

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).

Proteção catódica de juntas soldadas de dutos com revestimento de alumínio e de zinco

Anna Ramus Moreira^a, Neusvaldo Lira de Almeida^b, Harold Rivas León^c, João Paulo Klausling Gervásio^d

Abstract

Pipelines for petroleum and derivatives as well as industrial water pipelines are permanently subject to corrosion due to the aggressiveness of the transported fluids. Even in pipelines internally coated, corrosion problems of the welded joints can occur, since there are many difficulties in coating these regions. In this work, aluminum coating and zinc coating were applied by thermal spraying (TSA, TSZ) and the efficiency of the coatings as galvanic anodes to protect welded joints was studied. The consumption rate of the coatings was evaluated by weight loss as well as by the determination of the galvanic current of the couple coating/carbon steel, using immersion tests in produced water and synthetic sea water. The study results showed that zinc and aluminum coatings were effective as galvanic anodes for cathodic protection of carbon steel welded joints. For applications at conditions representative of produced water, the zinc coating was superior to the aluminum one. Under typical conditions of sea water, the aluminum coating was more efficient.

Keywords: cathodic protection, aluminum coating, zinc coating, thermal spray, corrosion, protection against corrosion, galvanic anode; welded joint.

Resumo

Dutos de transporte de petróleo e derivados, bem como de águas industriais, estão permanentemente sujeitos à corrosão decorrente da agressividade intrínseca dos fluídos transportados. Mesmo em dutos internamente revestidos, problemas de corrosão nas regiões de junta soldada podem ocorrer, uma vez que há grandes dificuldades em se revestir estas regiões após a soldagem. Neste trabalho estudou-se o revestimento de alumínio e o de zinco, ambos aplicados por aspersão térmica (TSA e TSZ), para proteção de junta soldada. A taxa de consumo dos materiais foi avaliada por perda de massa dos revestimentos e por determinação da corrente galvânica dos pares revestimento/aço-carbono, em ensaios de imersão em água de água produzida e em água do mar sintética. Os resultados do estudo mostraram que os revestimentos de zinco e de alumínio são eficazes como anodos galvânicos para proteção catódica de juntas soldadas de aço-carbono. Para aplicações em condições representativas de

^a Mestre, Bacharel em Química – IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

^b Mestre, Bacharel em Física - IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

^c Químico – TENARIS

^d Engenheiro Elétrico – TRANSPETRO Petrobras Transporte S.A.

água produzida, o revestimento de zinco mostrou-se superior ao alumínio. Em condições típicas de água do mar sintética, o revestimento de alumínio foi mais eficiente.

Palavras-chave: proteção catódica; revestimento de alumínio; revestimento de zinco; aspensão térmica; corrosão; proteção contra corrosão; anodo galvânico; junta soldada.

Introdução

O Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, juntamente com a TENARIS, desenvolveu um estudo para avaliar a eficiência de revestimento de alumínio e de revestimento de zinco, aplicados por aspensão térmica, como anodo de proteção catódica de superfície interna de junta soldada.

O estudo foi desenvolvido por meio de ensaios de imersão em meio de água produzida e de água do mar sintética. Os ensaios foram conduzidos com três diferentes tipos de corpos de prova, a saber:

- Tipo 1 - corpos de prova revestidos com alumínio e revestidos com zinco, para determinar a taxa de consumo intrínseca dos revestimentos nos meios de interesse;
- Tipo 2 - trechos de tubo de aço-carbono API com junta soldada, com diferentes “colarinhos”¹, para verificar a eficiência dos revestimentos em proteger catodicamente o aço-carbono exposto na junta soldada e acompanhar suas respectivas taxas de consumo;
- Tipo 3 - pares bimetálicos aço-carbono/aço-carbono revestido, em contato elétrico, para determinar a intensidade da corrente galvânica que se estabelece entre os materiais dos pares galvânicos e, a partir dos valores obtidos, estimar a taxa de consumo dos materiais que irão atuar como anodo.

As taxas de consumo verificadas para os revestimentos estudados foram utilizadas no cálculo da espessura de revestimento que deve ser aplicada, a fim de garantir a vida útil desejada.

