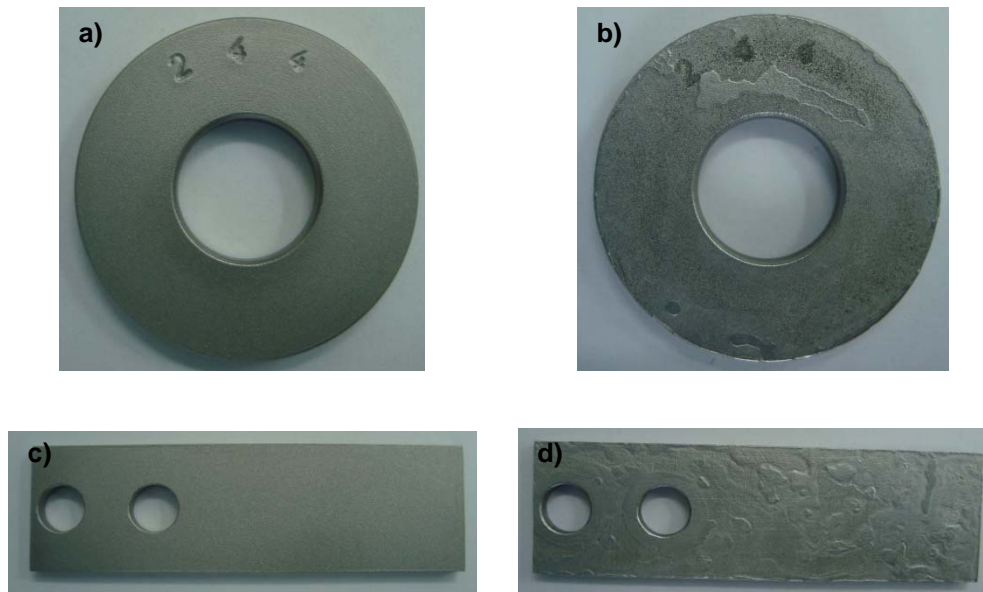


Figura 4 – Cupons de corrosão. (a,c) no estado como recebido e (b,d) após ensaio de corrosão e decapagem química. Retangular: (73,2 x 22,3 x 3,1 mm). Disco ($\Phi = 31,8$; e = 3,1).

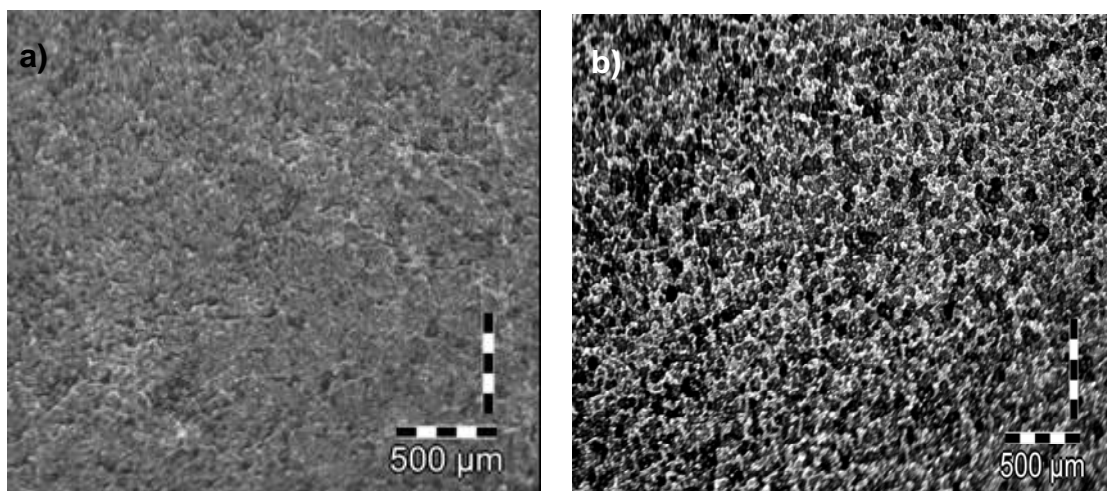


Figura 5 – Microscopia ótica dos cupons A (a) e (b). Aumento de 60x.

