

# ANÁLISE DA CORROSÃO PUNTIFORME EM COMPONENTES DE AÇO API5L X60 EXPOSTOS POR LONGO TEMPO UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS\*

Laís Couto dos Santos<sup>1</sup>  
Luiz Paulo Mendonça Brandão<sup>2</sup>  
Elaine Cristina Pereira<sup>3</sup>  
Angelus Giuseppe Pereira da Silva<sup>4</sup>

## Resumo

A avaliação da corrosão em componentes utilizados na indústria offshore é uma ferramenta indispensável para corrigir e prevenir a deterioração dos sistemas no setor. O objetivo desse estudo foi analisar a corrosão pontual em aços API 5L X60 de duas conexões em relação à densidade e profundidade, além de caracterizar os subprodutos depositados sobre o metal base. A distribuição de pites foi uniforme; entretanto, o processo corrosivo na indústria se desenvolveu de forma que as cavidades se tornaram bastante profundas, representando uma perda de espessura alarmante. Ademais, a comparação entre as conexões mostra uma diferença na composição da camada semiprotetora relacionada, provavelmente, ao tempo de exposição.

**Palavras-chave:** API5L X60; Pite; Corrosão; Ferrugem.

## ANALYSIS OF PITTING CORROSION IN API5L X60 STEEL COMPONENTS EXPOSED FOR LONG TIMES USED IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

### Abstract

The evaluation of corrosion in components used in the offshore industry is an indispensable tool to correct and prevent the deterioration of the systems in the sector. The objective of this study was to analyze the punctual corrosion in API 5L X60 steels of two connections in relation to the density and depth, besides characterizing the subproducts deposited on the base metal. The distribution of pites was uniform; however, the corrosive process in the industry developed so that the cavities became quite deep, representing an alarming loss of thickness. In addition, the comparison between the connections shows a difference in the composition of the semiprotective layer related, probably, to the exposure time.

**Keywords:** API5L X60; Pitting; Corrosion; Rust.

<sup>1</sup> Engenheira Metalúrgica e de Materiais pela UENF, mestranda em Ciência dos Materiais, SE8/PPGCM, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Doutor em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Titular, SE8/PPGCM, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>3</sup> Física, Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professora Associada, LAMAV/CCT/UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Físico, Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Dutos de Aço API 5L X60

A indústria de óleo e gás trabalha com ambientes agressivos tornando o estudo da corrosão fundamental para o seu desenvolvimento. São incontáveis os acidentes que acabaram em perdas patrimoniais e humanas, além de danos ambientais quase irreparáveis [1].

O sistema mais utilizado para o transporte do petróleo produzido é o de dutos. Comparando-se com outros meios de transporte de fluidos, os dutos se destacam principalmente pelo baixo custo e pela segurança [1].

Os materiais usados em instalações offshore são regulados pela *American Petroleum Institute* (API) uma associação das indústrias de petróleo e gás natural, responsável em criar normas e procedimentos. A especificação API 5L trata de tubos de aço para sistemas de transporte por dutos adequados para uso nas indústrias de gás natural e petróleo. Dentro dessa classe, o aço API 5L X60 corresponde àquele que tem mínima tensão de escoamento igual a 60000 PSI [2].

### 1.2 Corrosão Eletroquímica

De acordo com Telles [1], no caso de equipamentos de processo, o agente que causa problemas de corrosão mais graves e mais frequentes no material é o próprio fluido contido no equipamento.

O fenômeno corrosivo pode ser compreendido de forma simplificada como a reversão natural do material ao seu estado de origem, visto que a maior parte dos metais são encontrados na natureza em compostos mais estáveis. Ela ocorre devido a reações que envolvem o transporte de cargas elétricas através de um eletrólito.

Como nos circuitos de corrosão, as intensidades das correntes elétricas são quase sempre muito fracas, porque as diferenças de potencial são muito pequenas, a corrosão eletroquímica costuma ser um fenômeno lento e progressivo, cujos efeitos só são observáveis ao fim de certo tempo, às vezes bastante longo [1].

### 1.3 Corrosão por pites

Quando o fenômeno de corrosão se evidencia pela formação de cavidades que apresentam fundo com forma angulosa e, geralmente, profundidade maior que o diâmetro consistindo em um processo de corrosão puntiforme, ele é denominado corrosão por pites.

