

ESTUDO DO SINERGISMO EROSÃO-CORROSÃO EM TUBULAÇÕES USADAS EM TRANSPORTE DE POLPA MINERAL

J. W. Calderón-Hernández^{1,4}; T. C. Souza-Pinto³; L. Souza-Domingues²;
N. Alonso-Falleiros² e A. P. Chaves¹.

- 1) Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (PMI/USP).
- 2) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT/USP).
- 3) Instituto de pesquisa da Vale (ITV)
- 4) Autor para correspondência: wilmarcalderon100@gmail.com

RESUMO

O desgaste devido ao fenômeno de sinergismo Erosão/Corrosão é influenciado principalmente pela agressividade da água de processo, morfologia e dureza das partículas da polpa, bem como o regime e velocidade do fluxo, além da microestrutura das tubulações. O presente trabalho apresenta resultados preliminares e abordagens futuras que permitirão entender os mecanismos e modelar a influência da velocidade de fluxo sobre o sinergismo Erosão/Corrosão utilizando-se um circuito (Loop) para transporte de polpa de minério, que foi construído em escala real com tubulações de aço de 3 e 4 polegadas de diâmetro. Foram realizadas análises metalográficas e ensaios eletroquímicos de resistência à polarização tanto para o eletrólito estagnado, quanto em movimento. Nestas análises iniciais de laboratório utilizou-se água do processo real como eletrólito (água filtrada da polpa) e corpos de prova que foram extraídos do mesmo aço do loop. Os resultados preliminares mostraram relação entre a microestrutura dos tubos e a resistência à corrosão.

Palavras chave: Sinergismo Erosão/Corrosão, Transporte de polpa de minério, Ensaios eletroquímicos.

ABSTRACT

The wear caused by the synergistic phenomenon of Erosion/Corrosion is mainly influenced by the aggressiveness of process water, morphology and hardness of particles (of the mineral slurry) as well as the flow rate, apart from the microstructure of the pipes. The present work shows preliminary results and future approach that will help to understand the mechanisms and modeling the influence of velocity on the synergism Erosion/Corrosion, using a loop to transport of mineral slurry, which was built in actual size with 3 and 4 inches diameter pipes. The respective metallographic examinations have been performed as well as electrochemical tests of resistance polarization (R_p) with static and moving electrolyte. The electrolyte used was aqueous solution filtered from the iron ore slurry, and the steels specimens were extracted from the original pipes used in the loop. The preliminary results showed relation between the steel microstructure and corrosion resistance.

Key words: Synergy Erosion/Corrosion, mineral pulp transport, electrochemical tests.

INTRODUÇÃO

Uma das técnicas utilizadas para avaliação dos processos de desgaste consiste na medição da perda de massa sobre o sistema real, mas geralmente é uma técnica bastante demorada e às vezes inviável. As técnicas eletroquímicas têm sido aplicadas em estudos de erosão/corrosão desde a década de 70, sendo Jhon Postlethwaite (1974) um dos pioneiros no assunto através da publicação de um trabalho sobre o sinergismo erosão/corrosão (E/C) utilizando tais métodos, além de abordar o sinergismo E/C comparando os processos separadamente e em conjunto (1). Com o passar dos anos, as condições tecnológicas permitiram um aperfeiçoamento das técnicas eletroquímicas, promovendo a abordagem de pesquisas mais complexas. Madsen (1987) estudou o sinergismo erosão/corrosão utilizando um equipamento projetado para funcionar em meios lamacentos (novidade na época), onde implementou-se três tipos de ensaios para determinação dos efeitos separados e o efeito conjunto erosão/corrosão:

- 1) taxa total de desgaste por erosão/corrosão através de medições de perda de massa;

- 2) taxa de desgaste por erosão pura medindo-se a perda de massa no material submetido a proteção catódica;
- 3) taxa por corrosão eletroquímica (corrosão pura) determinada através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas utilizando-se como eletrólito a solução extraída do mesmo meio lamacento (constituída por sílica e areia), utilizado nos ensaios de desgaste.