As medidas de pH (a), OD (b) e condutividade (c), coletadas diariamente durante o ensaio em *loop* de corrosão, estão apresentadas na Figura 6. Observa-se que durante todo o período do ensaio estes parâmetros foram mantidos nos intervalos entre 6,5 e 7,5 para o pH; entre 6,7 e 10,9% ou 2 e 4 mg/L, para o Oxigênio Dissolvido; e entre 85 e 95 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a condutividade. De acordo com Gentil [2], os produtos de corrosão (óxidos de ferro) são formados quando o processo corrosivo é influenciado, exclusivamente, pela presença de oxigênio no fluido aquoso, e dependem, além do teor de O_2 do meio, das condições de pH, pressão, temperatura e velocidade do fluxo, portanto, manter tais parâmetros estáveis durante o ensaio é de suma importância.

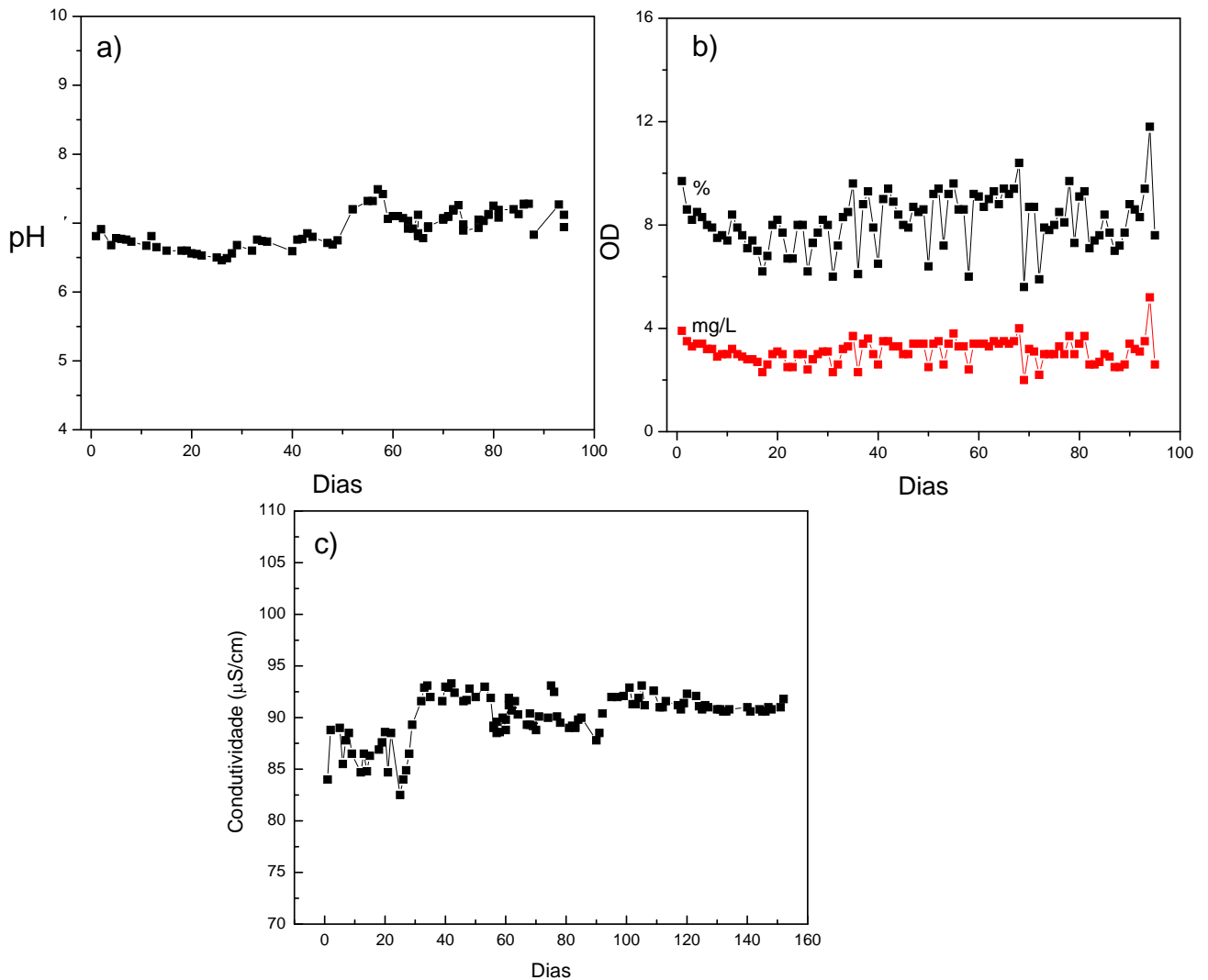


Figura 6 – Medidas de pH (a), oxigênio dissolvido (OD) (b) e condutividade (c) coletadas diariamente durante ensaios de corrosão em *loop*.

