



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Influência da composição química dos substratos AISI 316L e API 5L X70
e da corrente de deposição na resistência à corrosão de revestimentos
de Inconel 625 depositados por PTA

Emily Menegon Gatto

158658

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Co-Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre

Junho de 2016

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus por me permitir chegar até aqui, conhecer e conviver com pessoas incríveis e tão importantes para a minha vida.

Agradeço aos meus pais, Teresa Menegon Gatto e Adacir Gatto, por sempre me apoiarem e me darem todas as condições necessárias para a realização dos meus estudos.

À minha família e aos meus irmãos, Gabriela Menegon Gatto e Raphael Menegon Gatto, agradeço por estarem sempre presentes e me ajudando em tudo que fosse preciso.

Ao meu namorado, Lionel Krüger Sanhudo, pelo total apoio, amor, compreensão e por não medir esforços para me auxiliar não somente neste estudo, mas em tudo que eu necessitasse.

Aos professores que acreditaram em mim e me possibilitaram este trabalho, Prof. Dr. Carlos E. F. Kwietniewski e Prof. Dr. Adriano Scheid, muito obrigada.

Em especial, ao Prof. Dr. Tiago Falcade pelo grande e sempre solícito apoio. Pelas ideias, pelas ajudas e pelos incentivos, meus sinceros agradecimentos. És um exemplo para mim.

Ao LAMEF por me disponibilizar o espaço e os equipamentos necessários para a realização deste TCC. Agradeço também aos meus colegas de laboratório por me proporcionarem momentos de descontração, tornando este estudo mais leve. Em especial, agradeço aos meus colegas Lucas Macedo, Daniel Iran, Rômulo Rigoni, Ana Camila dos Santos, João Bertoncello, Vanessa Fischer e Jhuly Santos por me ajudarem e me acompanharem na concretização deste trabalho.

Agradeço às minhas amigas pela compreensão e por me proporcionarem momentos de diversão, tornando este TCC menos desgastante.

Obrigada a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste estudo.

Sumário

1. Introdução	12
2. Objetivo geral	15
2.1. Objetivos específicos.....	15
3. Revisão Bibliográfica	16
3.1. Seleção de Materiais para o setor de Óleo e Gás	16
3.2. Corrosão na Indústria de Óleo e Gás.....	19
3.1.1. Corrosão Localizada.....	23
3.3. Revestimentos Protetores.....	31
3.3.1. Cladização.....	33
4. Materiais e Métodos	39
4.1. Materiais	39
4.2. Metodologia	40
4.2.1. Preparação da Superfície	41
4.2.2. Caracterização	42
4.2.3. Avaliação da Resistência à Corrosão	46
5. Resultados e Discussões.....	49
5.1. Análise de Diluições.....	49
5.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas	52
5.3. Temperatura Crítica de Pite (CPT).....	58
6. Conclusões.....	71
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	73
8. Referências Bibliográficas	74

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	American Petroleum Institute
Cl ⁻	Íon cloreto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CPT	<i>Critical Pitting Temperature</i>
CRA	<i>Corrosion Resistant Alloys</i>
E [*]	Potencial de equilíbrio
E _b	Potencial de <i>breakdown</i>
E _{corr}	Potencial de corrosão
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
E _p	Potencial de pite
E _{rp}	Potencial de repassivação
H ⁺	Hidrogênio protônico
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
H ₂ S	Ácido sulfídrico
i _{corr}	Corrente de corrosão
IN 625	Liga Inconel 625
i _p	Corrente de passivação
KCl	Cloreto de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Potencial de Circuito Aberto
ppm	Partes por milhão
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
PTA	Plasma a Arco Transferido: processo de soldagem
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SiC	Carbeto de Silício

TIG	<i>Tugsten Inert Gas</i> : processo de soldagem
X_c	Percentual de um elemento químico no revestimento
X_{c+s}	Percentual de um elemento químico no metal soldado
X_s	Percentual de um elemento químico no substrato
γ'	Fase gama linha
γ''	Fase gama duas linhas
ρ_c	Densidade do revestimento
ρ_s	Densidade do substrato

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição Química da Liga NiCrMo (IN 625) de revestimento (% Massa) – Certificado Höganäs: EM 10.204.3.1 Lote: 1.423.945.....	40
Tabela 2 - Composição Química dos substratos: AISI 316L (Certificado Acesita Nº 66019, Corrida do Aço 4406981) e API 5L X70 (Avaliado por Lamef, UFRGS)	40
Tabela 3 - Diluições medidas pelo método de áreas por (ANTOSZCZYSZYN, 2014), conforme o tipo de substrato e a corrente de deposição.	44
Tabela 4 - Resultados do percentual em massa dos elementos de Cr e Fe obtidos a partir do ensaio de espectroscopia de emissão óptica.....	49
Tabela 5 - Valores de potencial de corrosão, de corrente de corrosão e de potencial de breakdown para todas as amostras revestidas, substratos e revestimento.	53
Tabela 6 - Valores médios de temperatura crítica de pite e os desvios médios para cada sistema de deposição e para a liga IN625 sem diluição. Valores expressos em °C.	59

Lista de Figuras

Figura 1 - Projeções de fontes energéticas mundiais para 2030. Fonte: (PAPAVINASAM, 2014a).	16
Figura 2 - Resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316 em ambientes com CO ₂ /NaCl sem a presença de O ₂ e H ₂ S. Abaixo da curva, taxas de corrosão <0.05mm/ano e sem corrosão sob tensão ou corrosão na presença de sulfetos. Adaptado de (CRAIG; OTHERS, 1998a).	18
Figura 3 - Resistência à corrosão da liga Inconel 625 em ambientes com CO ₂ /H ₂ S sem a presença de O ₂ . Abaixo da curva, taxas de corrosão <0.05mm/ano e sem corrosão sob tensão ou corrosão na presença de sulfetos. Adaptado de (CRAIG; OTHERS, 1998b).	19
Figura 4 – Representação esquemática da localização da água de formação em um reservatório de petróleo (LEONARDO MITIDIERO, 2009).	21
Figura 5 - Estudo da previsão da extração de água produzida na Bacia de Campos. Fonte: (LEONARDO MITIDIERO, 2009)	21
Figura 6 – Representação esquemática da corrosão por pites ocasionado pelo rompimento de filme protetor. Adaptado de (BHANDARI et al., 2015)	25
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de corrosão por pites. Fonte: (BHANDARI et al., 2015).	26
Figura 8 - Morfologias de pites comumente encontradas na prática. Adaptado de:(HEIDERSBACH, 2011)	27
Figura 9 - Curva típica de ensaios potenciodinâmicos. Fonte: (WOLYNEC, 2003).	29
Figura 10 - Curva anódica representativa de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica. Fonte: (BHANDARI et al., 2015)	30
Figura 11 - Esquema representativo da determinação da temperatura crítica de pite (CPT). Fonte: (ASTM G150, 2013).	31
Figura 12 - Representação das técnicas de soldagem TIG e PTA, respectivamente. Adaptado de (ANTOSZCZYSZYN, 2014)	35
Figura 13 - Representação esquemática do método de cálculo de áreas para determinação de diluição. Adaptado de (KOSHY; OTHERS, 1985)	36
Figura 14 - Representação esquemática da metodologia utilizada.	40
Figura 15 - Amostras recebidas. (a) API 5L X70 com IN 625 depositado a 120 A; (b) API 5L X70 com IN 625 depositado a 150 A; (c) API 5L X70 com IN 625 depositado a 180 A; (d) AISI 316L com IN 625 depositado a 120 A; (e) AISI 316L com IN 625 depositado a 120 A; (f) AISI 316L com IN 625 depositado a 120 A.	41
Figura 16 - Exemplificação das amostras finalizadas e então definidas como eletrodos de trabalho.	42
Figura 17 - Amostras utilizadas para Espectroscopia de Emissão Óptica. (a) API 5L X70 com IN 625. (b) AISI 316L com IN 625.	43
Figura 18 - (a) Espectrômetro utilizado. (b) Detalhe do disco redutor de área de 3,6mm. ..	43
Figura 19 -Microestruturas em (a) AISI 316L + IN625 a 120 A, (b) AISI 316L + IN625 a 150 A, (c) AISI 316L + IN625 a 180 A (d) API 5L X70 + IN625 a 120 A, (e) API 5L X70 + IN625 a 150 A, (f) API 5L X70 + IN625 a 180 A, (g) IN625 sem diluição. Ataque eletrolítico com ácido oxálico em água saturada por 3s. Caracterização via microscopia laser confocal e eletrônica de varredura.	45