Nesse trabalho (Madsen, 1987) determinou-se o sinergismo erosão/corrosão para três materiais metálicos (aço baixa liga, um aço inoxidável e um aço baixa liga resistente ao desgaste) (2). Um Trabalho semelhante foi publicado por Hubner e Leitel em 1990, onde verificou-se o sinergismo erosão/corrosão sobre aços de alta-liga projetados para precipitar fases duras e melhorar a resistência ao desgaste (3). Zheng et al, (1995) realizaram estudos em meios ainda mais agressivos, meios lamacentos ácidos em movimento, a solução eletrolítica utilizada foi 10% H₂SO₄ + 15% (em massa) de areia e os materiais testados foram: aço fundido do tipo D7 (Cr30Ni17Mo2Cu), X60, AISI321, AISI316L e F5 (Cr25Ni25Mo4Si2Cu). Foi reportado o efeito sinérgico para todos os materiais, além disso, mostraram que dois dos aços de dureza semelhante apresentaram taxas de desgaste distintos (4), confirmando a complexidade por trás dos mecanismos envolvidos no desgaste por erosão/corrosão e que nem sempre é possível estabelecer uma relação direta com a dureza do material.

Uma técnica que tem sido bastante difundida para realizar estudos de erosão/corrosão em laboratório é a aplicação de técnicas eletroquímicas utilizando-se sistemas de eletrodo de cilindro rotatório (RCE). Zhou et al, (1996) publicaram um dos primeiros trabalhos onde foi reportado o sinergismo erosão/corrosão mediante a técnica RCE, os pesquisadores reportaram que a taxa de corrosão aumentou consideravelmente com a introdução do erodente devido ao efeito desse sobre a cinética da corrosão, além de sugerirem que o efeito da corrosão sobre a erosão não foi significativo (5). Santos (2011) estudou o processo corrosivo com polpa de bauxita através de medições eletroquímicas do Potencial de Circuito Aberto (OCP) em disco rotatório e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (6).

Atualmente, existem pesquisas que utilizam técnicas mais avançadas, como por exemplo, a verificação do efeito da tensão de cisalhamento sobre o sinergismo erosão/corrosão através de medições de perda de massa e perfilometria (7) ou

mesmo estudos envolvendo o monitoramento da espessura de parede com auxílio da técnica de ultrassom (8).

Pesquisas realizadas diretamente sobre sistemas reais são bastante escassas, nesta revisão bibliográfica foram encontrados poucos trabalhos (9-14).

Alam et al, (2015) investigaram o efeito da velocidade do fluxo sobre a erosão em tubulações de transporte de fluidos lamacentos (aços utilizados: AISI 1018, AISI 1080, API X42, e API X7), foi reportado que a taxa de erosão aumenta com a velocidade da lama e que a microestrutura perlítica mostrou maior resistência à erosão do que a ferrítica, mas não foram estudados os efeitos eletroquímicos da corrosão (13). Por outro lado, Malka et al, (2016) estudaram a perturbação de fluxo sobre o sinergismo erosão/corrosão em ambientes realísticos com tubulações de aço AISI 1018, o meio empregado foi a polpa de areia saturada com CO₂, o sistema utilizado permitia realizar medições eletroquímicas diretamente sobre o loop em funcionamento, os resultados determinaram que o processo dominante foi o efeito da corrosão sobre a erosão (14).

Encontram-se facilmente trabalhos focados no entendimento dos mecanismos por trás da corrosão e erosão pura, porém analisados separadamente (15-19), enquanto que o estudo referente ao efeito conjunto de ambos os processos não é tão difundido na literatura. Uma das teorias mais aceitas consiste no impacto das partículas presentes na solução sobre a superfície metálica, removendo material ou a película protetora, isso resulta numa superfície de metal “fresco”, continuamente exposta ao ambiente agressivo, o que promove maiores taxas de corrosão. Zhou et al, (1996) propõem que a erosão afeta a corrosão mediante a remoção contínua de superfície já que o incremento da turbulência aumenta a rugosidade na superfície, porém a corrosão tem um efeito muito pequeno ou desprezível sobre a erosão (5). Por outro lado, foi observado em várias pesquisas que é o fenômeno de corrosão que aumenta consideravelmente a taxa de erosão, por exemplo Postlethwaite (20) propôs que a corrosão cria uma superfície rugosa que é bastante sensível ao ângulo de impacto das partículas sólidas. Matsumura et al, (1991) sugerem que a erosão pode ser aumentada pela corrosão mediante a eliminação da camada superficial dura de certos materiais (21). Por sua vez, Burstein et al, (1995) acreditam que o efeito da corrosão sobre a erosão é principalmente devido ao desprendimento das