Metodologia

Os meios de ensaio foram caracterizados por meio da determinação do pH, da condutividade, do teor de íons cloreto e dos teores de íons de ferro, alumínio e zinco. Já a caracterização dos revestimentos foi realizada por meio da verificação da aderência (1) e de exame microscópico associado a análises por dispersão de energia (EDS). Cabe salientar que, o exame microscópico foi realizado em uma seção transversal do revestimento e, a fim de evitar o deslocamento do mesmo durante o preparo metalográfico, os corpos de prova foram embutidos após serem envolvidos em papel alumínio.

Para os ensaios de imersão Tipo 1, corpos de prova de aço-carbono (dimensões 7 cm x 4 cm x 0,5 cm) foram revestidos por aspensão térmica com alumínio ou com zinco. As condições de

¹ Entende-se por colarinho a região de aço-carbono exposto, situada entre o revestimento e o cordão de solda.

ensaio foram: triplicata, temperatura ambiente, condição aerada² e duração do ensaio de 90 dias. Para a relação área de superfície exposta/volume de solução adotou-se a relação (2) de mínimo de 20 mL/cm² e máximo de 40 mL/cm². A avaliação dos resultados foi realizada por exame visual e por determinação da perda de massa e da perda de espessura dos revestimentos.

Os ensaios de imersão Tipo 2 utilizaram corpos de prova retirados de tubos de aço API com juntas soldadas, dimensões de 18 cm x 6 cm x 1 cm, com revestimento de alumínio ou de zinco e diferentes “colarinhos”. Para o revestimento de alumínio, foram ensaiados corpos de prova com “colarinho” de 5 mm (relação área anódica/área catódica de 7:1) e de 20 mm (relação área anódica/área catódica de 4:1). Já para o revestimento de zinco, foi ensaiado apenas o “colarinho” de 20 mm. Para efeito de comparação, foram também ensaiados corpos de prova sem revestimento. A fim de facilitar a avaliação visual durante o ensaio, parte dos corpos de prova foi usinada para nivelamento da região de solda (ver Figura 1). Todos tiveram suas bordas e verso protegidos com tinta epóxi. As condições de realização dos ensaios e a duração dos mesmos foram as mesmas apresentadas para os ensaios de imersão do Tipo 1. A avaliação dos resultados foi realizada por meio de acompanhamento visual. Somente para colarinho de 20 mm, o acompanhamento do ensaio foi também realizado por determinação de perda de massa.

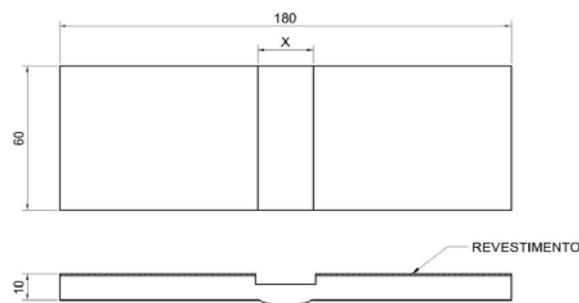


Figura 1 – Ilustração de corpo de prova usinado para remoção da parte rugosa da região de solda

Para os ensaios de imersão do Tipo 3 foram utilizados pares bimetálicos aço-carbono/aço-carbono revestido com alumínio e aço-carbono/aço-carbono revestido com zinco. A relação área anódica/área catódica foi definida com base na relação usada nos ensaios de imersão do Tipo 2: 4:1 e 7:1.

As condições de ensaio foram as mesmas já citadas para os ensaios do Tipo 1, assim como a duração. Os ensaios foram acompanhados por meio de exame visual, medidas de potencial e de corrente.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização dos meios de ensaio. Nesta, verifica-se que a água produzida possui um teor de contaminação por íons cloreto superior ao da água do

² Sobre cada frasco de ensaio (béquer de dois litros) foi colocado um vidro de relógio, o qual teve por finalidade dificultar a evaporação do meio de ensaio e evitar a entrada de contaminantes. A condição aerada é dada pelo bico do béquer, o qual não é coberto pelo vidro de relógio.

mar sintética; já para a condutividade a relação é inversa, o pH dos meios é bastante semelhante e nenhum dos meios encontra-se contaminado por íons metálicos.