Figura 20 - (a) Esquema de utilização dos equipamentos para ensaios. (b) Detalhe do Potenciostato utilizado. (c) Detalhe da célula utilizada.	47
Figura 21 - Comparação entre teores de Fe e de Cr estimados via Equação 6 e teores de Fe e de Cr obtidos por Espectroscopia de Emissão Óptica no revestimento de IN625 sobre substrato API 5L X70.	50
Figura 22 - Comparação entre teores de Fe e de Cr estimados via Equação 6 e teores de Fe e de Cr obtidos por Espectroscopia de Emissão Óptica no revestimento de IN625 sobre substrato AISI 316L.....	50
Figura 23 - Comparativos dos teores estimados de Fe e Cr nos revestimentos de IN 625 sobre API 5L X70 e AISI 316L conforme corrente de deposição.	52
Figura 24 - Comparativo entre as curvas de polarização potenciodinâmicas dos substratos com os sistemas revestidos nestes substratos que apresentaram as maiores diluições. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.	54
Figura 25 -Comparativo das curvas de polarização potenciodinâmicas para substrato (a) API 5L X70 e (b) AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.	55
Figura 26 - Comparativo das curvas de polarização dos revestimentos produzidos a 120A sobre substrato de API 5L X70 e AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.	57
Figura 27 - Comparativo das curvas de polarização dos revestimentos produzidos a 150A sobre substrato de API 5L X70 e AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.	57
Figura 28 -Comparativo das curvas de polarização dos revestimentos produzidos a 180A sobre substrato de API 5L X70 e AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.	58
Figura 29 - Comparativo entre curvas de CPT para (a) substrato de API 5L X70 e (b) AISI 316L.....	60
Figura 30 - Comparativo entre as curvas de CPT para os revestimentos realizados a 120 A sobre substratos de API 5L X70 e AISI 316L.	62
Figura 31 - (a) Microscopia óptica sem ataque e com magnitude de 500X do estado superficial do revestimento AISI 316L + IN625 a 120 A antes do ensaio de CPT. (b) MEV após ensaio de CPT com magnitude de 500x e (c) 1000x dos revestimentos de API 5L X70 + IN 625 a 120 A; (d) MEV após ensaio de CPT com magnitude de 500x, (e) 1000x dos revestimentos de AISI 316L + IN 625 a 120 A.....	62
Figura 32 - MEV com magnitude de 250X do revestimento de IN625 a 120A sobre AISI 316L após ensaio de CPT.....	63
Figura 33 - Comparativo entre as curvas de CPT para os revestimentos realizados a 150A sobre substratos de API 5L X70 e AISI 316L	64
Figura 34 - MEV após ensaio de CPT. API 5L X70 + IN 625 a 150 A com magnitude de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2500X; AISI 316L + IN 625 a 150 A com magnitude de (d) 500X, (e) 1000X, (f) 2500X;.....	64
Figura 35 -Área analisada via EDS e mapa qualitativo da distribuição dos elementos de Fe, Cr, Nb e O, respectivamente. Sistema AISI 316L + IN 625 a 150A. Magnitude de 2500X.....	66
Figura 36 - Linha analisada via EDS e distribuição qualitativa dos elementos de Ni, Cr, Fe, O e Nb, respectivamente. Sistema AISI 316L + IN 625 a 150A. Magnitude de 2500X.....	66
Figura 37 - Comparativo entre as curvas de CPT para os revestimentos realizados a 180 A sobre substratos de API 5L X70 e AISI 316L.	67

Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após ensaio de CPT. API 5L X70 + IN 625 a 180 A com magnitudes de (a)500X, (b)1000X e (c)2500X; AISI 315L + IN 625 a 150 A com magnitudes de (d)500X, (e)1000X e (f)2500X.	68
Figura 39 - Indicativo de corrosão por fresta encontrado na borda da amostra após ensaio de CPT no sistema de revestimento de AISI 316L + IN625 a 180A. Magnitude de 200X.....	69
Figura 40 - Linha analisada via EDS e distribuição qualitativa dos elementos de Ni, Cr, Fe, O e Nb, respectivamente. Sistema API 5L X70 + IN 625 a 180 A. Magnitude de 2500X.	70
Figura 41 - Influência da corrente de deposição do revestimento da temperatura crítica de pite (CPT) para ambos substratos, API 5L X70 e AISI 316L.....	70

Resumo

As ligas de Níquel vêm sendo utilizadas em diferentes segmentos industriais como o de óleo e gás devido, especialmente, à sua elevada resistência à corrosão. As aplicações convencionais utilizam estas ligas na forma de produtos fundidos ou forjados, enquanto a sua aplicação na forma de revestimentos soldados sobre aços vem crescendo com as demandas de produção do pré-sal brasileiro. Neste trabalho, foi avaliado o efeito do substrato e da corrente de deposição sobre a composição química e resistência à corrosão de revestimentos de IN 625 depositados por Plasma com Arco Transferido (PTA) sobre aços AISI 316L e API 5L X70. A composição química foi determinada por espectroscopia de emissão óptica, enquanto o comportamento em corrosão foi avaliado através de curvas de polarização potenciodinâmica e pela medida da temperatura crítica de pite (*Critical Pitting Temperature* - CPT). A maior diluição de elementos de liga observada em revestimentos sobre o aço AISI 316L acarretou em um maior teor de ferro e em um maior teor de cromo. Os ensaios de corrosão indicaram que os revestimentos com este substrato apresentaram, de modo geral, curvas de polarização potenciodinâmicas mais estáveis e mais definidas, e em média, com temperaturas críticas de pite mais elevadas.

Abstract

Nickel-based alloys have been used in different industry sectors such as oil and gas, especially due to their high corrosion resistance. Conventional applications use these alloys as cast or forged products, while its application as welded coatings on steels is growing, especially, because the production demands of the Brazilian pre-salt. This study evaluated the effect of the deposition current on the chemical composition and corrosion resistance of IN 625 alloy coatings deposited by Plasma Transferred Arc (PTA) onto AISI 316L and API 5L X70 steel substrates. The chemical composition was determined by optical emission spectroscopy, while the corrosion behavior was evaluated by potentiodynamic polarization curves and by measuring the critical pitting temperature (CPT). The highest dilution observed for coatings onto AISI 316L steel led to higher iron content and, at the same time, a higher chromium content. Corrosion tests indicated that the coatings onto stainless steel presented, in general, polarization curves more stable and higher critical pitting temperatures.

1. Introdução

A indústria de óleo e gás busca de forma contínua a redução de paradas de manutenção em instalações, tendo em vista o alto custo e risco ambiental associados. A proteção da superfície de componentes com revestimentos de alto desempenho contra a corrosão é uma escolha preferencial e são, normalmente, resultantes da combinação de materiais com boas propriedades e processos avançados de revestimentos. Revestimentos superficiais por PTA vêm sendo mencionados como uma opção atrativa, conforme recentemente relatado por (SILVA; DUTRA, 2012) em seu estudo de processamento pelo processo de soldagem por Plasma com Arco Transferido – PTA.

As ligas de níquel têm sido consideradas na proteção de componentes de engenharia para resistir a condições agressivas de meios corrosivos frequentemente encontradas na indústria petroquímica, como por exemplo em reatores nucleares, unidades de processamento de alimentos e instalações de produção de óleo e gás (ASM INTERNATIONAL, 1992; FERREIRA; GRAF; SCHEID, 2015). A microestrutura, composição química e taxa de resfriamento na solidificação dos materiais podem alterar significativamente as propriedades quando aplicados superficialmente, como no caso de revestimentos (ASM INTERNATIONAL, 1992; FERREIRA; GRAF; SCHEID, 2015). Portanto, a composição química do substrato de aço e os parâmetros de processamento de deposição devem ser considerados de acordo com as propriedades finais que se deseja obter.

A resistência à corrosão das ligas de Ni, como a Inconel 625, se deve à quantidade de cromo superior a 15% e a adições de Mo, Nb e até W, que auxiliam principalmente na boa resistência à corrosão localizada (DAVID R. BARRIDGE, 2011). Este sistema de liga é utilizado para conceber componentes resistentes à corrosão numa grande variedade de ambientes, como por exemplo, água do mar. Além disso, esta liga apresenta boa soldabilidade, facilitando os procedimentos de soldagem (ANTOSZCZYSZYN et al., 2014; ASM INTERNATIONAL, 1992). Assim sendo, o revestimento com a liga IN 625 configura uma solução atraente para aplicações em

ambientes extremamente agressivos, tal como os encontrados no setor de produção de óleo e gás.

Revestimentos sobre substratos de aço carbono são usualmente considerados, já que as ligas ferrosas apresentam propriedades mecânicas interessantes e baixo custo relativo. Para o estudo foi utilizado um substrato de aço carbono API 5L X70, já que este é amplamente utilizado na indústria de produção de petróleo, em especial na construção de dutos e risers, pois possui baixo custo e boas propriedades mecânicas. Estes aços acima mencionados apresentam baixo carbono, na faixa de 0,05 a 0,30% em massa, a fim de preservar a tenacidade, e apresentam boa conformabilidade e também soldabilidade.

Em contrapartida, aços como o API 5L X70 apresentam baixos teores de cromo em suas composições no que resulta, durante o processo de solda de revestimentos com ligas como Inconel 625, no decaimento de Cr do revestimento para o substrato, devido ao gradiente de teores de Cr formado entre substrato e revestimento. De forma análoga, os altos teores de Fe presentes neste substrato contrastam com os baixos teores de ferro do revestimento, o que produz uma difusão deste elemento do substrato para o revestimento. Ambos efeitos ocorrem devido a diluição inerente ao processo de soldagem e são prejudiciais à resistência à corrosão do revestimento.

Na indústria de produção de petróleo, para mitigar estes efeitos deletérios acima citados, faz-se o uso de múltiplas camadas de revestimento (KOSHY; OTHERS, 1985). Dessa forma, reduz-se o decaimento de Cr e a difusão de Fe para o revestimento com a adição de novas camadas. Entretanto, tal prática insere novas dificuldades, como a possibilidade de ocorrência de defeitos entre as camadas de solda, associados à dificuldade de inspeção desta região.

Paralelamente ao aço API 5L X70, também se utilizou o aço inoxidável comercial AISI 316L em virtude de seus elementos de liga. Este aço apresenta teores mais elevados de Cr e menor concentração de Fe em sua composição química. Dessa forma, espera-se que o decaimento de cromo do revestimento seja menor e, analogamente, que a difusão de Fe para o revestimento também seja menor, configurando uma resistência à corrosão do revestimento melhor do que a

apresentada para substratos de API 5L X70. Assim, reduziria a necessidade de múltiplas camadas de solda e evitaria os defeitos entre as camadas.

Neste trabalho, estudou-se o efeito do aporte térmico, em decorrência das correntes de deposição de 120, 150 e 180 A, sobre a composição química (teor de ferro) de revestimentos de liga IN 625 na forma de cordões únicos, depositados por PTA sobre aços AISI 316L e API 5L X70. O comportamento frente à corrosão foi avaliado a partir de curvas de polarização potenciodinâmica em meio salino (115000 ppm Cl⁻) desaerado e por determinação da temperatura crítica de pite (CPT). Após, realizou-se uma análise da superfície atacada por corrosão via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim, os resultados aqui encontrados podem ser usados para entender o desempenho de revestimentos, em meio salino desaerado, produzidos a partir de diferentes substratos, buscando-se estabelecer a correlação entre a composição química final dos revestimentos e seu desempenho frente à corrosão.

2. Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto de pesquisa é estudar o efeito da corrente de deposição e da composição do substrato de aço sobre o comportamento frente à corrosão de revestimentos da liga de Níquel IN 625 obtidos por PTA. O desempenho frente à corrosão foi estudado e correlacionado à composição química dos revestimentos para cada condição de deposição.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da corrente de deposição e da composição química do substrato, AISI316L e API 5L X70, sobre a diluição e a composição química de cordões únicos de liga IN 625 depositados por Plasma a Arco Transferido (PTA) sobre aços.
- Mapear o comportamento frente à corrosão a partir de polarizações potenciodinâmicas em meio salino desaerado e avaliação da temperatura crítica de pite e correlacionar com a composição química dos revestimentos

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Seleção de Materiais para o setor de Óleo e Gás

O petróleo, assim como o gás natural, carvão e outros, é uma das principais fontes energéticas e sua utilização tende a crescer, como mostra a Figura 1. Para atender à crescente demanda de petróleo, novos reservatórios devem ser explorados, e para que isso seja possível, muitas tecnologias em materiais precisam ser desenvolvidas.

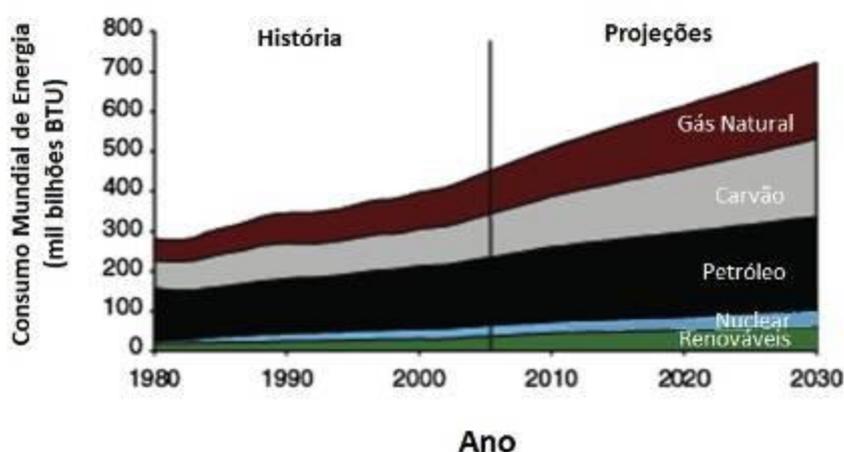


Figura 1 - Projeções de fontes energéticas mundiais para 2030. Fonte: (PAPAVINASAM, 2014a).

No Brasil, a descoberta do pré-sal em 2006 na Bacia de Santos impulsionou o estudo e o desenvolvimento da tecnologia em materiais, pois as condições de exploração do reservatório abrangem profundidades de até 7 km, altas pressões, altos teores de CO₂ e temperaturas de até 70°C (HENRIQUES et al., 2012). Assim, a seleção de materiais para a produção de petróleo deve, obrigatoriamente, incluir materiais com boa tenacidade, que resistam a altas pressões e altos carregamentos mecânicos e possuam excelente resistência à corrosão devido as altas concentrações de CO₂ e de salinidade.

Além disso, ressalta-se que na indústria de produção de petróleo, a seleção de materiais além de crítica é de suma importância, pois há elevada dificuldade de manutenção preventiva e troca de componentes devido a altas profundidades. Adicionalmente, a corrosão dos componentes submersos pode levar a falhas, e a

necessidade de reparo pode levar a consequências econômicas severas e a impactos ambientais devastadores (PAULINUS EMEKA OGU, 2012).

Embora seja frequente a avaliação somente do viés econômico de projeto, busca-se, idealmente, aliar três aspectos importantes durante a escolha de materiais: os custos, seja de fabricação, de manutenção ou até mesmo de desenvolvimento de novos materiais; o tempo, de fabricação do material e/ou de desenvolvimento desse; e por fim, a qualidade do material, se atenderá às exigências que o ambiente demanda em questão de resistência à corrosão, à temperatura, e à pressão (CRAIG; OTHERS, 1998a).

A primeira opção de material que possui baixo custo e alta disponibilidade seria os aços ao carbono em geral. Embora as propriedades mecânicas atendam aos requisitos de projeto, as altas concentrações de CO₂ e outras condições encontradas no Pré-Sal brasileiro, por exemplo, indicam que o aço ao carbono não apresentaria um bom desempenho para essa aplicação já que, quando exposto ao ambiente agressivo, sofreria corrosão generalizada (HENRIQUES, C.C.D et al., 2012).

Outra opção seriam os aços baixa liga que possuem elementos de liga que garantem aumento de resistência mecânica durante o tratamento térmico de têmpera. Entretanto, a utilização desses aços na produção de petróleo se dá na forma de substrato a serem revestidos com ligas resistentes à corrosão. Como é o caso do aço SAE 4130, que possui excelentes propriedades mecânicas, mas precisa ser revestido com Inconel, por exemplo, para suportar as condições de operação. Assim, a combinação desses dois materiais garante resistência mecânica (requisitos estruturais), bem como resistência à corrosão (requisitos do ambiente de operação) (DAVID R. BARRIDGE, 2011).

Devido à impossibilidade de se usar aços ao carbono, parte-se para o uso de ligas resistentes à corrosão (*Corrosion Resistant Alloys, CRA*), como por exemplo, os aços inoxidáveis (HENRIQUES, C.C.D et al., 2012). Nesta classe de aços, aparece o AISI 316, citado como uma opção na norma de seleção para a indústria de óleo e gás (NORSOK STANDARD, 2002). Trata-se um aço inoxidável austenítico, com boa resistência à corrosão, entretanto com alta sensibilidade à presença de íons cloreto,

como pode ser visto na Figura 2 (CRAIG; OTHERS, 1998a). Mesmo com a pressão de CO₂ em torno de zero, a temperatura de aplicação da liga cai drasticamente com o aumento de salinidade do meio, o que inviabiliza a utilização dessa liga sem devida proteção contra a corrosão, uma vez que muitos poços podem chegar a temperaturas de até 150°C.

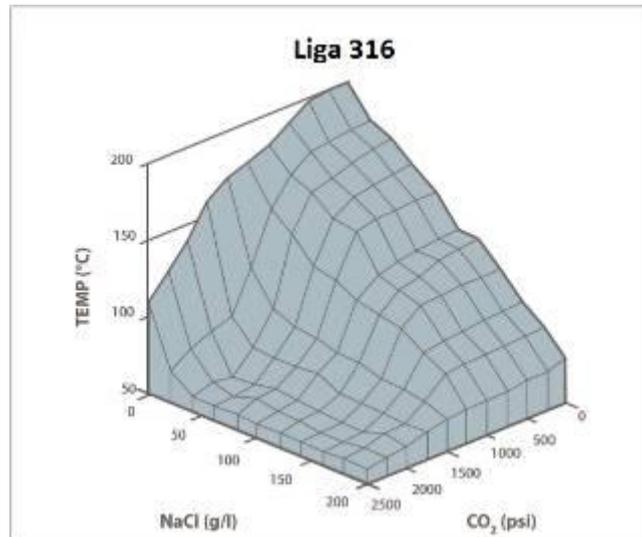


Figura 2 - Resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316 em ambientes com CO₂/NaCl sem a presença de O₂ e H₂S. Abaixo da curva, taxas de corrosão <0.05mm/ano e sem corrosão sob tensão ou corrosão na presença de sulfetos. Adaptado de (CRAIG; OTHERS, 1998a).

Assim, em ambientes severos, as ligas de níquel, como a Inconel 625 são as recomendadas em termos de resistência à corrosão (HENRIQUES, C.C.D et al., 2012). A Inconel 625 é uma superliga não magnética à base de Níquel, com adições de cromo e molibdênio que promovem endurecimento, principalmente pelo efeito de solução sólida. Outras ligas podem ser tratadas termicamente e o mecanismo de endurecimento pode ser relacionado à formação das fases γ' e γ'' (ABIOYE; MCCARTNEY; CLARE, 2015). Estas ligas exibem boa tenacidade e excelente resistência à corrosão mesmo em ambientes agressivos contendo ácido sulfídrico (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂) – sendo praticamente imunes à concentração de CO₂ (Figura 3). Além disso, são pouco sensíveis a cloretos, o que as torna uma excelente opção para o revestimento de componentes da indústria do petróleo (ABIOYE; MCCARTNEY; CLARE, 2015; CRAIG; OTHERS, 1998b).

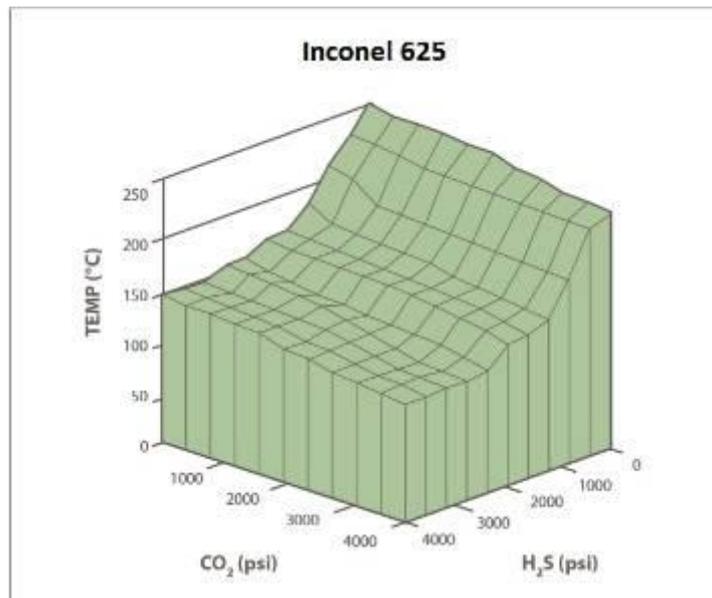


Figura 3 - Resistência à corrosão da liga Inconel 625 em ambientes com CO₂/H₂S sem a presença de O₂. Abaixo da curva, taxas de corrosão <0.05mm/ano e sem corrosão sob tensão ou corrosão na presença de sulfetos. Adaptado de (CRAIG; OTHERS, 1998b).

3.2. Corrosão na Indústria de Óleo e Gás

A corrosão pode ocorrer em vários segmentos da indústria de óleo e gás, atuando por diferentes mecanismos (PAPAVINASAM, 2014b). Trata-se de um tema que envolve muito estudo a respeito, pois os gastos envolvidos na prevenção, no monitoramento e de possíveis falhas devido à corrosão representam boa parte do custo total do projeto de exploração de um reservatório (HEIDERSBACH, 2011).

