

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).

Estudo sobre corrosão preferencial em tubos com solda helicoidal

Neusvaldo L. Almeida¹; André Luis C. Bonfim²; Jussara Melo²; Márcio Bispo de Almeida¹

Abstract

Welded parts are generally more susceptible to corrosion than other, especially in equipments in constant contact with corrosive products. In general, in tubes, weld fillet are in the longitudinal direction. This minimizes the risk of corrosion problem because the seam is located on top of the pipe where practically there is no contact with the liquid. These problems become more important in oil, because any leaks may contaminate the environment. IPT and Petrobras performed a study to evaluate whether there is preferential corrosion in tubes with helical weld in contact with gasoline, fuel oil, *gasoleo* (heavy fraction of oil between 270 °C and 550 °C), gas and ethanol with original water content, with addition of water and with corrosion inhibitor. Specimens were tested fully immersed and exposed to the vapor phase for 30 days. For petrol, oil, gas and ethanol, the temperature was 35 degrees Celsius and for fuel oil and gas oil, the temperature was 80 degrees Celsius. As it was expected, in presence of water, the products were more corrosive and corrosion inhibitors were effective to reduce the intensity of the corrosion. However, there was no preferential corrosion in the weld region, in the matrix or weld interface in any of the conditions studied.

Key-words: *corrosivity, petroleum derivates, gas, ethanol anhydrous, helical welds*

Resumo

Superfícies internas de dutos estão em contato permanente com produtos corrosivos. Estes problemas tornam-se mais importantes nos dutos de transporte de produtos corrosivos, pois qualquer vazamento pode contaminar o meio ambiente. Em geral, os cordões de soldas de tubos são posicionados longitudinalmente e isto minimiza o risco de problemas de corrosão, porque a costura está sempre localizada na geratriz superior do tubo, onde praticamente não há contacto com o líquido. O Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, em colaboração com a Petrobras desenvolveu um estudo para avaliar a ocorrência ou não de corrosão preferencial em tubos com solda helicoidal em contato com petróleo, gasolina, óleo combustível, gásóleo (derivado pesado de petróleo entre 270 °C e 550 °C), gás natural contendo CO₂ e etanol, todos os fluidos com teor de água original, com adição de água, bem como com e sem inibidor de corrosão. Os estudos foram realizados em amostras de aço-carbono API X-70, soldados com arco submerso. Os corpos de prova foram ensaiados

¹ Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

² Petrobras-Cenpes.

completamente imersos e expostos à interface com a fase vapor, durante 30 dias. Para a gasolina, petróleo e etanol, a temperatura foi de 35 °C, para gás 65 °C e para gasóleo 80 °C e óleo combustível a temperatura foi 90 °C. A avaliação dos corpos de prova foi realizada por exame visual e com o auxílio de um microscópio confocal. A concentração de ferro, de enxofre, de cloreto, o pH e/ou pHe e a umidade foram analisadas antes e após os ensaios, a fim de se obter informações adicionais sobre a corrosividade de cada meio tanto ao material de base como nas regiões de solda. Em todos os ensaios realizados, a presença de água aumentou a corrosividade dos produtos, mas não foi constatada corrosão preferencial na região de solda ou na matriz. Os inibidores de corrosão, na concentração aplicada, foram eficazes para reduzir a intensidade da corrosão.

Palavras-chave: *Corrosividade; derivados de petróleo, gás, etanol, soldas helicoidais*

Introdução

Nos dutos de maneira geral, as regiões de solda ou a interface solda/matriz são consideradas mais críticas do ponto de vista de corrosão, pois ali ocorrem transformações de microestrutura e eventualmente das propriedades mecânicas do material podendo tornar-se mais propícias aos processos corrosivos. Os cordões de soldas em geral, longitudinais ao comprimento dos tubos, estão sempre posicionados na geratriz superior do tubo, onde praticamente não há contacto com o líquido o que certamente minimiza problemas de vazamentos, especialmente nos dutos de transportes de petróleo e derivados que podem contaminar o meio ambiente.