escamas formadas pelo impacto repetitivo das partículas sólidas sobre o material (22).

O presente trabalho faz parte de um projeto que está sendo desenvolvido entre o Instituto Tecnológico Vale (ITV) e o Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces Aplicados à Engenharia Mineral (LFQI) pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP. Trata-se de um novo laboratório projetado para realizar estudos reológicos com diversas polpas num loop em tamanho real que permitirá simular operações em campo. Além disso, o loop contará com um sistema para monitoração de desgaste da tubulação baseado em medições de perda de massa e perfilometria, isso permitirá abrir uma nova linha de pesquisa focada nos estudos de desgaste por erosão/corrosão em tubulações e consequentemente permitir uma avaliação e seleção de matérias.

Neste trabalho não são reportados resultados obtidos diretamente do loop (em etapa de construção), sendo suas informações referentes à divulgação do projeto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material: Foram utilizadas amostras extraídas dos tubos utilizados para a construção do loop do LFQI, tubos de 3" e 4" segundo norma ASTM A106/API 5L.

Tabela 1. Composição química dos tubos em %massa (norma ASTM A106 grau B/API 5L)

C (max)	Mn	P (max)	S (max)	Si (min)	Cr (max)	Cu (max)	Mo (max)	Ni (max)	V (max)
0,3	0,25 a 0,93		0,035	0,10	0,40	0,40	0,15	0,40	0,08

Resistência à tração: entre 441 e 241 Mpa

Caracterização microestrutural: Amostras com formato cúbico de 10mm de lado foram embutidas em baquelite e lixadas até lixa #1200, seguido por um polimento metalográfico até atingir um acabamento de 1µm, e por fim, atacadas com reagente Nital 2% para serem examinadas no microscópio óptico.

Eletrólito: Foi preparada uma polpa de água destilada saturada com minério de ferro (fornecido pelo Instituto de Tecnológico da Vale - ITV), onde realizou-se uma filtragem de modo a obter um eletrólito contaminado com os compostos do minério e sem partículas sólidas.

Ensaio eletroquímico: Foram realizados ensaios eletroquímicos de resistência à polarização (R_p) utilizando-se a água filtrada da polpa de minério (ensaios com solução estagnada e em movimento), para os ensaios de R_p com o eletrólito em movimento utilizou-se um equipamento projetado para estudos de sinergismo erosão/corrosão (Figura 1).

