

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO UNIFORME E PUNTIFORME EM MEIO AQUOSO  
AERADO UTILIZANDO A TÉCNICA DE CUPONS DE PERDA DE MASSA**

**DILHERMANDO JOSÉ FINAMORE**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
JANEIRO - 2016**

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO UNIFORME E PUNTIFORME EM MEIO AQUOSO  
AERADO UTILIZANDO A TÉCNICA DE CUPONS DE PERDA DE MASSA**

**DILHERMANDO JOSÉ FINAMORE**

"Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JANEIRO - 2016

# **AVALIAÇÃO DA CORROSÃO UNIFORME E PUNTIFORME EM MEIO AQUOSO AERADO UTILIZANDO A TÉCNICA DE CUPONS DE PERDA DE MASSA**

**DILHERMANDO JOSÉ FINAMORE**

"Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 25 de janeiro de 2016

Comissão Examinadora:

---

D Sc. Angelus Giuseppe Pereira da Silva – LAMAV/CCT/UENF

---

Ph.D. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova – LAMAV/CCT/UENF

---

D Sc. Ronaldo Pinheiro da Rocha Paranhos – LAMAV/CCT/UENF

---

D Sc. Elaine Cristina Pereira – Faculdade Redentor

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**53/2016**

Finamore, Dilhermando José

Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa / Dilhermando José Finamore. – Campos dos Goytacazes, 2016.

xxi, 120 f. : il.

Tese (Doutorado 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 .

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 108-111.

1. CORROSÃO UNIFORME 2. CORROSÃO PUNTIFORME 3. CUPONS PERDA DE MASSA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD

620.11223

*À Jesus Cristo, autor e consumidor da minha fé.*

*Aos meus pais, pelas orações, pelo amor, carinho, compreensão e exemplo de vida.*

*À minha esposa, Lisa Mara de Almeida Finamore, pelos momentos de ausência e por realizar os papéis de mãe e pai em vários momentos e pelo incentivo incondicional aos meus estudos.*

*Aos meus filhos Matheus Finamore e Ana Caroline de Almeida Finamore, que por muitos momentos foram privados da presença do pai, deixaram de passear, mas me inspiraram a continuar lutando.*

## AGRADECIMENTOS

A todos os que contribuíram para a realização desta tese de doutorado, os meus sinceros agradecimentos. Às pessoas que se fizeram presentes, que foram solidárias, que torceram por mim. Se hoje me torno doutor é porque Deus colocou em meus caminhos pessoas especiais como vocês.

Gostaria de começar pelo Prof. Angelus, que não foi apenas o orientador mais também um grande amigo, pela paciência e perseverança durante estes quatro anos de trabalho conjunto.

Aos amigos Alcirley e Elaine, a bíblia diz que há amigos mais chegados que irmãos, vocês não foram apenas companheiros de trabalho e sim parceiros indispensáveis na conclusão desta tese, que Deus possa retribuir tudo que fizeram por mim.

Agradeço também ao meu sempre mestre Alan Monteiro Ramalho por todo o incentivo durante a graduação, pela confiança no meu trabalho durante a iniciação científica e posterior mentor de minha entrada no mestrado e prosseguimento no doutorado.

Ao amigo e companheiro de trabalho Orlandemberg Pereira com todo seu apoio, me ajudou a elaborar procedimentos e a conduzir as análises químicas necessárias.

A minha sempre coordenadora e amiga Angélica Dias, que durante todo o tempo me incentivou e fez o possível e algumas das vezes o impossível para me ajudar a estudar.

O meu agradecimento também à empresa em que trabalho, a Petrobras, que doou a célula de testes a UENF. Ao meu gerente e irmão Renato Loureiro pela compreensão em alguns momentos de ausência.

Um agradecimento especial aos meus pastores Joélcio Rodrigues, Ronaldo da Silveira e Josué Rangel pelas orações e encorajamento.

Ao meu pai João Batista Finamore e minha mãe Rosânia Terezinha Finamore que em segundo lugar é a razão da minha vida. Aos meus irmãos Dilmar, João Batista e Jairo por serem exemplos de garra e de luta e que sempre estiveram ao meu lado me incentivando. E a minha esposa Lisa Mara, que pagou um preço

muito alto sendo privada de muitos sonhos, mas sempre otimista e olhando para frente e dizendo que a cada dia estava mais próximo do fim.

Aos meus filhos Ana Caroline e Matheus que me encorajam pelo seu amor e carinho e que sempre pedem a Deus para me ajudar em todos os momentos.

## RESUMO

A presente tese apresenta um estudo detalhado de três tipos de aços, sendo o AISI 1010, AISI 1018 e API 5LX-60 expostos a dois tipos de fluido, água potável e água salgada sintética. O objetivo principal do trabalho foi avaliar a corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa. Foram avaliados os seguintes parâmetros: fluido, fornecedor, geometria, acabamento superficial e tempo de exposição. Aspectos metalúrgicos como, microestrutura, defeitos, inclusões, tipo de processamento e composição química dos cupons, foram avaliados a fim de correlacionar tais parâmetros com as taxas de corrosão uniforme e puntiforme. Os cupons foram caracterizados por metalografia convencional e ensaiados em loop de corrosão. As taxas de corrosão uniforme e puntiforme foram determinadas de acordo com a NACE RP 1775. Foram observados que os aspectos metalúrgicos não influenciam na corrosão uniforme dos cupons, entretanto, na corrosão puntiforme, estes aspectos são extremamente significativos. Os parâmetros como, composição química, tipo de processamento na fabricação dos cupons e presença de inclusões são fatores que estão correlacionados ao desenvolvimento de pites de corrosão em cupons de perda de massa. Existe uma relação direta entre o teor de enxofre e a densidade de inclusões e, conseqüentemente, a densidade de pites presente nos cupons após ensaio em loop de corrosão. Dentre os três fornecedores avaliados, os cupons AISI1018-MS em ambas as geometrias, foram os que apresentaram menor densidade de inclusões e conseqüentemente, menor densidade e taxa de corrosão por pites. Estes fatos estão associados ao processo de fabricação destes cupons e ao tratamento térmico de esferoidização da cementita. O desenvolvimento da tese proporcionou alterações significativas na especificação de cupons de perda de massa para a indústria brasileira de petróleo.

**Palavras Chaves:** Corrosão uniforme, Corrosão puntiforme, Cupons perda de massa.



## ABSTRACT

This thesis presents a detailed study of three types of steel, and AISI 1010, AISI 1018 and API 5LX-60 exposed to two types of fluid, potable water and synthetic seawater. The main objective of this work was to evaluate the uniform and pitting corrosion, in aerated fluid, using the technique of mass loss coupons. The following parameters were evaluated: fluid, geometry, surface and exposure time. Metallurgical aspects as microstructure, defects, inclusions, type of processing and chemical composition of the coupons were evaluated, in order to correlate these parameters with the uniform and pitting corrosion rates. The coupons were characterized by conventional metallography and tested corrosion loop. The uniform and pitting corrosion rates were determined according to NACE RP 1775. The metallurgical aspects do not affect the uniform corrosion of the coupons, however, in pitting corrosion, these aspects are extremely significant. Parameters as chemical composition, type of processing in the manufacture of coupons and presence of inclusions, are factors which are correlated to the development of pitting corrosion mass loss coupons. There is a direct relationship between the sulfur content and density of inclusions and thus the pitting density after this the coupons from corrosion test loop. Among the three evaluated providers, AISI1018-MS coupons in both geometries, were those with lower density of inclusions and consequently lower density and rate of corrosion pitting. These facts are associated with the manufacturing process of these coupons and heat treatment of spheroidizing of cementite. The development of the thesis provided significant changes in the specification of weight loss coupons for the Brazilian oil industry.

**Keywords:** Uniform corrosion; Pitting corrosion; Weight loss coupons.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Justificativas.....	3
1.4 Ineditismo.....	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Razões para o estudo da corrosão.....	5
2.2 Histórico.....	6
2.3 Fundamentos da corrosão.....	7
2.3.1 Potencial de eletrodo.....	10
2.3.2 Equações de Nernst.....	13
2.3.3 Aplicação da Equação de Nernst nas reações anódicas e catódicas.....	15
2.3.4 Aplicação da Equação de Nernst para meios aquosos.....	15
2.3.5 Diagramas de Pourbaix.....	16
2.3.6 Efeitos das variáveis do meio aquoso na corrosão.....	21
2.3.6.1 Influência da temperatura e do oxigênio dissolvido na taxa de corrosão.....	21
2.3.6.2 Influência do pH na corrosão por O <sub>2</sub> em aço carbono.....	24
2.3.6.3 Outras variáveis do meio aquoso.....	24
2.3.7 Efeitos das variáveis metalúrgicas na corrosão.....	25
2.3.8 Formas de corrosão.....	28
2.4 Corrosão por pite.....	29
2.4.1 Formação dos pites.....	30
2.4.2 Mecanismos de Iniciação do pite.....	32
2.4.2.1 Mecanismo de penetração.....	32
2.4.2.2 Mecanismo de filme fino.....	33
2.4.2.3 Mecanismo de ruptura do filme.....	33
2.4.3 Propagação.....	34

2.5 Monitoramento da Corrosão.....	35
2.5.1 Análise de Oxigênio Dissolvido.....	35
2.5.2 Análise do potencial de hidrogênio (pH).....	37
2.5.3 Utilização da técnica de cupons na avaliação da corrosividade da água.....	38
2.6 Métodos de Fabricação dos Metais.....	39
2.6.1 Classificação.....	40
2.6.2 Fibramento Mecânico e Cristalográfico.....	44
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 Materiais Utilizados.....	47
3.1.1 Fabricação dos Cupons.....	49
3.2 Preparação Metalográfica.....	51
3.3 Caracterização dos Cupons.....	52
3.3.1 Análise Química.....	52
3.3.2 Caracterização de Inclusões.....	52
3.3.3 Difração de Raios X.....	52
3.3.4 Análise Microestrutural.....	53
3.3.5 Microdureza Vickers.....	53
3.3.6 Acabamento Superficial.....	53
3.4. Exposição ao Meios Corrosivos.....	54
3.4.1 Célula de corrosão.....	55
3.5. Análise da Corrosão Uniforme.....	56
3.6. Análise da Corrosão Puntiforme.....	58
3.7 Influência Parâmetros Operacionais nas Taxas Corrosão Uniforme e Puntiforme..	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 Caracterização por Cupons.....	61
4.1.1 Análise Química por Espectrometria Ótica.....	61
4.1.2 Caracterização das Inclusões por Microscopia Ótica e Eletrônica.....	62
4.1.3 Difração de Raios X.....	70
4.1.4 Aspecto Microestrutural.....	71
4.1.5 Microdureza Vickers.....	75

4.1.6 Acabamento Superficial.....	76
4.2 Parâmetros obtidos durante Ensaio em Loop de Corrosão.....	78
4.3 Avaliação da Corrosão Uniforme em Cupons.....	81
4.3.1 Avaliação do Fornecedor e Geometria dos Cupons de Perda de Massa.....	81
4.3.2 Avaliação do Acabamento Superficial.....	86
4.3.3 Avaliação do Tempo de Exposição.....	90
4.4 Avaliação da Corrosão Puntiforme em Cupons.....	93
4.4.1 Avaliação do Fornecedor e Geometria dos Cupons de Perda de Massa.....	93
4.4.2 Avaliação do Acabamento Superficial.....	99
4.4.3 Avaliação do Tempo de Exposição.....	101
5. CONSIDERAÇÕES E DISCUSSÕES FINAIS.....	104
6. CONCLUSÕES.....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
ANEXO A.....	112
ANEXO B.....	113
ANEXO C.....	114
ANEXO D.....	115
ANEXO E.....	116
ANEXO F.....	117
ANEXO G.....	118
ANEXO H.....	119
ANEXO I.....	120

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Formas de corrosão.....	9
Figura 2.2	Potenciais de eletrodos padrão.....	11
Figura 2.3	Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial – pH para o sistema ferro, água a 25°C.....	17
Figura 2.4	Diagrama simplificado de potencial e pH para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O.....	20
Figura 2.5	Efeito da velocidade de fluxo e teores de oxigênio na taxa de corrosão do aço em salmoura, 3% NaCl (a). Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão do aço (b).....	22
Figura 2.6	Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro em água aerada e em temperatura ambiente, esquemático.....	24
Figura 2.7	Relação entre tendência do metal de ser corroído com o potencial de oxidação da solução.....	25
Figura 2.8	Orientação Cristalográfica em relação à superfície metálica.....	26
Figura 2.9	Relação entre corrosão em microestrutura.....	27
Figura 2.10	Possíveis interações entre inclusão e metal base no processo de corrosão.....	28
Figura 2.11	Hierarquia das principais formas de corrosão.....	29
Figura 2.12	Representação dos principais tipos de pites.....	30
Figura 2.13	Representação da quebra da camada passivadora.....	31
Figura 2.14	Formação de pite com indicação de área anódica e catódica.....	31
Figura 2.15	Iniciação de pites por mecanismo de penetração.....	32
Figura 2.16	Iniciação de pites por mecanismo do filme fino.....	33
Figura 2.17	Iniciação de pites por mecanismo de ruptura do filme.....	34
Figura 2.18	Propagação de pites através da formação de eletrólito.....	35

Figura 2.19	Esquema das técnicas de fabricação mais utilizadas na fabricação de peças metálicas.....	41
Figura 2.20	Forjamento usando várias etapas e materiais.....	42
Figura 2.21	Diferentes formas de laminação.....	42
Figura 2.22	Extrusão de tubos.....	43
Figura 2.23	Esquema de um processo de trefilação.....	43
Figura 2.24	Ilustração dos dois planos na laminação (longitudinal e transversal) e a direção de laminação (RD).....	44
Figura 2.25	Micrografia de um aço UNS G10200 laminado mostrando as bandas alongadas de perlitas (negro) e os grãos de ferrita. (a) transversal (b) longitudinal.....	44
Figura 2.26	Comportamento das inclusões duras e plásticas após conformação.	45
Figura 2.27	Inclusões de Óxidos de Alumínio sendo quebradas durante o processo de laminação.....	45
Figura 3.1	Fluxograma das Etapas Experimentais.....	46
Figura 3.2	Ilustração de retirada de material do tubo de aço API 5LX-60 para fabricação dos cupons API.....	51
Figura 3.3	Célula de corrosão, visão frontal. 1- Variador de frequência das bombas com função desliga, 2- Indicador de velocidade de fluxo (m/s), 3- Indicador de temperatura, 4- Sonda de resistência elétrica e 5- Sonda Galvânica.....	55
Figura 3.4	Célula de corrosão, visão da parte traseira: 1- Reservatório principal do fluido 200 L, 2- Reservatório intermediário do fluido 60 L, 3- Bombas centrífugas e 4- Componentes eletrônicos dos indicadores e controladores.....	56
Figura 3.5	Níveis de classificação segundo a ASTM G46-94.....	59

Figura 4.1	Aspecto microscópico após polimento dos cupons AISI1010-JFR (a,b); AISI 1010-JFD (c,d), AISI1018-ROR (e,f), AISI1018-ROD (g,h), nas seções longitudinal (a,c,e,g) e transversal (b,d,f,h). Microscopia ótica, 100X.....	63
Figura 4.2	Aspecto microscópico após polimento dos cupons AISI1018-MSR (a,b); AISI1018-MSD (c,d), API 5L (e,f), nas seções longitudinal (a,c,e) e transversal (b,d,f). Microscopia ótica, 100X.....	64
Figura 4.3	MEV do cupom AISI1010-JFR (a). Análise pontual por EDS (b) indicado em (a) por 1.....	66
Figura 4.4	MEV do cupom AISI1010-JFD (a). Análise pontual por EDS (b,c) indicado em (a) por 1 e 2.....	66
Figura 4.5	MEV do cupom AISI1010-JFD (a). Análise pontual por EDS (b,c) indicado em (a) por 1 e 2.....	67
Figura 4.6	MEV do cupom AISI1018-ROR (a). Análise pontual por EDS (b) indicado em (a) por 1. MEV do cupom AISI1018-ROD (c). Análise pontual por EDS (d) indicado em (c) por 1. MEV do cupom AISI1018-ROD (e). Análise pontual por EDS (f) indicado (e) por 1....	68
Figura 4.7	Difração de raios X dos cupons de corrosão retangulares. Picos identificados por * correspondem à fase de cementita - Fe <sub>3</sub> C.....	70
Figura 4.8	Microestrutura dos cupons AISI 1010-JFD (a,b), AISI1010-JFR (c,d), AISI1018-ROD (e,f), AISI1018-ROR (g,h), nas seções longitudinal (a,c,e,g) e transversal (b,d,f,h).....	72
Figura 4.9	Microestrutura dos cupons AISI1018-MSR (a,b), AISI1018-MSD (c,d) e API 5LX-60 (e,f), nas seções longitudinal (a,c,e) e transversal (b,d,f).....	73

Figura 4.10	Microestrutura da Cementita esferoidizada (a,b) presente nos cupons AISI1018-MSR. MEV (c) e espectro de emissão de raios X característicos (d) obtido por análise EDS indicado em (c) por 1.....	75
Figura 4.11	Imagens de microscopia confocal da superfície de cupons com diferentes acabamentos superficiais. Superfície polida (a), convencional (b), rugosa (c) e super rugosa (d).....	77
Figura 4.12	Valores de pH (a), OD (b) e CD (c) coletados diariamente durante ensaio em loop de corrosão tendo fluido a água potável (AP).....	79
Figura 4.13	Valores de pH (a), OD (b) e CD (c) coletados diariamente durante ensaio em loop de corrosão tendo fluido a água salgada sintética....	80
Figura 4.14	Cupons AISI1010-JFR (a,b), AISI 1010-JFD (c,d), AISI1018-ROR (e,f), AISI1018-ROD (g,h), fotografados antes (a,c,e,g) e depois (b,d,f,h) do ensaio em AP e limpeza por decapagem química.....	82
Figura 4.15	Cupons AISI1018-MSR (a,b), AISI1018-MSD (c,d), fotografados antes (a,c) e depois (b,d) do ensaio em AP e limpeza por decapagem química.....	83
Figura 4.16	Taxa de Corrosão Média dos cupons AISI1010-JF, AISI1018-RO, AISI1018-MS e API 5LX-60 nos formatos retangular (a) e disco (b) submetidos ao ensaio em loop de corrosão, tendo fluido AP e ASS.	84
Figura 4.17	Cupons AISI1010-JFR de corrosão no estado como recebido e após ensaio de corrosão em AP e limpeza por decapagem química. Superfície Polida (a); Rugosa (b) e Super-Rugosa (c).....	87
Figura 4.18	Taxa de Corrosão Média dos cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em loop de corrosão com superfície polida (JFRP), convencional (JFRC), rugosa (JFRR) e super-rugosa (JFRSR), tendo como fluido AP e ASS.....	88



Figura 4.19	Taxa de corrosão média para cupons AISI1010-JFR expostos em loop de corrosão no período de 15 dias, 1, 2, 3 e 4 meses, tendo como fluido AP e ASS.....	91
Figura 4.20	Taxa de pite dos cupons submetidos ao ensaio que avalia o fornecedor e a geometria, em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).....	94
Figura 4.21	Taxa de pite dos cupons AISI 1010-JFR com superfície polida (JFRP), convencional (JFRC), rugosa (JFRR) e super-rugosa (JFRSR), em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).....	101
Figura 4.22	Taxa de pite média dos cupons AISI 1010-JFR (retangular) submetidos ao ensaio no período de 0,5; 1; 2; 3 e 4 meses para os dois fluidos, água potável (AP) e água do mar sintética (AMS).....	103

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Valores da constante da lei de Henry na água ( $K \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$ ).....	37
Tabela 2.2	Classificação qualitativa da corrosividade de um fluido ao aço carbono baseado na taxa de corrosão.....	38
Tabela 3.1	Geometrias de cupons de corrosão, imagens dos cupons, suas dimensões e área exposta.....	47
Tabela 3.2	Fornecedores e fabricantes dos cupons.....	48
Tabela 3.3	Classificação qualitativa, taxa de corrosão uniforme em cupons....	57
Tabela 3.4	Classificação qualitativa, taxa máxima de corrosão por de pites....	58
Tabela 4.1	Análise Química por Espectrometria Ótica (% em peso).....	61
Tabela 4.2	Resumo da análise EDS, elementos das inclusões nos cupons....	69
Tabela 4.3	Características das inclusões presentes nos cupons.....	69
Tabela 4.4	Microdureza Vickers nas seções longitudinal e transversal.....	76
Tabela 4.5	Valores de rugosidade dos quatro tipos de acabamento superficial, medidos com rugosímetro e microscópio confocal.....	77
Tabela 4.6	Taxa de corrosão uniforme, avaliando fornecedor e geometria.....	83
Tabela 4.7	Resumo dos ensaios avaliando fornecedor e geometria.....	84
Tabela 4.8	Classificação relativa dos cupons de acordo com a taxa de corrosão uniforme tendo como fluido AP e ASS, avaliando fornecedor e geometria dos cupons.....	86
Tabela 4.9	Taxa de Corrosão uniforme para cupons JFR com superfície polida (AISI1010-JFRP), convencional (AISI1010-JFRC), rugosa (AISI1010-JFRR) e super-rugosa (AISI1010-JFRSR) ensaiados em loop de corrosão, com AP e ASS.....	87
Tabela 4.10	Resumo dos resultados do ensaio de acabamento superficial.....	88

Tabela 4.11	Classificação relativa dos cupons de acordo com a taxa de corrosão uniforme tendo como fluido AP e ASS, avaliando o acabamento superficial dos cupons.....	89
Tabela 4.12	Taxa de Corrosão uniforme para cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em AP e ASS no período de 15 dias, 1 mês, 2 meses, 3 meses e 4 meses.....	90
Tabela 4.13	Resumo dos resultados de tempo de exposição dos cupons JFR..	91
Tabela 4.14	Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons de acordo com a norma ASTM G46-94.....	93
Tabela 4.15	Classificação relativa decrescente dos cupons para o ensaio AP...	96
Tabela 4.16	Classificação relativa decrescente dos cupons para análise de pites de corrosão em comparação com os cupons API 5LX-60 para o fluido de AP.....	97
Tabela 4.17	Classificação relativa decrescente dos cupons para análise de pites de corrosão em comparação com os cupons API 5LX-60 para o fluido de ASS.....	97
Tabela 4.18	Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons de acordo com a norma ASTM G46-94.....	99
Tabela 4.19	Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR de acordo com a norma ASTM G46-94.....	10
		1

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A	Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JF, AISI 1018-RO, AISI 1018MS e API 5LX-60, retangulares e disco, submetidos ao ensaio em água potável (AP) por 3 meses.....	112
ANEXO B	Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JF, AISI 1018-RO, AISI 1018MS e API 5LX-60, retangulares e disco, submetidos ao ensaio em água salgada (ASS) por 3 meses.....	113
ANEXO C	Taxa de pite dos cupons submetidos ao ensaio que avalia o fornecedor e a geometria, em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS) .....	114
ANEXO D	Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR, com superfície polida (AISI1010-JFRP), convencional (AISI1010-JFRC), rugosa (AISI1010-JFRR) e super-rugosa (AISI1010-JFRSR), ensaiados em loop de corrosão com água potável (AP) .....	115
ANEXO E	Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR, com superfície polida (AISI1010-JFRP)e rugosa (AISI1010-JFRR), ensaiados em loop de corrosão com água salgada sintética (ASS) .....	116
ANEXO F	Taxa de pite dos cupons AISI 1010-JFR com superfície polida (JFRP), convencional (JFRC), rugosa (JFRR) e super-rugosa (JFRSR), em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).....	117

ANEXO G	Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR submetidos ao ensaio com água potável (AP), que avalia o tempo de exposição no período de 2, 3 e 4 meses.....	118
ANEXO H	Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR submetidos ao ensaio com água potável (ASS), que avalia o tempo de exposição no período de 2 e 4 meses.....	119
ANEXO I	Taxa de pite dos cupons AISI 1010-JFR submetidos ao ensaio que avalia o tempo de exposição no período de 2, 3 e 4 meses, em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).....	120

# **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## **1.1 Aspectos gerais**

De acordo com o maior laboratório de estudos de corrosão no mundo, situado na Universidade de Manchester na Inglaterra em parceria com a empresa Akzo Nobel de proteção contra a corrosão em matéria publicada em 2012, estima-se que o custo anual mundial da corrosão é de 3 trilhões de dólares. O que representaria mais de 3% do PIB mundial.

Encontrar soluções técnicas, econômicas e ambientais viáveis para mitigação dos processos corrosivos é um desafio diário de engenheiros e técnicos. Um dos principais gargalos científicos é desenvolver melhores formas de monitorar e controlar a corrosão e, portanto, minimizar o uso de recursos naturais escassos e que não agredem ao meio ambiente.

O monitoramento correto da corrosão pode viabilizar projetos antes inconcebíveis. Um exemplo bem sucedido foi um campo gás no Alaska denominado Labarge Madison que foi aprovado pelo monitoramento e controle da corrosão interna em 1988. Vinte anos depois foi publicado o sucesso deste empreendimento em congresso mundial de corrosão nos EUA.

O monitoramento é definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de um dado material, com o objetivo de auxiliar na compreensão do processo corrosivo e ou obter informações úteis para controlar este processo ou suas consequências.

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o aspecto micro e macroestrutural dos cupons de aços AISI 1010, AISI 1018 e API 5L Gr B X60, os quais são os mais comumente utilizados na indústria petroquímica brasileira;
- Avaliar a influência do tipo de fornecedor, geometria, acabamento superficial, tempo de exposição e meios corrosivos nas taxas de corrosão uniforme e puntiforme de cupons de perda de massa;
- Avaliar aspectos metalúrgicos, tais como, microestrutura, defeitos, inclusões, tipo de processamento e composição química dos cupons de aço carbono, a fim de correlacionar tais parâmetros com as taxas de corrosão uniforme e puntiforme.

### 1.3 Justificativas

- **Importância Científica**

Recentes problemas relacionados a taxas de corrosão na indústria de petróleo no Brasil mostram que o método de perda de massa avaliado de acordo com a NACE RP – 0775 (2005) é bastante simplificado, não levando em consideração várias condições descritas no presente trabalho. Em termos teóricos os livros e artigos publicados até o momento, evoluíram bastante no campo estatístico e matemático, mas muito pouco se evoluiu na metodologia experimental.

- **Importância Econômica**

A monitoração da corrosão é hoje a ferramenta mais usual para o acompanhamento do tratamento anti-corrosivo dos fluídos escoados em indústrias petroquímicas mundiais. Através do tratamento dos dados levantados em campo pode-se recomendar a continuidade operacional ou não de determinados sistemas. Finamore e Silva (2007), utilizando este método em plantas de injeção de água do mar em paradas de produção geraram uma economia para a empresa de aproximadamente 13 milhões de dólares.

- **Importância Tecnológica**

Este trabalho servirá de base para especificações técnicas mais confiáveis para aquisição de cupons de perda de massa, revisões de procedimentos e normas nacionais e internacionais.

- **Importância Nacional**

Uma base sólida de informações ajudará a desenvolver a indústria nacional para fornecimento destes materiais para as empresas brasileiras, que utilizam esta técnica para acompanhamento de seus processos.



## **1.4 Ineditismo**

Durante estudos de viabilidade do projeto não foram encontradas publicações que abrangesse todos os parâmetros estudados no desenvolvimento da tese. Os estudos de monitoração de corrosão por perda de massa são geralmente focados no processo corrosivo e não no aperfeiçoamento da técnica.

A maioria dos estudos na atualidade está concentrada em técnicas não intrusivas como sensores ultrassônicos, raios X e simuladores, porém a confiabilidade e o custo benefício é um aspecto fundamental neste processo, algo que estas técnicas ainda não atingiram. A perda de massa que é pioneira no monitoramento não foi abandonada e ainda tem um papel muito relevante nas tomadas de decisões quanto à operacionalidade e segurança de equipamentos e tubulações de maneira geral.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - Razões para o estudo da corrosão**

Os materiais como ferro, alumínio, cobre, cromo, manganês e titânio, são preciosos recursos naturais de um país e estão diminuindo rapidamente. Em breve haverá uma escassez aguda destes materiais. Uma crise iminente de metal não é uma possibilidade remota, mas uma realidade. Preservar esses recursos valiosos, passa pelo entendimento de como esses recursos são destruídos por corrosão e como podem ser diminuídas estas perdas através da engenharia de corrosão.

O conhecimento de engenharia é incompleto sem uma compreensão da corrosão. Aviões, navios, automóveis e outros meios de transporte não podem ser concebidos sem conhecer o comportamento dos materiais utilizados nestas estruturas em relação à corrosão.

Vários desastres da engenharia, tais como: queda de aeronaves civis e militares, navios de passageiros, explosão de oleodutos e tanques de armazenamento de petróleo, colapso de pontes e falhas de plataformas de perfuração têm sido testemunhado nos últimos anos, tendo a corrosão como fator decisivo. Aplicando os conhecimentos, monitoramento, controle e proteção contra a corrosão pode minimizar tais problemas. Nos EUA, dois milhões de milhas de tubulação têm necessidade de proteção contra a corrosão por segurança.

A criação dos implantes artificiais para o corpo humano necessita de um entendimento completo da ciência e engenharia da corrosão. Implantes cirúrgicos devem ser resistentes à corrosão, devido à natureza corrosiva do sangue humano. A corrosão é uma ameaça para o meio ambiente. Por exemplo, a água pode ser contaminada por produtos de corrosão e se tornarem inadequados para consumo. A prevenção da corrosão é parte integrante para impedir a contaminação do ar, da água e do solo. A American Water Works Association (AWWA) estima que nos próximos 20 anos, os EUA desembolsarão 325 bilhões de dólares para atualizar seu sistema de distribuição de água.

## 2.2 - Histórico

A publicação mais antiga sobre corrosão está registrada na bíblia sagrada no livro de Mateus no capítulo 6 versículo 19 a, que diz: “Não ajunteis tesouros na terra, onde a traça e a ferrugem tudo consomem”.

A palavra corrosão é tão antiga quanto a Terra, mas tem sido conhecida por diferentes nomes. A corrosão é vulgarmente conhecida como ferrugem, um indesejável fenômeno que destrói o brilho e a beleza dos objetos metálicos e encurta sua vida útil. O filósofo romano, Plínio (23-79 dC) escreveu sobre a destruição de ferro em seu ensaio.

Corrosão desde os tempos antigos tem afetado não só a qualidade de vida diária das pessoas, mas também o seu progresso técnico. Na história há registros históricos da observação da corrosão por vários escritores, filósofos e cientistas, mas houve pouca curiosidade sobre as causas e mecanismo até Robert Boyle que escreveu sobre a origem mecânica da corrosividade. A partir daí todos os estudiosos da área passaram a observar a corrosão e mencioná-la em suas publicações.

Abaixo uma cronologia antiga do estudo da corrosão:

- Plínio, o Velho (23-79 dC) escreveu sobre ferro estragado;
- Heródoto (século V aC) sugeriu que o uso de estanho para a proteção de ferro;
- Austin (1788) notou que a água neutra torna-se alcalina quando age em ferro;
- Thenard (1819) sugerira que a corrosão é um fenômeno eletroquímico;
- Davy (1824) propôs o método para proteção do ferro sacrificando o zinco, método muito utilizado hoje conhecido como proteção catódica por anodo de sacrifício;
- Hall (1829) estabeleceu que o ferro não enferruja na ausência de oxigênio;
- De La Rive (1830) sugeriu a existência de micro-células em superfície de zinco;

As contribuições maiores vieram mais tarde por Faraday (1791-1867), que estabeleceu uma relação quantitativa entre a ação química e corrente elétrica, conhecidas como primeira e segunda lei de Faraday que são a base para o cálculo das taxas de corrosão de metais.

Os estudos sobre o monitoramento e controle da corrosão começaram no início do século XIX. Eles forneceram uma base de dados científicos sobre o assunto com base na observação eletroquímica. No século XVIII, já havia sido observado que ferro corrói rapidamente em ácido nítrico diluído, mas permanece intacto em ácido nítrico concentrado (Walsh, 1991).

Um progresso considerável para a compreensão moderna da corrosão foi feito pelas contribuições de Evans (1972), Uhlig (1985) e Fontana (1986) pioneiros nos experimentos modernos de corrosão, publicados em seus livros que são mencionados em estudos até hoje. Laboratórios de corrosão como o da Universidade de Cambridge, Reino Unido, contribuíram significativamente para o crescimento e desenvolvimento da ciência e tecnologia de corrosão como um assunto multidisciplinar. Nos últimos anos, a ciência e engenharia de corrosão tornaram-se parte integrante da grade de engenharia globalmente (Schonbein, 1936; Walsh, 1991; Evans, 1972; Uhlig, 1985; Fontana, 1986).

### **2.3 - Fundamentos da corrosão**

Telles (2003) define corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio circunvizinho.

De acordo com Nunes (2007), dependendo do tipo de ação do meio sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo quase todos os casos de deterioração por corrosão:

- Corrosão Eletroquímica – é o processo de corrosão mais frequente na natureza. Estes processos eletroquímicos se realizam na presença de água líquida devido à formação de pilhas ou células de corrosão em temperaturas abaixo do ponto de orvalho.
- Corrosão Química – processo que se realiza na ausência de água, em temperaturas acima do ponto de orvalho da água devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Ainda segundo Nunes (2007) a constituição de pilhas de corrosão eletroquímicas são baseadas em quatro elementos fundamentais:

- Área anódica: superfície onde se verifica o desgaste do material devido às reações de oxidação, ou seja, a corrosão propriamente dita;
- Área catódica: superfície ou região da interface onde ocorrem as reações de redução. No caso de transferência de elétrons é onde o contaminante do meio corrosivo recebe elétrons do material corroído;
- Eletrólito: solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas;
- Ligação elétrica entre áreas anódicas e catódicas.

Embora ar atmosférico seja o meio mais comum, soluções aquosas, incluindo águas naturais, na atmosfera, chuvas, água do mar, aquíferos, soluções feitas pelo homem, são os ambientes mais frequentemente associados a problemas de corrosão eletroquímica. Isto por causa da condutividade iônica do ambiente, já que a corrosão ocorre devido reações eletroquímicas (Marek, 1987).

Gentil (2003) define que os processos de corrosão são geralmente espontâneos e de superfície. Sendo assim os produtos de corrosão formados controlam a corrosão na interface metal / meio, já que o composto metálico formado pode agir como barreira. Gentil (2003) explica que a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento delas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. A caracterização segundo a morfologia é a mais utilizada no esclarecimento de mecanismos e na aplicação de medidas adequadas de proteção, daí serem apresentadas, com exemplos na figura 2.1, às características fundamentais das diferentes formas de corrosão:



Figura 2.1: Formas de corrosão (Gentil 2003).

No que se refere às superfícies metálicas de ferro ou aço em meios aquosos, Sarin *et al.* (2001) definem corrosão como a oxidação do ferro metálico resultando num processo ou de liberação de ferro para dentro da solução, ou incrustações de ferro. Nestes sistemas a corrosão pode atacar a superfície metálica (corrosão uniforme) ou ela pode ser localizada em pontos específicos. Enquanto a corrosão uniforme resulta no desenvolvimento de incrustações uniformes, a corrosão localizada produz pequenas camadas crescentes chamadas tubérculos.