Para investigar a aplicabilidade de tubos com soldas helicoidais nos dutos de transportes de petróleo e derivados, o Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT em colaboração com a Petrobras desenvolveu um estudo com o objetivo de investigar a ocorrência de corrosão preferencial nas regiões de solda ou na interface solda/matriz de tubos fabricados com soldas helicoidais em contato com petróleo, gasolina, óleo combustível, gasóleo, gás contendo CO₂ e etanol, com e sem água e com e sem inibidor de corrosão. Para a condução deste estudo, corpos de prova de aço-carbono API X-70 foram preparados a partir de segmentos de tubos contendo as regiões de solda e ensaiados nos produtos acima citados em duas condições: completamente imersos e expostos à interface da fase de vapor, durante 30 dias, nos seguintes produtos: gasolina, petróleo, gás, etanol, gasóleo e óleo combustível, com e sem adição de água e com e sem inibidores de corrosão. Análises de controle incluindo teor de ferro, teor de umidade e pH foram realizadas. Como era de se esperar, na presença de água, os produtos tornaram-se mais corrosivos e os inibidores de corrosão foram eficazes para reduzir a intensidade da corrosão. Os ensaios mostraram que não houve nenhuma corrosão preferencial na região de solda, na matriz ou na interface solda/matriz para todas as condições estudadas.

Parte Experimental

Os corpos de prova foram preparados a partir de chapas de aço API X 70, com duas dimensões:

- *para a condição totalmente imersa* - 50 mm x 15 mm x 5 mm;
- *para a condição parcialmente imersa* - 50 mm x 45 mm x 5 mm.

A preparação da superfície antes do ensaio foi feita por meio de jateamento abrasivo com microesfera de vidro, até um perfil de rugosidade médio da ordem de 10 µm. A Figura 1

mostra uma representação esquemática dos corpos de prova totalmente imersos, com a solda na posição transversal e dos corpos de prova parcialmente imersos, com a solda longitudinal. Após os ensaios, os corpos de prova foram avaliados quanto à corrosão generalizada e localizada.

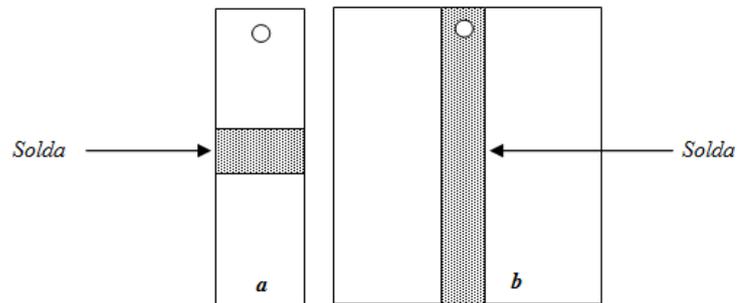


Figura 1 – Representação esquemática dos corpos de prova. Condição totalmente imersa (a) e parcialmente imersa (b).

Ensaio de Imersão

Os ensaios foram realizados nos produtos citados anteriormente sem adição de água e com adição de 10 % de água e com e sem inibidor de corrosão. As condições dos ensaios estão apresentadas na Tabela 1. Os ensaios com gasolina, petróleo, gasóleo e óleo combustível foram realizados com agitação mecânica e aerados por meio de borbulhamento de ar sintético. Os ensaios com gás foram realizados sem borbulhamento de ar para manter a condição isenta de oxigênio. Nos ensaios com etanol, os recipientes foram mantidos fechados, sem borbulhamento e, a cada 3 dias, o recipiente era aberto e mantido sob agitação por 15 minutos para renovação do oxigênio dissolvido. A Figura 2 mostra o ensaio com etanol anidro e etanol P.A.



Figura 2 – Ensaios de imersão de corpos de prova em etanol anidro e etanol PA.**Tabela 1** – Condições dos ensaios de imersão. Tempo de ensaio 30 dias

Produto	Teor de água	Temperatura (°C)	Inibidor *
Gasolina	Original	35	Sem inibidor
	Original		Com inibidor – 12 ppm
	10 %		Sem inibidor
	10 %		Com inibidor – 12 ppm
Óleo combustível	Original	90	Sem inibidor
	Original		Com inibidor – 12 ppm
	10 %		Sem inibidor
	10 %		Com inibidor – 12 ppm
Gasóleo	Original	80	Sem inibidor
	Original		Com inibidor – 12 ppm
	10 %		Sem inibidor
	10 %		Com inibidor – 12 ppm
Petróleo	Original	35	Sem inibidor
	Original		Com inibidor – 12 ppm
	10 % de salmoura 570 mg/L NaCl		Sem inibidor
	10 % de salmoura 570 mg/L NaCl		Com inibidor – 12 ppm
Etanol anidro	Original	35	Sem inibidor
	8 %		Sem inibidor
Etanol P.A.	Original	35	Sem inibidor
	8 %		Sem inibidor
Gás	Solução aquosa contendo 100 ppm de NaCl	65	Sem inibidor
			Com inibidor

* Inibidor de corrosão e dosagem comumente utilizado em campo.

