

## RELAÇÃO ENTRE DENSIDADE DE INCLUSÕES E PITES DE CORROSÃO EM CUPONS DE PERDA DE MASSA

E. C. Pereira<sup>1</sup>, A. G. P. Silva<sup>2</sup>, L. C. Santos<sup>3</sup>, A. S. J. Filho<sup>4</sup>, D. J. Finamore<sup>5</sup>

<sup>1-5</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, <sup>5</sup> Petrobrás

E. C. Pereira <elaine<sup>ecp</sup>@pq.br> Av. Alberto Lamago, 2000, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP:28013-600

### RESUMO

*Cupons são largamente empregados no monitoramento de processos corrosivos. 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 corrosão; Composição química; Densidade de inclusões; Densidade de pites.

### INTRODUÇÃO

Cupons de perda de massa são corpos metálicos de formas e materiais diversos que são dispostos em locais específicos de uma instalação metálica e expostos por determinado período. Os dutos de transporte de derivados claros e 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<sup>(1-3)</sup>.

As empresas de monitoramento de corrosão adquirem cupons de diferentes tipos de fornecedores, nacionais ou importados, e não se observa quanto ao tipo de processamento durante a fabricação, composição química, 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.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Cupons de perda de massa de dois diferentes fornecedores, nomeados como A e B, e duas geometrias distintas, retangular e disco, foram investigados no presente trabalho. Além destes, foram investigados cupons produzidos de uma tubulação de aço API5LX-60, com o objetivo averiguar a veracidade dos resultados obtidos.

O espectrômetro de emissão ótica Spectromax 159239 foi utilizado para avaliação da análise química dos cupons. 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 (MEV) Shimadzu SSX-550.

Três cupons retangulares e disco de cada fornecedor e geometria (AR, AD, BR e BD) foram submetidos a ensaios em *loop* de corrosão, num período de três meses, tendo como fluido água potável aerada. Os cupons do aço API5LX-60 (API 5L) foram ensaiados apenas em geometria retangular. A caracterização da corrosão por pites foi realizada de acordo com as normas ASTM G46-94 e NACE RP0775.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA ÓTICA**

Os resultados da análise química dos cupons dos cupons avaliados estão apresentados na Tab. 1. Como pode ser visto os cupons A estão enquadrados, segundo a sua composição, como aço AISI1010, enquanto que os cupons do fornecedor B estão classificados como AISI1018. Comparando a composição química dos fornecedores com a tubulação (API 5L), pode-se observar que este possui maior teor de impurezas, como Silício (Si) e manganês (Mn). Comparado ao cupom AR, o teor de Mn é 4,4 vezes superior.

### **CARACTERIZAÇÃO DAS INCLUSÕES - MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA**

O aspecto microscópico dos cupons investigados foram avaliados na seção longitudinal após polimento mecânico e está apresentado na Fig. 1. 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<sup>(1-3)</sup>. 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<sup>(4)</sup>.

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

| Elemento   | AR          | AD          | BR          | BD          | API 5L           |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| C          | 0,0628      | 0,1300      | 0,1880      | 0,1880      | 0,1220           |
| Si         | 0,0010      | 0,1000      | 0,0500      | 0,0154      | 0,4750           |
| Mn         | 0,3180      | 0,6190      | 0,8350      | 0,8220      | 1,4100           |
| P          | 0,0218      | 0,0330      | 0,0237      | 0,0328      | 0,0351           |
| S          | 0,0164      | 0,0284      | 0,0023      | 0,0025      | 0,0193           |
| Nb         | <0,001      | <0,001      | <0,001      | 0,0080      | 0,0183           |
| Cr         | 0,0120      | 0,1640      | 0,0509      | 0,0416      | 0,0163           |
| Ti         | 0,0002      | 0,0010      | 0,0002      | 0,0009      | <0,0002          |
| Mo         | 0,0028      | 0,0177      | 0,0066      | 0,0086      | 0,0578           |
| V          | 0,0011      | 0,0045      | 0,2510      | 0,0074      | 0,1240           |
| Cu         | 0,0082      | 0,0162      | 0,0166      | 0,0171      | 0,0044           |
| Fe         | 99,500      | 98,600      | 98,700      | 98,800      | 97,600           |
| Impurezas  | 0,4372      | 1,2700      | 1,1120      | 1,0120      | 2,2780           |
| <b>Aço</b> | <b>1010</b> | <b>1010</b> | <b>1018</b> | <b>1018</b> | <b>API 5LX60</b> |