O tempo de vida da corrosão por pites é ainda mais difícil de ser estimado devido à distribuição irregular do ataque corrosivo. Existe sempre um tempo de incubação antes dos pites se formarem. Quase sempre as cavidades progridem no sentido da ação da gravidade, e a velocidade de penetração é, em geral, crescente [1].

Telles [1] e Terzi [3] dizem que a corrosão alveolar é uma variante da corrosão por pites em que as cavidades são de maior diâmetro e menor profundidade. Essa última é a perspectiva adotada também no presente trabalho.

### 1.4 Subprodutos do Processo Corrosivo

Nota-se que qualquer processo corrosivo gera resíduos. A susceptibilidade dos metais e ligas aos diversos tipos de corrosão está correlacionada à qualidade da camada apassivadora. Logo, a estrutura, a espessura, a composição química e as propriedades químicas e físicas da camada apassivadora são de extrema importância nas investigações durante o processo corrosivo [4].

Os produtos de corrosão das ligas de ferro variam entre a parte interna e a parte externa da camada oxidada. No caso do ferro e dos aços, a camada adjacente ao metal é relativamente compacta e formada por óxidos. Certos autores atribuem ao filme passivo do ferro uma estrutura duplex, uma camada externa de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  e uma camada interna de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

A magnetita tende a apresentar coloração negra e é, nesse caso, um óxido duplo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ , chamados respectivamente de hematita e wustita. A camada externa é constituída de um composto com coloração alaranjada ou castanho avermelhada, o óxido férrico hidratado:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [4,5].

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

Dois segmentos de tubulação de aço API 5L X60 foram retirados de uma plataforma petrolífera na Unidade Operacional da Bacia de Campos (UOBC-Petrobrás) e expedidos para o LAMAV/CCT/UENF. A fim de facilitar o estudo, os tubos foram cortados. A área de interesse corresponde a superfícies internas, por onde era feito o transporte de fluidos.

Os tubos foram nomeados simplesmente como Tubo #1 e Tubo #2. O Tubo #1 foi exposto por 10 anos a sistema de ventilação primária de plataforma que recebe vapores úmidos de gás natural com frações de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2\text{S}$ . O Tubo #2, por sua vez, foi exposto por 18 anos a água de produção de poços.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Limpeza da Superfície

Com o intuito de eliminar da superfície qualquer impureza que possa prejudicar a caracterização, as superfícies foram limpas mecanicamente e através de imersão dos corpos de prova em solução formada por trióxido de Antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) e cloreto de Estanho ( $\text{SnCl}_2$ ) dissolvidos em ácido clorídrico (HCl) durante o período de 1 hora. A proporção dos reagentes é de 20g de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e 50g de  $\text{SnCl}_2$  para cada litro de soluto. A remoção do produto foi feita através da lavagem com água corrente e escova metálica.

#### 2.2.2 Caracterização dos Produtos de corrosão

Foram produzidas algumas imagens do filme depositado sobre a superfície e do estado dos corpos de prova através de câmera fotográfica acoplada a uma lupa. O produto de corrosão das amostras de dutos foi retirado e analisado por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) com auxílio do microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 para identificação de elementos presentes no resíduo.

### 2.2.3 Avaliação de Corrosão por pites

Para a caracterização de pites de corrosão, as normas ASTM 46-94 [6] e NBR 9771 [7] foram adotadas como referência na determinação da densidade e profundidade. Elas trazem uma tabela de classificação na qual cada parâmetro é dividido em cinco níveis de acordo com a intensidade, sendo o nível 5 o mais forte. Os parâmetros foram medidos de acordo com a seguinte metodologia:

- Profundidade:

O levantamento desse parâmetro foi feito com o paquímetro digital medidor de profundidade Mitutoyo Absolut Digimatic. Os pites na superfície eram identificados e medidos com base na diferença de altura da superfície em torno dele e do seu ponto mais baixo.

A norma NBR 9771 [7] diz que medir todos os pites é uma tarefa cansativa e demorada e o tempo consumido geralmente não se justifica porque os valores máximos da profundidade de pite têm mais importância que o valor médio. Assim, foi arbitrado como padrão que todos os pites maiores do que  $\frac{1}{4}$  da profundidade do pite mais profundo seriam contados e teriam sua profundidade medida.