Resultados

Os corpos de prova que visualmente não apresentaram corrosão, foram apenas limpos em ultrassom e os que apresentaram corrosão, foram decapados em solução de *Clark* de acordo com a norma ASTM G1. A avaliação foi feita por exame visual e em um microscópio confocal que permitiu analisar comparativamente, diferentes intensidades de corrosão na região de solda, na matriz e na interface matriz-solda. A seguir serão apresentados os resultados separadamente por cada produto.

Gasolina

Nos ensaios com teor original de umidade, com e sem inibidor de corrosão, não foi observada corrosão, tanto na condição totalmente imersa como na condição parcialmente imerso. Nos ensaios com 10 % de água, houve corrosão, com maior intensidade no ensaio sem inibidor de corrosão. Porém não houve ataque preferencial na matriz ou na região de solda. As Figuras 3 e 4 mostram aspectos dos corpos de prova após os ensaios.



Figura 3 – Meio: gasolina com 10 % de água, sem inibidor. Tempo de ensaio: 30 dias. (a) totalmente imerso. (b) Parcialmente imerso. Não houve corrosão preferencial.



Figura 4 – Meio: gasolina com 10 % de água, com inibidor. Tempo de ensaio: 30 dias. (a) totalmente imerso. (b) Parcialmente imerso. Não houve corrosão preferencial.

Óleo combustível e gasóleo

Nos ensaios com óleo combustível e gasóleo, com 10 % de água, com e sem inibidor de corrosão, houve manchamento intenso após 30 dias de ensaio. O manchamento foi mais intenso nos ensaios sem inibidor; no entanto, para ambos os produtos, não houve corrosão preferencial na matriz ou na região de solda. As Figuras 5 a 8 mostram aspectos dos corpos de prova após este ensaio.



Figura 5 – Meio: óleo combustível com 10 % de água, sem inibidor. Tempo de ensaio: 30 dias. (a) Totalmente imerso. (b) Parcialmente imerso. Não há evidências de corrosão preferencial.

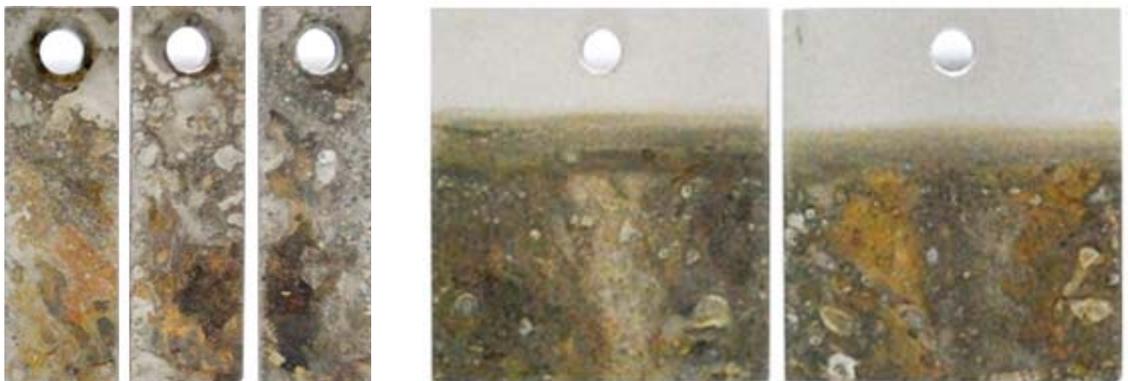


Figura 6 – Meio: óleo combustível com 10 % de água, com inibidor. Tempo de ensaio: 30 dias. (a) Totalmente Imerso, (b) Parcialmente imerso. Não houve corrosão preferencial.



Figura 7 – Meio: gasóleo com 10 % de água, sem inibidor. Tempo de ensaio: 30 dias. (a) Totalmente imerso. (b) Parcialmente imerso. Não houve corrosão preferencial.