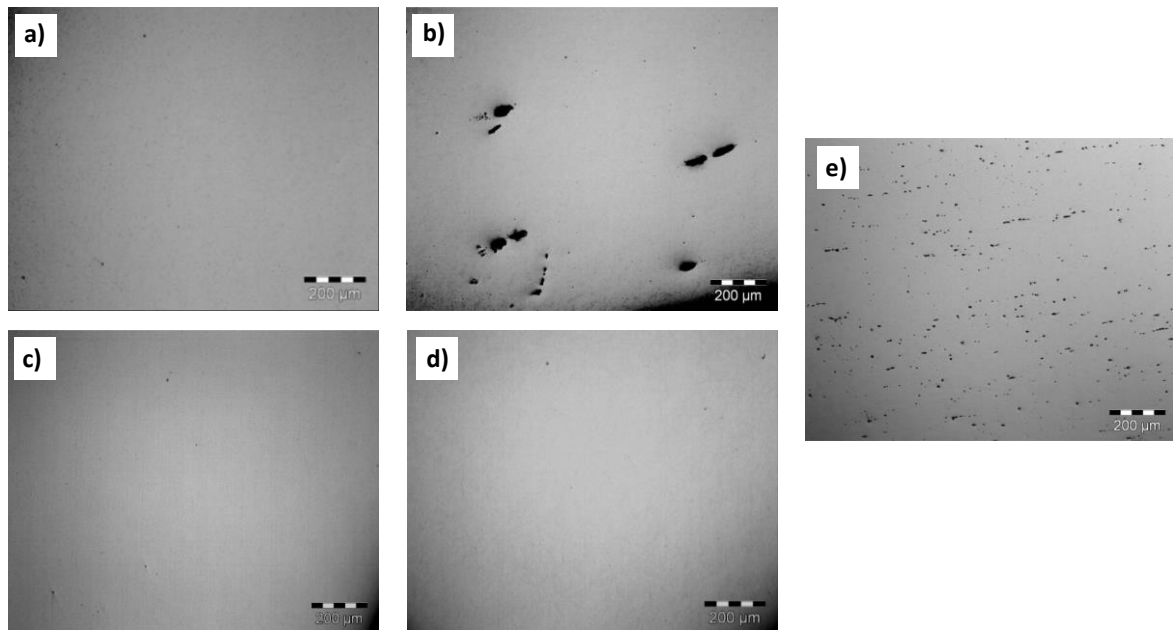


Figura 1 – Aspecto microscópico após polimento dos cupons AR (a); AD (b); BR (c); BD (d) e API (e) na seção longitudinal após polimento. Microscopia ótica, 100X.

A Tabela 2 apresenta as características das inclusões presentes na microestrutura dos cupons. A micro-análise pontual por EDS, detectou a presença de inclusões contendo Al, Si, S, Mn, Fe, O, Ca, formando óxidos e sulfetos. Dentre os cupons avaliados, os cupons AD, 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. As inclusões presentes na superfície dos cupons AD são atípicas,

comparadas aos demais cupons, possuindo forma tipo lenticular, tamanho ~240  $\mu\text{m}$  e distribuídas de modo heterogêneo, Fig.1(b). Embora, os cupons API 5L apresentem densidade de aproximadamente 50 inclusões/ $\text{mm}^2$ , sua distribuição é homogênea, Fig.1(e). Devido ao pequeno tamanho e dispersão das inclusões presentes nos cupons BR e BD não foi possível a realização da microanálise EDS.

Tabela 2: Características das inclusões presentes nos cupons

| Cupom  | Densidade (/mm <sup>2</sup> ) | Forma e Tamanho ( $\mu\text{m}$ )                 | Distribuição | Análise Pontual por EDS |
|--------|-------------------------------|---|--------------|-------------------------|
| AR     | 0,99                          | globular: 6,2 - 23,9                              | uniforme     | C,O,S,Fe,Mn             |
| AD     | 7,23                          | lenticular: 50,7 - 241,9<br>globular: 6,2 - 132,9 | dispersa     | C,O,S,Fe,Mn,Al,Si,Ca    |
| BR     | 0,57                          | globular: 7,1 - 26,2                              | uniforme     | -                       |
| BD     | 0,71                          | globular: 6,2 - 15,1                              | uniforme     | -                       |
| API 5L | 49,05                         | globular: 6,2 - 29,2                              | uniforme     | -                       |

### AVALIAÇÃO DA CORROSÃO PUNTIFORME

A Tabela 3 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. O cupom disco AD apresenta resultados superiores comparando aos seus respectivos parâmetros na geometria retangular. Embora estas variações sejam significativas, não alteraram sua classificação de acordo com a ASTM G46-94, Tab. 4.

Avaliando os fornecedores verifica-se que os cupons do fornecedor B foram os que apresentaram menor densidade de pites (A3), em ambas as geometrias. A menor densidade de inclusões e de pites deste fornecedor, Tab. 2 e 3, 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 e CD foram produzidos tendo como matéria prima chapa de aço, enquanto que os cupons AD foram produzidos a partir de tarugos (barras redondas) de aço.