### 2.3.1 - Potencial de eletrodo

Quando os metais reagem, eles têm tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente, corrosão. Verifica-se experimentalmente que os metais apresentam diferentes tendências à oxidação. É, portanto, de grande ajuda para o estudo ou previsão de alguns processos corrosivos dispor os metais em uma tabela que indica a ordem preferencial de cessão de elétrons. Esta tabela é conhecida por tabela de potenciais de eletrodo e esta representada na Figura 2.2 (Gentil 2003).

Para se obter potenciais de eletrodos, se atribui um valor arbitrário a um deles, que se toma como referência. Os demais são medidos verificando-se a diferença de potencial que adquirem quando ligados ao eletrodo de referência. O sinal depende do sentido em que ocorre a reação do eletrodo. Por convenção, os potenciais de eletrodo se referem à semi-reação de redução. O potencial é considerado positivo quando a reação que ocorre no eletrodo (em relação ao de referência) é a redução, e negativo quando é a oxidação (corrosão). O eletrodo mais comum que se toma como referência para tabular os potenciais de eletrodo é o par  $H^+$  (aquoso a uma concentração  $1M =$  atividade unitária) /  $H_2$  (1 atm), que se denomina eletrodo de referência ou normal de hidrogênio, o qual possui valor = 0 Volt (Kelly, 2003).

No caso do ferro, o potencial de eletrodo é -0,44 (nas condições padronizadas: Ferro em contato com a solução  $1M =$  atividade unitária de seus íons a 298K e 1 atm).

Através da tabela de potenciais pode-se fazer previsão de reações, e as seguintes considerações são importantes (Nunes, 2007):

- Quanto mais acima na tabela, ou seja, potencial de redução mais negativo, mais facilmente oxidável;
- Metais na parte superior são fortes agentes redutores, ou seja, mais propensos a sofrer corrosão;
- A forma reduzida de um metal superior pode reduzir a forma oxidada de um metal inferior;
- A previsão de reações pode também realizada pela soma algébrica dos potenciais de oxidação e redução dos metais envolvidos. Quando a soma

algébrica for negativa, a reação será espontânea, e quando a soma algébrica for positiva, a reação não ocorrerá.

Semi-reação		$\epsilon^\circ$ (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Li}(\text{s})$ -3,05
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{K}(\text{s})$ -2,93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ba}(\text{s})$ -2,90
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Sr}(\text{s})$ -2,89
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ca}(\text{s})$ -2,87
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Na}(\text{s})$ -2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Mg}(\text{s})$ -2,37
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Be}(\text{s})$ -1,85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Al}(\text{s})$ -1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Mn}(\text{s})$ -1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ -0,83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Zn}(\text{s})$ -0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Cr}(\text{s})$ -0,74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Fe}(\text{s})$ -0,44
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Cd}(\text{s})$ -0,40
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ -0,31
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Co}(\text{s})$ -0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ni}(\text{s})$ -0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Sn}(\text{s})$ -0,14
$\text{Pb}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Pb}(\text{s})$ -0,13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2(\text{g})$ 0,00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ +0,13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Cu}^+(\text{aq})$ +0,15
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ +0,20
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ +0,22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Cu}(\text{s})$ +0,34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\rightarrow$	$4\text{OH}^-(\text{aq})$ +0,40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{I}^-(\text{aq})$ +0,53
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$ +0,59
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ +0,68
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ +0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ag}(\text{s})$ +0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{Hg}(\text{l})$ +0,85
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ +0,92
$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ +0,96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{Br}^-(\text{aq})$ +1,07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$ +1,23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ +1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$ +1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{Cl}^-(\text{aq})$ +1,36
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Au}(\text{s})$ +1,50
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$ +1,51
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ +1,61
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ +1,70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$ +1,77
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ +1,82
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ +2,07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$2\text{F}^-(\text{aq})$ +2,87

• Para todas as semi-reações a concentração das espécies dissolvidas é 1 M e a pressão dos gases é 1 atm.

Figura 2.2 - Potenciais de eletrodos padrão (Gentil 2003).



Podem-se ainda prever reações pela variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que acompanha a reação eletroquímica, que é dada pela expressão (Gentil 2003):

$$\Delta G = -\eta FE \quad (1)$$

Onde:

$\Delta G$  = Variação de energia livre (J/mol). Sendo este negativo, a reação é espontânea.

$\eta$  = Números de elétrons envolvidos na reação.

F = Constante de Farady (96 500 Coloumb)

E = Potencial da pilha de corrosão (V), que é obtida pelo potencial de oxidação do anodo (V) + potencial de redução do catodo (V).

Fatores termodinâmicos determinam sob quais condições as reações estão em equilíbrio eletroquímico e, se há um desvio do equilíbrio e, neste caso, em que direção a reação ocorre. As leis cinéticas das reações químicas são fundamentalmente relacionadas às energias de ativação das reações, transporte de massa, e propriedades básicas da interface metal/ meio, tais como resistência dos filmes formados na superfície (Marek, 1987).

Como as reações eletroquímicas são na realidade reações químicas, as concentrações das espécies envolvidas bem como a temperatura determinarão a termodinâmica das reações. A equação de Nernst descreve esta dependência (Kelly, 2003). Através da equação de Nernst é possível obter valores de potenciais diferentes dos potenciais padrões onde as concentrações iônicas das espécies presentes são iguais a 1M ou atividade unitária. A equação de Nernst é mostrada abaixo:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{\eta} * \log \frac{\alpha_{Est. Oxid}}{\alpha_{Est. Red}} \quad (2)$$

Onde:

E = potencial observado

$E^0$  = potencial padrão

$\eta$  = número de elétrons envolvidos ou número de elétrons recebidos ou cedidos

$\alpha_{Est. Oxid}$  = atividade do estado oxidado

$\alpha_{Est. Red}$  = atividade do estado reduzido

### 2.3.2 - Equações de Nernst

De acordo com Fontana (1986), a Equação de Nernst pode ser aplicada a qualquer reação eletroquímica do tipo descrito a seguir:



Onde:

l, m, r, q = coeficientes estequiométricos dos espécimes L, M, R e Q, respectivamente, que participam da reação;

n.e<sup>-</sup> = número de elétrons envolvidos na reação.

A equação de Nernst para uma reação desse tipo é a descrita a seguir (Landolt, 2006):

$$E = E^0 + \left(\frac{R.T}{n.F}\right) * \left\{ \ln \left[ \frac{(a_Q^q \cdot a_R^r)}{(a_L^l \cdot a_M^m)} \right] \right\} \quad (4)$$

Onde:

a<sub>Q</sub><sup>q</sup> = atividade iônica de Q elevada ao expoente q.

a<sub>R</sub><sup>r</sup> = atividade iônica de R elevada ao expoente r.

a<sub>L</sub><sup>l</sup> = atividade iônica de L elevada ao expoente l.

a<sub>M</sub><sup>m</sup> = atividade iônica de M elevada ao expoente m.

R = constante universal dos gases (8,314 J/Kelvin.mol).

T = temperatura da solução onde ocorre a reação na escala absoluta (25°C = 298,2 K).

F = constante de Faraday (96.500 Coulombs).

n = número de elétrons que participa da reação.

Assim, para uma temperatura da solução de 25°C, aplicando os valores das constantes R e F e transformando o logaritmo na base neperiana para a base decimal, a equação 4 fica conforme a equação 5:

$$E = E^0 + \left(\frac{0,0591}{n}\right) * \left\{ \log. \left[ \frac{(a_Q^q \cdot a_R^r)}{(a_L^l \cdot a_M^m)} \right] \right\} \quad (5)$$

### 2.3.3 - Aplicação da Equação de Nernst nas reações anódicas e catódicas

Fontana (1986) e Landolt (2006) publicaram que para qualquer sistema de corrosão a reação anódica é sempre uma reação do tipo:



Aplicando-se a equação de Nernst na reação anódica acima teremos:

$$E_M = E_M^0 + \left( \frac{0,0591}{n} \right) * \log. \left[ \frac{(a_M^{+n})}{a_M} \right] \quad (7)$$

Como a atividade de um átomo é igual a 1, ou seja, um átomo não tem mobilidade numa solução, portanto  $a_M = 1$ . Substituindo-se na equação acima teremos:

$$E_M = E_M^0 + \left( \frac{0,0591}{n} \right) * \log. [a_M^{+n} ] \quad (8)$$

Ainda, segundo Fontana (1986), as reações catódicas dependem dos constituintes do meio ao qual o metal está exposto. Abaixo seguem deduções para os três tipos de meios corrosivos mais usuais.

### 2.3.4 - Aplicação da Equação de Nernst para meios aquosos

A principal reação catódica em meio aquoso é a reação eletroquímica de redução do oxigênio ao radical oxidrila, como descrito a seguir (Pourbaix, 1974; Landolt, 2006).



Aplicando-se a equação de Nernst na equação eletroquímica acima teremos a equação a seguir:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \left( \frac{0,0591}{2} \right) * \log. \left[ \frac{(a_{OH^-})^2}{a_{H_2O} * (a_{O_2})^{1/2}} \right] \quad (10)$$

Onde:

$$E_{O_2/OH^-}^0 = 0,40 \text{ V (Figura 2.2)}$$

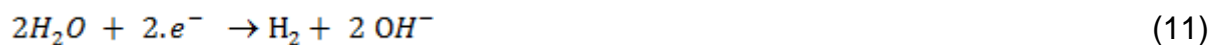
$$\log. (a_{OH^-}) = 14 - \text{pH} \text{ (equação derivada da expressão } \text{pH} + \text{pOH} = 14)$$

$$a_{O_2} = \text{pressão parcial do oxigênio dissolvido na solução (atm)} = p_{O_2}$$

$$a_{H_2O} = 1$$

Aplicando-se esses valores na equação de Nernst, junto com as propriedades logarítmicas de produto, fração e potência, teremos como resultado a expressão matemática descrita pela equação 10.

Para meios neutros ou básicos desaerados, a reação catódica é dada pela equação 11.



### 2.3.5 - Diagramas de Pourbaix

A informação básica, de que uma reação química ou eletroquímica pode ocorrer ou não, pode ser obtida por cálculos eletroquímicos. Os diagramas de Pourbaix ou diagramas potencial - pH, são mapas que sumarizam essas informações termodinâmicas (Reffass *et al.*, 2006).

O diagrama potencial de corrosão e pH é derivado da Equação de Nernst, visto no item 2.3, para as reações químicas de ocorrências mais prováveis e soluções contendo um elemento específico. Estes diagramas apresentam possibilidades para se prever as condições sob as quais se pode ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação, além de compostos oriundos da corrosão que serão formados (Protopopoff e Marcus, 2003).

Pourbaix (1974) descreveu, por exemplo, diagramas das reações possíveis de corrosão, a 25°C e sob pressão de 1 atm entre o ferro e a água, para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo (potencial de corrosão). Os parâmetros potencial de eletrodo e potencial de hidrogênio ( $E_H$  e pH), são representados para os vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo  $E_H$  como ordenada e pH como abscissa. As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas. As reações que só dependem do potencial ( $E_H$ ) são representadas por um conjunto de paralelas ao eixo das abscissas. As reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas inclinadas. As equações destas retas decorrem da aplicação da Equação de Nernst às reações em questão (Pourbaix, 1974; Gentil, 2003).

A família de retas paralelas inclinadas em relação ao eixo das abscissas representam situação onde não há substâncias gasosas ou substâncias dissolvidas e há somente íons  $H^+$  em solução e, conforme visto no item 2.3, o coeficiente angular é igual a -0,0591.

Os diagramas de Pourbaix representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como representam condições de equilíbrio, não podem ser usados para prever a velocidade de corrosão, limitação que Pourbaix não deixou de acentuar. Esse autor

apresentou inúmeros exemplos de aplicação dos diagramas de equilíbrios eletroquímicos no estudo dos fenômenos de corrosão (Pourbaix, 1974).

A Figura 2.3 representa o diagrama de equilíbrios eletroquímicos E – pH relativo ao caso do ferro em presença de soluções aquosas diluídas a 25°C.

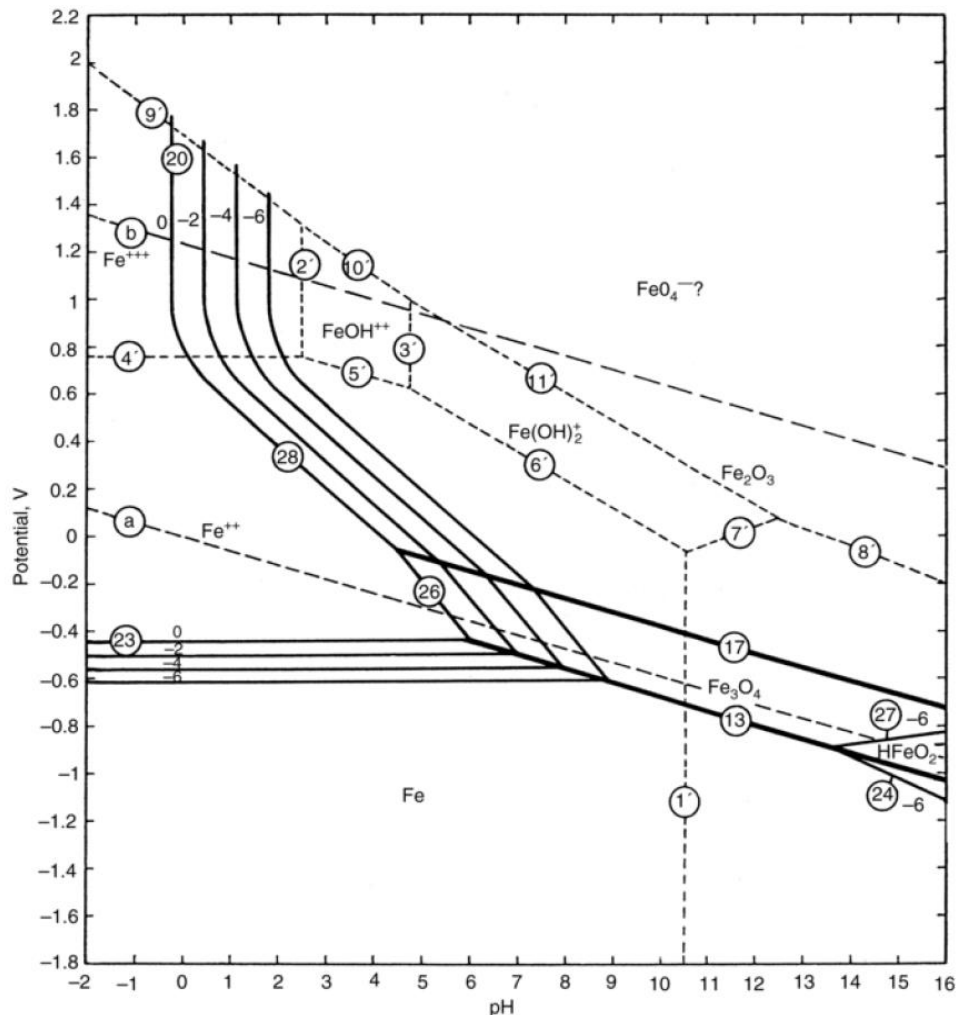


Figura 2.3 - Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial – pH para o sistema ferro, água a 25°C (Protopopoff e Marcus, 2003).

Gentil (2003) assim descreveu o diagrama de Pourbaix para o sistema ferro, água a 25°C:

- A linha a, de inclinação -0,0591 representa a condição de equilíbrio das reações eletroquímicas.
- Já a linha b, paralela à linha a, representa a condição de equilíbrio dada pela equação 12 abaixo:



- Abaixo da linha “a” correspondendo a  $p_{H_2} = 1\text{atm}$ , a água tende a se decompor por redução gerando  $H_2$ . Acima da linha “b” correspondendo a  $p_{O_2} = 1\text{atm}$ , a água tende a se decompor por oxidação gerando  $O_2$  conforme a equação 13.
- A região compreendida entre as linhas a e b é o domínio da estabilidade termodinâmica da água.
- As linhas tracejadas 1', 2', 3', 4',... representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos. Por exemplo, a linha 4 representa as condições de igualdade de atividade das espécies  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na reação:



Onde: a condição de equilíbrio, para o potencial padrão de redução do  $Fe^{3+} = +0,771\text{ V}$ , é dada por (Pourbaix, 1974; Gentil, 2003; Landolt, 2006):

$$E = 0,771 + 0,0591 * \log \frac{F_e^{3+}}{F_e^{2+}} \quad (14)$$

- Abaixo desta linha o íon ferroso  $Fe^{2+}$  predomina e acima desta os íons férricos  $Fe^{3+}$  são predominantes.
- As linhas 13 e 17 separam os domínios de estabilidade relativa dos corpos sólidos considerados  $Fe$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$ . Finalmente, as famílias de linhas 20, 28, 26 e 23 representam as conduções de equilíbrio para  $\log [atividade\ iônica] = 0, -2, -4$  e  $-6$ . Essas linhas são conhecidas como linhas de solubilidade do composto considerado.
- O diagrama potencial – pH, representado na Figura 2.3, define regiões onde o ferro está dissolvido principalmente sob a forma de íons  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $HFeO_2^-$ , e regiões onde o metal é estável sob a forma de uma fase sólida tal como o metal puro ou um de seus óxidos. Se o pH e o potencial de eletrodo na interface metal/ solução são tais que correspondem à região onde os íons

$\text{Fe}^{3+}$  são estáveis, o ferro se dissolverá até que a solução atinja a concentração de equilíbrio indicada pelo diagrama. Tal dissolução nada mais é do que a corrosão do metal. Se as condições correspondem a uma região onde o metal é estável (dentro da região inferior do diagrama), o metal não se corroerá e será imune contra corrosão. Finalmente, se as condições de interface correspondem a uma região de estabilidade de um óxido, por exemplo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e se este é suficientemente aderente à superfície e compacto, formará na superfície do metal uma barreira contra a ação corrosiva. Tal situação é chamada de passivação.

- Os íons  $\text{FeO}_4^{2-}$  são de improvável existência, exceto nos casos de elevado pH (Jambo e Fófano, 2008).

Ainda segundo Gentil (2003), a Figura 2.3 permite estabelecer as seguintes considerações:

- O ferro em presença de soluções aquosas isentas de oxigênio ou de outros oxidantes tem um potencial de eletrodo que se situa abaixo da linha a, o que implica a possibilidade de desprendimento de hidrogênio. A pH ácidos e a pH fortemente alcalinos, o ferro se corrói com redução de  $\text{H}^+$ . A pH compreendido entre aproximadamente 9,5 e aproximadamente 12,5, o ferro tende a se transformar em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com desprendimento de hidrogênio;
- A presença de oxigênio dentro da solução tem por efeito elevar o potencial do ferro. A valores baixos de pH, a elevação do potencial será insuficiente para provocar a passivação do ferro; a valores de pH superior a aproximadamente 8, o oxigênio provoca a passivação do ferro, com formação de um filme de óxido que será geralmente protetor em soluções isentas de  $\text{Cl}^-$ ;
- No caso da proteção por passivação, proteção anódica, o metal será recoberto por um filme de óxido estável ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , segundo as circunstâncias de potencial ou de pH); a proteção será perfeita ou imperfeita, dependendo do filme de óxido que pode isolar perfeitamente ou imperfeitamente o metal do meio. No caso de proteção imperfeita, a corrosão ocorrerá nos pontos fracos do filme passivante e haverá então um ataque localizado. A proteção por passivação pode ser extremamente perigosa em



meios contendo íons agressivos como  $\text{Cl}^-$ , pois a corrosão localizada tem controle e diagnósticos mais difíceis do que a corrosão generalizada.

- Pourbaix (1974) ainda cita que água pura isenta de oxigênio é corrosiva em relação ao ferro. A corrosão progride até que a solução apresente um pH de 8,3 e um teor de ferro dissolvido de 0,2 mg/L, o que corresponde sensivelmente às condições de equilíbrio entre o Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

O diagrama de Pourbaix é normalmente simplificado conforme mostra a Figura 2.4, representando as regiões de corrosão, imunidade e passividade. Este diagrama simplificado mostra de forma sumária o comportamento previsto para um metal imerso em água pura.

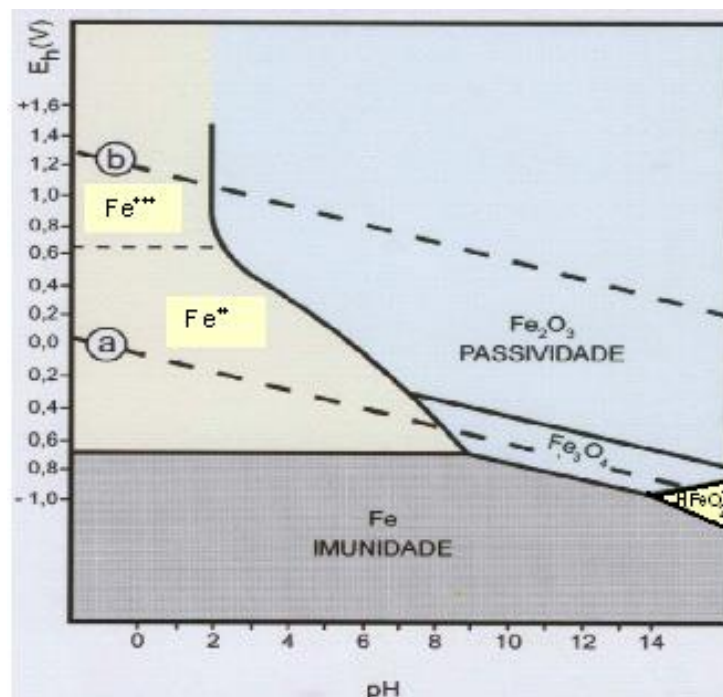


Figura 2.4 - Diagrama simplificado de potencial e pH para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O  
(Modificado de Gentil, 2003)

Os diagramas de equilíbrios eletroquímicos potencial e pH são extremamente úteis no estudo da corrosão e da proteção contra corrosão dos metais em meio aquoso. Entretanto, por si só não são suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal-meio. É necessário também que se faça um estudo científico das reações ocorrendo na superfície do eletrodo, assim como análises dos produtos de corrosão e observações da superfície corroída (Gentil, 2003).

### **2.3.6 - Efeitos das variáveis do meio aquoso na corrosão**

Como a corrosão envolve um processo de interação entre o metal e o ambiente, este último pode propiciar em maior ou menor grau a deterioração sofrida por aquele. Desta forma, Davis (2000) seleciona as variáveis mais importantes:

#### **2.3.6.1 - Influência da temperatura e do oxigênio dissolvido na taxa de corrosão**

Um dos principais contaminantes relacionados a processo corrosivo em sistemas de injeção de água, principalmente em linhas em aço carbono, é o oxigênio (Dunlop, 1987). Oldfield e Todd (1979) revelam que a presença deste gás aumenta significativamente a corrosividade da água e é um dos pontos mais críticos relacionados à corrosão, pois, além de possibilitar aumentos de dez vezes na taxa de corrosão do aço em meio desaerado, gera sólidos insolúveis que levam à formação de células de aeração diferencial. As Figuras 2.5 (a,b) mostram o efeito do aumento da concentração de oxigênio dissolvido (em níveis de parte por bilhão, ppb), 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).

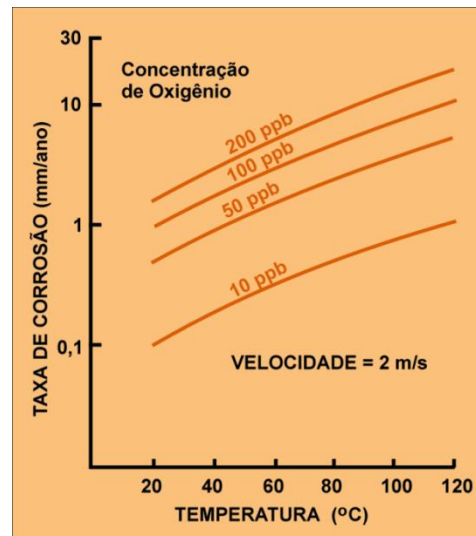
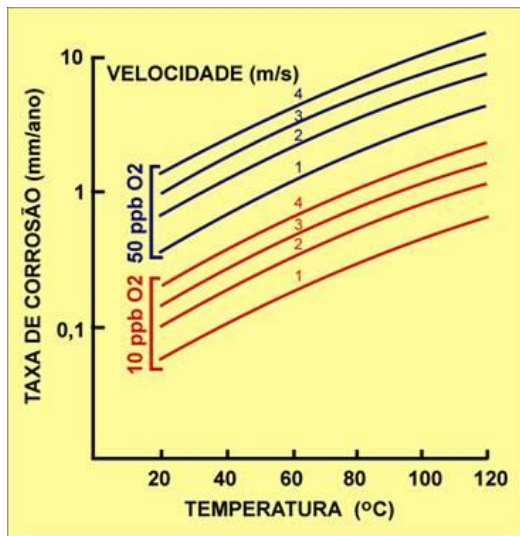
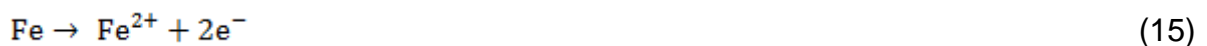


Figura 2.5 - Efeito de diferentes velocidades de fluxo e teores de oxigênio na taxa de corrosão do aço em salmoura, 3% NaCl (a). Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão do aço (b) (Srinivasan e Cook, 1999).

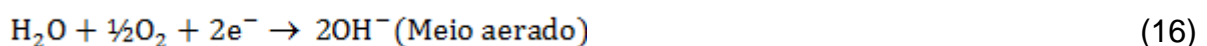
De acordo com Gentil (2003) os produtos de corrosão (óxidos de ferro) formados quando o processo corrosivo é influenciado, exclusivamente, pela presença de oxigênio no fluido aquoso, dependem do teor de O<sub>2</sub> do meio, das condições de pH, pressão, temperatura e velocidade. Considerando-se uma tubulação de aço carbono onde a parede da tubulação está em contato direto com a água, as possíveis reações eletroquímicas que ocorrem são:

### Reações Anódicas (tubulação)



### Reações Catódicas (fluido transportado)

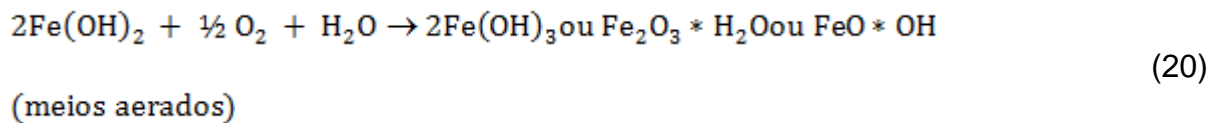
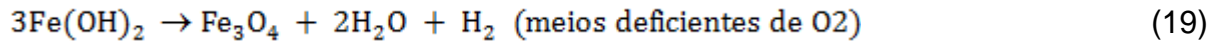
1) Meio Neutro



Os íons metálicos Fe<sup>+2</sup> migram em direção ao catodo, os íons hidroxilas OH<sup>-</sup> em direção ao anodo e, numa região intermediária esses íons se encontram formando Fe(OH)<sub>2</sub>.



O  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  formado sofre transformações (de  $\text{Fe}^{+2}$  para  $\text{Fe}^{+3}$ ) e, de acordo com o teor de oxigênio presente, pode se ter:



O  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que é um óxido hidratado, existe sob duas formas,  $\alpha$ - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$  (goethita) não-magnético, e o  $\gamma$ - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$  (lepidocrocita), magnético. A  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e a  $\beta$ - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$  (akaganeita) são óxidos não hidratados. Estes óxidos, considerados não-protetores, quando presentes nos produtos de corrosão podem ser indicativo de contaminação dos fluidos produzidos por  $\text{O}_2$ , ou oxidação da amostra. Já a magnetita, de cor verde, se hidratada, ou preta, se anidra, geralmente está relacionada à formação de filmes protetores (Pourbaix, 1987).

A goethita é mais estável termodinamicamente que a lepidocrocita. Em microscópio eletrônico de varredura, MEV, a primeira forma camadas em forma de stalactites, enquanto a segunda em forma de esponja. Já a akaganeita está associada com a expansão do volume do filme formado causando quebra e esfoliação das camadas de corrosão formadas (Zise et al., 2007).

Em todos compostos acima o ferro está na forma férrica ( $\text{Fe}^{+3}$ ), já a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tem um  $\text{Fe}^{+2}$  e dois  $\text{Fe}^{+3}$  em cada molécula (Sarin et al., 2001).

### 2.3.6.2 - Influência do pH na corrosão por O<sub>2</sub> em aço carbono

Conforme ilustra a Figura 2.6, existe pouca diferença na taxa de corrosão de aços em água aerada com valores de pH entre 4,3 e 10 em temperatura ambiente. Nesta faixa de pH, para efeitos de mitigação da corrosão, o controle dos teores de oxigênio é o mais adequado. Para pH's até 4,3, a velocidade de corrosão é bastante alta, com o ferro sofrendo dissolução em meio ácido. Para pH's maiores que 10, a taxa de corrosão diminui devido à passivação do ferro, até um valor mínimo de 12. A partir deste ponto, a taxa sobe com o aumento do pH, devido ao ferro reagir com soluções fortemente cáusticas, liberando hidrogênio e formando o íon ferroato, FeO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (Pourbaix, 1974; Jambo e Fófano, 2008).

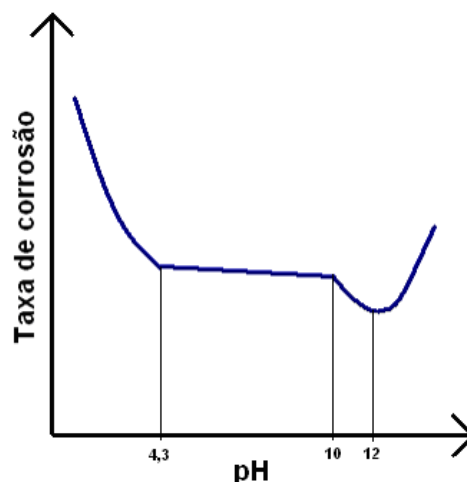


Figura 2.6 - Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro em água aerada e em temperatura ambiente, esquemático (Jambo e Fófano, 2008).

### 2.3.6.3 - Outras variáveis do meio aquoso

- Condutividade da Solução – mede a habilidade de transporte de corrente pelo meio. De modo geral, a medida que a concentração de espécies iônicas no meio aumenta, a condutividade também aumenta, e conseqüentemente a corrosão do metal. Assim a corrosividade da água do mar é superior à da água destilada.
- Potencial de Oxidação – mede a relativa tendência de oxidar ou corroer um

metal. Assim, as soluções com baixo poder de oxidação, irão corroer apenas os metais com baixos valores de emf na série, como mostra a Figura 2.7.



Figura 2.7 - Relação entre tendência do metal de ser corroído com o potencial de oxidação da solução (Davis, 2000).

- Dissociação ou Ionização – a corrosividade da solução está diretamente relacionada com o grau de ionização das espécies química na solução, como por exemplo, o  $H_2SO_4$  em se tornar  $H^+$  e  $HSO_4^-$ .

### 2.3.7 - Efeitos das variáveis metalúrgicas na corrosão

Da mesma forma que o meio influi na deterioração no metal, a natureza deste também possui papel crucial neste processo, de tal modo que não ficaria completa a análise sem as considerar as propriedades metalúrgicas como explica Davis (2000). Estas são:

- Ângulo da Estrutura Cristalina – dado o fato que os materiais metálicos são cristalinos, o ângulo que os planos cristalinos fazem com a superfície metálica pode aumentar ou diminuir a reatividade do metal. Tal fato ocorre, pois, o ângulo do plano expõe as bordas do mesmo, assim ângulos mais rasos expõem menos bordas dos planos e como átomos centrais possuem mais energia que os localizados na borda, a corrosão tende a ser maior (Figura 2.8).

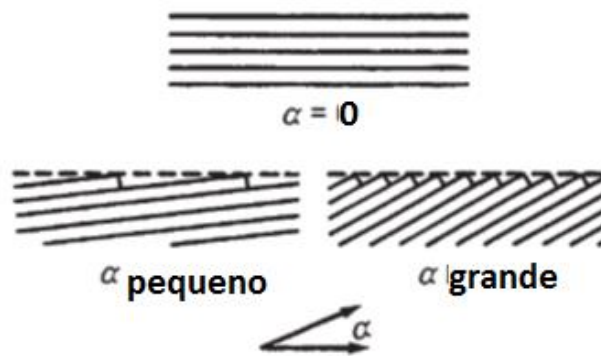


Figura 2.8 - Orientação Cristalográfica em relação à superfície metálica (Davis, 2000).

- Contorno de Grão - por possuir orientação diferente do grão em si, os contornos possuem grande concentração de descontinuidades estruturais além de com frequência composição química dissimilar em relação ao grão. Tudo isso favorece a corrosão.
- Ligas e Fases Múltiplas – estas como mencionadas podem formar pares galvânicos e favorecer a corrosão localizada. Porém, comumente, estas ligas são criadas com o específico propósito de aumentar a nobreza do metal, dando a ele resistência a maior variedade de meios corrosivos, frequentemente por meio da formação de filmes protetivos e por passivação, como o caso do UNS S31600. Em uma liga, cada fase pode reagir independentemente ao processo corrosivo, criando assim regiões de corrosão preferencial. A figura 2.9, mostra três ligas – fase  $\alpha$  pura, fase  $\alpha$  com alguma presença de fase  $\beta$  e igualdade entre fases – para duas situações - fase  $\beta$  mais nobre e fase  $\alpha$  mais nobre. No caso da fase  $\beta$  ser a mais nobre, a primeira liga mostra corrosão uniforme, pois existe apenas fase  $\alpha$ ; na segunda liga a fase  $\alpha$  é fracamente atacada, devido pouca presença da fase  $\beta$ ; na terceira liga a fase  $\alpha$  é atacada enquanto que a fase  $\beta$  permanece imune. No caso oposto, a fase  $\alpha$  ser a mais nobre, a primeira liga não sofre corrosão, já na segunda liga a fase  $\beta$  sofre severa corrosão; na terceira liga  $\alpha$  permanece intacta enquanto a fase  $\beta$  sofre dissolução.
- Efeito dos Precipitados – ao contrário dos elementos ligantes na liga que propiciam propriedades desejadas a esta, os precipitados são fases

secundárias remanescentes da fabricação e do processamento do metal. Tais impurezas, como são chamadas, são em sua maioria óxidos e sulfetos que se aglomeram formando inclusões. Dado que as inclusões são uma heterogeneidade metalúrgica, sua presença tende a formar uma célula de corrosão com o metal base, onde terá papel anódico, catódico ou inerte dependendo de sua nobreza, como já foi explicado. A figura 2.10 mostra estas prováveis situações. O primeiro desenho mostra a inclusão antes do processo corrosivo. O segundo, da direita para a esquerda, mostra que a inclusão se dissolve totalmente caso seja menos nobre que o metal base. O terceiro, mostra que caso algumas partes da inclusão sejam menos nobres que outras, aquelas irão se deteriorar. O quarto desenho, mostra que caso a inclusão seja mais nobre que o metal base, este irá sofrer corrosão enquanto a inclusão permanecerá catódica. Por último, no quinto desenho, caso a inclusão seja nobre em relação ao metal base, ocorrerá corrosão por fresta na região intermediária aos dois.