Ao falar sobre a corrosão, deve-se ressaltar que há dois cenários predominantes em sistemas submarinos, isto é, pode-se deparar tanto com a corrosão externa dos equipamentos que estão em contato com a água do mar, ou com a corrosão interna dos componentes que, por sua vez, estão em contato com o fluido transportado (petróleo, gases dissolvidos, água produzida, sedimentos e outros). Para mitigar a corrosão externa, utilizam-se revestimentos como pinturas ou revestimentos poliméricos, associados à aplicação de uma corrente catódica para proteger o sistema, ou ânodos de sacrifício (HEIDERSBACH, 2011; PAPAVINASAM, 2014b). Já em relação à corrosão interna, há uso de diversos sistemas protetores que podem englobar, por exemplo, uso de inibidores de

corrosão, ou revestimentos internos com ligas resistentes à corrosão (HEIDERSBACH, 2011).

A corrosão no ambiente interno de componentes submarinos é, de fato, a maior responsável por falhas de equipamentos submersos (PAPAVINASAM, 2014a). Conseqüentemente, a busca por novos materiais que sejam capazes de diminuir a incidência da mesma é de suma importância.

A taxa em que a corrosão interna ocorre depende de fatores como fluxo, pressão, temperatura, concentração de gases dissolvidos como CO₂ e H₂S, pH, salinidade da água e concentração de oxigênio, por exemplo (PAULINUS EMEKA OGU, 2012; TIU; ADVINCULA, 2015). Tais fatores são interdependentes e contribuem diretamente na severidade do ambiente que, por sua vez, é determinante para a seleção dos materiais a serem utilizados.

O óleo, quando puro, não provoca a corrosão dos componentes. Nas temperaturas de operação, o óleo possui baixa condutividade elétrica, sendo assim ineficiente no transportadores de cargas elétricas, o que previne as reações eletroquímicas de corrosão (PAPAVINASAM, 2014c). Entretanto, juntamente com o petróleo, há a presença de água, que possui, por exemplo, gases dissolvidos e altos teores de salinidade, que provocam a corrosão dos materiais expostos a este meio.

A água presente no petróleo recebe a denominação de água produzida ou água de formação em alguns casos (MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016). Assim como os hidrocarbonetos, essa também é encontrada nas formações rochosas (Figura 4). Com o passar dos anos, tende-se a aumentar a quantidade de água produzida e a diminuir a quantidade de petróleo extraído do poço (Figura 5), ou seja, tende-se a aumentar a severidade do ambiente (LEONARDO MITIDIERO, 2009). Como características, a água de formação, com a ajuda da pressão e temperatura, possui gases corrosivos dissolvidos como CO₂ e H₂S, além de ser hipersalina – pode chegar até a 250g/L de solutos dissolvidos (TELES; AZEVEDO; SANTOS, 2010).



Figura 4 – Representação esquemática da localização da água de formação em um reservatório de petróleo (LEONARDO MITIDIERO, 2009).

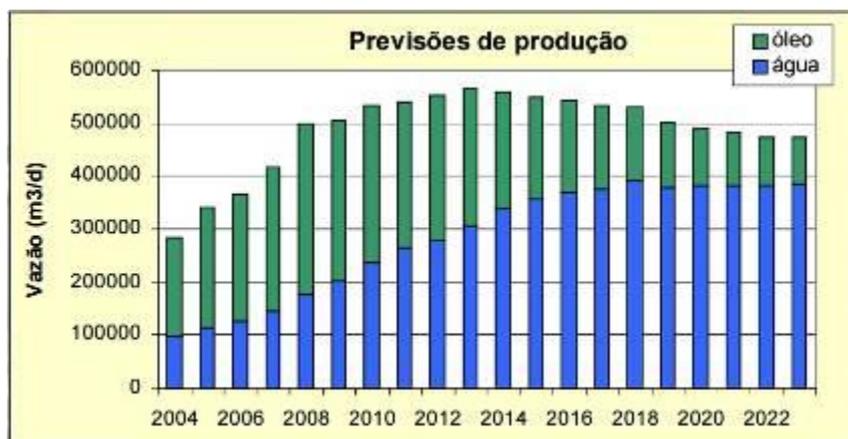


Figura 5 - Estudo da previsão da extração de água produzida na Bacia de Campos. Fonte: (LEONARDO MITIDIERO, 2009)

Na produção *offshore*, os reservatórios estão geralmente em altas profundidades. A grande coluna d'água e as camadas rochosas acarretam uma alta pressão sobre o poço. Geralmente, em altas pressões, aumenta-se a solubilidade de gases. Entretanto, a maioria dos fluidos de produção praticamente não possui oxigênio dissolvido (algumas partes por bilhão), o que é benéfico, pois diminui a taxa de corrosão (HEIDERSBACH, 2011; VICENTE GENTIL, 2003). Em contrapartida, com a elevada pressão, aumenta-se a concentração de CO₂ e H₂S que, principalmente quando associados, aceleram a corrosão.

As elevadas concentrações de CO₂ no ambiente de produção vêm intensificando os estudos a respeito dos mecanismos de corrosão provocados por

esse gás. O dióxido de carbono somente provoca corrosão quando dissolvido em água, pois ocorre a formação do ácido carbônico, H_2CO_3 , que pode ser agressivo (HEIDERSBACH, 2011; HERMANO JAMBO; SÓCRATES FÓFANO, 2008). O ácido carbônico, quando em contato com a água, libera íons H^+ no meio, e pode influenciar diretamente no pH, que por sua vez afeta a taxa de corrosão dos materiais metálicos. De fato, as ligas de ferro expostas em soluções ácidas, principalmente em pH menores que 5, possuirão corrosão mais acentuada (VICENTE GENTIL, 2003).

Outro gás que afeta diretamente a ação corrosiva do fluido é o H_2S . Semelhante ao CO_2 , o gás sulfídrico também provoca a formação de um ácido fraco, diminuindo o pH e resultando em um ambiente mais agressivo (HEIDERSBACH, 2011; PAPA VINASAM, 2014c). Além disso, a presença de sulfeto de hidrogênio pode produzir fragilização pelo hidrogênio.

Por fim, a salinidade do reservatório, principalmente com relação a íons de cloro, é determinante para a escolha do material adequado. Para sistemas desaerados, a taxa de corrosão aumenta com a concentração de íons cloreto na faixa de 10.000 a 100.000 ppm aproximadamente. Além disso, tal efeito aumenta com a elevação da temperatura a partir de 60 °C (PAPA VINASAM, 2014b). A presença de íons cloreto no fluido transportado pode induzir, por exemplo, corrosão localizada por pite em aços inoxidáveis, inviabilizando a utilização destes materiais sem a devida proteção contra a corrosão (HEIDERSBACH, 2011).

Todos os aspectos apresentados destacam de forma clara o carácter de agressividade observado na produção de petróleo. Assim, o uso de CRA como a liga IN 625 ganha ainda mais força, devendo ser considerada em projetos. A aplicação desta e de outras superligas deve ser ainda considerada na forma de revestimentos, já que apresenta custo elevado quando comparadas às ligas ferrosas. Assim, o conhecimento do efeito do processamento de revestimentos que utilizam como substratos diferentes tipos de aço é importante para segurança na seleção neste tipo de alternativa.

3.1.1. Corrosão Localizada

Uma das principais formas de corrosão em qualquer tipo de operação industrial é a corrosão localizada, onde o ataque ao material não se dá de maneira generalizada e homogênea, mas concentrado em alguns pontos específicos da superfície. A corrosão localizada pode ocorrer pela formação de uma região de concentração de eletrólito e gases dissolvidos, ou mesmo pela diferença local de composição ou heterogeneidades do material (MCQUARRIE; SIMON, 1997). Em todo caso, formam-se áreas catódicas e anódicas e por efeito galvânico o processo corrosivo é acelerado e tem-se intensa corrosão em uma porção muito pequena da superfície (WEST, 1965).

A corrosão localizada pode se manifestar de diferentes formas: corrosão por frestas ocorre por uma pilha de concentração e aeração diferencial formada pelo confinamento de eletrólito em reentrâncias, frequentemente ocorre em locais de contato na montagem de componentes; Corrosão intergranular ocorre pela diferença de composição química entre os grãos e seus contornos, formando uma pilha de concentração de eletrodo e a corrosão galvânica se dá de modo localizado; Contudo, o tipo mais característico de corrosão localizada certamente é a corrosão por pites, a qual será discutida detalhadamente tendo em vista que diversos modelos que regem a corrosão por pites estão disponíveis na literatura e os conceitos associados a este tipo de corrosão podem ser facilmente extrapolados para outros tipos de corrosão localizada (ENORI GEMELLI, 2001; VICENTE GENTIL, 2003; WEST, 1965).

A corrosão por pites é uma das formas mais comuns de corrosão na indústria do petróleo, ficando atrás somente da forma de corrosão generalizada (BHANDARI et al., 2015; HEIDERSBACH, 2011). Este tipo de corrosão localizada em metais que formam filme passivo, isto é, apresentam óxidos estáveis e aderentes que protegem a superfície do metal, ocorre devido à presença de íons agressivos no eletrólito, principalmente o Cl⁻. Esse mecanismo envolve a formação de cavidades (comumente chamados de pites) que possuem grande profundidade e diâmetro que varia de poucos micrômetros até alguns milímetros (ENORI GEMELLI, 2001; PRISCILA BRENDA FLORES, 2015).

Segundo (BHANDARI et al., 2015), os principais fatores que contribuem para a iniciação e crescimento do pite são:

- Dano localizado, químico ou mecânico, no filme de óxido protetor;
- Fatores que podem ocasionar a ruptura localizada do filme protetor, como baixo pH, baixa concentração de oxigênio dissolvido e alta concentração de íons cloreto – tais fatores provocam a instabilidade do filme protetor;
- Dano localizado ou má aplicação de revestimentos protetores;
- Presença de heterogeneidades, como: inclusões não metálicas ou precipitados na matriz do metal.