Tabela 3: Valores de densidade (A), área (B) e profundidade (C) média dos pites.

| Cupom  | Densidade (/mm <sup>2</sup> ) | Área (mm <sup>2</sup> ) | 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     | 2,40E+04                      | 0,0003                  | 0,0495            | A3 B1 C1           |
| BD     | 6,77E+04                      | 0,0038                  | 0,0178            | A3 B1 C1           |
| API 5L | 3,3E+04                       | 0,0003                  | 0,2261            | A3 B1 C1           |

A Tabela 4 organiza decrescentemente os cupons ensaiados, onde a coluna numérica ao lado de cada cupom mostra a fração relativa da respectiva variável em

relação ao cupom API 5LX-60. Os seguintes resultados foram adotados para esta análise: teores de enxofre e carbono, obtidos por análise química (Tab.1), densidade de inclusões (Tab.2) e densidade pites (Tab.3). 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 BR e BD, que possuem menor teor de enxofre, também apresentam valores inferiores na densidade de inclusões, quando comparado aos demais cupons. O oposto foi verificado para cupons API, AR e AD. A literatura relata pesquisas que avaliaram a iniciação de pites de corrosão em aço inox<sup>(5-6)</sup>. 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, com exceção do cupom API 5L, 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, Tab. 4. 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 4: Classificação relativa decrescente dos cupons em comparação com o API. A fração relativa foi determinada da seguinte maneira, por exemplo, o teor de enxofre para o cupom API 5L (Tab.1) foi determinado como 0,0193 (%peso) e para o cupom AR como 0,0164 (%peso). Na coluna porcentagem de enxofre (%S) tem-se API = 0,0193/0,0193 = 1 e AR = 0,0164/0,0193 = 0,85. Deste modo foi determinada a fração das demais variáveis.

|    |        | %S   |        | %C   | Densidade Inclusões |      | Densidade Pites |       |
|----|--------|------|--------|------|---------------------|------|-----------------|-------|
| 1° | AD     | 1,47 | BR     | 1,54 | API 5L              | 1,00 | AD              | 32,20 |
| 2° | API 5L | 1,00 | BD     | 1,54 | AD                  | 0,12 | AR              | 21,70 |
| 3° | AR     | 0,85 | AD     | 1,07 | AR                  | 0,02 | BD              | 2,03  |
| 4° | BD     | 0,13 | API 5L | 1,00 | BR                  | 0,02 | API 5L          | 1,00  |
| 5° | BR     | 0,12 | AR     | 0,51 | BD                  | 0,02 | BR              | 0,72  |

No caso do cupom API 5L, um fato interessante foi observado, o excesso de inclusões promoveu uma menor densidade de pites. A explicação desse fenômeno pode ser baseada na ASM, a qual diz que quando a densidade de inclusões nos cupons é elevada, os pites ao se formarem se unem criando outras formas de corrosão, do tipo uniforme e/ou alveolar, ao invés de localizada<sup>(7)</sup>.

## CONCLUSÕES

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 e taxa de pites de corrosão. Estes fatos estão associados ao processo de fabricação destes cupons.
3. Os cupons disco apresentaram taxa de corrosão com valores 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) ROBERGE, P.R. *Handbook of Corrosion Engineering*, 1999
- (2) GENTIL, V. *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2003.
- (3) MC CAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. Ed. Spring, 2010
- (4) COLPAERT, H. *Metalografia de produtos siderúrgicos comuns*. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1974.
- (5) BAKER, M. A.; CASTLE, J. E. (1992) The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions. *Corrosion Science*, v.33, n.8, p. 1295-1312, 1992.
- (6) BAKER, M. A.; CASTLE, J. E. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions. *Corrosion Science*, v.34, n.4, p. 667-682, 1993.
- (7) METALS HANDBOOK. *Metallography and Microstructures*, 2004

### RELATIONSHIP BETWEEN INCLUSIONS AND PITTING DENSITY IN MASS LOSS COUPONS

E. C. Pereira<sup>1</sup>, A. G. P. Silva<sup>2</sup>, L. C. Santos<sup>3</sup>, A. S. J. Filho<sup>4</sup>, D. J. Finamore<sup>5</sup>  
<sup>1-5</sup> State University of North Fluminense, <sup>5</sup>Petrobras

*Coupons are widely used in the monitoring of corrosive processes. The corrosion monitoring companies buy coupons from different manufactured, and slightly observed about the type of processing during manufacturing, the chemical composition, microstructure, and other parameters and, how they can influence the confiability of the results. This study aims to evaluate the performance of carbon steel coupons, relating the chemical composition, inclusions and pitting density present in corrosion coupons. The characterization it was performed using chemical and microscopic analysis. The coupons were tested for corrosion loop having as fluid aerated water. To determine the density, area and depth of corrosion pitting were adopted the NACERP0775 and ASTM G46-94 standards. A direct relationship between the sulfur content and density of inclusions was observed and, consequently, between the pitting density present on the coupons after test loop from corrosion.*

**Keywords:** Coupons corrosion; Chemical composition; Density of inclusions; density of pitting.