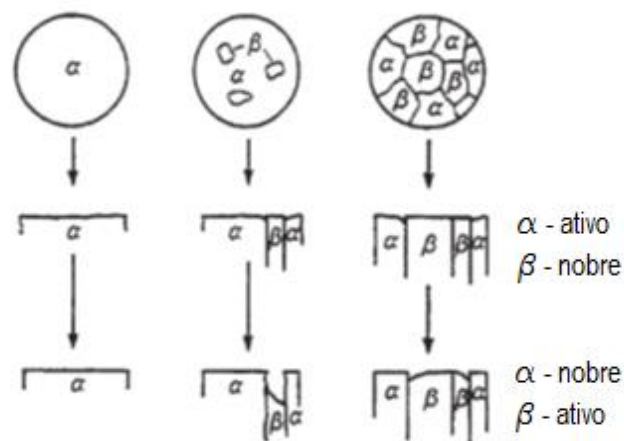


Figura 2.9 - Relação entre corrosão em microestrutura (Davis, 2000).



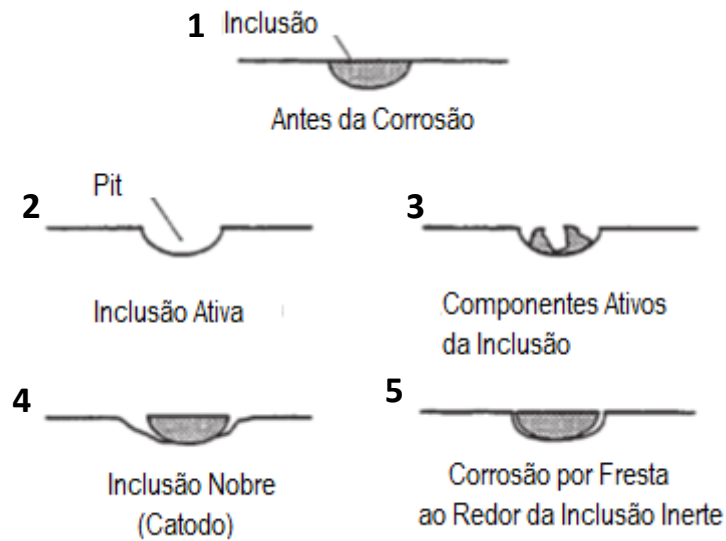


Figura 2.10 - Possíveis interações entre inclusão e metal base no processo de corrosão (Davis, 2000).

### 2.3.8 - Formas de corrosão

Como o presente trabalho aborda apenas duas formas de corrosão, uniforme e por pites, será dada maior ênfase na corrosão puntiforme, enquanto que as outras formas serão mencionadas apenas a título de curiosidade.

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento destas formas é muito importante no estudo de processos corrosivos. Realizar a caracterização da corrosão segundo a morfologia é a forma mais utilizada no esclarecimento de mecanismos e na aplicação de medidas adequadas de proteção, por se tratar, em alguns casos, de um método prático e fácil (Gentil, 2003). As várias formas de corrosão estão listadas abaixo. As figuras 2.11 e 2.12 ilustram a classificação das formas de corrosão e sua aparência da superfície, respectivamente.

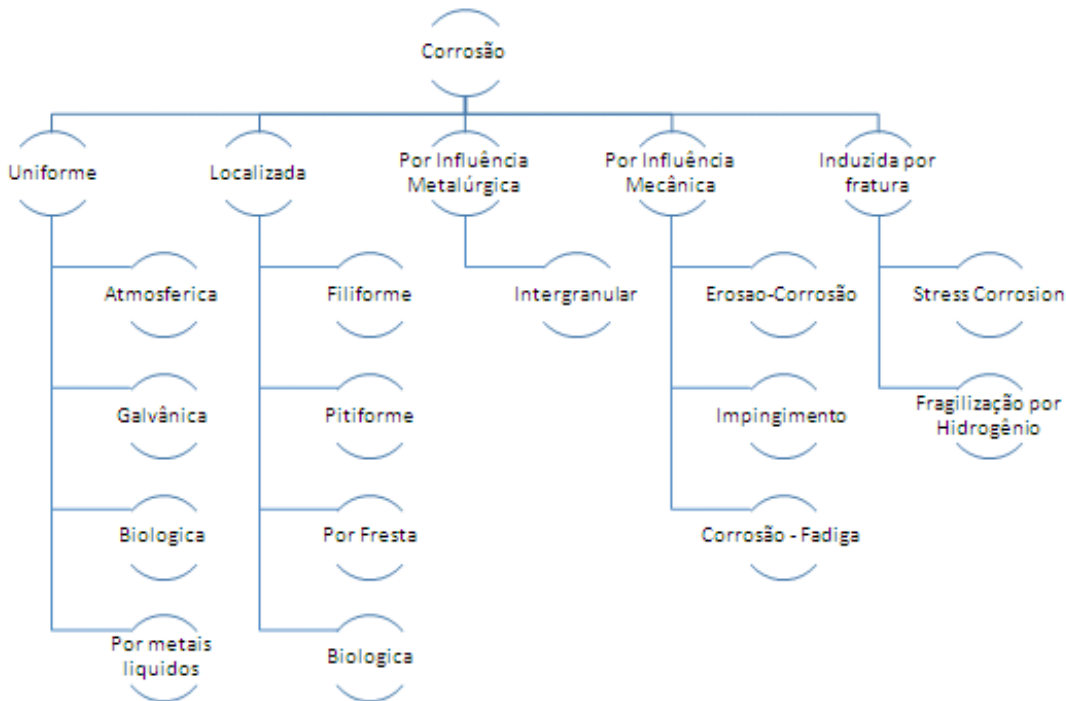


Figura 2.11 - Hierarquia das principais formas de corrosão (Metals Handbook, 1987)

## 2.4 - Corrosão por pite

A corrosão por pite é um tipo de corrosão extremamente localizada que evolui através de perfurações no metal, podendo atingir razoável extensão e profundidade. (Schweitzer, 2010). Os pites são reconhecidos como cavidades que apresentam o fundo com forma angulosa e geralmente possuem ainda profundidade maior que o diâmetro (Gentil, 2003).

Alguns autores preferem não utilizar os termos corrosão por placa e alveolar, denominando estes tipos de corrosão como pites arredondados e pites angulosos. (Gentil, 2003). A Figura 2.12 ilustra alguns tipos de morfologia de pites segundo a norma ASTM G 46-94 (2005).

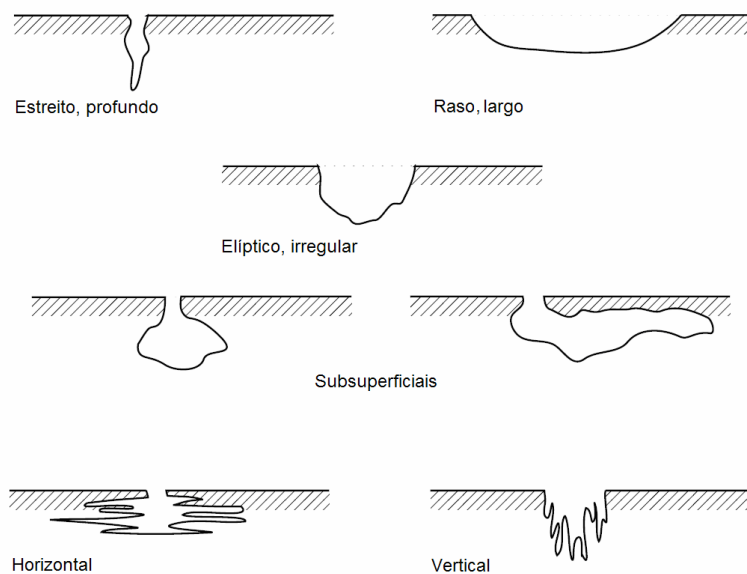


Figura 2.12 - Representação dos principais tipos de pites (ASTM G46-94 2005).

### 2.4.1 - Formação dos pites

Íons agressivos como haletos, podem muitas vezes ocasionar, por ataques químicos, a quebra da película passivadora que cobre a superfície do metal deixando os metais expostos. Estes íons como a ponte de hidrogênio ( $\text{MOH-H}_2\text{O}$ ), por exemplo, podem substituir as moléculas de água que se encontram nas regiões descobertas pela película passiva. Em consequência a este processo, ocorrem a formação de íons cloretos metálicos os quais se solubilizam na água, tornando mais fácil a remoção destes da película passivadora o que ocasiona a exposição do metal base ao meio corrosivo formando, nestas regiões, o início dos pites (Sedriks, 1996).

Este esquema está demonstrado esquematicamente na Figura 2.13, com a quebra da película passivadora que resultará na formação do pite.

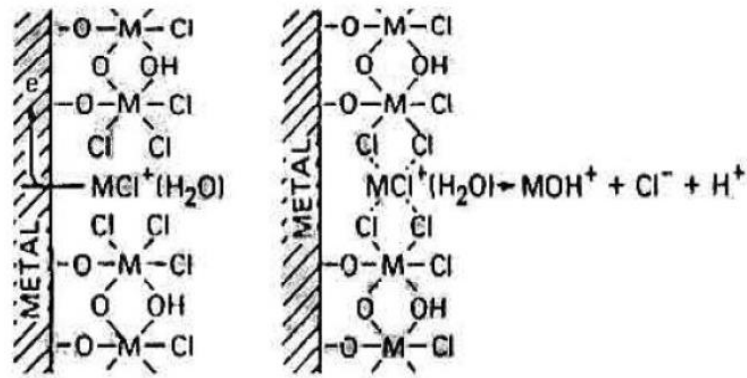


Figura 2.13 - Representação da quebra da camada passivadora (Sedriks, 1996).

Os pites podem se formar e desenvolver por causa de irregularidades químicas ou físicas na estrutura do metal. Imperfeições localizadas na superfície do metal apresentam caráter catódico deixando o metal base atuar como anodo, formando assim situações favoráveis a formação de pites (Schweitzer, 2010).

A Figura 2.14 ilustra a formação do pite representando as áreas anódicas e catódicas formadas.

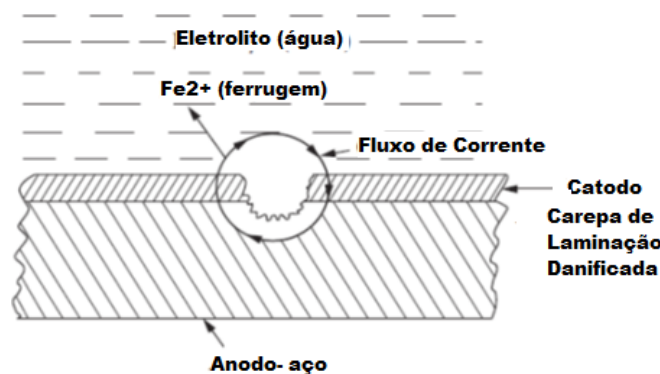


Figura 2.14 - Formação de pite com indicação de área anódica e catódica (Schweitzer, 2010)

## 2.4.2 - Mecanismos de Iniciação do pite

A maneira com a corrosão por pite ocorre, pode ser dividida em dois estágios a iniciação e a propagação. O mecanismo exato de iniciação dos pites não é profundamente conhecido, mas o seu entendimento se dá através dos três mecanismos a seguir, baseados na ação de íons agressivos presente no meio (McCafferty, 2010):

### 2.4.2.1 – Mecanismo de penetração

No mecanismo de penetração, íons agressivos são transportados através da camada de óxido para a superfície do metal base, onde eles participam da dissolução localizada na interface metal /óxido. A Figura 2.15 ilustra este mecanismo (McCafferty, 2010).

O mecanismo de penetração dos íons  $\text{Cl}^-$  no filme de óxido não é completamente entendido, mas a migração deste íon através das vacâncias do óxido é uma hipótese considerada devido à proximidade entre os raios do íon  $\text{Cl}^-$  e do óxido.

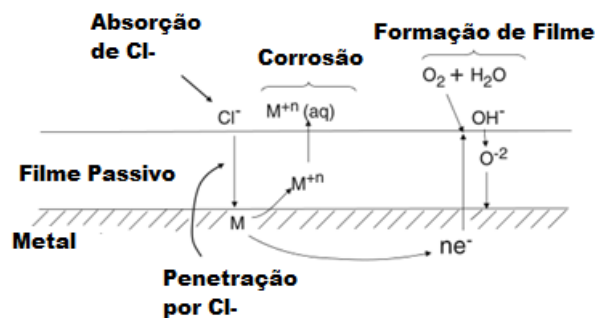


Figura 2.15 - Iniciação de pites por mecanismo de penetração (McCafferty, 2010).

### 2.4.2.2 - Mecanismo de filme fino

No mecanismo de filme fino, os íons agressivos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , and  $I^-$ ) são primeiramente adsorvidos na superfície do óxido e em seguida formam uma superfície complexa com o filme de óxido resultando em uma dissolução local e o afinamento da camada de óxido como ilustra a Figura 2.16 abaixo (McCafferty, 2010).

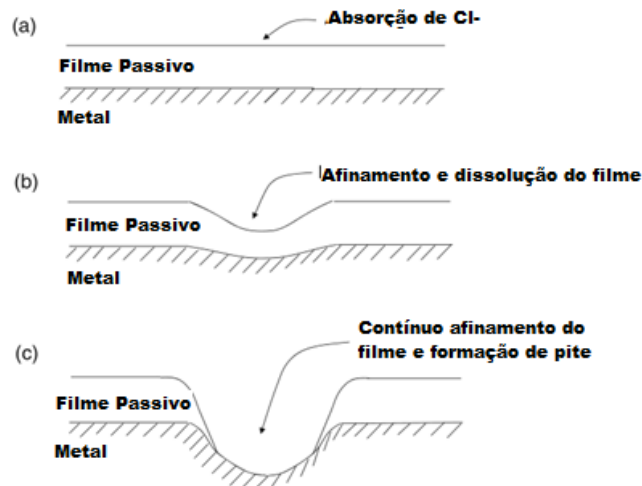


Figura 2.16 - Iniciação de pites por mecanismo do filme fino (McCafferty, 2010).

### 2.4.2.3 - Mecanismo de ruptura do filme

No mecanismo de ruptura do filme, os íons agressivos penetram a camada de óxido através de defeitos como falhas ou trincas pré-existentes Figura 2.17. Estas falhas podem ser ainda agravadas pela hidratação/desidratação de íons agressivos e pela penetração de  $Cl^-$  na camada de óxido. (Baker e Castle, 1993).

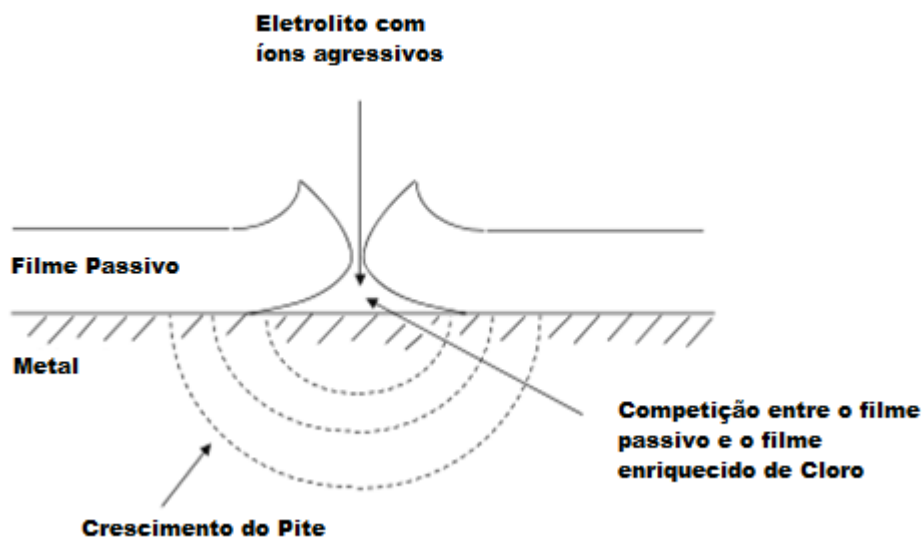


Figura 2.17 - Iniciação de pites por mecanismo de ruptura do filme (McCafferty, 2010).

A camada passivadora, pode ser rompida ainda, pela presença de variações metalúrgicas como inclusões (McCafferty, 2010). O tamanho e geometria das inclusões são os principais fatores para se determinar a probabilidade de ocorrer corrosão por pites neste locais.

### 2.4.3 - Propagação

A propagação destes pites formados, ocorre de maneira similar à propagação da corrosão por frestas, por exemplo. Através da formação de um eletrólito, altamente corrosivo, que tem características ácidas concentradas nos íons cloreto e cátions provenientes do metal base. A densidade de corrente é alta nas reações porque a corrente está confinada em uma pequena área.

Quando o eletrólito dos pites é formado, a corrosão por pite é considerada de natureza automática, pois as condições formadas são capazes de sustentar o crescimento adicional de pites como mostra a Figura 2.18.

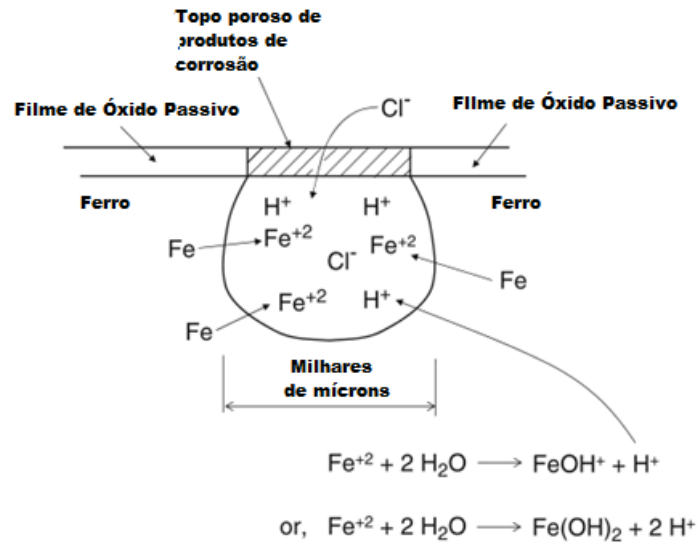


Figura 2.18 - Propagação de pites através da formação eletrólito (McCafferty, 2010).

## 2.5 - Monitoramento da Corrosão

Para que se garanta a integridade de estruturas e equipamentos na indústria, faz-se necessário o uso de métodos de monitoração de corrosão por meio de controle e monitoramento das variáveis do meio ao qual está exposto.

### 2.5.1 - Análise de Oxigênio Dissolvido

Segundo Byars e Gallop (1979), a monitoração direta do teor de oxigênio em água é uma das formas de monitoramento da qualidade de injeção. Alguns pontos importantes devem ser checados em análises de oxigênio dissolvido: calibração do instrumento e influência da temperatura, quanto mais baixa a temperatura maior o teor de oxigênio dissolvido.

Um dos métodos para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas é o método eletrométrico. Neste método, empregam-se aparelhos chamados de oxímetros ou medidores de oxigênio dissolvido, em que a sonda do eletrodo possui uma membrana que adsorve seletivamente o oxigênio, tendo por base o seu raio de difusão molecular.



Nestes aparelhos, dois eletrodos metálicos são mergulhados em um eletrólito contido em uma membrana seletiva. A membrana impede a passagem de água e de sólidos dissolvidos, sendo que o oxigênio e outros gases se difundem através dela. Sob a ação de uma diferença de potencial entre os eletrodos e na presença de oxigênio no eletrólito, a reação anódica é descrita pela Equação química 6, e a reação catódica pela equação 21. Desta forma a reação global fica:



A intensidade da corrente elétrica gerada é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido dentro da membrana (influenciada pela temperatura) que, por sua vez, é proporcional ao oxigênio dissolvido da amostra onde o sensor encontra-se mergulhado.

A monitoração direta do teor de oxigênio em água é uma das formas de monitoramento da qualidade de injeção. Alguns pontos importantes devem ser checados em análises de oxigênio dissolvido: calibração do instrumento, e medidores de oxigênio são sensíveis a temperatura e correções devem ser feitas quando a temperatura varia (Byars e Gallop, 1979).

No caso de testes em laboratório e da injeção de uma vazão conhecida de oxigênio a solubilidade no líquido será proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Este é o enunciado da lei de Henry, que pode ser escrita:

$$[C] = K * P \quad (22)$$

Onde:

[C] = fração molar de equilíbrio do gás em solução (sua solubilidade);

P = pressão parcial na fase gasosa;

K = constante de proporcionalidade, ou constante da lei de Henry.

A lei de Henry aplica-se somente quando a concentração do soluto e a sua pressão parcial são baixas, isto é, quando o gás e sua solução são essencialmente ideais, e quando o soluto não interage fortemente de nenhuma maneira com o solvente (Cardoso *et al.*, 1998). A Tabela 2.1 apresenta os valores da constante da lei de Henry na água em diferentes temperaturas

Tabela 2.1: Valores da constante da lei de Henry na água ( $K \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$ )

Gás	0°C	20°C	40°C	60°C
H <sub>2</sub>	1,72	1,46	1,31	1,21
N <sub>2</sub>	1,86	1,32	1,00	0,874
O <sub>2</sub>	3,98	2,58	1,84	1,57

### 2.5.2 - Análise do potencial de hidrogênio (pH)

O termo pH é definido como logaritmo (base 10) da concentração de íon hidrogênio expressa em molaridade, ou seja  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$  (Shugar e Dean, 1989).

Os métodos disponíveis para determinação do pH são fundamentalmente colorimétricos e eletro métricos. Apesar de estes últimos serem utilizados quase que exclusivamente hoje em dia, os métodos colorimétricos foram favorecidos por muitos anos devido à falta de conhecimentos técnicos que pudessem fazer dos métodos eletro métricos algo rotineiro (Gama e Afonso, 2007).

O princípio dos medidores de pH atuais é a determinação da força eletromotriz (F.E.M) de uma célula eletroquímica constituída por uma solução cujo pH se deseja medir e dois eletrodos. Um deles é o eletrodo de referência, cujo potencial independe do pH da solução. O outro é o eletrodo indicador, o qual adquire um potencial dependente do pH da solução sob exame. O eletrodo de vidro é o modelo mais usado para as medidas de pH (Gama e Afonso, 2007).

A medição da F.E.M. de uma célula pode ser expressa por:

$$F.E.M \text{ (Volts)} = [E_{\text{vidro}} \text{ (Volts)} - E_{\text{referência}} \text{ (Volts)}] \quad (23)$$

Entre pH 2 e 11, faixa ótima de operação, a dependência do potencial do eletrodo de vidro com o pH pode ser expressa segundo a equação 24.

$$E_{\text{vidro}} = E_{\text{vidro}}^0 - 0.059 * \text{pH} \quad (24)$$

Onde  $E_{\text{vidro}}^{\circ}$  é o potencial padrão do eletrodo de vidro. Esse valor varia para cada instrumento, dependendo também da conservação e do uso do eletrodo.

### 2.5.3 - Utilização da técnica de cupons de perda de massa na avaliação da corrosividade da água

Segundo Nunes (2007), cupons de perda de massa são altamente usados pela indústria de óleo e gás para se obter de maneira bastante simples as taxas de corrosão em tubulações e equipamentos fabricados em aço carbono. Permite também obter informações a respeito da morfologia do processo corrosivo e natureza dos depósitos.

Um cupom (amostra do metal ou liga) é pesado e introduzido no processo. Após um intervalo de tempo razoável, o cupom é retirado do processo, limpo de todo o produto de corrosão e novamente pesado. 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 conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classificação qualitativa da corrosividade de um fluido ao aço carbono baseado na taxa de corrosão (NACE RP 0775, 2005).

<b>Taxa de Corrosão Uniforme (TC)</b>		<b>Classificação</b>
<b>mm/ano</b>	<b>mpy</b>	<b>Qualitativa</b>
< 0,025	< 1,0	<b>Baixo</b>
0,025 a 0,125	1 a 5	<b>Moderado</b>
>0,125	> 5,0	<b>Alto</b>

Para obter a taxa de corrosão com cupons de massa, deve-se determinar a variação (perda) de massa do cupom e dividi-la pelo produto da densidade do metal, pela área total exposta e tempo de exposição. As fórmulas de cálculos, bem como preparo da superfície e limpeza são especificados pela norma NACE RP-0775 (2005). A taxa de corrosão pode ser obtida por milímetros de penetração por ano (mm/ano) da seguinte maneira:

$$TC = 3,65 * 10^5 * \frac{M}{S * t * \rho} \quad (25)$$

Onde:

M = diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo, é dada em g;

S = área exposta do cupom de perda de massa, dada em mm<sup>2</sup>;

t = tempo de exposição em dias;

ρ = massa específica do material do cupom, em g.cm<sup>-3</sup>, para aço carbono é 7,86 g/cm<sup>3</sup>.

O tempo de exposição em campo deve ser definido em função do grau de corrosividade do meio. O tempo médio mínimo pode variar de 3 a 6 meses de exposição. No entanto, Gentil (2003) sugere que em ensaios laboratoriais quando a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão, pode-se manter constantes as condições do ensaio e reduzir a duração dos experimentos, para se obter resultados mais rápidos.

## 2.6 - Métodos de Fabricação dos Metais

A conformação mecânica pode ser definida como o processo de modificação da forma de um corpo para outra forma definida (Dieter, 1988). Os processos de conformação podem ser divididos em dois grupos: processos mecânicos, nos quais as modificações de forma são provocadas pela aplicação de tensões externas, e as vezes em altas temperaturas, mas sem a liquefação do metal; e, processos metalúrgicos, nos quais as modificações de forma podem estar relacionadas também às tensões externas, e as vezes em altas temperaturas, mas com liquefação do metal (como no processo de fundição) ou com a difusão de partículas metálicas (como no processo de sinterização).

Através do processo de conformação plástica dos metais realiza-se a fabricação de peças no estado sólido com características controladas.

Os processos de conformação mecânica são geralmente descritos como trabalho a frio, quando se trabalha com temperaturas e taxas de deformação em que o processo de recuperação do material não são efetivos, e trabalho a quente, quando se trabalha com temperaturas e taxas de deformação em que o processo de

recuperação ocorra simultaneamente com a deformação (Dieter, 1988).

A conformação mecânica apresenta vasta utilização na indústria em geral por ser o processo que gera produtos de qualidade, com elevadas velocidades de produção e baixos custos de fabricação (Dieter, 1988)

Realizar a seleção de um aço para a conformação mecânica é um trabalho relativamente complexo. Dependendo da aplicação a qual o produto final estará submetido as propriedades tecnológicas principais como coeficiente de anisotropia plástica ou coeficiente de encruamento, por exemplo, requeridas para o projeto, podem variar (Colpaert, 2008).

### **2.6.1 - Classificação**

Existem vários métodos de conformação, estes processos podem ser classificados de acordo com o tipo de força que é aplicada no material à medida que este é trabalhado para a forma desejada.

As operações de conformação fazem parte de um grupo de técnicas de fabricação que incluem ainda: fundição, metalurgia do pó, soldagem e usinagem; com frequência duas ou mais destas técnicas são utilizadas para a obtenção do produto acabado (Callister, 2008).

As técnicas de fabricação são escolhidas de acordo com os requisitos necessários para cada projeto, estando vários fatores envolvidos como a perda de calor em cada processo. Cerca de 95% do trabalho mecânico são convertidos em calor, parte deste calor é perdido para a atmosfera, porém uma parcela é mantida, aumentando a temperatura de trabalho podendo levar a níveis de deformação indesejáveis (Dieter, 1988). A Figura 2.19 ilustra as principais técnicas de fabricação dos metais.

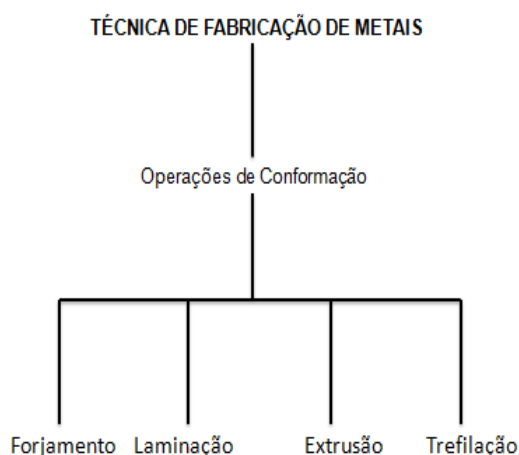


Figura 2.19 - Esquema das técnicas de fabricação mais utilizadas na fabricação de peças metálicas (Callister, 2008).

O forjamento é o nome genérico de operações de conformação mecânica efetuadas com esforço de compressão sobre um material dúctil, de tal modo que ele tende a assumir o contorno ou perfil da ferramenta de trabalho. A maioria das operações de forjamento é executada a quente; contudo, uma grande variedade de peças pequenas, tais como parafusos, pinos, porcas, engrenagens, pinhões, etc., são produzidas por forjamento a frio. A Figura 2.20, exemplifica um processo de forjamento de uma válvula utilizado diferentes etapas e materiais (Metals Handbook, 1987).

A laminação é o processo de conformação mecânica que consiste em modificar a seção transversal de um metal na forma de barra, lingote, placa, fio, ou tira, etc., pela passagem entre dois cilindros (Figura 2.21) com geratriz retilínea (laminação de produtos planos) ou contendo canais entalhados de forma mais ou menos complexa (laminação de produtos não planos), sendo que a distância entre os dois cilindros deve ser menor que a espessura inicial da peça metálica.

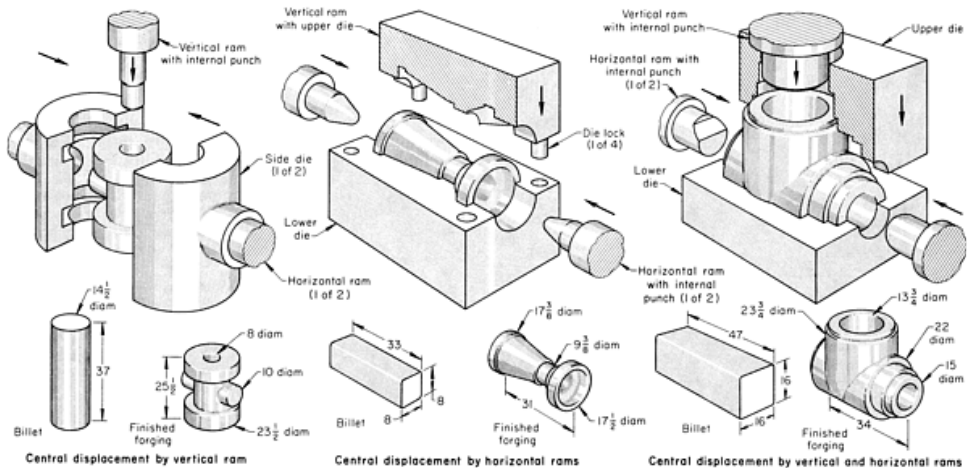


Figura 2.20 - Forjamento usando várias etapas e materiais  
(Metals Handbook, 1987).

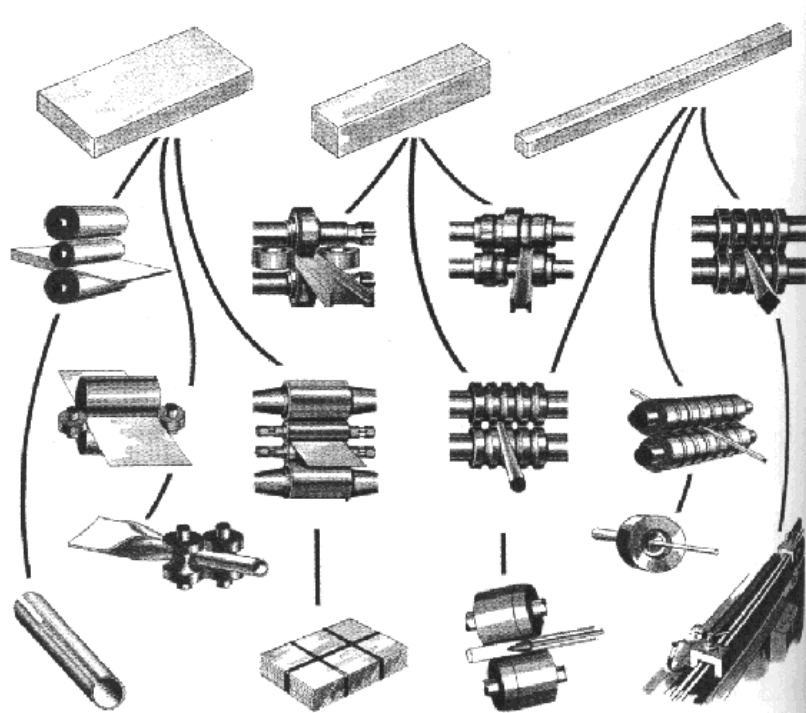


Figura 2.21: Diferentes formas de laminação.

A extrusão é o processo pelo qual o material é forçado com alta pressão através de uma matriz ou orifício de modo a reduzir sua seção transversal (Figura 2.22). Dependendo da ductilidade do material a ser extrudado, o processo pode ser feito a frio ou a quente, em altas temperaturas. Cada tarugo é extrudado individualmente, caracterizando a extrusão como um processo semicontínuo. O produto é essencialmente uma peça semi-acabada. A extrusão pode ser combinada com operações de forjamento, sendo neste caso denominada extrusão fria (Metals Handbook, 1987).

A trefilação é a operação em que a matéria-prima é estirada através de uma matriz em forma de canal convergente (fieira ou trefila) por meio de uma força trativa aplicada do lado de saída da matriz (Figura 2.23). O escoamento plástico é produzido principalmente pelas forças compressivas provenientes da reação da matriz sobre o material.

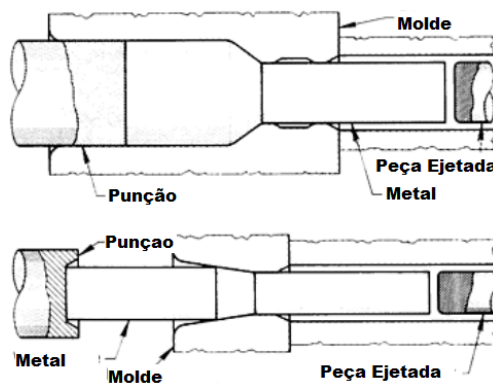


Figura 2.22 - Extrusão de tubos (Metals Handbook, 1987).

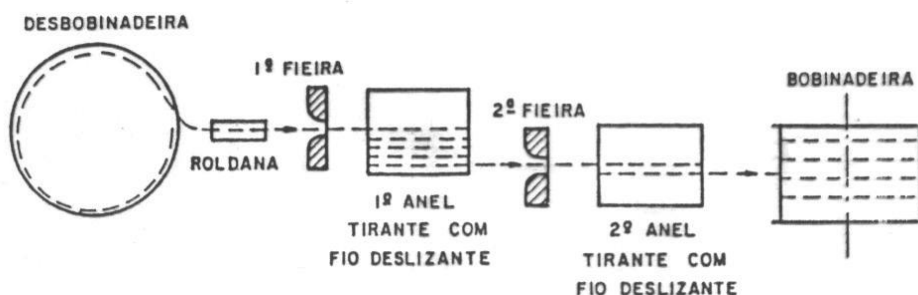


Figura 2.23 - Esquema de um processo de trefilação (Cefetes, 2015).



## 2.6.2 - Fibramento Mecânico e Cristalográfico

A mais simples das deformações mecânicas produzidas por qualquer um dos processos de conformação descritos anteriormente cria regiões de textura fibrosa, similarmente a materiais fibrosos de origem natural (Figuras 2.24 e 2.25). Vale fazer a seguinte distinção entre fibramento cristalográfico e mecânico. O primeiro é fruto da reorientação cristalográfica devido à deformação sofrida. Já o segundo é o alinhamento das inclusões, cavidades e segundas fases à direção primária da deformação (Dieter, 1988).