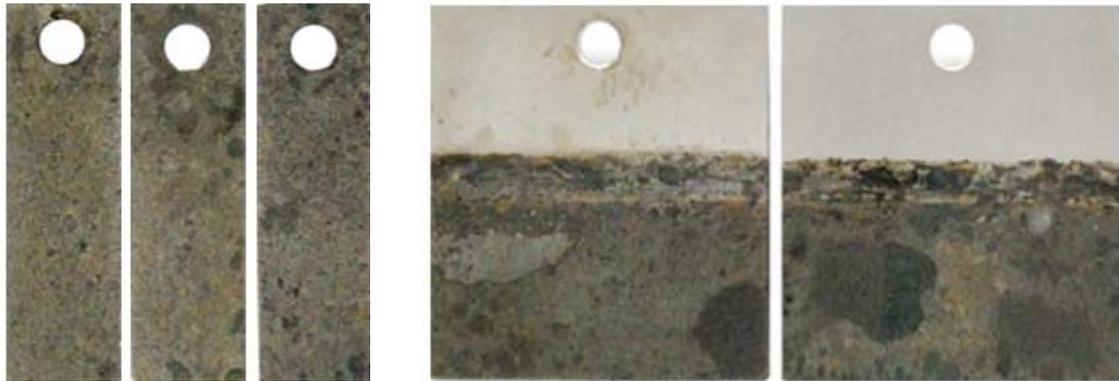


Figura 8 – Meio: **gasóleo** com 10 % de água, **com inibidor**. Tempo de ensaio: **30 dias**. (a) **Totalmente imerso**. (b) **Parcialmente imerso**. Não houve corrosão preferencial.

Petróleo

Nos ensaios com petróleo, contendo 10 % de salmoura (570 mg/L de NaCl), foi constatado corrosão leve após 30 dias de ensaio, tanto no ensaio com inibidor de corrosão, como no ensaio sem inibidor, mas não houve ataque preferencial na matriz ou na região de solda. Nos ensaios com teor original de umidade, não houve corrosão. As Figuras 9 a 11 mostram aspectos dos corpos de prova após os ensaios.



Figura 9 – Meio: **petróleo** com 10 % de salmoura 70 mg/L de NaCl, **sem inibidor**. Tempo de ensaio: **30 dias**. (a) **Totalmente imerso**. (b) **Parcialmente imerso**. Não houve corrosão preferencial.



Figura 10 – Meio: **petróleo** com 10 % de salmoura 70 mg/L de NaCl, **com inibidor**. Tempo de ensaio: **30 dias**. (a) **Totalmente imerso**. (b) **Parcialmente imerso**. Não houve corrosão preferencial.

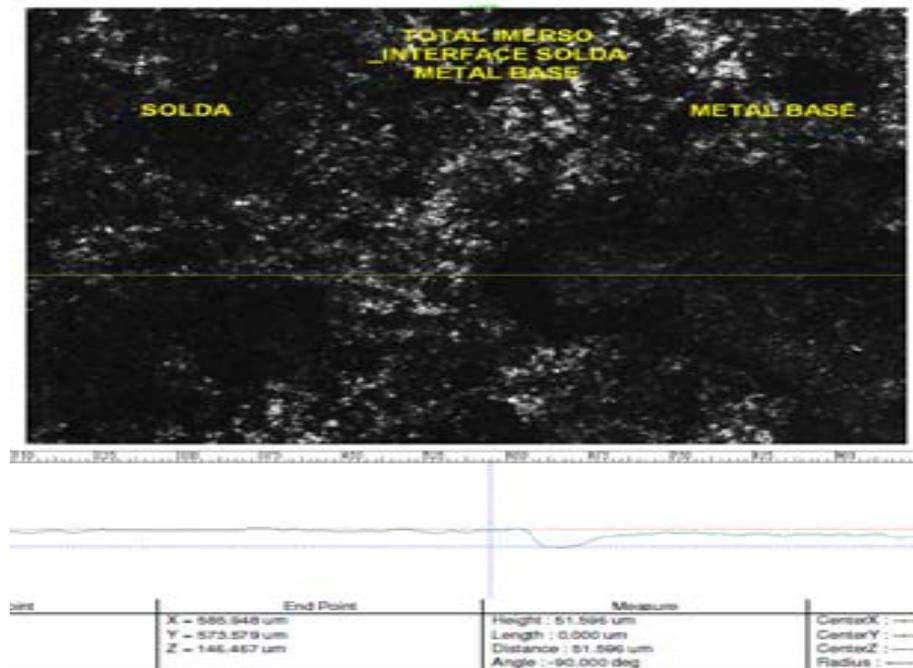


Figura 11 – Solução de ensaio: petróleo + salmoura, *imersão*, 30 dias. Não houve corrosão.

