

**CARACTERIZAÇÃO DE CUPONS DE CORROSÃO ATRAVÉS DE
DIFERENTES TÉCNICAS COMPARATIVAS**

GEANNI BARBOSA DA SILVEIRA E SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JANEIRO – 2016

CARACTERIZAÇÃO DE CUPONS DE CORROSÃO ATRAVÉS DE DIFERENTES TÉCNICAS COMPARATIVAS

GEANNI BARBOSA DA SILVEIRA E SILVA

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. D.Sc. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

Co-orientadora: Prof^a. D.Sc. Elaine Cristina Pereira

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JANEIRO – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

51/2016

Silva, Geanni Barbosa da Silveira e

Caracterização de cupons de corrosão através de diferentes técnicas comparativas /
Geanni Barbosa da Silveira e Silva. – Campos dos Goytacazes, 2016.

xvi, 111 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia.
Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2016.

Orientador: Angelus Giuseppe Pereira da Silva.

Coorientador: Elaine Cristina Pereira.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 108-111.

CARACTERIZAÇÃO DE CUPONS DE CORROSÃO ATRAVÉS DE DIFERENTES TÉCNICAS COMPARATIVAS

GEANNI BARBOSA DA SILVEIRA E SILVA

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 22 de Janeiro de 2016.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Lilian Rodrigues Avila Ribeiro (D.Sc.) - IFF

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc.) - UENF

Prof^a. Elaine Cristina Pereira (D.Sc.) - UENF (Co-orientadora)

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (D.Sc.) - UENF (Orientador)

Os que confiam no SENHOR serão como o monte de Sião,
que não se abala, mas permanece para sempre".

Salmos 125:1

DEDICATÓRIA

À Deus, minha família e ao meu esposo Davi Pessanha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Angelus pela oportunidade, confiança e atenção.

Agradeço a minha co-orientadora Elaine por todo apoio e companheirismo.

Aos colegas Alcirley de Souza, Daniel Correa, Ianne Nogueira, Mara Bachelos e a todos os outros que em algum momento colaboraram com este trabalho.

Aos amigos que fiz nesta instituição, em especial ao Thiago Menezes, Layzza Tardin, Viviane Tannus, Fernanda Maia e Fernanda Souza, as quais foram minha segunda família ao longo deste curso, pelo carinho, amizade, companhia e auxílio.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE CUPONS DE CORROSÃO ATRAVÉS DE DIFERENTES TÉCNICAS COMPARATIVAS

A corrosão é uma reação química que afeta adversamente os materiais metálicos e suas ligas. Dentre as formas de corrosão que podem se manifestar, a corrosão puntiforme, caracterizada por um ataque localizado, apresenta morfologia altamente destrutiva e de difícil detecção. Com o intuito de minimizar os efeitos nocivos que a corrosão pode causar, há uma crescente preocupação em aprimorar os estudos e técnicas para minimizar este processo inevitável. A técnica que utiliza os cupons de corrosão ganha destaque entre as demais. Os cupons são corpos de prova metálicos utilizados em ensaios de corrosão, com vários formatos e materiais. Para obtenção dos pites e efetuar a caracterização, os cupons foram ensaiados em loop de corrosão, tendo como fluido água potável. As normas adotadas para tal caracterização foram NACE RP0775, ASTM G-46 e NBR 9771. O trabalho objetivou a caracterização de cupons e comparação por três técnicas microscópicas: ótico, confocal e um novo microscópio elaborado pelo projeto Petro-Corrosão, o "Busca-Pites", por dois métodos: direto e indireto. No indireto a dessemelhança dos resultados se deu pela morfologia dos cupons e obviamente por serem pites distintos, mesmo assim obteve-se mais de 50% de reprodutibilidade. No método direto a influência da marcação manual pelo ótico e confocal foi o fator predominante das medidas destoantes. Porém, satisfatoriamente, para valores de 100% do ótico, obteve-se uma comparação aproximada de 99% para o confocal e 94% para o Busca-Pites. Em relação à norma NBR 9771 (1987), as três técnicas classificaram ambos cupons para valores quantitativos como A5B1C1. E em relação a norma NACE RP0775 (2005) as três técnicas classificaram a corrosão no cupom 1 como SEVERA e no cupom 2 como ALTA.

Palavras-chave: Corrosão por Pites; Cupons de Corrosão; Microscopia Óptica; Microscopia Confocal, Busca-Pites.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION IN COUPONS OF CORROSION THROUGH DIFFERENT TECHNIQUES COMPARATIVES

Corrosion is a chemical reaction that adversely affects the metal and its alloys. Among the forms of corrosion which may occur, the pitting corrosion, characterized by a localized attack, has highly destructive morphology and difficult to detect. In order to minimize the harmful effects of corrosion can cause, there is growing concern about improving the studies and techniques to minimize this inevitable process. The technique uses corrosion coupons stands out among the others. Coupons are metal specimens used in corrosion tests with various formats and materials. To obtain the pitting and perform the characterization, the coupons were tested for corrosion loop, whose fluid drinking water. The standards adopted for such characterization were NACE RP0775, ASTM G-46 and NBR 9771. The study aimed to characterize coupons and comparison of three microscopic techniques: optical, confocal and a new microscope developed by Petro-corrosion project, "Pitting-Finder", by two methods: direct and indirect. In the indirect dissimilarity of the results was due to the morphology of the coupons and of course for being different pits still gave more than 50% reproducibility. In the direct method the influence of manual marking by optical and confocal was the predominant factor of dissonant measures. However satisfactorily to 100% values of the optic, there was obtained an approximate 99% compared to the confocal and 94% for the search-pits. In relation to the NBR 9771 (1987), the three techniques classified both coupons for quantitative values as A5B1C1. And in relation to NACE Standard RP0775 (2005) the three techniques classified corrosion on the coupon 1 as SEVERA and coupon 2 to HIGH.

Keywords: Pitting Corrosion; Corrosion Coupons; Optical Microscopy; Confocal Microscopy, Pitting-Finder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Corrosão uniforme.....	24
Figura 2.2: Corrosão alveolar.....	25
Figura 2.3: Corrosão por placas.....	25
Figura 2.4: Corrosão por pites.....	26
Figura 2.5: Corrosão intergranular.....	26
Figura 2.6: Corrosão intragranular.....	27
Figura 2.7: Corrosão por esfoliação.....	27
Figura 2.8: Corrosão gráfitica no ferro fundido.....	28
Figura 2.9: Corrosão por dezincificação no latão.....	28
Figura 2.10: Exemplo de uma superfície que apresenta corrosão filiforme.....	29
Figura 2.11: Metal com empolamento pelo hidrogênio.....	30
Figura 2.12: Corrosão em torno do cordão de solda.....	30
Figura 2.13: Classificação da corrosão: uniforme e localizada.....	31
Figura 2.14: Esquema da corrosão uniforme.....	32
Figura 2.15: Formas de corrosão localizada.....	33
Figura 2.16: Iniciação do pite/nucleação.....	35
Figura 2.17: Propagação nucleação.....	36
Figura 2.18: Processo de repassivação.....	37
Figura 2.19: Efeito do pH na taxa de corrosão.....	40
Figura 2.20: Decréscimo da velocidade de corrosão relacionado com a concentração de oxigênio.....	41
Figura 2.21: Influência do oxigênio na velocidade de corrosão.....	41
Figura 2.22: Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão do aço.....	42
Figura 2.23: Efeito de diferentes velocidades de fluxo e teores de oxigênio na taxa de corrosão do aço em salmoura, 3% NaCl.....	43

Figura 2.24: Diversas geometrias dos cupons de corrosão.	46
Figura 2.25: Variações na forma da seção transversal dos pites.	50
Figura 2.26: Padrão de classificação de pites.	53
Figura 3.1: Fluxograma com as etapas de execução da metodologia.	57
Figura 3.2: Esquema de funcionamento do loop de corrosão.	59
Figura 3.3: Desenho esquemático com regiões identificadas para caracterização de pites. Cupom retangular (a) e Cupom disco (b).....	61
Figura 3.4: Microscópio ótico Olympus Gx 41.	62
Figura 3.5: Caracterização das áreas dos pites de forma automática (a) e manual (b).	63
Figura 3.6: Microscópio confocal Olympus Ols 4000.	64
Figura 3.7: Busca-Pites.	65
Figura 3.8: Equalização da imagem.	66
Figura 3.9: Escolha da escala.	66
Figura 3.10: Segmentação supervisionada.	67
Figura 3.11: Acionamento automático da análise de pites.	67
Figura 3.12: Caracterização realizada com opção para gerar relatório.	68
Figura 4.1: Cupom 1 aço T9 (a) e sua respectiva micrografia (b).	75
Figura 4.2: Cupom 2 aço carbono 1018 (a) e sua respectiva micrografia (b).....	75
Figura 4.3: Gráficos das áreas mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método indireto (a,b,c).	77
Figura 4.4: Gráfico comparando as áreas mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método indireto.....	78
Figura 4.5: Fator de influência na caracterização das áreas no cupom 1 pelo Busca-Pites.	79
Figura 4.6: Determinação da profundidade dos pites através da microscopia confocal.....	80
Figura 4.7: Gráficos das áreas mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método indireto (a, b, c).	82

Figura 4.8: Gráfico comparando as áreas mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método indireto.....	82
Figura 4.9: Segmentação supervisionada da área pelo Busca-Pites.....	83
Figura 4.10: Comparação para área mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método direto (a, b).....	85
Figura 4.11: Comparação para profundidade mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método direto (a, b).....	86
Figura 4.12: Comparação para área mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método direto (a, b).....	87
Figura 4.13: Comparação para profundidade mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método direto (a, b).....	88
Figura 4.14: Imagem original em 2D (a) e 3D para análise de toda a extensão do pite (b).....	94
Figura 4.15: Imagem original monocromática (a) e opção de contraste em cores fluorescentes (b).....	95
Figura 4.16: Tela com dados da caracterização.....	96
Figura 4.17: Área média por região e valores de profundidade dos dez pites mais significativos para os cupons MGR (a,b) e MGD (c,d), caracterizados por microscopia ótica por três operadores A, B e C.....	98
Figura 4.18: Área média por região e valores de profundidade dos dez pites mais significativos para os cupons MSR (a,b) e MSD (c,d), caracterizados por microscopia ótica por três operadores A, B e C.....	99
Figura 4.19: Área média por região e valores de profundidade dos dez pites mais significativos para os cupons ROR (a,b) e ROD (c,d), caracterizados por microscopia ótica por três operadores A, B e C.....	100
Figura 4.20: Área média por região (a) e valores de profundidade (b) dos dez pites mais significativos para o cupom T9R, caracterizado por microscopia ótica por três operadores.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação qualitativa dos aços-carbono quanto à taxa de corrosão uniforme e taxa máxima de pites.....	49
Tabela 2.2: Medida microscópica de profundidade.....	52
Tabela 3.1: Geometrias, imagens, dimensões e áreas expostas de cupons de corrosão.....	72
Tabela 3.2: Fornecedores e fabricantes dos cupons.....	73
Tabela 3.3: Análise química por espectrometria ótica (% em peso).....	73
Tabela 4.1: Relação comparativa das médias e desvios entre as técnicas.....	89
Tabela 4.2: Tempo de caracterização por microscopia ótica, confocal e Busca-Pites no cupom 1.....	91
Tabela 4.3: Tempo de caracterização por microscopia ótica, confocal e Busca-Pites no cupom 2.....	92
Tabela 4.4: Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão para os cupons investigados, caracterizados através da microscopia ótica convencional por três operadores A, B e C.....	102
Tabela 4.5: Profundidade Máxima de Pite (mm) e Taxa de Pite (mm/a) dos cupons avaliados, determinada de acordo com a norma NACE RP0775.....	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ASTM - American Society of Tests and Materials;

CCT - Centro de Ciências e Tecnologia;

Cr - Cromo (elemento de liga);

JPEG - Joint Photographic Experts Group;

LAMAV - Laboratório de Materiais Avançados;

Mo - Molibdênio (elemento de liga);

NACE - National Association of Corrosion Engineers;

NBR - Norma Brasileira aprovada pela ABNT;

UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
Lista de Figuras.....	X
Lista de Tabelas	XIII
Lista de Siglas e Abreviaturas	XIV
INTRODUÇÃO	17
1.1 Aspectos gerais.....	17
1.2 Objetivos	19
1.3 Justificativa.....	20
1.4 Organização	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Corrosão.....	21
2.1.1 Problemas da corrosão	21
2.1.2 Fundamentos teóricos	22
2.1.3 Formas de corrosão	23
2.1.4 Ambientes corrosivos	38
2.1.5 Fatores que influenciam a taxa de corrosão.....	39
2.2 Monitoramento da corrosão.....	44
2.2.1 Ensaios de corrosão.....	45
2.2.2 Cupons de corrosão	46
2.3 Caracterização de pites em cupons de corrosão	47
2.3.1 Preparação, instalação, análise e interpretação dos cupons de corrosão em operações do campo petrolífero (NACE Standard RP0775-2005).....	47
2.3.2 Exame e avaliação da corrosão por pites (NBR 9771-1987).....	49

2.4 Métodos microscópicos de caracterização.....	54
2.4.1 Microscopia óptica.....	54
2.4.2 Microscopia confocal.....	55
2.4.3 Busca-Pites	55
MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1 Ensaio em loop de corrosão.....	58
3.2 Caracterização de pites em cupons	60
3.3 Técnicas de caracterização de pites	61
3.3.1 Técnicas microscópicas	62
3.4 Métodos utilizados.....	69
3.5 Primeira etapa.....	69
3.6 Segunda etapa	70
3.7 Terceira etapa	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1 Apresentação dos cupons caracterizados.....	74
4.2. Análise de pites de corrosão através das três técnicas através do método indireto.	76
4.3 Análise de pites de corrosão através das três técnicas através do método direto.	84
4.4 Considerações qualitativas em relação aos microscópios quanto à caracterização.....	89
4.5 Tempo investido para a caracterização.....	90
4.6 Vantagens e limitações das técnicas microscópicas.....	93
4.7 Análise comparativa entre operadores.....	97
CONCLUSÃO.....	105
TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

A corrosão é um processo químico espontâneo e destrutivo que afeta uma diversidade de materiais, gerando situações danosas para as mais variadas atividades (Gentil, 2003). Esses danos podem modificar decisivamente o planejamento, bem como os processos que envolvem uma indústria. Em vista disso, a cada dia, as empresas nas mais variadas atividades estão em busca do conhecimento deste fenômeno e meios de como controlá-lo, no intuito de que os custos e imprevisibilidade sejam minimizados.

Dentre tantos materiais utilizados em diversas áreas, os materiais metálicos possuem elevada empregabilidade pela variedade de aplicações e pela gama de propriedades que possuem. Contudo, apesar de dispor de numerosas vantagens, o material metálico terá um comportamento diretamente associado às condições ambientais em que estiver exposto (Ponte, 2003).

À vista disso, apesar de muitas vantagens e capacidades que os materiais metálicos apresentam, grande parte deles não possui a capacidade de resistir à ação do tempo e do meio em que são empregados. Os materiais metálicos tendem naturalmente a se deteriorar. De forma sucinta, eles tendem a retornar ao seu estado original o que é denominado o processo inverso da metalurgia extrativa (Ponte, 2003).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão, o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. (Frauches-Santos, C. *et al.*, 2014).

No intuito das empresas avaliarem os tipos e a intensidade dos processos corrosivos a que suas estruturas e equipamentos estão sujeitos, elas utilizam o monitoramento da corrosão para o seu controle. Existem diversas técnicas utilizadas para este fim. A técnica com cupons de corrosão merece destaque por ser simples e eficiente, sendo uma das mais utilizadas. As empresas adquirem os cupons de um determinado material e os expõem ao meio com o objetivo de analisar os efeitos obtidos.

Segundo Terzi e Mainier (2008) os cupons de corrosão são corpos de prova metálicos utilizados em ensaios de corrosão, com diversos tipos e formas. Entretanto, os tipos mais empregados no monitoramento de corrosão possuem os formatos retangulares e em disco, e fabricados de aço carbono. As formas de corrosão que incidem sobre esses cupons são as mais diversas, a saber, uniforme, alveolar, por pites, transgranular, etc. O desencadeamento destas formas de corrosão está diretamente ligada ao meio a que estes são submetidos.

No monitoramento da corrosão, os cupons são depositados em lugares predeterminados de uma estrutura, sujeito ao meio corrosivo e com tempo de permanência determinado. Como resultado, sua superfície sofre algum tipo de ataque, cujas características dependem do meio e tipo de mecanismo de corrosão que atuou. Este ataque corrosivo deve ser caracterizado, segundo a norma específica pela forma de corrosão adquirida pelo ensaio. (Teixeira, M. *et al.*, 2013).

A corrosão por pites é definida como uma forma localizada em que ocorrem cavidades e estas se caracterizam por possuírem a profundidade maior que o diâmetro. Essa forma é uma das mais graves de corrosão, é aquela em que essas pequenas cavidades são formadas na superfície do material, em meio a regiões mantidas intactas ou quase intactas. Sua gravidade decorre de sua dificuldade de detecção, por causa dos danos sem grande deterioração aparente do material (Callister, 2008).

As normas NACE RP 0775, ASTM G46 e NBR 9771 são as mais utilizadas no monitoramento de corrosão por pites. De forma bem específica, elas recomendam a caracterização dos pites de acordo com sua densidade, área e profundidade. A densidade e área podem ser facilmente determinadas, porém existem alguns

métodos para a medição da profundidade. Dentre os métodos indicados, o que possui maior utilização atualmente é a caracterização utilizando a microscopia.

A microscopia ótica é a mais antiga e ainda a mais utilizada técnica de caracterização. Entretanto, novos equipamentos surgem no mercado da microscopia com a intenção de aumentar a agilidade e a confiabilidade. A microscopia confocal surge com esse propósito, além de outras vantagens como visualização em 3D, imagens coloridas, medição de parâmetros distintos simultaneamente, entre outros (Mansur, 2005).

Este trabalho consiste na caracterização de pites em cupons de corrosão de aço carbono expostos em água potável aerada, com tempos de exposição determinados pelo decorrer do ensaio, tendo como técnicas comparativas a microscopia ótica, confocal e um novo modelo microscópico elaborado pelo projeto Petro-Corrosão da UENF denominado Busca-Pites.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal analisar comparativamente três técnicas de caracterização de pites, seguindo o que preconizam as normas de caracterização de pites em cupons de corrosão de aço. As técnicas são: microscopia ótica, confocal e Busca-Pites. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar dois cupons com morfologias de pites distintas através de três técnicas microscópicas pelos métodos direto e indireto;
- Comparar as três técnicas através das medições realizadas, contabilizar o tempo gasto em cada técnica e apresentar as vantagens e limitações de cada uma.
- Verificar a influência dos operadores na caracterização por microscopia ótica através da comparação dos resultados por três operadores.

1.3 Justificativa

O cupom de corrosão é uma entre diversas técnicas de monitoramento da corrosão em uso pelas indústrias. O comportamento e desempenho dos cupons é dependente de alguns fatores, dentre os quais alguns relacionados às condições de exposição, as características dos próprios cupons, o meio corrosivo. Portanto, neste processo tão complexo, é imprescindível que se interprete corretamente os resultados produzidos por eles, uma vez que os operadores possuem grande parcela na identidade dos resultados. Fundamental é também conhecer os limites das técnicas usadas para caracterizar os pites nos cupons de corrosão, bem como avançar em técnicas inovadoras de caracterização com o intuito de aprimorar o processo, diminuir a influência do operador e obter resultados mais rápidos e seguros.

1.4 Organização

Além da introdução, esse trabalho se divide nos seguintes capítulos:

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: descreve o embasamento teórico dos assuntos principais deste trabalho que é a corrosão, o ensaio com cupons e as técnicas microscópicas.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos: descreve os materiais e técnicas utilizadas no desenvolvimento da presente dissertação.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão: nesse capítulo a caracterização é descrita em detalhes de execução, também são apresentados os resultados assim como a comparação entre os resultados obtidos.

Capítulo 5 - Conclusão: esse capítulo apresenta as conclusões da presente dissertação de mestrado.

Capítulo 6 - Trabalhos Futuros: nesse capítulo são descritas propostas de continuidade e melhoramento contínuo da caracterização.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

2.1.1 Problemas da corrosão

A corrosão atinge uma grande quantidade de materiais de forma progressiva gerando inúmeras perdas. O problema predominante relacionado à corrosão são os fatores econômicos que são envolvidos por essa reação química. As perdas geradas pela corrosão são classificadas como diretas e indiretas. As perdas diretas estão associadas com custos de substituição de peças e equipamentos, manutenção dos processos de proteção anticorrosiva. Para as perdas indiretas há uma complexidade no que diz respeito à avaliação, pois nem sempre podem ser quantificadas, sendo capaz de totalizar custos bem elevados, dentre eles são apontados perda de produtos, paralizações acidentais, contaminação de produtos, perda de eficiência e produtividade, superdimensionamento do projeto (Nunes, 2007).

O segundo aspecto está relacionado com a preservação das reservas minerais, pois sendo a corrosão um processo espontâneo (em geral, o elemento na sua forma metálica tem um nível de energia interna maior do que o elemento oxidado, a tendência universal de um sistema diminuir sua energia interna constitui a força motriz para os processos de corrosão), ela está permanentemente consumindo os metais. Desse modo, há necessidade de uma produção adicional destes materiais para a reposição do que é deteriorado (Nunes, 2007).

Existem outros fatores que podem não estar ligados diretamente ao processo produtivo e ao sistema, mas podem conduzir a efeitos negativos representados por interrupção de serviços básicos como comunicação e saneamento, degradação ambiental, questões de segurança (Terzi e Mainier, 2008).

Com o avanço tecnológico, esses custos tendem a aumentar, tornando-se de grande importância tratar do problema da corrosão desde a fase de projeto no intuito de evitar ou minimizar os processos corrosivos e como consequência os custos advindos deles (Gentil, 2003).

2.1.2 Fundamentos teóricos

A corrosão é, em geral, um processo de ação eletroquímica. Na maioria dos casos, ocorre de maneira espontânea, se passa na superfície do material e obedece a princípios bem fundamentados. Diversos conceitos são apresentados para definir a corrosão. O que se aplica de forma mais ampla, define a corrosão como uma reação química em que ocorrem reações de oxirredução, ao qual define a oxidação como o aumento algébrico do número de oxidação e a redução como a diminuição algébrica do número de oxidação (Gemelli, 2001). Portanto as reações de oxirredução ou redox são reações em que há variação do número de oxidação e, em alguns casos, perda de elétrons (princípio da oxidação) e ganho de elétrons (princípio da redução). O fenômeno de oxirredução é simultâneo, isto é, sempre que há oxidação também há a redução (Merçon, F. *et al.*, 2004).

O eletrodo é denominado anodo quando nele ocorre uma reação de oxidação e é denominado catodo quando nele ocorre uma reação de redução (Gentil, 2003).

No anodo há uma tendência:

- Aumentar o número de elétrons livres na fase metálica;
- Aumentar a concentração do íon do metal na solução em torno dele;
- Aumentar o número de íons em estado de oxidação mais elevado na solução em torno dele;
- Diminuir a massa do eletrodo.

No catodo há uma tendência:

- Diminuir o número de elétrons livres na fase metálica;
- Diminuir a concentração do íon do metal na solução em torno dele;
- Aumentar o número de íons em estado de oxidação menos elevado na solução em torno dele;
- Aumentar a massa do catodo.

A capacidade de um material ser resistente à corrosão é inerente do mesmo, alguns não possuem e outros possuem certa resistência, não obstante o meio em que este material está exposto poder transformar demasiadamente esta propriedade. Desta maneira, um conjunto de fatores é decisivo para a escolha de um determinado material, como: o material propriamente dito, o meio corrosivo e as condições operacionais (Ponte, 2003).

2.1.3 Formas de corrosão

Para seu estudo, os processos de corrosão podem ser divididos segundo o MEIO em que ocorrem e segundo sua MORFOLOGIA (Gentil, 2003). Quanto ao meio pode ser corrosão química e corrosão eletroquímica. O meio é útil no estudo dos mecanismos de ataque, entretanto, querendo-se avaliar os danos causados pela corrosão, torna-se mais conveniente se fazer uma classificação conforme a morfologia.

Quanto à morfologia, considera-se a aparência ou forma de ataque. Os tipos de corrosão podem ser uniforme, localizado, seletivo e intergranular ou transgranular (Jambo, 2008). As formas mais comuns de corrosão que acometem o aço carbono são: corrosão uniforme, galvânica, por frestas, por pites, filiforme, por esfoliação, por placas, alveolar, por empolamento pelo hidrogênio e em torno do cordão de solda (Gentil, 2003).

Por conveniência a corrosão se classifica pela forma com o qual ela se manifesta. Deve ser observado que, na prática, são comuns os casos de mais de uma das formas de corrosão simultaneamente na mesma peça metálica, que serão apresentadas a seguir:

- Corrosão uniforme

É a forma de corrosão menos agressiva, onde o ataque se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é igual em todos os pontos (Nimmo e Hinds, 2003). A Figura 2.1 apresenta alguns pregos que sofreram a corrosão uniforme.



Figura 2.1: Corrosão uniforme.

Fonte: (<http://corrmetufpa.blogspot.com.br/2011/09/corrosao-metalica-2011.html>) em 25/02/2015.

- Corrosão alveolar

A corrosão alveolar ocorre na superfície metálica, produzindo sulcos ou escavações – semelhantes a alvéolos – que apresentam fundo arredondado e profundidade, em geral, menor que seu diâmetro (Figura 2.2).



Figura 2.2: Corrosão alveolar.