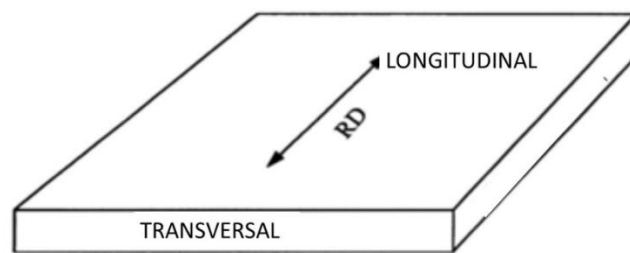


Figura 2.24: Ilustração dos dois planos na laminação – longitudinal e transversal - e a direção de laminação (RD) (Metals Handbook, 2004).

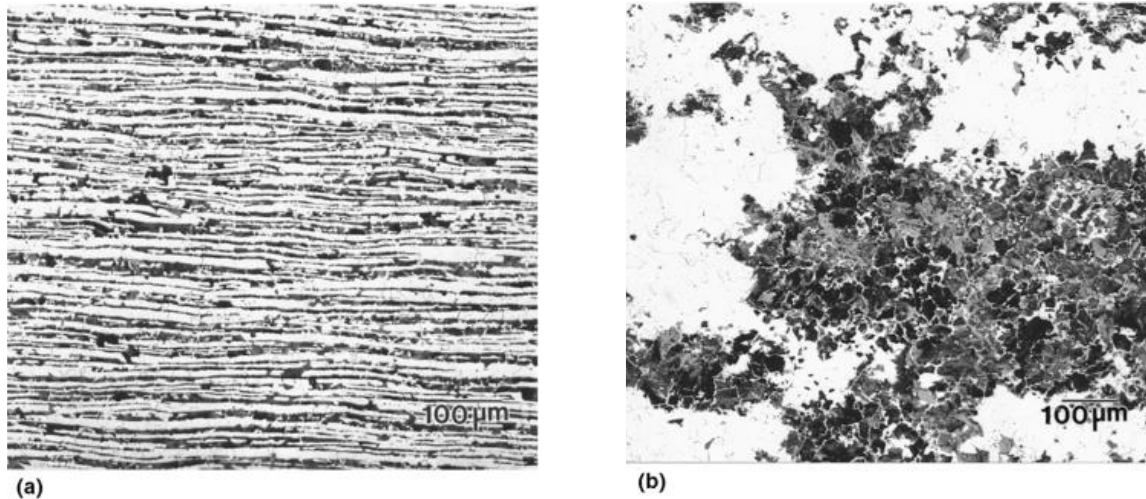


Figura 2.25 - Micrografia do aço UNS G10200 laminado mostrando as bandas de perlitas e os grãos de ferrita. (a) transversal (b) longitudinal. (Metals Handbook, 2004).

Um importante fator que deve ser considerado é o comportamento das inclusões quando submetidas ao processo de conformação mecânica, pois a deformação pode alterar suas características para maior ou menor nocividade

(Colpaert, 2008).

As inclusões analisadas como partículas esféricas, ao passar pelo processo de conformação, podem se alongar na direção da laminação, por exemplo, enquanto outras podem se manter intactas ou se fragmentar em partículas menores.

Se as partículas e inclusões são dúcteis e mais moles do que a matriz, assumem forma alongada, elipsoidal (ex. MnS no aço), Figura 2.26; se são frágeis, quebram-se em fragmentos que se orientam paralelamente à direção principal de trabalho (ex.  $Al_2O_3$  no aço); se são mais duras e mais resistentes do que a matriz, não se deformam (ex.  $SiO_2$  no aço). A Figura 2.26 mostra possíveis comportamentos para inclusões de diferentes durezas e submetidas à conformação a quente. Já a Figura 2.27 exemplifica uma forma de inclusão alongada, após ser deformada no processo de laminação. As inclusões são um dos grandes causadores da corrosão por pites, como será mostrado posteriormente.

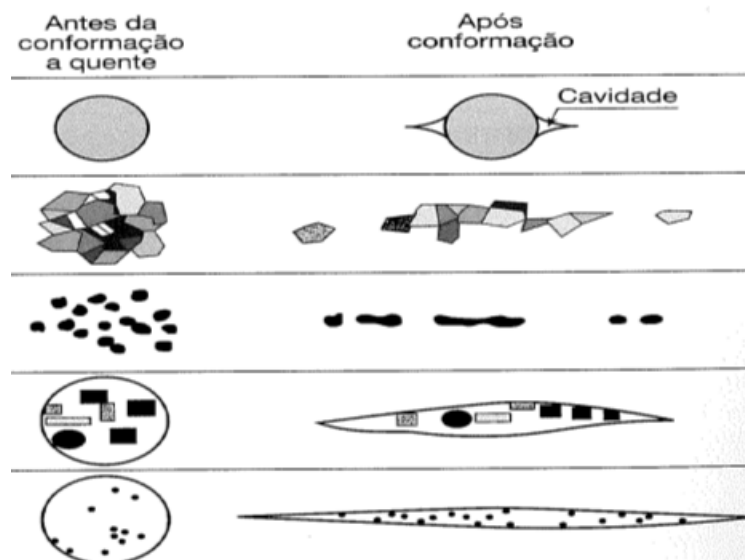


Figura 2.26 - Comportamento das inclusões duras e plásticas após conformação. (Silva, 2010)

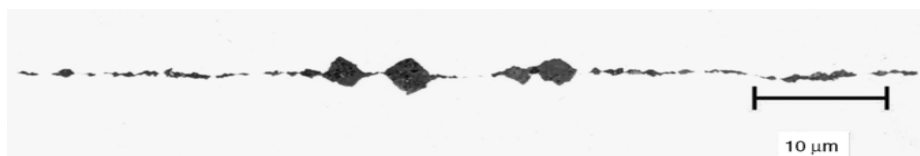


Figura 2.27 - Inclusões de Óxidos de Alumínio sendo quebradas durante o processo de laminação (Metals Handbook, 2004)

### CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

A execução deste trabalho seguiu as etapas ilustradas no fluxograma exibido na Figura 3.1. A metodologia utilizada será detalhada no decorrer deste capítulo.

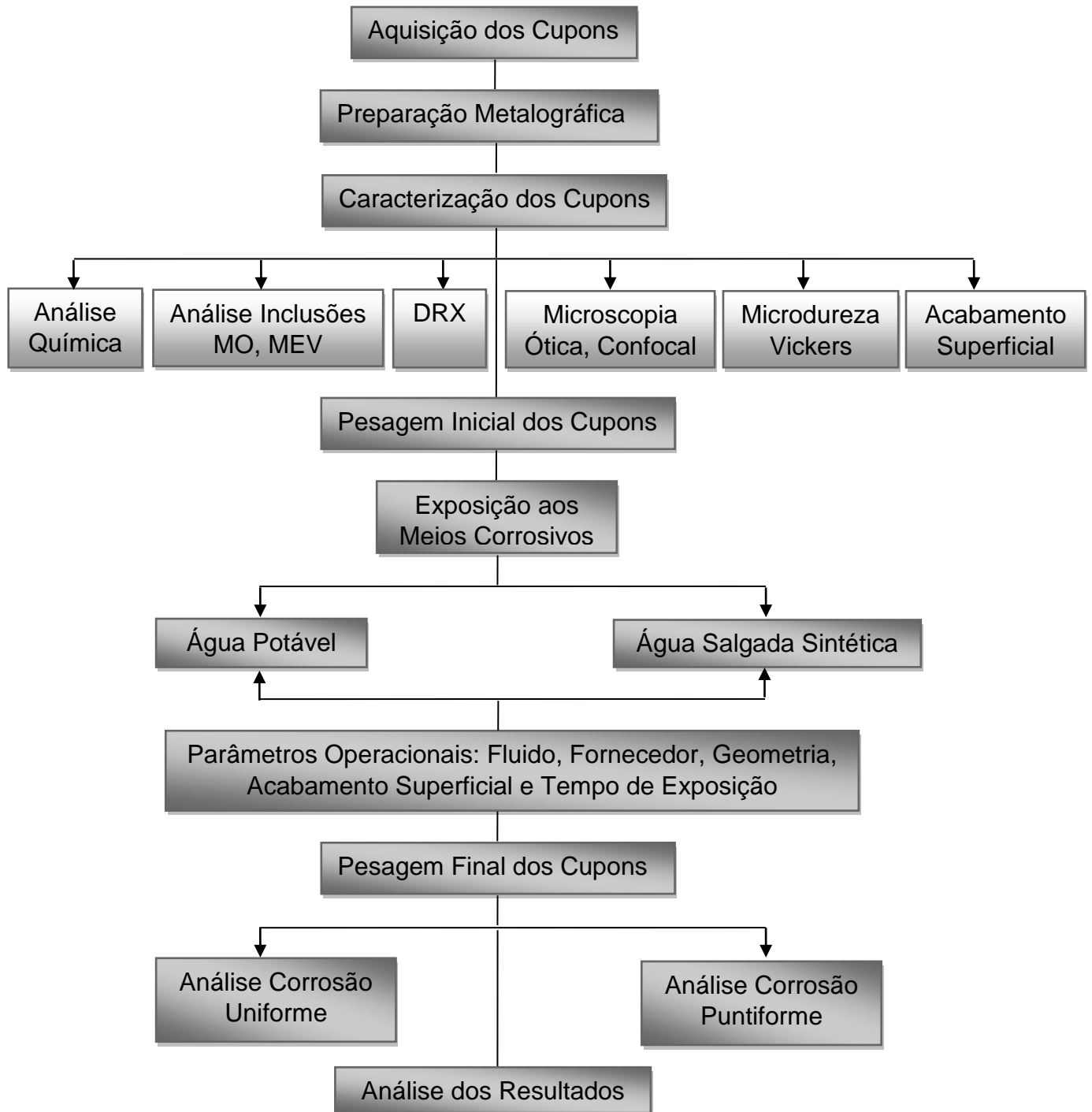





Figura 3.1 – Fluxograma das Etapas Experimentais

### 3.1 Materiais Utilizados

Foram utilizados cupons comerciais, fabricados por três habituais fornecedores de cupons da PETROBRAS, com duas geometrias distintas (retangular e disco). Este último, com duas variações. Além destes, foram produzidos cupons retangulares de uma tubulação de aço API5LX-60.

A Tabela 3.1 resume as informações sobre estas geometrias. A área superficial exposta de cada geometria é apresentada. Este valor já traz descontada a área dos cupons que fica em contato com os elementos fixadores das hastes, impedido o contato direto entre o cupom e o meio corrosivo. Para o cálculo da área real, foi considerada a média da área de cinco cupons de cada tipo e de cinco fixadores.

Tabela 3.1: Geometrias de cupons de corrosão, imagens dos cupons, suas dimensões e área exposta. (l = largura, h = altura, e = espessura,  $\Phi$  = diâmetro disco,  $\Phi_f$  = diâmetro furo)

Tipo	Imagem	Dimensões (mm)	Área Exposta (mm <sup>2</sup> )
Retangular		l = 22,3 h = 73,2 e = 3,1 $\Phi_f$ = 8,2	3337,4
Disco 1		$\Phi$ = 31,8 $\Phi_f$ = 13,0 e = 3,1	1334,4
Disco 2		$\Phi$ = 32,1 $\Phi_f$ = 9,9 e = 3,9	1437,5

A Tabela 3.2 resume os fornecedores e fabricantes de cada tipo de cupom que foi utilizado no estudo. Os detalhes de cada fornecedor estão descritos a seguir:

- **MG Mecânica**

Empresa situada em Juiz de Fora, MG. Forneceu cupons retangulares, denominados AISI1010-JFR e de disco tipo 1, denominados AISI 1010-JFD.

- **Roxar**

Empresa norueguesa. Forneceu cupons dos tipos retangular e disco 2, denominados, respectivamente, AISI1018-ROR e AISI1018-ROD.

- **Metal Samples**

Empresa americana. Forneceu cupons dos tipos retangular e disco 1, denominados, respectivamente, AISI1018-MSR e AISI1018-AISI 1018-MSD.

- **Petrobrás**

A Petrobrás forneceu o aço, proveniente do corte de uma tubulação de aço do tipo API 5LX-60. O corte foi depois usado para a fabricação de cupons retangulares, denominados aqui API. O aço destes cupons é muito comum em tubulações para a indústria do petróleo. Estes cupons foram usados para verificar como seria a resposta de cupons feitos deste tipo de aço, em comparação com a dos cupons comerciais.

Tabela 3.2: Fornecedores e fabricantes dos cupons.

<b>Fornecedor</b>	<b>Material</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Geometria</b>	<b>Identificação</b>
MG Mecânica	1010	MG Mecânica	Retangular e disco 1	AISI1010-JFR, AISI1010-JFD
Roxar	1018	ROXAR	Retangular e disco 2	AISI1018-ROR, AISI1018-ROD
Metal Samples	1018	Metal Samples	Retangular e disco 1	AISI1018-MSR, AISI1018-MSD
Petrobrás	API 5LX-60	MG Mecânica	Retangular	API 5L

### 3.1.1 Fabricação dos Cupons

A Norma NACE RP0775-2005 (NACE International, 2005) traz recomendações acerca da preparação de cupons de corrosão. Basicamente, o procedimento de fabricação deve ser tal que preserve as características metalúrgicas do material de fabricação. Atenção deve ser tomada para a não introdução de tensões mecânicas na estrutura por quaisquer técnicas de conformação e acabamento superficial utilizadas na fabricação. A exposição do material a temperaturas elevadas deve também ser evitada.

Recomenda-se também usar o acabamento superficial parecido com aquele da estrutura a ser monitorada pelos cupons, porém, mais importante do que isto é manter a uniformidade deste acabamento em todos os cupons, para que eles possam ser mais facilmente comparados ao longo do tempo.

Diversas técnicas de fabricação, tais como fresagem e estampagem, ou combinação delas, podem ser utilizadas. O importante é a preservação estrutural. Em seguida, os procedimentos adotados na fabricação dos cupons usados neste estudo são apresentados.

- **MG Mecânica**

Esta empresa usa chapas metálicas para a fabricação de cupons retangulares e tarugos para a fabricação de cupons disco (MG Mecânica, 2012). Como o histórico de fabricação destas pré-formas difere, a estrutura e a composição de cupons, que supostamente são do mesmo tipo de aço, podem diferir.

As chapas metálicas são estampadas em dimensões pouco maiores do que as dimensões finais dos cupons retangulares. As peças estampadas são aplainadas e depois fresadas e furadas com uso de líquido refrigerante para sua forma e dimensões finais. Por último, as peças sofrem jateamento com meio abrasivo para acabamento superficial.

Para a fabricação dos cupons em disco, o tarugo, com diâmetro pouco superior ao diâmetro externo dos cupons, é serrado em bolachas e cada uma delas é usinada para suas forma e dimensões finais. A usinagem é feita com líquido refrigerante para evitar aquecimento do material. Finalmente, as peças passam por um jateamento para acabamento superficial. Todos os cupons são entregues acondicionados em sacos com inibidor de corrosão.

- **Roxar**

Esta empresa informou (Roxar, 2013) que a técnica de fabricação usada para fabricação de seus cupons varia segundo o tipo de matéria prima disponível, que pode ser proveniente de chapas ou tarugos. A matéria prima não sofre qualquer tratamento térmico e o corte pode ser mecânico ou eletro-erosão. Com isto, a empresa revela que usa matéria prima com históricos de fabricação diferentes e métodos de fabricação distintos. Ela é a própria fabricante dos cupons que comercializa. Os cupons são fornecidos em sacos com inibidor de corrosão.

- **Metal Samples**

Esta empresa faz uso apenas de chapa para fabricação dos cupons retangulares e de disco (Metal Samples, 2013). O corte das chapas é feito com LASER. Após o corte, os cupons retangulares são submetidos à esmerilhamento para eliminação de carepas e ao jateamento com areia. Os cupons em disco não sofrem esmerilhamento. Seguem diretamente para o jateamento de areia. O corte com LASER aquece a região do corte e isto pode alterar a estrutura localmente. Resultados dos ensaios de corrosão demonstram que as arestas dos cupons deste fornecedor apresentaram comportamento corrosivo diferente. Esta empresa fabrica os cupons que comercializa. Os cupons são fornecidos em sacos com inibidor de corrosão.

- **Petrobrás**

A Figura 3.2 ilustra como o corte foi retirado do tubo de aço API 5LX-60. A peça cortada foi entregue à empresa MG Mecânica para a fabricação dos cupons retangulares. Os mesmos procedimentos de fresagem, furação e jateamento usados, conforme descrito anteriormente, na fabricação de seus próprios cupons, foram utilizados aqui. Os cupons são fornecidos em sacos com inibidor de corrosão.

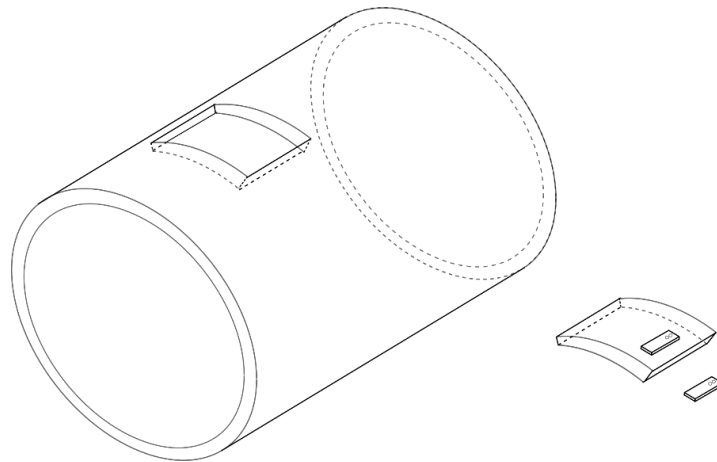


Figura 3.2 - Ilustração de retirada de material do tubo de aço API 5LX-60 para fabricação dos cupons API.

### **3.2 Preparação Metalográfica**

As amostras foram preparadas de acordo com a metalografia convencional: corte, embutimento, lixamento e polimento mecânico. Após a preparação metalográfica, foram obtidas micrografias das seções longitudinal e transversal de cada cupom, com o auxílio do microscópio ótico Olympus GX41. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao ataque químico com o reagente Nital 2% para revelar a microestrutura dos materiais. Foram obtidas micrografias das seções longitudinal e transversal de cada cupom, com o auxílio do microscópio ótico Olympus GX41, utilizando aumentos de 200 e 500x. A preparação metalográfica foi realizada no laboratório de materiais avançados da UENF (LAMAV/CCT/UENF).



### **3.3 Caracterização dos Cupons**

#### **3.3.1 Análise Química**

A análise química por Espectrometria Ótica - Base Ferro foi realizada no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais – LAMAT / SENAI / FIEMG, Itaúna –MG; e todas as demais análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV/CCT/UENF. Para determinação da composição química dos cupons, foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica SPECTROMAXx, identificação 159239.

#### **3.3.2 Caracterização de Inclusões**

As amostras foram preparadas de acordo com a metalográfica convencional: corte, embutimento, lixamento e polimento mecânico. Após a preparação metalográfica, foram obtidas micrografias das seções longitudinal e transversal de cada cupom, com o auxílio do microscópio ótico Olympus GX41. A densidade, tamanho, forma e distribuição das inclusões, foram determinadas de acordo com a norma ASTM E45-13, a qual diz que esta análise deve ser avaliada através de cinco imagens microscópicas de cada seção, no aumento focal de 100x.

A caracterização semiquantitativa das inclusões presentes nos cupons foi avaliada através da microanálise pontual por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), cujo detector é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

#### **3.3.3 Difração de Raios X**

As análises difratométricas foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD 7000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$ , na faixa de ângulo  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $100^\circ$ , com passo de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ , disponível no LAMAV/CCT/UENF. A identificação das fases presentes foi realizada através de comparações com valores tabelados no catálogo JCPDS.

### **3.3.4 Análise Microestrutural**

Conforme já mencionado, os cupons foram preparados metalograficamente, do modo convencional, utilizando para ataque químico o reagente nital 2%. Os microscópios Óptico Olympus GX41, Confocal Olympus Ols 4000 e Eletrônico de Varredura Shimadzu SSX-550 foram utilizados para análise microestrutural.

### **3.3.5 Microdureza Vickers**

Os ensaios de microdureza Vickers (HV) foram executados com o auxílio do microdurômetro HMV-2 da Shimadzu. Foram realizadas cinco medições para cada cupon, utilizando carga de 1 Kgf.

### **3.3.6 Acabamento Superficial**

O acabamento superficial dos cupons deve ser especificado, visto que este pode influenciar nos mecanismos de corrosão. Cada fornecedor fornece seus cupons com acabamento superficial feito por jateamento, para promover determinada rugosidade superficial. Contudo, é procedimento da PETROBRAS, refazer o acabamento superficial, antes de submeter os cupons ao meio corrosivo. Esta prática é adotada para eliminar qualquer nucleação de processo corrosivo em andamento e para uniformização dos cupons.

Embora os cupons sejam acondicionados em recipientes que contêm inibidores de corrosão, é possível que algum mecanismo de corrosão já esteja ativo. Isto alteraria a cinética de seu processo corrosivo, em comparação a outro cupom que estivesse livre de qualquer corrosão no início do período de exposição ao meio corrosivo.

A uniformização do acabamento superficial dos cupons visa eliminar qualquer influência proveniente de pequenas diferenças de rugosidade, visto que cada fornecedor usa seu método.

Quatro diferentes procedimentos de acabamento superficial foram usados, produzindo quatro diferentes graduações de rugosidade superficial. Com isto, a influência que este parâmetro possui sobre as taxas de corrosão pôde ser avaliada. Os diferentes procedimentos serão descritos a seguir:

- Superfície polida (SP): Foi obtida polindo a superfície dos cupons conforme recebidos dos fornecedores com suspensão de alumina.
- Superfície convencional (SC): Esta é a qualidade de acabamento utilizada pela PETROBRAS em seus cupons. Ela é obtida mediante jateamento dos cupons recebidos dos fornecedores com esferas de vidro de tamanho variando entre 150 e 250  $\mu\text{m}$ .
- Superfície rugosa (SR): Foi obtida mediante jateamento dos cupons como recebidos dos fornecedores com esferas de vidro de tamanho no intervalo de 212 a 600  $\mu\text{m}$ .
- Superfície super-rugosa (SSR): Foi obtida com uso de jateamento com granalha de aço.

Os perfis de rugosidade foram determinados por duas técnicas: rugosímetro convencional (de contato) SJ-201P Mitutoyo e microscópio Confocal (sem toque) Olympus Ols 4000, utilizando cutoff de 0,8 mm.

### **3.4. Exposição ao Meios Corrosivos**

Dois fluidos foram utilizados nos ensaios de corrosão, a saber, água potável aerada (AP) e água salgada sintética aerada (ASS). Os fluidos foram preparados a partir de água destilada deionizada, obtida por deionizador localizado no Laboratório de filmes finos do LAMAV/CCT/UENF. No caso da água salina foi adicionado sal na mesma concentração de uma água do mar típica, para isso foi pesado previamente em balança analítica, na proporção de 35 g de NaCl por litro de água potável (ISO – *International Organization for Standardization*, 1987).

### 3.4.1 Célula de corrosão

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram a célula de corrosão, localizada no laboratório de corrosão do LAMAV/CCT/UNF, com os principais componentes operacionais. A célula é dotada de bomba centrífuga, controladores de vazão e temperatura, e locais para instalação dos sensores e cupons de corrosão. A capacidade total para o fluido é de 260 litros e temperatura de trabalho ambiente. A mesma foi adaptada para os ensaios utilizando água como fluido principal, operando em circuito fechado. Periodicamente foi realizada limpeza em todo sistema a fim de evitar acúmulo de produtos de corrosão. A célula de corrosão também é dotada de ponto de amostragem onde foram coletadas amostras para medidas de pH, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica.



Figura 3.3 - Célula de corrosão, visão frontal. 1- Variador de frequência das bombas com função desliga, 2- Indicador de velocidade de fluxo (m/s), 3- Indicador de temperatura, 4- Sonda de resistência elétrica e 5- Sonda Galvânica.



Figura 3.4 - Célula de corrosão, visão da parte traseira: 1- Reservatório principal do fluido 200 L, 2- Reservatório intermediário do fluido 60 L, 3- Bombas centrífugas e 4- Componentes eletrônicos dos indicadores e controladores.

### 3.5. Análise da Corrosão Uniforme

As taxas de corrosão uniforme dos cupons foram determinadas através de medidas do sensor de ER e também através da técnica de perda de massa, de acordo com as normas NACERP0775, ASTM G1-03 e NBR6210.

Os cupons foram pesados previamente em uma balança analítica, com precisão de quatro casas decimais. Após os ensaios e limpeza dos resíduos aderidos, a massa dos cupons foi novamente obtida. A perda de massa fornece a taxa de corrosão uniforme dos cupons. O cálculo da taxa de corrosão uniforme (CR) em mm/ano é realizado pela equação:

$$CR = \frac{K * W}{A * T * D}$$

Onde: K =  $8,76 \cdot 10^4$ ; W = perda de massa em gramas; A = área em  $\text{cm}^2$ ; T = tempo em horas; D = densidade em  $\text{g/cm}^3$

A limpeza dos resíduos foi realizada através do processo de decapagem química, onde os cupons são imersos, a temperatura ambiente, em solução de Clarke (1 litro de ácido clorídrico, 20 gramas de trióxido de antimônio e 50 gramas de cloreto estano II) até a remoção dos resíduos aderidos. Ao mesmo tempo é inserido um cupom testemunho, com as mesmas dimensões do cupom exposto durante a decapagem, para medir a perda de massa provocada pela solução decapante. Esta perda de massa deve ser adicionada à massa final do cupom exposto (ASTM G1-03, 1999).

A classificação qualitativa da taxa de corrosão de cupons aço carbono foi feita de acordo com a norma NACE RP0775 que classifica a taxa de corrosão como baixa, moderada, alta ou severa, conforme descrito na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Classificação qualitativa da taxa de corrosão uniforme em cupons.

<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	
<b>Baixa</b>	< 0,025
<b>Moderada</b>	0,025-0,12
<b>Alta</b>	0,13-0,25
<b>Severa</b>	> 0,25

### 3.6. Análise da Corrosão Puntiforme

A classificação quanto à densidade, tamanho e profundidade dos pites de corrosão, bem como a determinação da taxa de corrosão por pites foram determinadas de acordo com as normas NBR 9771, ASTM G46-94 e NACE RP0775.

Para se calcular a taxa máxima de corrosão por pite (PR, *piting rate*, em mm/ano), utilizou-se o valor da maior profundidade de pite encontrada e o tempo de exposição de cada cupom (em dias), conforme equação abaixo (NACE 0775, 2005).

$$PR \text{ (mm/y)} = \frac{\text{Profundidade do pite (mm)} \times 365}{\text{Tempo de exposição (dias)}}$$

Os resultados foram classificados segundo um padrão qualitativo, seguindo a NACERP 0775, em baixa, moderada, alta e severa conforme mostra a Tabela 3.4.

Com os valores obtidos, os resultados foram utilizados para gerarem uma classificação conforme ASTM G46-94. Desta forma, os cupons foram classificados em A (Densidade), B (Área) e C (profundidade). A Figura 3.5 mostra os níveis de cada valor para a classificação.

Tabela 3.4: Classificação qualitativa da taxa máxima de corrosão por de pites.

<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>	
<b>Baixa</b>	< 0,13
<b>Moderada</b>	0,13-0,20
<b>Alta</b>	0,21-0,38
<b>Severa</b>	> 0,38

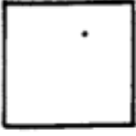


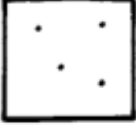





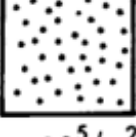




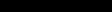
	A	B	C
	DENSIDADE	ÁREA	PROFUNDIDADE
1	 $2.5 \times 10^3 / m^2$	 $0.5 \text{ mm}^2$	 $0.4 \text{ mm}$
2	 $1 \times 10^4 / m^2$	 $2.0 \text{ mm}^2$	 $0.8 \text{ mm}$
3	 $5 \times 10^4 / m^2$	 $8.0 \text{ mm}^2$	 $1.6 \text{ mm}$
4	 $1 \times 10^5 / m^2$	 $12.5 \text{ mm}^2$	 $3.2 \text{ mm}$
5	 $5 \times 10^5 / m^2$	 $24.5 \text{ mm}^2$	 $6.4 \text{ mm}$

Figura 3.5 - Níveis de classificação segundo a ASTM G46-94



### **3.7 Influência de Parâmetros Operacionais nas Taxas de Corrosão Uniforme e Puntiforme**

A influência de quatro parâmetros foi avaliada com relação às taxas de corrosão uniforme e puntiforme, após ensaio em loop de corrosão em dois fluidos: água potável (AP) e água salgada sintética (ASS). Tais parâmetros foram: o tipo de fornecedor, da geometria dos cupons, do acabamento superficial e do tempo de exposição.

Para a influência do tipo de fornecedor foram avaliados três fornecedores, com cupons na geometria retangular: uma empresa brasileira MG-Mecânica (cupons AISI 1010 – JFR), uma empresa norueguesa Roxar (cupons AISI 1018 – AISI 1018-ROR) e uma empresa americana Metals Sample (cupons AISI 1018 – MSR). Os resultados foram confrontados com as taxas de corrosão obtidas por cupons produzidos por material de uma tubulação muito utilizada API 5LX-60 (cupons API).

Para avaliação da geometria os cupons, agora com geometria disco, dos mesmos fornecedores citados acima foram utilizados (Cupons AISI 1010 – JFD, AISI 1018 – ROD e AISI 1018 – AISI 1018-MSD).

Avaliando a influência do acabamento superficial, apenas cupons da empresa brasileira, com formato retangular foram ensaiados, com quatro tipos de superfícies distintas, superfície polida (JFP), superfície convencional (JFC), superfície rugosa (JFR) e superfície super-rugosa (JFSR).

A influência do tempo de exposição também foi avaliada apenas com cupons da empresa brasileira com formato retangular. Os tempos de exposição avaliados no ensaio em loop de corrosão foram: 15 dias, 30 dias, 60 dias, 90 dias e 120 dias.

Vale ressaltar que para cada etapa foram realizados ensaios em uma triplicata de cupons, com o objetivo de avaliar o desvio padrão em torno da média. Portanto para cada fluido foram utilizados 39 cupons, totalizando 78 cupons para ambos os fluidos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização por Cupons

#### 4.1.1 Análise Química por Espectrometria Ótica

A Tabela 4.1 exibe os resultados da análise química. Os tipos de aços alegados pelos fornecedores usados para fabricar seus respectivos cupons foram confirmados pela análise química. A composição química dos diferentes cupons é compatível com o material que cada fornecedor alega ter usado na fabricação. A última linha da Tabela indica o material de fabricação de cada tipo de cupom.

Como pode ser visto os cupons JF estão enquadrados, segundo a composição como AISI1010, enquanto que os cupons dos fornecedores RO e MS estão classificados como AISI1018. Faz-se necessário notar ainda que o cupom AISI1010-JFR está no limite inferior da percentagem de carbono da norma, enquanto que o cupom AISI 1010-JFD da mesma empresa está no limite superior na norma. Já os cupons circular e retangular das empresas RO e MS possuem percentagem de carbono similares.

Tabela 4.1: Análise Química por Espectrometria Ótica (% em peso)

Elemento	AISI1010- JFR	AISI1010- JFD	AISI1018- ROR	AISI1018- ROD	AISI1018- MSR	AISI1018- MSD	API 5L
C	0,0628	0,1300	0,1570	0,1720	0,1880	0,1880	0,1220
Si	0,0010	0,1000	0,1710	0,1990	0,0500	0,0154	0,4750
Mn	0,3180	0,6190	0,7510	0,8200	0,8350	0,8220	1,4100
P	0,0218	0,0330	0,0181	0,0275	0,0237	0,0328	0,0351
S	0,0164	0,0284	0,0082	0,0089	0,0023	0,0025	0,0193
Nb	<0,001	<0,001	<0,001	0,0041	<0,001	0,0080	0,0183
Cr	0,0120	0,1640	0,0223	0,0135	0,0509	0,0416	0,0163
Ti	0,0002	0,0010	0,0010	0,0006	0,0002	0,0009	<0,0002
Mo	0,0028	0,0177	0,0104	0,0041	0,0066	0,0086	0,0578
V	0,0011	0,0045	0,0038	0,0062	0,2510	0,0074	0,1240
Cu	0,0082	0,0162	0,0917	0,0047	0,0166	0,0171	0,0044
Fe	99,500	98,600	98,600	98,700	98,700	98,800	97,600
Impurezas	0,4372	1,2700	1,2430	1,1280	1,1120	1,0120	2,2780
<b>Aço</b>	<b>1010</b>	<b>1010</b>	<b>1018</b>	<b>1018</b>	<b>1018</b>	<b>1018</b>	<b>API 5LX60</b>

Comparando a composição química dos fornecedores com a tubulação (API 5L), pode-se observar que este possui maior percentagem de impurezas que qualquer outro fornecedor. Vale ressaltar que o teor de manganês (Mn) do API é

superior aos demais fornecedores. Comparado ao cupom JFR, por exemplo, o teor de manganês é 4,4 vezes superior.

#### **4.1.2 Caracterização das Inclusões por Microscopia Ótica e Eletrônica**

Os cupons foram polidos para análise de suas superfícies onde foi notada a presença de inclusões. Estas foram avaliadas qualitativa e quantitativamente, visto que existem fortes indícios de que as inclusões interferem nas taxas de corrosão uniforme e/ou puntiforme dos cupons.

O aspecto microscópico dos cupons investigados, no formato disco e retangular, foram avaliados nas seções, longitudinal e transversal, e está apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2. As inclusões podem ser facilmente identificadas como partículas irregulares e mais escuras que o metal base polido.

A superfície dos cupons após preparação metalográfica convencional, sem ataque químico, revela a presença de muitas inclusões. Inclusões não-metálicas estão presentes com relativa frequência em ligas metálicas e, no caso do aço carbono, as inclusões de sulfeto de ferro e de sulfeto de manganês são bastante comuns. Quando as inclusões estão segregadas, estas podem resultar em diminuição de propriedades mecânicas do metal devido à sua natural não plasticidade e à alta concentração de tensões localizadas, que aumenta a energia interna e acelera a cinética das reações (Roberge, 1999; Gentil, 2003; Mc Cafferty, 2010).

Do ponto de vista de corrosão, tanto as inclusões de sulfeto de ferro como as de sulfeto de manganês são catódicas em relação ao aço carbono. As inclusões de sulfeto de ferro são mais catódicas do que as de sulfeto de manganês e, portanto, podem ser mais prejudiciais ao aço-carbono do que as de sulfeto de manganês (Colpaert, 2008). De acordo com a literatura (Colpaert, 2008), inclusões lenticulares ou alongadas são em geral de sulfeto de manganês. Inclusões de óxidos possuem o formato circular. O óxido de alumínio é muito duro e quebradiço e se apresenta, em geral, sob forma de pequenas partículas agrupadas.