A única dificuldade encontrada foi a necessidade de adaptação do paquímetro pois o diâmetro da vareta de profundidade é muito grande, impedindo que ele alcance o fundo das cavidades. Por isso, se fez necessário acoplar uma agulha ao equipamento.

- Densidade:

A densidade de pites foi calculada através da contagem dos pites com profundidade acima do valor padrão dividida pela área dos corpos de prova analisados. As áreas dos CPs #1 e #2 são, respectivamente, 40,0 cm<sup>2</sup> e 87,0 cm<sup>2</sup>.

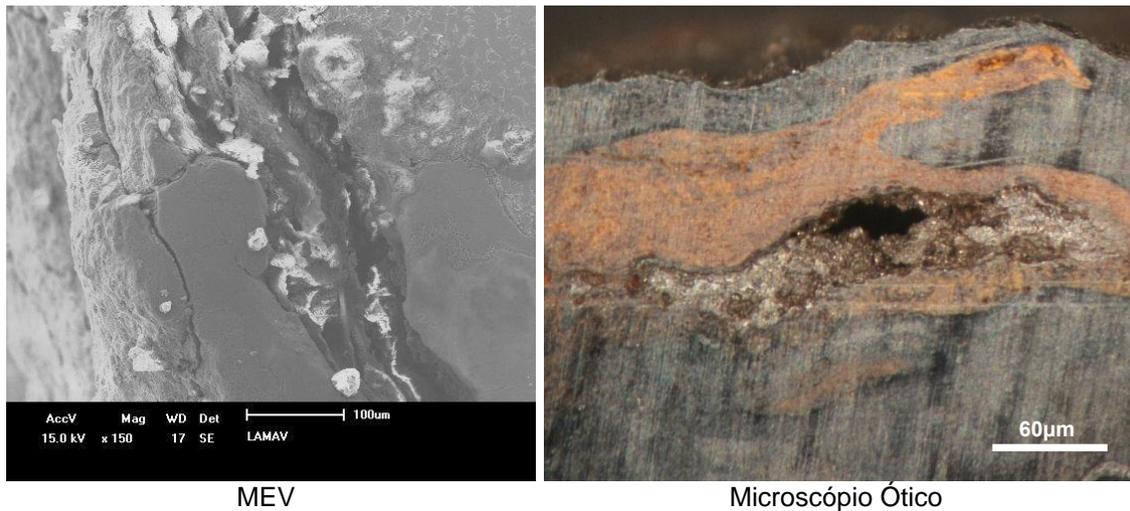
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Produtos de Corrosão Formados

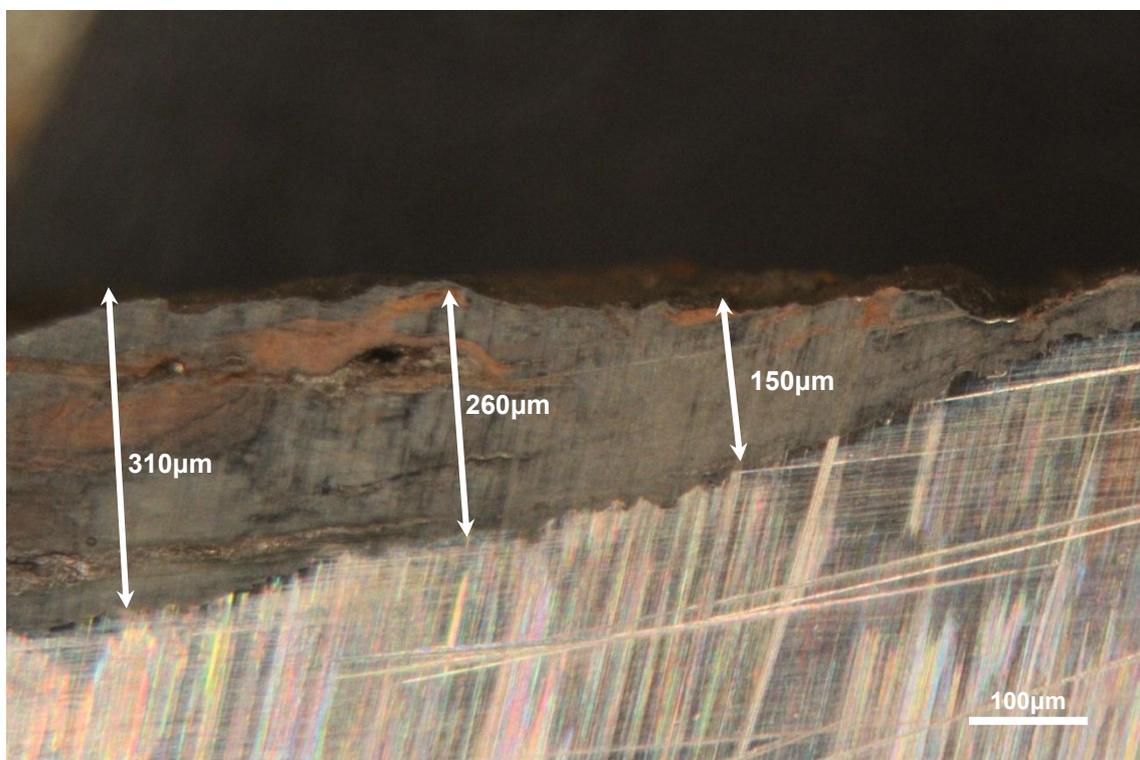
A análise microscópica das amostras de dutos mostrou que a camada de produtos de corrosão formada sobre o metal é bastante espessa e pouco compacta, como pode ser notado nas Figuras 1 e 2. As dimensões da camada variam ao longo do corpo de prova, como é representado na Figura 3.