Fonte: (<http://www.epoxipiso.com.br/2012/11/formas-de-corrosao.html>) em 26/02/2015.

- Corrosão por placas

A corrosão por placas se localiza em regiões da superfície e não em toda sua extensão, formando placas com escavações (Figura 2.3).



Figura 2.3: Corrosão por placas.

Fonte: (Gentil, 2003).

- Corrosão por pites

A corrosão se processa em pontos ou pequenas áreas que produzem pites (Figura 2.4) que são cavidades que apresentam fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro.



Figura 2.4: Corrosão por pites.
Fonte: (Silveira, *et al.*, 2014).

- Corrosão intergranular

Processa-se entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante (Figura 2.5).

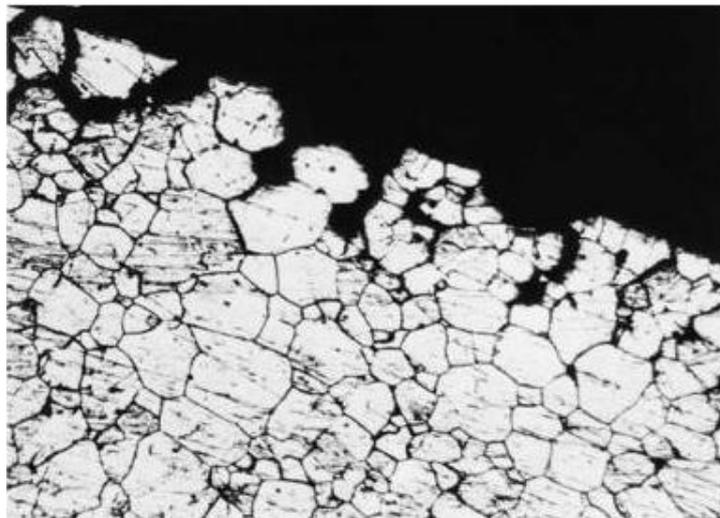


Figura 2.5: Corrosão intergranular.
Fonte: (Gentil, 2003).

- Corrosão intragranular

A corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico (Figura 2.6) o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica, tendo-se também corrosão sob tensão fraturante.

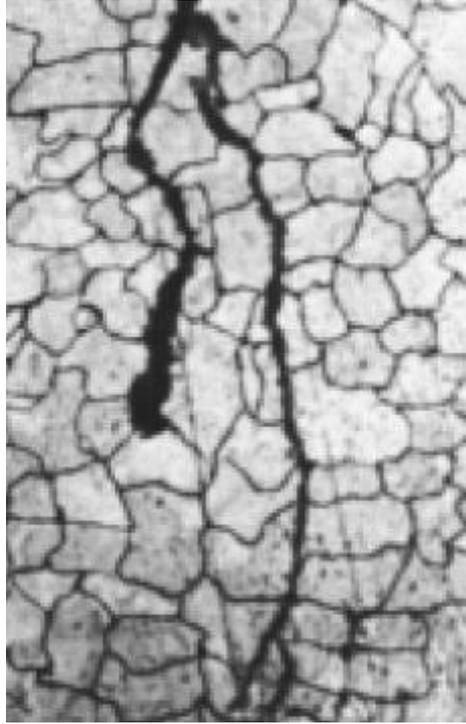


Figura 2.6: Corrosão intragranular.
Fonte: (Mainier, 2011).

- Esfoliação

Processa-se de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos achatados ou alongados, criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas (Figura 2.7).



Figura 2.7: Corrosão por esfoliação.
Fonte: (<http://www.epoxipiso.com.br/2012/11/formas-de-corrosao.html>) em 26/02/2015.

- Seletiva

Nesta forma de corrosão ocorre a oxidação de um material preferencialmente em relação à outro, como especificamente na corrosão gráfitica e dezincificação. Na primeira ocorre a corrosão no ferro fundido cinzento a temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produto de corrosão, restando a grafite intacta (Figura 2.8).



Figura 2.8: Corrosão gráfitica no ferro fundido.
Fonte: (Gentil, 2003).

O segundo caso ocorre em ligas cobre-zinco (latões), observando-se o aparecimento de regiões com coloração avermelhada contrastando com a característica coloração amarela dos latões. Admite-se que ocorre uma corrosão preferencial do zinco, restante o cobre (Figura 2.9).



Figura 2.9: Corrosão por dezincificação no latão.
Fonte: (Gentil, 2003).

- Filiforme

Ocorre sob a forma de finos filamentos, mas não profundos que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois se admite que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, daí a repulsão (Figura 2.10).



Figura 2.10: Exemplo de uma superfície que apresenta corrosão filiforme.
Fonte: (Gentil, 2003).

- Empolamento pelo hidrogênio

O hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente e em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando formação de bolhas (Figura 2.11).



Figura 2.11: Metal com empolamento pelo hidrogênio.
Fonte: (Gentil, 2003).

- Em torno do cordão de solda

Ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03% e a corrosão se processa intergranularmente. Observa-se a corrosão em torno do cordão de solda na Figura 2.12.



Figura 2.12: Corrosão em torno do cordão de solda.
Fonte: (<http://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>) em 26/02/2016.

Segundo Telles (2003), as formas de corrosão podem ser divididas em uniforme e localizada (Figura 2.13).

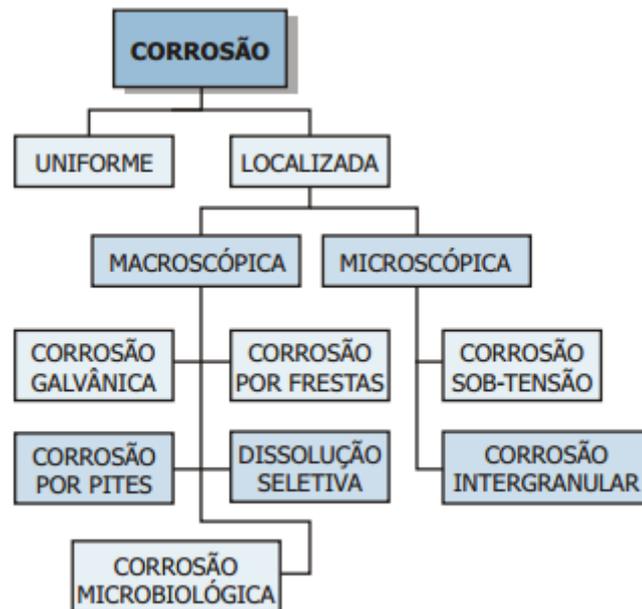


Figura 2.13: Classificação da corrosão: uniforme e localizada.
 Fonte: (Telles, 2003).

A corrosão localizada, por sua vez, pode ser macroscópica ou microscópica e, dependendo do caso, poderá ser lenta ou até muito rápida. Nas formas localizadas macroscópicas, os danos ao material são imediatamente visíveis a olho nu, enquanto nas microscópicas, pode haver um dano considerável antes que o efeito seja visível. Na corrosão uniforme, a perda de espessura é aproximadamente constante, o que não acontece nas várias formas de corrosão localizada (Telles, 2003).

2.1.3.1 Corrosão uniforme e localizada

A corrosão uniforme ou generalizada é uma forma de corrosão bastante comum e consiste normalmente de uma reação química ou eletroquímica que ocorre uniformemente sobre toda a superfície exposta (Figura 2.14). Em vista disso, o metal torna-se mais fino, podendo eventualmente sofrer uma ruptura. O ataque uniforme representa a maior destruição do metal com base no peso. No entanto, essa forma de ataque não é muito problemática do ponto de vista técnico, porque a vida do equipamento ou estrutura pode ser prevista com base em testes comparativos, relativamente simples (D'alkaine, 1988).

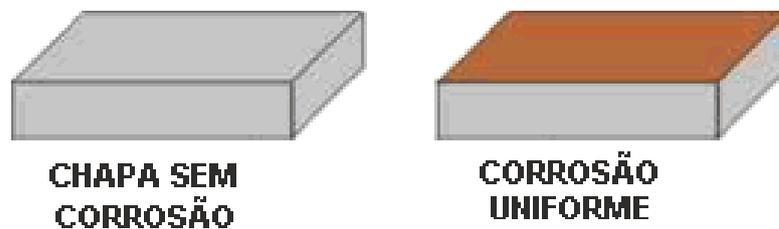


Figura 2.14: Esquema da corrosão uniforme.
Fonte: (Pannoni, 2007).

Quando a corrosão é uniforme sobre a superfície do metal a taxa de falha é constante e previsível. Nimmo e Hinds (2003) indicam, no entanto, que a corrosão uniforme ocorre apenas em 30 % do tempo, e que a corrosão localizada é responsável por 70 % das falhas. As consequências da corrosão localizada são muito mais graves do que a uniforme porque na primeira, a falha vem sem aviso, e a ocorrência se dá em um curto período de utilização ou exposição.

Uma das formas de corrosão que podem ser identificadas com base na morfologia do metal corroído é corrosão localizada (Mahadevan, 2000). Esta forma de corrosão é restrita a pequenas áreas e pode ser reconhecido pelo aparecimento de pequenos orifícios na superfície do metal. Dentre as formas de corrosão classificadas como localizada, tem-se a corrosão por placas, a corrosão alveolar e a corrosão por pites (Figura 2.15).

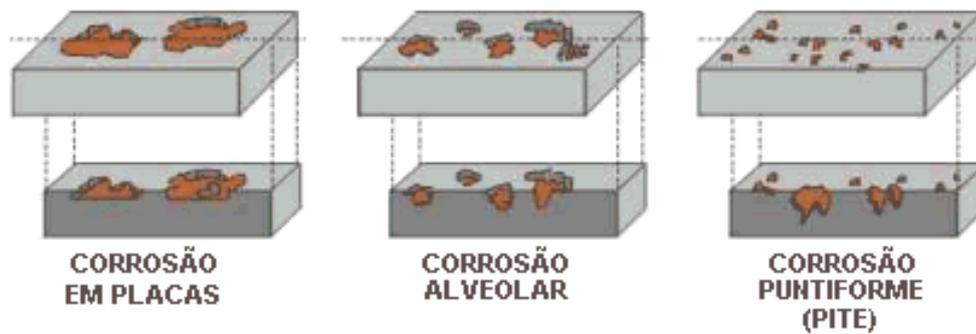


Figura 2.15: Formas de corrosão localizada.
Fonte: (Pannoni, 2007).

A corrosão por pites é uma forma muito localizada de ataque por corrosão, que consiste na formação de cavidades, onde pequenos pites ou buracos se formam. Segundo a norma NBR 9771(1987), “o pite é uma forma de corrosão localizada de uma superfície metálica, limitada a um ponto ou pequena área”. Ordinariamente, eles penetram a partir do topo de uma superfície horizontal (para dentro do material), em uma direção praticamente vertical, porém os pites podem apresentar uma abertura circular, alongada ou totalmente irregular. Esse é um tipo extremamente traiçoeiro, que como consequência fica sem ser detectado e que apresenta uma perda de material muito pequena até que ocorra a falha.

A corrosão por pites é considerada a mais perigosa, pois apesar da corrosão se processar em pontos ou pequenas áreas localizadas, possuem geralmente profundidade maior que o diâmetro, o que pode levar a destruição do metal sem causar essa percepção. (Ferreira *et al.*, 2002).

A causa geral da corrosão por pites é a existência, por qualquer razão, de pequenas áreas no material altamente anódicas em relação às áreas catódicas adjacentes, formando as chamadas “pilhas passivo-ativo”. Entre os motivos um pite pode ser iniciado por um dano, destruição ou não regeneração da camada passivadora. Pode ainda ser causado por defeitos localizados superficiais ou na camada protetora, tal como um arranhão, uma pequena variação na composição, inclusões, falhas, trincas, bolhas (Telles, 2003).

A corrosão por pites é um fenômeno bastante frequente, que afeta os aços carbono, aços inoxidáveis, ligas de níquel, de titânio, de alumínio ou cobre (Pannoni, 2007). Contudo, em qualquer caso, as áreas passivas em volta do pite funcionam como catodo, agravando a corrosão na pequena área anódica do próprio pite.

2.1.3.2 Mecanismo de formação de pites

A corrosão localizada é muitas vezes a forma mais prejudicial de corrosão devido à capacidade das escavações formadas perfurarem toda a profundidade do metal. A corrosão que atua de forma localizada possui a capacidade de reduzir algumas propriedades de resistência do material e essa condição é agravada nos meios de maior agressividade e concentração, servindo assim como locais críticos para a formação de trincas (Callister, 2008).

No mecanismo da corrosão por pites, a oxidação ocorre no interior do próprio pite, com uma redução complementar na superfície. Supõe-se que a gravidade faça com que os pites cresçam para baixo, com a solução na extremidade do pite se tornando cada vez mais concentrada e densa conforme o crescimento do pite progride (Callister, 2008).

A formação de uma película sobre a superfície metálica pode inibir ou impedir o processo corrosivo, a qual é denominada de passivação. Todavia, a corrosão por pites começa pela desagregação desse filme passivo (película passivante) ou da camada de óxido sobre o material. O rompimento desta camada é iniciado pela presença de ânions altamente agressivos, tais como íons de cloreto (Pannoni, 2007).

Podem-se distinguir duas etapas distintas no processo de geração e crescimento de pites: a iniciação, onde ocorre a quebra localizada da camada passiva e o desenvolvimento do pite (Pannoni, 2007).

A formação de pites é considerada como um processo autocatalítico. Uma vez que é iniciado, ele altera as condições locais para promover um maior crescimento do pite. A formação do pite e a taxa de propagação tende a depender de uma

combinação de fatores, como o ambiente, a composição da liga, a temperatura e a superfície do material (Koliosa, A. *et al.*, 2014).

O mecanismo da corrosão por pites não está totalmente entendido, entretanto, mais teorias visualizam esta forma de corrosão como uma combinação de fases. A corrosão localizada é descrita por Engelhardt e Macdonald (2004) como constituída de três fases. A fase 1, onde os pites são iniciados ou nucleados; a fase 2, onde ocorre a propagação dos pites; a fase 3, onde ocorre a repassivação, nesta última alguns pites deixam de continuar a crescer.

Estes estágios podem ocorrer simultaneamente levando à grande variação local, no que diz respeito à profundidade, severidade e densidade dos pites. Isto contribui para a complexidade de prever as taxas de corrosão por pites e para a visão atual da corrosão localizada como um processo aleatório.

- Fase 1: Iniciação do pite/Nucleação (Figura 2.16)

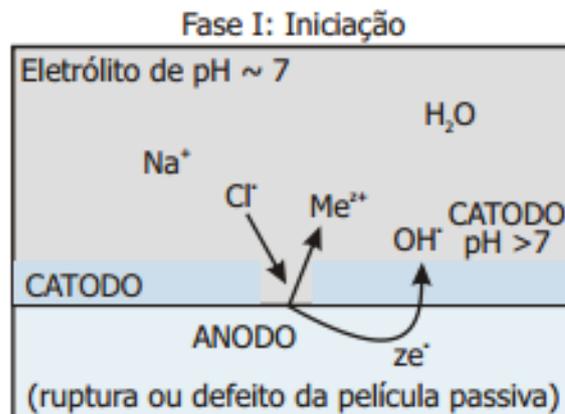


Figura 2.16: Iniciação do pite/nucleação.
Fonte: (Pannoni, 2007).

Esta fase é influenciada por defeitos da superfície que podem ser atribuídos a problemas de produção, problemas de instalação, procedimentos de manutenção e/ou mudanças no ambiente (Baboian, 2005; Heidersbach, 2011). A iniciação do pite (nucleação) pode ser causada por diferentes fatores:

- Danos à camada protetora de óxido (químicos ou mecânicos);
- Os fatores ambientais que causam ruptura da camada protetora;
- Acidez, pouco oxigênio dissolvido;
- A alta concentração de cloro;
- Má aplicação de revestimento protetor;
- Estrutura do material não uniforme.

Todos esses fatores levam a sítios de anodo e catodo adjacentes disponíveis para a corrosão se um eletrólito está presente.

- Fase 2: Propagação (Figura 2.17)

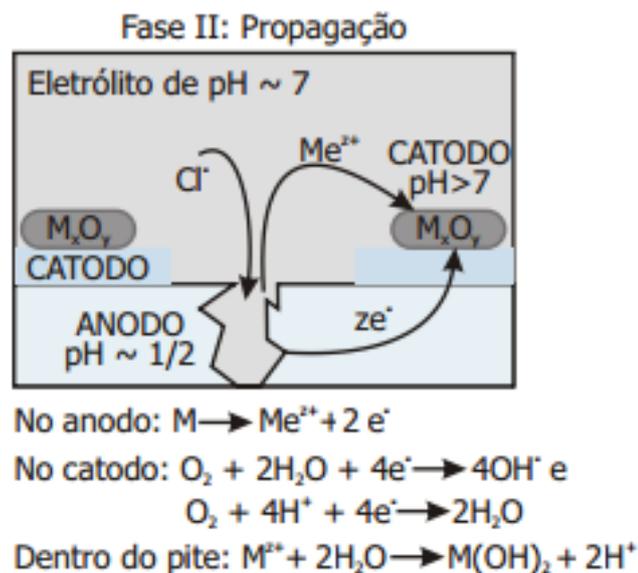


Figura 2.17: Propagação nucleação.

Fonte: (Pannoni, 2007).

Nesta fase os pites tendem a crescer e têm o potencial de aumentar além das espessuras da parede de tubulações e levar a vazamentos.

Para haver a propagação, algumas condições devem ser atendidas:

1. O potencial elétrico gerado pelo pite deve ser mais elevado e permanecer mais ativo.
2. Um íon agressivo deve estar presente;
3. Ruptura localizada do filme passivo ou do revestimento aplicado.

Há muitas teorias para o mecanismo de crescimento do pite. Jones (1996), em seu livro texto "Princípios e Prevenção de Corrosão" descreve o crescimento do pite como um processo autocatalítico, como um sistema de auto-propagação, onde o aumento da acidez na superfície da cavidade aumenta a corrosão nas paredes do pite.

- Fase 3: Repassivação (Figura 2.18)

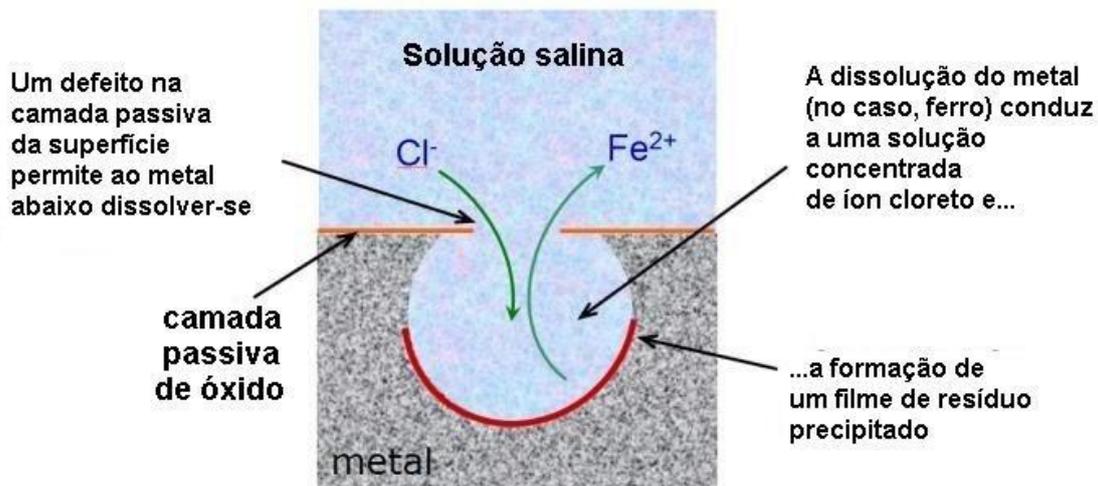


Figura 2.18: Processo de repassivação.
Fonte: (Pannoni, 2007).

Os pites que continuam a crescer na fase 2 são os pites que irão eventualmente ameaçar a integridade de um ativo. Entretanto, todos os pites que são iniciados (fase 1) e propagam (fase 2) nem sempre continuam a crescer. Os pites podem repassivar e parar de crescer, isto é comum em materiais que têm uma camada passiva produzida naturalmente tais como alguns aços inoxidáveis. Em

aços que são protegidos por uma película de revestimento aplicado, a propagação do pite pode ser interrompida por reaplicação de um revestimento (Pannoni, 2007).

Novak (2007) sugere aumento da resistência interna da célula local dentro do pite, como sendo razão para a “morte” do pite (repassivação). O autor sugere que o aumento da resistência pode ser devido a:

- O enchimento do pite com produtos anticorrosivos;
- Filmes do catodo que limita reação;
- Ressecamento da superfície (se reumedecidos, os pites podem reiniciar e continuar a crescer).

A revisão acima, feita para entender o mecanismo de corrosão ilustra a necessidade de estudo continuado. Geralmente é aceito que existam três fases para o pite, no entanto, há muita discordância no fenômeno por trás de cada fase. Os pites podem ser iniciados de muitas maneiras diferentes e o crescimento deles pode ser atribuído a fenômenos diferentes. As razões para ocorrer a repassivação do pite também não são bem compreendidas (S.Caines *et al.* 2013).

2.1.4 Ambientes corrosivos

Segundo Callister (2008), os ambientes corrosivos incluem a atmosfera, soluções aquosas, solos, ácidos, bases, solventes inorgânicos, sais fundidos, metais líquidos, e por fim, não menos importante, o corpo humano.

A corrosão atmosférica é responsável pelas maiores perdas, quando é considerada a quantidade de massa perdida. No meio atmosférico, a umidade contendo oxigênio dissolvido é o principal agente corrosivo, mas outras substâncias, incluindo os compostos à base de enxofre e o cloreto de sódio, também podem contribuir. Isso é especialmente verdadeiro em atmosferas marinhas, as quais são altamente corrosivas devido à presença de cloreto de sódio e soluções de ácido sulfúrico diluído (chuva ácida) em ambientes industriais (Callister, 2008).

Os ambientes aquosos podem apresentar uma diversidade de composições e com isso diversas características de corrosão. A água doce contém normalmente oxigênio dissolvido, assim como outros minerais, vários dos quais responsáveis pela dureza da água. A água do mar contém aproximadamente 3,5% de sal (predominantemente cloreto de sódio), assim como alguns minerais e materiais orgânicos. A água do mar é, em geral, mais corrosiva do que a água doce, produzindo com frequência as corrosões por pites e em frestas (Callister, 2008).

Os solos apresentam uma grande variedade de composições e suscetibilidades à corrosão. As variáveis de composição incluem a acidez, alcalinidade, umidade, oxigênio, teores de sais e várias formas de bactérias (Callister, 2008).

O dióxido de carbono dissolvido na água forma o ácido carbônico (H_2CO_3), que reduz o pH. Embora não seja tão corrosivo quanto o oxigênio, leva à corrosão através da formação de pites. Nos últimos anos, tem sido reconhecido como um dos mais importantes agentes corrosivos, especialmente em operações em que o gás é o material de alimentação, ou de matérias-primas (Souza Filho, 2002).

O ambiente corrosivo pode possibilitar várias condições críticas que levam à ruptura do filme em pequenas áreas. A quebra/falha do filme passivo pode ocorrer devido a características especiais da própria superfície. Além disso, outros defeitos pontuais são a presença de impurezas ou irregularidades na superfície do metal. Todos os metais ou ligas têm alguma heterogeneidade física ou química que os tornam mais susceptíveis de serem atacados em ambientes agressivos em relação ao restante da superfície (P. Van der Weën *et al.*, 2014).

2.1.5 Fatores que influenciam a taxa de corrosão

As variáveis no ambiente corrosivo, que incluem a velocidade, pH, umidade, a temperatura e a composição do fluido podem ter uma influência decisiva sobre as propriedades de resistência à corrosão dos materiais que estão em contato com esse ambiente. Na maioria das situações, um aumento na velocidade do fluido aumenta a taxa de corrosão devido a efeitos de erosão. (Corrosão-erosão: ação

combinada do ataque químico e desgaste mecânico como consequência do movimento de um fluido), (Gentil, 2003).

A natureza do fluido pode ter uma forte influência sobre o comportamento da corrosão. Segundo Callister (2008) e Gentil (2003), alguns fatores podem afetar diretamente a taxa de corrosão e estes estão descritos abaixo:

- Concentração do fluido: em geral, a corrosão é mais severa para as altas concentrações. O aumento da concentração da espécie corrosiva produz, em muitas situações, uma taxa de corrosão mais elevada
- Umidade: tanto na atmosfera como no fluido contido no equipamento, é um sério agravante. Além de ser um fator necessário para a corrosão eletroquímica, a umidade também pode dar origem a ácidos diluídos por combinação com gases poluentes da atmosfera.
- pH: quanto mais extremos os valores, geralmente mais intensa a corrosão, sendo que a alcalinidade tende a passivar muitos materiais metálicos (Figura 2.19).

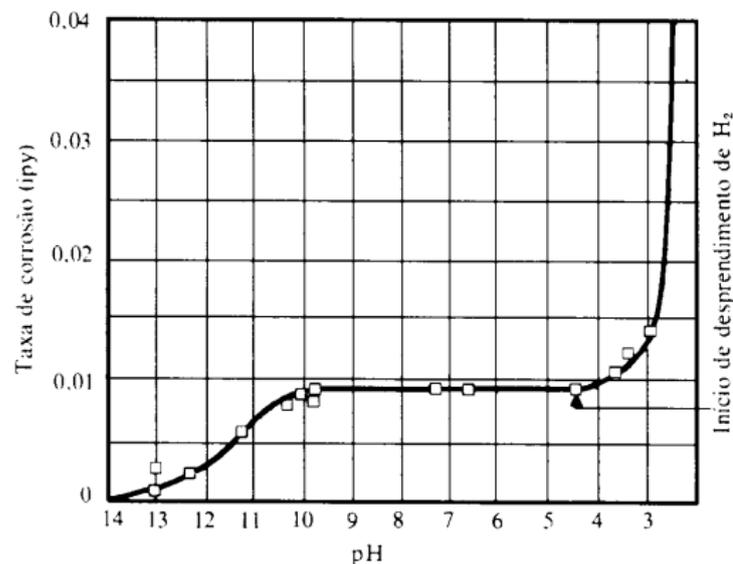


Figura 2.19: Efeito do pH na taxa de corrosão.
Fonte: (Gentil, 2003).