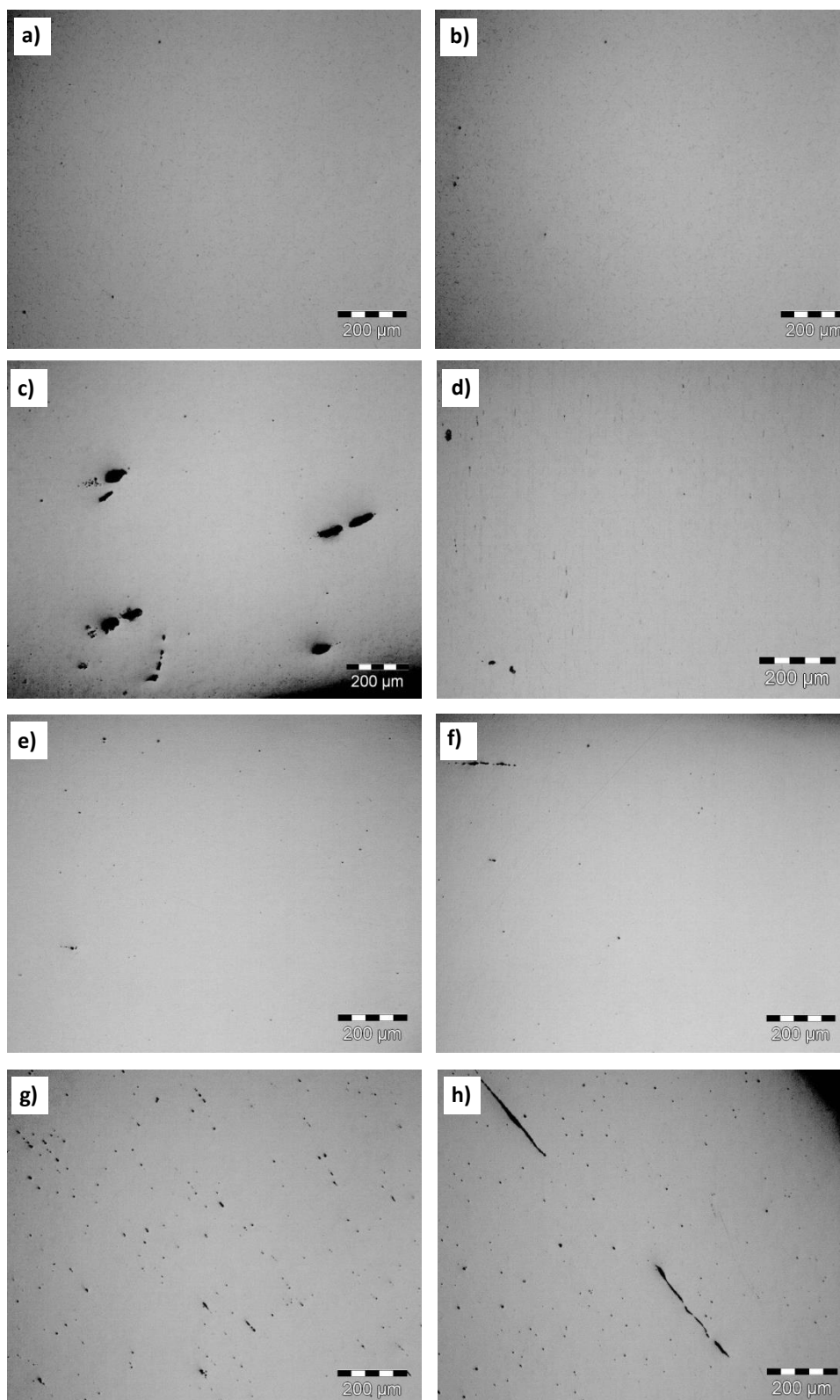


Figura 4.1 – Aspecto microscópico após polimento dos cupons AISI1010-JFR (a,b); AISI 1010-JFD (c,d), AISI1018-ROR (e,f), AISI1018-ROD (g,h), nas seções longitudinal (a,c,e,g) e transversal (b,d,f,h). Microscopia ótica, 100X.

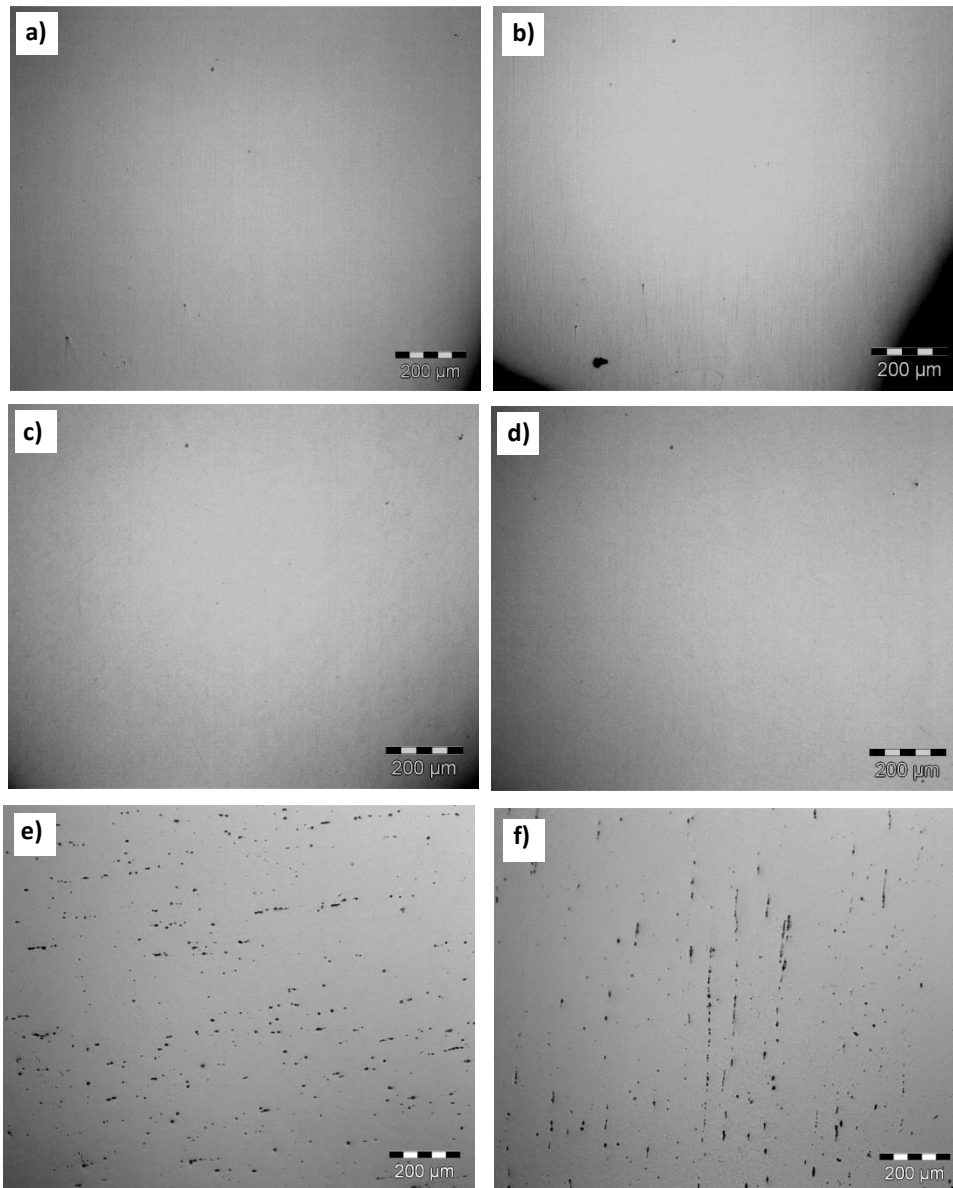


Figura 4.2 – Aspecto microscópico após polimento dos cupons AISI1018-MSR (a,b); AISI1018-MSD (c,d), API 5L (e,f), nas seções longitudinal (a,c,e) e transversal (b,d,f). Microscopia ótica, 100X.

As Figuras de 4.3 a 4.6 exibem os resultados da análise de composição química das inclusões presentes em alguns cupons. Esta análise foi realizada por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) de modo pontual com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Devido ao tamanho e a dispersão não foi possível analisar por EDS as inclusões dos cupons AISI 1018-MSD e AISI1018-MSR.

As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram os resultados das características das inclusões presentes na microestrutura dos cupons, tais como, densidade, forma, tamanho, distribuição e composição química.

Dentre os cupons avaliados, os cupons AISI 1010-JFD e AISI1018-ROD, no formato disco, são os que apresentam maior número de inclusões por área. Os cupons da AISI1018-MSD, AISI1018-MSR exibem o menor número de inclusões por área. As inclusões presentes na superfície dos cupons AISI 1010-JFD são bastante atípicas comparadas aos demais cupons, possuindo forma tipo lenticular, tamanho em torno de 240  $\mu\text{m}$  e distribuídas de modo heterogêneo. Embora, os cupons API 5L apresentem densidade de aproximadamente 50 inclusões/ $\text{mm}^2$ , sua distribuição é mais homogênea.

A micro-análise pontual por EDS detectou a presença de inclusões contendo Al, Si, S, Mn, Fe, O, Ca, formando óxidos e sulfetos. De acordo com a literatura (Nóbrega et. al., 2003; Gentil, 2003; Colpaert, 2008;) os óxidos surgem devido à reação do oxigênio, dissolvido no metal líquido durante o processamento, com o Si, Mn e Al existentes ou, por serem adicionados como desoxidantes, resultando nos óxidos de silício, manganês e de alumínio. Os sulfetos são formados, porque o enxofre remanescente, por ser impureza difícil de total eliminação, reage com o ferro e manganês, resultando os sulfetos de ferro e manganês. Entretanto, a forma das inclusões depende primordialmente dos processos de conformação que o material sofre, especialmente laminação e a extrusão.

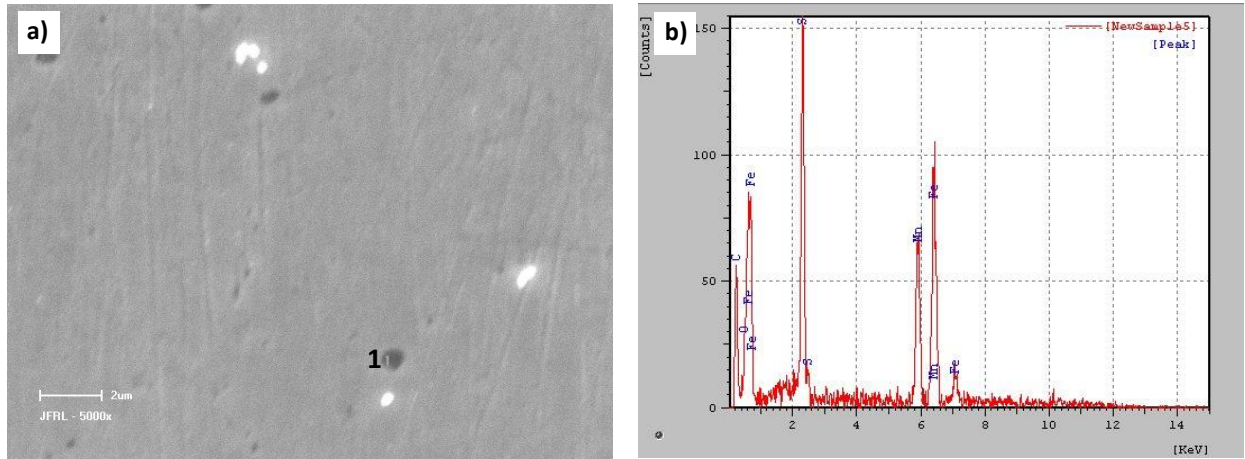


Figura 4.3 - MEV do cupom AISI1010-JFR (a). Análise pontual por EDS (b) indicado em (a) por 1.

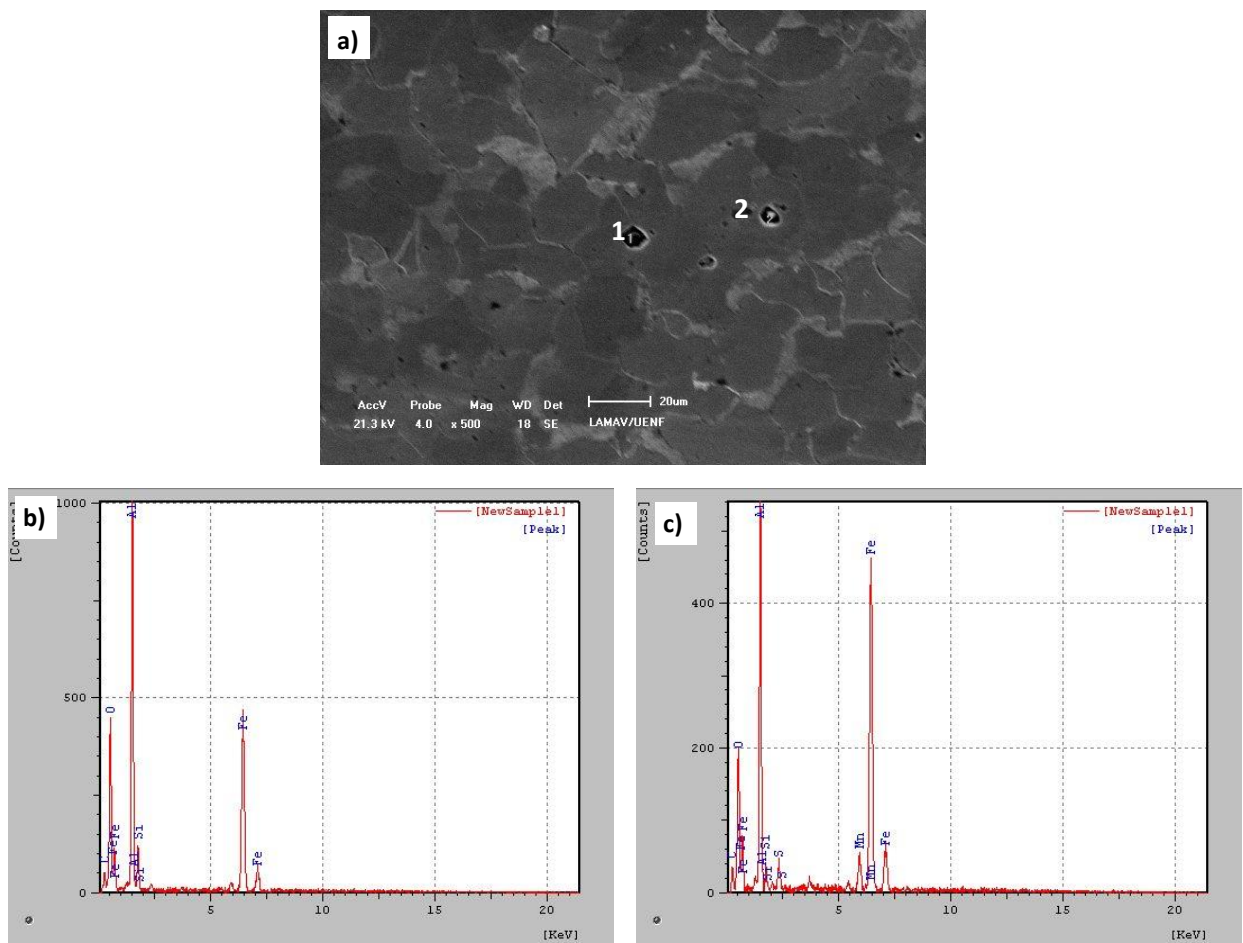


Figura 4.4 - MEV do cupom AISI1010-JFD (a). Análise pontual por EDS (b,c) indicado em (a) por 1 e 2.

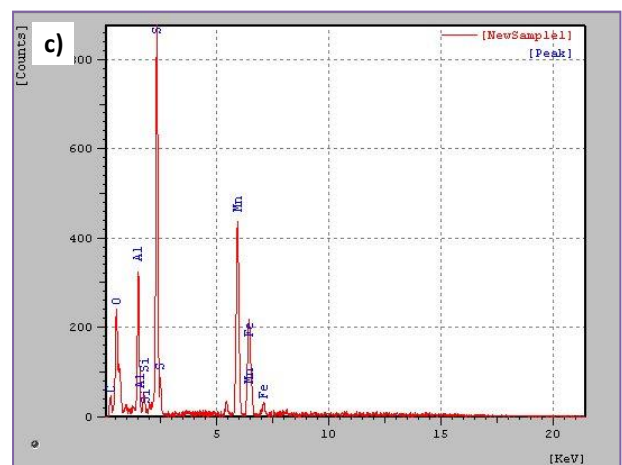
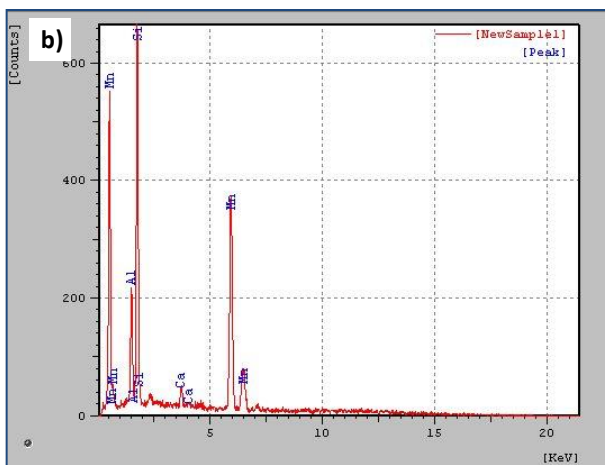


Figura 4.5 - MEV do cupom AISI1010-JFD (a). Análise pontual por EDS (b,c) indicado em (a) por 1 e 2.



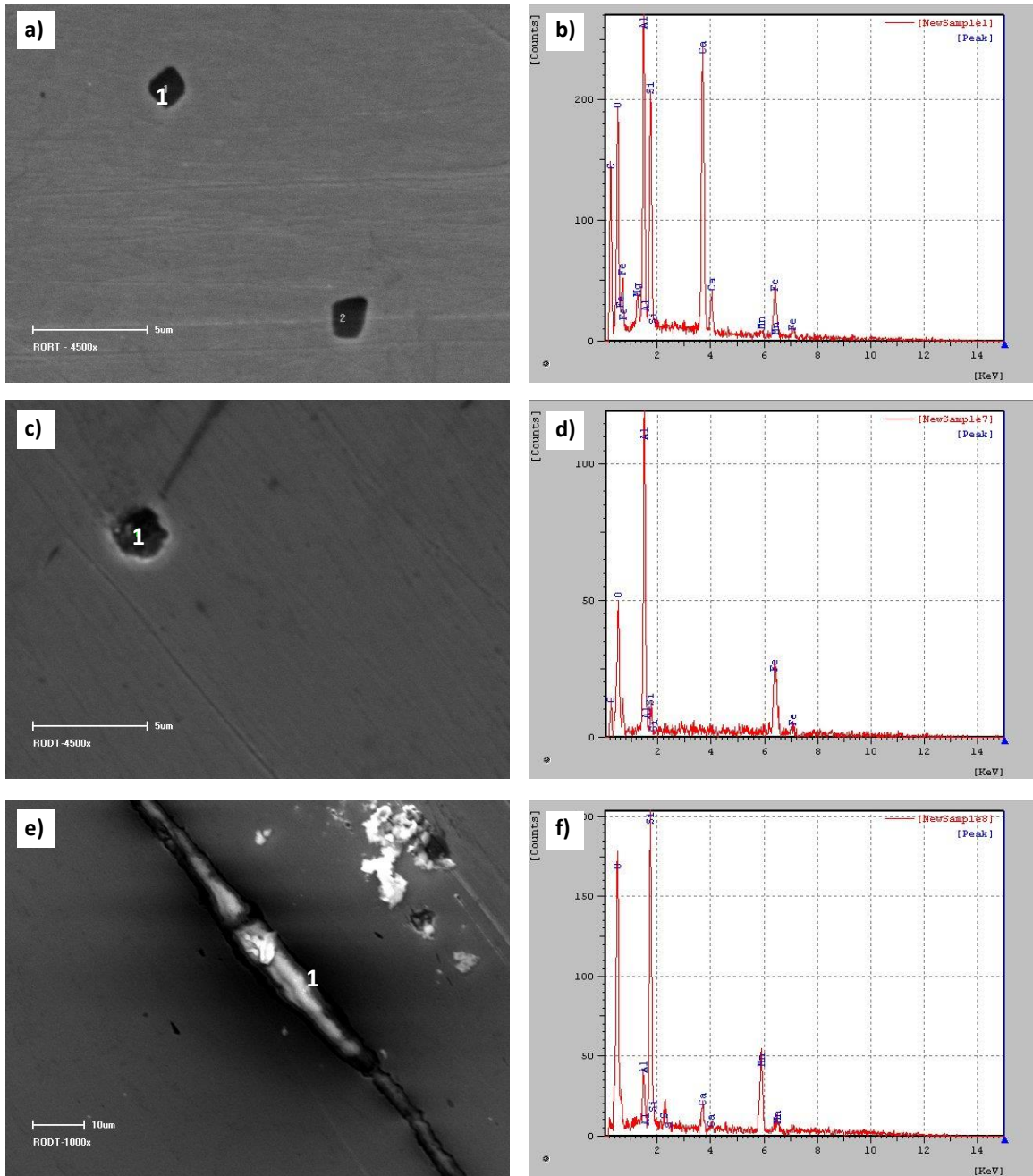


Figura 4.6 - MEV do cupom AISI1018-ROR (a). Análise pontual por EDS (b) indicado em (a) por 1. MEV do cupom AISI1018-ROD (c). Análise pontual por EDS (d) indicado em (c) por 1. MEV do cupom AISI1018-ROD (e). Análise pontual por EDS (f) indicado em (e) por 1.

Tabela 4.2: Resumo da análise EDS, elementos das inclusões presentes nos cupons.

Cupom	Forma	Elemento									
		C	O	S	Fe	Mn	Al	Si	Ca	Mg	
<b>AISI 1010-JFR</b>	Globular	x	x	x	x	x					
<b>AISI 1010-JFD</b>	Globular	x	x	x	x	x	x	x			
	Lenticular					x	x	x	X		
<b>AISI 1018-ROR</b>	Globular	x	x		x	x	x	x	X	X	
<b>AISI 1018-ROD</b>	Globular	x	x		x		x	x			
	Alongada		x	x		x	x	x	X		

Tabela 4.3: Características das inclusões presentes nos cupons

Cupom	Seção	Densid. (/mm <sup>2</sup> )	Forma e Tamanho (µm)	Distribuição
<b>AISI 1010-JFR</b>	<b>long.</b>	0,99	globular: 6,2 - 23,9	Uniforme
	<b>trans.</b>	0,85	globular: 6,2 - 17,7	Uniforme
<b>AISI 1010-JFD</b>	<b>long.</b>	7,23	lenticular: 50,7 - 241,9 globular: 6,2 - 132,9	Dispersa
	<b>trans.</b>	2,84	globular: 6,2 lenticular: 15 - 57,6	Dispersa
<b>AISI 1018-ROR</b>	<b>long.</b>	1,84	globular: 6,2 - 10,6	Uniforme
	<b>trans.</b>	1,56	globular: 6,2 - 48,7 alongada: 174,8	Uniforme
<b>AISI 1018-ROD</b>	<b>long.</b>	28,35	globular: 6,2 - 51,4	Uniforme
	<b>trans.</b>	21,55	globular: 6,2 - 22,2 alongada: 35,4 - 320,1	Uniforme
<b>AISI 1018-MSR</b>	<b>long.</b>	0,57	globular: 7,1 - 26,2	Uniforme
	<b>trans.</b>	0,85	globular: 6,2 - 39,4	Uniforme
<b>AISI 1018-MSD</b>	<b>long.</b>	0,71	globular: 6,2 - 15,1	Uniforme
	<b>trans.</b>	0,71	globular: 6,2 - 47	Uniforme
<b>API 5L</b>	<b>long.</b>	49,05	globular: 6,2 - 29,2	Uniforme
	<b>trans.</b>	40,83	globular: 6,2 - 56,7 alongada: 14,2 - 131,2	Uniforme

### 4.1.3 Difração de Raios X

As fases presentes nos cupons de corrosão foram identificadas por meio de difração de raios X e inspeção visual de amostras preparadas metalograficamente. A Figura 4.7 exibe os padrões de difração de todos os cupons retangulares utilizados no estudo, com a identificação dos picos de difração encontrados.

Os padrões de difração são constituídos dos picos da fase ferrita ( $Fe\alpha$ ), com exceção daquele do cupom AISI1018-MSR, fornecido pela Metals Samples, que apresentou, além destes, um pico da fase cementita ( $Fe_3C$ ). Os resultados de DRX estão de acordo com o esperado para as ligas de aço usadas na fabricação dos cupons.

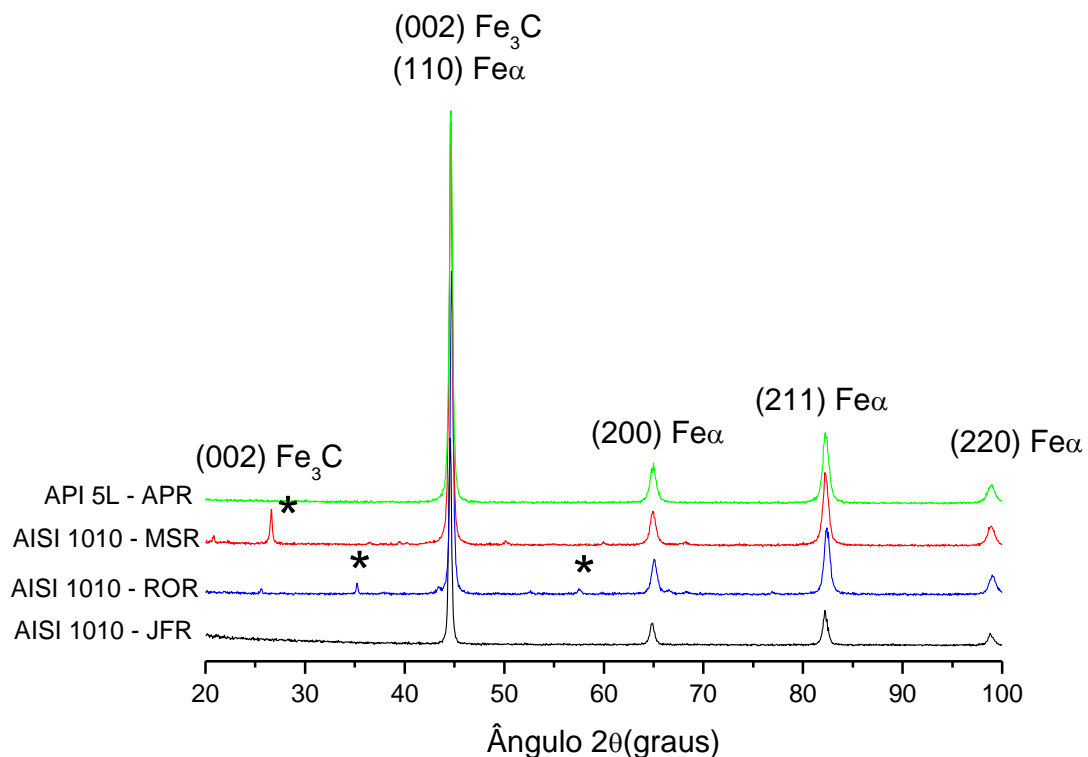


Figura 4.7 – Difração de raios X dos cupons de corrosão retangulares. Picos identificados por \* correspondem à fase de cementita -  $Fe_3C$ .

#### 4.1.4 Aspecto Microestrutural

Os cupons de todos os formatos foram preparados metalograficamente para observação microscópica de suas microestruturas. As Figuras de 4.8 a 4.9 exibem as microestruturas de todos os cupons nas direções longitudinal (coluna esquerda) e transversal (coluna direita).

A microestrutura dos cupons apresenta matriz ferrítica, com grãos claros, e grãos perlíticos, mais escuros. Para os cupons AISI 1010-JFD e AISI1010-JFR, produzidos pela MG Mecânica, embora ambos apontados como aço AISI 1010, o teor do carbono superior do cupom JRD resulta em maior volume de grãos perlíticos, observável ao se comparar as estruturas mostradas na Figura 4.8 (a,c). Os tamanhos dos grãos de ferrita são comparáveis em ambas as microestruturas.

Com exceção dos cupons AISI 1010-JFR, todos os demais exibem sinais de fibramento mecânico. As micrografias transversais dos cupons no disco (AISI 1010-JFD, AISI1018-ROD, AISI1018-MSD) mostram direção de conformação mecânica, como laminação ou trefilação de barras. Essa análise se confirma utilizando também as micrografias das inclusões, onde na longitudinal as inclusões se apresentam em formato globular, enquanto que na transversal, formato alongado ou lenticular.

Quanto aos cupons retangulares, o AISI 1010-JFR parece ter sofrido tratamento térmico, pois não apresenta textura visível. Já os cupons AISI 1018-ROR, por apresentar fibramento na longitudinal, provavelmente foram fabricados tendo como matéria prima tarugos (e não chapas de aço), onde a direção de laminação se mostra na face longitudinal do cupom, Figura 4.8 (g,h).

O cupom API 5L, Figura 4.9 (e,f), apresenta microestrutura ferrítica e perlítica bandeadas conforme o sentido da laminação. O bandeamento é o resultado de microsegregações dos elementos, principalmente o manganês, e está associado ao tratamento termomecânico específico que este tipo de material sofre no seu processamento (Colpaert, 2008).

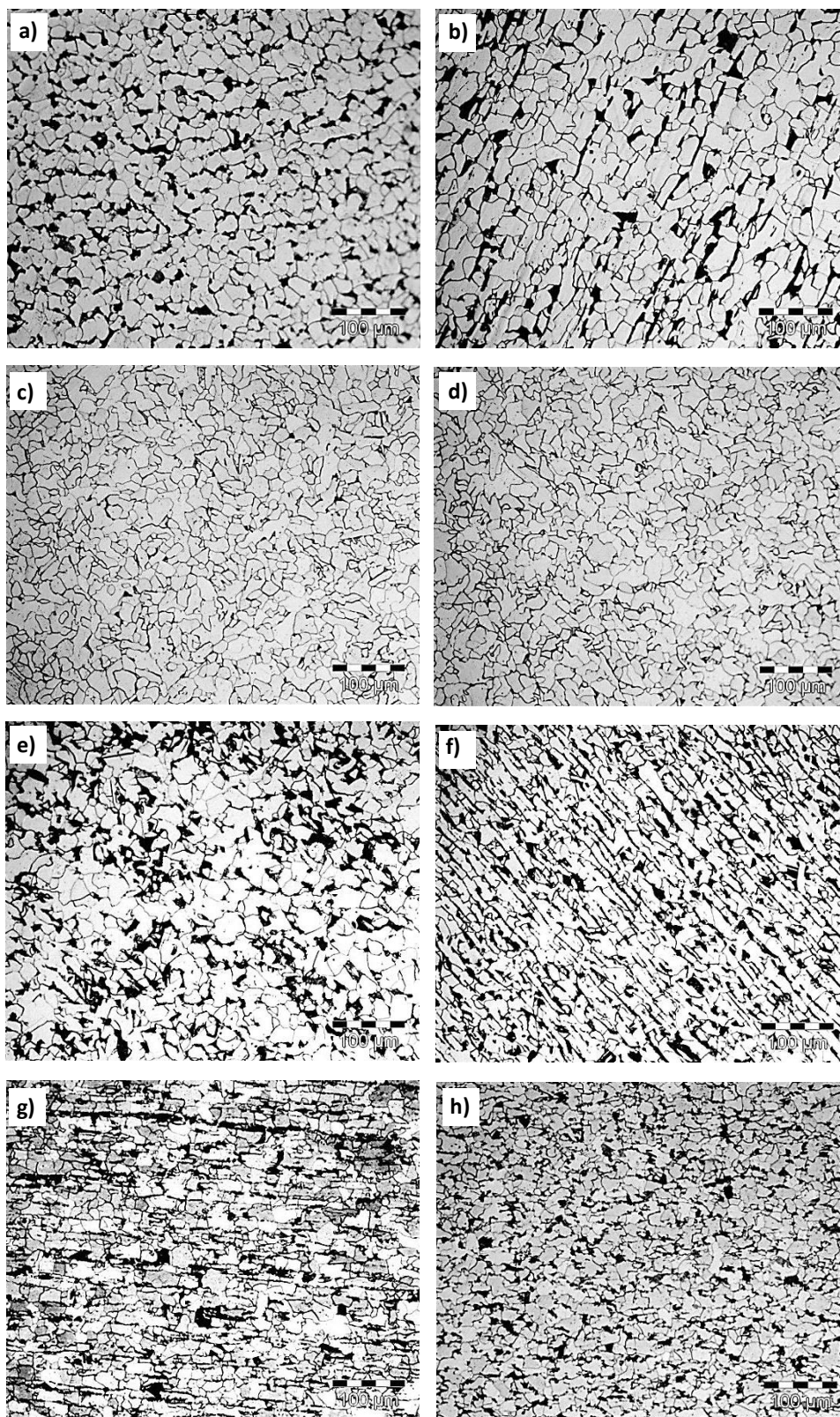


Figura 4.8 - Microestrutura dos cupons AISI 1010-JFD (a,b), AISI1010-JFR (c,d), AISI1018-ROD (e,f), AISI1018-ROR (g,h), nas seções longitudinal (a,c,e,g) e transversal (b,d,f,h).

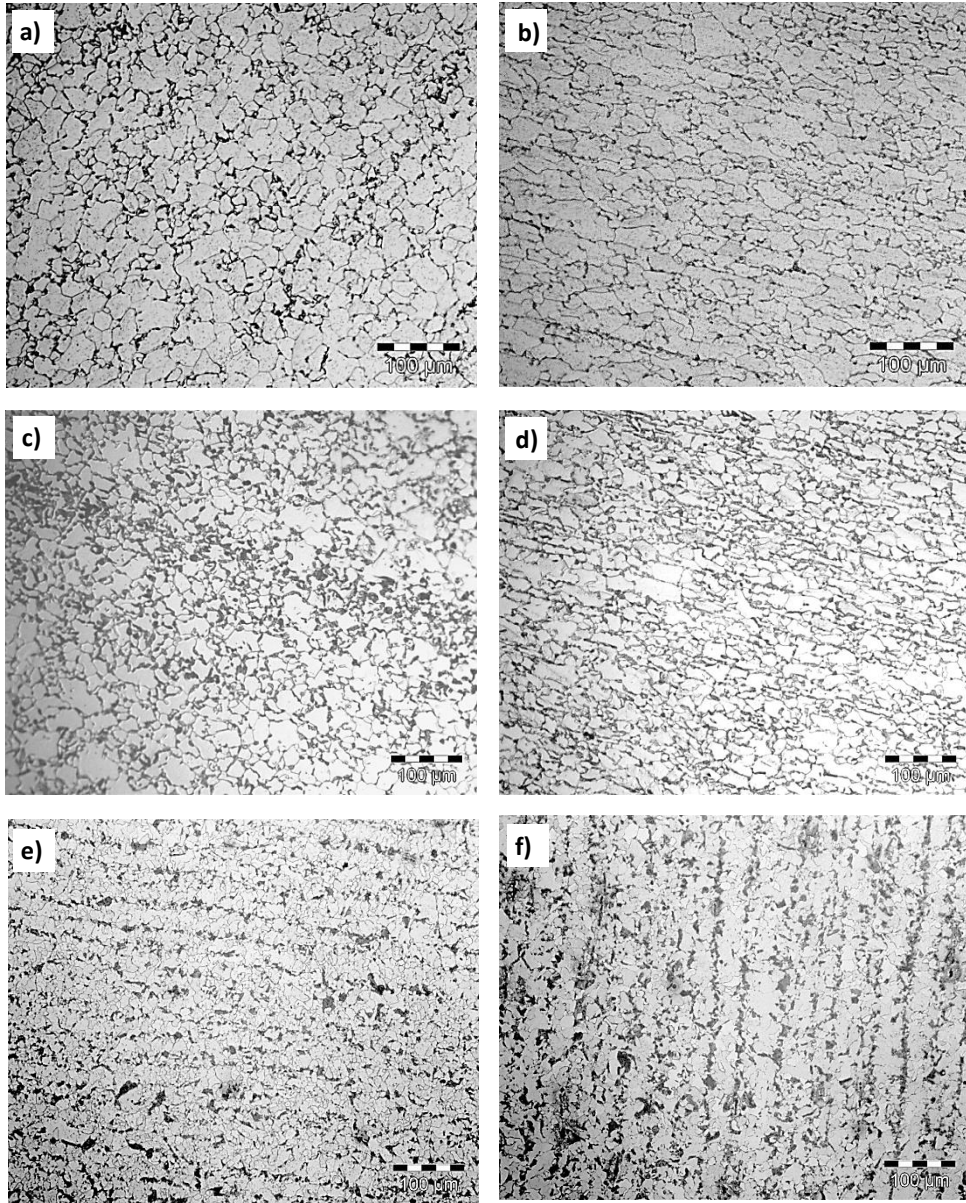


Figura 4.9 - Microestrutura dos cupons AISI1018-MSR (a,b), AISI1018-MSD (c,d) e API 5LX-60 (e,f), nas seções longitudinal (a,c,e) e transversal (b,d,f).