Quando há o rompimento de uma parte da camada de óxido que protege o substrato, pequenas áreas de metal ficam expostas ao eletrólito, e então há a formação de uma pilha galvânica, com a superfície externa em sua grande extensão, passiva e catódica, e com a pequena área exposta, ativa e anódica (ENORI GEMELLI, 2001). Sendo pequena a relação de áreas anódicas/catódicas, a velocidade com que a corrosão ocorre se torna elevada. Ou seja, a profundidade das cavidades pode aumentar rapidamente, o que dificulta o monitoramento e a previsão de corrosão por pite. Inclusive, dependendo da espessura do material base, pode ocorrer a falha catastrófica em intervalos curtos de tempo (HEIDERSBACH, 2011).

A Figura 6 apresenta, esquematicamente, a evolução da corrosão por pites. No 1º estágio, o substrato está protegido pelo filme passivo ainda intacto. No 2º estágio, ocorre a ruptura do filme, deixando ativa uma pequena parte do metal exposto ao eletrólito, enquanto todo o restante da peça se mantém passivo. No 3º estágio, há o crescimento do pite, levando à dissolução do metal, com a evolução da corrosão, exemplificada no 4º estágio. A partir desse estágio, os pites possuem diâmetro entre 1 e 10 μm , sendo que podem ser observados em microscópio ótico. No 5º estágio, os pites são visíveis a olho nu e a perda de material proveniente da corrosão acarreta em prejuízos ainda maiores aos componentes (BHANDARI et al., 2015).

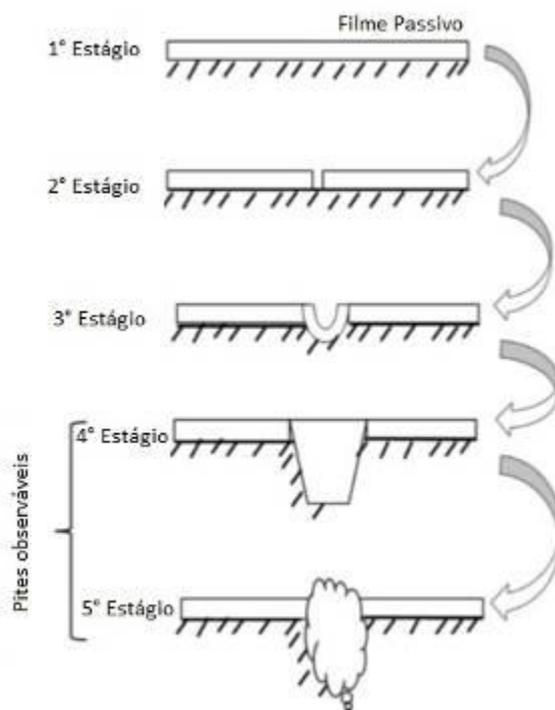
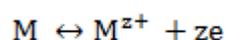


Figura 6 – Representação esquemática da corrosão por pites ocasionado pelo rompimento de filme protetor. Adaptado de (BHANDARI *et al.*, 2015)

Em ambientes com cloreto, como é o caso de águas de produção de petróleo presente no fluido transportado, há uma susceptibilidade maior de ocorrer corrosão por pites. Os íons cloreto presentes no eletrólito rapidamente penetram na camada de óxido protetor, podendo provocar fissuras, iniciando, nesses pontos, a corrosão por pites. Dessa forma, a corrosão por pites é diretamente proporcional à concentração dos íons cloreto no eletrólito (BHANDARI *et al.*, 2015).

Na Figura 7, está esquematizado o mecanismo que rege a corrosão por pites. Quando o filme de óxido se rompe, estabelece-se uma diferença de potencial como anteriormente comentado. Tal polarização induz um fluxo de elétrons para as regiões catódicas (superfície do filme), liberados pela dissolução do metal no interior da cavidade, como é mostrado na Equação 1 (HERMANO JAMBO; SÓCRATES FÓFANO, 2008).



Equação 1

Em eletrólitos aquosos contendo íons cloreto e agentes oxidantes, como o O_2 , ocorre a migração dos Cl^- para o fundo dos pites, atraídos pelos cátions metálicos, enquanto as moléculas de oxigênio reagem na superfície do filme, liberando hidroxilas, OH^- , no meio, como na Equação 2 (BHANDARI *et al.*, 2015; PEREZ, 2004). Na prática, o crescimento dos pites é dado por um controle misto, pois no interior dos pites também ocorrem reações de hidrólise e o equilíbrio é dado genericamente pela Equação 3 (ENORI GEMELLI, 2001).

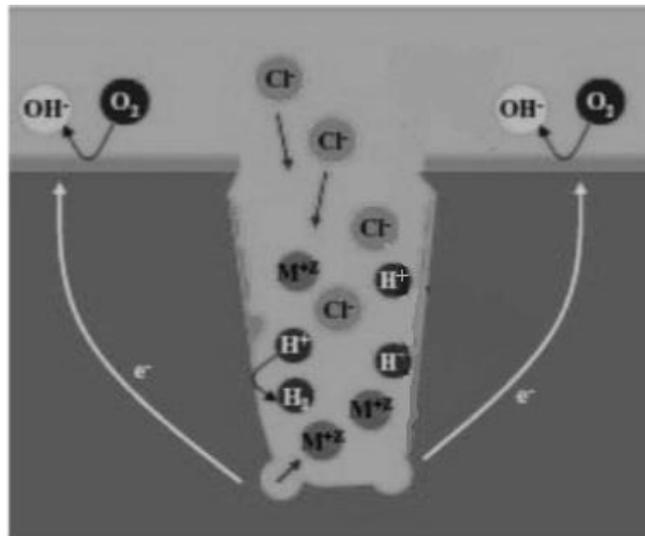
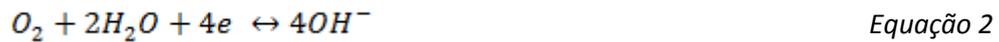


Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de corrosão por pites.
Fonte: (BHANDARI *et al.*, 2015).

Conforme a Equação 3, ocorre a liberação de íons H^+ no interior do pite e com isso ocorre localmente a diminuição do pH na cavidade, o que provoca a continuidade da dissolução do metal no fundo do pite. Adicionalmente, íons cloreto continuam sendo atraídos pelos cátions metálicos. Todo esse cenário dificulta a repassivação do fundo do pite (ENORI GEMELLI, 2001). Assim sendo, uma vez iniciado o pite, o processo se auto estimula e produz condições necessárias para dar continuidade, caracterizando-se, dessa forma, como um processo autocatalítico (HERMANO JAMBO; SÓCRATES FÓFANO, 2008).

Diversas são as morfologias possíveis dos pites encontrados na prática. A Figura 8 exemplifica os formatos mais comuns que podem ser do tipo elíptico, hemisférico, profundo e ocluso (BHANDARI et al., 2015; ENORI GEMELLI, 2001). A morfologia dos pites é um fator importante, principalmente na área de produção de petróleo *offshore*. Geralmente, os componentes estão submetidos a diversos esforços mecânicos e a presença de pites profundos, por exemplo, pode nuclear trincas que eventualmente levem a falhas mecânicas (HEIDERSBACH, 2011).

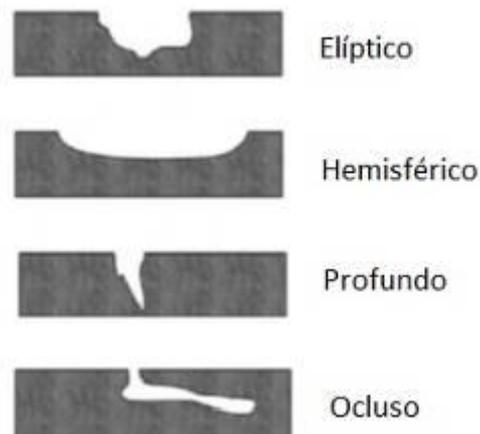


Figura 8- Morfologias de pites comumente encontradas na prática. Fonte: (HEIDERSBACH, 2011)

Uma das formas de estudar a corrosão por pites e, inclusive, a corrosão localizada de um modo geral, é através de medidas de potencial de pite E_p ou potencial de *breakdown*, E_b . Tal potencial é uma propriedade relacionada ao sistema metal-eletrólito e, portanto, depende de alguns fatores como (ENORI GEMELLI, 2001):

- Composição química e microestrutura do material;
- Composição química do eletrólito, principalmente a concentração de ânions;
- Temperatura.

Sua determinação pode ser feita por diversos ensaios de polarização eletroquímica, sendo mais comum a utilização de técnicas potenciodinâmicas (WOLYNEC, 2003). Nos ensaios potenciodinâmicos, a partir de um determinado potencial E^* , há aplicação de potenciais que deslocam o sistema da condição de

equilíbrio, desde o ramo catódico até o sentido anódico, com velocidade de varredura padronizada, obtendo-se assim a curva de polarização do metal dentro da solução do ensaio.

A Figura 9 mostra somente o ramo anódico da curva de polarização potenciodinâmica que basicamente apresenta três estágios: o primeiro compreende a zona anódica ativa, na qual o aumento de potencial provoca um leve aumento na densidade de corrente, que por se tratar de um metal passivo, é da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm² (WOLYNEC, 2003); o segundo estágio é a zona anódica passiva, característica de metais passiváveis, na qual o aumento de potencial não provoca aumento de densidade de corrente; por fim, o terceiro estágio é a zona anódica transpassiva, na qual um aumento de potencial provoca um elevado aumento da densidade de corrente anódica (WOLYNEC, 2003).

O potencial de pite ou de *breakdown*, E_p ou E_b , é determinado quando se observa um aumento brusco de densidade de corrente anódica. Caso o aumento não seja nítido ou bem marcado, estabelece-se E_p como a intersecção da reta definida antes do forte aumento de densidade de corrente anódica com a reta definida após esse aumento, exemplificado na Figura 9 (ENORI GEMELLI, 2001; WOLYNEC, 2003).

