

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, DENSIDADE DE INCLUSÕES E PITES EM CUPONS DE PERDA DE MASSA*

Laís Couto dos Santos¹
Elaine Cristina Pereira²
Angelus Giuseppe Pereira da Silva³

Resumo

A corrosão é definida como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração dos materiais em consequência de reações entre o material e o meio. Em instalações metálicas, tais processos são monitorados através de cupons de perda de massa. Quando o ataque se evidencia pela formação de cavidades com pouca perda uniforme, ele é denominado corrosão por pites. As empresas de monitoramento de corrosão adquirem cupons de diferentes fornecedores, e pouco se observa quanto ao tipo de processamento durante a fabricação, a composição química, a microestrutura, entre outros parâmetros e o quanto, podem alterar a confiabilidade dos resultados. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de cupons aço carbono, relacionando a composição química, densidade de inclusões e pites de corrosão presente em cupons. Na caracterização foram envolvidas as análises química e microscópica. Os cupons foram ensaiados em loop de corrosão tendo como fluido a água potável. Para determinar a densidade, área e profundidade dos pites de corrosão foram adotados as normas NACERP0775 e ASTM G46-94. Foi observada uma relação direta entre o teor de enxofre e a densidade de inclusões e, conseqüentemente, entre a densidade de pites presente nos cupons, após ensaio em loop de corrosão.

Palavras-chave: Cupons de perda de massa; Densidade de inclusões; Densidade de pites.

EVALUATION OF CHEMICAL COMPOSITION, PITTING AND INCLUSION DENSITY OF MASS LOSS COUPONS

Abstract

Corrosion is defined as the group of phenomena of deterioration of materials due to reactions between the material and environment. In metallic installations such processes are monitored through mass loss coupons. When the attack is evidenced by the formation of cavities with little uniform loss, it is called pitting corrosion. Corrosion monitoring companies buy coupons from different suppliers, but it's slightly observed about the kind of process during manufacturing, the chemical composition, the microstructure, and other parameters that can influence the confiability of the results. This study aims to evaluate the performance of carbon steel coupons, relating chemical composition, inclusions and pitting density present in corrosion coupons. The characterization was performed using chemical and microscopic analysis. The coupons were tested for corrosion loop having aerated water as fluid. To determine the density, area and depth of corrosion pitting, were adopted the NACERP0775 and ASTM G46-94 standards. A direct relation between the sulfur content and density of inclusions was observed and, consequently, a direct relation between the pitting density on the coupons after corrosion loop test.

Keywords: Mass loss coupons; Inclusion density; Pitting density

¹ Aluna do Curso de Graduação LAMAV/CCT/UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² D.Sc. Professor Associado LAMAV/CCT/UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Ph.D Professor Associado LAMAV/CCT/UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo de deterioração dos materiais, em consequência de reações que ocorrem entre o material e o meio. Ela sucede, principalmente, de processos eletroquímicos e afeta adversamente os materiais metálicos e suas ligas, em particular, o aço carbono. Os aços apresentam em sua composição química, além do carbono, que é o seu principal elemento de liga, uma grande quantidade de impurezas metálicas e não metálicas [1]. A maior parte dessas impurezas reage entre si ou com outros elementos não metálicos como o enxofre e o oxigênio, formando as chamadas inclusões [2].

As heterogeneidades microestruturais, como as inclusões, são a principal causa de formação de pilhas de corrosão nos metais. Elas são conhecidas por serem sítios de nucleação de corrosão pontual, também chamada corrosão por pites. De acordo com a literatura [1], os pites são reconhecidos como cavidades que apresentam o fundo com forma angulosa e geralmente possuem profundidade maior que o diâmetro. Esse tipo de ataque se evidencia por sua distribuição localizada com pouca ou nenhuma perda uniforme. Como evolui através de perfurações no metal, apresenta morfologia altamente destrutiva e de difícil detecção.

Nas instalações metálicas, os processos de deterioração podem ser monitorados através de cupons de perda de massa. Estes são corpos de prova metálicos de formas e materiais diversos que são dispostos em locais específicos de uma instalação metálica (tubulações e dutos em operação), e expostos por determinado período. Os dutos de transporte de derivados claros e de transporte de petróleo têm o seu processo corrosivo interno monitorado através das informações obtidas por cupons de corrosão, dados de sonda de resistência elétrica e de biocupons. Com base nos resultados apresentados por eles, são tomadas medidas preventivas e/ou corretivas [3,4].