Na microestrutura do cupom AISI 1018-MS, Figura 4.10 (a,b), foi verificado em algumas regiões do corpo de prova, uma matriz composta por grãos ferríticos e, sobreposto a esta matriz, micro carbonetos no estado globular. De acordo com a literatura (Colpaert, 2008), as pequenas partículas de cementita agrupam-se em partículas maiores, formando glóbulos de cementita, quando a temperatura de revenimento se aproxima muito da zona crítica, permanecendo muitas horas na sua vizinhança. Diz-se então que a cementita está coalescida ou esferoidizada. O coalescimento chega a reduzir a dureza do aço à metade comparado ao estado recozido.

Sabe-se que o tratamento térmico de esferoidização da cementita é muito utilizado para aços com elevado teor de carbono, o que permite uma economia apreciável na usinagem dos aços (principalmente os extraduros, hipereutetóides), pois, o esforço exigido para essas operações se torna muito menor, podendo, além disso, ser executadas, frequentemente com ferramentas comuns, em máquinas mais leves (Colpaert, 2008). Entretanto, é um tratamento bastante dispendioso e dispensável para na produção de cupons para monitoramento da corrosão. Acredita-se que na fabricação de alguns cupons da Metals Samples foi utilizado material de sucata do aço carbono AISI 1018.

A cementita globular pode ser observada na imagem da Figura 4.10 (c), obtida por MEV. O espectro de emissão de raios X característicos obtido por análise EDS pontual, Figura 4.10 (d), mostra a presença de ferro e carbono. Através da análise semi-quantitativa foi possível detectar 92,7% Fe, e 7,3%C (% em peso). Na literatura observa-se que a cementita ( $Fe_3C$ ) possui composição química de 93,3% Fe e 6,7% C, o que é compatível com o resultado obtido (Gardin, 1962; Callister, 2008).

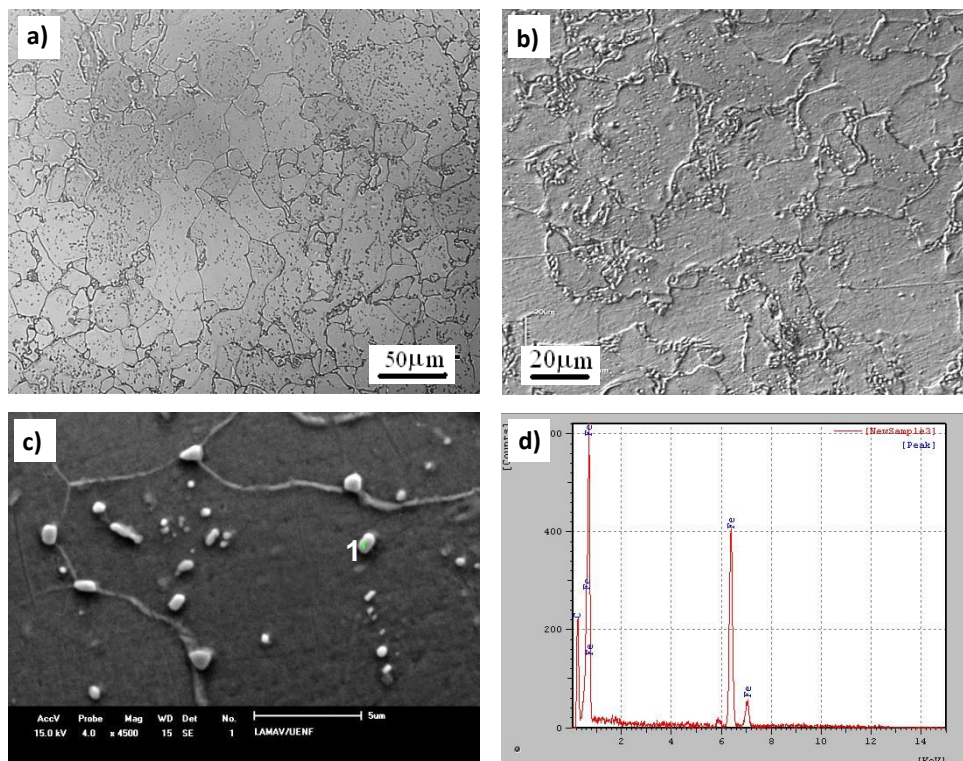


Figura 4.10 - Microestrutura da Cementita esferoidizada (a,b) presente nos cupons AISI1018-MSR. MEV (c) e espectro de emissão de raios X característicos (d) obtido por análise EDS pontual indicado em (c) por 1.

#### 4.1.5 Microdureza Vickers

O valor médio e a dispersão dos valores de microdureza Vickers, representada pelo desvio padrão, foram determinados e estão listados na Tabela 4.4. A microdureza foi determinada nas seções longitudinal e transversal dos cupons.

Os valores de microdureza nas seções transversal e longitudinal diferiram. Os valores de microdureza determinados na seção transversal são superiores quando comparados à seção longitudinal. A razão desta anisotropia está na texturização estrutural, conforme observada nas imagens metalográficas. Os cupons AISI1018-ROR, AISI1018-MSR são os que apresentaram a maior diferença nos valores de microdureza.

Os valores mais elevados de microdureza Vickers foram obtidos para os cupons API 5L. A adição de elementos como Nb, Ti, V para o aço API5LX-60, atrelado ao processo de laminação termomecânica controlada, promove a



modificação na microestrutura e endurecimento, aumentando a resistência destes aços.

Tabela 4.4: Microdureza Vickers dos cupons nas seções longitudinal e transversal.

Cupom	HV (kgf/mm <sup>2</sup> )	
	Longitudinal	Transversal
AISI1010-JFR	100 ± 4	109 ± 2
AISI 1010-JFD	123 ± 3	126 ± 5
AISI1018-ROR	121 ± 2	144 ± 3
AISI1018-ROD	134 ± 2	137 ± 4
AISI1018-MSR	124 ± 3	142 ± 2
AISI1018-MSD	122 ± 2	127 ± 3
API 5LX-60	180 ± 1	186 ± 7

#### 4.1.6 Acabamento Superficial

Quatro diferentes procedimentos de acabamento superficial foram utilizados: superfície polida, convencional, rugosa e super-rugosa, conforme já detalhado na metodologia.

A Figura 4.11 exibem as imagens, obtidas por microscopia confocal, das superfícies de cupons de quatro diferentes graduações de rugosidade. A Tabela 4.5 traz os valores de rugosidade típicos produzidos por cada de procedimento. Nota-se que as duas técnicas de medição de rugosidade produziram resultados próximos. A diferença de rugosidade entre as qualidades de superfície ditas convencional e rugosa não é tão grande quanto aquela obtida por polimento. Por isso, o acabamento super-rugoso foi introduzido. Assim, casos extremos revelarão mais claramente a influência deste parâmetro sobre as taxas de corrosão.

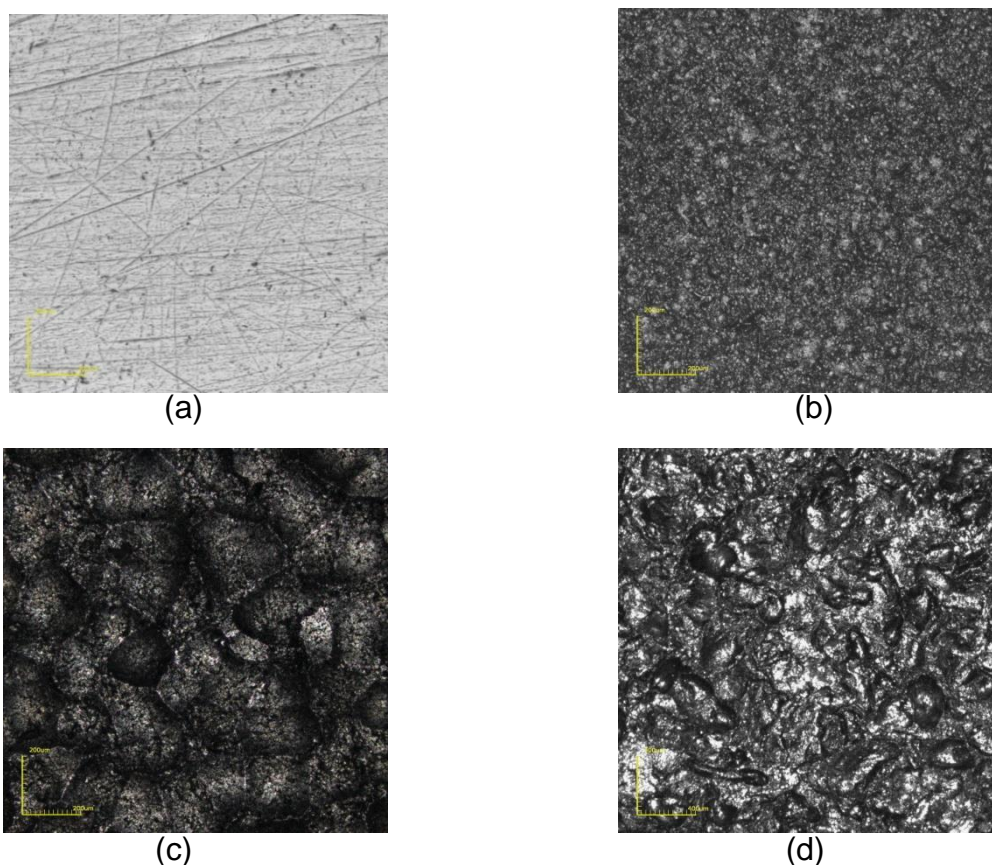


Figura 4.11 – Imagens de microscopia confocal da superfície de cupons com diferentes acabamentos superficiais. Superfície polida (a), convencional (b), rugosa (c) e super rugosa (d).

Tabela 4.5: Valores típicos de rugosidade dos quatro tipos de acabamento superficial utilizados medidos com rugosímetro e microscópio confocal.

<b>Rugosidade (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Rugosímetro</b>	<b>Confocal</b>
<b>Polida</b>	$0,14 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,02$
<b>Convencional</b>	$2,85 \pm 0,39$	$2,47 \pm 0,15$
<b>Rugosa</b>	$4,24 \pm 0,29$	$3,88 \pm 0,37$
<b>Super Rugosa</b>	$15,65 \pm 2,33$	$15,61 \pm 1,80$

## 4.2 Parâmetros obtidos durante Ensaio em Loop de Corrosão

Conforme já mencionado no Capítulo 3 alguns parâmetros de medidas, tais como PH, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade (CD), foram coletadas diariamente durante o ensaio em loop de corrosão. As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os gráficos dos valores obtidos para ambos os fluidos, água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).

Observa-se que durante todo o período do ensaio, em ambos os fluidos, os valores de pH foram mantidos nos intervalos entre 6,5 e 7,5. Para o fluido de AP, os valores de OD foram mantidos no intervalo de 2,0 - 4,0 mg/L e os valores de CD mantidos no intervalo de 82,5 - 93,3  $\mu$ S/cm. Para o fluido de ASS estes parâmetros, foram mantidos nos intervalos de 1,8 - 3,2 mg/L e 40,1 - 56,0 mS/cm, respectivamente. É conhecido que a solubilidade do oxigênio diminui com o aumento do teor de NaCl e quando este é adicionado à água potável eleva os valores de condutividade.

De acordo com Gentil (2003), os produtos de corrosão (óxidos de ferro) formados quando o processo corrosivo é influenciado, exclusivamente, pela presença de oxigênio no fluido aquoso, e dependem, além do teor de O<sub>2</sub> do meio, das condições de pH, pressão, temperatura e velocidade, portanto, manter tais parâmetros estáveis durante o ensaio é de suma importância.

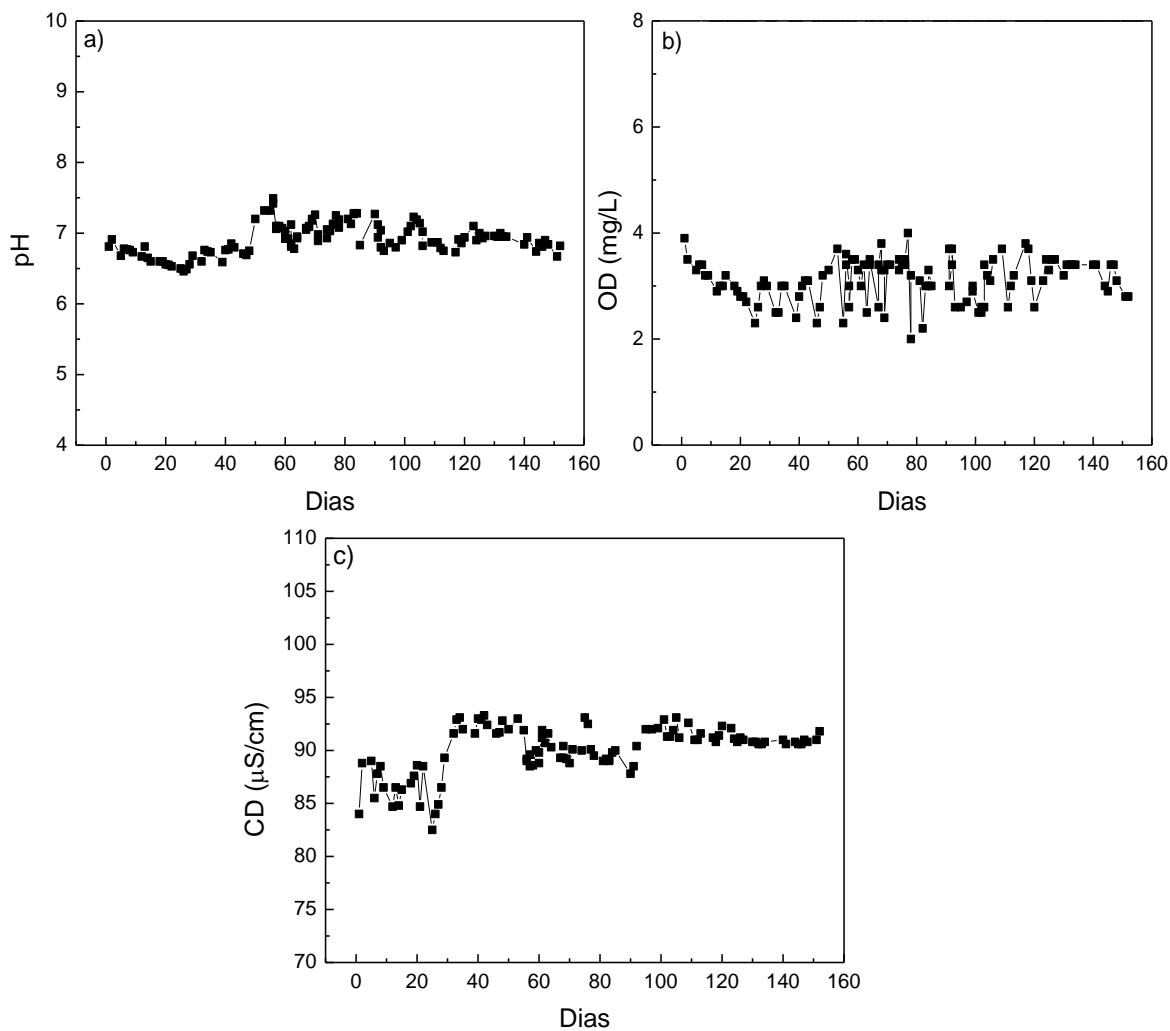


Figura 4.12 – Valores de pH (a), OD (b) e CD (c) coletados diariamente durante ensaio em loop de corrosão tendo fluido a água potável (AP)

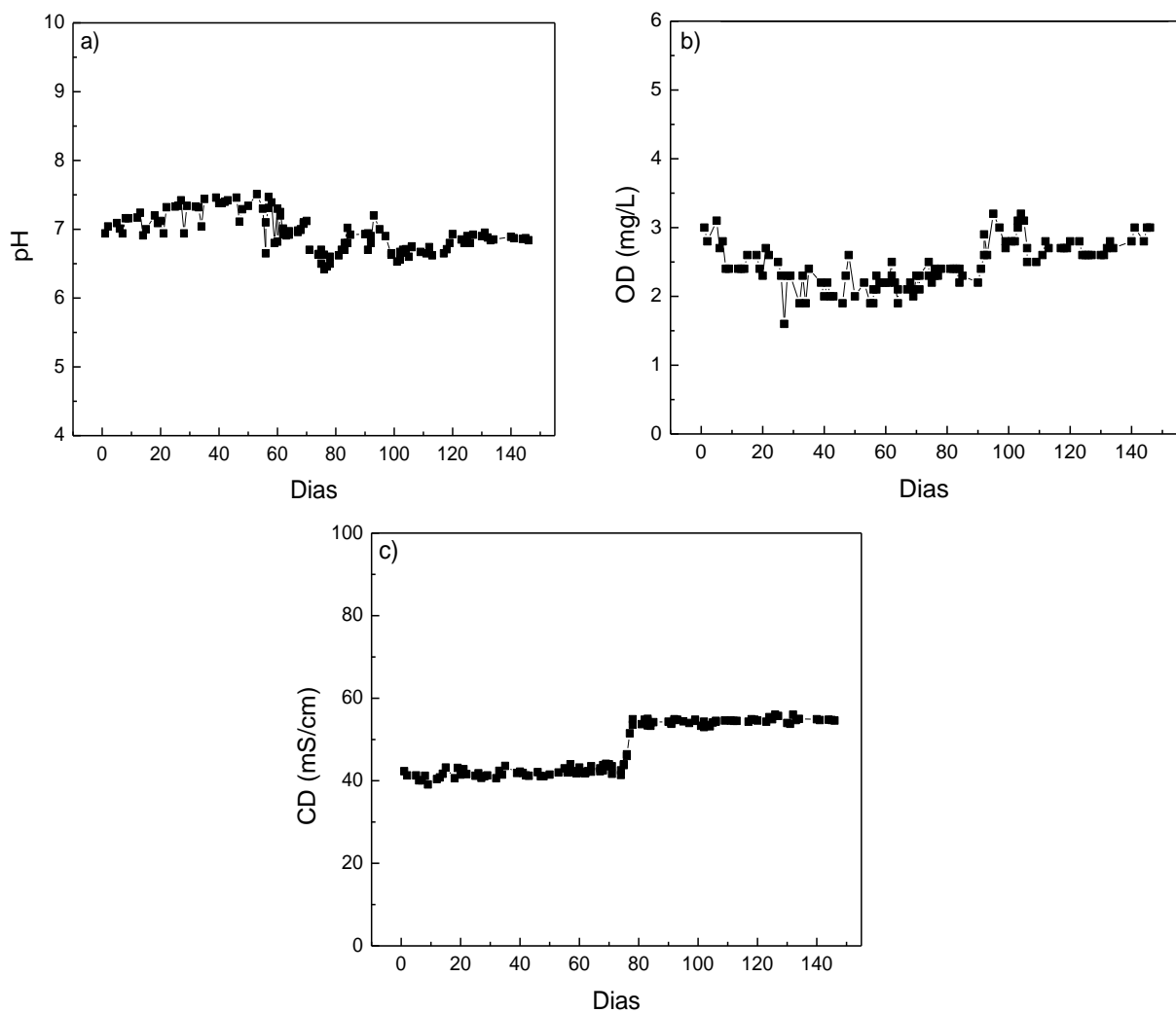


Figura 4.13 – Valores de pH (a), OD (b) e CD (c) coletados diariamente durante ensaio em loop de corrosão tendo fluido a água salgada sintética (ASS).

## 4.3 Avaliação da Corrosão Uniforme em Cupons

### 4.3.1 Avaliação do Fornecedor e Geometria dos Cupons de Perda de Massa

Neste tópico foram abordados os resultados dos ensaios de corrosão que avaliam o fornecedor e a geometria dos cupons de perda de massa, tendo como objetivo caracterizar e avaliar o desempenho de cupons aço carbono, produzidos por três diferentes fornecedores e duas geometrias distintas (retangular e disco). Além disto, os resultados do monitoramento de processos corrosivos destes cupons serão comparados com os dados de taxa de corrosão uniforme dos cupons produzidos por material de uma tubulação muito utilizada nas plataformas petrolíferas API5LX-60, verificando a veracidade dos ensaios “*in situ*”.

Conforme descrito na metodologia, os cupons dos fornecedores AISI1010-JF, AISI1018-RO, AISI1018-MS e API foram ensaiados em *loop* de corrosão durante um período de 3 meses, tendo como fluido água potável (AP) e água salgada sintética (ASS). Vale ressaltar que os cupons API foram ensaiados apenas na geometria retangular.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam as fotografias dos cupons de corrosão nos formatos retangular e disco, no estado como recebido e, após ensaio de corrosão em água potável e limpeza por decapagem química. É bem conhecido que o aço-carbono está sujeito à corrosão por pites ou alvéolos (Gentil, 2003). Após ensaio de corrosão observa-se a formação de alvéolos e a presença de pites de corrosão, grande parte visualizada apenas microscopicamente. Para o cupom JFD, os pites são bastante visíveis, inclusive a olho nú. Os cupons de geometria disco mostram-se mais deteriorados pela corrosão quando comparados à geometria retangular.

Os resultados de taxa de corrosão uniforme que avaliam o tipo de fornecedor e a geometria serão apresentados para cada cupom individual e também o valor médio para o conjunto de três cupons, juntamente com a dispersão dos valores individuais, representada pelo desvio padrão. A Tabela 4.6 exhibe os resultados para os cupons AISI1010-JF, AISI1018-RO, AISI1018-MS e API, nos formatos retangular e disco, em ambos os fluidos. A Tabela 4.7 sintetiza os resultados mostrando apenas o valor médio e a dispersão determinada através do desvio padrão em torno da média.

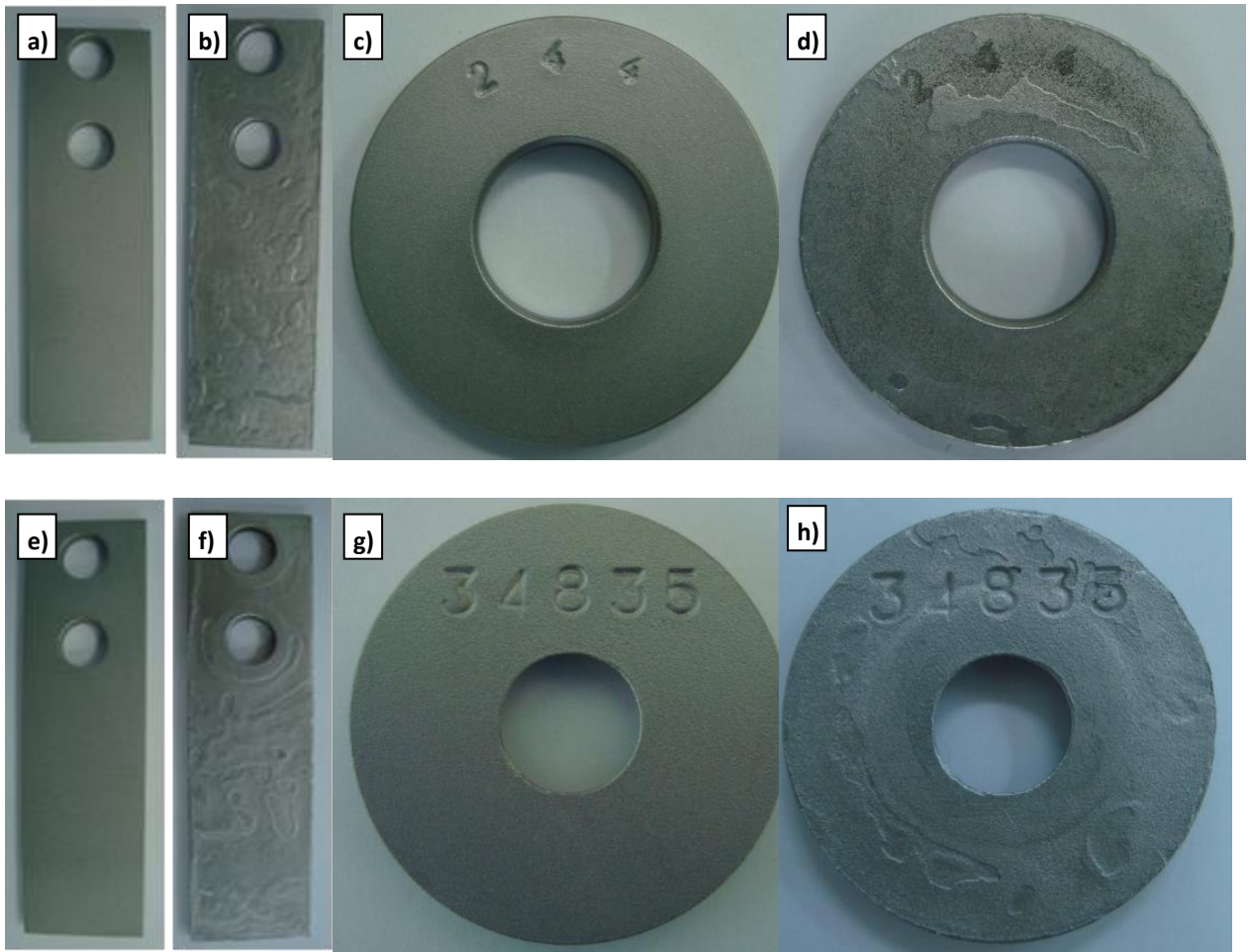


Figura 4.14 - Cupons AISI1010-JFR (a,b), AISI 1010-JFD (c,d), AISI1018-ROR (e,f), AISI1018-ROD (g,h), fotografados antes (a,c,e,g) e depois (b,d,f,h) do ensaio em AP e limpeza por decapagem química.

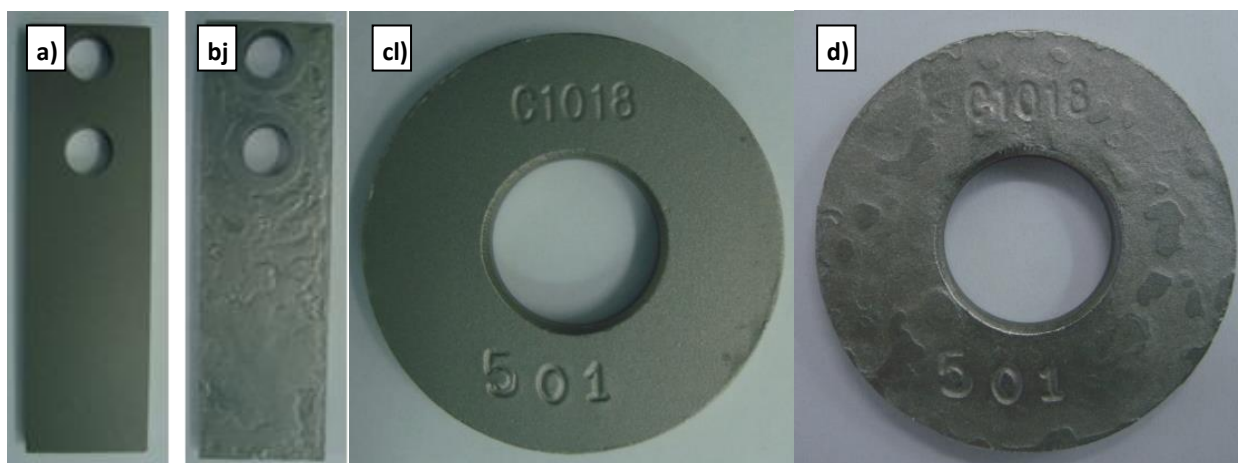


Figura 4.15 - Cupons AISI1018-MSR (a,b), AISI1018-MSD (c,d), fotografados antes (a,c) e depois (b,d) do ensaio em AP e limpeza por decação química.

Tabela 4.6: Taxa de corrosão uniforme, avaliando fornecedor e geometria dos cupons.

Cupom	Taxa de Corrosão Uniforme (mm/a)	
	AP	ASS
AISI1010-JFR	1	0,3274
	2	0,3049
	3	0,2469
AISI 1010-JFD	1	0,3182
	2	0,3459
	3	0,3594
AISI1018-ROR	1	0,3443
	2	0,3219
	3	0,2377
AISI1018-ROD	1	0,3507
	2	0,3561
	3	0,3698
AISI1018-MSR	1	0,3246
	2	0,2479
	3	0,2572
AISI1018-MSD	1	0,3272
	2	0,3193
	3	0,3286
API 5LX-60	1	0,2605
	2	0,2810
	3	0,2613



Tabela 4.7: Resumo dos resultados dos ensaios avaliando fornecedor e geometria.

Cupom	Taxa Média de Corrosão (mm/a)	
	AP	ASS
<b>AISI1010-JFR</b>	0,2931 ± 0,0415 – SEVERA	0,2254 ± 0,0749 – ALTA
<b>AISI 1010-JFD</b>	0,3411 ± 0,0210 – SEVERA	0,1699 ± 0,0135 – ALTA
<b>AISI1018-ROR</b>	0,3013 ± 0,0562 – SEVERA	0,2324 ± 0,1058 – ALTA
<b>AISI1018-ROD</b>	0,3589 ± 0,0098 – SEVERA	0,2932 ± 0,0324 – SEVERA
<b>AISI1018-MSR</b>	0,2766 ± 0,0418 – SEVERA	0,1558 ± 0,0160 – ALTA
<b>AISI1018-MSD</b>	0,3251 ± 0,0050 – SEVERA	0,2815 ± 0,0272 – SEVERA
<b>API 5LX-60</b>	0,2676 ± 0,0116 – SEVERA	0,1740 ± 0,0628 – ALTA

A Figura 4.16 mostra graficamente as taxas de corrosão média dos cupons em ambas as geometrias e fluidos, evidenciando os intervalos de medidas qualitativas da corrosão (moderada, alta e severa), de acordo com a NACE RP 0775.

Segundo a NACE RP 0775, os valores médios de taxas de corrosão dos cupons retangulares produzidos pelos três fornecedores JFR (AISI 1010), ROR (AISI 1018) e MSR (AISI 1018), incluindo o cupom produzido pela tubulação API (API 5L), correspondem a uma taxa de corrosão severa quando submetidos ao ensaio em água potável e são classificados como corrosão alta, quando ensaiados em água salgada sintética, Figura 4.16(a).

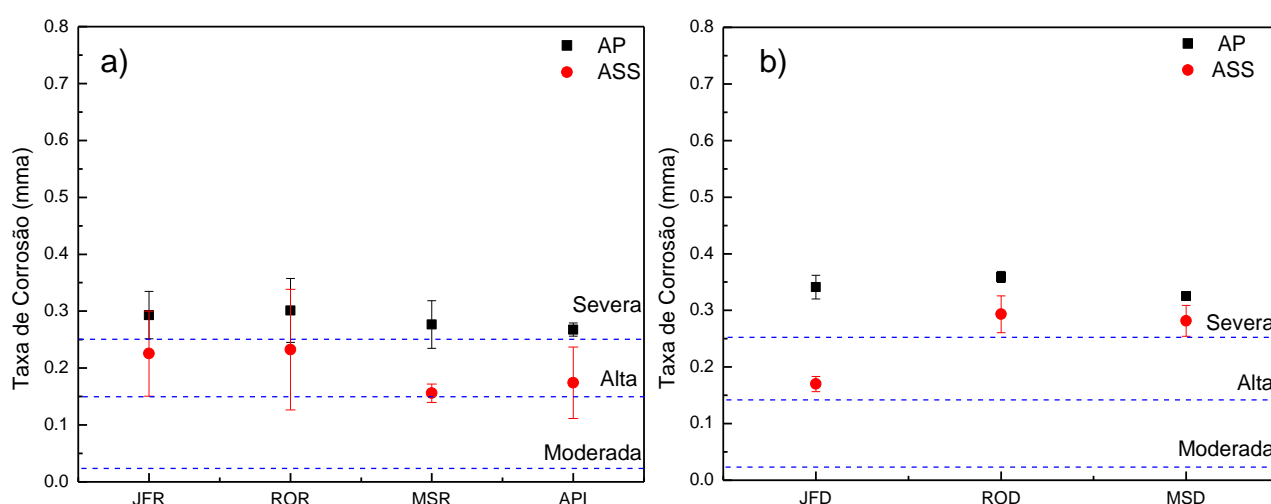


Figura 4.16 – Taxa de Corrosão Média dos cupons AISI1010-JF, AISI1018-RO, AISI1018-MS e API 5LX-60 nos formatos retangular (a) e disco (b) submetidos ao ensaio em loop de corrosão, tendo como fluido AP e ASS.

O valor médio da taxa de corrosão dos cupons no formato retangular são um pouco superiores, em relação aos cupons API 5L, entretanto, a dispersão entre os valores é grande, logo estatisticamente torna-se irrelevante a diferença observada.

Teoricamente ambas as geometrias, retangular e disco, devem fornecer dados aproximados e confiáveis de taxas de corrosão, quando submetidos a uma mesma condição de ensaio, fato que não foi verificado. Avaliando geometrias distintas dos cupons produzidos por um mesmo fornecedor verifica-se que embora todos os cupons, submetidos ao ensaio com água potável, se enquadrem no nível de corrosão severa, os valores médios de taxa de corrosão dos cupons disco são superiores aos mesmos investigados no formato retangular, ultrapassando até mesmo o intervalo de confiança determinado através do desvio padrão, Figura 4.16(a,b).

Outro fato observado foi que os cupons com geometria disco, em ambos os fluidos, foram classificados qualitativamente como corrosão severa, com exceção dos cupons JFD (ASS), caracterizando uma maior deterioração destes no processo corrosivo. Levando em consideração a caracterização qualitativa e quantitativa da corrosão, a resposta dos cupons entre os fornecedores de geometria disco e um mesmo fluido, apresentaram valores médios bastante comparáveis.