**Figura 1.** Tubo #1 - variação da espessura da camada de resíduos



**Figura 2.** Tubo #2 – micrografias mostrando a descontinuidade da camada de resíduos



**Figura 3.** Espessura do filme no Tubo #2

A análise química elementar semiquantitativa feita por energia dispersiva dos produtos de corrosão de ambos os tubos indica a presença de óxidos e hidróxidos contendo Ferro – tipo de produto habitual do processo corrosivo, como mostra a Figura 4. Além disso, percebe-se que existem indícios de enxofre; presente no fluido transportado.

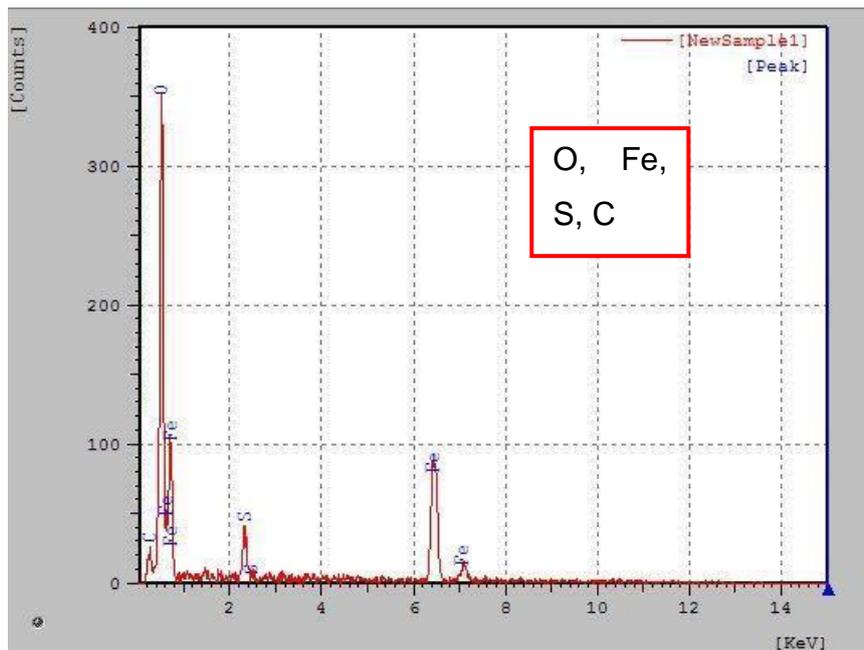


Figura 4. EDS dos produtos de corrosão típicos dos dutos

Durante a preparação, pode-se observar também que o resíduo liberado na limpeza mecânica apresenta colorações diferentes de acordo com o tipo de amostra. As placas #1 geraram resíduos negros, enquanto que as placas #2 desenvolveram produtos alaranjados. Essa diferença indica que os compostos formados não coincidem apesar de serem constituídos pelos mesmos elementos. Infere-se que o filme formado sobre o Tubo #1 é constituído predominantemente de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; e sobre o Tubo #2 existe óxido férrico hidratado,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Em cada um dos casos, provavelmente outros óxidos e hidróxidos devem compor a camada semipassiva juntamente com os produtos citados.