Tabela 1 – Parâmetros determinados nos meios de ensaio

Meio de ensaio	pH	Condutividade (mS/cm)	Teor de íons cloreto (mg/L)	Teor de íons de Fe (mg/kg)	Teor de íons de Al (mg/kg)	Teor de íons de Zn mg/kg)
Água do mar sintética	8,20	110,1	$(20,21 \pm 0,19).10^3$	< 2	< 2	< 1
Água de produzida	7,57	78,2	$(32,22 \pm 0,67).10^3$	< 2	< 2	< 1

A Tabela 2 apresenta os resultados da determinação da aderência e os valores mínimos individuais especificados (3), permitindo verificar que os revestimentos apresentam aderência satisfatória.

Tabela 2 – Aderência dos revestimentos de alumínio e zinco

Revestimento	Medidas (MPa)						Especificação Petrobras N 2568 (3). Valor mínimo individual (MPa)
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	
Alumínio (Al)	13,0	12,8	10,1	12,6	11,2	12,0	7,0
Zinco (Zn)	6,9	5,4	5,1	6,7	6,7	6,0	5,0

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises por dispersão de energia realizadas nos revestimentos e a Figura 2 apresenta imagens das seções transversais. Os dados da Tabela 3 confirmam tratar-se de revestimentos de alumínio e de zinco e na Figura 2 verifica-se que a espessura dos revestimentos é uniforme na superfície dos corpos de prova e irregular nas bordas.

Tabela 3 – Resultados das análises por dispersão de energia realizadas nos revestimentos

Revestimento	Elementos detectados (% em massa)						
	C	N	O	Al	Fe	Zn	Total
Alumínio	4,20	1,61	4,78	89,41	---	---	100
Zinco	2,13	---	1,21	---	---	96,66	100

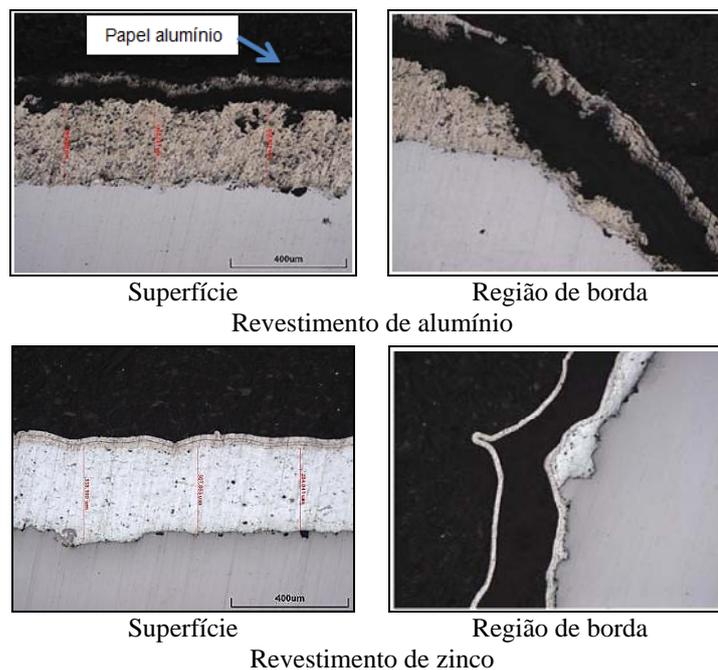


Figura 2 – Aspecto micrográfico da seção transversal de corpos de prova revestidos com alumínio ou com zinco

A Tabela 4 apresenta as perdas de massa determinadas nos ensaios do Tipo 1 e as perdas de espessura a partir delas calculadas. As espessuras precisaram ser calculadas porque como espessuras de revestimentos aplicados por aspersão térmica são normalmente irregulares, não foi possível avaliar a variação de espessura por métodos instrumentais.