- Presença de oxigênio: a influência do oxigênio é variável. Tratando-se de um material que se passiva formando óxido, a presença de oxigênio não é só benéfica como necessária para promover e manter a passivação (Figura 2.20).

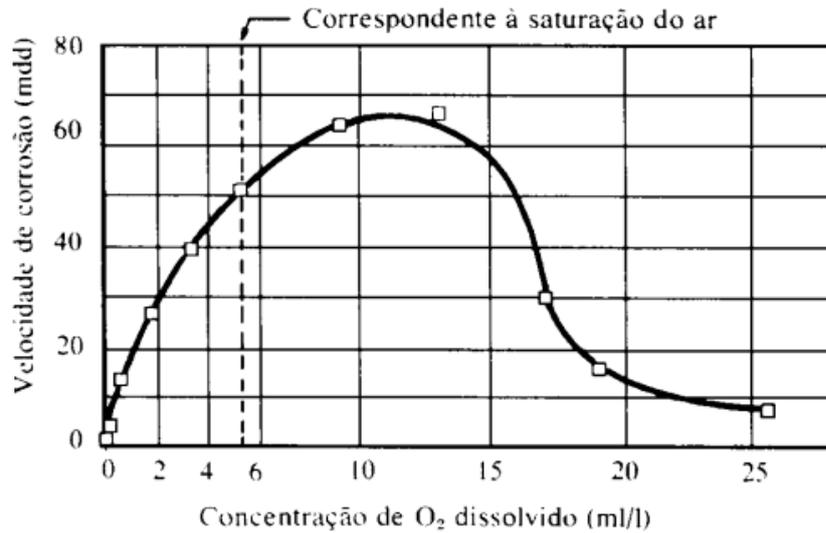


Figura 2.20: Decréscimo da velocidade de corrosão relacionado com a concentração de oxigênio.
Fonte: (Gentil, 2003).

No caso contrário geralmente agrava a corrosão (Figura 2.21):

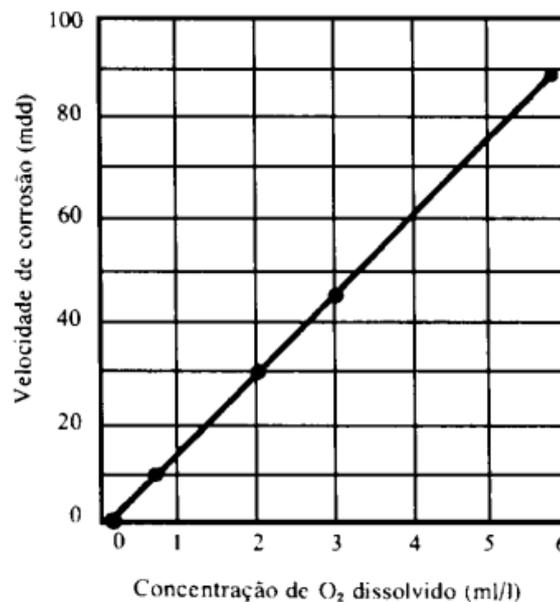


Figura 2.21: Influência do oxigênio na velocidade de corrosão.
Fonte: (Gentil, 2003).

- Temperatura: para a grande maioria dos casos, o aumento da temperatura acelera a corrosão, porque aumenta a atividade química. É importante observar, entretanto, que em temperaturas acima do ponto de orvalho não ocorrem mais as diversas formas de corrosão eletroquímica.

- Velocidade: quando a velocidade de um fluido em relação à peça metálica é baixa e não há turbilhonamento, forma-se frequentemente, uma película protetora na superfície do metal que estanca ou atrasa o prosseguimento da corrosão. As velocidades altas e os turbilhonamentos podem desagregar essa película, acelerando muito a corrosão e causando, algumas vezes o corrosão-erosão. Deve ser observado, entretanto, que os líquidos parados ou em velocidades excessivamente baixas podem, também agravar a corrosão, devido à formação de regiões estagnadas e com líquidos em maior concentração. A velocidade relativa do fluido tem muita influência nos casos propícios à corrosão por pites.

As Figuras 2.22 e 2.23 mostram o efeito do aumento da concentração de oxigênio, da temperatura e da velocidade de fluxo sobre a taxa de corrosão do aço carbono em salmouras. A corrosão pelo O_2 é, ainda, acelerada em meios ácidos e com altas concentrações de CO_2 livre (Srinivasan e Cook, 1999).

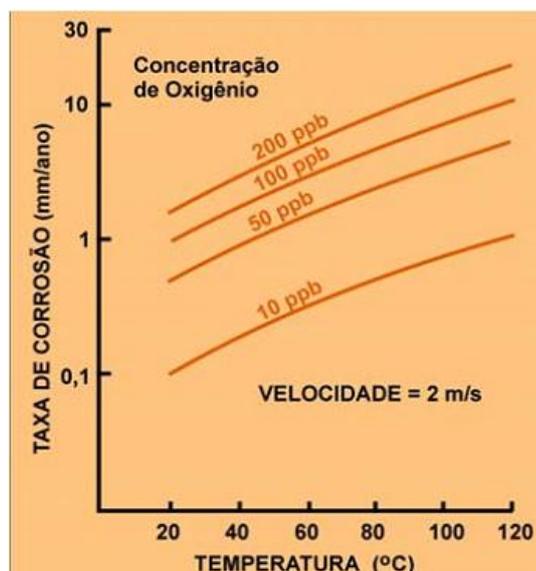


Figura 2.22: Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão do aço.
Fonte: (Srinivasan e Cook, 1999).

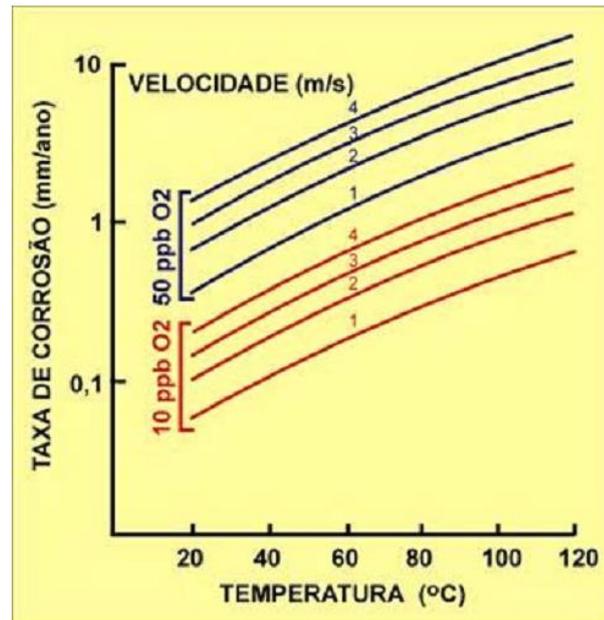


Figura 2.23: Efeito de diferentes velocidades de fluxo e teores de oxigênio na taxa de corrosão do aço em salmoura, 3% NaCl.

Fonte: (Srinivasan e Cook, 1999).

- Pressão: na maioria dos casos, a pressão do fluido não tem qualquer influência nos processos corrosivos. Existem, entretanto, alguns casos de exceção importantes como, por exemplo, para os serviços com hidrogênio ou com os meios contendo hidrogênio, em que a pressão parcial do gás tem influência decisiva.
- Condições da superfície do metal: o grau de acabamento da superfície do metal influi bastante em muitos processos corrosivos, particularmente em casos sujeitos à corrosão por pites. De um modo geral, quanto mais perfeito for o acabamento superficial, tanto maior será a resistência à corrosão.

2.2 Monitoramento da corrosão

O monitoramento da corrosão tem o objetivo de auxiliar o entendimento do processo de deterioração, de forma a obter informações úteis para o controle da corrosão e suas respectivas consequências. O monitoramento é uma maneira de sistemática de medir a degradação de um determinado material, componente ou equipamento (Gentil, 2003).

O autor ainda acrescenta que pode-se adotar um plano de monitoramento para diversos motivos, dentre os principais citados abaixo:

- Caracterização da natureza do ataque corrosivo;
- Determinação da taxa de corrosão;
- Análise de falhas e diagnóstico on-line sobre o “estado” da superfície;
- Avaliação dos procedimentos de prevenção;
- Execução de testes e ensaios de avaliação do comportamento dos materiais, revestimentos, inibidores, etc.

Os métodos de monitoramento podem ser classificados como:

- Não destrutivos – através de ensaios de materiais não destrutivos, utilizados com o intuito de detectar diversos tipos de danos;
- Analíticos – através de análise química, são complementares ao método de engenharia de corrosão;
- Engenharia de corrosão – abrangem os não eletroquímicos, como por exemplo, os cupons de corrosão; bem como os eletroquímicos, como por exemplo, o potencial de corrosão.

2.2.1 Ensaio de corrosão

Para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle de corrosão, realizam-se os ensaios de corrosão. Os ensaios devem ser efetuados com parâmetros bem definidos e suas exatas possibilidades para satisfazer exigências de reprodutibilidade de resultados. Para evitar erros e manter uma uniformidade nos ensaios, certas especificações são utilizadas (Gentil, 2003).

Os ensaios podem ser realizados no laboratório ou no campo, dependendo dos objetivos que se deseja obter. Nos ensaios em campo, os corpos de prova são colocados diretamente nas condições reais do ambiente e os resultados são obtidos em longos períodos de tempo, com parâmetros às vezes não muito controláveis. Os ensaios de laboratório usam pequenos corpos de prova, bem definidos, a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão, pode-se manter constantes as condições do ensaio e acelerar o processo, para se conseguir os resultados mais rápidos (Ramanathan, L. V., 1990).

Os ensaios de laboratório possuem as seguintes utilidades:

- Estudo do mecanismo do processo corrosivo;
- Indicar o material adequado para cada meio corrosivo;
- Determinar os efeitos que os materiais podem ocasionar nas características do meio corrosivo;
- Ensaio de controle para fabricar um material com certa resistência a determinado meio;
- Determinar se um metal, liga ou revestimento protetor, satisfaz às especificações de um ensaio de corrosão;

A avaliação é uma forma qualitativa de examinar o processo corrosivo e ter uma noção da extensão do ataque no corpo de prova. A mais simples é a observação visual, que permite avaliar se o ataque é uniforme ou localizado. Após a observação visual detalhada, realiza-se a limpeza da peça, a fim de se realizar algumas verificações. Essa limpeza pode ser mecânica, química ou eletrolítica, tomando cuidado para não atacar a parte do metal não afetada. Para uma análise mais minuciosa da morfologia, utiliza-se a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura (Gentil, 2003).

2.2.2 Cupons de corrosão

Cupons de corrosão são pequenas amostras de metal confeccionadas com materiais diversos, em forma de haste, retangular ou disco conforme mostra, a Figura 2.24. São depositados em um ambiente de interesse, por um período de tempo, para determinar a reação de determinado metal com o meio de exposição (Terzi e Mainier, 2008).

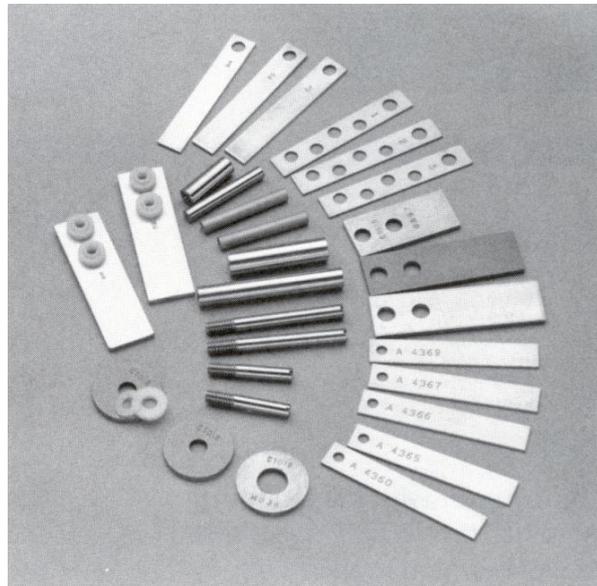


Figura 2.24: Diversas geometrias dos cupons de corrosão.
Fonte: (Ferreira *et al.*, 2002).

Os cupons são dispostos em locais específicos de uma instalação metálica (no próprio sistema) ou em um sistema especial de teste – loop ou aparelhos e fornecem basicamente dois tipos de informação: a corrosividade do ambiente e o dano que a instalação sofre em decorrência da exposição ao meio. Os cupons instalados são periodicamente retirados e submetidos a ensaios e análises em laboratório para quantificar as taxas de corrosão. Com base nestes valores, os dutos recebem uma determinada classificação que servirão de referência para a implementação das medidas corretivas ou preventivas a serem tomadas. Atualmente empresas de monitoramento adquirem cupons de diferentes fornecedores (NACE RP0775, 2005).

Os cupons de corrosão são utilizados para avaliar a corrosividade de vários sistemas, para monitorar a eficácia dos programas de monitoração de corrosão e para avaliar a adequação dos diferentes metais aos ambientes e sistemas específicos (NACE RP0775, 2005).

2.3 Caracterização de pites em cupons de corrosão

Existem várias técnicas que norteiam a caracterização da corrosão por pites em cupom. As normas NACE RP0775 (2005), ASTM G46 (2005) e a NBR 9771 (1987) fixam as condições exigíveis para identificação, exame e avaliação da corrosão por pites. Serão dispostas a seguir aquelas pertinentes ao trabalho realizado.

2.3.1 Preparação, instalação, análise e interpretação dos cupons de corrosão em operações do campo petrolífero (NACE Standard RP0775-2005).

Essa norma é apresentada para a utilização de cupons de corrosão no campo petrolífero de perfuração, produção e operações de transporte. Descreve a preparação e técnicas de manuseio de cupons de metal antes e depois da exposição. Além da perda de massa, existem outros fatores importantes a serem

considerados na análise e interpretação de cupons de corrosão que incluem a localização, o tempo em operação, a medida da profundidade do pite, etc.

Essa norma divide-se nas seguintes etapas: processamento de cupons de corrosão, instalação dos cupons de corrosão, gravação de dados em relatório e interpretação dos dados.

Para determinar a corrosão, alguns cálculos são necessários e serão dispostos a seguir:

- O cálculo da taxa média de corrosão (CR), expresso como uma taxa uniforme de perda de massa pela espessura é expressa em milímetros por ano (mm/a), é mostrado na Equação (1):

$$CR = \frac{W \times 365 \times 1,000}{ATD} = \frac{3.65 \times 10^5 \times W}{ATD} \quad (1)$$

*CR: taxa média de corrosão uniforme

*W: perda de massa

*A: área inicial exposta

*T: tempo de exposição

*D: densidade do metal

- Para o cálculo da taxa máxima de pites (PR), o seguinte procedimento deve ser utilizado, como na Equação (2):

$$PR = \frac{\text{máxima profundidade do pite} \times 365}{\text{tempo de exposição}} \quad (2)$$

A profundidade do pite pode ser medida com um medidor de profundidade ou um micrômetro. Um microscópio óptico calibrado também pode ser utilizado para estimar a profundidade do pite.

A perda de massa é convertida em perda de espessura total, ou taxa de corrosão generalizada. De acordo com o valor, o processo corrosivo pode ser classificado como baixo, moderado ou alto. Para análise qualitativa da extensão corroída, utiliza-se a classificação apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação qualitativa dos aços-carbono quanto à taxa de corrosão uniforme e taxa máxima de pites.

	Taxa Corrosão Uniforme	Taxa Máxima Pites
	<i>mm/ano</i>	<i>mm/ano</i>
Baixo	<0.025	<0.13
Moderado	0.025-0.12	0.13-0.20
Alto	0.13-0.25	0.21-0.38
Severo	>0.25	>0.38

Fonte: (NACE, 2005).

2.3.2 Exame e avaliação da corrosão por pites (NBR 9771-1987)

- **Identificação e exame dos pites**

A norma (ASTM G46, 2005) Padrão G46 - Guia Padrão de Exame e Avaliação de Corrosão Localizada descreve que “a inspeção visual pode ser feita em luz ambiente (desde que adequada) para determinar a localização e a gravidade da corrosão, com ou sem a utilização de uma lente de aumento”. É recomendável fotografar os corpos de prova. As imagens são muitas vezes utilizadas para documentar a diferença na aparência da superfície corroída antes e depois da remoção do produto de corrosão, se houver. Esta técnica é a mais fácil de empregar, não requer equipamento especializado e é relativamente barata.

Técnicas de inspeção visual mais complexas são utilizadas para avaliar áreas que são difíceis ou de perigoso acesso. Estas inspeções visuais são facilitadas através do uso de vídeo e robótica.

- **Medição dos pites**

Um exame visual da superfície limpa pode mostrar uma abertura de pite circular, alongada ou totalmente irregular, mas raramente proporciona uma indicação correta da corrosão sob a superfície. Em alguns casos, de melhor detalhamento, pode-se utilizar um microscópio com aumento de 20 vezes.

Para observar a sua forma real e determinar sua verdadeira profundidade, é necessário cortar a seção transversal do pite (NBR 9771, 1987). Algumas seções transversais de pites são mostradas na Figura 2.25.

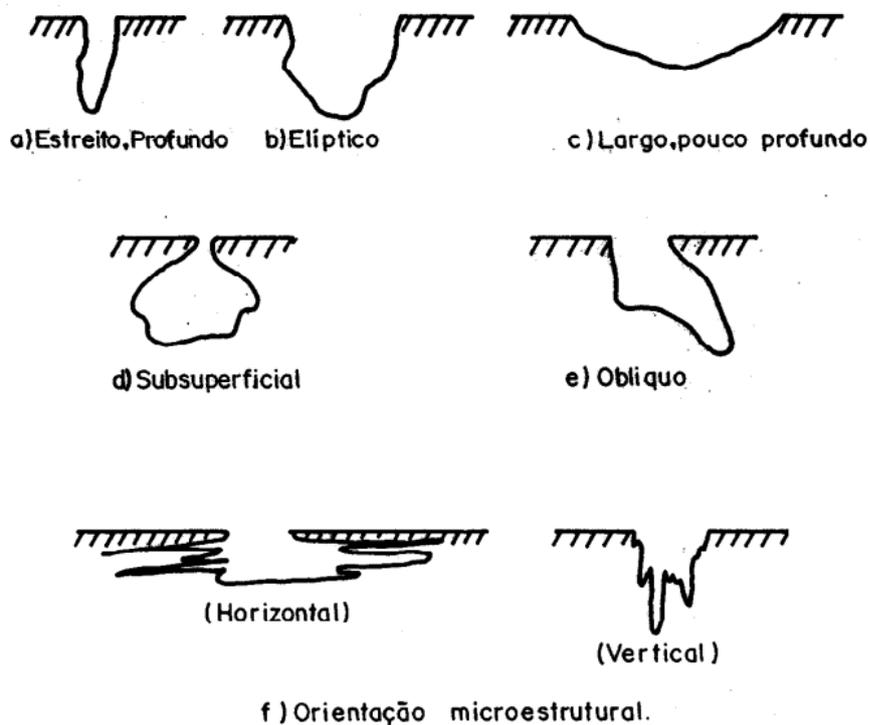


Figura 2.25: Variações na forma da seção transversal dos pites.
Fonte:(NBR 9771, 1987).

- Perda de massa

A perda de massa do metal somente deve ser utilizada na avaliação dos pites quando a corrosão uniforme for pouco pronunciada e a corrosão por pites for severa. A perda de massa é determinada por pesagem antes e depois da ocorrência do processo corrosivo.

Este fator pode informar apenas sobre a perda total de metal devido aos pites, mas não dá informações sobre profundidade de penetração. Contudo, essa informação pode ser utilizada em ensaios de laboratório em conjunto com a inspeção visual na avaliação comparativa da resistência de ligas metálicas, à corrosão por pites (NBR 9771, 1987).

- Profundidade do pite

Existem várias formas de medir a profundidade do pite, a saber, o método metalográfico, o método de usinagem, o método do micrômetro de profundidade e o método microscópio. Este último é muito empregado particularmente quando os pites são muito estreitos ou quando há limitações nos outros métodos. Para tanto, o feixe de luz tem que ser focado na base do pite. Se não for possível, utilizar um microscópio com aumento de 50 a 500 vezes e calibração de ajuste fino (NBR 9771, 1987).

Localizar um pite específico na superfície do metal e centralizá-lo sob a lente objetiva do microscópio utilizando-se um baixo aumento, cerca de 50 vezes, por exemplo, e gradativamente dar aumentos até que a área cubra a maior parte do campo de visão. Focar a superfície da amostra nas bordas do pite, utilizando-se o ajuste grosseiro e em seguida o ajuste fino do microscópio. Registrar a leitura inicial do ajuste fino e refocar a base do pite com novo ajuste fino, registrando novamente a leitura. A diferença entre as leituras inicial e final corresponde à profundidade do pite. É conveniente repetir o procedimento para obter medidas adicionais que possam dar uma média confiável (NBR 9771, 1987).

A Tabela 2.2 mostra a correspondência da reprodutibilidade das medidas da profundidade de um pite com os aumentos especificados.

Tabela 2.2: Medida microscópica de profundidade.

Aumento	Profundidade do pite (mm)
65	0,183
	0,159
	0,179
	<u>0,174</u> média
132	0,159
	0,160
	0,155
	<u>0,159</u> média
200	0,149
	0,157
	0,150
	<u>0,153</u> média
370	0,151
	0,151
	0,152
	<u>0,151</u> média

Fonte: (NBR 9771, 1987)

Jasiczek, Kaczorowski, Kosieniak e Innocenti (2012) identificaram um novo método para avaliar a profundidade de um pite usando um “*Confocal Laser Scanning Microscopy* (CLSM)” que tem mostrado potencial para promover a capacidade de medir a profundidade de um pite. O CLSM cria uma imagem tridimensional da superfície do material que pode ser analisado para determinar a profundidade do pite, conta ainda com o potencial de avaliar outras características adicionais do pite tais como diâmetro e volume (Clarke e Eberhardt, 2002).

- **Avaliação**

Existem vários procedimentos pelos quais a corrosão por pite pode ser descrita, resultando o estabelecimento da expressão quantitativa para indicar sua abrangência ou para prever a vida útil dos materiais. Os procedimentos mais comumente utilizados são: tabelas-padrão, penetração do metal, estatística e perda das propriedades mecânicas. Dentre os procedimentos citados a tabela-padrão, ilustrada na Figura 2.26, será de grande importância para o presente trabalho.

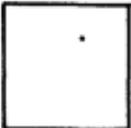
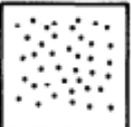
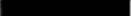
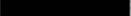
	A	B	C
	Densidade	Tamanho	Profundidade
1	 $2,5 \times 10^3 / m^2$	 $0,5 mm^2$	 0,4 mm
2	 $1 \times 10^4 / m^2$	 $2,0 mm^2$	 0,8 mm
3	 $5 \times 10^4 / m^2$	 $8,0 mm^2$	 1,6 mm
4	 $1 \times 10^5 / m^2$	 $12,5 mm^2$	 3,2 mm
5	 $5 \times 10^5 / m^2$	 $24,5 mm^2$	 6,4 mm

Figura 2.26: Padrão de classificação de pites.
Fonte: (NBR 9771, 1987).

2.4 Métodos microscópicos de caracterização

A observação de estruturas utilizando a microscopia como uma extensão natural da observação a olho nu representou um papel importante no surgimento de novos conhecimentos.

Devido à necessidade de examinar elementos estruturais e defeitos que influenciam as propriedades dos materiais, e tais fatores possuem ordem microscópica, os microscópios ópticos e de varredura são comumente utilizados em microscopia. Esses instrumentos auxiliam as investigações das características microestruturais de todos os tipos de materiais. Algumas dessas técnicas empregam equipamentos fotográficos em conjunto com o microscópio; a fotografia na qual a imagem é identificada denomina-se fotomicrografia. Adicionalmente, muitas imagens microestruturais são geradas e/ou retocadas utilizando computadores (Callister, 2008).

O exame microscópio é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização dos materiais que permite a compreensão da corrosão e seus mecanismos através de modelos matemáticos relativamente simplificados. Ao contabilizar as interações físicas e químicas entre o material e o ambiente, uma caracterização adequada pode ser aplicada para modelar o comportamento face à corrosão (Koliosa, A. *et al.* 2014).

2.4.1 Microscopia óptica

O microscópio óptico é um dos instrumentos mais versáteis utilizados nos laboratórios em diversas áreas. Entretanto, para tamanhos característicos menores que micrometros seu uso se torna inviável. Além disso na caracterização dos pites nos cupons ocorre certa variabilidade, pois os pites são muito irregulares. Existem ainda outras limitações, tais como, obtenção de imagens bidimensionais, resolução e precisão limitadas.

A identificação e análise de pites requer certa prática e habilidade por parte do operador, sendo este fator uma questão que pode levar a resultados dissimulados nesta técnica.