A distinção entre os tipos de resíduo formados se deve, provavelmente, à diferença entre os tempos de exposição a corrosão dos tubos #1 e #2. Infere-se que as camadas mais internas de subprodutos são formadas por magnetita. Ela pode ser identificada como a porção fina, escura e densa próxima ao metal na Figura 3 mostrada anteriormente. Apesar de não ser o único produto formado, a magnetita se destaca frente aos outros compostos no Tubo #1; o qual, comparativamente, demonstra estar em uma fase menos avançada no processo corrosivo. À medida que a exposição se perpetua, ocorre a contínua formação de  $\text{FeOOH}$ . A camada externa tende a se tornar cada vez mais grossa com o avanço do tempo, passando a ser acentuadamente maior que a camada interna, o que pode ser notado através da observação do Tubo #2.

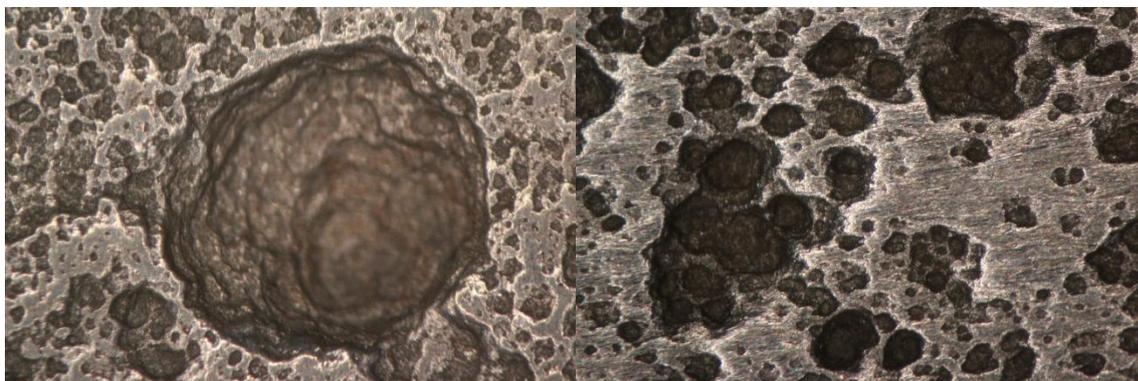
A variedade de produtos pode ser facilmente observada no fragmento de óxido retirado do Tubo #2 exposto a seguir na Figura 5.



**Figura 5.** Fragmento da camada de resíduos mostrando a existência de compostos diversos sobre a superfície

### 3.2 Intensidade da Corrosão por Pites

O aspecto superficial das amostras indica a presença de pites, visto que a face dos corpos de prova se mostra bastante irregular. Através da observação macroscópica, constata-se que os corpos de prova apresentam pites de profundidades bastante grandes e distribuídos uniformemente. A Figura 6 exhibe o aspecto microscópico dos Tubos #1 após decação química.



**Figura 6.** Aspecto microscópico do Tubo #1. Aumento 60x

Os valores de área total analisada, número de pites encontrados, profundidade média dos 10 pites mais profundos, profundidade do pite mais profundo encontrado, densidade total de cavidades e níveis de acordo com o padrão da ASTM estão indicados na Tabela 1.

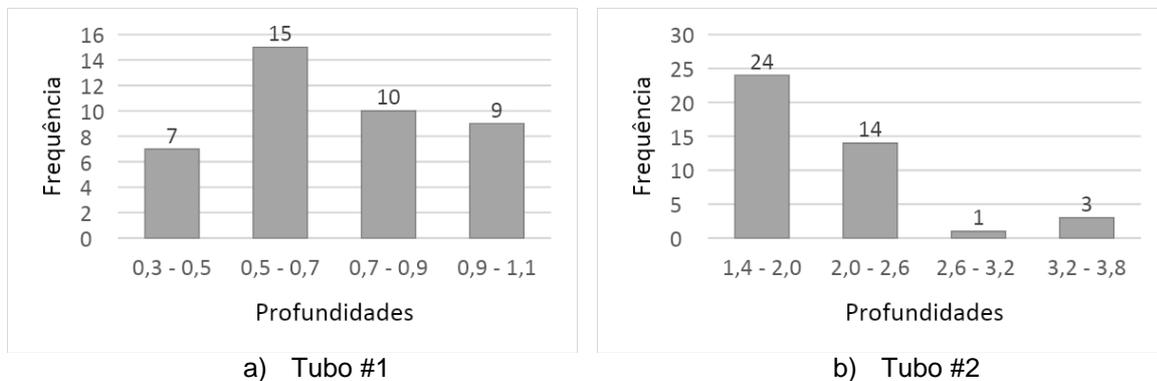
Os números enquadram o Tubo #1 na classificação A1C3 da norma, o que indica densidade baixas de pites, mas uma profundidade relevante. O Tubo #2 está na classificação A1C5 da norma, o que indica densidades baixas de pites contrapostas a profundidades bastante preocupantes.