Etanol anidro

Nos ensaios com 8 % de água, foi constatada corrosão generalizada leve, após 30 dias de ensaio. No entanto, não houve ataque preferencial seja na matriz ou na região de solda, como mostra a Figura 12.

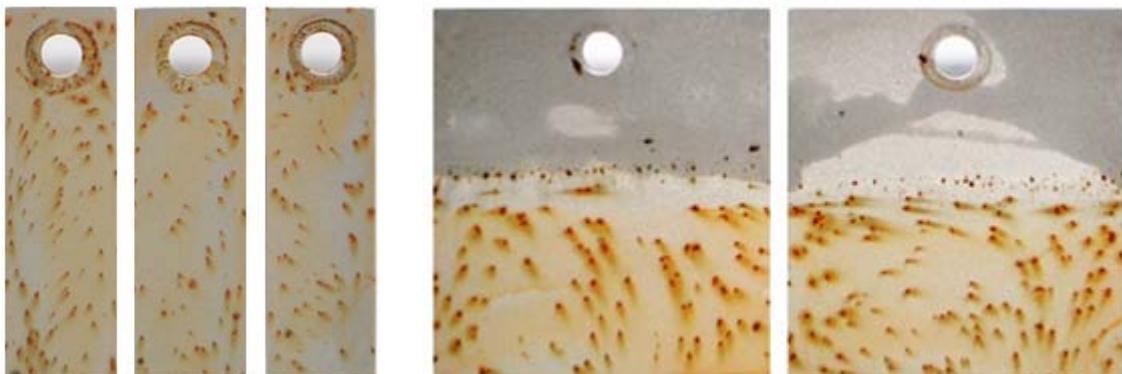


Figura 12 – *Meio: etanol anidro* com 8 % de água, **sem inibidor**. *Tempo de ensaio: 30 dias* (a) Totalmente imerso. (b) Parcialmente imerso. Não houve corrosão preferencial.

Etanol P.A.

Nestes ensaios, foi constatado um discreto manchamento dos corpos de prova apenas nos ensaios com 8 % de água, nos dois períodos de ensaio porém, sem ataque preferencial na matriz ou na região de solda.

Gás

Nestes ensaios, a condição que se mostrou mais corrosiva ao aço-carbono foi com 100 ppm de cloreto, com borbulhamento de CO₂, sem inibidor, após 30 dias de ensaio. Porém, não foi observada corrosão preferencial na matriz ou na região de solda. A Figura 13 mostra aspectos dos corpos de prova totalmente imersos após os ensaios. Os resultados da avaliação com o auxílio do microscópio confocal estão apresentados nas Figuras 14 e 15. *O Gás Natural e o GLP quando especificados não apresentam corrosividade, devido principalmente a ausência de água e ao baixo teor de contaminantes, basicamente CO₂ e H₂S. Dessa forma foi simulada a condição em que o sistema esteja isento de O₂, porém em presença de CO₂ e água proveniente de descontrolado no processo e/ou contaminação. Estes testes, na ausência de hidrocarbonetos, foram montados com leve borbulhamento CO₂ puro, a pressão atmosférica em solução aquosa contendo 100 ppm Cl⁻ (165 mg/L em NaCl) com e sem a presença de inibidor de corrosão.*

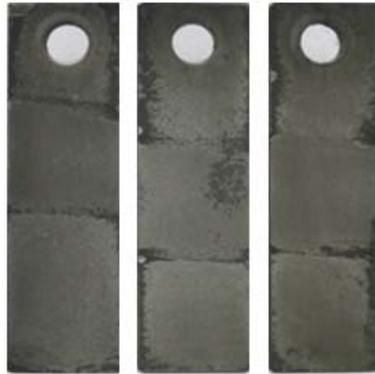


Figura 13 – Corpos de prova ensaiados em **solução 100 ppm de cloreto com borbulhamento de CO₂**, totalmente imersos, durante **30 dias, sem inibidor**. Não houve corrosão preferencial.