Tabela 4 – Perdas de massa e de espessura para 90 dias, obtidas para os ensaios de imersão Tipo 1

Meio	Revestimento	Perda de massa experimental média (mg)	Perda de espessura intrínseca do revestimento, calculada a partir da perda de massa (μm)
Água de formação	Alumínio	206	11
	Zinco	122	3
Água do mar sintética	Alumínio	218	12
	Zinco	564	12

As perdas de espessura calculadas a partir da perda de massa média para os dois revestimentos ensaiados em água do mar sintética, foram iguais. Já em água de formação, a perda de espessura verificada para o zinco foi cerca de quatro vezes menor do que a verificada para o alumínio. Sendo assim, enquanto em água do mar sintética não houve diferença de comportamento entre os dois materiais, em meio de água de formação o desempenho do revestimento de zinco foi significativamente superior ao do revestimento de alumínio. A Figura 3 mostra o aspecto visual dos revestimentos antes e ao término dos ensaios.

Revestimento	Aspecto visual		
	Pré-ensaio	Após 90 dias em água de formação	Após 90 dias em água do mar sintética
Alumínio			
Zinco			

Figura 3 – Aspecto visual de corpos de prova revestidos com alumínio e com zinco, antes e após 90 dias de ensaio de imersão Tipo 1

A Figura 4 ilustra o aspecto visual de corpos de prova ao final de 90 dias de ensaios de imersão Tipo 2. Nesta, é possível verificar uma corrosão muito intensa do aço-carbono sem revestimento. Já para o aço-carbono revestido com os dois materiais, verifica-se que a proteção catódica oferecida pelos revestimentos foi eficiente. Para o caso específico de corpos de prova revestidos com alumínio e com juntas soldadas usinadas, ensaiados em água do mar sintética, apesar de no início do ensaio ter havido oxidação superficial do metal base, esta não evoluiu, indicando que a proteção catódica foi eficiente. Esse comportamento ocorre com frequência em aço-carbono revestido com alumínio por aspersão térmica e pode ser explicado como segue: inicialmente, o alumínio está no estado passivo e com isso, o aço-carbono corrói. Os íons de Fe^{+++} quebram a camada passiva do alumínio e então este passa a corroer, interrompendo o processo de corrosão do aço-carbono. Fato similar pode ocorrer nos poros do revestimento, especialmente se a espessura for baixa, resultando em um manchamento escuro na superfície do alumínio.