2.4.2 Microscopia confocal

A microscopia confocal é uma técnica de caracterização digital de alta resolução, de varredura por feixe de laser, ponto a ponto (*corte óptico*) onde as imagens podem ser transformadas em imagens tridimensionais, sendo assim, dados como densidade, área e profundidade se transformam em informação computadorizada tridimensional que podem ser determinados instantaneamente através do software do próprio microscópio.

O equipamento possui como fonte de emissão um laser de diodo 405 nm para caracterização de superfície por varredura. Em condições ideais, esta técnica permite uma resolução mais precisa deixando a imagem com melhor definição e profundidade de campo.

2.4.3 Busca-Pites

Trata-se de um equipamento que utiliza a tecnologia confocal em seu sensor, porém diferenciado, pois não só realiza o processo de varredura de uma determinada região da superfície, como realiza a medição de pontos específicos (Manhães, 2015). Ademais, permite caracterizar os pites em cupons de corrosão de forma semi-automática. A máquina é capaz de deslocar o cupom por meio de uma mesa XY, captar imagens amplificadas, determinar o número de pites, área total dos pites, entre outras informações, além de determinar a profundidade dos pites utilizando um sensor confocal. Isto torna o processo de caracterização dos pites de corrosão em cupons um trabalho mais rápido, preciso e com menor interferência humana, permitindo a obtenção de mais dados em menos tempo, quando comparado aos métodos tradicionais de caracterização.

O software desenvolvido para este microscópio (Petrocorrosão) é capaz de caracterizar, a partir de técnicas de computação gráfica, os pites de uma amostra com a utilização de fotos. Ele permite também o tratamento das imagens, e produz relatórios com informações necessárias para a caracterização dos cupons, através dos seguintes recursos: filtros de edição de imagem, calibração/escala de imagens, emissão de relatório de resultados, segmentação de imagens, medição da área do pite e para medição da profundidade a determinação do centro geométrico do pite e suas coordenadas (Nogueira, 2013).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A execução dessa dissertação seguiu as etapas ilustradas no fluxograma exibido na Figura 3.1. A metodologia proposta será detalhada no decorrer desse capítulo.

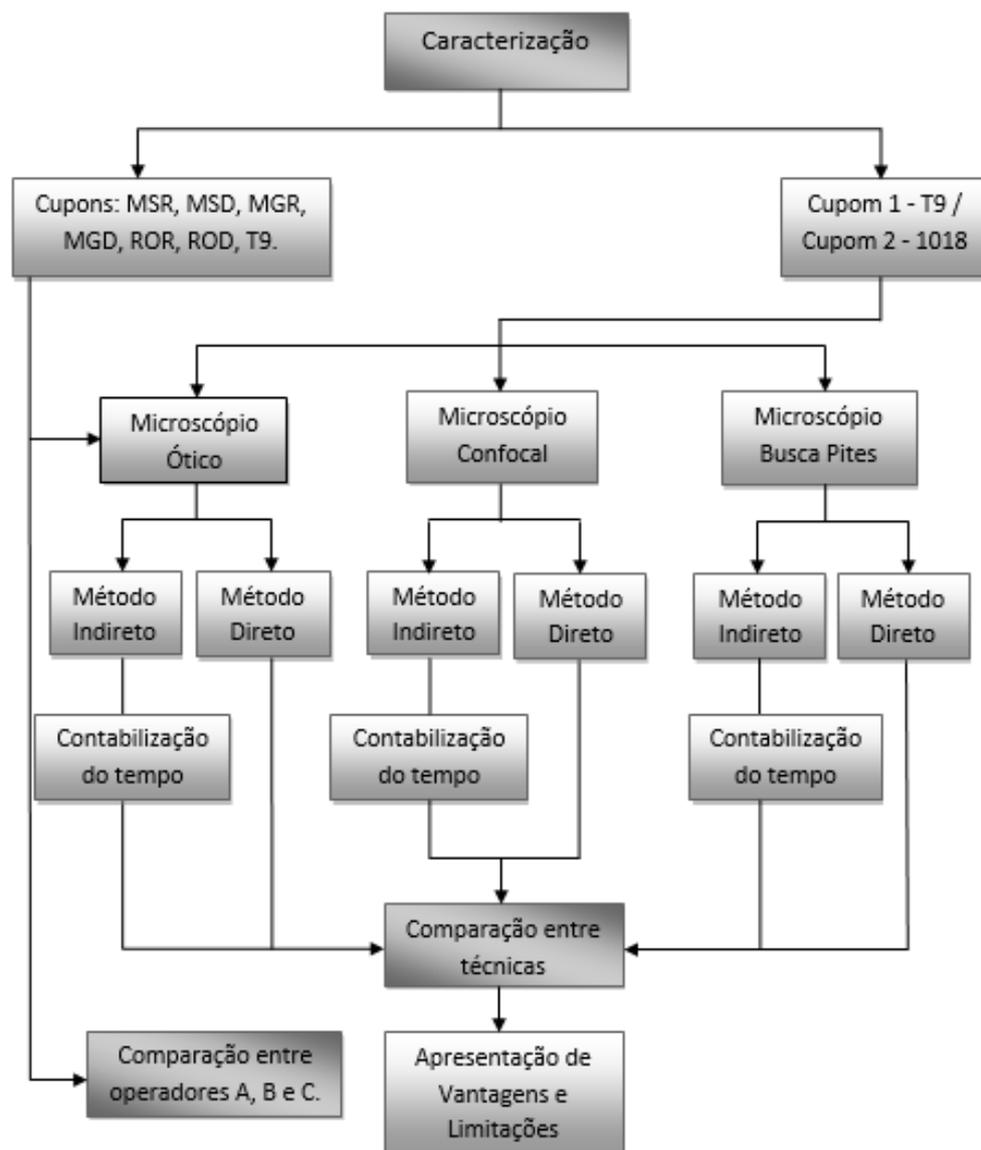


Figura 3.1: Fluxograma com as etapas de execução da metodologia.

A presente dissertação de mestrado foi dividida em três etapas. O ensaio em *loop* de corrosão foi de suma importância para a concepção desse trabalho. No ensaio foram utilizados cupons que possuíam geometrias retangular e em disco, obtidos por três fornecedores e ao final foi detectado que a forma de corrosão predominante nos cupons foi a por pites, onde foi iniciada a caracterização dos pites por microscopia ótica por ser a técnica convencional.

Na primeira etapa dois destes cupons, ambos retangulares, porém de fornecedores distintos, que apresentaram características de pites dessemelhantes, foram escolhidos para serem caracterizados por três técnicas microscópicas: ótica, confocal e Busca-Pites e em dois diferentes métodos: indireto e direto. No método direto foram escolhidos e caracterizados os mesmos pites e no indireto foram caracterizados pites aleatórios. O primeiro cupom denominado cupom 1, classificado como aço liga A213 grau T9, apresentou pites homogêneos, regulares e bem definidos, identificado como de fácil caracterização. O segundo cupom, denominado cupom 2, classificado como aço baixo carbono 1018, apresentou grande quantidade de pites, irregulares e muito pequenos, identificado como de difícil caracterização.

Na segunda etapa, o tempo investido em cada técnica foi contabilizado para o método indireto e os resultados obtidos pelas técnicas microscópicas dos cupons 1 e 2 foram comparados.

Na terceira etapa, cupons cujos materiais são o aço 1010, 1018, além do cupom aço A213 grau T9 (totalizando 7 cupons de quatro fornecedores - Tabela 3.2), foram caracterizados por microscopia ótica por três operadores distintos denominados A, B e C. Os resultados foram comparados a fim de verificar a influência do fator humano na caracterização.

3.1 Ensaio em loop de corrosão

O equipamento usado para realizar os ensaios de corrosão em cupons é um *loop* de corrosão fabricado pela empresa Intercorr Int. Inc., com número de série MML-SS-5122-1, doado pela PETROBRAS.

A Figura 3.2 ilustra o esquema do *loop* de corrosão. Suas partes principais são: célula de corrosão, bombas centrífugas, reservatório de água, sensores e sistema de coleta de água para caracterização.

O reservatório é o tanque de polímero com capacidade de 200 litros; B1 e B2 são duas bombas que funcionam alternadamente para mover o meio corrosivo; Célula de corrosão é o tanque de acrílico onde os cupons ficaram dispostos; CF é o ponto de coleta do fluido circulante para análise; Flux é o medidor de velocidade de fluxo do líquido circulante; TC é o sensor que mede a taxa de corrosão por resistência elétrica; OD é o sensor de corrente galvânica que representa o oxigênio dissolvido no fluido. As setas indicam o sentido do fluxo do meio corrosivo.

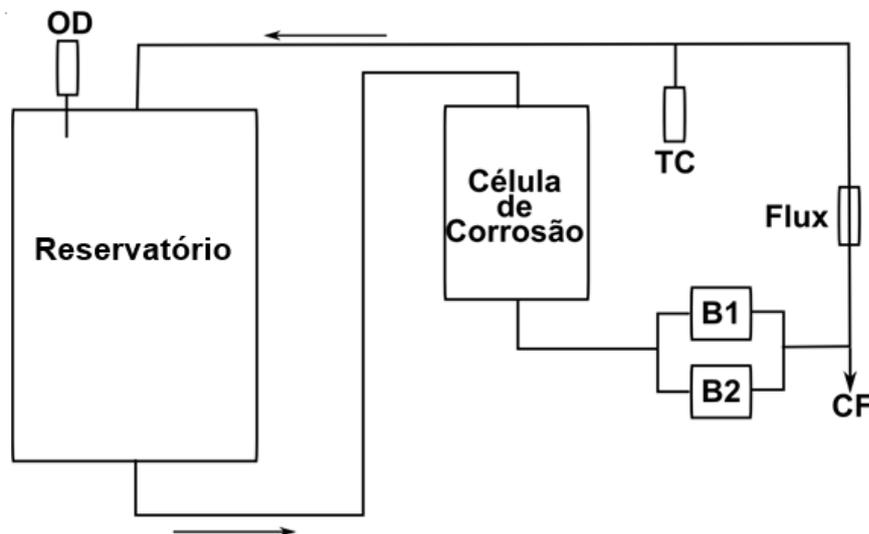


Figura 3.2: Esquema de funcionamento do loop de corrosão.

Os cupons foram acomodados na célula de corrosão e o fluido utilizado foi água potável aerada. Segundo o andamento do ensaio no *loop*, verificou-se que para o cupom T9, 1 mês de permanência seria suficiente para a formação das cavidades, já os demais cupons permaneceram expostos por três meses. Durante o ensaio, foram coletadas medidas diárias de pH e OD (oxigênio dissolvido), com o objetivo de manter estabilidade nestes parâmetros durante o período do ensaio, o

pH foi mantido no intervalo entre 6,5 e 7,5 e o OD entre 7 e 9 %. Trabalhos prévios do próprio projeto foram utilizados para obtenção de tais parâmetros

Realizado o ensaio, o objetivo foi alcançado, os pites foram gerados, inclusive como forma de ataque predominante, ao qual foi dado o início da caracterização.

3.2 Caracterização de pites em cupons

Para a caracterização de pites de corrosão, as normas NACE RP0775, ASTM 46 e NBR 9771 foram adotadas como referência. O microscópio ótico é adotado como uma técnica convencional pelas normas, portanto, após o ensaio, todos os cupons foram caracterizados pela mesma. Neste trabalho, o microscópio Olympus Gx 41 foi utilizado na caracterização dos pites de corrosão dos cupons. As imagens dos pites foram obtidas através do microscópio utilizando aumento de 60x.

As normas descrevem a determinação da densidade, área e profundidade dos pites de corrosão. Visto que os cupons apresentaram grande quantidade de pites, foi feito o uso da norma NBR 8397 seção 3.2.5 que diz “*Em caso de [...] grandes quantidades de regiões atacadas, a avaliação pode ser feita em uma porção representativa da superfície*”.

Os cupons retangulares foram divididos em 8 regiões, frente e verso e, em 10 regiões nas laterais (Figura 3.3 - a). Três micrografias aleatórias foram registradas de cada região, frente e verso, e apenas uma micrografia de cada região nas laterais, totalizando 58 imagens de cada cupom. A área exposta do cupom é de 3337,4 mm² totalizando 58 imagens com área de 8,64 mm² cada, portanto aproximadamente 15% desta área foi caracterizada, o que foi considerado representativo, pela grande quantidade de pites obtida nos cupons.

Os cupons em disco foram divididos em 3 regiões, frente e verso. Três micrografias aleatórias foram registradas de cada região, frente e verso, totalizando 18 imagens de cada cupom (Figura 3.3 - b). A área exposta do cupom disco é de aproximadamente 1386 mm², totalizando 18 imagens com área de 7,01 mm² cada,

portanto aproximadamente 9,1% desta área foi caracterizada, o que foi considerado representativo.

A seguir a Figura 3.3 mostra os desenhos esquemáticos com as regiões identificadas para caracterização de pites:

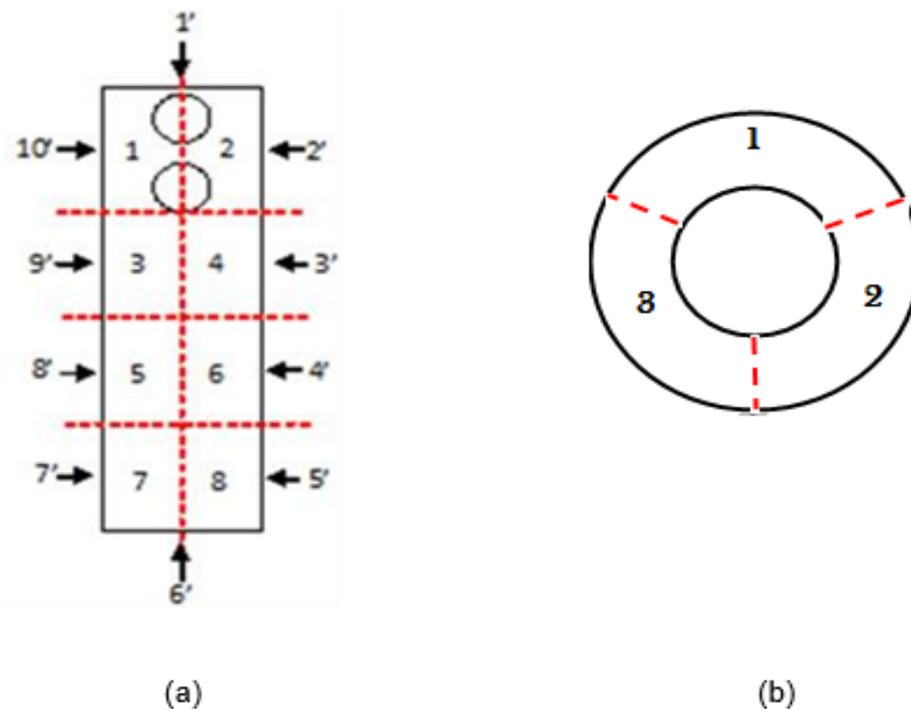


Figura 3.3: Desenho esquemático com regiões identificadas para caracterização de pites. Cupom retangular (a) e Cupom disco (b).

3.3 Técnicas de caracterização de pites

Além da técnica de caracterização ótica, muito conhecida no meio acadêmico e industrial cognominada como a convencional, este trabalho ainda contou com a microscopia confocal, tecnologia mais recente e até a um primeiro momento muito eficiente e por fim com uma técnica microscópica inovadora produzida especialmente para esse projeto - o Busca-Pites. Os mesmos serão descritos a seguir.

3.3.1 Técnicas microscópicas

- Microscopia ótica

O microscópio ótico é muito versátil, inclusive citado na norma NBR 9771 para caracterização de pites de corrosão. O microscópio ótico utilizado neste trabalho foi o Olympus Gx 41 (Figura 3.4), disponível no LAMAV/CCT/UENF. O microscópio possui o programa *Analysis 5 Olympus*, utilizado para medição da área e densidade, e a profundidade dos pites foi medida diretamente no microscópio.



Figura 3.4: Microscópio ótico Olympus Gx 41.

Os cupons foram fotografados com uma câmera digital tradicional, obtidas imagens monocromáticas, as mesmas foram inseridas no programa. Assim que abertas, foram equalizadas para que houvesse o aumento do contraste que facilitou a caracterização, uma vez que o *software* identificava os pites em contraste preto e branco. Em seguida, a escala foi inserida na imagem. Para delimitar a área dos pites, pôde-se ter a opção de fazê-lo pela ferramenta *Magic Wand* de forma automática (Figura 3.5 - a) ou mesmo manual através do pincel (Figura 3.5 - b).

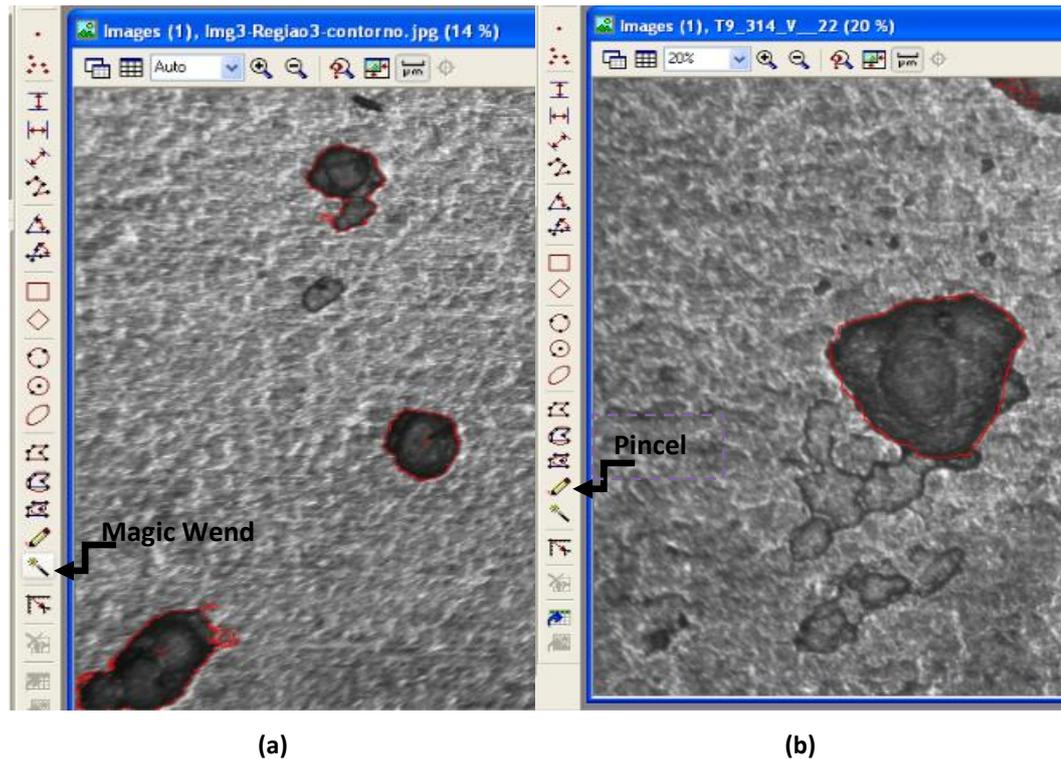


Figura 3.5: Caracterização das áreas dos pites de forma automática (a) e manual (b).

Os dados das áreas foram exportados em planilhas para posterior cálculo de desvio e área média dos pites. A densidade dos pites foi determinada pela quantidade de pites por área de cada imagem.

Para a caracterização da profundidade dos pites, um bom julgamento na seleção dos pites foi requerido, pois, os dez pites mais profundos deveriam ser avaliados. A profundidade foi medida pela diferença de valores contidos no foco do microscópio. Foram focados a borda e o fundo do pite em sequência, a partir da diferença entre esses dois valores foi obtida a profundidade do mesmo, conforme relata a norma NBR 9771. A destreza do operador é um fator de grande importância neste processo, por se tratar a sensibilidade do mesmo um quesito fundamental.

Este microscópio apesar de ser muito utilizado e relativamente de fácil manuseio, tem se tornado obsoleto para as novas demandas e complexidades que vem surgindo. Para a caracterização dos pites algumas limitações foram encontradas, por exemplo, as medições de área e profundidade foram realizadas em separado (em momentos distintos), a resolução é baixa, imagens apenas em 2D e os valores de profundidade foram registrados manualmente.

- Microscopia confocal

O microscópio confocal Olympus Ols 4000 (Figura 3.6), disponível no LAMAV/CCT/UENF foi utilizado. Na microscopia confocal, a leitura da superfície é realizada com a luz laser, ponto a ponto, e transformadas em imagens digitais de alta resolução, as quais pôde-se ter a opção de serem bidimensionais e/ou tridimensionais.



Figura 3.6: Microscópio confocal Olympus Ols 4000.

O cupom foi colocado no centro da mesa do microscópio e pôde-se movimentá-la através de um *joystick*. O microscópio confocal possui um *software* próprio que foi responsável por capturar a imagem de acordo com o aumento desejado. Logo em seguida, é realizada uma varredura no cupom através do ícone “*Aquisition*”. Dado o término desse processo, a imagem fotografada fica disponível na tela. Através de uma ferramenta do programa, as áreas dos pites foram marcadas manualmente. A profundidade do pite foi delimitada de igual forma e determinada através de cálculo trigonométrico da imagem digital tridimensional.

As informações foram salvas e o *software* gerou um arquivo contendo as imagens dos pites selecionados, e planilhas com dados necessários à

caracterização, como a quantidade de pites por imagem, as áreas e profundidades, com média e desvio padrão, de modo simultâneo.

Este microscópio possui as vantagens de realizar as medições dos parâmetros simultaneamente, em imagens coloridas que podem ser visualizadas em 3D, os dados são automaticamente exportados em uma planilha. Contudo, a área e a profundidade são delimitadas manualmente, o que gera grande influência por parte do operador.

- Busca-Pites

Foi utilizado o equipamento de caracterização de pites desenvolvido no âmbito do projeto Petro-Corrosão, denominado Busca-Pites (Figura 3.7) disponível no LAMAV/CCT/UENF. Possui componentes que adicionam características do ótico e do confocal.



Figura 3.7: Busca-Pites.

O cupom é colocado na mesa XY, assim que o programa é aberto. A máquina digital profissional acoplada ao microscópio também é acionada. E, em seguida, através do *joystick*, a mesa se desloca ao ponto que a imagem desejada seja visualizada no monitor e então fotografada. A imagem é salva em JPEG e aberta

neste formato. Nessa técnica a imagem também é equalizada se necessário, ou seja, ocorre um contraste maior em tons de preto e branco, dando maior destaque aos pites (Figura 3.8).

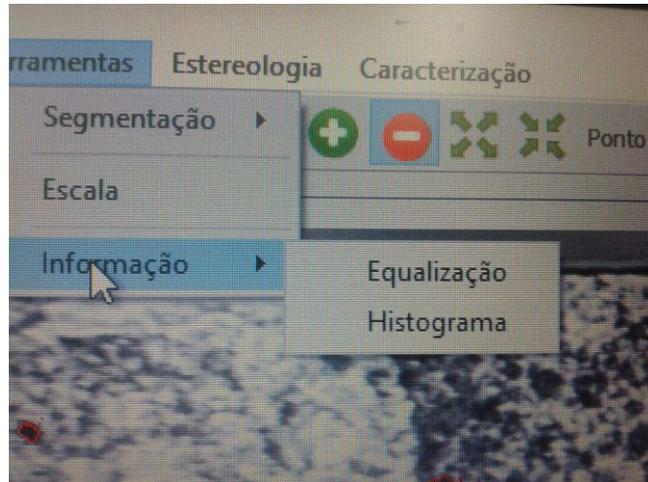


Figura 3.8: Equalização da imagem.

A calibração da dimensão que se deseja obter é realizada através da escolha da escala (Figura 3.9).

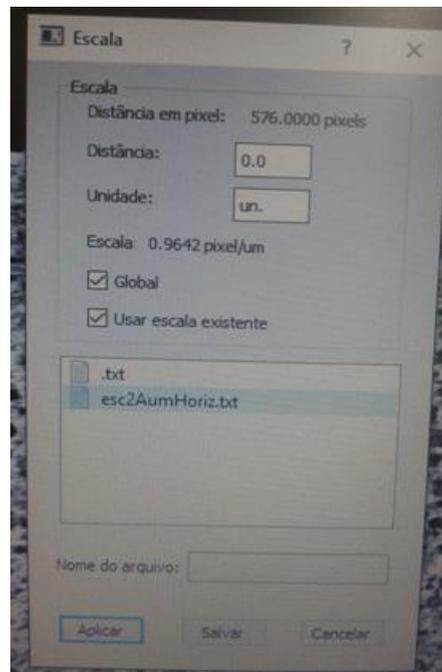


Figura 3.9: Escolha da escala.

A segmentação é a etapa onde serão obtidas as informações das áreas, através da delimitação do pite. Na segmentação das áreas, os pites foram circundados com marcação automática, chamada segmentação supervisionada (Figura 3.10).