Com relação aos fluidos utilizados, em geral, os valores de taxa de corrosão dos cupons quando submetidos ao ensaio em água salgada sintética são inferiores comparados à água potável. Para o cupom AISI1010-JFD esta redução foi em torno de 100%, fato que está associado aos menores valores de oxigênio dissolvido para ASS. É bem conhecido que a adição e/ou aumento de NaCl, embora eleve os valores de condutividade elétrica, diminui a solubilidade do oxigênio dissolvido na água (Gentil, 2003), fato que foi verificado nas medidas destes parâmetros nos fluidos, conforme visto nas Figuras 4.12 (b,c) e 4.13 (b,c).

A Tabela 4.8 mostra a classificação relativa dos cupons (ordem crescente) com relação à taxa de corrosão uniforme média do cupom API 5L. Esta classificação foi determinada da seguinte maneira, por exemplo, a taxa média dos cupons (fluido AP), para API é 0,2676 mm/a e para AISI1018-MSR é 0,2766 mm/a. Na classificação relativa tem-se  $API = 0,2676/0,2676 = 1$  e  $AISI1018-MSR = 0,2676/0,2766 = 0,97$ .

Tabela 4.8 - Classificação relativa dos cupons de acordo com a taxa de corrosão uniforme tendo como fluido AP e ASS, avaliando fornecedor e geometria dos cupons. Exemplo, a taxa média dos cupons (AP), para API é 0,2676 mm/a e para AISI1018-MSR é 0,2766 mm/a. Na classificação relativa tem-se  $API = 0,2676/0,2676 = 1$  e  $AISI1018-MSR = 0,2676/0,2766 = 0,97$ .

Taxa de Corrosão Uniforme								
Classificação Relativa	AP				ASS			
	Retangular		Disco		Retangular		Disco	
1º	API	1,00	-	-	MSR	1,12	-	-
2º	MSR	0,97	MSD	0,82	API	1,00	JFD	1,02
3º	JFR	0,91	JFD	0,78	JFR	0,77	MSD	0,62
4º	ROR	0,89	ROD	0,75	ROR	0,75	ROD	0,59

Para o fluido de água potável (AP), os cupons se classificam na sequência crescente de valores: API 5L, AISI1018-MS, AISI1010-JF e AISI1010-ROR, para ambas as geometrias dos cupons ensaiados. Para a geometria retangular, verifica-se que os cupons do fornecedor MSR se aproximam mais aos valores do cupom APR, em ambos fluidos, apresentando taxa relativa de 0,97 e 1,12.

#### 4.3.2 Avaliação do Acabamento Superficial

Neste tópico foram abordados os resultados de taxa de corrosão uniforme para cupons AISI1010-JFR, ensaiados em loop de corrosão por período de três meses, com quatro diferentes tipos acabamentos superficiais: superfície polida (AISI1010-JFRP), convencional (AISI1010-JFRC), rugosa (AISI1010-JFRR) e super-rugosa (AISI1010-JFRSR).

A Figura 4.17 apresenta os cupons de corrosão no estado como recebido e após ensaio de corrosão em água potável e limpeza por decapagem química. Observa-se a formação de alvéolos e a presença de pites, os quais foram observados apenas microscopicamente.

Os valores de taxa de corrosão uniforme para cupons AISI1010-JFR com os quatro acabamentos superficiais e ambos os fluidos estão apresentados na Tabela 4.9. A Tabela 4.10 sintetiza os resultados apresentando apenas o valor médio para cada ensaio. A Figura 4.18 mostra graficamente as taxas de corrosão média destes cupons, evidenciando os intervalos de medidas qualitativas da corrosão (moderada, alta e severa), de acordo com a NACE RP 0775.

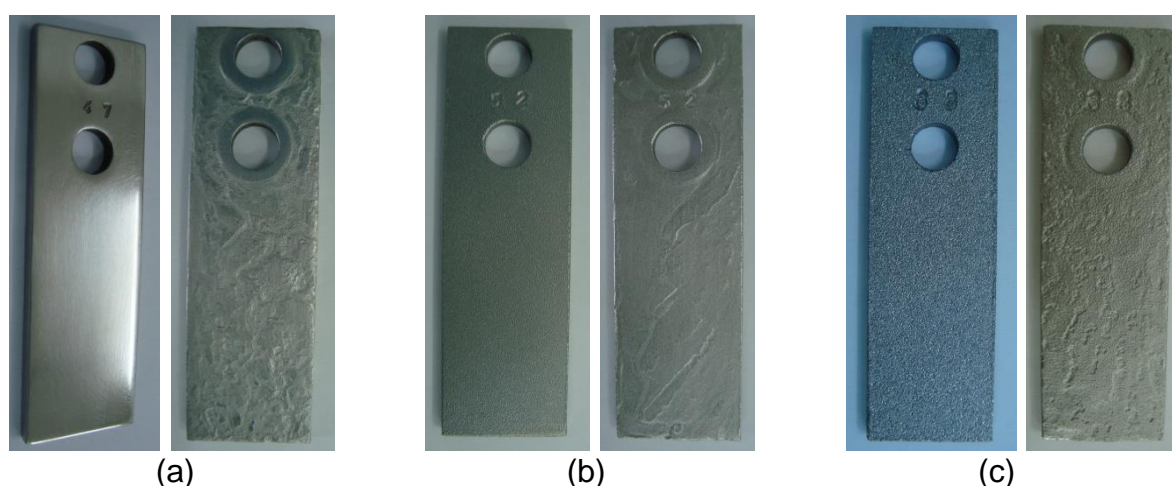


Figura 4.17 – Cupons AISI1010-JFR de corrosão no estado como recebido e após ensaio de corrosão em AP e limpeza por decapagem química. Superfície Polida (a); Rugosa (b) e Super-Rugosa (c).

Tabela 4.9: Taxa de Corrosão uniforme para cupons JFR com superfície polida (AISI1010-JFRP), convencional (AISI1010-JFRC), rugosa (AISI1010-JFRR) e super-rugosa (AISI1010-JFRSR) ensaiados em loop de corrosão, com AP e ASS.

Cupom	Taxa de Corrosão Uniforme (mm/a)		
	AP	ASS	
AISI1010-JFRP	1	0,3081	0,2154
	2	0,3419	0,1704
	3	0,1803	0,2307
AISI1010-JFRC	1	0,3274	0,1973
	2	0,3049	0,1686
	3	0,2469	0,3102
AISI1010-JFRR	1	0,2980	0,2746
	2	0,2930	0,3245
	3	0,2768	0,2750
AISI1010-JFRSR	1	0,3613	0,2141
	2	0,4439	0,2226
	3	0,3676	0,2145

Tabela 4.10: Resumo dos resultados avaliando o ensaio de acabamento superficial.

Cupom	Taxa Média de Corrosão Uniforme (mm/a)	
	AP	ASS
<b>AISI1010-JFRP</b>	0,2768 ± 0,0852 - SEVERA	0,2055 ± 0,0314 ALTA
<b>AISI1010-JFRC</b>	0,2931 ± 0,0415 - SEVERA	0,2254 ± 0,0749 ALTA
<b>AISI1010-JFRR</b>	0,2893 ± 0,0111 - SEVERA	0,2914 ± 0,0287 SEVERA
<b>AISI1010-JFRSR</b>	0,3909 ± 0,0460 - SEVERA	0,2171 ± 0,0048 ALTA

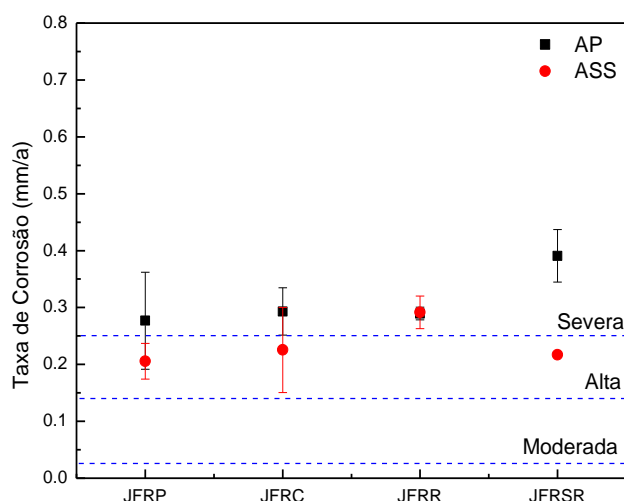


Figura 4.18 – Taxa de Corrosão Média dos cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em loop de corrosão com superfície polida (JFRP), convencional (JFRC), rugosa (JFRR) e super-rugosa (JFRSR), tendo como fluido AP e ASS.

De acordo com a literatura, qualquer heterogeneidade na superfície de materiais metálicos pode originar micro pilhas de corrosão (Gentil, 2003), quando estes são submetidos a um eletrólito apropriado. Quanto menor o número de imperfeições na estrutura do material menor seria o efeito da corrosão sobre ela.

Os cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em água potável apresentaram taxa de corrosão severa para todos os tipos de superfície. Teoricamente, o cupom polido, possui uma superfície mais homogênea, apresentando um menor número de imperfeições quando comparado à superfície super-rugosa. Este aspecto foi claramente verificado com os resultados de taxa de corrosão, conforme pode ser observado na Figura 4.18 (AP).

A dispersão relativa em torno do valor médio da taxa de corrosão para os cupons AISI1010-JFR com superfícies convencional, rugosa e principalmente polida é grande o suficiente para tornar estatisticamente irrelevante qualquer diferença observada entre elas, Figura 4.18.

Com exceção dos cupons JFR com superfície rugosa, os cupons JFR com os demais acabamentos superficiais apresentaram, segundo a NACE RP 0775, taxas de corrosão inferiores para o fluido ASS, sendo classificados como corrosão severa para o fluido AP e como alta para ASS.

A Tabela 4.11 mostra a classificação relativa dos cupons em relação à taxa de corrosão uniforme média do cupom JFRC, com superfície convencional. De modo geral, os cupons se classificam na sequência crescente de valores: JFRSR - JFRC - JFRR - JFRP. Com exceção dos cupons JFRSR e JFRR, para os fluidos AP e ASS, respectivamente, as demais superfícies apresentam valores bem semelhantes à superfície convencional.

Tabela 4.11 - Classificação relativa dos cupons de acordo com a taxa de corrosão uniforme tendo como fluido AP e ASS, avaliando o acabamento superficial dos cupons.

Exemplo, a taxa média do cupom (AP) JFRC é 0,2931 mm/a e do cupom JFRP é 0,2768 mm/a. Na classificação relativa tem-se  $JFRC = 0,2931/0,2931 = 1$  e  $JFRP = 0,2931/0,2768 = 1,06$ .

<b>Taxa de Corrosão Uniforme</b>					
<b>Classificação Relativa</b>		<b>AP</b>		<b>ASS</b>	
<b>1º</b>	JFRSR	0,75	JFRR	0,77	
<b>2º</b>	JFRC	1,00	JFRC	1,00	
<b>3º</b>	JFRR	1,01	JFRSR	1,04	
<b>4º</b>	JFRP	1,06	JFRP	1,10	

### 4.3.3 Avaliação do Tempo de Exposição

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência do tempo de exposição dos cupons expostos sob as mesmas condições, nos valores de taxa de corrosão uniforme. Os resultados obtidos para cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em AP e ASS no período de 15 dias, 1 mês, 2 meses, 3 meses e 4 meses estão apresentados na Tabela 4.12. A Tabela 4.13 sintetiza os resultados dos ensaios de tempo de exposição, enquanto que a Figura 4.20 mostra graficamente as taxas de corrosão média destes cupons, evidenciando os intervalos de medidas qualitativas da corrosão (moderada, alta e severa), de acordo com a NACE RP 0775.

Tabela 4.12: Taxa de Corrosão uniforme para cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em AP e ASS no período de 15 dias, 1 mês, 2 meses, 3 meses e 4 meses.

Cupom	Taxa de Corrosão Uniforme (mm/a)	
	AP	ASS
AISI1010-JFR 15 dias	1	0,2995
	2	0,3126
	3	0,2575
AISI1010-JFR 1 mês	1	0,2669
	2	0,3760
	3	0,2813
AISI1010-JFR 2 meses	1	0,2988
	2	0,3134
	3	0,2877
AISI1010-JFR 3 meses	1	0,3274
	2	0,3049
	3	0,2469
AISI1010-JFR 4 meses	1	0,2237
	2	0,1887
	3	0,1636

Os cupons AISI1010-JFR submetidos ao ensaio em loop de corrosão tendo como fluido a água potável exibem valores médios de taxa de corrosão classificados, segundo a NACE RP0775, como corrosão severa, sendo alterado apenas para o tempo de exposição de 4 meses, para corrosão alta, Figura 4.19. Conforme observado graficamente, as pequenas alterações podem ser irrelevantes estatisticamente, pois, abrangem o intervalo que corresponde ao desvio padrão em torno da média.

Verifica-se uma tendência à diminuição nos valores médios de taxa de corrosão com o aumento do tempo de exposição, principalmente para o ensaio de ASS, Figura 4.19. A classificação média de cada grupo de cupons é modificada de severa, no período de 15 dias, 1 mês e 2 meses, para alta, no período de 3 e 4 meses, para o ensaio de ASS.

Tabela 4.13: Resumo dos resultados avaliando o tempo de exposição dos cupons JFR.

Cupom	Taxa Média de Corrosão Uniforme (mm/a)	
	AP	ASS
<b>15 dias</b>	0,2899 ± 0,0288 - SEVERA	0,4507 ± 0,0752 - SEVERA
<b>1 mês</b>	0,3081 ± 0,0593 - SEVERA	0,2941 ± 0,0003 - SEVERA
<b>2 meses</b>	0,3000 ± 0,0129 - SEVERA	0,3335 ± 0,0320 - SEVERA
<b>3 meses</b>	0,2931 ± 0,0415 - SEVERA	0,2254 ± 0,0749 - ALTA
<b>4 meses</b>	0,1920 ± 0,0302 - ALTA	0,2271 ± 0,0225 - ALTA

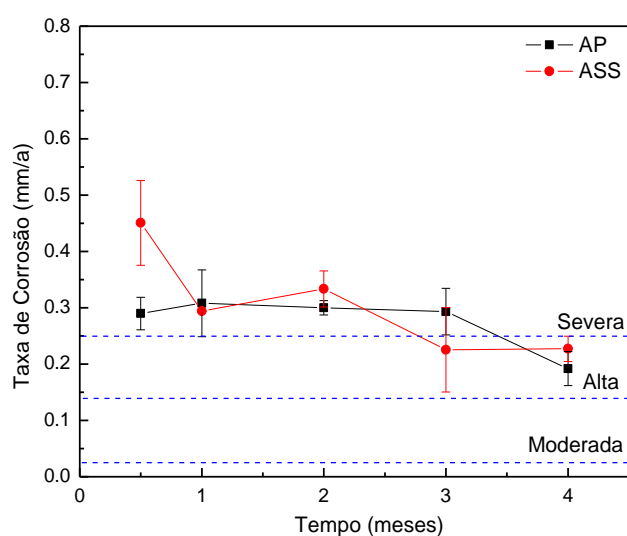


Figura 4.19 – Taxa de corrosão média para cupons AISI1010-JFR expostos em loop de corrosão no período de 15 dias, 1, 2, 3 e 4 meses, tendo como fluido AP e ASS.



De modo geral, no intervalo de tempo entre 15 dias a 2 meses, a taxa de corrosão apresenta valores superiores, enquanto no período de 3 e 4 meses estes valores tendem a ser inferiores. No período entre 1 mês e 3 meses as taxas de corrosão tendem a ter valores mais estáveis. Estes resultados corroboram com a literatura, onde de acordo com a cinética de corrosão, os valores de taxa uniforme tendem a ser mais elevados no início do ensaio e após, com a formação de produtos de corrosão insolúveis e aderentes à superfície metálica (dependendo do meio), estes funcionam como uma barreira para posterior oxidação.

## 4.4 Avaliação da Corrosão Puntiforme em Cupons

### 4.4.1 Avaliação do Fornecedor e Geometria dos Cupons de Perda de Massa

Neste item serão abordados os resultados da corrosão puntiforme dos cupons AISI 1010-JFR, AISI 1018-ROR, AISI 1018-MSR e API 5LX-60 (retangulares) e dos cupons AISI 1010-JFD, AISI 1018-ROD e AISI 1018-MSD (disco). Os resultados de corrosão puntiforme do cupom API5L têm como objetivo averiguar a veracidade dos dados obtidos. Conforme já mencionado, os cupons foram submetidos à ensaios em dois fluidos, água potável (AP) e água salgada sintética (ASS). Vale ressaltar que alguns cupons ensaiados em ASS não apresentaram corrosão puntiforme significativa o bastante para serem avaliados.

Os valores de densidade, tamanho e profundidade de pites de corrosão obtidos através dos cupons de ambas as geometrias e fluidos estão apresentados nos Anexos A e B. A tabela 4.14 mostra a classificação de densidade (A), área (B) e profundidade (C) de pites de corrosão dos cupons de acordo com a norma ASTM G46-94.

De modo geral, os cupons em geometria disco apresentam valores superiores de densidade, área, profundidade, comparando aos seus respectivos resultados na geometria retangular, verificar Anexos A e B. Embora estas variações sejam bastante significativas, não alteram, em geral, sua classificação de acordo com a ASTM G46-94. Em nenhum dos cupons avaliados, a área e profundidade dos pites ultrapassaram os valores mínimos de classificação, B1 e C1.

Tabela 4.14: Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons de acordo com a norma ASTM G46-94.

<b>Cupom</b>	<b>AP</b>	<b>ASS</b>
<b>AISI 1010-JFR</b>	A5 B1 C1	-
<b>AISI 1010-JFD</b>	A5 B1 C1	A5 B1 C1
<b>AISI 1018-ROR</b>	A4 B1 C1	A5 B1 C1
<b>AISI 1018-ROD</b>	A5 B1 C1	A5 B1 C1
<b>AISI 1018-MSR</b>	A3 B1 C1	-
<b>AISI 1018-MSD</b>	A3 B1 C1	-
<b>API 5L</b>	A3 B1 C1	A3 B1 C1

Avaliando os fornecedores verifica-se que os cupons AISI 1018-MS foram os que apresentaram menor densidade de pites (A3), tanto para os cupons no formato disco quanto retangulares. Vale ressaltar que a mesma classificação de densidade foi obtida para os cupons API5L.

Os valores de taxa de corrosão por pites dos mesmos cupons, determinados segundo a NACE RP 0775 (2005), estão apresentados no Anexo C. Tais valores de modo gráfico, Figura 4.20, mostram a severidade do ensaio de corrosão de modo qualitativo e quantitativo.

Em geral, todos os cupons retangulares ensaiados em AP foram classificados com taxa de pite de corrosão alta e os cupons disco, com exceção dos cupons AISI 1018-MSD, com corrosão severa. Avaliando os fluidos utilizados, os cupons ensaiados em ASS apresentam valores inferiores nas taxas de pites de corrosão. Os cupons AISI 1010-JFR, AISI 1018-MSR e AISI 1018-MSD não apresentaram corrosão puntiforme significativa o bastante para serem avaliados.

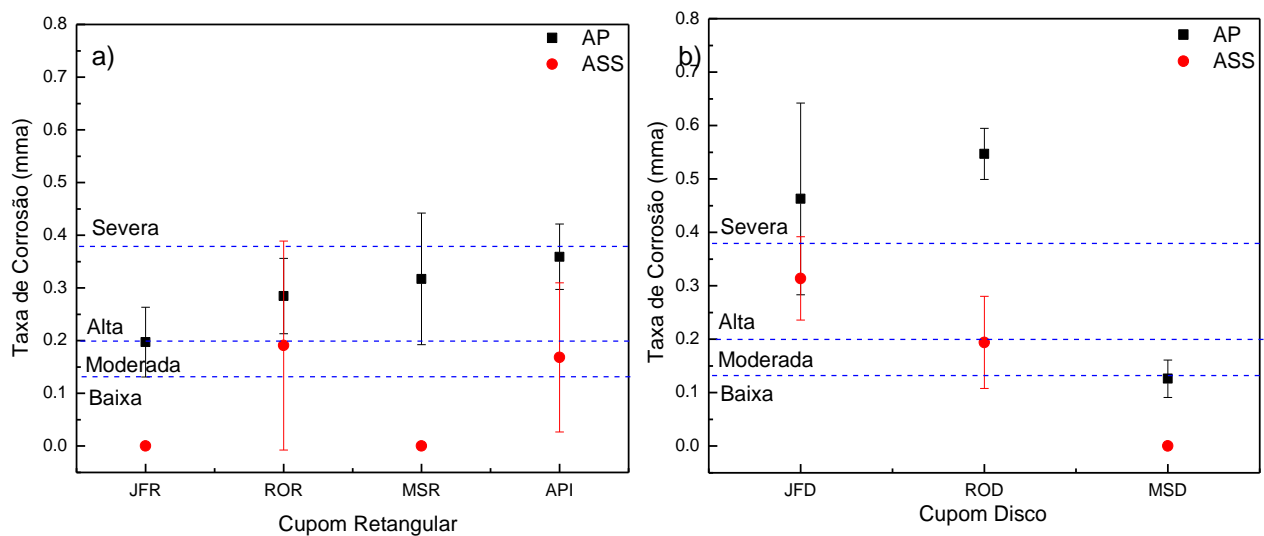


Figura 4.20 - Taxa de pite dos cupons submetidos ao ensaio que avalia o fornecedor e a geometria, em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).

A Tabela 4.15 organiza decrescentemente os cupons ensaiados em água potável, onde a coluna numérica ao lado de cada cupom mostra a fração relativa da respectiva variável em relação ao cupom API 5L. Os seguintes resultados foram adotados para esta análise: teores de enxofre e carbono, obtidos por análise química (Tabela 4.1), densidade de inclusões (Tabela 4.3) e densidade pites de corrosão (Anexos A, B). A fração relativa foi determinada da seguinte maneira, por exemplo, o teor de enxofre para o cupom API 5L (Tabela 4.1) foi determinado como 0,0193 (%peso) e para o cupom JFR como 0,0164 (%peso). Deste modo, na coluna porcentagem de enxofre (%S) tem-se API 5L =  $0,0193 / 0,0193 = 1$  e JFR =  $0,0164 / 0,0193 = 0,85$ . Deste modo, também foi determinado a fração relativa das demais variáveis.

Fica claro o papel do enxofre como formador das inclusões de sulfeto, comparando a coluna de %S com a coluna de densidade de inclusões. Os cupons AISI 1018-MS, que possuem menor teor de enxofre, também apresentam valores inferiores na densidade de inclusões, quando comparado aos demais cupons. O oposto foi verificado para os cupons API 5L e AISI 1010-JF, conforme observado na Tabela 4.15.

Com exceção do cupom API 5L, em geral, existe uma relação direta entre o teor de enxofre, densidade de inclusões e conseqüentemente, densidade de pites. As pequenas variações devem-se ao fato que, entre estas duas variáveis encontram-se distintas orientações de inclusões, fruto do processamento termomecânico sofrido por cada material.

No caso do cupom API 5L, um fato interessante foi observado, o excesso de inclusões promoveu uma menor densidade de pites. A explicação desse fenômeno pode ser encontrada na ASM, que mostra que quando a densidade de inclusões nos cupons é elevada, como é o caso do API 5L, os pites ao se formarem se unem criando outras formas de corrosão, do tipo uniforme e/ou alveolar, ao invés de localizada como é classificado o pite (Metals Handbook, 1987).

Não foi verificada uma relação direta entre o teor de carbono e a densidade de inclusões ou pites. É bem conhecido que o teor de carbono não possui influência significativa na taxa de corrosão uniforme e, de modo semelhante este fato foi observado na corrosão puntiforme dos cupons neste ensaio.

Tabela 4.15: Classificação relativa decrescente dos cupons para o ensaio em AP.

Determinação da fração relativa. Exemplo: o teor de enxofre para o cupom API 5L foi determinado como 0,0193 (%peso) e para o cupom JFR como 0,0164 (%peso). Na coluna %S tem-se API 5L = 0,0193 / 0,0193 = 1 e JFR = 0,0164 / 0,0193 = 0,85.

	%S		%C		Densidade Inclusões		Densidade de Pites	
1°	AISI 1010-JFD	1,47	AISI1018-MSR	1,54	API 5L	1,00	AISI 1010-JFD	32,20
2°	API 5L	1,00	AISI1018-MSD	1,54	AISI 1018-ROD	0,55	AISI 1010-JFR	21,70
3°	AISI 1010-JFR	0,85	AISI1018-ROD	1,41	AISI 1010-JFD	0,12	AISI1018-ROD	18,20
4°	AISI1018-ROD	0,46	AISI1018-ROR	1,29	AISI 1018-ROR	0,04	AISI1018-ROR	2,68
5°	AISI1018-ROR	0,42	AISI 1010-JFD	1,07	AISI 1010-JFR	0,02	AISI1018-MSD	2,03
6°	AISI1018-MSD	0,13	API 5L	1,00	AISI 1018-MSR	0,02	API 5L	1,00
7°	AISI1018-MSR	0,12	AISI 1010-JFR	0,51	AISI 1018-MSD	0,02	AISI1018-MSR	0,72

As tabelas 4.16 e 4.17 também organizam decrescentemente os cupons ensaiados, onde a coluna numérica ao lado de cada cupom mostra a fração relativa da respectiva variável em relação ao cupom API 5LX-60, para ambos os fluidos, AP e ASS. Nestas tabelas são adotados os valores de densidade, área e profundidade, além da taxa média de pites. Os valores médios adotados estão apresentados nos Anexos A, B e C.

Quando se monitora uma tubulação usando cupons de perda de massa, é desejável que estes sofram deterioração de modo mais agressivo que a tubulação onde eles estão instalados. Deste modo, pode-se tomar facilmente uma decisão mais conservadora e garantir ainda que exista um fator de segurança entre o cupom e a tubulação. Esse fator de segurança está representado nas tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 pelos valores numéricos ao lado de cada cupom.

Comparando os valores das tabelas 4.16 e 4.17 verifica-se que em todas as variáveis adotadas, existem cupons que estão abaixo do API 5L, ou seja, valores menores que 1. Isto indica que a tubulação (API 5L) pode ter se deteriorado mais que o cupom, sendo o oposto do que se deseja. Por exemplo, caso tenham-se utilizado o cupom AISI 1018-MSD em ambiente de água potável (Figura 4.20 e

Tabela 4.16), o fluido será provavelmente classificado como de corrosividade moderada, enquanto que a tubulação estará sofrendo nível severo de corrosão, o que obviamente compromete a sua segurança.

Tabela 4.16: Classificação relativa decrescente dos cupons para análise de pites de corrosão em comparação com os cupons API 5LX-60 para o fluido de AP.

	Densidade Média		Área Média		Profundidade Média		Taxa de Pite	
	1°	AISI 1010-JFD	32,20	AISI 1010 JFD	13,90	AISI 1018 ROD	1,88	AISI 1018 ROD
2°	AISI 1010-JFR	21,70	AISI 1018 ROR	13,70	AISI 1010 JFD	1,39	AISI 1010 JFD	1,29
3°	AISI 1018-ROD	18,20	AISI 1010 JFR	12,00	API 5L	1,00	API 5L	1,00
4°	AISI 1018-ROR	2,68	AISI 1018 MSD	11,40	AISI 1018 MSR	0,89	AISI 1018 MSR	0,88
5°	AISI 1018-MSD	2,03	AISI 1018 ROD	8,10	AISI 1018 ROR	0,88	AISI 1018 ROR	0,79
6°	API 5L	1,00	API 5L	1,00	AISI 1010 JFR	0,58	AISI 1010 JFR	0,55
7°	AISI 1018-MSR	0,72	AISI 1018 MSR	0,90	AISI 1018 MSD	0,32	AISI 1018 MSD	0,35

Tabela 4.17: Classificação relativa decrescente dos cupons para análise de pites de corrosão em comparação com os cupons API 5LX-60 para o fluido de ASS.

	Densidade Média		Área Média		Profundidade Média		Taxa de Pite	
	1°	AISI 1010-JFD	346,2	AISI 1018-ROR	1,91	AISI 1010-JFD	2,12	AISI 1010-JFD
2°	AISI 1018-ROD	12,13	AISI 1010-JFD	1,14	AISI 1018-ROD	1,57	AISI 1018-ROD	1,15
3°	AISI 1018-ROR	4,68	API 5L	1,00	AISI 1018-ROR	1,39	AISI 1018-ROR	1,13
4°	API 5L	1,00	AISI 1018-ROD	0,18	API 5L	1,00	API 5L	1,00

Considerando as variáveis, profundidade média e taxa de pite (Tabelas 4.16 e 4.17), a escolha do cupom deve ser considerada com redobrada seriedade, visto que, estas variáveis auxiliam na estimativa da vida útil de uma tubulação. Neste caso, valores menores que 1 para cupons testados podem indicar sério risco de falha e provável causa de acidentes. Em ambiente de água potável (Tabela 4.16), os cupons AISI 1018-MSR, AISI 1018-ROR, AISI 1010-JFR e AISI 1018-MSD, apresentaram valores menores que 1. Este último mostra apenas 35% dos danos reais sofridos pela tubulação (API 5L) e está classificado como sendo taxa de pite

“baixa”, enquanto que a tubulação (API 5L) está sendo classificada como taxa de pite “alta”, Figura 4.20. Assim, apenas os cupons AISI 1018-ROD e AISI 1010-JFD, poderiam ser utilizados para uma tubulação tendo como fluido a água potável (AP).

Realizando a mesma análise em ASS (Tabela 4.17), conclui-se que os cupons AISI 1010-JFD, AISI 1018-ROR e AISI 1018-ROD poderiam ser utilizados. Deste modo, os cupons mais representativos para ambos os fluidos são AISI 1010-JFD e AISI 1018-ROD, apresentando uma margem de segurança de pelo menos 30% em relação ao API 5L.

Deve-se fazer uma ressalva sobre a abrangência dos resultados. A conclusão de que os cupons AISI 1018-ROD e AISI 1010-JFD são os que melhor representam uma possível tubulação API 5LX-60, está baseada na amostragem utilizada de três cupons por fornecedor e geometria, isto é, 21 cupons ao todo por fluido. Tal amostragem pode ser insuficiente para uma conclusão contundente, porém o mérito do trabalho apresentado está em mostrar a existência de significativa diferença nas variáveis de pites de diferentes cupons e que a tomada de decisão na escolha de um aço pode comprometer a integridade da tubulação.

#### 4.4.2 Avaliação do Acabamento Superficial

No ensaio de acabamento superficial, apenas os cupons AISI 1010-JFR (retangulares) foram submetidos ao ensaio de corrosão, tendo três tipos de superfícies, além da convencional já adotada. Os dados de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons com superfícies, polida (AISI1010-JFRP), convencional (AISI1010-JFRC), rugosa (AISI1010-JFRR) e super-rugosa (AISI1010-JFRSR), para ambos os fluidos, estão apresentados nos Anexos D e E.

É bem conhecido que qualquer heterogeneidade na superfície de materiais metálicos pode originar micro pilhas de corrosão, quando estes são submetidos a um eletrólito apropriado. Teoricamente, o cupom polido (AISI1010-JFRP), apresenta um menor número de imperfeições na estrutura superficial quando comparado às demais superfícies.

Avaliando a análise qualitativa de densidade (A), área (B) e profundidade (C) de pites, as quatro superfícies foram classificadas como A5, B1 e C1, de acordo com a norma ASTM G46-94, conforme observado na tabela 4.18. Quantitativamente para todas as superfícies, a densidade e área média de pites possuem a mesma ordem de grandeza. Entretanto, verifica-se que os valores de profundidade média e máxima de pites são superiores para as superfícies rugosa e super-rugosa (Anexos D e E), o que está de acordo com a literatura (Davis, 2000).

Tabela 4.18: Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons de acordo com a norma ASTM G46-94.

<b>Cupom</b>	<b>AP</b>	<b>ASS</b>
<b>AISI 1010-JFRP</b>	A5 B1 C1	A5 B1 C1
<b>AISI 1010-JFRC</b>	A5 B1 C1	-
<b>AISI 1010-JFRR</b>	A5 B1 C1	A5 B1 C1
<b>AISI 1010-JFRSR</b>	A5 B1 C1	-

Os valores de taxa de corrosão por pites dos cupons que avaliam o acabamento superficial foram determinados segundo a NACE RP 0775 e estão apresentados no Anexo F. Tais valores de modo gráfico, Figura 4.21, mostram a severidade do ensaio de corrosão de modo qualitativo e quantitativo para ambos os fluidos. É possível verificar que para os cupons ensaiados em ASS, os danos



sofridos por corrosão puntiforme foram significativamente menores, a tal ponto que não houve dados para cupons com superfície convencional e rugosa.

De modo geral, os cupons com superfície JFRP, JFRC e JFRR apresentam taxa de pite de corrosão classificada como alta, enquanto JFRSR classificada como severa, para o fluido de AP.

Um fato contraditório foi observado. Teoricamente, o cupom polido (JFRP), possui uma superfície mais homogênea, apresentando um menor número de imperfeições quando comparado às demais superfícies, entretanto, a taxa de pite média foi comparável à superfície JFRR, ultrapassando até mesmo o valor obtido para superfície JFRC. Este aspecto pode ser verificado na Figura 4.21. Acredita-se que para a superfície polida, os produtos de corrosão não se aderem de forma estável na superfície do cupom, expondo o cupom sempre às condições severas e primordiais da corrosão durante todo intervalo do ensaio, isto é, a superfície não cria uma “barreira” contra a corrosão. Conforme visto anteriormente, na Figura 4.17, o cupom com JFRP foi macroscopicamente o mais atacado, mesmo submetido às mesmas condições de ensaio das demais superfícies.

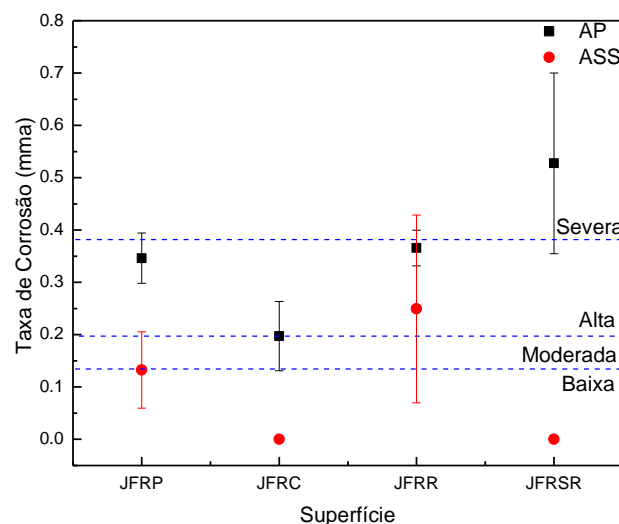


Figura 4.21 - Taxa de pite dos cupons AISI 1010-JFR com superfície polida (JFRP), convencional (JFRC), rugosa (JFRR) e super-rugosa (JFRSR), em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).

#### 4.4.3 Avaliação do Tempo de Exposição

Conforme já mencionado, cupons AISI 1010-JFR de um mesmo lote foram expostos ao ensaio de corrosão por diferentes períodos, 15 dias, 1 mês, 2, 3 e 4 meses. Contudo não foi possível detectar a presença de pites de corrosão nos cupons expostos a períodos inferiores a 2 meses.

Os resultados de densidade, área e profundidade de pites de corrosão estão apresentados nos Anexos G e H, para ambos os fluidos. A tabela 4.19 mostra a análise qualitativa de densidade (A), área (B) e profundidade (C) de pites, de acordo com o tempo de exposição dos cupons.