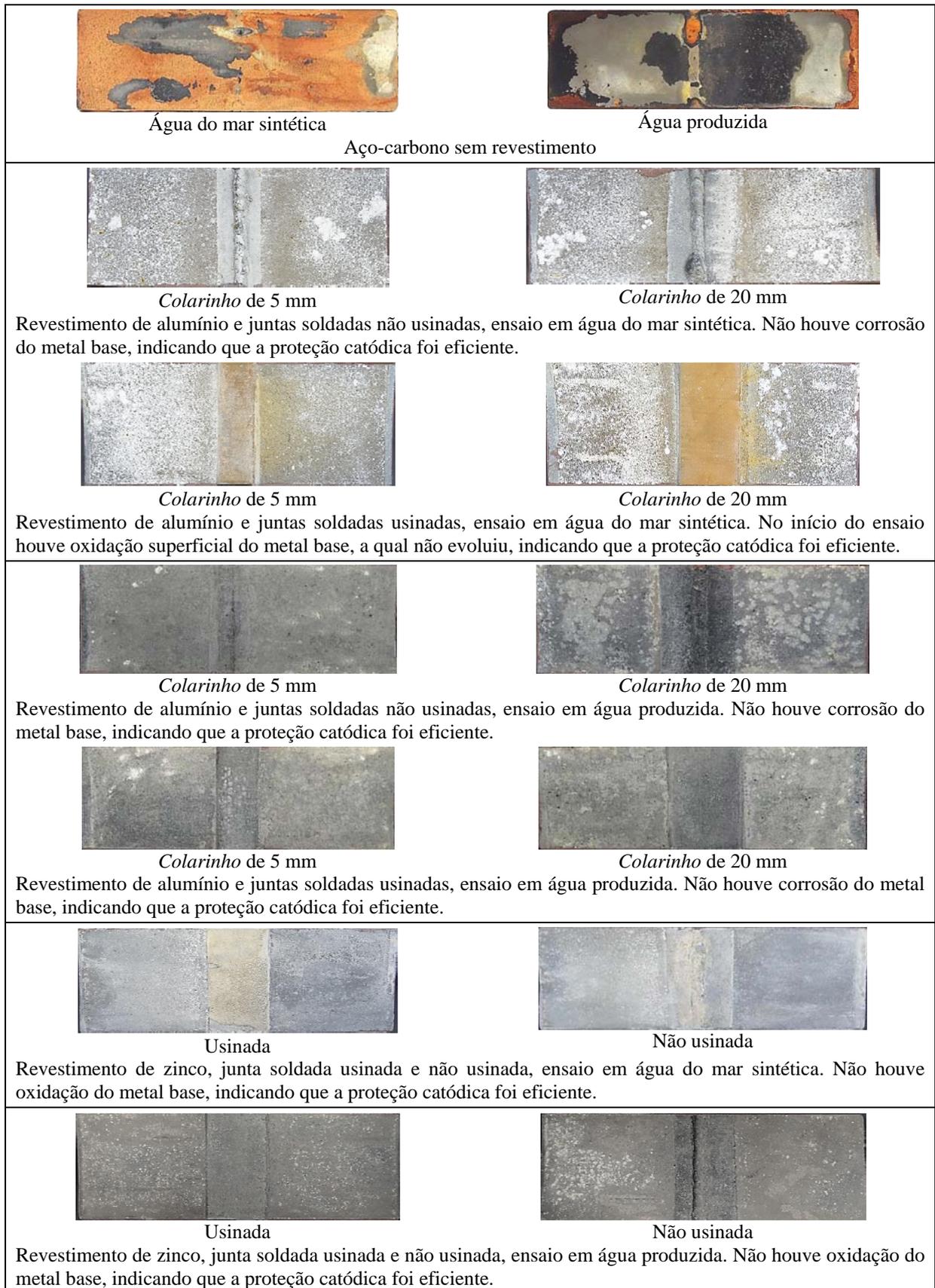


Figura 4 – Aspecto visual de corpos de prova submetidos a ensaios de imersão Tipo 2 por 90 dias

A Tabela 5 apresenta os valores de perda de massa e as perdas de espessura a partir destas calculadas.

Tabela 5 – Perdas de massa e perdas de espessura a partir destas calculadas para ensaio Tipo 2

Meio	Revestimento	Perda de massa experimental média (g)	Perda de espessura calculada a partir da perda de massa verificada para os trechos de tubo após 90 dias de ensaio (μm)
Água produzida	Alumínio	286	13
	Zinco	368	6,5
Água do mar sintética	Alumínio	Dados desprezados	---
	Zinco	1065	20

Da Tabela 5 verifica-se que na condição de proteção catódica do substrato exposto, o consumo de revestimento aumenta. Os dados para o revestimento de alumínio em meio de água do mar sintética não puderam ser apresentados por terem ocorrido problemas no ensaio.

A Tabela 6 apresenta os valores de corrente galvânica medidos após a estabilização dos sistemas de ensaio.

Tabelas 6 – Correntes galvânicas medidas nos sistemas aço/aço revestido, imersos em água produzida e em água do mar sintética

Meio	Revestimento	Relação área anódica/área catódica	Corrente galvânica medida (mA)
Água de formação	Alumínio	4:1	0,013
		7:1	0,012
	Zinco	4:1	0,4
Água do mar sintética	Alumínio	4:1	0,35
		7:1	0,33
	Zinco	4:1	1,2

Da Tabela 6, verifica-se que as correntes do par galvânico *aço-carbono/aço-carbono revestido com alumínio* foram menores do que as do par *aço-carbono/aço-carbono revestido com zinco*, para os dois meios. A partir dos valores das correntes galvânicas, foram calculadas as respectivas perdas de massa teóricas, as quais se encontram na Tabela 7. Também na Tabela 7, estão apresentadas as perdas de massa determinadas experimentalmente após 90 dias de ensaio.