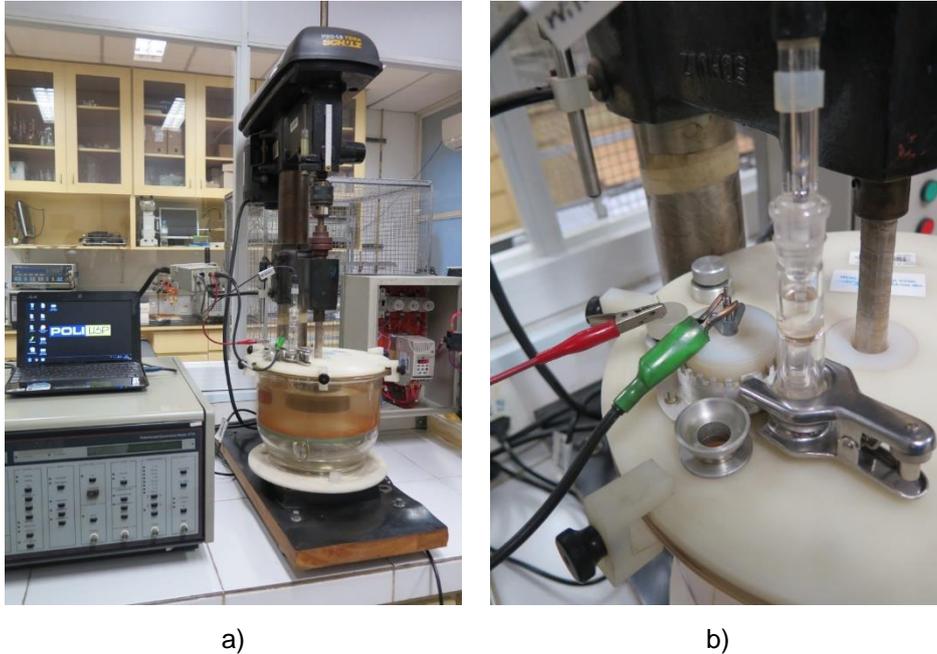
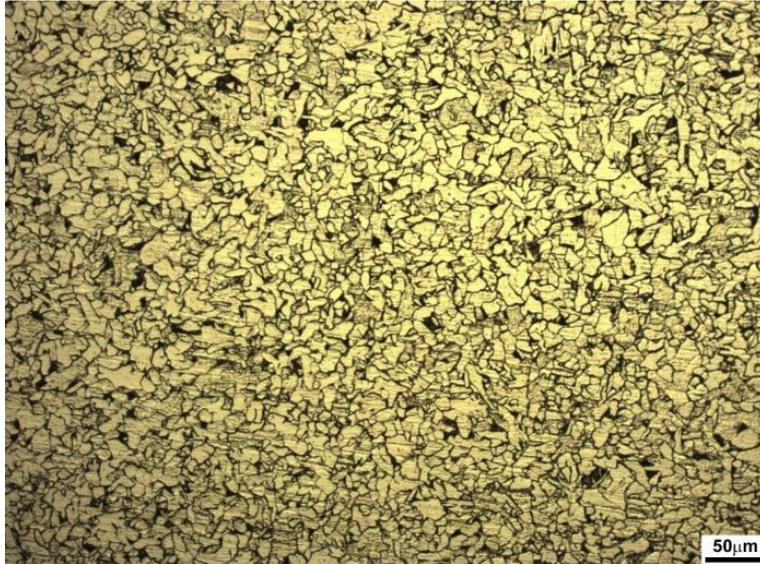


Figura 1. Equipamento para estudos de corrosão/erosão assistidos por ensaios de polarização potenciodinâmica do Laboratório de Processos Eletroquímicos (PMT/USP).

Os parâmetros eletroquímicos foram iguais em ambas as condições (solução estagnada e em movimento), a velocidade de varredura aplicada foi de 1mV/s iniciando-se em -30mV até 30mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP) e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Foram realizados 6 ensaios, um a cada 10 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização microestrutural: O material foi preparado metalograficamente e examinado através de microscopia óptica, a Figura 2 apresenta as imagens das microestruturas.



2.a) Tubo de 4"



2.b) Tubo de 3"

Figura 2. Imagens de microscopia óptica das microestruturas dos tubos de 4 e 3 polegadas.

A Figura 2 apresenta as microestruturas dos tubos, ambas as microestruturas são compostas de ferrita com presença de perlita (zonas escuras). Nota-se que os tubos possuem microestrutura com tamanho de grão diferente (tamanho de grão maior no tubo de 3 polegadas). Além disso, pode-se notar que o tubo de 3 polegadas também apresenta maior segregação de fase perlita (zonas escuras).

Resultados dos ensaios de RP: Os ensaios de Rp fornecem dois parâmetros necessários para determinar a taxa de corrosão, o valor de resistência à polarização (Rp) e o potencial de corrosão (Ecorr). As Figuras 3 e 4 mostram os resultados.