A Tabela 3 apresenta os valores das taxas de corrosão determinadas pela perda de massa, para todos os corpos de prova ensaiados em *loop* de corrosão. Os cupons A e B apresentam os respectivos valores médios da taxa de corrosão, $0,2931 \pm 0,0415$ mm/ano e $0,3411 \pm 0,0210$ mm/ano. Levando em consideração o erro, determinado através do desvio padrão em torno da média, os valores são comparáveis e as variações apresentadas não são muito significativas. Os cupons no formato disco tendem a apresentar uma taxa de corrosão uniforme um pouco mais elevada.

Conforme mencionado anteriormente apenas os cupons de geometria disco (B) apresentaram pites de corrosão. A Tabela 4 apresenta os resultados da caracterização de corrosão por pites destes cupons. Observa-se que os cupons são classificados como A5, relacionando a densidade de pites por área, o que é considerado bastante significativo, entretanto, avaliando a área e profundidade dos pites desenvolvidos, são classificados como B1 e C1, respectivamente. Tal classificação representa pites muito pequenos e pouco profundos, de

acordo com a norma ASTM G46-94 [9]. Avaliando a taxa de corrosão por pite, o cupom disco possui uma média em torno de $0,4627 \pm 0,1793$ mm/ano, o que segundo a norma NACE RP 0775 é classificada como taxa de pite severa [8].

Tabela 3: Valores da Taxa de Corrosão determinada de acordo com as normas NACERP0775, ASTM G1-03 e NBR6210 [6-8].

Fornecedor	Perda de Massa (g)	Taxa de Corrosão (mm/a)	Média e Desvio (mm/ano)
A	2,2117	0,3274	$0,2931 \pm 0,0415$
	2,0599	0,3049	
	1,6682	0,2469	
B	0,8594	0,3182	$0,3411 \pm 0,0210$
	0,9342	0,3459	
	0,9708	0,3594	

Tabela 4: Caracterização de Corrosão por Pites do Cupom produzido pelo fornecedor B de acordo com as normas NACERP0775, ASTM G46-94 e NBR9771 [8-10].

Nº pites	Densidade (/m ²)	Área (mm ²)			Profundidade (mm)			Classificação	Taxa (mm/a)
		Média	Max	Desvio	Media	Max	Desvio		
231	$1,27 \cdot 10^6$	0,0030	0,0146	0,0026	0,0673	0,0925	0,0167	A5 B1 C1	0,3592
149	$8,21 \cdot 10^5$	0,0047	0,0247	0,0050	0,0662	0,0925	0,0159	A5 B1 C1	0,3592
203	$1,12 \cdot 10^6$	0,0062	0,0472	0,0065	0,0993	0,1725	0,0365	A5 B1 C1	0,6698

Relacionando o aparecimento de pites de corrosão com a microestrutura do material verifica-se que o cupom no formato disco apresenta densidade de inclusões bastante superior quando comparado ao cupom retangular, além disto, estas se apresentam segregadas, com tamanhos da ordem de até 100 µm e distribuídas de modo heterogêneo, conforme foi observado na Figura 1e Tabela 2.

A literatura relata que quando as inclusões estão segregadas, estas podem afetar mais as propriedades mecânicas do metal devido à sua natural não plasticidade e à alta concentração de tensões localizadas, que aumenta a energia interna e acelera a cinética das reações [2,5]. A alta concentração de tensões localizadas associada à presença de inclusões de sulfetos pode propiciar a nucleação de pites de corrosão.

Inclusões de sulfeto, principalmente sulfeto de manganês, são conhecidas por serem sítios de nucleação de pites em aços. Tem sido postulado que a dissolução anódica de inclusões de sulfeto conduz a uma composição agressiva do eletrólito próximo a inclusão de forma a interromper o filme passivo [5,13]. Através da análise semi-quantitativa por EDS, realizada nas inclusões presentes no cupom disco, foi detectado a presença de óxidos e sulfetos de ferro e manganês.