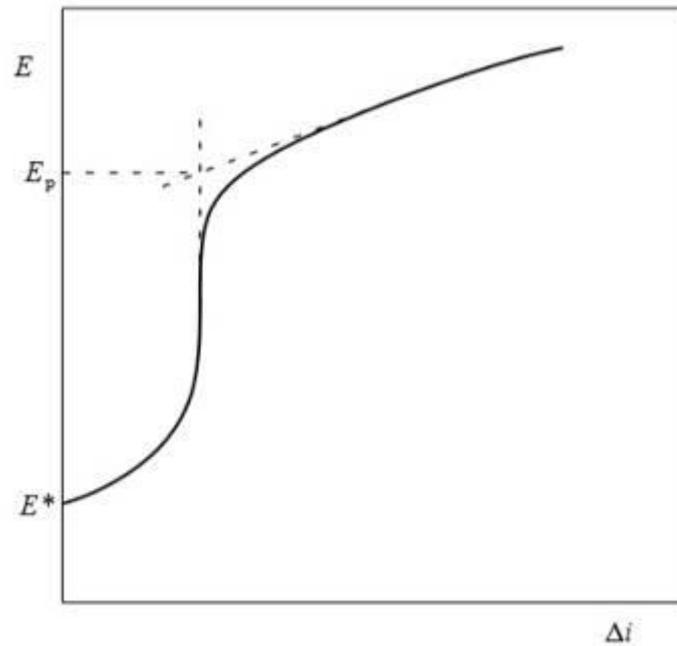


Figura 9 - Curva típica de ensaios potenciodinâmicos. Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Outro ensaio amplamente utilizado é o de polarização potenciodinâmica cíclica que é uma variação da técnica potenciodinâmica. O procedimento está completamente descrito na norma (ASTM G61, 2014), sendo basicamente o mesmo já descrito acima. Entretanto, com essa técnica, obtém-se também o potencial de repassivação, E_{rp} . A diferença nessa técnica está no fato de que quando se atinge um valor de densidade de corrente anódica pré-determinado, há uma reversão da aplicação da taxa de potenciais, que seguem então no sentido catódico, provocando a diminuição gradativa da densidade de corrente. O Potencial de Repassivação, E_{rp} , é definido, portanto, quando a curva descendente cruza a curva ascendente obtida durante a varredura na direção catódica (Figura 10) (WOLYNEC, 2003).

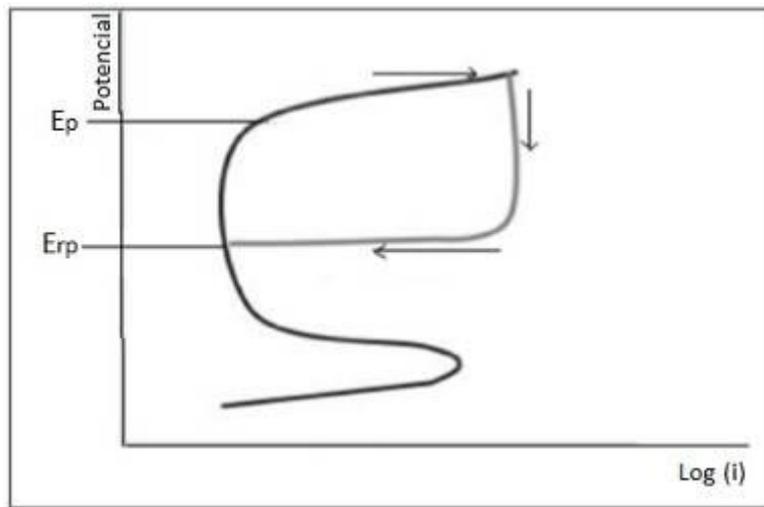


Figura 10 - Curva anódica representativa de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.
Fonte: (BHANDARI et al., 2015)

As medidas do potencial de pite são de grande importância e muito utilizados na prática para avaliar a susceptibilidade de materiais à corrosão por pites (ENORI GEMELLI, 2001). Em geral, quanto maior o E_p de um material, maior é a sua resistência à corrosão localizada naquele meio (BHANDARI *et al.*, 2015). Analogamente, se o potencial é reduzido abaixo do E_{rp} , o material pode se repassivar e o crescimento do pite pode estagnar. Entretanto, se o potencial for mantido entre os valores de E_p e o E_{rp} , a corrosão por pite pode ocorrer (BHANDARI *et al.*, 2015).

Um fator que afeta diretamente o potencial de *breakdown* é a temperatura do meio. Geralmente, ocorre uma diminuição do E_p com o aumento da temperatura (ENORI GEMELLI, 2001). Segundo (BHANDARI *et al.*, 2015), a temperatura é um dos principais fatores influentes sobre a corrosão por pites em estruturas metálicas na produção *offshore*. A análise do efeito desse parâmetro na corrosão por pites é realizada por meio de ensaios de temperatura crítica de pite (*Critical Pitting Temperature – CPT*).

Os procedimentos para os ensaios de CPT estão descritos na norma (ASTM G150, 2013). O ensaio consiste na aplicação de um potencial anódico pré-determinado, que se manterá constante no corpo-de-prova imerso na solução de interesse (WOLYNEC, 2003). Experimentalmente, aumenta-se gradativamente a temperatura da solução a partir da temperatura ambiente até que se observe o

aumento brusco da densidade de corrente, ponto no qual se determina a temperatura crítica de pite (CPT), como exemplificado na Figura 11 (ASTM G150, 2013). Assim sendo, pode-se definir CPT como a menor temperatura para que ocorra o aparecimento e crescimento de pites estáveis (BHANDARI et al., 2015).

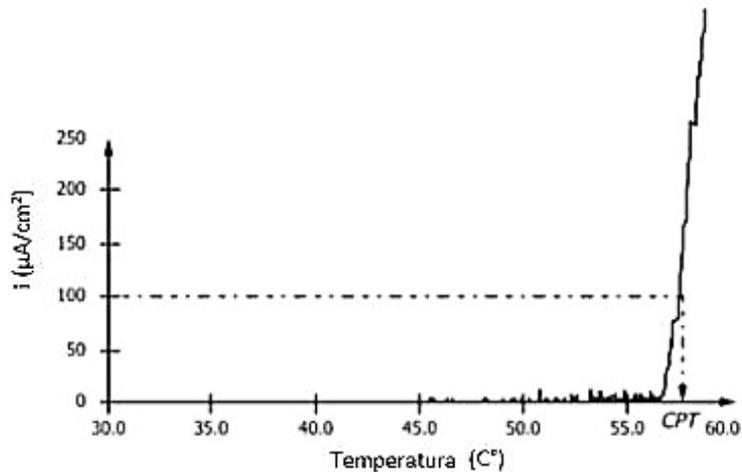


Figura 11 - Esquema representativo da determinação da temperatura crítica de pite (CPT).
Fonte: (ASTM G150, 2013).

No ambiente de produção de petróleo, um intervalo relativamente amplo de temperaturas de operação pode ser observado, o que exige que ensaios para a determinação do CPT sejam realizados para a seleção dos materiais mais adequados. Esses ensaios são, inclusive, empregados para avaliar o desempenho de revestimentos protetores que estarão submetidos a ambientes corrosivos em elevadas temperaturas.

3.3. Revestimentos Protetores

Uma das formas mais comuns para proteger equipamentos contra a corrosão na indústria do petróleo é através da aplicação de revestimentos protetores (HEIDERSBACH, 2011). A aplicação desses revestimentos promove um isolamento físico entre os componentes e o meio corrosivo, evitando assim a corrosão desses.

O interesse pela redução de custo, aumento de desempenho e de segurança e a necessidade de solucionar novos desafios promovem o crescimento da utilização de revestimentos na indústria do petróleo (ANTOSZCZYSZYN, 2014). Dentro desse

cenário, os revestimentos mais utilizados para mitigar a corrosão interna se subdividem em poliméricos, metálicos e cerâmicos (PAPAVINASAM, 2014d).

Em se tratando de ligas resistentes à corrosão (CRA), a utilização destes materiais é escolhida apenas na aplicação como revestimentos devido à inviabilização econômica, uma vez que tais ligas possuem alto custo. Assim, a fabricação de componentes maciços com estes materiais dificultaria a produção de petróleo devido ao aumento do valor agregado (ANTOSZCZYSZYN, 2014). Além disso, ao se revestir componentes com CRA, obtém-se um conjunto de propriedades, tais como: resistência mecânica que é dada pelo substrato, sendo em geral um aço carbono microligado e também a resistência à corrosão que é resultante do revestimento metálico aplicado, prolongando assim a vida útil do componente (DAVID R. BARRIDGE, 2011).

Fundamentalmente, existem duas classificações quanto à forma de ação dos revestimentos metálicos, isto é, os revestimentos catódicos que são mais nobres que o substrato e os anódicos que são materiais menos nobres que o substrato. Revestimentos catódicos em relação ao material base, como por exemplo, revestimentos de níquel sobre o aço ao carbono, devem se apresentar livres de defeitos, pois qualquer falha na superfície irá expor o metal base que, por ser anódico em relação ao revestimento, se corroerá rapidamente. Em contrapartida, revestimentos anódicos em relação ao substrato, como por exemplo, revestimentos de zinco sobre o aço ao carbono, mesmo que existam falhas no revestimento, o metal base que, por ser catódico em relação ao revestimento, ainda estará protegido (VICENTE GENTIL, 2003).

Diversas são as técnicas para se produzir revestimentos metálicos que irão proteger o componente do ambiente corrosivo. Podem-se citar as técnicas de eletrodeposição, aspersão térmica e imersão. Porém, no cenário da indústria de petróleo, a cladização ou recobrimento por *cladding* é usual, sendo que pode ser realizada por um processo de soldagem (DAVID R. BARRIDGE, 2011; VICENTE GENTIL, 2003).

3.3.1. Cladização

A técnica de cladização é definida como um processo de proteção de um metal através da ligação metalúrgica de um segundo metal na superfície (DAVID R. BARRIDGE, 2011). Pode ser feito por co-laminação, sendo, por exemplo, muito utilizado para confecção de dutos, ou por explosão ou por solda, nestes casos sendo a complexidade do componente o determinante para a escolha da técnica (VICENTE GENTIL, 2003).

Na indústria de produção de petróleo, o cladeamento por solda é muito utilizado e bem consolidado para revestimentos de superfícies internas, como por exemplo, em válvulas (KOSHY; OTHERS, 1985). Utilizam-se materiais de base (substratos) que possuem boas propriedades mecânicas, garantindo assim a integridade estrutural do componente. Aplicam-se então revestimentos com ligas resistentes à corrosão (CRA), o que garante elevada resistência à corrosão frente a um determinado meio agressivo (DAVID R. BARRIDGE, 2011).