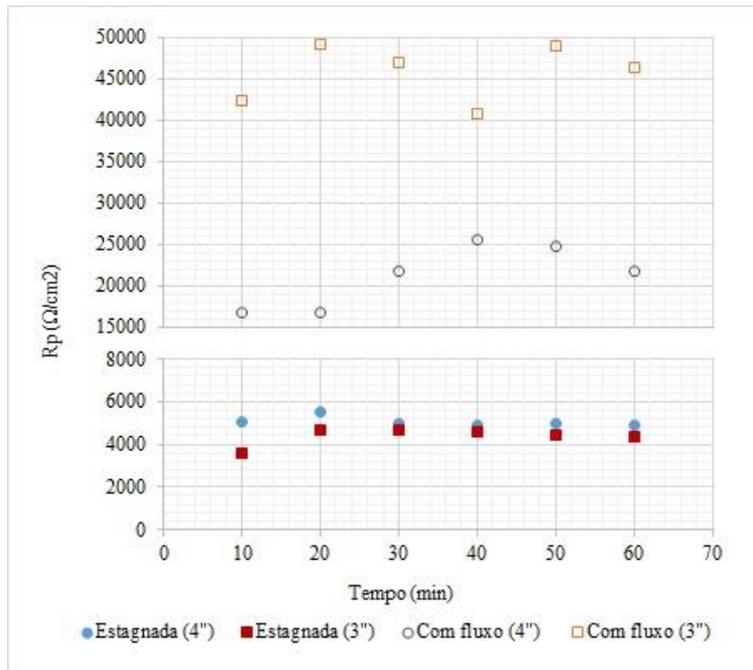


Figura 3. Resultados de Rp.

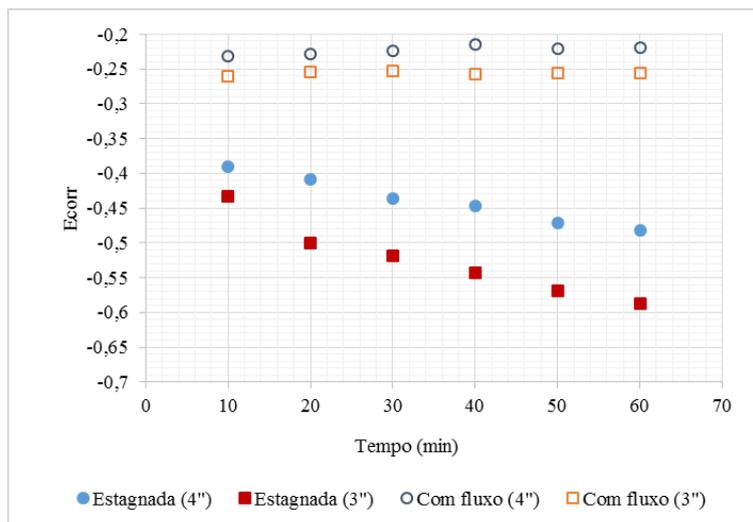


Figura 4. Resultados de Ecorr.

Conhecendo-se o Rp, Ecorr e os declives de Tafel (ba e bc) pode-se determinar a densidade de corrente de corrosão (icorr), conforme Eq. (A).

$$i_{corr} = \frac{ba|bc|}{2,303(ba+|bc|)Rp} \quad (A)$$

Os valores dos declives de Tafel (ba e bc) não são conhecidos experimentalmente neste caso, mas podem-se utilizar valores teóricos, $ba=0,059$ e $bc=0,118$, os quais correspondem a valores obtidos para a maioria dos metais. Conhecendo-se i_{corr} e através da lei de Faraday é possível calcular a taxa de corrosão (TC) por meio da Eq. (B).

$$TC = K1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (B)$$

TC= é dado em mm/ano e i_{corr} em $\mu A/cm^2$

$K1=3,27 \times 10^{-3}$, mm g/cm³ constante para dimensionamento de unidades

ρ = densidade do ferro 7,86 g/cm³

$$EW = \frac{W}{n} \quad (C)$$

W: Massa atômica do elemento (para o ferro 55,845 g/mol)

n: número de elétrons requerido para oxidar um átomo do elemento no processo de corrosão, que corresponde à valência do elemento (para o ferro Z=2).

Deve-se levar em conta que para efeitos de cálculo de unidades a norma ASTM G102 recomenda que o parâmetro EW seja tomado como adimensional.