A diferença nos resultados observados pode ser explicada conjuntamente pela diferença entre os tempos de exposição e dos ambientes aos quais foram expostos. O tubo exposto por tempo mais longo, 18 anos, e à água de produção de poços, apresentou pites maiores.

**Tabela 1.** Resultados de densidade e profundidade de pites nos dutos

Amostra	Tubo #1	Tubo #2
Área total (cm <sup>2</sup> )	248,21	261,24
Área total (m <sup>2</sup> )	0,0248	0,0261
Nº de pites total	41	66
Prof. média (mm)	0,97±0,06	2,74±0,58
Prof. máxima (mm)	1,11	3,77
Densidade (/m <sup>2</sup> )	1651,85	2526,40
Nível ASTM	A1C3	A1C5

A seguir, são apresentados na Figura 7 os dados de profundidade de todos os pites analisados (em milímetros), não somente dos 10 mais profundos, em formato de histograma de frequências. A comparação mostra que as cavidades de pequena profundidade são mais numerosas e representam forte influência nos resultados de densidade de pites.

**Figura 7.** Histograma de frequências versus profundidades de pites nas amostras de dutos

#### 4 CONCLUSÃO

Constata-se que os produtos de corrosão formados são bastante aderentes ao metal base e contêm óxidos e hidróxidos de Ferro com pequenas concentrações de Enxofre, característica marcante dos sistemas no processo de produção de petróleo. Depreende-se também que a camada interna de filme é formada primordialmente por magnetita. Nas camadas mais externas, destacam-se os hidróxidos. Essa camada superior se mostrou excepcionalmente espessa com o avanço do tempo de exposição ao meio corrosivo.

Uma razão para a distinção entre os tipos de óxidos formados em cada amostra é a diferença entre os tempos de exposição a corrosão dos tubos #1 e #2. A manifestação do fenômeno está uniformemente distribuída pela superfície. Infere-se que o tempo de exposição ao meio corrosivo teve influência relevante nos resultados, pois o histograma de frequência aponta uma população maior de pites mais rasos para os corpos de prova da conexão #1.

A corrosão por pites no Tubo #2 foi classificada como A1C5, revelando que o processo corrosivo se desenvolveu de forma que as cavidades foram se tornando mais profundas, chegando ao nível mais alto de classificação; mas, a quantidade de pites por área não seguiu o mesmo padrão, estando ainda no nível mais baixo da ASTM. O Tubo #1 não apresentou um nível tão intenso de profundidades;

entretanto, provavelmente as cavidades se tornariam maiores caso o tempo de exposição se prolongasse. Considerando as profundidades encontradas, presume-se que o aço está suscetível a danos acentuados, caso medidas preventivas e corretivas não sejam tomadas.

### **Agradecimentos**

L.C.S. agradece a bolsa de mestrado oriundas da CAPES no âmbito do mestrado no PGCM/IME. Os autores agradecem à Petrobras e a UENF pela parceria e pelos recursos para preparação e caracterização microestrutural.

### **REFERÊNCIAS**

- [1] Telles PCS. Materiais para Equipamentos de Processo. Rio de Janeiro: Interciência; 2003.
- [2] Sobre a API. 2018. Disponível em: <<https://www.api.org/about>>. Acesso em 12/10/2018
- [3] Terzi RMF. Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore. 2008; 12(1)
- [4] Gemelli E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC; 2001.
- [5] Gentil, V. Corrosão. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan Editora; 1982.
- [6] ASTM. G46: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. ASTM Annual Book of ASTM Standards. USA; 2005.
- [7] NBR 9771: Exame avaliação da corrosão por pite. Rio de Janeiro; 1987.