Atualmente, as empresas de monitoramento de corrosão adquirem cupons de diferentes tipos de fornecedores, nacionais ou importados, e pouco se observa quanto ao tipo de processamento durante a fabricação, a composição química, a microestrutura, entre outros parâmetros e o quanto, podem alterar a confiabilidade dos resultados obtidos.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de cupons aço carbono, relacionando a composição química, densidade de inclusões e pites de corrosão presente em cupons.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Análise Química e Metalográfica

Foram utilizados cupons de perda de massa de três diferentes habituais fornecedores da Petrobrás, identificados neste trabalho como fornecedores A, B e C. Para cada um desses, considerou-se duas geometrias distintas: retangular (R) e disco (D). Dessa forma, os cupons foram nomeados como: AR, AD, BR, BD, CR e CD.

As áreas dos cupons retangulares e em disco são respectivamente 3337,4mm² e 1334,4mm². Este valor já traz descontada a área dos cupons que fica em contato com os elementos fixadores das hastes, impedido o contato direto entre o cupom e o meio corrosivo.

Para determinação da composição química dos cupons foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica Spectromax 159239. Os corpos de provas foram preparados por metalografia convencional com corte, embutimento, lixamento e polimento mecânico. As micrografias foram obtidas utilizando o microscópio ótico Olympus GX41.

2.2 Caracterização das Inclusões

A caracterização das inclusões foi determinada de acordo com a norma ASTM E45-13, utilizando o microscópio ótico Olympus GX41. A análise química semi-quantitativa das inclusões presentes nos cupons foi avaliada através da microanálise pontual por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), cujo detector é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu modelo SSX-550. A densidade, tamanho, forma e distribuição das inclusões, foram determinadas de acordo com a norma ASTM E45-13 [5]. A norma recomenda realizar a análise através de cinco imagens microscópicas de cada seção, no aumento focal de 100x.

2.3 Caracterização de Pites de Corrosão

Três cupons retangulares (73,1 x 22,3 x 3,2 x mm) e disco (31,8 x 13,0 x 3,2 mm) de cada fornecedor e geometria (AR, AD, BR, BD, CR e CD) 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) e CD (condutividade).

A caracterização da corrosão por pites foi realizada de acordo com as normas ASTM G46-94 [6] e NACE RP0775 [7]. Com base nas informações obtidas, foi possível classificar os cupons conforme a ASTM G46-94, que delimita níveis de classificação segundo os parâmetros A (Densidade), B (Área) e C (profundidade). A Figura 1 ilustra os níveis de classificação para os cupons.

Figura 1. Níveis de classificação segundo a ASTM G46-94 [6]

	<u>A</u> DENSIDADE	<u>B</u> TAMANHO	<u>C</u> PROFUNDIDADE
1	 $2.5 \times 10^3 / m^2$	 0.5 mm^2	 0.4 mm
2	 $1 \times 10^4 / m^2$	 2.0 mm^2	 0.8 mm
3	 $5 \times 10^4 / m^2$	 8.0 mm^2	 1.6 mm
4	 $1 \times 10^5 / m^2$	 12.5 mm^2	 3.2 mm
5	 $5 \times 10^5 / m^2$	 24.5 mm^2	 6.4 mm

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da Composição Química e Metalografia das Inclusões

Os resultados da análise química dos cupons dos fornecedores A, B e C, em ambas as geometrias, retangular e disco, estão apresentados na Tabela 1. Como pode ser visto os cupons A estão enquadrados, segundo a sua composição, como aço AISI1010, enquanto que os cupons do fornecedor B e C estão classificados como AISI1018. Faz-se necessário notar ainda que o cupom AR está no limite inferior da percentagem de carbono da norma, enquanto que o cupom AD do mesmo fornecedor está no limite superior na norma. Já os cupons retangular e disco dos fornecedores B e C possuem teor de carbono similares.