Tabela 4.19: Classificação de densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR de acordo com a norma ASTM G46-94.

<b>Cupom</b>	<b>AP</b>	<b>ASS</b>
<b>AISI 1010-JFR 2 meses</b>	A5 B1 C1	A3 B1 C1
<b>AISI 1010-JFR 3 meses</b>	A5 B1 C1	-
<b>AISI 1010-JFR 4 meses</b>	A5 B1 C1	A4 B1 C1

Para o ensaio em fluido de AP os cupons expostos no período de 2 a 4 meses se classificam como A5 para densidade, B1 para área e C1 para profundidade média de pites de corrosão. Verifica-se no Anexo G, que os valores de profundidade média de pites são superiores e comparáveis no tempo de exposição de 3 e 4 meses.

Os valores de taxa de corrosão por pites dos cupons que avaliam o tempo de exposição estão apresentados no Anexo I. Tais valores de modo gráfico, Figura 4.22, mostram a severidade do ensaio de corrosão de modo qualitativo e quantitativo para ambos os fluidos.

Observa-se um incremento nos valores médios de taxa de pite no período de 2 a 3 meses e um decréscimo quando o cupom é exposto no período de 4 meses, Figura 4.22, para o fluido de AP. Este fato, provavelmente, está atribuído a uma maior estabilidade e maior aderência dos produtos de corrosão, formando uma “barreira” para posterior oxidação. De acordo com Baker e Castle (1993), um dos fatores primordiais para iniciação do pite de corrosão é a presença de inclusões e, a propagação de um pite dentro de uma inclusão depende prioritariamente da concentração de íons na solução. Porém, após o pite se aprofundar de modo

unidirecional e perpendicular ao fluxo, sua auto-propagação só será possível se concentração de íons na solução for tal que impeça o processo de repassivação do material dentro da cavidade formada. Isso ocorrerá dependendo da geometria da inclusão, área exposta e as taxas de difusão de íons para fora da cavidade. Este fato pode justificar os resultados obtidos nos ensaios, visto que, o processo de repassivação provavelmente foi predominante no período de exposição de 4 meses e o pite parou de crescer.

Nos ensaios utilizando a ASS, os resultados indicam que a corrosão por pite se iniciou de modo mais agressivo o que já era previsto dado a maior concentração de íons  $Cl^-$ , porém o pite foi impedido de crescer rapidamente, gerando uma taxa de corrosão menor que a registrada em AP.

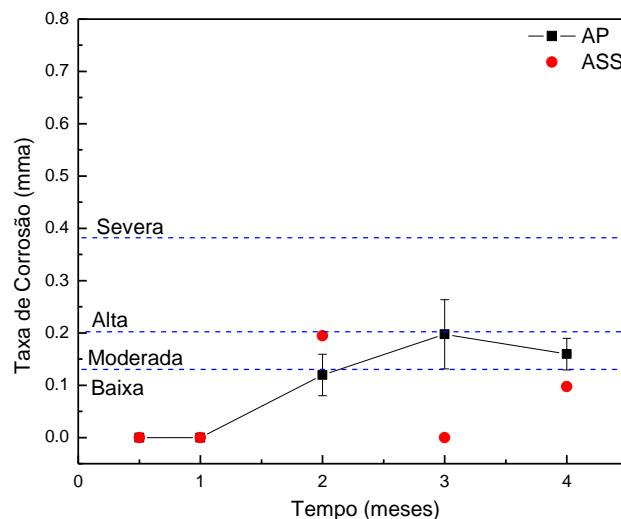


Figura 4.22 - Taxa de pite média dos cupons AISI 1010-JFR (retangular) submetidos ao ensaio no período de 0,5; 1; 2; 3 e 4 meses para os dois fluidos, água potável (AP) e água do mar sintética (AMS).

## 5. CONSIDERAÇÕES E DISCUSSÕES FINAIS

De acordo com a literatura, (Marek, 1987; Metals Handbook, 1987; Davis, 2000; Metals Handbook, 2004) a microestrutura e o teor de carbono nos aços tem pouca ou nenhuma influência na corrosão uniforme em ambiente atmosférico ou em soluções neutras ou alcalinas. Os resultados obtidos na presente tese de doutoramento corroboram com a literatura, visto que, os ensaios foram realizados em loop de corrosão, tendo fluidos com pH próximo ao neutro e, poucas alterações foram observadas na taxa de corrosão uniforme (Figura 4.16), mesmo com as diferentes microestruturas dos cupons estudados (Figuras 4.8, 4.9, 4.10). Os cupons disco apresentaram taxa de corrosão com valores superiores aos cupons retangulares, fato que não está associado à microestrutura e/ou composição química, mas, possivelmente está atrelado ao processo de fabricação destes cupons (Figura 4.16).

É conhecido que os diagramas de Pourbaix são uma forma evidente de resumir dados termodinâmicos e fornecem um meio significativo de representar o comportamento de um metal em determinadas condições. O diagrama Pourbaix para o aço, no intervalo de pH próximo ao neutro, no qual foram realizados os ensaios, mostra que há a possibilidade de ataque severo de pites de corrosão, visto que o potencial de corrosão é bastante elevado, devido ao meio aerado (Metals Handbook, 1987; Davis, 2000; Gentil, 2003). Os resultados obtidos (Anexos A até I) corroboram com a literatura, onde os ensaios promoveram pites de corrosão em todos os cupons de perda de massa. A maioria dos pites foi observada apenas microscopicamente, entretanto, a taxa de pite foi bastante significativa, classificada em muitos casos como alta ou severa, de acordo com a NACE RP 0775-2005 (Figuras 4.20 e 4.21).

A corrosão por pites compreende em fases de iniciação e propagação. O mecanismo exato de iniciação de pites ainda não é muito esclarecido, mas, em geral é compreendido que três mecanismos principais são possíveis: os mecanismos de penetração, adsorção (afinamento da película) e ruptura do filme. No mecanismo de penetração, ânions agressivos (íons Cl<sup>-</sup>) são transportados através da película de óxido para a superfície subjacente do metal, onde eles participam na dissolução localizada na interface metal/óxido. Entretanto, a integridade da camada passiva em um metal ou liga também pode ser afetada por

variáveis metalúrgicas, tais como, heterogeneidades composicionais, contornos de grãos, impurezas, defeitos ou inclusões (Metals Handbook, 1987; Marek, 1987; Baker e Castle, 1992; Baker e Castle, 1993; Davis, 2000; Gentil, 2003).

Inclusões de óxidos e, principalmente de sulfetos, são conhecidas por serem sítios de nucleação de pites dos aços em geral. A influência das inclusões é menos prejudicial quando em menor quantidade e tamanho, e mais homogêneas distribuídas. As inclusões quando segregadas podem promover alta concentração de tensões localizadas, o que aumenta a energia interna e acelera a cinética das reações (Metals Handbook, 1987; Marek, 1987; Davis, 2000; Gentil, 2003).

Comparando as inclusões presentes nos cupons AISI 1010-JFR e AISI 1010-JFD observou-se que os cupons no formato disco apresentam inclusões segregadas, com tamanhos da ordem de até 100  $\mu\text{m}$  e distribuídas de modo heterogêneo, Figura 4.1. Com isto a taxa de pite média para o cupom AISI 1010-JF disco foi superior quando comparado ao retangular, sendo classificadas de moderada à alta para JFR e severa para JFD, Figura 4.20.

A literatura relata pesquisas que avaliaram a iniciação de pites de corrosão em aço inox (Baker e Castle, 1992; Baker e Castle, 1993). Nestes trabalhos foi verificado que a dissolução anódica de inclusões de óxidos e/ou sulfetos, conduz a uma composição agressiva do eletrólito próximo à inclusão de forma a interromper o filme passivo e promover a nucleação de pites de corrosão ao redor destas inclusões. Outro aspecto observado foi que existe uma relação direta entre a morfologia das inclusões e a nucleação dos pites. As zonas anódicas formadas ao redor de inclusões esféricas facilitam a nucleação de pites de corrosão, enquanto que as zonas anódicas formadas ao redor de inclusões longitudinais promovem uma corrosão mais generalizada (Baker e Castle, 1992; Baker e Castle, 1993).

No presente trabalho foi verificado na microestrutura dos cupons de perda de massa, a presença de inclusões contendo Al, Si, S, Mn, Fe, O, Ca, formando óxidos e sulfetos de ferro e manganês (Figuras 4.3 à 4.6, Tabela 4.2).

Os cupons dos fornecedores AISI1010-JF, AISI1018-RO e AISI1018-MS, sendo comparados ao cupom API 5LX-60 se mostraram significativamente diversos em composição química especialmente nos teores de enxofre (S), Manganês (Mn) e Silício (Si), verificar Tabela 4.1. O enxofre é o principal elemento na composição das inclusões de sulfeto de ferro e manganês. Com os resultados obtidos verifica-se a

relação direta entre o teor de enxofre e a densidade de inclusões e, entre a densidade de inclusões e a densidade de pites presentes nos cupons (Tabela 4.15).

Com exceção do cupom AISI 1010-JFR, todos os outros apresentaram sinais de fibramento mecânico, com origem nos processos de conformação mecânica (Figura 4.8). Deste modo, todas as inclusões presentes nos cupons também se orientaram segundo a direção de processamento sofrida pelo metal (Figuras 4.1 e 4.2). De modo geral, todos os cupons em formato de disco se deterioraram de forma mais agressiva que os respectivos cupons em formato retangular, tanto na corrosão uniforme quanto puntiforme, fato que está associado ao processo de fabricação destes cupons (Figura 4.16 e 4.20).

Entre os três fornecedores avaliados, os cupons AISI 1018-MS em ambas as geometrias, foram os que apresentaram menor densidade de inclusões e menor densidade de pites de corrosão (Tabela 4.15). O cupom deste fornecedor em geometria disco também foi o que apresentou menor taxa de pite segundo a NACE RP0775-2005 (Figura 4.20). Fatos que estão associados à fabricação destes cupons (ambas geometrias produzidas por chapas de aço) e ao tratamento térmico de esferoidização da cementita (Figuras 4.9 e 4.10).

Utilizando uma análise comparativa ao cupom API 5LX-60, os resultados das variáveis de densidade, área média, profundidade média e taxa de pites, dos cupons AISI 1010-JFD e ROD, se mostraram os mais representativos (Tabela 4.16).

## 6. CONCLUSÕES

1. Os cupons AISI1010-JF, AISI1018-RO e AISI1018-MS, sendo comparados ao cupom API 5LX 60 se mostraram significativamente diversos em composição química, especialmente nos teores de enxofre, manganês e silício.
2. As taxas de corrosão uniforme, determinadas para os cupons de perda de massa avaliados, foram comparáveis entre si e, com valores próximos aos resultados obtidos pelo cupom API 5LX 60. Entretanto, aspectos metalúrgicos como, microestrutura, defeitos, inclusões e tipo de processamento, alteraram de modo significativo os valores de taxa de corrosão puntiforme.
3. Existe uma relação direta entre o teor de enxofre e a densidade de inclusões e, conseqüentemente, entre a densidade de inclusões e a densidade de pites presente nos cupons após ensaio em loop de corrosão.
4. Dentre os três fornecedores avaliados, os cupons AISI1018-MS em ambas as geometrias, foram os que apresentaram menor densidade de inclusões e conseqüentemente, menor densidade e taxa de corrosão por pites. Estes fatos estão associados ao processo de fabricação destes cupons e ao tratamento térmico de esferoidização da cementita.
5. Os cupons disco apresentaram valores de densidade, área, profundidade média e taxa de corrosão por pites, superiores aos cupons retangulares, fato que não está associado à microestrutura e/ou composição química, mas, está atrelado ao processo de fabricação destes cupons.
6. Os cupons submetidos ao ensaio em água salgada sintética apresentam valores de taxa de corrosão inferiores comparados à água potável, fato que está associado à diminuição da solubilidade do oxigênio dissolvido com a adição de NaCl.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 9771 (1987) *Exame e Avaliação da Corrosão por Pite*.

ABNT NBR 6210 (2008) *Corrosão atmosférica. Materiais metálicos. Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão*. ISBN 978-85-07-01103-3, 9p.

ASTM International G1-03 (1999) *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens - G1-03*, 9p.

ASTM G46-94 (2005) *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion*. p 1-6.

Baker, M. A.; Castle, J. E. (1992) *The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions*. Corrosion Science. Vol. 33, n. 8 pp. 1295-1312.

Baker, M. A.; Castle, J. E. (1993) *The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions*. Corrosion Science. Vol. 34, n. 4, pp. 667-682.

Byars, H.G., Gallop, B.R. (1979) *Injection water + oxygen = corrosion and/or well plugging solids*. *Materials Performance*. pp. 41-50.

Callister Jr., W.D. (2008) *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 6. ed. Univ. of Utah, 848p.

Cardoso, A.A., Pereira, E.A., Rocha, J.,C. (1998) *Gotas suspensas: Uma proposta para amostragem e análise de gases traços da atmosfera*. *Química Nova*, 21 (2).

Cefetes(2015)Trefilação<[ftp://ftp.cefetes.br/Cursos/EngenhariaMetalurgica/MarceloLucas/ Disciplinas/Conformacao/Trefilacao/apres\\_Trefilacao.pdf](ftp://ftp.cefetes.br/Cursos/EngenhariaMetalurgica/MarceloLucas/ Disciplinas/Conformacao/Trefilacao/apres_Trefilacao.pdf)> [acessado em 18 de novembro de 2015]

Colpaert, H. (2008) *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*, 4ed. Ed blucher.

Davis, J. (2000). *Corrosion: understanding the basics*. Materials Park, OH: ASM International. p.12-110



Dieter, G. (1988) *Metalurgia Mecânica*. 2ed. Rio de Janeiro. Editora Guanabara, pp. 244-544.

Dunlop, A.K. (1987) *Corrosion Control Methods*. In: *American Society for Metals*. ASM Metals Handbook. Corrosion, 9.ed. Vol. 3, pp. 3142-3143.

Evans, U.R. (1972). *An Introduction to Metallic Corrosion*, 2 ed. London: Arnold.

Finamore, D., Silva, O. P. (2007) *Avaliação da corrosão e otimização na utilização do bissulfito de sódio em sistema de injeção de água do mar com operação parcial da desaeração mecânica*. 9ª. Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, Coteq-039, Salvador/BA.

Fontana, M.G. (1986) *Corrosion Engineering*. 3 ed: National Association of Corrosion Engineers NACE, 544p.

Gama, M.S., Afonso, J.C. (2007) *De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez*. *Química Nova*, 30.

Gardin, A.I. (1962) *JCPDS 03-065-2411*. *Kristallografiya* 7, 854.

Gentil, V. (2003) *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 341p.

Jambo, H.C.M., Fófano, S. (2008) *Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 342 p.

Kelly, R.G. (2003) Electrochemical thermodynamics and kinetics of relevance to corrosion. In: Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D., Buchheit, R.G. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. Corrosion Technology. pp. 9-54.

Landolt, D. (2006) *Corrosion and surface chemistry of metals*. EFPL press, 622p.

Marek, M.I. (1987) *Fundamentals of corrosion*. In: *American Society for Metals*. ASM Metals Handbook – Corrosion, 9. ed. Volume 13, pp. 16-22.

McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Ed. Spring.

Metals Handbook. (1987). *ASM Handbook*. 9ª ed., Vols. XIII - Corrosion. ASM Internatinal. pp. 16-98.

Metals Handbook. (2004). *ASM Handbook*. 1<sup>a</sup> ed., Vols. IX - Metallography and Microstructures. ASM International. pp.1393-1468.

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

Nóbrega, A.C.V., da Silva, D.R., Barbosa, A.F.F., Pimenta, G.S. (2003) *Monitoração e controle da corrosão em dutos transportadores de gás natural*. 6<sup>a</sup> Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, Coteq-189, Salvador/BA.

Nunes, L.P. (2007) *Fundamentos de Resistência à Corrosão*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 330p.

Oldfield, J., Todd, B. (1979) *Corrosion considerations in selecting metals for flash chambers*. *Desalination*, n.31, pp. 365-383.

Pourbaix, M. (1974) *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions*. Houston: NACE, 644p.

Pourbaix, M. (1987) *Lições de Corrosão Eletroquímica*. Tradução de M. Elizabete M. Almeida e Cristina M. Oliveira. 3. ed. Bruxelas: CEBELCOR, 421p.

Protopopoff, E., Marcus, P. (2003) *Potential versus pH Pourbaix Diagrams*. In: *American Society for Metals. ASM Metals Handbook. Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection*, 9 ed. Vol. 13a, pp. 50-86.

Reffas, M., Sabot, R., Savall, C., Jeannin, M., Creus, J., Ph. Refait (2006) *Localized corrosion of carbon steel in NaHCO<sub>3</sub>/NaCl electrolytes: role of Fe(II) conatining compounds*. *Corrosion Science*, n.48, pp. 709-726.

Roberge, P.R. (1999) *Handbook of Corrosion Engineering*. ISBN0-07-076516-2.

Sarin, P., Snoeyink, V.L., Bebee, J., Kriven, W.M., Clement, J.A. (2001) *Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes*. *Water Research*, vol. 35, n.12, pp. 2961-2969.

Schönbein, C. (1936). *Pogg. Ann.*, n. 37, 390p.

Schweitzer. A (2010). *Fundamentals of corrosion – Mechanisms, Causes and Preventative Methods*. CRC Press. 41p

Sedriks, A. J. (1996) *Corrosion of stainless steels*. 2. ed. New York ; Chichester; Brisbane: John Willey. cap.1,4.

Shugar, G.J., Dean, J.A.(1989) *The Chemist's Ready Reference Handbook*. McGraw-Hill Publishing Company.

Silva, A. L. (2010). *Aços e Ligas Especiais*. Ed. Edgard Blucher.

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

Telles, P.C.S. (2003) *Materiais para Equipamentos de Processo*. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 275 p.

Uhlig, H.H. (1985). *Corrosion and Corrosion Control*, 3 ed. New York: John Wiley and Sons.

Walsh, F. (1991). *Faraday and his laws of electrolysis*. Bulletin of Electrochem, vol. 7, n. 11, pp. 481-489.

Zise, W., Chunchun, X., Xia, C., Ben, X. (2007) *The morphology, phase composition and effect of corrosion product on simulated archaeological iron*. Chinese Journal Chemical Engineering, vol. 15, n.3, pp. 433-438.

ANEXO A - Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JF, AISI 1018-RO, AISI 1018MS e API 5LX-60, retangulares e disco, submetidos ao ensaio em água potável (AP) por 3 meses.

	Cupom	Densid. (/mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )		Profundidade (mm)			ASTM	
			Média	Desvio	Máxima	Média	Desvio		
Retangular	AISI 1010-JFR AP	1	6,30E+05	0,0045	0,0033	0,0375	0,0273	0,0068	A5 B1 C1
		2	5,40E+05	0,0036	0,0022	0,0450	0,0283	0,0100	A5 B1 C1
		3	1,00E+06	0,0039	0,0022	0,0700	0,0413	0,0170	A5 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>7,23E+05</b>	<b>0,0040</b>	<b>0,0026</b>	<b>0,0508</b>	<b>0,0323</b>	<b>0,0113</b>	<b>A5 B1 C1</b>
	AISI 1018-ROR AP	1	1,10E+05	0,0078	0,0018	0,0525	0,0285	0,0140	A5 B1 C1
		2	7,20E+04	0,0025	0,0012	0,0875	0,0670	0,0150	A4 B1 C1
		3	8,60E+04	0,0034	0,0019	0,0800	0,0508	0,0180	A4 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>8,93E+04</b>	<b>0,0046</b>	<b>0,0016</b>	<b>0,0733</b>	<b>0,0488</b>	<b>0,0157</b>	<b>A4 B1 C1</b>
	AISI 1018-MSR AP	1	1,80E+04	0,0004	0,0003	0,0950	0,0623	0,0200	A3 B1 C1
		2	3,00E+04	0,0002	0,0002	0,1050	0,0658	0,0300	A3 B1 C1
		3	2,40E+04	0,0003	0,0002	0,0450	0,0205	0,0130	A3 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>2,40E+04</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0817</b>	<b>0,0495</b>	<b>0,0210</b>	<b>A3 B1 C1</b>
API 5LX - 60 AP	1	2,8E+04	0,0003	0,0002	0,0800	0,0503	0,0800	A3 B1 C1	
	2	3,6E+04	0,0003	0,0002	0,0900	0,0568	0,0900	A3 B1 C1	
	3	3,6E+04	0,0004	0,0004	0,1150	0,0600	0,1150	A3 B1 C1	
	<b>Média</b>	<b>3,3E+04</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0950</b>	<b>0,2261</b>	<b>0,0950</b>	<b>A3 B1 C1</b>	
Disco	AISI 1010-JFD AP	1	1,30E+06	0,0030	0,0026	0,0925	0,0673	0,0170	A5 B1 C1
		2	8,20E+05	0,0047	0,0050	0,0925	0,0662	0,0160	A5 B1 C1
		3	1,10E+06	0,0062	0,0065	0,1725	0,0993	0,0370	A5 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>1,07E+06</b>	<b>0,0046</b>	<b>0,0047</b>	<b>0,1192</b>	<b>0,0776</b>	<b>0,0233</b>	<b>A5 B1 C1</b>
	AISI 1018-ROD AP	1	6,40E+05	0,0028	0,0037	0,1325	0,1023	0,0170	A5 B1 C1
		2	7,20E+05	0,0025	0,0048	0,1350	0,0988	0,0200	A5 B1 C1
		3	4,60E+05	0,0028	0,0030	0,1550	0,1123	0,0270	A5 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>6,07E+05</b>	<b>0,0027</b>	<b>0,0038</b>	<b>0,1408</b>	<b>0,1045</b>	<b>0,0213</b>	<b>A5 B1 C1</b>
	AISI 1018-MSD AP	1	1,70E+05	0,0064	0,0047	0,0400	0,0195	0,0090	A5 B1 C1
		2	1,10E+04	0,0022	0,0003	0,0350	0,0190	0,0084	A3 B1 C1
		3	2,20E+04	0,0028	0,0011	0,0225	0,0148	0,0036	A3 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>6,77E+04</b>	<b>0,0038</b>	<b>0,0020</b>	<b>0,0325</b>	<b>0,0178</b>	<b>0,0070</b>	<b>A3 B1 C1</b>

ANEXO B - Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JF, AISI 1018-RO, AISI 1018MS e API 5LX-60, retangulares e disco, submetidos ao ensaio em água salgada (ASS) por 3 meses.

	Cupom	Densid. (/mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )		Profundidade (mm)			ASTM	
			Média	Desvio	Máxima	Média	Desvio		
Retangular	API 5LX-60 ASS	1	4,80E+04	0,0006	0,0003	0,0175	0,0130	0,0026	A3 B1 C1
		2	1,60E+04	0,0008	0,0004	0,0275	0,0167	0,0057	A3 B1 C1
		3	1,60E+04	0,0008	0,0007	0,0850	0,0245	0,0220	A3 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>2,67E+04</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0433</b>	<b>0,0181</b>	<b>0,0101</b>	<b>A3 B1 C1</b>
	AISI1018-ROR ASS	1	4,60E+04	0,0009	0,0007	0,0275	0,0150	0,0057	A3 B1 C1
		2	3,80E+04	0,0017	0,0009	0,0125	0,0081	0,0038	A3 B1 C1
3		2,90E+05	0,0016	0,0012	0,1075	0,0520	0,0250	A5 B1 C1	
	<b>Média</b>	<b>1,25E+05</b>	<b>0,0014</b>	<b>0,0009</b>	<b>0,0492</b>	<b>0,0250</b>	<b>0,0115</b>	<b>A5 B1 C1</b>	
Disco	AISI1010-JFD ASS	1	6,70E+06	0,0010	0,0001	0,0825	0,0483	0,0210	A5 B1 C1
		2	1,10E+07	0,0007	0,0000	0,0600	0,0338	0,0160	A5 B1 C1
		3	1,00E+07	0,0008	0,0000	0,1000	0,0330	0,0240	A5 B1 C1
		<b>Média</b>	<b>9,23E+06</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0808</b>	<b>0,0384</b>	<b>0,0203</b>	<b>A5 B1 C1</b>
	AISI1018-ROD ASS	1	3,30E+05	0,0001	0,0001	0,0750	0,0363	0,0200	A5 B1 C1
		2	2,80E+05	0,0002	0,0001	0,0425	0,0265	0,0097	A5 B1 C1
3		3,60E+05	0,0001	0,0000	0,0325	0,0223	0,0053	A5 B1 C1	
	<b>Média</b>	<b>3,23E+05</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0500</b>	<b>0,0284</b>	<b>0,0117</b>	<b>A5 B1 C1</b>	

ANEXO C - Taxa de pite dos cupons submetidos ao ensaio que avalia o fornecedor e a geometria, em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).

Cupom	Água Potável (AP)		Água Salgada Sintética (ASS)		Média (mm/a)
	Taxa Pite (mm/a)	Média (mm/a)	Taxa Pite (mm/a)	Média (mm/a)	
Retangular	AISI 1010-JFR	0,1456 Moderada	0,1974 ± 0,0661 MODER./ALTA	-	-
		0,1747 Moderada		-	
		0,2718 Alta		-	
	AISI 1018-ROR	0,2039 Moderada	0,2848 ± 0,0715 ALTA	0,1068 Baixa	0,1909 ± 0,1983 MODERADA
		0,3398 Alta		0,0485 Baixa	
		0,3106 Alta		0,4174 Severa	
	AISI 1018-MSR	0,3689 Alta	0,3171 ± 0,1248 ALTA	-	-
		0,4077 Severa		-	
		0,1747 Moderada		-	
	API 5LX-60	0,3074 Alta	0,3593 ± 0,0622 ALTA	0,0680 Baixa	0,1683 ± 0,1415 MODERADA
		0,3422 Alta		0,1068 Baixa	
		0,4283 Severa		0,3301 Alta	
Disco	AISI 1010-JFD	0,3592 Alta	0,4627 ± 0,1793 SEVERA	0,3203 Alta	0,3139 ± 0,0779 ALTA
		0,3592 Alta		0,2330 Alta	
		0,6698 Severa		0,3883 Alta	
	AISI 1018-ROD	0,5145 Severa	0,5469 ± 0,0479 SEVERA	0,2912 Alta	0,1941 ± 0,0863 MODERADA
		0,5242 Severa		0,1650 Moderada	
		0,6019 Severa		0,1262 Baixa	
	AISI 1018-MSD	0,1553 Moderada	0,1262 ± 0,0350 BAIXA	-	-
		0,1359 Moderada		-	
		0,0874 Baixa		-	

ANEXO D - Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR, com superfície polida (AISI1010-JFRP), convencional (AISI1010-JFRC), rugosa (AISI1010-JFRR) e super-rugosa (AISI1010-JFRSR), ensaiados em loop de corrosão com água potável (AP).

Cupom	Densid. (/mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )		Profundidade (mm)			ASTM	
		Média	Desvio	Máxima	Média	Desvio		
JFRP	1	6,5E+05	0,0022	0,0018	0,0850	0,0865	0,0068	A5 B1 C1
	2	3,8E+05	0,0028	0,0028	0,0950	0,0840	0,0097	A5 B1 C1
	3	2,9E+05	0,0052	0,0053	0,0750	0,0653	0,0085	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>4,4E+05</b>	<b>0,0034</b>	<b>0,0033</b>	<b>0,0567</b>	<b>0,0745</b>	<b>0,0083</b>	<b>A5 B1 C1</b>
JFRC	1	6,30E+05	0,0045	0,0033	0,0375	0,0273	0,0068	A5 B1 C1
	2	5,40E+05	0,0036	0,0022	0,0450	0,0283	0,0100	A5 B1 C1
	3	1,00E+06	0,0039	0,0022	0,0700	0,0413	0,0170	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>7,23E+05</b>	<b>0,0040</b>	<b>0,0026</b>	<b>0,0508</b>	<b>0,0323</b>	<b>0,0113</b>	<b>A5 B1 C1</b>
JFRR	1	4,7E+05	0,0024	0,0021	0,1025	0,0885	0,0088	A5 B1 C1
	2	6,5E+05	0,0022	0,0018	0,0850	0,0735	0,0064	A5 B1 C1
	3	3,8E+05	0,0028	0,0028	0,0950	0,0770	0,0092	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>4,7E+05</b>	<b>0,0024</b>	<b>0,0021</b>	<b>0,0942</b>	<b>0,0797</b>	<b>0,0081</b>	<b>A5 B1 C1</b>
JFRS R	1	1,6E+05	0,0024	0,0021	0,1450	0,1020	0,0210	A5 B1 C1
	2	2,8E+05	0,0050	0,0042	0,1750	0,1150	0,0300	A5 B1 C1
	3	4,3E+05	0,0043	0,0045	0,0875	0,0743	0,0120	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>2,9E+05</b>	<b>0,0039</b>	<b>0,0036</b>	<b>0,1358</b>	<b>0,0971</b>	<b>0,0210</b>	<b>A5 B1 C1</b>

ANEXO E - Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR, com superfície polida (AISI1010-JFRP) e rugosa (AISI1010-JFRR), ensaiados em loop de corrosão com água salgada sintética (ASS).

Cupom	Densid. (/mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )		Profundidade (mm)			ASTM	
		Média	Desvio	Máxima	Média	Desvio		
JFRP	1	1,2E+05	0,0025	0,0024	0,0350	0,0250	0,0049	A5 B1 C1
	2	1,8E+04	0,0063	0,0026	0,0525	0,0240	0,0130	A3 B1 C1
	3	3,0E+05	0,0020	0,0020	0,0150	0,0123	0,0018	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>1,5E+05</b>	<b>0,0036</b>	<b>0,0023</b>	<b>0,0342</b>	<b>0,0204</b>	<b>0,0066</b>	A5 B1 C1
JFRR	1	3,9E+05	0,0105	0,0140	0,1175	0,0530	0,0270	A5 B1 C1
	2	6,9E+05	0,0066	0,0066	0,0350	0,0255	0,0070	A5 B1 C1
	3	1,8E+06	0,0082	0,0061	0,0400	0,0270	0,0095	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>2,9E+06</b>	<b>0,0084</b>	<b>0,0089</b>	<b>0,0642</b>	<b>0,0352</b>	<b>0,0145</b>	A5 B1 C1



ANEXO F - Taxa de pite dos cupons AISI 1010-JFR com superfície polida (JFRP), convencional (JFRC), rugosa (JFRR) e super-rugosa (JFRSR), em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).

Cupom	Água Potável (AP)			Água Salgada Sintética (ASS)			
	Taxa Pite (mm/a)		Média (mm/a)	Taxa Pite (mm/a)		Média (mm/a)	
JFRP	1	0,3689	Alta	0,3462 ± 0,0479 ALTA	0,1359	Moderada	0,1327 ± 0,0729 BAIXA / MODER.
	2	0,3786	Alta		0,2039	Moderada	
	3	0,2912	Alta		0,0582	Baixa	
JFRC	1	0,1456	Moderada	0,1974 ± 0,0661 MODER./ALTA	-	-	-
	2	0,1747	Moderada		-	-	
	3	0,2718	Alta		-	-	
JFRR	1	0,3980	Severa	0,3657 ± 0,0341 ALTA	0,4563	Severa	0,2492 ± 0,1796 ALTA
	2	0,3301	Alta		0,1359	Moderada	
	3	0,3689	Alta		0,1553	Moderada	
JFRSR	1	0,5630	Severa	0,5274 ± 0,1726 SEVERA	-	-	-
	2	0,6795	Severa		-	-	
	3	0,3398	Alta		-	-	

ANEXO G - Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR submetidos ao ensaio com água potável (AP), que avalia o tempo de exposição no período de 2, 3 e 4 meses.

Cupom	Densid. (/mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )		Profundidade (mm)			ASTM	
		Média	Desvio	Máxima	Média	Desvio		
AISI 1010- JFR 2 meses	1	1,6E+05	0,0019	0,0019	0,0275	0,0188	0,0076	A5 B1 C1
	2	1,2E+05	0,0019	0,0013	0,0175	0,0105	0,0045	A5 B1 C1
	3	4,2E+05	0,0027	0,0021	0,0150	0,0095	0,0033	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>2,3E+05</b>	<b>0,0022</b>	<b>0,0018</b>	<b>0,0200</b>	<b>0,0129</b>	<b>0,0051</b>	<b>A5 B1 C1</b>
AISI 1010- JFR 3 meses	1	6,30E+05	0,0045	0,0033	0,0375	0,0273	0,0068	A5 B1 C1
	2	5,40E+05	0,0036	0,0022	0,0450	0,0283	0,0100	A5 B1 C1
	3	1,00E+06	0,0039	0,0022	0,0700	0,0413	0,0170	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>7,23E+05</b>	<b>0,0040</b>	<b>0,0026</b>	<b>0,0508</b>	<b>0,0323</b>	<b>0,0113</b>	<b>A5 B1 C1</b>
AISI 1010- JFR 4 meses	1	3,6E+05	0,0025	0,0016	0,0625	0,0490	0,0086	A5 B1 C1
	2	1,9E+05	0,0017	0,0018	0,0550	0,0413	0,0070	A5 B1 C1
	3	1,5E+05	0,0018	0,0019	0,0425	0,0310	0,0100	A5 B1 C1
	<b>Média</b>	<b>2,3E+05</b>	<b>0,0020</b>	<b>0,0018</b>	<b>0,0533</b>	<b>0,0404</b>	<b>0,0052</b>	<b>A5 B1 C1</b>

ANEXO H - Densidade, área e profundidade de pites de corrosão dos cupons AISI 1010-JFR submetidos ao ensaio com água potável (ASS), que avalia o tempo de exposição no período de 2 e 4 meses.

Cupom		Densid, (/mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )		Profundidade (mm)			ASTM
			Média	Desvio	Máxima	Média	Desvio	
<b>AISI 1010-JFR</b> <b>2 meses</b>	1	1,2E+04	0,0032	1,6E-03	0,0325	0,0205	6,5E-03	A3 B1 C1
<b>AISI 1010-JFR</b> <b>4 meses</b>	1	8,2E+04	0,0069	2,7E-03	0,0325	0,0188	7,1E-03	A4 B1 C1

ANEXO I - Taxa de pite dos cupons AISI 1010-JFR submetidos ao ensaio que avalia o tempo de exposição no período de 2, 3 e 4 meses, em água potável (AP) e água salgada sintética (ASS).

Cupom	Água Potável (AP)			Água Salgada Sintética (ASS)			Média (mm/a)
	Taxa Pite (mm/a)	Média (mm/a)	Taxa Pite (mm/a)	Taxa Pite (mm/a)	Média (mm/a)		
<b>AISI 1010-JFR</b> <b>2 meses</b>	1	0,1645	Moderada	0,1197 ± 0,0395	0,1945	Moderada	0,1945
	2	0,1047	Baixa		-	-	
	3	0,0898	Baixa	BAIXA	-	-	MODERADA
<b>AISI 1010-JFR</b> <b>3 meses</b>	1	0,1456	Moderada	0,1974 ± 0,0661	-	-	-
	2	0,1747	Moderada		MODER./ALTA	-	
	3	0,2718	Alta	-	-	-	
<b>AISI 1010-JFR</b> <b>4 meses</b>	1	0,1870	Moderada	0,1596 ± 0,0302	0,0972	Baixa	0,0972
	2	0,1645	Moderada		MODERADA	-	
	3	0,1272	Baixa	-	-	-	BAIXA