Sabe-se que os cupons no formato retangular são produzidos tendo como matéria prima chapas de aço, enquanto que os cupons no formato disco são produzidos através de tarugos (barra redonda) de aço, os quais são seccionados na seção transversal. Vale mencionar que o processamento de tarugos de aço gera um maior número de inclusões quando comparado ao de chapas. Pesquisadores [13-15] avaliaram a iniciação de pites de corrosão em aço inox e verificaram que os sítios de nucleação de pites de corrosão se desenvolveram na borda das inclusões de óxidos e sulfetos, e que zonas anódicas existem ao redor das inclusões.

Visto que os cupons, retangular e disco, foram expostos às mesmas condições de ensaio e que apenas os cupons no formato disco apresentaram a corrosão por pites, conclui-se que a iniciação e propagação destes está relacionada à matéria prima e tipo de processamento utilizado na fabricação dos cupons, o que conseqüentemente, gera nestes cupons um maior número de inclusões, de grandeza mais elevada e distribuídas de modo heterogêneo em sua microestrutura.

Conclusões

A análise química e microestrutural constatou que embora o cupom disco possua maior teor de carbono, ambos os cupons, nos formatos retangular e disco, enquadram-se como aço baixo carbono 1010.

O aspecto microscópico revelou que o cupom disco apresenta maior número de inclusões, além de serem segregadas e distribuídas de modo heterogêneo. A microestrutura dos cupons apresenta-se normalizada, composta por grãos ferríticos e perlíticos.

Os cupons retangular e disco apresentam os respectivos valores médios da taxa de corrosão, $0,2931 \pm 0,0415$ mm/ano e $0,3411 \pm 0,0210$ mm/ano. Levando em consideração o erro, determinado através do desvio padrão em torno da média, os valores são comparáveis e as variações apresentadas não são significativas.

A corrosão por pites só foi observada no cupom disco, sendo classificada segundo a norma ASTM G46-94, como densidade A5, tamanho B1 e profundidade C1. A taxa de corrosão por pite média foi de $0,4627 \pm 0,1793$ mm/ano, o que segundo a NACE RP 0775 é classificada como corrosão severa.

A iniciação e propagação de pites de corrosão evidenciadas no cupom disco pode ser associado à matéria prima e tipo de processamento utilizado na fabricação destes cupons, o que gera maior número de inclusões, de grandeza mais elevada e distribuídas de modo heterogêneo em sua microestrutura.

Agradecimento

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

Referências Bibliográficas

1. TELLES, P.C.S. *Materiais para Equipamentos de Processo*. 6ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 275p, 2003.
2. GENTIL, V. *Corrosão*. 4ª. ed, Editora LTC, 341 p., 2003.
3. SIMOR, E., NOVAIS, A.P. *Gerenciamento da taxa de corrosão por cupons por perda de massa*. 6ª COTEQ – Conferência sobre tecnologia de Equipamentos, Salvador – BA.
4. NÓBREGA, A.C.V, SILVA, D.R., BARBOSA, A.F.F., PIMENTA, G.S. *Monitoração e controle da corrosão em dutos transportadores de gás natural*. 6ª COTEQ – Conferência sobre tecnologia de Equipamentos, Salvador – BA.
5. ROBERGE, P.R. *Handbook of Corrosion Engineering*. ISBN: 0-07-076516-2, 1999.
6. ASTM International. *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens - G1-03*, 9p.
7. 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.
8. NACE STANDARD RP0775-2005. *Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*, item nº 21017, ISBN 1-57590-086-6, 2005.
9. ASTM G46-94. *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*, 2005.
10. ABNT NBR 9771. *Exame e Avaliação da Corrosão por Pite*, 1987.
11. ASM Metals Handbook. *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*, v.1, 1618p. 2005
12. GOLPAERT, H. *Metalografia de produtos siderúrgicos comuns*. 3 ed. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda. 412p., 1974.
13. BAKER, M.A., CASTLE, J.E. *The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions*. Corrosion Science, Vol.34, n. 4, pp. 667-682, 1993.
14. BAKER, M.A., CASTLE, J.E. *The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions*. Corrosion Science, Vol.33, n. 8, pp. 1295-1312, 1992.
15. 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.