O aspecto microscópico dos cupons investigados foram avaliados nas seções, longitudinal e transversal, e está apresentado nas Figuras 1 e 2. As inclusões podem ser facilmente identificadas como partículas irregulares e mais escuras que o metal base polido. Inclusões não-metálicas estão presentes com relativa frequência em ligas metálicas e, no caso do aço carbono, as inclusões de sulfeto de ferro e de sulfeto de manganês são bastante comuns [1-3]. De acordo com a literatura [2,8,9], inclusões lenticulares ou alongadas são em geral de sulfeto de manganês. Inclusões de óxidos possuem o formato circular, em geral, sob forma de pequenas partículas agrupadas.

As Tabelas 2 e 3 mostram os resultados das características das inclusões presentes na microestrutura dos cupons, tais como, densidade, forma, tamanho, distribuição e composição química. Devido ao pequeno tamanho e dispersão das inclusões presentes nos cupons CR e CD não foi possível a realização da microanálise EDS. Dentre os cupons avaliados, os cupons AD e BD, no formato disco, são os que apresentam maior número de inclusões por área. Os cupons CR e CD exibem o menor número de inclusões por área, conforme apresentado na Tabela 2. As inclusões presentes na superfície dos cupons AD (Figura 2-c) são atípicas, comparadas aos demais cupons, possuindo forma tipo lenticular, tamanho em torno de 240 μm e distribuídas de modo heterogêneo.

Tabela 1. Análise Química por Espectrometria Ótica (% em peso)

Elemento	AR	AD	BR	BD	CR	CD
C	0,0628	0,1300	0,1570	0,1720	0,1880	0,1880
Si	0,0010	0,1000	0,1710	0,1990	0,0500	0,0154
Mn	0,3180	0,6190	0,7510	0,8200	0,8350	0,8220
P	0,0218	0,0330	0,0181	0,0275	0,0237	0,0328
S	0,0164	0,0284	0,0082	0,0089	0,0023	0,0025
Nb	<0,001	<0,001	<0,001	0,0041	<0,001	0,0080
Cr	0,0120	0,1640	0,0223	0,0135	0,0509	0,0416
Ti	0,0002	0,0010	0,0010	0,0006	0,0002	0,0009
Mo	0,0028	0,0177	0,0104	0,0041	0,0066	0,0086
V	0,0011	0,0045	0,0038	0,0062	0,2510	0,0074
Cu	0,0082	0,0162	0,0917	0,0047	0,0166	0,0171
Fe	99,500	98,600	98,600	98,700	98,700	98,800
Impurezas	0,4372	1,2700	1,2430	1,1280	1,1120	1,0120
Aço	1010	1010	1018	1018	1018	1018