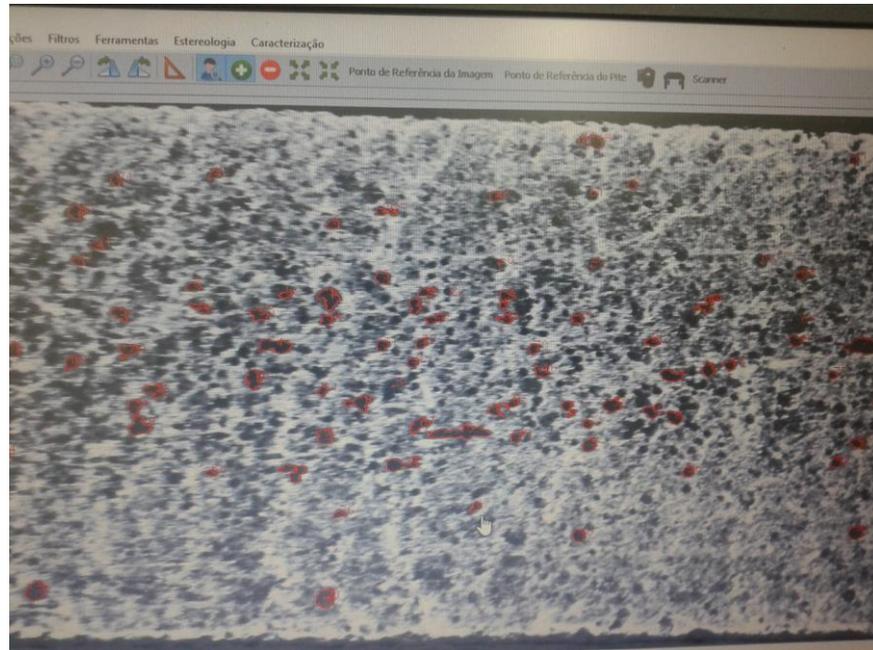


Figura 3.10: Segmentação supervisionada.

Após a marcação de todos os pites desejados, é escolhido um ponto de referência. A aba caracterização é acionada e o tópico “Análise de Pites” é clicado, conforme Figura 3.11.

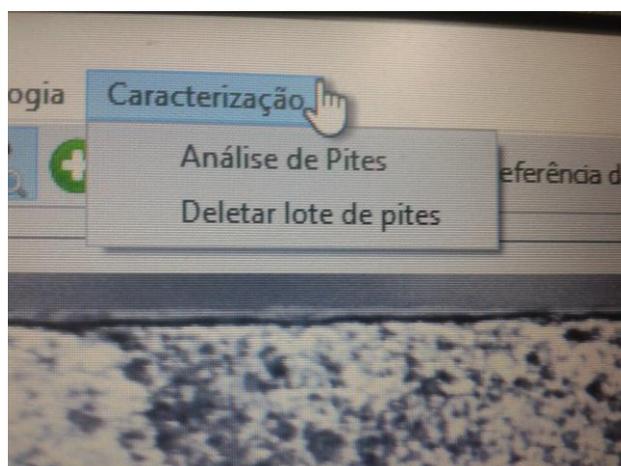
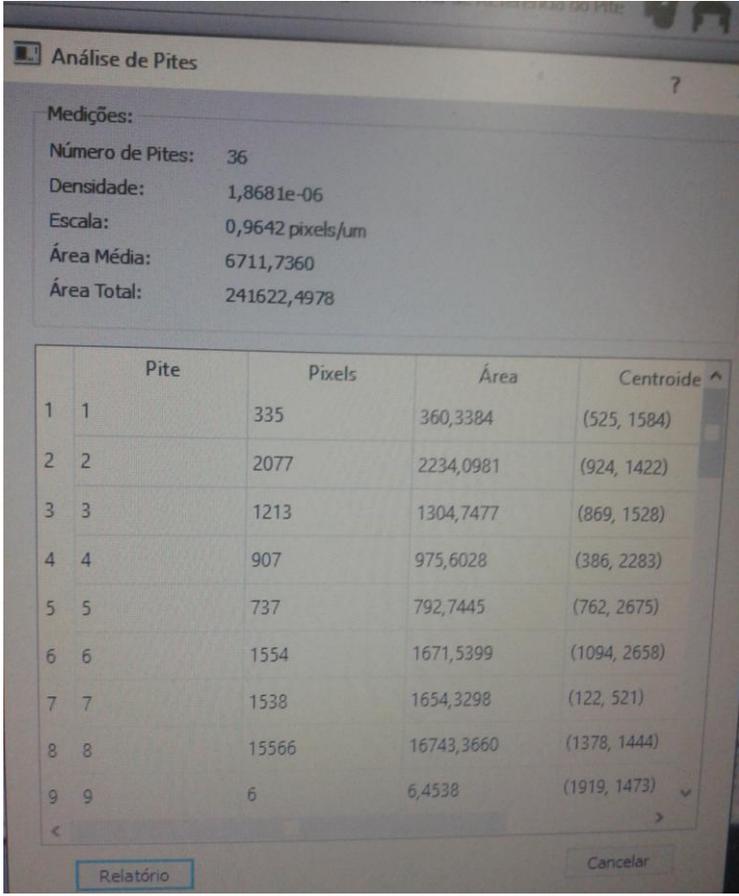


Figura 3.11: Acionamento automático da análise de pites.

Em seguida, é executada a caracterização de todos os pites selecionados e uma janela com a análise dos pites é mostrada, com as seguintes informações: número total de pites reconhecidos por imagem, densidade, escala, área média dos pites, área total dos pites. E ainda, as informações de cada pite (pixels, área e centróide) separadamente.

O relatório dessa caracterização pode ser requisitado nessa mesma janela na aba “Relatório”, onde foram gerados arquivos em formato .txt com os resultados ou em “Coordenadas” que geram um arquivo apenas com as coordenadas do centróide de cada pite, para determinação de profundidade (Figura 3.12).



The screenshot shows a software window titled "Análise de Pites". It contains a section for "Medições:" with the following values:

- Número de Pites: 36
- Densidade: 1,8681e-06
- Escala: 0,9642 pixels/um
- Área Média: 6711,7360
- Área Total: 241622,4978

Below this is a table with the following columns: "Pite", "Pixels", "Área", and "Centroide". The table lists 9 pits with their respective values.

	Pite	Pixels	Área	Centroide
1	1	335	360,3384	(525, 1584)
2	2	2077	2234,0981	(924, 1422)
3	3	1213	1304,7477	(869, 1528)
4	4	907	975,6028	(386, 2283)
5	5	737	792,7445	(762, 2675)
6	6	1554	1671,5399	(1094, 2658)
7	7	1538	1654,3298	(122, 521)
8	8	15566	16743,3660	(1378, 1444)
9	9	6	6,4538	(1919, 1473)

At the bottom of the window, there are two buttons: "Relatório" and "Cancelar".

Figura 3.12: Caracterização realizada com opção para gerar relatório.

3.4 Métodos utilizados

Para as três técnicas microscópicas (ótica, confocal e Busca-Pites), foram adotados dois métodos de caracterização de pites, o método direto e o método indireto. No método direto, os mesmos pites caracterizados nos cupons foram medidos pelas três técnicas. Desta forma, foi possível comparar as medidas que as técnicas produziram e o tempo gasto nas medições para os mesmos pites. No método indireto, os mesmos cupons foram medidos pelas três técnicas, porém a escolha dos pites foi aleatória. Assim, pode-se constatar se as três técnicas foram capazes de reproduzir os resultados.

3.5 Primeira etapa

Nessa primeira etapa, dois cupons, ambos retangulares, porém de fornecedores distintos, que apresentaram características de pites dessemelhantes, foram caracterizados por três técnicas microscópicas, em dois métodos cada. O primeiro cupom utilizado para a caracterização, foi o de aço liga A213 grau T9 (denominado cupom 1) e o outro de aço baixo carbono 1018 (denominado cupom 2).

Como mencionado anteriormente, os cupons foram escolhidos pela distinção em relação à morfologia. Os pites foram apresentados de uma forma muito diferenciada e não usual. O cupom 1 foi classificado como de fácil caracterização, pois apresentou pites semelhantes a alvéolos, em geral com áreas maiores do que as profundidades, uns espaçados e outros muito próximos a ponto de parecerem apenas um. Já o cupom 2 apresentou uma quantidade muito maior de pites com áreas muito pequenas e profundidades variadas, portanto considerado um cupom de difícil caracterização.

Finalmente os cupons 1 e 2 foram caracterizados pelas três técnicas em dois métodos cada. Pelo método indireto um total de 100 pites foram escolhidos e medidos (segundo suas áreas e profundidades) aleatoriamente.

Pelo método direto 50 pites foram selecionados e os mesmos medidos pelas três técnicas. Esse método, inclusive, foi o grande desafio deste trabalho, pois os

pites escolhidos tinham que ser procurados em meio a tantos, principalmente no cupom 2. Para melhor comparação dos resultados entre as técnicas, foram realizadas comparações entre as médias e os desvios das áreas entre os microscópios confocal e Busca-Pites em relação ao ótico (que é o microscópio mais utilizado), conforme as fórmulas abaixo:

- Relação 1 = $\frac{\text{Confocal-Ótico}}{\text{Ótico}} \times 100$
- Relação 2 = $\frac{\text{BuscaPites-Ótico}}{\text{Ótico}} \times 100$

3.6 Segunda etapa

Nessa etapa, foi contabilizado o tempo investido em cada técnica de caracterização, somente para o método indireto. No método direto não foi viável essa contagem pelo excesso de tempo investido para a procura dos mesmos pites.

No intuito de apresentar o confronto de resultados como uma questão quantitativa, se produziu a comparação dos mesmos obtidos pelas três técnicas microscópicas em cada método. Essa comparação também teve o objetivo de avaliar a eficiência das técnicas, estimar a confiabilidade dos resultados obtidos e assim finalizar com as vantagens e limitações de cada microscópio utilizado.

3.7 Terceira etapa

Nessa última etapa sete cupons (dos quais dois destes já utilizados nas primeira e segunda etapas) descritos abaixo, foram caracterizados por três operadores (A, B e C), esses cupons de corrosão pertencem a quatro fornecedores diferentes, e possuem duas geometrias distintas. A seguir foram descritas as

empresas fornecedoras e suas respectivas referências, as características quanto aos formatos e a composição química dos mesmos em sequência.

Foram utilizados cupons comerciais, fabricados por quatro habituais fornecedores de cupons da PETROBRAS. Os cupons fornecidos por estes fabricantes são frequentemente solicitados pela PETROBRAS. São eles:

- MG Mecânica

Empresa brasileira situada em Juiz de Fora, MG. Forneceu cupons retangulares, denominados MGR e de disco tipo 1, denominados MGD.

- Roxar

Empresa norueguesa. Forneceu cupons dos tipos retangular e disco 2, denominados, respectivamente, ROR e ROD.

- Metal Samples

Empresa americana. Forneceu cupons dos tipos retangular e disco 1, denominados, respectivamente, MSR e MSD.

- CENPES

Centro de Pesquisa da Petrobrás. Forneceu o cupom T9 do tipo retangular, denominado T9R.

A Tabela 3.1 resume as informações sobre as geometrias. A área superficial realmente exposta de cada geometria é apresentada. Este valor já traz descontado 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 o cálculo da área real, considera-se a média da área de cinco cupons de cada tipo e de cinco fixadores.

Ainda a Tabela 3.1 demonstra os dados dos cupons que foram utilizados.
 (l = largura, h = altura, e = espessura, Φ = diâmetro disco, Φ_f = diâmetro furo)

Tabela 3.1: Geometrias, imagens, dimensões e áreas expostas de cupons de corrosão.

Tipo	Imagem	Dimensões (mm)	Área Exposta (mm²)
Retangular		l = 22,3 h = 73,2 e = 3,1 Φ_f = 8,2	3337,4
Disco 1		Φ = 31,8 Φ_f = 13,0 e = 3,1	1334,4
Disco 2		Φ = 32,1 Φ_f = 9,9 e = 3,9	1437,5

A Tabela 3.2 resume os fornecedores e fabricantes de cada tipo de cupom que foi usado nesta terceira etapa, bem como foram identificados de acordo com o respectivo fabricante e geometria.

Tabela 3.2: Fornecedores e fabricantes dos cupons.

Fornecedor	Material	Fabricante	Geometria	Identificação
MG Mecânica	1010	MG Mecânica	Retangular e disco 1	MGR, MGD
Metal Samples	1018	Metal Samples	Retangular e disco 1	MSR, MSD
ROXAR	1018	ROXAR	Retangular e disco 2	ROR, ROD
CENPES	T9	CENPES	Retangular	T9R

A Tabela 3.3 exibe a composição química dos diferentes cupons que foram utilizados. A última linha da Tabela 3.3 indica o material de fabricação de cada tipo de cupom. Assim, os cupons comerciais utilizados são de aços de três tipos diferentes: 1010, 1018 e T9.

Tabela 3.3: Análise química por espectrometria ótica (% em peso).

Elementos	MGR	MGD	MSR	MSD	ROR	ROD	T9R
C	0,0628	0,1300	0,1880	0,1880	0,1570	0,1720	0,1010
Si	0,0010	0,1000	0,0500	0,0154	0,1710	0,1990	0,2710
Mn	0,3180	0,6190	0,8350	0,8220	0,7510	0,8200	0,3520
P	0,0218	0,0330	0,0237	0,0328	0,0181	0,0275	0,0205
S	0,0164	0,0284	0,0023	0,0025	0,0082	0,0089	<0,0005
Nb	<0,001	<0,001	<0,001	0,0080	<0,001	0,0041	-
Cr	0,0120	0,1640	0,0509	0,0416	0,0223	0,0135	7,7500
Ti	0,0002	0,0010	0,0002	0,0009	0,0010	0,0006	-
Mo	0,0028	0,0177	0,0066	0,0086	0,0104	0,0041	0,9700
V	0,0011	0,0045	0,251	0,0074	0,0038	0,0062	-
Cu	0,0082	0,0162	0,0166	0,0171	0,0917	0,0047	-
Fe	99,500	98,600	98,700	98,800	98,600	98,700	89,9000
Impurezas	-	-	-	-	-	-	0,6350
Aço	1010	1010	1018	1018	1018	1018	T9

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados das medições efetuadas das três técnicas, nos métodos direto e indireto, comparação da caracterização entre três operadores, o tempo investido para cada técnica de caracterização e as vantagens bem como limitações de cada uma.

4.1 Apresentação dos cupons caracterizados

Para a execução da primeira etapa, os cupons 1 e 2 foram escolhidos por serem de materiais distintos e pela forma complexa e contrastante das formas de corrosão que apresentaram. Apesar disso, ambos os cupons são retangulares, o que facilitou o posicionamento dos cupons nos microscópios. Foram caracterizados 100 pites pelo método indireto e 50 pites para o método direto.

O primeiro cupom a ser caracterizado foi o cupom 1 classificado como de aço liga 9% Cr – 1% Mo (T9) de geometria retangular (Figura 4.1- a). O material é assim denominado pois possui uma quantidade elevada de elementos ligantes, além daquelas que normalmente fazem parte da composição química dos aços carbono comuns, que neste caso é o cromo e molibdênio, o que lhes confere a característica peculiar de não oxidar, quando em exposição prolongada em atmosfera normal. Os aços liga são materiais caros, aplicados geralmente em serviços de alta e baixa temperatura, alta corrosão entre outros. Porém, apesar de todos esses fatores, este material apresenta baixa resistência ao oxigênio dissolvido, de forma que o cupom apresentou pites semelhantes a alvéolos em toda sua superfície. Como pode-se observar na micrografia a partir da Figura 4.1- b, obtida por microscopia ótica, os pites foram classificados como de fácil caracterização por se apresentarem de forma espaçada, diâmetro maior que o normal e aspecto regular.

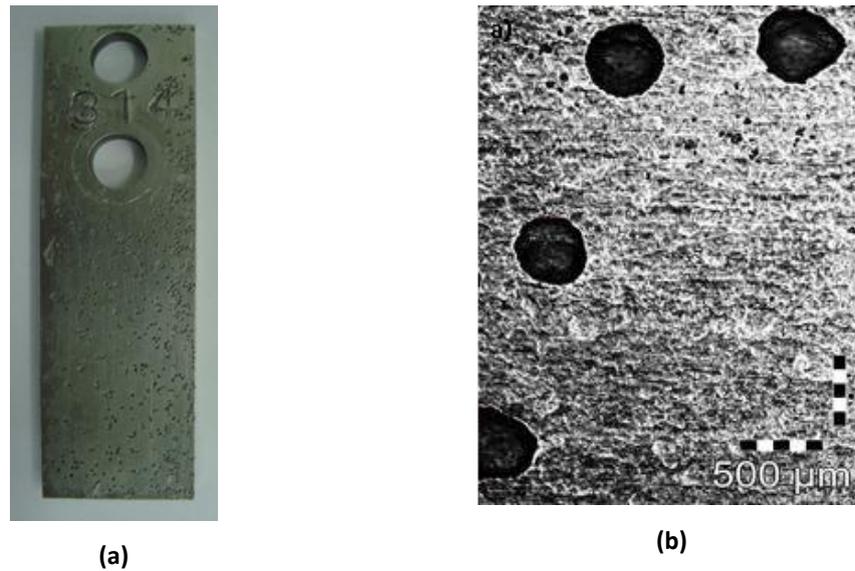


Figura 4.1: Cupom 1 aço T9 (a) e sua respectiva micrografia (b).

O segundo cupom caracterizado foi o cupom 2 de aço carbono 1018 de geometria retangular (Figura 4.2 - a). Este possui baixo teor de carbono, com 0,18% deste elemento. Os aços de baixo teor de carbono possuem baixa resistência mecânica e à corrosão, bem como dureza. Pôde ser observado através da micrografia por microscopia ótica (Figura 4.2 - b) que este cupom apresentou uma grande quantidade de pites, muito pequenos e irregulares, o que causou certa dificuldade para caracterização, principalmente no método direto.

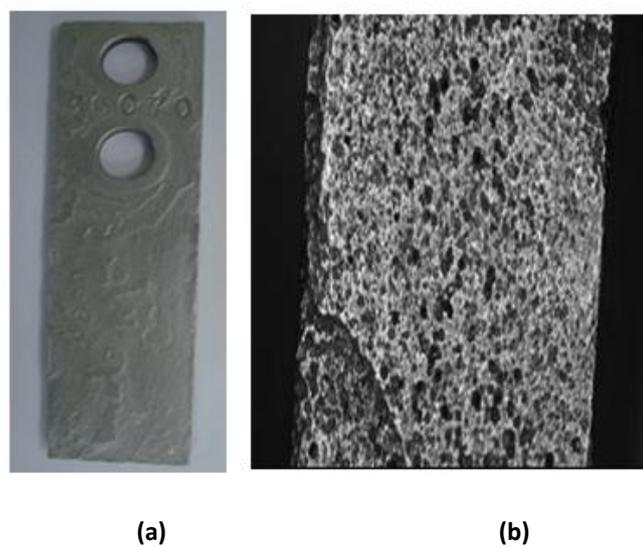
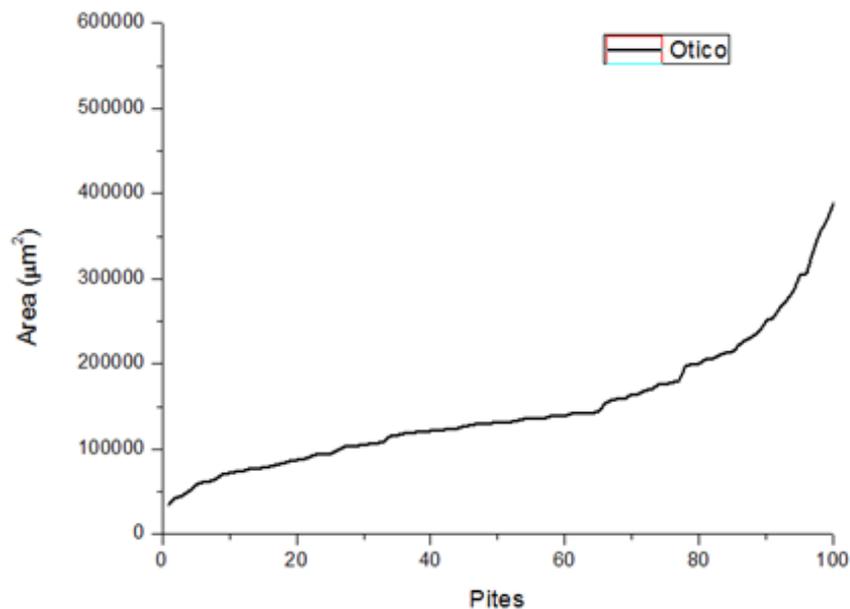


Figura 4.2: Cupom 2 aço carbono 1018 (a) e sua respectiva micrografia (b).

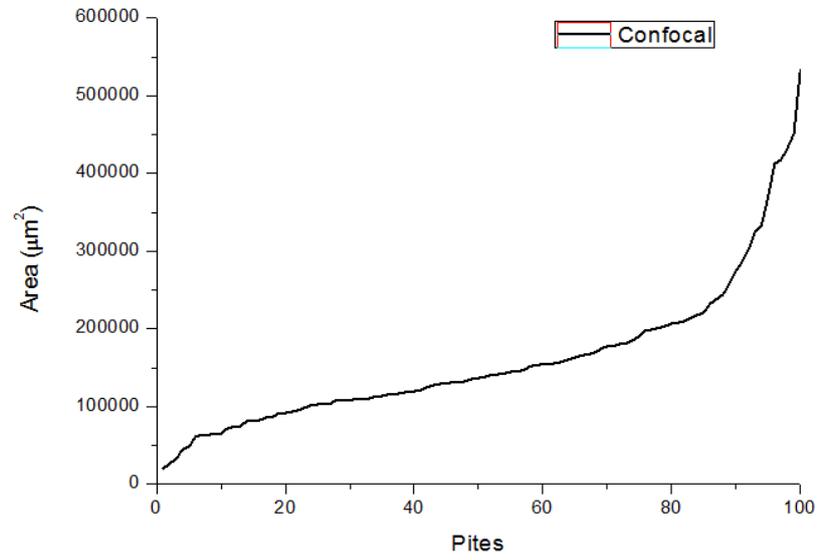
4.2. Análise de pites de corrosão através das três técnicas através do método indireto.

No método indireto, os cupons 1 e 2 foram medidos pelas três técnicas, porém a escolha dos 100 pites foi aleatória. Assim, pôde-se perceber se as três técnicas foram capazes de reproduzir os resultados. Vale ressaltar que para valores 100 medidas de área foram consideradas, entretanto para valores de profundidade a norma NBR 9771 descreve que deve-se repetir o procedimento para obter medidas adicionais que possam dar uma média confiável. Portanto, a obtenção dos 10 pites mais profundos foram considerados representativos.

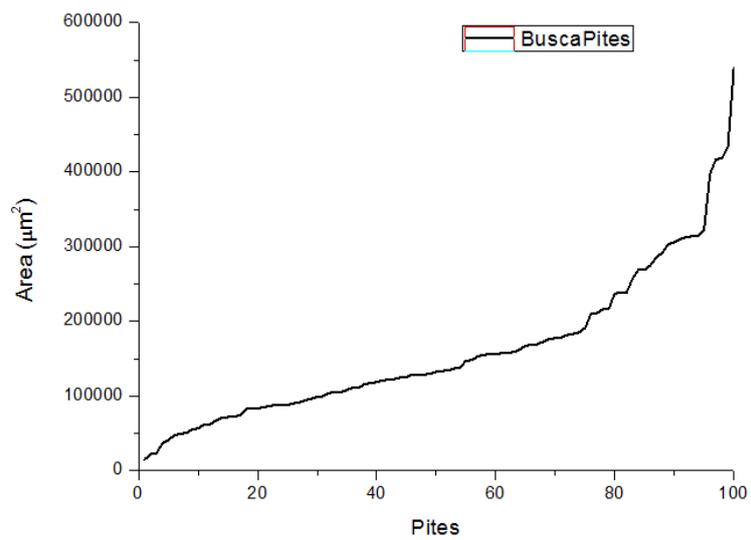
Conforme a Figura 4.3, para o cupom 1, no método indireto, são demonstradas as medidas de área para cada técnica microscópica (4.3-a: ótico; 4.3-b: confocal; 4.3-c: Busca-Pites).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3: Gráficos das áreas mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método indireto (a,b,c).

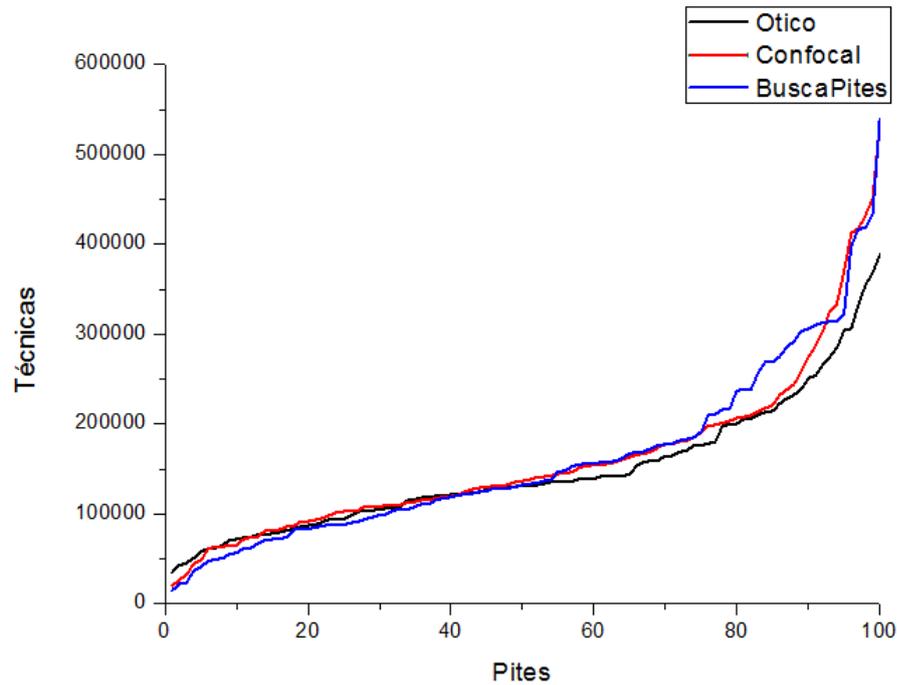


Figura 4.4: Gráfico comparando as áreas mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método indireto.