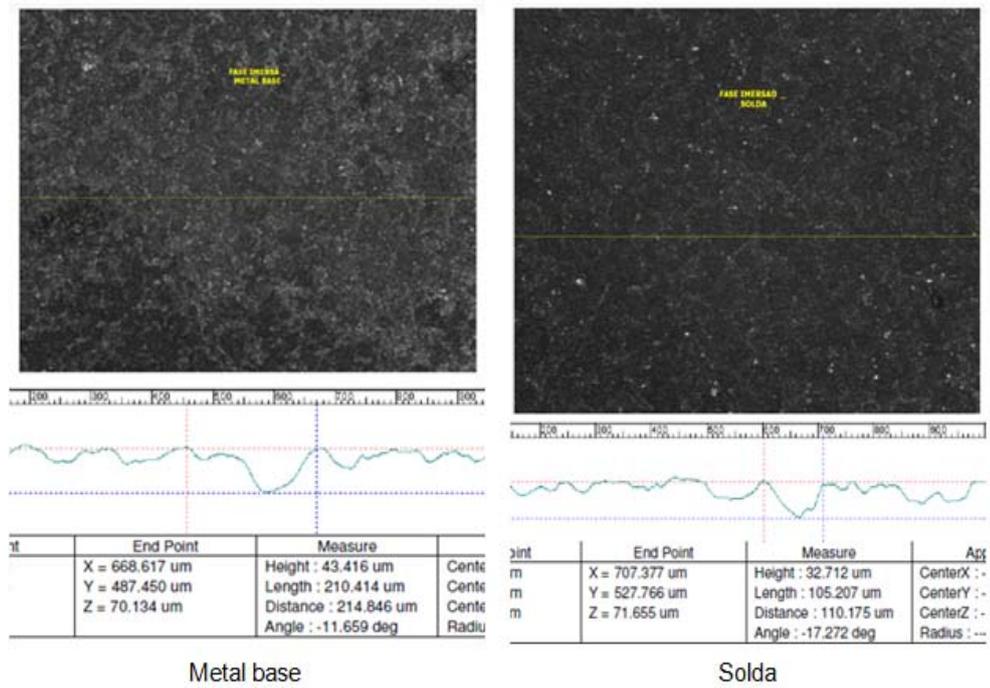


Figura 14 – Condição do ensaio: Gás, *imersão*, 30 dias. Não houve ataque preferencial.

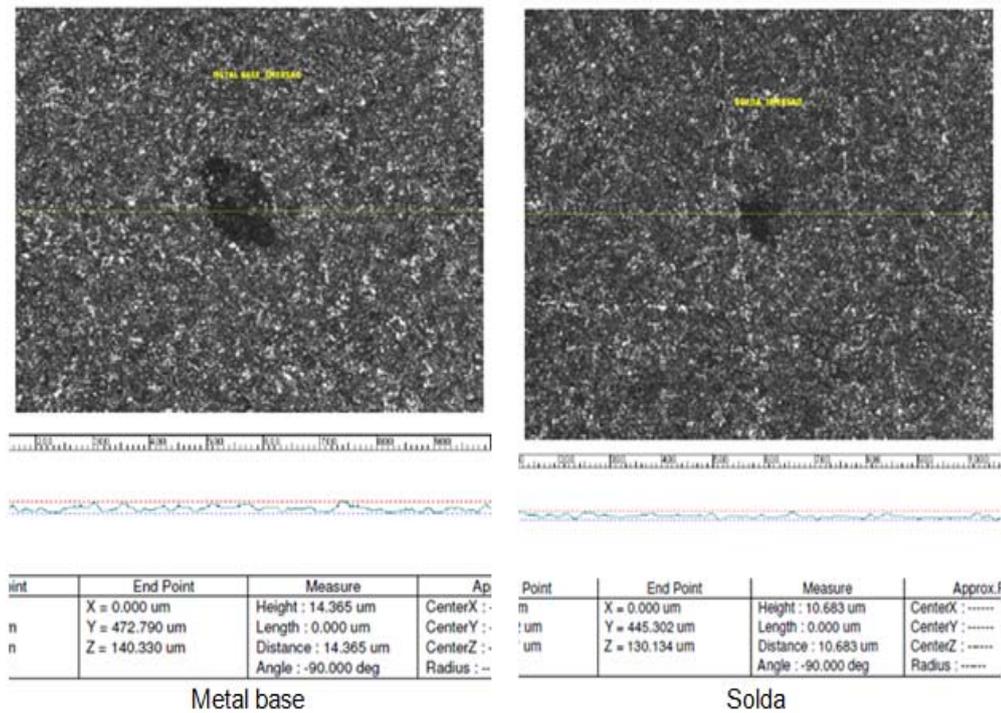


Figura 15 – Condição do ensaio: Gás + inibidor, *imersão*, 30 dias. Não houve ataque preferencial.