A utilização da liga Inconel 625, à base de níquel como revestimento cladeado por solda, vem crescendo desde a década de 90 (DAVID R. BARRIDGE, 2011). Seu uso justifica-se por apresentar uma excelente resistência à corrosão, além de possuir boa ductilidade, baixa susceptibilidade à sensitização durante a solda e ainda possuir a melhor soldabilidade dentre as ligas de níquel (KOSHY; OTHERS, 1985, p. 625).

A resistência à corrosão da liga IN 625 pode ser pré-determinada através do percentual em massa dos elementos químicos que a compõe. Para tal, utiliza-se uma equação do número equivalente de resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number – PREN*) específica para ligas de níquel (ver Equação 4). Quanto maior o PREN, maior é a resistência à corrosão por pites da liga (DAVID R. BARRIDGE, 2011).

$$PREN = \%Cr + 1,5(\%Mo + \%W + \%Nb) + (30x\%N)$$

Equação 4

Nota-se, através da equação do PREN, que o percentual de elementos como cromo (Cr), molibdênio (Mo) e tungstênio (W) afeta diretamente a resistência à corrosão por pite da liga. De fato, o cromo é responsável pela formação de um óxido protetor que passiva a superfície do metal, enquanto o molibdênio contribui simultaneamente para o aumento da resistência à corrosão por pites. Pode também ocorrer a adição de tungstênio, com o objetivo de aumentar ainda mais a resistência à corrosão localizada do material (ABIOYE; MCCARTNEY; CLARE, 2015; DAVID R. BARRIDGE, 2011).

Ao se referir a revestimentos produzidos por cladização, diversos são os fatores a serem atendidos para que se obtenha um bom desempenho do material revestido. Dentre eles, cita-se o percentual de ferro no revestimento, bem como o percentual de diluição decorrente do processo de fusão entre os metais durante a cladização (KOSHY; OTHERS, 1985, p. 625). Tais fatores afetam a resistência à corrosão do revestimento, sendo que podem ser controlados por alguns parâmetros do processo de soldagem empregado, como por exemplo, a corrente de deposição, taxa de alimentação do metal de adição e velocidade de avanço.

Os processos de revestimento por soldagem são vários e, em geral, cada um possui vantagens e desvantagens, sendo a escolha dentre eles determinada pelas limitações de cada técnica frente à complexidade dos componentes. Um processo que vem sendo muito estudado é o revestimento a plasma por arco transferido – PTA, por apresentar boas vantagens em relação aos demais.

Revestimento a Plasma por Arco Transferido – PTA

No processo de revestimento por PTA se utiliza um plasma de elevada energia e, através da formação de um arco elétrico que possui alta direcionalidade, ocorre a fusão do material base com o revestimento, que pode se apresentar na forma de arame ou pó metalizado. Assim sendo, tal processo estabelece uma ligação metalúrgica entre o metal de revestimento e o metal base (ANTOSZCZYSZYN, 2014).

O processo de PTA surgiu como uma evolução do processo de soldagem *Tungsten Inert Gas* (TIG), porém tais técnicas diferem principalmente em dois fatores: no PTA há maior constrição do arco, provocando maior direcionamento,

menor penetração de solda e, conseqüentemente, menor diluição que o TIG. O outro fator consiste no posicionamento do eletrodo de Tungstênio que no TIG fica visível e pode tocar a peça, enquanto no PTA o mesmo fica no interior do bocal (ANTOSZCZYSZYN, 2014; SILVA; DUTRA, 2012). A Figura 12 exemplifica as diferenças entre os processos PTA e TIG.

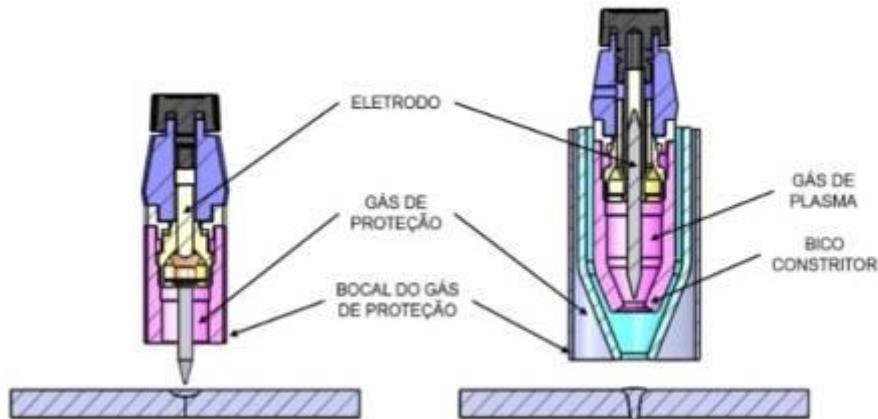


Figura 12- Representação das técnicas de soldagem TIG e PTA, respectivamente.
Fonte (ANTOSZCZYSZYN, 2014)

Os componentes principais do sistema de soldagem por PTA incluem basicamente uma fonte de corrente para o arco principal e outra para o arco piloto, uma tocha de soldagem, um aparato de armazenamento do material de revestimento (caso seja em pó) e os gases do processo com seus controladores. O princípio de funcionamento do processo consiste, primeiramente, na formação de um arco piloto que gera uma ionização localizada do gás entre o eletrodo e o bico constritor. O plasma então formado conecta o substrato ao eletrodo de tungstênio, que é não consumível e não toca a peça, como uma espécie condutora. Assim, quando há a liberação de energia do arco principal, há um caminho preferencial para o plasma percorrer, o que aumenta a direcionalidade, a temperatura se eleva e a taxa de deposição do revestimento aumenta (ANTOSZCZYSZYN, 2014).

Diversos são os parâmetros de controle no processo de PTA que podem afetar as propriedades finais do revestimento. Pode-se citar, como exemplo, a composição química do material de revestimento, a velocidade de deposição, a distância entre a tocha e a peça e, principalmente, a corrente de deposição (ANTOSZCZYSZYN, 2014).

Esse último parâmetro é diretamente responsável pelo percentual de diluição no qual se espera que, maiores correntes de deposição, resultem em maiores diluições ao substrato (ANTOSZCZYSZYN, 2014; DAVID R. BARRIDGE, 2011).

Embora o custo inicial do equipamento, a necessidade de habilidade técnica específica para operação deste e a difícil utilização do equipamento fora da posição de 90°, o processo de soldagem por PTA tem como principais vantagens: reduzidos percentuais de diluição, baixo aporte energético e elevada qualidade do revestimento (ANTOSZCZYSZYN, 2014; DAVID R. BARRIDGE, 2011).

Diluição

A diluição é inerente aos processos de soldagem, já que envolve a fusão dos metais envolvidos. Pode ser definida como a mistura do metal de solda com o metal base, que é chamado de substrato, no caso de revestimentos aplicados por soldagem. Ou seja, refere-se à razão entre a área fundida de metal base e metal de deposição (DAVID R. BARRIDGE, 2011; KOSHY; OTHERS, 1985, p. 625).

A Figura 13 apresenta uma representação esquemática de um dos métodos utilizados para determinar a diluição. Trata-se de um método por áreas, no qual a área do metal de revestimento (A) e a área do metal base fundida (B) são medidas por macrografia associada à análise de imagens, sendo a diluição então calculada seguindo a Equação 5 (KOSHY; OTHERS, 1985). A zona termicamente afetada pela solda está representada pela área C e a penetração da solda pelo comprimento representado por X.

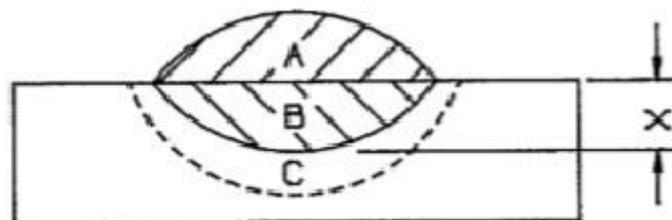


Figura 13 - Representação esquemática do método de cálculo de áreas para determinação de diluição.
Fonte: (KOSHY; OTHERS, 1985)

$$\text{Diluição (\%)} = \frac{B}{(A + B)} * 100$$

Equação 5

Outro método para a avaliação da diluição envolve a análise química do substrato, do metal de revestimento e do cordão de solda após a deposição. Em estudos mais recentes, (ABIOYE; MCCARTNEY; CLARE, 2015) calcularam a diluição em razão das densidades tanto do metal base, ρ_s , como do metal de revestimento, ρ_c , além de adicionarem o percentual de um elemento químico a ser estudado no metal base, X_s , no metal de revestimento, X_c e após o processo de revestimento, o percentual desse elemento no metal soldado, X_{c+s} . Uma vez que os substratos de aços são revestidos, por exemplo, costuma-se medir a diluição do elemento ferro ocorrida no revestimento. A Equação 6 demonstra a relação utilizada, na qual se nota que a composição química resultante do processo de soldagem será intermediária entre a nominal do metal de revestimento e o metal do substrato.

$$\text{Diluição} = \frac{\rho_c(X_{c+s} - X_c)}{\rho_s(X_s - X_{c+s}) + \rho_c(X_{c+s} - X_c)}$$

Equação 6

O controle da diluição é, de fato, de extrema importância em processos de soldagem. Busca-se obter mínimos teores de diluição, mas, simultaneamente, garantir a ligação metalúrgica entre os metais, para que se evitem possíveis falhas (DAVID R. BARRIDGE, 2011). Esse balanço é fortemente dependente dos parâmetros de soldagem, como a corrente de deposição, bem como das propriedades físicas dos metais envolvidos como, por exemplo, sua condutividade térmica.

Para a indústria de produção de petróleo, a diluição é controlada através de normas que estabelecem valores máximos para essa (KOSHY; OTHERS, 1985). Tal critério é justificado a fim de anular ou reduzir as modificações de propriedades causadas pela diluição. Quando a diluição é alta, elementos químicos importantes para combater a corrosão, como por exemplo Cr e Mo, que são altos no metal de revestimento se diluem para o substrato, comprometendo a resistência à corrosão

do revestimento metálico. Adicionalmente, a inevitável adição do ferro no revestimento, oriundo do substrato de aço, também influencia na resistência à corrosão do revestimento protetor, tornando-o menos resistente.