Pode-se analisar através da Figura 4.4 que grande parte das medidas foram semelhantes, considerando que as caracterizações ocorreram com pites distintos por escolhas aleatórias. As medidas destoantes estão relacionadas diretamente ao fator da marcação manual que é possível nos microscópios ótico e confocal, diferentemente do Busca-Pites, que produziu valores pouco superiores às demais técnicas. Isto se deve a incapacidade do *software* do Busca-Pites em isolar pites próximos que coalesceram, conforme demonstra a Figura 4.5. Contudo, mais de 50% das medidas das três técnicas são equivalentes.

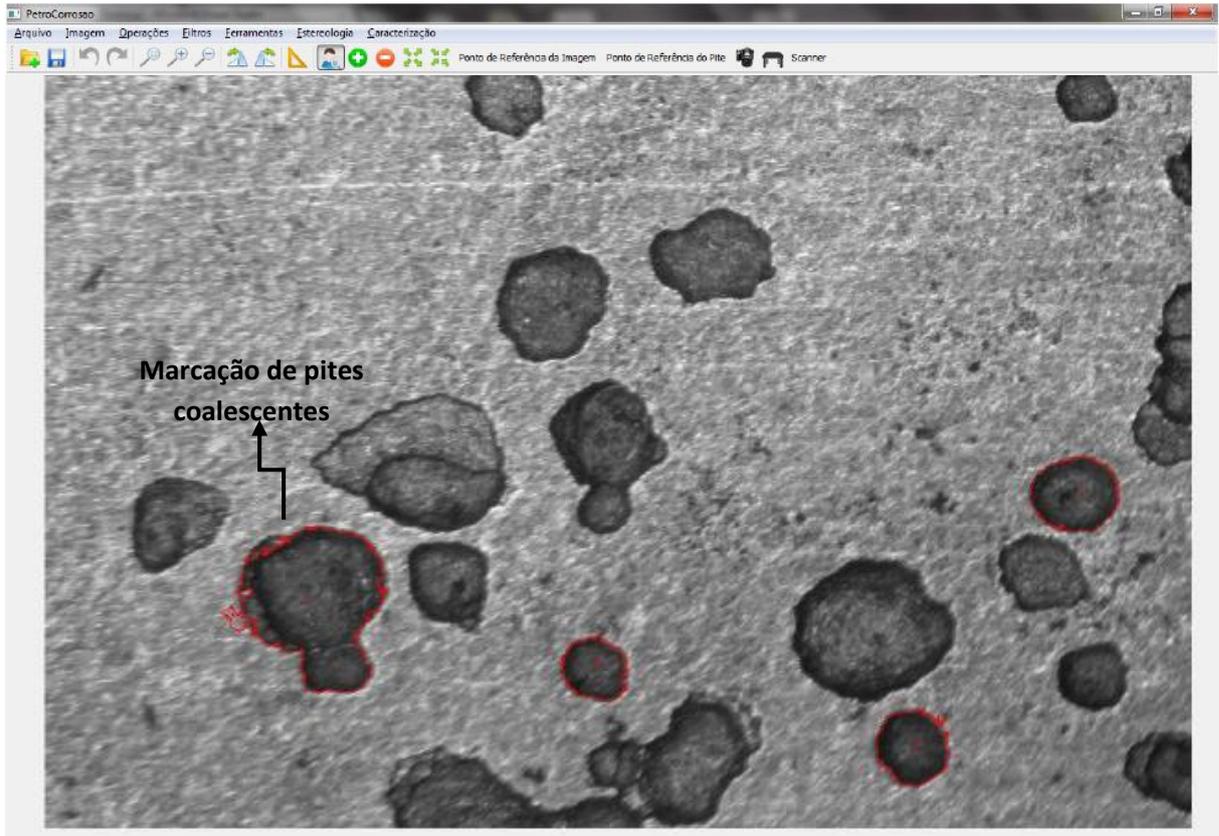


Figura 4.5: Fator de influência na caracterização das áreas no cupom 1 pelo Busca-Pites.

Como mecanismo de quantificar a relação entre as técnicas, foram realizadas comparações entre as médias dos dez pites mais profundos entre os microscópios confocal e Busca-Pites em relação ao ótico (que é o microscópio mais utilizado), conforme as fórmulas abaixo:

- $\Delta\text{Confocal} = \frac{\text{Média Confocal} - \text{Média Ótico}}{\text{Média Ótico}} \times 100$ (1)

- $\Delta\text{Busca-Pites} = \frac{\text{Media Busca-Pites} - \text{Média Ótico}}{\text{Média Ótico}} \times 100$ (2)

E foram obtidos os valores de 13,41% para a relação entre confocal/ótico (1) e 5,9% para a relação Busca-Pites/ótico, conferindo maior proximidade entre a relação 2 do que a relação 1 para os valores profundidade do cupom 1.

No cupom 1 a variação foi pequena entre as técnicas, mesmo sendo pelo método indireto, o que resulta em uma comparação muito satisfatória. Os valores mais elevados para o confocal se dá pela resolução do microscópio confocal e pela possibilidade de visualização de toda a extensão do pite, como pode ser visto na Figura 4.6. Na Figura abaixo estão os pites em perfil com uma delimitação manual utilizando a trigonometria, de forma que o cateto oposto representa a profundidade do pite.

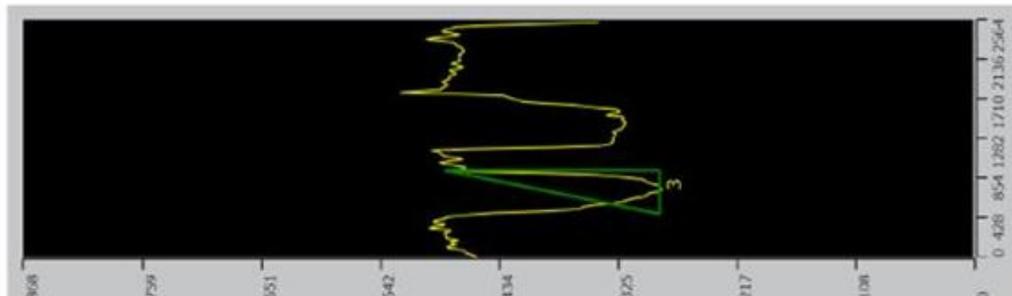
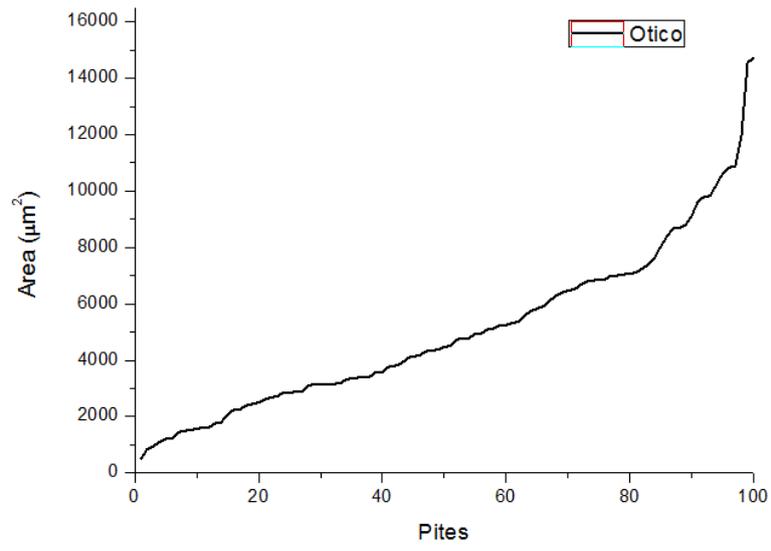


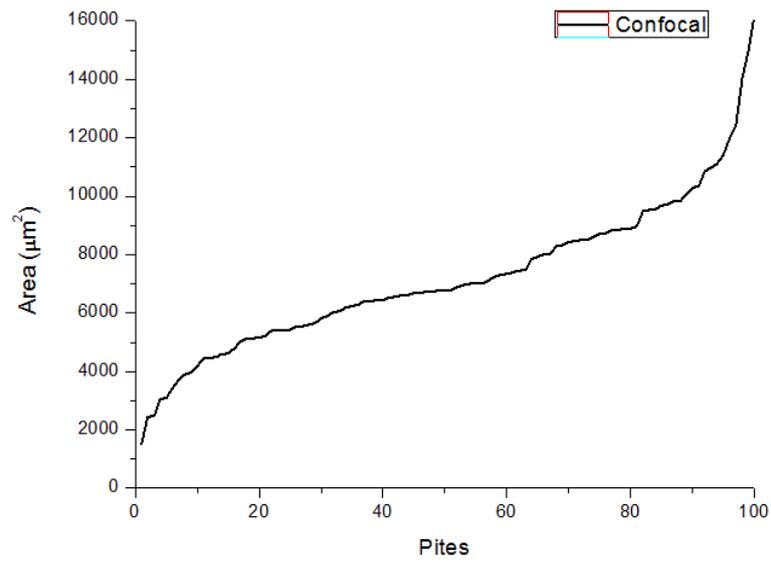
Figura 4.6: Determinação da profundidade dos pites através da microscopia confocal.

Em seguida o ótico, onde grande sensibilidade de percepção foi necessária por parte do operador e por final o Busca-Pites em que o processo de medição das profundidades são totalmente automáticas, desconsiderando a interferência do operador que pode ter influenciado nas técnicas ótica e confocal.

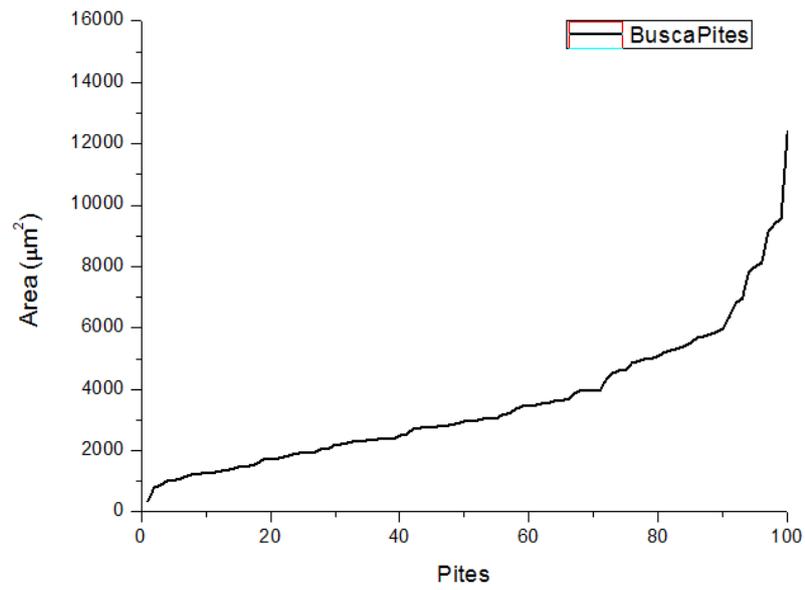
Conforme a Figura 4.7, para o cupom 2, no método indireto, são demonstradas as medidas de área para cada técnica microscópica (4.7-a: ótico; 4.7-b: confocal; 4.7-c: Busca-Pites).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7: Gráficos das áreas mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método indireto (a, b, c).

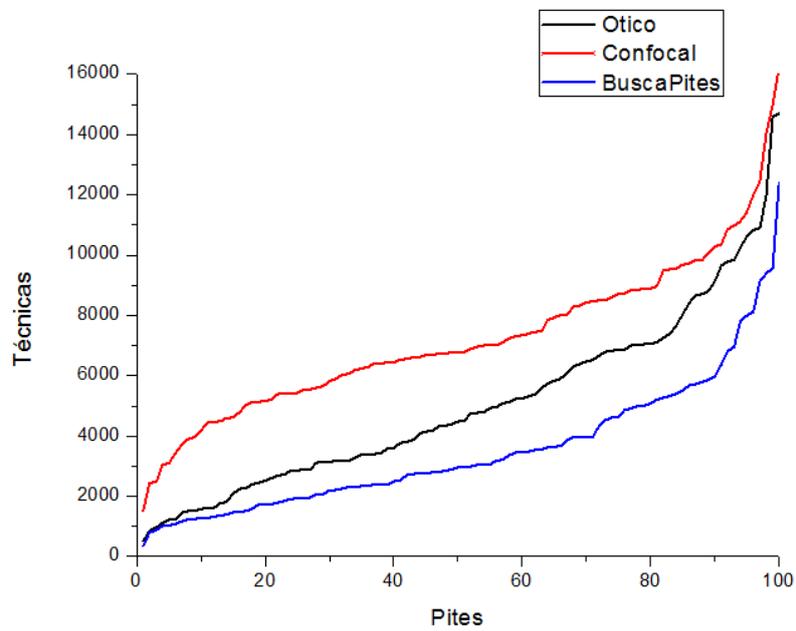


Figura 4.8: Gráfico comparando as áreas mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método indireto.

O cupom 2, classificado como morfologia complexa, onde os pites eram muito pequenos, irregulares e mais difíceis de serem medidos, houve menor variação entre as técnicas ótica e confocal, porém diferentemente do cupom 1, os valores do Busca-Pites ficaram abaixo em relação às demais (Figura 4.8). Isso se explica ao fato do *software* circundar o centro do pite, a parte mais enegrecida (Figura 4.9).

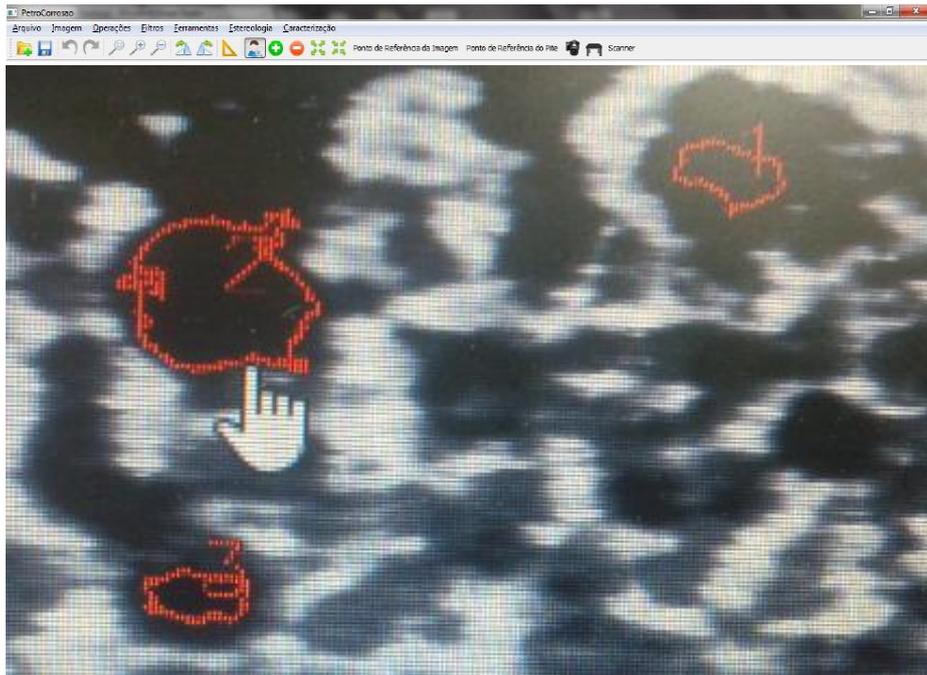


Figura 4.9: Segmentação supervisionada da área pelo Busca-Pites.

Quanto à profundidade, o microscópio ótico apresentou valores maiores, seguido do confocal e Busca-Pites. Este cupom apresentou pites com formatos muito irregulares, na microscopia ótica a profundidade dependia da visão muito particular do operador, fator de direta influência. No confocal, como já mencionado, a visualização de toda a extensão do pite, inclusive em 3D, facilita extremamente sua determinação. No Busca-Pites como a profundidade é medida de forma automática, o *software* indicou o que seu sensor foi capaz de ler.

De igual forma ao cupom 1, como mecanismo de quantificar a relação entre as técnicas, foram realizadas comparações entre as médias dos dez pites mais profundos entre os microscópios confocal e Busca-Pites em relação ao ótico (que é o microscópio mais utilizado), conforme as fórmulas abaixo:

- $\Delta\text{Confocal} = \frac{\text{Média Confocal} - \text{Média Ótico}}{\text{Média Ótico}} \times 100$ (1)

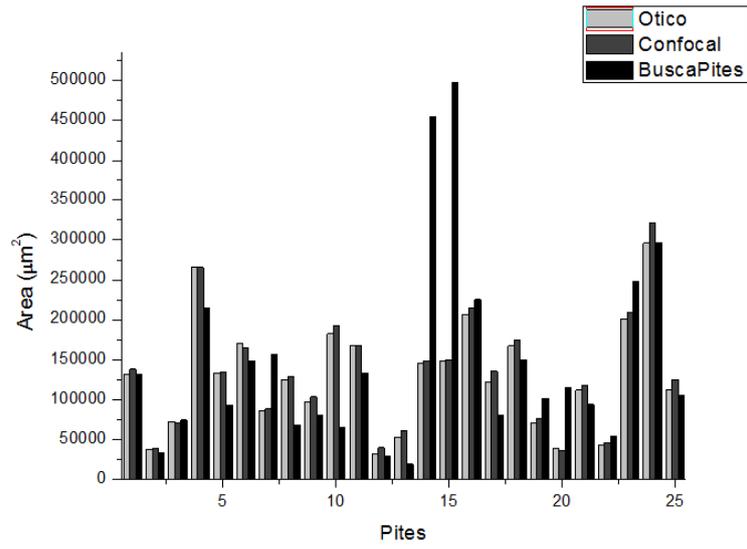
- $\Delta\text{Busca-Pites} = \frac{\text{Media Busca-Pites} - \text{Média Ótico}}{\text{Média Ótico}} \times 100$ (2)

E foram obtidos os valores de 6,27% para a relação entre confocal/ótico (1) e 40,7% para a relação Busca-Pites/ótico, conferindo maior proximidade entre a relação 1 do que a relação 2 para os valores profundidade do cupom 2 .

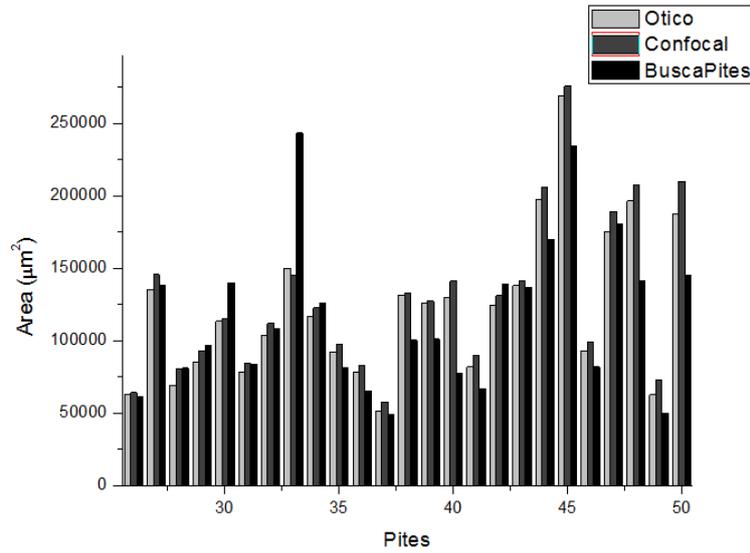
4.3 Análise de pites de corrosão através das três técnicas através do método direto.

No método direto, os mesmos 50 pites caracterizados nos cupons 1 e 2 foram medidos pelas três técnicas. Desta forma, pôde-se comparar as medidas que as técnicas produziram para os mesmos pites.

No método direto, para ambos os cupons, comparando as técnicas de caracterização, observa-se que as variações não são significativas, pois estão dentro do intervalo de confiança, concluindo-se que a comparação foi reprodutiva. Pode-se analisar pelos gráficos que as medidas foram homogêneas, salvo alguns pites, onde adveio a mesma situação ocorrida pelo método indireto. A reprodutibilidade para este método foi de aproximadamente 90%, tanto para área quanto para profundidade, o que foi considerado muito satisfatório. As caracterizações mediante as três técnicas podem ser verificadas através dos gráficos comparativos a seguir (Figuras 4.10; 4.11; 4.12; 4.13).

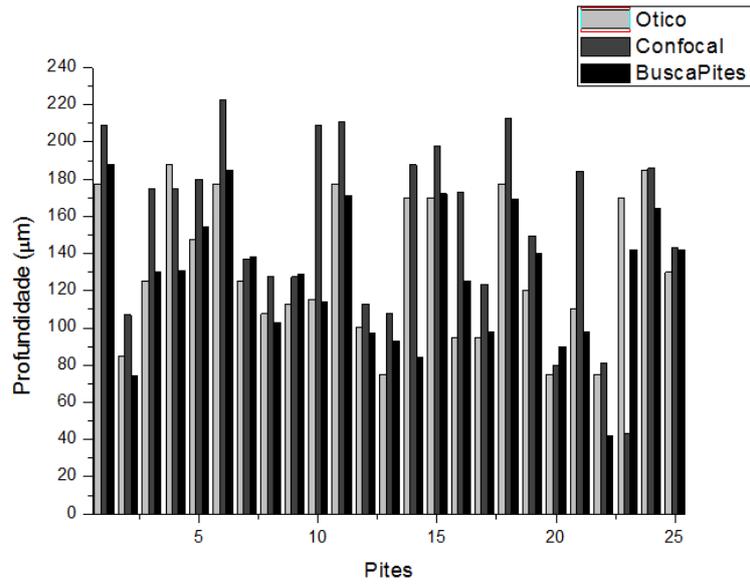


(a)

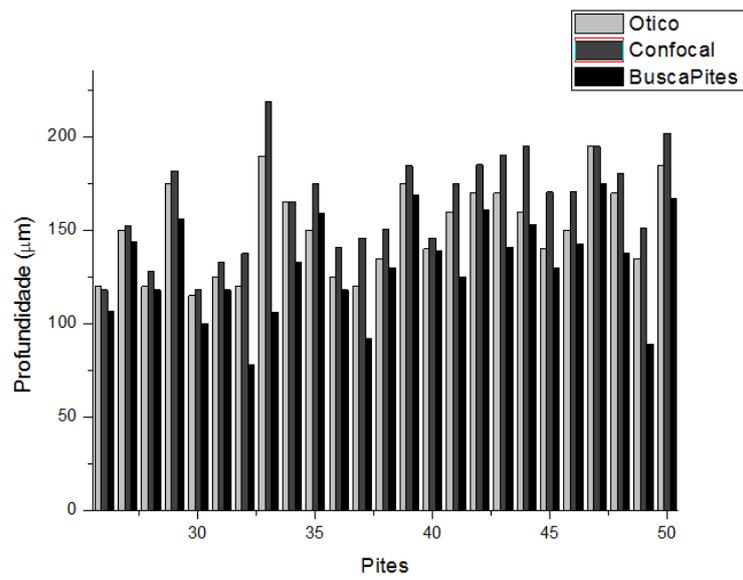


(b)

Figura 4.10: Comparação para área mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método direto (a, b).

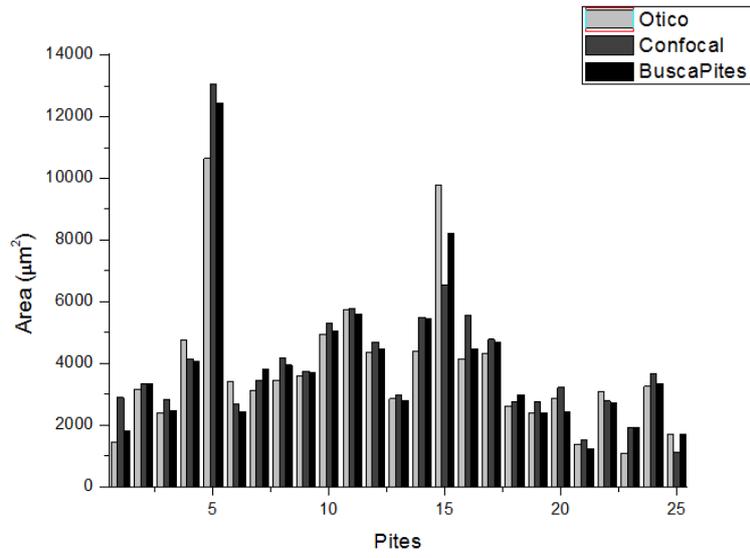


(a)

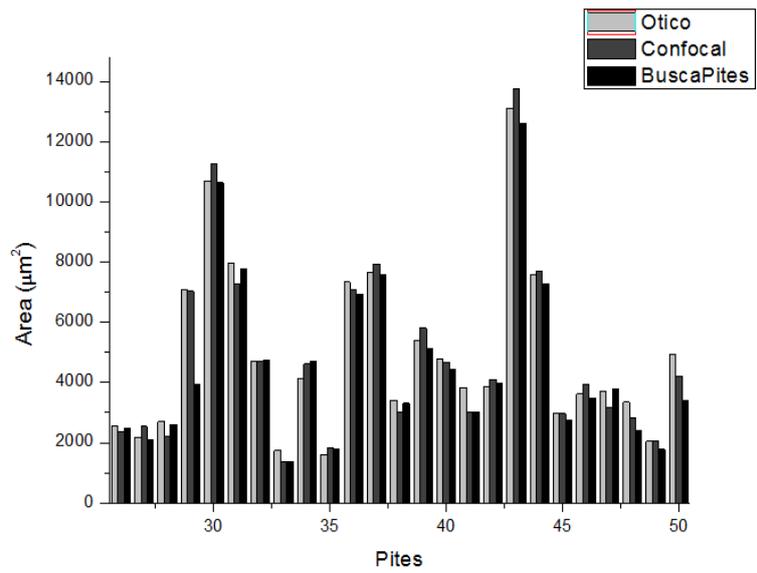


(b)

Figura 4.11: Comparação para profundidade mediante as três técnicas no cupom 1 pelo método direto (a, b).