A Figura 5 apresenta os resultados de taxa de corrosão.

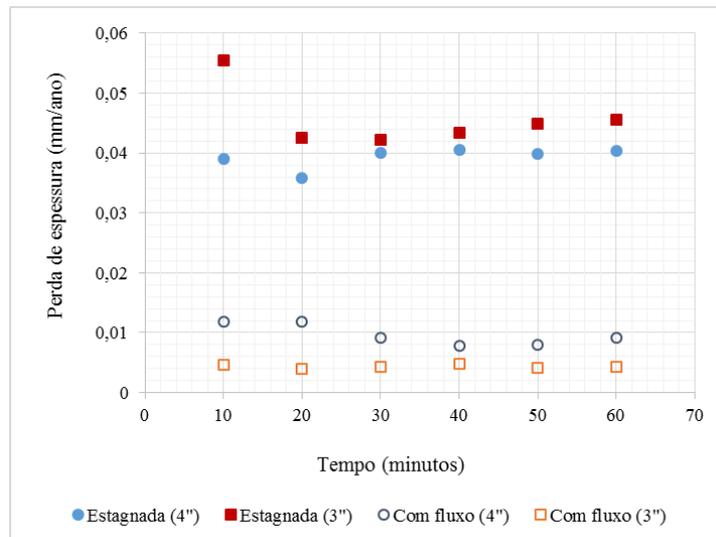


Figura 5. Resultados de taxa de corrosão.

Discussão - Eletrólito estagnado: Os resultados obtidos dos ensaios eletroquímicos utilizando-se eletrólito estagnado foram coerentes com os exames metalográficos (Figura 2), a média de perda de espessura para o tubo de 4” é de 0,0393 mm/ano e para o tubo de 3” e de 0,0457 mm/ano, indicando que a microestrutura do aço de 3” é mais susceptível a corrosão generalizada do que o tubo de 4”. Porém, os valores de perda de massa em ambos os casos foram muito baixos, o que também permite deduzir que a água de processo (filtrada da polpa de minério) não é consideravelmente agressiva para corrosão.

Discussão - Eletrólito em movimento: Os ensaios de Rp com eletrólito em movimento apresentaram resultados não conclusivos, isto é, as curvas mostraram maior resistência à polarização (maior resistência contra corrosão), o que não é esperado, uma vez que induzir turbulência no sistema deveria levar a maior perda de massa pelo sinergismo erosão/corrosão.

O que pode explicar este comportamento é uma possível passivação, sabe-se que a maioria dos materiais metálicos sob determinadas condições podem apresentar comportamento passivo. Assim, esse eletrólito, que não é agressivo (pH: 7,5) e em condições de agitação induziu a formação de algum tipo de filme passivo que provocou altos valores de resistência à polarização.

Finalmente, este trabalho permitiu determinar que no estudo do sinergismo erosão/corrosão para sistemas de transporte de polpa mineral as técnicas clássicas são limitadas. Uma alternativa para essa limitação, como foi mencionado no item da introdução, será a implementação ao interior do loop de um sistema projetado para realizar medições de perda de massa em corridas de curto tempo (12 ou 24 horas) e o levantamento de perfis de rugosidade 2D ou 3D (dependendo das solicitações).

CONCLUSÕES

- As taxas de corrosão obtidas em solução estagnada e as análises metalográficas permitem concluir que o aço do tubo de 4” é mais resistente à corrosão generalizada do que o tubo de 3”;
- A água extraída da polpa de minério (só) não é um meio consideravelmente agressivo do ponto de vista do ataque corrosivo;

- A técnica de polarização potenciodinâmica utilizando-se um eletrodo de referência fixo (de calomelano saturado ou de prata/cloreto de prata) não é eficaz para medir a resistência à polarização quando se trata de eletrólitos em movimento de baixa condutividade iônica.