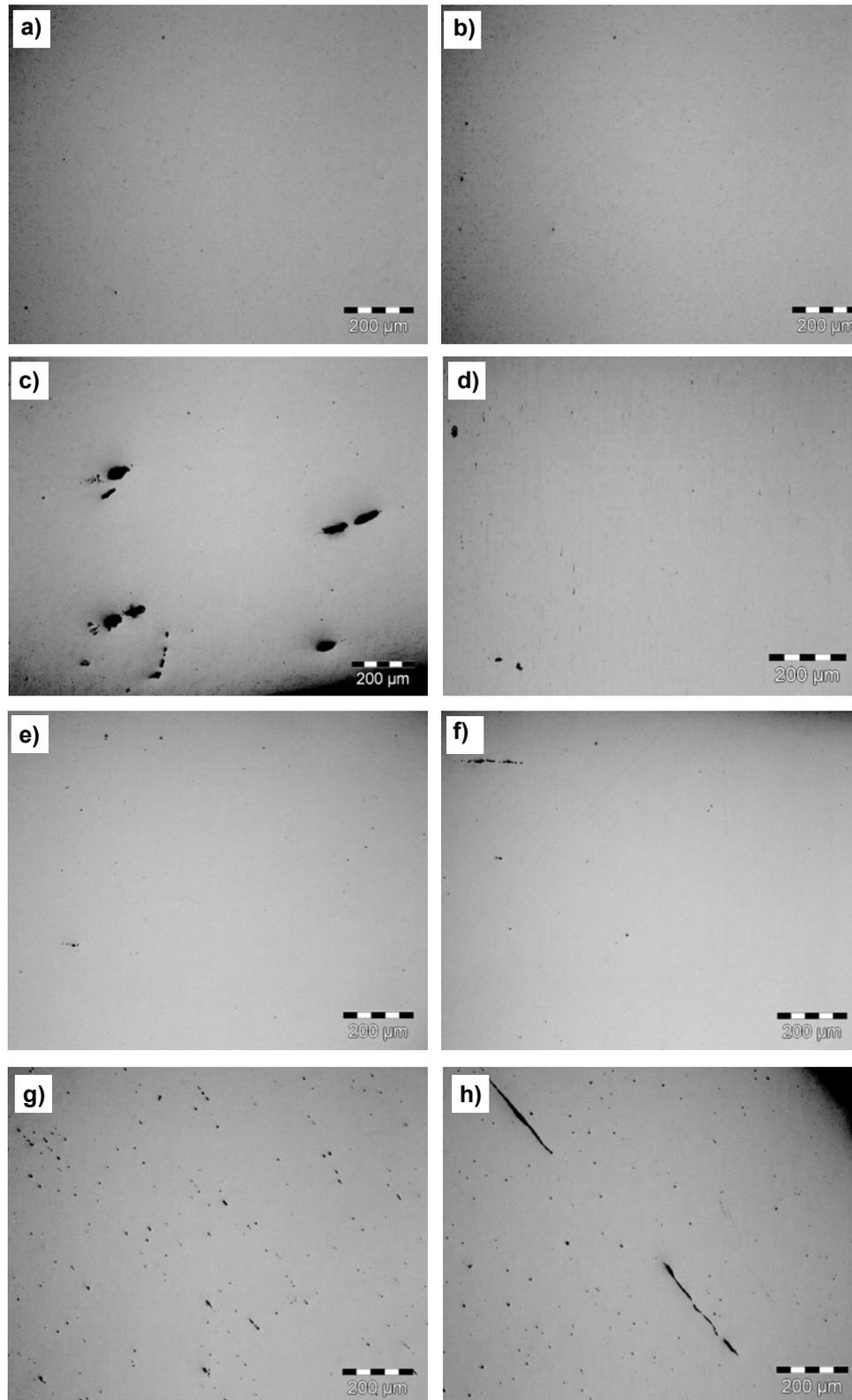


Figura 2. Aspecto microscópico após polimento dos cupons AR (a,b); AD (c,d); BR (e,f); BD (g,h); nas seções longitudinal (a,c,e,g) e transversal (b,d,f,h). Microscopia ótica, aumento 100X

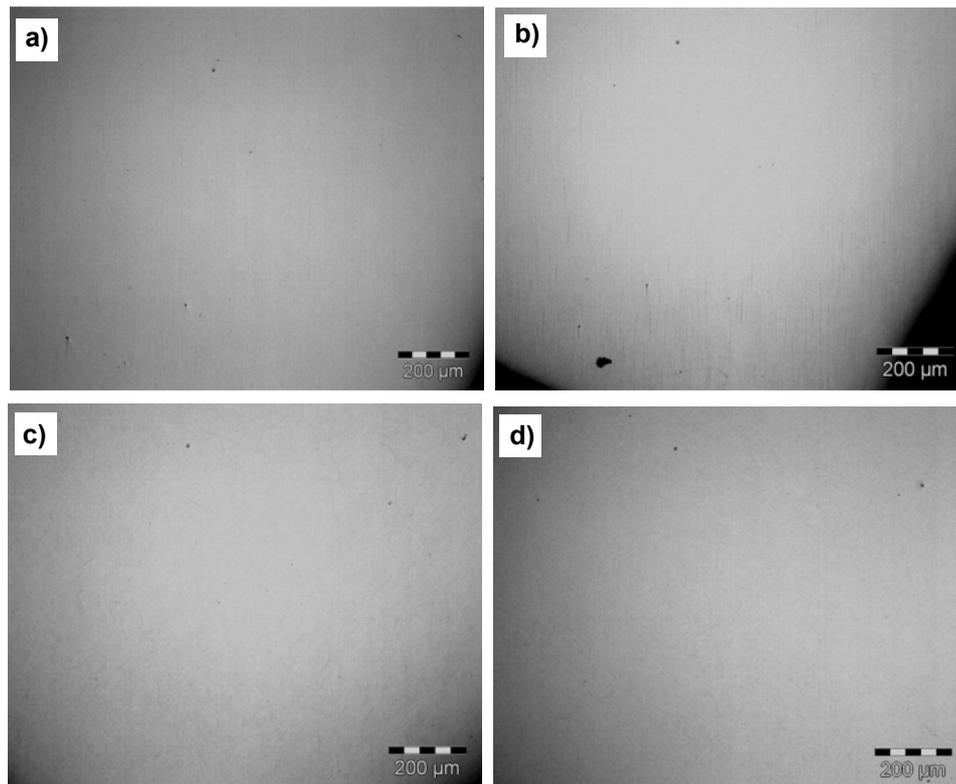


Figura 3. Aspecto microscópico após polimento dos cupons CR (a,b); CD (c,d), nas seções longitudinal (a,c) e transversal (b,d). Microscopia ótica, aumento 100X