Tabela 7 – Perdas de massa calculadas, a partir das correntes galvânicas medidas, e experimentalmente determinadas

Meio	Revestimento	Relação área anódica/área catódica	Perda de massa teórica (mg)	Perda de massa experimental média (mg)
Água de formação	Alumínio	4:1	9	526
		7:1	8	470
	Zinco	4:1	1050	700
Água do mar sintética	Alumínio	4:1	254	639
		7:1	239	524
	Zinco	4:1	3160	2675

Para o par galvânico *aço-carbono/aço-carbono zincado*, os valores calculados e os resultados experimentais de perda de massa de zinco mostraram-se coerentes, o que não ocorreu para o revestimento de alumínio. Neste último caso, os resultados foram discrepantes, especialmente para água de formação. A possível explicação para isso seria a característica “gelatinosa” (ver Figura 5) apresentada pelos produtos de corrosão formados sobre o revestimento de alumínio, característica esta que pode ter influenciado as medidas de corrente e, conseqüentemente, as perdas de massa calculadas, porém a qual não interrompeu a proteção catódica oferecida ao aço-carbono. Assim, a medida da corrente galvânica pode não ser um bom critério para estimar o consumo de anodo de Al, nestes meios.



Par bimetálico aço-carbono/aço-carbono revestido com alumínio



Par bimetálico aço-carbono/aço-carbono revestido com zinco

Água do mar sintética



Par bimetálico aço-carbono/aço-carbono revestido com alumínio



Par bimetálico aço-carbono/aço-carbono revestido com zinco

Água produzida

Figura 5 – Ensaio montado com o par bimetálico eletricamente ligado

Com base nos valores experimentais de perda de massa, foram calculadas as perdas de espessura equivalentes. Os resultados estão apresentados na Tabela 8. Nesta, verifica-se que as perdas de espessura são inversamente proporcionais à relação área anódica/área catódica, o que já era esperado.

Tabela 8 – Perdas de espessura calculadas a partir das perdas de massa experimentais, considerando resultados de 90 dias de ensaio

Meio	Revestimento	Relação área anódica/área catódica	Perda de massa experimental média (mg)	Perda de espessura equivalente (μm)
Água de formação	Alumínio	4:1	526	40
		7:1	470	36
	Zinco	4:1	700	20
Água do mar sintética	Alumínio	4:1	639	48
		7:1	524	40
	Zinco	4:1	2675	77

Na Tabela 9 são apresentadas, para facilitar a comparação, as perdas de espessura dos revestimentos, verificadas para os ensaios Tipo 1 (sem influência do par galvânico), Tipo 2 (com influência do par galvânico, trecho de tubo) e Tipo 3 (com influência do par galvânico, corpos de prova eletricamente ligados). Nesta, verifica-se que a proteção catódica promovida ao aço-carbono na condição de corpos de prova eletricamente ligados, resultou em um aumento significativo do consumo dos revestimentos.

Tabela 9 – Perdas de espessura intrínsecas dos revestimentos e perdas de espessura na condição de proteção catódica, todas para 90 dias de ensaio

Meio	Revestimento	Perda de espessura intrínseca do revestimento (μm)	Relação área anódica/área catódica	Perda de espessura na condição de proteção catódica – trecho de tubo (μm)	Perda de espessura na condição de proteção catódica – corpos de prova eletricamente ligados (μm)
Água de formação	Alumínio	11	4:1	13	40
	Zinco	3	4:1	6,5	20
Água do mar sintética	Alumínio	12	4:1	---	48
	Zinco	12	4:1	20	77

De uma maneira geral, verifica-se na Tabela 9 que:

- o desempenho do revestimento de zinco foi melhor em água produzida do que em água do mar sintética;
- em água produzida, o desempenho do revestimento de zinco foi superior ao do alumínio;
- o revestimento de alumínio não apresentou diferença significativa de desempenho nos dois meios de ensaio.

Com as perdas de espessura obtidas para 90 dias de ensaio nas condições do presente estudo, foram estimadas as espessuras de revestimento necessárias para garantir proteção catódica, às regiões de junta soldada, pelo período de 30 anos. Foram calculadas também as espessuras necessárias, considerando um fator de utilização do anodo de 85 %. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10. Cabe esclarecer que, para o cálculo destes valores admitiu-se que as taxas de corrosão do zinco e do alumínio seriam lineares quando, na verdade, na maioria dos meios de exposição elas diminuem com o tempo.