REFERÊNCIAS

- [1] POSTLETHWAITE, J.; TINKER, E. E.; HAWRYLAK, M. W. Erosion-Corrosion in Slurry Pipelines. CORROSION NACE., V.30, Issue 8, 1974.
- [2] MADSEN, B. W. Measurement of erosion–corrosion synergism with a slurry wear test apparatus, Wear Mater. v2, p.777–786, 1978
- [3] HUBNER, W.; LEITEL, E. Peculiarities of erosion–corrosion processes, Tribol. Int. v.29, n.3, p. 199-206, 1996.
- [4] ZHENG, Y.; ZHIMING, Y.; XIANGYUN, W.; KE, W. The synergistic effect between erosion, corrosion in acidic slurry medium. Wear. 186–187 p.555–561, 1995.
- [5] ZHOU, S.; STACK, M. M.; NEWMAN, R. C. Characterization of synergistic effects between erosion and corrosion in an aqueous environment using electrochemical techniques, Corros. Sci. V.52, n.12, p.934-946, 1996.
- [6] COSTA-SANTOS, M. Estudo do processo corrosivo na interface aço carbono / polpa de bauxita. 2011, 85p. Dissertação de mestrado (Engenharia química) - universidade federal do Pará.
- [7] IGE, O. O.; UMORU, L. E. Effects of shear stress on the erosion-corrosion behaviour of X-65 carbon steel: A combined mass-loss and profilometry study. Tribology International. V.24, p. 155-164, 2016.
- [8] HONARVAR, F.; SALEHI, F.; SAFAVI, V.; MOKHTARI, A.; SINCLAIR, A N. Ultrasonic monitoring of erosion/corrosion thinning rates in industrial piping systems. Ultrasonics, v.53, n.7, p.1251-1258, 2013.
- [9] LOTZ, U.; POSTLETHWAITE, J. Erosion–corrosion in disturbed two phase liquid/particle flow, Corros. Sci. v.30, n.1, p.95-106, 1990.
- [10] BLATT, W.; KOHLEY, T.; LOTZ, U.; HEITZ, E. The influence of hydrodynamics on erosion–corrosion in two-phase liquid-particle flow, Corros. Sci. v.45, n.10, p. 793-804, 1989.

- [11] POSTLETHWAITE, J.; NESIC, S. Erosion in disturbed liquid/particle pipe flow: effects of flow geometry and particle surface roughness, *Corros. Eng.* V.49, n.10, p, 850-857, 1993.
- [12] KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - a compendium. *Corrosion.* v.59, n.8, 2003.
- [13] ALAM, T.; ISLAM, A.; ZOHEIR, F. Slurry Erosion of Pipeline steel: Effect of Velocity and Microstructure. *Journal of Tribology - transactions of the ASME.* Volume: 138 Edição: 2 Número do artigo: 021604, 2015.
- [14] MALKA. R.; NEŠIĆ, S.; GULINO. D. A. Erosion corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow. *Wear*, v.262, p.791–799, 2007.
- [15] NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions. *Corrosion*, v.52, n.4, p.280-294, 1996.
- [16] FINNIE, I. Some reflections on the past and future of erosion. *Wear*, v.186–187, p.1-10, 1995.
- [17] LEVY, V. A. *Solid Particle Erosion and Erosion–Corrosion of Materials*, ASM International, 1995.
- [18] MENG, H. C.; LUDEMA, K. C. Wear models and predictive equations: their form and content. *Wear*, v.181–183, p. 443-457, 1995.
- [19] WATSON, S. W.; FRIEDERSDORF, F. J.; MADSEN, B. W.; CRAMER, S. D. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear*, v.181–183, p.476-484, 1995.
- [20] POSTLETHWAITE, J. Effect of chromate inhibitor on the mechanical and electrochemical components of erosion–corrosion in aqueous slurries of sand, *Corrosion.* v.37, n.1, p.1-5, 1981.
- [21] MATSUMURA, M.; OKA, Y.; HIURA, H.; YANO. M. The role of passivating film in preventing slurry erosion–corrosion of austenitic stainless steel, *ISIJ Int.* v.31, n.2, p.168-176, 1991.

[22] LI, Y; BURSTEIN, G. T.; HUTCHINGS, I. M. The influence of corrosion on the erosion of aluminum by aqueous silica slurries. *Wear*, v.186–187, p.515-522, 1995.