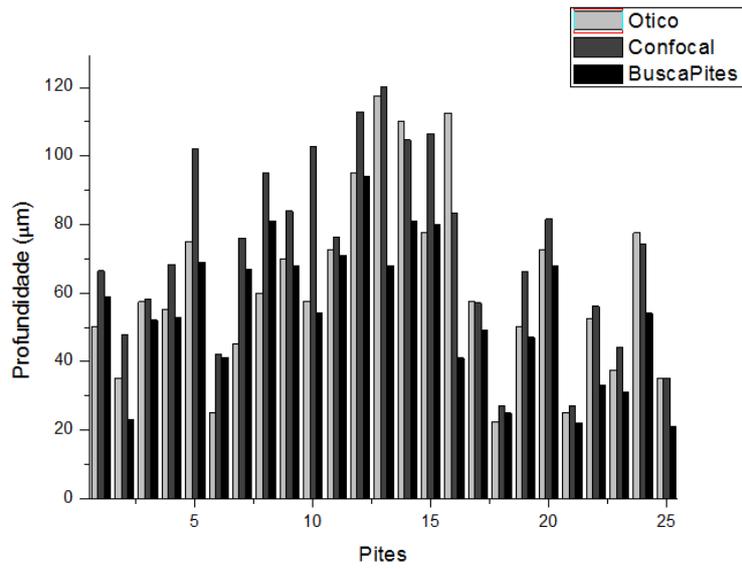


(a)

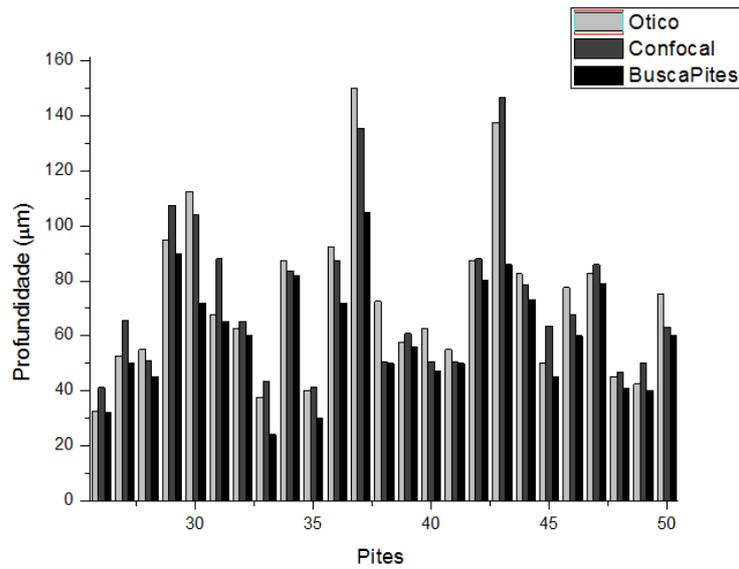


(b)

Figura 4.12: Comparação para área mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método direto (a, b).



(a)



(b)

Figura 4.13: Comparação para profundidade mediante as três técnicas no cupom 2 pelo método direto (a, b).

Para uma melhor interpretação foi realizada uma relação entre os microscópios confocal e Busca-Pites a partir do ótico, ou seja, uma comparação entre os valores mensuráveis, que foram as médias e os desvios da áreas dos pites. A Tabela 4.1 mostra que os valores ficaram próximos entre as técnicas, sugerindo que as mesmas apresentam uma relação comparativa satisfatória.

Tabela 4.1: Relação comparativa das médias e desvios entre as técnicas.

Microscópios	Ótico	Confocal	Busca-Pites
Ótico	1		
Confocal	0,998692292	1	
Busca-Pites	0,946642358		1

Essa relação foi realizada com base no ótico, por ser o convencional e mais utilizado. Portanto para valores de 100% do ótico, obteve-se uma comparação aproximada de 99% para o confocal e 94% para o Busca-Pites.

Em relação à norma NBR 9771 (1987), as três técnicas classificaram ambos cupons para valores quantitativos como A5B1C1. E em relação a norma NACE RP0775 (2005) as três técnicas classificaram a corrosão no cupom 1 como SEVERA e no cupom 2 como ALTA.

4.4 Considerações qualitativas em relação aos microscópios quanto à caracterização.

A microscopia óptica, apesar de ainda muito utilizada e ter apresentado valores reprodutivos pelo método indireto, apresenta algumas limitações, tais como baixa resolução para identificação dos pites mais profundos, registro manual das profundidades, impossível determinação precisa da profundidade de pites com formatos irregulares e presença intrínseca do fator humano. A densidade foi calculada manualmente (pites por imagem), conforme sugere a norma. Tais limitações tornam a técnica imprecisa e com dificuldades para a análise das condições reais de corrosão por pite do material.

Cabe ressaltar a facilidade de caracterização de densidade, área e profundidade de pites de corrosão pela técnica de microscopia confocal. Os resultados apresentam mais elevados quando comparados à microscopia óptica e pelo Busca-Pites. Este fato se explica por esta técnica possuir uma resolução maior, se tornando mais eficiente à primeira vista, principalmente para medição da profundidade dos pites, que se trata de um fator mais crítico.

Os resultados das áreas dos pites obtidos pelo Busca-Pites são relativamente menores, quando comparadas às outras técnicas. Há de se destacar a variabilidade desta técnica em relação às demais, pela interferência do operador ser mínima, o que traz maior confiabilidade nos resultados. No entanto, em relação a outros fatores trata-se de uma técnica ainda em aprimoramento, o que podemos concluir que os valores ainda podem ser mais próximos do que foram realmente.

4.5 Tempo investido para a caracterização

Essa etapa foi executada pelo método indireto, onde os tempos contabilizados foram de efetivo trabalho. Para o cupom 1, os pites maiores e bem definidos foram escolhidos e para o cupom 2, como eram muito pequenos e irregulares a escolha foi aleatória. Nem todos os pites da imagem foram medidos, uma vez que alguns eram muito complexos ou pouco profundos. Não foi contabilizado para o tempo de medição para o método direto, pois gastou-se muito tempo para identificar os mesmos pites, principalmente no cupom 2 classificado como "difícil", portanto o tempo de procura dissimularia os resultados. Os tempos foram computados em fases de execução:

Na microscopia ótica, foram somados os tempos para obtenção das imagens (captura e preparação da imagem), medição das áreas dos pites no programa (quando o pite era regular e bem definido utilizou-se da ferramenta automática, o que agilizava o processo, mas quando o contrário cada pite irregular e/ou duplo, a marcação era manual, com o risco de não ser circundado direito e a ação novamente repetida, quantas vezes fosse necessário até obter sucesso),

identificação dos pites mais profundos e medição das profundidades dos pites diretamente no microscópio bem como o tempo gasto para registrar os valores.

Apesar da microscopia confocal contar com a facilidade da imagem ser capturada pelo próprio microscópio e aberto pelo programa do mesmo, o maior tempo gasto não foi com as medições mas especificamente com a varredura do cupom pelo microscópio. Esse tempo foi identificado como obtenção da imagem e somado com a medição das áreas e profundidades que foram realizadas em sequência praticamente em simultaneidade e por fim a obtenção dos relatórios e planilhas já com todos os dados necessários.

No Busca-Pites o equipamento conta com uma máquina fotográfica acoplada ao microscópio, o que agilizou em partes a caracterização. Posto que o sistema posiciona o cupom segundo coordenadas na mesa XY, o laser identifica cada pite e ali realiza as medições, essa fase é dispendiosa. Porém, o tempo é recuperado quando, de uma única vez, todas as informações já ficam à disposição na tela e em sequência a possibilidade de gerar o relatório.

Na Tabela 4.2 é apresentado o tempo investido para caracterização por imagem do cupom 1 em minutos para as três técnicas. Foi uma média de 7 pites por imagem, constando um total de 8 imagens.

Tabela 4.2: Tempo de caracterização por microscopia ótica, confocal e Busca-Pites no cupom 1.

Microscópio	Ótico	Confocal	Busca-Pites
Etapas			
Obtenção da imagem	5	4	1.5
Cálculo da densidade	0.4	0.4	0.4
Medição área	3	1	0.8
Medição profundidade	4	3	4
Tempo Total (min)	12.5	8.5	6.8

Na Tabela 4.3 será apresentado o tempo investido para caracterização por imagem do cupom 2 em minutos para as três técnicas. Foi uma média de 25 pites por imagem, constando um total de 4 imagens.

Tabela 4.3: Tempo de caracterização por microscopia ótica, confocal e Busca-Pites no cupom 2.

Microscópio	Ótico	Confocal	Busca-Pites
Etapas			
Obtenção da imagem	5	6	1.5
Cálculo da densidade	1	1	1
Medição área	14	20	3
Medição profundidade	30	14	10
Tempo Total (min)	50	36	14.5

O tempo investido para caracterização de pites pelo Busca-Pites foi bastante reduzido, quando comparado à demais microscopias, em ambos os cupons. O fator relevante para que a técnica ótica ficasse em último lugar é a execução das fases em várias etapas. A microscopia confocal perde tempo com a varredura para a obtenção da imagem. O Busca-Pites precisa ser aperfeiçoado quanto a caracterização da profundidade, que em todo processo é a fase mais demorada, porém com a obtenção simultânea dos resultados da imagem (densidade, área e profundidade) e exportação automática para planilha torna-o o mais vantajoso em relação à rapidez na caracterização.

4.6 Vantagens e limitações das técnicas microscópicas

- Óptico

Vantagens: técnica ainda muito utilizada e relativamente fácil. O microscópio dispõe de um software que, na medição da área do pite permite que haja opção que esta ação seja feita de forma automática ou manual. Isso foi muito importante pois quando os pites eram de fácil percepção, a ferramenta automática era acionada, o que agilizava a medição, porém quando o pite era muito pequeno e irregular, a única forma de medir era a manual, utilizando uma caneta similar ao programa "*Paint*" da *Microsoft*.

Desvantagens: os cupons tiveram que ser fotografados primeiramente (o que dependeu da aquisição de uma boa máquina fotográfica) e em separado (o que dependeu tempo), pois as fotos foram salvas em outro computador que detinha o programa para a caracterização das áreas. Então foi possível realizar as medições referente às áreas dos pites no programa *Analysis 5 Olympus*. Antes de iniciar as medições das áreas, cada imagem era preparada com equalização e colocação da escala, ou seja, mais tempo gasto. Da mesma forma que a ferramenta "*Magic Wand*" foi identificada como um agente facilitador, pode ser considerada uma faca de dois gumes, pois houve situações em que a mesma circundou porções a mais ou a menos dos pites, principalmente os irregulares. Quando a medição era manual, muito cuidado devia ser tomado, pois a ferramenta circundava à mão livre, o que necessitava da destreza do operador. As medidas das profundidades foram realizadas no próprio microscópio, utilizando a técnica de diferença de foco, esse fator é muito limitador tanto em relação à resolução do microscópio que não explora os limites máximos/mínimos e quanto ao operador, uma vez que cada indivíduo possui uma percepção do que seria uma borda e fundo (do pite) nítidos. Como as medições das profundidades foram efetuadas em separado e posteriormente, os tempos também tiveram que ser anotados em separado e somados ao final do processo.

- Confocal

Vantagens: é um microscópio moderno o que traz tecnologia e maior confiabilidade aos resultados. Possui um *joystick* para posicionamento da amostra, o que evita o contato a todo momento do operador com a amostra. Possui resolução excelente e capacidade de aumentos maiores. Possui um *software* que permite visualizar toda a extensão do pite em alta resolução, as imagens podem ser trabalhadas em 2 (Figura 4.14 - a) ou 3 dimensões, podem ser giradas em 360° (Figura 4.14 - b). Além de existir várias possibilidades de deixar os pites em evidência, como o contraste de cores, por exemplo, conforme Figura 4.15 - b. As imagens podem ser salvas em uma variedade de formatos necessários, inclusive com a possibilidade de edição. As medições de densidade, área e profundidade são realizadas em uma rápida sequência, apenas com uma troca de recurso/tela. Os dados de caracterização podem ser exportados diretamente em planilhas de forma organizada. O programa também gera um relatório com a imagem dos pites selecionados com a escala em ordem de marcação (tanto da área quanto profundidade), contendo ainda, todas as informações: o aumento utilizado, tipo de escaneamento, densidade, área, profundidade, desvio padrão, média, entre outros.

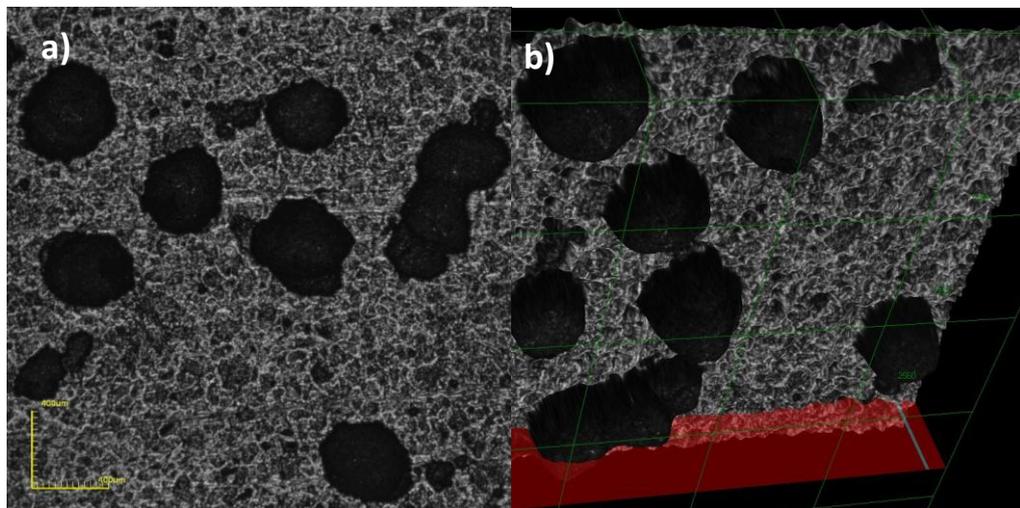


Figura 4.14: Imagem original em 2D (a) e 3D para análise de toda a extensão do pite (b).

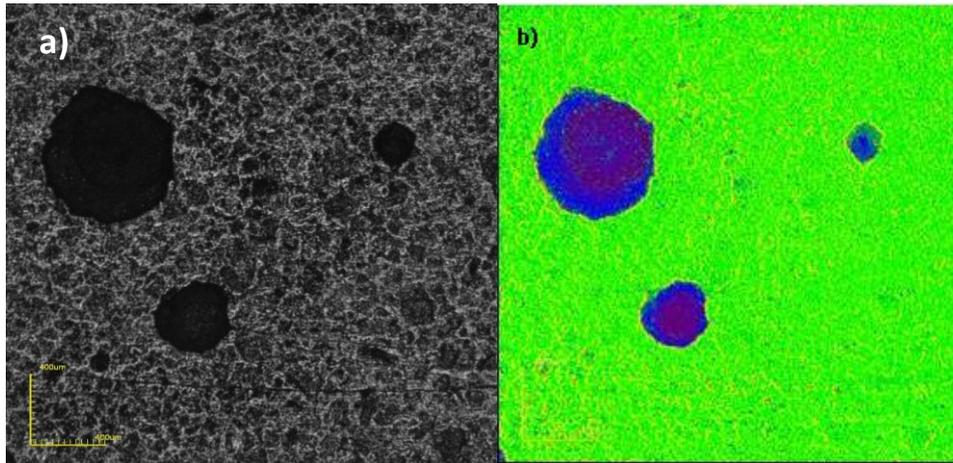


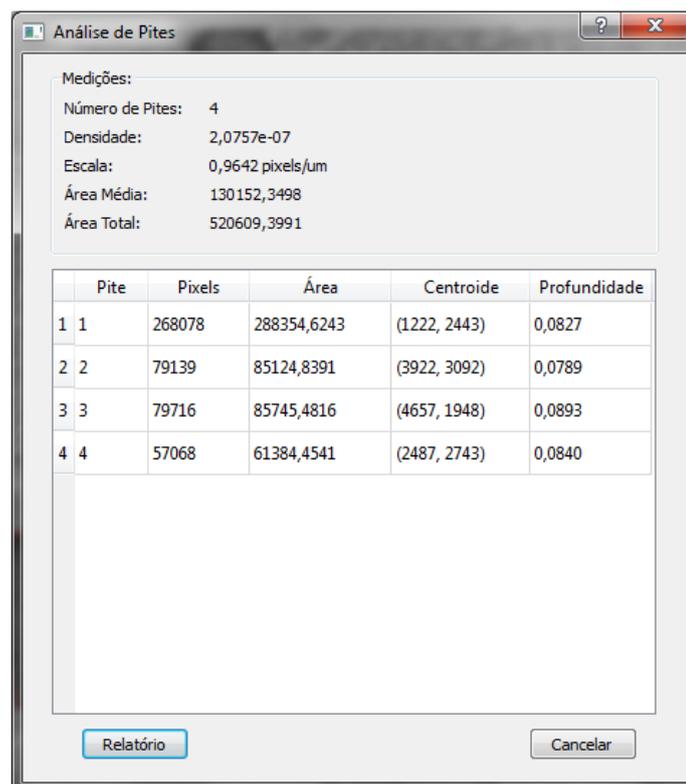
Figura 4.15: Imagem original monocromática (a) e opção de contraste em cores fluorescentes (b).

Desvantagens: mesmo sendo um microscópio moderno, uma facilidade se tornou um agente desgastante. Como o equipamento viabiliza todas as possibilidades de medição de uma só vez, a leitura do cupom se torna um pouco demorada. O microscópio confocal realiza uma leitura ponto a ponto em camadas, então foi observado que a maior parte do tempo gasto não foi usado efetivamente nas medições e sim na leitura do cupom por parte do equipamento. Existe ainda a limitação das ferramentas de marcação dos pites (tanto para área quanto profundidade), que apesar da evolução tecnológica, continuam de forma manual. Ou seja, os pites foram circundados um a um através de uma caneta similar à do programa *Paint* para desenho, portanto depende muito da destreza do operador, uma vez não circundado ao limite possível, novamente o processo era realizado até chegar a um resultado satisfatório.

- Busca-Pites

Vantagens: é um microscópio que une componentes dos outros dois microscópios presentes no estudo, possui uma câmera fotográfica acoplada que faz com que a etapa de captura da imagem seja simples, rápida e confiável, pois a mesma está fixa e não depende do operador manusear ou necessidade de editar configuração (distância, foco, luz, etc.). O equipamento possui uma mesa XY que é capaz de posicionar a amostra segundo coordenadas determinadas, além de contar

com o *joystick* para um posicionamento personalizado, evitando o contato do operador com a amostra. Analisa a imagem via *software*, determinando as coordenadas de cada pite e desloca automaticamente a amostra de forma a medir a profundidade de cada pite por meio de sensor ótico do tipo confocal. Esse fator é muito importante, pois retira ao máximo o envolvimento do operador com a amostra. Assim que a caracterização é finalizada, todos os valores ficam disponíveis na tela e na mesma aba há a opção de gerar o relatório (Figura 4.16). Observa-se que a maior vantagem é que toda a execução é realizada no sistema, através de ferramentas computacionais, fazendo com que as medidas sejam imparciais e mais confiáveis. Além da possibilidade de gerar um número maior de informações. Como foi recentemente desenvolvido não foi taxado como finalizado ainda há muito o que se explorar e melhorar.



The screenshot shows a software window titled 'Análise de Pites'. It contains a section for 'Medições' with the following data:

- Número de Pites: 4
- Densidade: 2,0757e-07
- Escala: 0,9642 pixels/um
- Área Média: 130152,3498
- Área Total: 520609,3991

Below this is a table with the following data:

	Pite	Pixels	Área	Centroide	Profundidade
1	1	268078	288354,6243	(1222, 2443)	0,0827
2	2	79139	85124,8391	(3922, 3092)	0,0789
3	3	79716	85745,4816	(4657, 1948)	0,0893
4	4	57068	61384,4541	(2487, 2743)	0,0840

At the bottom of the window are two buttons: 'Relatório' and 'Cancelar'.

Figura 4.16: Tela com dados da caracterização.

Desvantagens: como é um equipamento que funciona baseado em um sistema computacional, há necessidade de componentes de alta tecnologia para que

não dificulte ou embarace a execução da caracterização. Percebeu-se em algumas situações onde o sistema era pesado e ocorreram algumas dificuldades com a "rodagem" o que onerou certo tempo. É um equipamento ainda em desenvolvimento, o que gerou alguns questionamentos, como por exemplo, a capacidade e resolução do sensor confocal.

4.7 Análise comparativa entre operadores

Nesta etapa, foram consideradas as análises sob o ponto de vista de três operadores denominados a seguir como A, B e C. A caracterização, para fins comparativos entre operadores, ocorreu através da técnica de microscopia ótica, uma vez que, dentre as três técnicas foi considerada a que mais depende da sensibilidade e influência do operador. Foram escolhidas as mesmas regiões, com pites aleatórios para caracterização das áreas e os mesmos pites para caracterização de profundidade de dois cupons (um retangular e um disco) de cada um dos três fornecedores (MG Mecânica, Metal Sample e Roxar) e o cupom de aço grau T9 (CENPES). Esses resultados foram organizados em blocos de acordo com os fornecedores em ordem alfabética. Os resultados dos três operadores foram apresentados de modo comparativo através de histogramas e tabelas.

Nos histogramas pertinentes às áreas constam nos eixos das ordenadas as médias das áreas relacionadas as posições frente (F), verso (V) e lateral (L) de cada cupom que estão dispostas no eixo das abscissas. Quanto aos gráficos referentes à profundidade, no eixo das ordenadas, constam os dez pites mais profundos que estão dispostos no eixo das abscissas. Em algumas regiões analisadas não foram encontrados pites de corrosão. Isto posto, alguns gráficos não mostram os resultados de todas as regiões.

A seguir, nas Figuras 4.17, são apresentados os histogramas com os dados de área e profundidade dos cupons MGR e MGD, em sequência. Quanto à área do MGR, houve certa discordância, inclusive em algumas regiões, o operador C não considerou que houvesse pites. Já em relação à profundidade, as medições foram consideradas comparativas. Conforme análise do MGD, tanto área, quanto

profundidade houve dessemelhança entre valores, contudo maior concordância entre os operadores B e C.

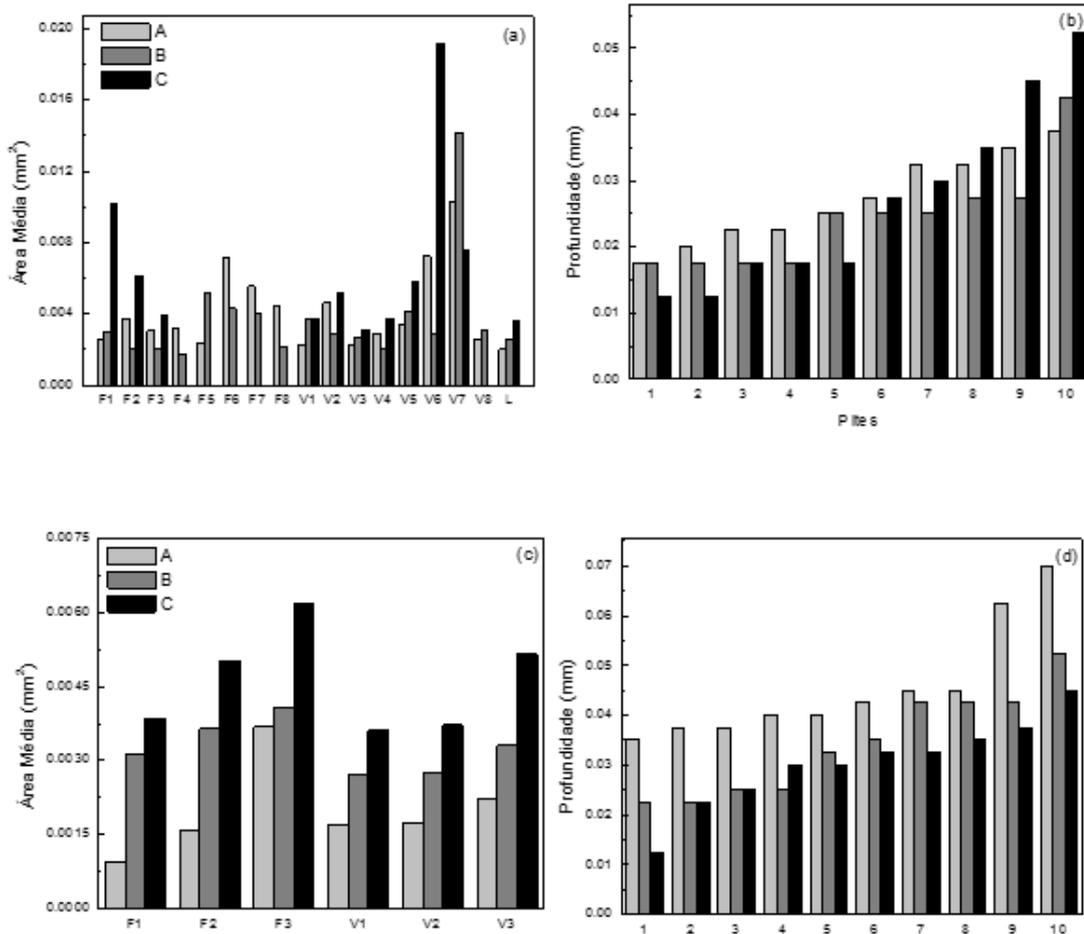


Figura 4.17: Área média por região e valores de profundidade dos dez pites mais significativos para os cupons MGR (a,b) e MGD (c,d), caracterizados por microscopia ótica por três operadores A, B e C.