Tabela 10 – Espessura necessária para uma vida útil de 30 anos

Meio	Revestimento	Espessura estimada para 30 anos (mm)			
		Sem considerar fator de utilização do anodo		Considerando fator de utilização do anodo de 85 %	
		Trecho de tubo	Eletricamente ligados	Trecho de tubo	Eletricamente ligados
Água de formação	Alumínio	1,6	5	2	6
	Zinco	0,8	2,5	1	3
Água do mar sintética	Alumínio	---	6	---	7
	Zinco	2,4	9	3	11

Da Tabela 10 tem-se que a condição de ensaio de corpos de prova eletricamente ligados resultou em um consumo de revestimento superior aos verificados em uma condição mais próxima a real: ensaio com trecho de tubo. Outro fator importante a ser considerado é que os ensaios de laboratório com água produzida podem não ser representativos das condições de aeração existentes no interior dos equipamentos. Uma vez que, em condições normais de operação o ambiente é menos aerado, o desempenho do alumínio pode ser inferior aquele obtido nos ensaios de laboratório.

Conclusões

Os ensaios realizados com revestimentos de alumínio e de zinco, em água do mar sintética e em água produzida, utilizando três diferentes tipos de corpos de prova e com diferentes configurações de juntas soldadas permitiram concluir que:

- os revestimentos de zinco e de alumínio mostraram-se eficazes como anodos galvânicos para proteção catódica de juntas soldadas de aço-carbono;
- o desempenho do revestimento de zinco foi melhor em água produzida, do que em água do mar sintética. Já o revestimento de alumínio não apresentou diferença significativa de desempenho para os dois meios de ensaio;
- para aplicações em condições representativas de água produzida, o revestimento de zinco mostrou-se superior ao alumínio. Em condições típicas de água do mar sintética, o revestimento de alumínio foi mais eficiente;
- a proteção catódica conferida ao aço-carbono, resultou em um aumento no consumo dos revestimentos;
- a taxa de consumo dos revestimentos é inversamente proporcional à relação área anódica/área catódica: maior para a relação 4:1 e menor para a relação 7:1;

- os ensaios com corpos de prova de juntas soldadas (trechos de tubo) foram importantes para comprovar que o sistema manteve o aço-carbono protegido catodicamente;
- os ensaios realizados utilizando-se corpos de prova eletricamente ligados resultaram em valores superiores aos verificados em condição de ensaio mais próxima a de exposição real;
- no caso do revestimento de zinco, as taxas de corrosão experimentais e os valores calculados a partir da corrente galvânica foram coerentes. Isto não se verificou para o revestimento de alumínio, especialmente no ensaio em água de formação, possivelmente devido ao aspecto “coloidal” dos produtos de corrosão formados sobre o revestimento, os quais influenciaram as medidas de corrente galvânica;
- a espessura estimada para revestimento de zinco e de alumínio em água produzida com características similares a deste estudo, para uma vida útil de 30 anos, foi respectivamente de 1 mm e 2 mm para ensaios conduzidos com trechos de tubo, considerando um fator de utilização de 85%;
- a espessura estimada para uma vida útil de 30 anos em água do mar sintética, foi de 3 mm para o revestimento de zinco no ensaio conduzido com trechos de tubo, considerando um fator de utilização de 85%;
- as taxas de consumo dos anodos, calculadas a partir das correntes galvânicas, foram consideravelmente diferentes daquelas obtidas em corpos de prova de junta soldadas;
- finalmente, cabe esclarecer que para o cálculo destes valores, admitiu-se que as taxas de corrosão do zinco e do alumínio seriam lineares quando, na verdade, na maioria dos meios de exposição, elas diminuem com o tempo. Outro fator importante a ser considerado é que os ensaios de laboratório com água produzida, por não ser representativos das condições de aeração existentes no interior dos equipamentos, pode resultar em desempenho inferior do alumínio, quando comparado com aquele obtido nos ensaios de laboratório.

Referências bibliográficas

- (1) ASTM Standard D 4541 (2009), “Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers”, (ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2009)
- (2) NACE TM0169/ASTM Standard G31 (2012), “Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”, (ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2012)
- (3) PETROBRAS N 2568 (Rev. B- 05/2011), “Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica”, (Rio de Janeiro, Brasil, 2011)