Tabela 2. Características das inclusões presentes nos cupons

Cupom	Seção	Densidade (/mm ²)	Forma e Tamanho (µm)	Distribuição
AR	long.	0,99	globular: 6,2 - 23,9	uniforme
	trans.	0,85	globular: 6,2 - 17,7	uniforme
AD	long.	7,23	lenticular: 50,7 - 241,9 globular: 6,2 - 132,9	dispersa
	trans.	2,84	globular: 6,2 lenticular: 15 - 57,6	dispersa
BR	long.	1,84	globular: 6,2 - 10,6	uniforme
	trans.	1,56	globular: 6,2 - 48,7 lenticular: 174,8	uniforme
BD	long.	28,35	globular: 6,2 - 51,4	uniforme
	trans.	21,55	globular: 6,2 - 22,2 lenticular: 35,4 - 320,1	uniforme
CR	long.	0,57	globular: 7,1 - 26,2	uniforme
	trans.	0,85	globular: 6,2 - 39,4	uniforme
CD	long.	0,71	globular: 6,2 - 15,1	uniforme
	trans.	0,71	globular: 6,2 - 47	uniforme

A micro-análise pontual por EDS (Tabela 3) detectou a presença de inclusões contendo Al, Si, S, Mn, Fe, O, Ca, formando óxidos e sulfetos. De acordo com a literatura [2,8,9] os óxidos surgem devido à reação do oxigênio, dissolvido no metal líquido durante o processamento, com o silício, manganês e alumínio existentes ou, por serem adicionados como desoxidantes. Os sulfetos são formados, porque o enxofre remanescente, por ser impureza difícil de total eliminação, reage com o ferro e manganês.

Tabela 3. Análise por EDS dos elementos presentes nas inclusões

Cupom	Forma	Elemento								
		C	O	S	Fe	Mn	Al	Si	Ca	Mg
AR	globular	X	X	X	X	X				
AD	globular	X	X	X	X	X	X	X		
	lenticular			X		X	X	X	X	
BR	globular	X	X		X	X	X	X	X	X
BD	globular	X	X		X		X	X		
	lenticular		X	X		X	X	X	X	

3.2 Caracterização de Pites de Corrosão

A Tabela 4 mostra a classificação de densidade (A), área (B) e profundidade (C) de pites de corrosão dos cupons de acordo com a norma ASTM G46-94. Observa-se que os cupons com geometria disco apresentam valores superiores de densidade, área, profundidade, comparando aos seus respectivos resultados na geometria retangular. Embora estas variações sejam significativas, não alteraram sua classificação de acordo com a ASTM G46-94.

Avaliando os fornecedores verifica-se que os cupons do fornecedor C foram os que apresentaram menor densidade de pites (A3), em ambas as geometrias. A menor densidade de inclusões e de pites deste fornecedor, não está associada à microestrutura e/ou composição química, mas, está atrelado ao processo de fabricação destes cupons. Sabe-se que os cupons AR, BR, CR e CD foram produzidos tendo como matéria prima chapa de aço, enquanto que os cupons AD e BD foram produzidos a partir de tarugos (barras redondas) de aço.

Tabela 4. Valores de densidade, área e profundidade média dos pites. Classificação de densidade (A), área (B) e profundidade (C) de pites de acordo com ASTM G46-94 [6]

Cupom	Densidade (/mm ²)	Área (mm ²)	Profundidade (mm)	Classificação ASTM
AR	7,23E+05	0,0040	0,0323	A5 B1 C1
AD	1,07E+06	0,0046	0,0776	A5 B1 C1
BR	8,93E+04	0,0046	0,0488	A4 B1 C1
BD	6,07E+05	0,0027	0,1045	A5 B1 C1
CR	2,40E+04	0,0003	0,0495	A3 B1 C1
CD	6,77E+04	0,0038	0,0178	A3 B1 C1

3.3 Relação entre Composição Química (teor de carbono e enxofre), densidade de inclusões e densidade de pites de corrosão

A Tabela 5 apresenta uma classificação em ordem crescente dos cupons relacionando o teor de carbono e enxofre, densidade de inclusões e densidade de pites de corrosão.