Nas Figuras 4.18 são apresentados os histogramas com os dados de área e profundidade dos cupons MSR e MSD em sequência. Percebe-se que no cupom MSR algumas regiões analisadas não apresentaram pites pela ótica dos três operadores e novamente grande discordância entre os operadores para área e maior concordância entre os operadores A e B para a profundidade. Já no cupom MSD, valores bem heterogêneos quanto à área e conformidade somente entre os operadores A e C para profundidade.

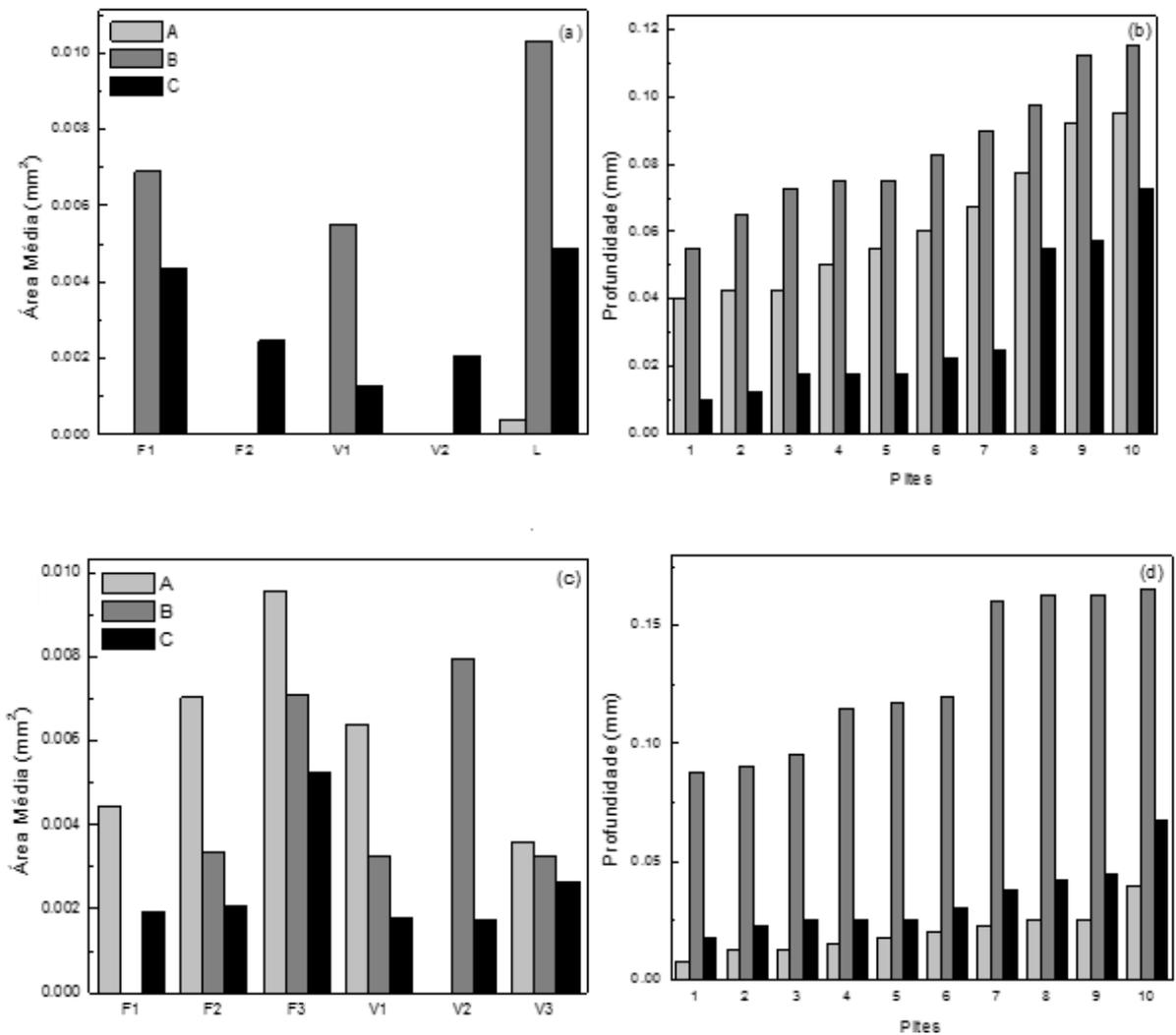


Figura 4.18: Área média por região e valores de profundidade dos dez pites mais significativos para os cupons MSR (a,b) e MSD (c,d), caracterizados por microscopia ótica por três operadores A, B e C.

Nas Figuras 4.19 são apresentados os histogramas com os dados de área e profundidade dos cupons ROR e ROD em sequência. Nos cupons ROR e ROD persiste a disparidade em relação às áreas, enquanto na profundidade em ambos os cupons houve concordância entre os operadores B e C com valores isolados para o operador A.

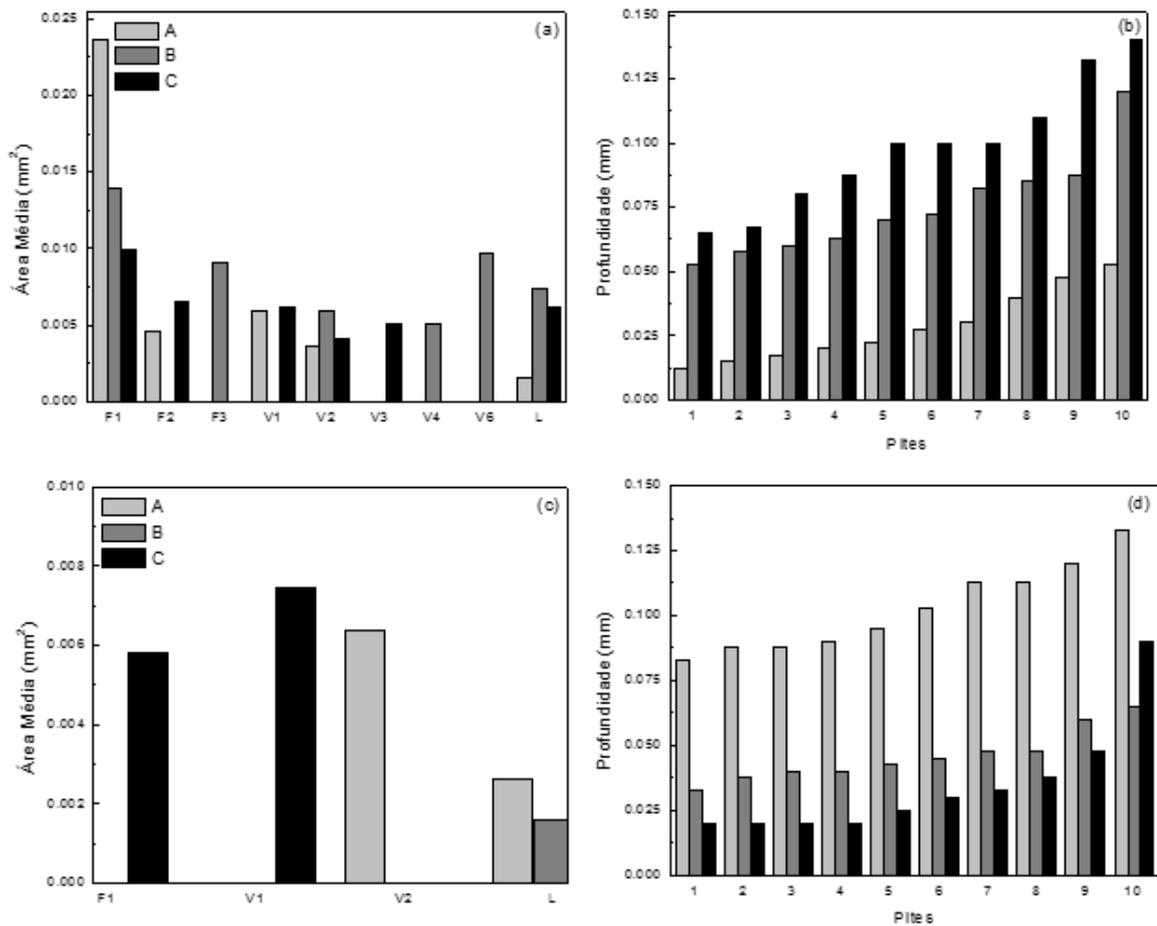


Figura 4.19:Área média por região e valores de profundidade dos dez pites mais significativos para os cupons ROR (a,b) e ROD (c,d), caracterizados por microscopia ótica por três operadores A, B e C.

A seguir nas Figuras 4.20 são apresentados os histogramas com os dados de área e profundidade do cupom T9. Os resultados encontrados pelos operadores para as medidas de áreas e profundidade, foram os mais contíguos entre todos os cupons analisados. Esse fato é justificado pela maior clareza e regularidade dos pites no aço T9, o que facilita a caracterização por parte dos operadores.

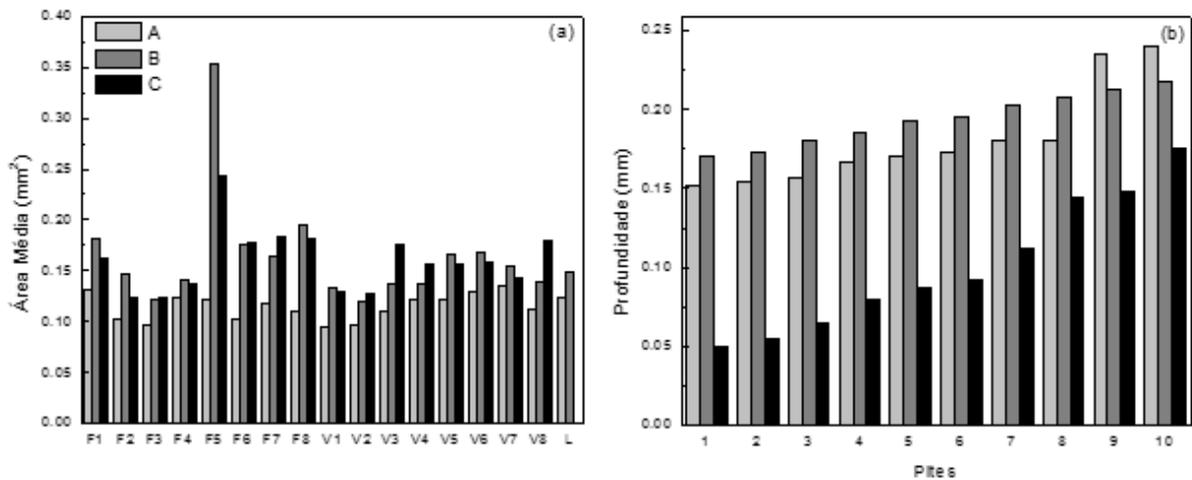


Figura 4.20: Área média por região (a) e valores de profundidade (b) dos dez pites mais significativos para o cupom T9R, caracterizado por microscopia ótica por três operadores.

Os resultados foram analisados também relacionando-se os fornecedores dos cupons com a quantidade total de pites e médias de densidade, área e profundidade. Através destes resultados foi gerada uma classificação comparativa aos valores quantitativos que segue os preceitos da norma ASTM G46-94. A Tabela 4.4 demonstra tais valores.

Tabela 4.4: Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão para os cupons investigados, caracterizados através da microscopia ótica convencional por três operadores A, B e C.

CUPOM	OPERADOR	CONTAGEM		ÁREA (mm ²)		Profundidade (mm)		ASTM
		Nº	Densid.	Média	Desvio	Média	Desvio	
MGR	A	314	6,3E+05	0,0041	2,3E-03	0,0273	6,8E-03	A5B1 C1
	B	1413	2,8E+06	0,0037	2,9E-03	0,0243	7,7E-03	A5B1 C1
	C	437	8,7E+05	0,0066	4,7E-03	0,0268	1,4E-02	A5B1 C1
MGD	A	231	1,3E+06	0,0020	9,2E-04	0,0455	1,2E-02	A5B1 C1
	B	282	1,6E+06	0,0033	5,2E-04	0,0343	1,1E-02	A5B1 C1
	C	317	1,8E+06	0,0046	1,0E-03	0,0303	8,9E-03	A5B1 C1
MSR	A	9	1,8E+04	0,0004	3,1E-03	0,0623	2,0E-02	A3B1 C1
	B	25	5,0E+04	0,0076	2,5E-03	0,0840	2,0E-02	A3B1 C1
	C	50	1,0E+05	0,0030	1,5E-03	0,0308	2,2E-02	A4B1 C1
MSD	A	31	1,7E+05	0,0062	2,4E-03	0,0198	9,2E-03	A5B1 C1
	B	72	4,0E+05	0,0050	2,3E-03	0,1275	3,2E-02	A5B1 C1
	C	86	4,7E+05	0,0026	1,4E-03	0,0338	1,5E-02	A5B1 C1
ROR	A	56	1,1E+05	0,0078	9,0E-03	0,0285	1,4E-02	A5B1 C1
	B	141	2,8E+05	0,0085	3,2E-03	0,0750	2,0E-02	A5B1 C1
	C	133	2,6E+05	0,0063	2,0E-03	0,0983	2,5E-02	A5B1 C1
ROD	A	117	6,4E+05	0,0045	2,7E-03	0,1023	1,7E-02	A5B1 C1
	B	54	3,0E+05	0,0016	2,2E-03	0,0458	1,0E-02	A5B1 C1
	C	9	5,0E+04	0,0056	2,0E-03	0,0343	2,2E-02	A3B1 C1
T9R	A	262	5,2E+05	0,1147	1,3E-02	0,1810	3,1E-02	A5B1 C1
	B	347	6,9E+05	0,1638	5,3E-02	0,1935	1,6E-02	A5B1 C1
	C	282	5,6E+05	0,1506	4,9E-02	0,1010	4,3E-02	A5B1 C1

Com os resultados da Tabela 4.4, observa-se variações significativas nos resultados obtidos pelos três operadores. Estas variações refletiram consideravelmente em algumas classificações, onde pode-se destacar os cupons MSR e o ROD quanto à densidade e área. Porém, apesar das oscilações percebidas os operadores encontraram, na maioria das vezes, a classificação A5 B1 C1 para o mesmo cupom analisado.

Como mencionado anteriormente, a avaliação dos pites de maior profundidade conta com grande influência do fator humano que decisivamente pôde influenciar os resultados finais. A avaliação do pite mais profundo parte do conhecimento individual de cada operador. Ademais, identificar o pite ou os dez pites mais profundos de um cupom é uma tarefa cansativa e bastante complexa.

A profundidade máxima de um pite de cada cupom, a taxa de pites e a classificação qualitativa da NACE RP0775 obtida pelos operadores estão apresentadas na Tabela 4.5. Em apenas dois dos sete cupons investigados, a classificação NACE dos três operadores foi a mesma.

Tabela 4.5: Profundidade Máxima de Pite (mm) e Taxa de Pite (mm/a) dos cupons avaliados, determinada de acordo com a norma NACE RP0775.

CUPOM	OPERADOR	Prof. Máx. (mm)	Taxa de Pite (mm/a)	Nace RP 0775
MGR	A	0,0375	0,1456	Moderada
	B	0,0425	0,1650	Moderada
	C	0,0525	0,2039	Moderada
MGD	A	0,0700	0,2718	Alta
	B	0,0525	0,2039	Moderada
	C	0,0450	0,1747	Moderada
MSR	A	0,0950	0,3689	Alta
	B	0,1150	0,4465	Severa
	C	0,0725	0,2815	Alta
MSD	A	0,0400	0,1553	Moderada

	B	0,1650	0,6407	Severa
	C	0,0675	0,2621	Alta
	A	0,0525	0,2039	Moderada
ROR	B	0,1200	0,4660	Severa
	C	0,1400	0,5436	Severa
	A	0,1325	0,5145	Severa
ROD	B	0,0650	0,2524	Alta
	C	0,0900	0,3495	Alta
	A	0,2400	2,9200	Severa
T9R	B	0,2175	2,6462	Severa
	C	0,1750	2,1292	Severa

Ao se analisar os resultados obtidos pelos fornecedores, evidencia-se que os cupons MGR e MGD foram os únicos que não apresentaram corrosão severa na análise dos três operadores. Estes cupons, também são os únicos de aço AISI 1010 como mostra os resultados da análise química por espectrometria ótica (Tabela 3.3).

Os cupons MSR/MSD e ROR/ROD apresentaram as maiores taxas de corrosão entre os fornecedores avaliados. Estes cupons são fabricados de aço AISI 1018.

O cupom do aço T9R apresentou uma elevada taxa de corrosão, o que resultou em uma classificação severa em todas as análises realizadas. A maior nitidez dos pites deste cupom, como já mencionado anteriormente, trouxe influência direta na mesma classificação, encontrada pelos três operadores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

1. Para estimar a confiabilidade do busca-pites, foram realizados testes comparativos quanto os aspectos quantitativos deste microscópio com o convencional ótico e confocal. Segundo os resultados apresentados no capítulo 4 a comparação foi considerada reprodutiva, o Busca-Pites se mostrou uma técnica promissora.
2. Quanto às caracterizações pelos dois métodos, pode-se concluir que quanto ao método indireto por a escolha ser aleatória, a caracterização se dá de uma forma simples. O desafio e problemática se resume na procura pelos pits específicos no método direto, dentre as três técnicas a ótica levou a desvantagem devido ao fato do movimento da mesa onde o cupom fica localizado ser manual e as outras técnicas conta com um "Joystick" para tal movimentação.
3. As medições foram realizadas contabilizando os tempos gastos para caracterização por cada técnica. Pode-se concluir que no quesito rapidez na obtenção dos resultados o Busca-Pites se mostrou uma técnica muito eficiente.
4. Na comparação entre operadores, nota-se que o fator humano tem influência relevante, principalmente na caracterização da profundidade dos pits. Os diferentes resultados obtidos pelos operadores proporcionaram distintas classificações de taxa de pite segundo a NACE RP0775.
5. Em relação às vantagens e limitações, a microscopia ótica se mostrou uma técnica antiquada para as novas demandas. A microscopia confocal apesar de rápida na obtenção dos resultados finais possui a desvantagem de ser influenciada pelo operador. O Busca-Pites se mostrou uma opção de

caracterização bem eficiente, pois foi possível determinar um número muito maior de informações em um tempo muito reduzido. Porém, apesar das vantagens descritas os testes mostraram que alguns pites apresentavam dificuldade em ser medidos pela sua própria morfologia complexa e acabavam gerando resultados não confiáveis na determinação da profundidade.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

Apesar das normas NACE RP 0775, NBR 9771, ASTM G46 nortearem esta dissertação, alguns tópicos das mesmas já se encontram antiquadas para a nova demanda do mercado quanto ao ensaio e monitoramento da corrosão em cupons. A fim de prosseguir no avanço desse estudo tão importante para o setor industrial seria de muita valia a adequação das normas às novas demandas, até mesmo, criação e implementação de normas internas.

Em relação aos resultados obtidos, os mesmos foram satisfatórios, porém, melhorias podem ser implementadas afim de se obter resultados mais precisos em relação a técnica Busca-Pites e assim, podem colaborar para o aumento da qualidade do processo. Como trabalhos futuros em relação ao *software*, novas ferramentas podem ser praticadas, como, mapeamento das áreas de uma só vez, o zoom localizado em uma determinada região de interesse, o ajuste do intervalo de tom de cinza da ferramenta de inclusão de pites. Quando ao microscópio, a principal limitação encontrada foi com a utilização do sensor confocal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baboian, R. (2005). *Corrosion tests and standards: Application and interpretation*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.

Callister Jr. W. D. (2008). *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução*.

Clarke, A. R. e Eberhardt, C. N. (2002). *Microscopy techniques for materials science*. Woodhead Publishing. 1st Edition. Published by CRC Pr I Llc, 2002.

D'alkaine, C.V., Filho, A. R., Bocchi, N. & Rocha, S. B. (1988). *Corrosão e Proteção Pinturas Industriais*. Editora UFSCar.

Engelhardt, G.; Macdonald, D.D. (2004). *Corrosion Science*, 46.

Ferreira *et al.*, (2002). Curso de formação de operadores de refinaria: *Química Aplicada - Corrosão*. Curitiba : PETROBRAS : UnicenP, 2002. 32 p. : il. ;

Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A. (2014). *A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos*. Rev. Virtual Quim. Data de publicação na Web: 20 de dezembro de 2013. <http://www.uff.br/rvq>.

Gemelli, E. (2001). *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. Rio de Janeiro: LTC. VI 01.

Gentil, V. (2003). *Corrosão*. (4^a Ed). Rio de Janeiro: LTC.

Heidersbach, R. (2011). *Inspection, monitoring, and testing*. Metallurgy and corrosion control in oil and gas production. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons.

Jambo, H. C. M.; Fófano, S. (2008). *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda.

Jasiczek, Kaczorowski, Kosieniak e Innocenti. (2012). *A new approach to characterization of gas turbine components affected by pitting corrosion*. Technical Article - Peer Reviewed. Vol 12. Issue 3.pp305-313.

Jones, D. A. (1996). *Pitting and crevice corrosion. Principles and prevention of corrosion*. Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall.

Koliosa, A; Srikantha, S; Salonitisb, K. (2014). *Numerical simulation of material strength deterioration due to pitting corrosion*. Science Direct, 13 (2014) 230-236.

Mahadevan, S., Shi P. (2000). *Probabilistic estimation of pitting corrosion fatigue life*. 41st AIAA Structural Dynamics and Materials Conference and Exhibit.

Mainier, F. B. (2011). *Corrosão e inibidores de corrosão*. Acesso em 20 de Fev. 2015.

Manhães, D. C. (2015). *Desenvolvimento e montagem do busca-pite. Um equipamento para caracterização de pites de corrosão em cupons*. Campos dos Goytacazes -RJ. UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense.

MANSUR, H. S. (2005). *Caracterização e análises de materiais e interface*.

Merçon, F.; Guimarães, P.I. C. e Mainier, F. B. (2004). *Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico*. Química Nova na Escola, Vol. 19.

Nimmo, B. and Hinds, G.; (2003). *Beginners guide to corrosion*. Corrosion Doctors. Corrosion Guides – National Physical Laboratory. Retrieved 08/08/2009, from <http://corrosion-doctors.org/index.htm>.

Nogueira, I. L., (2013). *Desenvolvimento de software para identificação e caracterização de pites de corrosão em cupons*. Campos dos Goytacazes -RJ. UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Norma ABNT NBR 8397, (1984). *Grandezas e unidades aplicadas à corrosão não uniforme na ausência de tensões mecânicas*.

Norma ABNT NBR 9771, (1987). *Exame e avaliação da corrosão por pite*.

Norma ASTM G46, (1994). (reaprovada em 2005). *Examination and evaluation of pitting corrosion*.

Norma Nace Standard RP0775 (2005). *Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*, item nº 21017, ISBN 1-57590-086-6, 2005.

Novak, P. (2007). *Environmental deterioration of materials*. Slovakia: WIT Press.

Nunes, L. P. (2007). *Fundamentos de resistência à corrosão*. Rio de Janeiro: Editora Interciência.

P. Van der Weeën; Alexsandro M. Zimer, Ernesto C. Pereira, Lucia H. Mascaro, Odemir M. Bruno, Bernard De Baets. (2014). *Modeling pitting corrosion by means of a 3D discrete stochastic model*. Corrosion Science 82 (2014) 133-144.

Pannoni, F. D. (2007). *Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio*. Perfis Gerdau Aço Minas. Coletânea do Uso do Aço. 4ª Ed.

Ponte, A. H. (2003). *Fundamentos da corrosão*. Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, SC.

Ramanathan, L. V. (1990). *Corrosão e seu controle*. Editora Lemus.

S. Caines *et al.* (2013). *Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 26 (2013) 1466 e1483.

Silveira, G. B., Pereira, E. C., Pereira, A. G., Rocha, R. P., Figueira, M., Finamore, D., & Salvador, A. D. (2014). *Microscopia óptica e microscopia confocal como técnicas comparativas para caracterização de pites em cupons de corrosão*. ABRACO. Fortaleza/CE.

Souza Filho, J. E.; (2002). Material de aula: *Processamento primário de fluidos: separação e tratamento*. Universidade Petrobrás, Salvador.

Srinivasan, S., Cook, S.W. (1999) *Program for Evaluation and Determination of Corrosion of Steels – PREDICT*, CD-ROM Houston, Texas: InterCorr International Inc.

Teixeira, M; Silva, A. G. P.; Pereira, E. C.; Filgueira, M.; Paranhos, R. P. R.; *Caracterização de cupons de corrosão*. (2013). Ciências Exatas e da Terra. Rio de Janeiro. ISSN 2177- 6180

Telles, P. C. S. (2003). *Materiais para equipamentos de processo*. (6ª Ed.). Rio de Janeiro: Editora Interciência.

Terzi, R.; Mainier, F. B. (2008) *Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore*. TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul, v. 12, n. 1. Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

Referências das imagens:

Fonte: (<http://corrmetufpa.blogspot.com.br/2011/09/corrosao-metalica-2011.html>) em 25/02/2015.

Fonte: (<http://www.epoxipiso.com.br/2012/11/formas-de-corrosao.html>) em 26/02/2015.

Fonte: (<http://www.epoxipiso.com.br/2012/11/formas-de-corrosao.html>) em 26/02/2015.

Fonte: (<http://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>) em 26/02/2016.