Teores de umidade, de enxofre e de ferro antes e após os ensaios de imersão

Antes dos ensaios com gasolina, com óleo combustível, com gasóleo e com petróleo, foram determinados *os teores de enxofre e a umidade* e, após os ensaios, foi determinado o pH da fase aquosa. Antes dos ensaios com etanol e com gás, foram determinados a acidez, os teores de ferro e de cloreto, a umidade e o pH / pHe. Após os ensaios, foram determinados o teor de ferro e o pH / pHe. Os resultados obtidos estão mostrados nas Tabelas 2 e 3. Analisando os resultados destas análises, observa-se que apenas nos ensaios com gás contendo salmoura, houve aumento considerável do teor de ferro. Nos demais ensaios, não foram observadas alterações significativas. No entanto, mesmo no ensaio com gás, onde houve aumento do teor de ferro, não houve ataque preferencial.

Tabela 2 - Teores de umidade, de ferro e de enxofre antes e após os ensaios de imersão

Produto	Antes dos ensaios			Após 30 dias de ensaio
	Umidade (%)	Teor de S (mg/kg)	pH da fase aquosa	pH da fase aquosa
Gasolina	0,008	590	-	-
Gasolina + 10 % de água	-	-	6,88	5,81
Gasolina + 10 % de água + inibidor	-	-	6,09	5,03
Gasóleo	0,024	0,61	5,89	-
Óleo combustível	< 0,1	0,82	5,89	-
Petróleo (salmoura)	< 0,1	0,47	5,38	-

Tabela 3 - Teores de acidez, de umidade, de ferro e de cloreto e valores de pH antes e após os ensaios de imersão.

Produto	Antes dos ensaios					Após 30 dias de ensaio	
	Acidez (mg/L)	Umidade (%)	pH	Teor de Fe (mg/L)	Teor de Cl (mg/L)	Teor de Fe (mg/L)	pH
Etanol anidro	11,3	0,493	6,60 ⁽¹⁾	< 0,1	0,182	< 0,1	4,86 ⁽¹⁾
Etanol anidro + 8 % de água	-	-	-	-	0,276	< 0,1	6,76 ⁽¹⁾
Etanol P.A.	4,5	0,018	7,45 ⁽¹⁾	< 0,1	0,062	< 0,1	6,91 ⁽¹⁾
Etanol P.A. + 8 % de água	-	-	-	-	0,050	< 0,1	8,66 ⁽¹⁾
Gás (salmoura sem inibidor)	-	-	7,0	< 5	972	244	5,48
Gás (salmoura com inibidor)	-	-	8,5	< 5	984	36	5,45

(1) - pH_e

Conclusão

Os resultados dos ensaios de imersão com corpos de prova de aço API X 70, imersos em gasolina, gasóleo, óleo combustível, petróleo, etanol anidro, etanol P.A e gás mostraram que:

- de maneira geral, estes produtos não se mostraram corrosivos nos ensaios com teor original de umidade, com inibidor ou sem inibidor de corrosão;
- nos ensaios com gás, contendo 100 ppm de cloreto de sódio, foi observado escurecimento generalizado tanto na matriz, como na região de solda;
- os ensaios de imersão com 10 % de água, sem inibidor de corrosão, foram os que apresentaram maior corrosividade, sendo a gasolina o produto que se mostrou mais corrosivo. No entanto, não houve corrosão preferencial seja na solda ou na matriz;
- os inibidores mostraram-se efetivos, em todos os ensaios de imersão com 10 % de água, pois a corrosão foi menos intensa do que nos ensaios sem inibidor;
- finalmente, para todas as condições estudadas, não foi constatada corrosão preferencial, mesmo nos casos em que os processos de corrosão foram mais intensos.