É bem conhecido que o teor de carbono não possui influência significativa na corrosão uniforme [10] e o mesmo foi observado na corrosão por pites. Fica claro o papel do enxofre como formador das inclusões de sulfeto, comparando a coluna de %S com a coluna de densidade de inclusões. Os cupons CR e CD, que possuem menor teor de enxofre, também apresentam valores inferiores na densidade de inclusões, quando comparado aos demais cupons.

A literatura relata pesquisas que avaliaram a iniciação de pites de corrosão em aço inox [11,12]. Nestes trabalhos foi verificado que a dissolução anódica de inclusões de óxidos e/ou sulfetos, conduz a uma composição agressiva do eletrólito próximo a inclusão de forma a interromper o filme passivo e promover a nucleação de pites de corrosão ao redor destas inclusões. No presente trabalho, verifica-se a relação direta entre o teor de enxofre e a densidade de inclusões e, entre a densidade de inclusões e a densidade de pites presentes nos cupons, Tabela 5. As pequenas variações devem-se ao fato que, entre estas duas variáveis encontram-se distintas orientações de inclusões, fruto do processamento termomecânico sofrido por cada material.

Tabela 5. Classificação crescente dos cupons relacionando o teor de carbono e enxofre, densidade de inclusões e densidade de pites de corrosão

	%C	%S	Densidade de Inclusões (/mm ²)	Densidade de Pites (/mm ²)
1º AR	0,0628	CR 0,0023	CD 0,71	CR 2,4E+04
2º AD	0,1300	CD 0,0025	CR 0,85	CD 6,8E+04
3º BR	0,1570	BR 0,0082	AR 0,99	BR 8,9E+04
4º BD	0,1720	BD 0,0089	BR 1,84	BD 6,1E+05
5º CR	0,1880	AR 0,0164	AD 7,23	AR 7,2E+05
6º CD	0,1880	AD 0,0284	BD 28,35	AD 1,1E+06

4 CONCLUSÃO

1. Existe uma relação direta entre o teor de enxofre e a densidade de inclusões e, conseqüentemente, a densidade de pites presente nos cupons após ensaio em loop de corrosão.
2. Dentre os três fornecedores avaliados, os cupons CR e CD, em ambas as geometrias, foram os que apresentaram menor densidade de inclusões e conseqüentemente, menor densidade de pites de corrosão. Estes fatos estão associados ao processo de fabricação destes cupons.
3. Os cupons disco apresentaram valores de densidade, área e profundidade média de pites superiores aos cupons retangulares, fato que não está associado à microestrutura e/ou composição química, mas, está atrelado ao processo de fabricação destes cupons.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Gentil, V. Corrosão. 3º ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos; 1996.
- 2 Colpaert, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. 3ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher; 1974.
- 3 Roberge, P.R. Handbook of Corrosion Engineering. USA: McGraw-Hill; 1999
- 4 Mc Cafferty, E. Introduction to Corrosion Science. USA: Spring; 2010
- 5 American Society for Testing and Materials. ASTM E45-13: Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. USA, 2013
- 6 American Society for Testing and Materials. ASTM G46-94: Standard Guide for examination and evaluation of corrosion pitting. USA, 2005
- 7 National Association of Corrosion Engineers. NACE RP0775: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. USA, 2005
- 8 American Society of Materials International. Metals Handbook: Metallography and Microstructures. USA: ASM International; 2004
- 9 Chiaverine. V. Aços e Ferros Fundidos. São Paulo: ABM; 2005
- 10 Davis, J. Corrosion: understanding the basics. USA: ASM International; 2000.
- 11 Baker, M. A.; Castle, J. E. The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions. Corrosion Science. 1992; 33(8): p. 1295-1312.
- 12 Baker, M. A.; Castle, J. E. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions. Corrosion Science. 1993; 34(4): p. 667-682.