Para mitigar esse problema, muitas vezes, os revestimentos obtidos por soldagem são preparados a partir de camadas múltiplas. Assim, a diluição pode ser reduzida a cada nova camada aplicada e alcança valores baixos e pré-estabelecidos. Com isto, a composição química do revestimento obtido se aproxima da composição química do metal de revestimento escolhido (não diluído), como também de suas propriedades. Entretanto, tal prática não é tão vantajosa por diversos motivos, como: dificuldade de inspeção entre camadas e aumento do custo de revestimentos ou custo de proteção.

4. Materiais e Métodos

Este estudo visa avaliar o impacto na resistência à corrosão da liga Inconel 625 depositada via PTA, na forma de cordões únicos, em dois diferentes substratos comumente utilizados na indústria de produção de petróleo: API 5L X70 e aço inoxidável AISI 316L. Para tal, utilizou-se três correntes de deposição: 120, 150 e 180A, sendo todos os demais parâmetros de deposição constantes. Espera-se que, conforme aumente a corrente de deposição, aumente, também, a diluição, com uma composição química intermediária entre as medidas nos substratos e no revestimento, e, portanto, a resistência à corrosão seja afetada. Com esse trabalho, pode-se dar continuidade à dissertação de mestrado de Tiago José Antoszczyszyn, “Revestimentos de Liga de Níquel Inconel 625 por Plasma com Arco Transferido (PTA) sobre Aços API 5L X70 e AISI 316L” (ANTOSZCZYSZYN, 2014), de modo que as amostras cedidas já se encontram depositadas e com exatamente os mesmos parâmetros por ele utilizados em sua pesquisa

4.1. Materiais

Para os revestimentos, utilizou-se uma liga de níquel, do sistema NiCrMo, a saber, o Inconel 625, cuja composição está dada na Tabela 1. A escolha dessa liga se justifica pela excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos e pela vasta utilização na indústria de produção de petróleo.

Para os substratos, buscou-se um aço de composição menos nobre em relação à resistência à corrosão, o aço API 5L X70. Sua utilização está prevista na norma (API 5LD, 2005), visto que suas boas propriedades mecânicas garantirão a integridade física do componente. O aço AISI 316L foi estudado como substrato, pois embora possua custos mais elevados e resistência mecânica inferior quando comparado ao API 5L X70, possui uma composição química mais nobre, com teores mais elevados de cromo, o que teoricamente provocaria uma menor redução de cromo do revestimento, visto que existiria um menor gradiente de concentração de Cr entre o IN 625 e o AISI 316L. Dessa forma, com a utilização desse substrato, esperar-se-ia que melhores resultados de resistência à corrosão fossem alcançados, diminuindo assim a necessidade de múltiplas camadas de solda, o que reduziria a

probabilidade de defeitos entre as camadas. As composições químicas dos substratos estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1 - Composição Química da Liga NiCrMo (IN 625) de revestimento (% Massa) – Certificado Höganäs: EM 10.204.3.1 Lote: 1.423.945

Liga/Elemento	%Ni	%Cr	%Mo	%Si	%C	%Fe	%Nb	%Ti	%Al
Inconel 625	Bal.	21,4	9,1	0,39	0,1	1,1	3,15	<0,10	<0,10

Tabela 2- Composição Química dos substratos: AISI 316L (Certificado Acesita Nº 66019, Corrida do Aço 4406981) e API 5L X70 (Avaliado por Lamef, UFRGS)

Substrato	%Ni	%Cr	%Mo	%Si	%C	%Mn	%S	%P	%Al	%Nb	%Ti	%V
API 5L X70	-	0,005	-	0,21	0,17	1,4	0,003	0,02	-	0,041	0,015	0,034
AISI 316L	10,12	16,78	2,13	0,43	0,02	1,35	0,008	0,03	0,002	-	-	-

4.2. Metodologia

As amostras cedidas, que já estavam depositadas, foram preparadas, caracterizadas e avaliadas conforme fluxograma experimental apresentado na Figura 14.

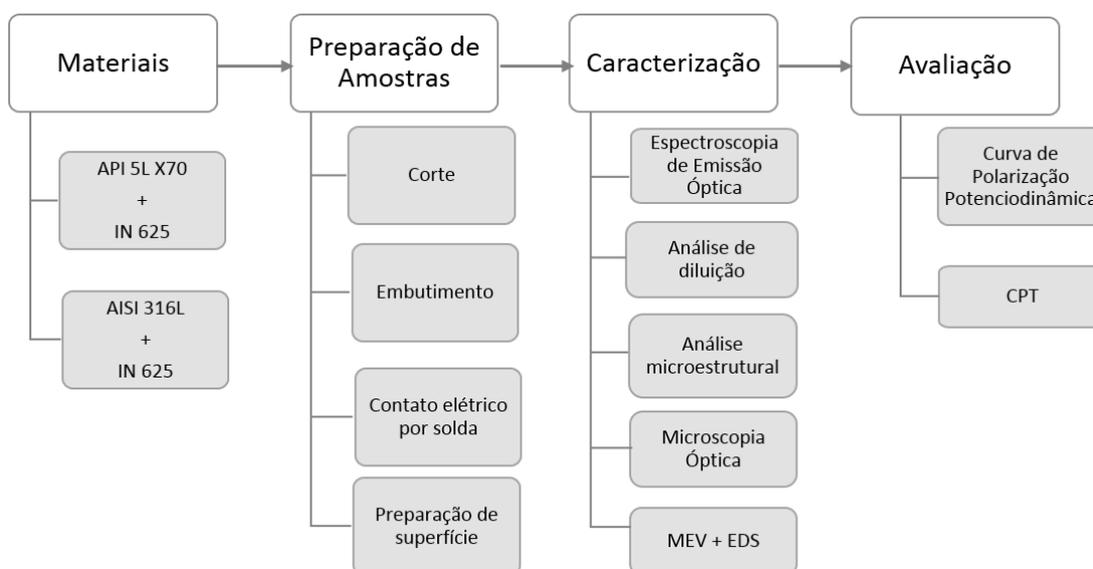


Figura 14 - Representação esquemática da metodologia utilizada.

4.2.1. Preparação da Superfície

Para os ensaios eletroquímicos, as amostras como recebidas (ver Figura 15) passaram por um processo de preparação, com o intuito de padronizar o estado superficial destas. Para tal, iniciou-se pelo corte: cada amostra foi subdividida em quatro partes, preservando as faces revestidas. Após, realizou-se o embutimento a quente com baquelite de cada amostra, de modo que somente o revestimento de Inconel 625 ficasse exposto.

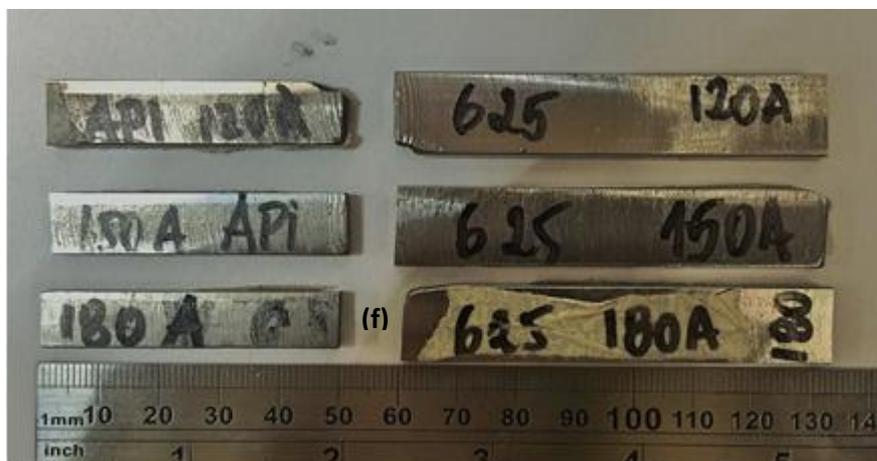


Figura 15 - Amostras recebidas. (a) API 5L X70 com IN 625 depositado a 120 A; (b) API 5L X70 com IN 625 depositado a 150 A; (c) API 5L X70 com IN 625 depositado a 180 A; (d) AISI 316L com IN 625 depositado a 120 A; (e) AISI 316L com IN 625 depositado a 120 A; (f) AISI 316L com IN 625 depositado a 120 A.

Para promover um contato elétrico adequado entre as amostras e a célula eletroquímica, o embutimento foi furado e um fio rígido de cobre foi soldado na amostra por solda ponto e os contatos foram isolados com resina epóxi. Posteriormente, a superfície das amostras foi lixada em lixas de SiC, com granulometria #220 ao #1200, sendo então polidas com pasta de diamante de 1 μm . As interfaces amostra/baquelite foram pintadas com uma fina camada de resina epóxi, visando evitar corrosão por frestas.

A área exposta das amostras foi de aproximadamente 0,50 cm² e para cada sistema as correntes foram normalizadas para a respectiva área superficial. Além disso, o revestimento em todas as amostras tinha aproximadamente 2,5mm de espessura. A Figura 16 exemplifica os eletrodos de trabalho. Para comparação, se utilizou uma amostra de IN 625 puro depositada por PTA na cavidade de uma coquilha de cobre, que também passou pelos mesmos processos de preparação anteriormente descritos.



Figura 16 - Exemplificação das amostras finalizadas e então definidas como eletrodos de trabalho.

4.2.2. Caracterização

Espectroscopia de Emissão Óptica

Para a caracterização das amostras, realizou-se um ensaio de Espectroscopia de Emissão Óptica para medir a composição química na superfície dos revestimentos. O objetivo desta caracterização foi de quantificar o percentual em massa dos elementos ferro e cromo, para posteriormente comparar com os valores de diluição. Por se tratar de áreas pequenas, foi utilizado um disco redutor cerâmico com diâmetro de 3,6mm. A Figura 17 apresenta as amostras utilizadas e a Figura 18 mostra o equipamento utilizado e o detalhe do disco redutor. Nesse equipamento, também foi verificada a composição química dos substratos, que confirmam as apresentadas na Tabela 2.



Figura 17 - Amostras utilizadas para Espectroscopia de Emissão Óptica. (a) API 5L X70 com IN 625. (b) AISI 316L com IN 625

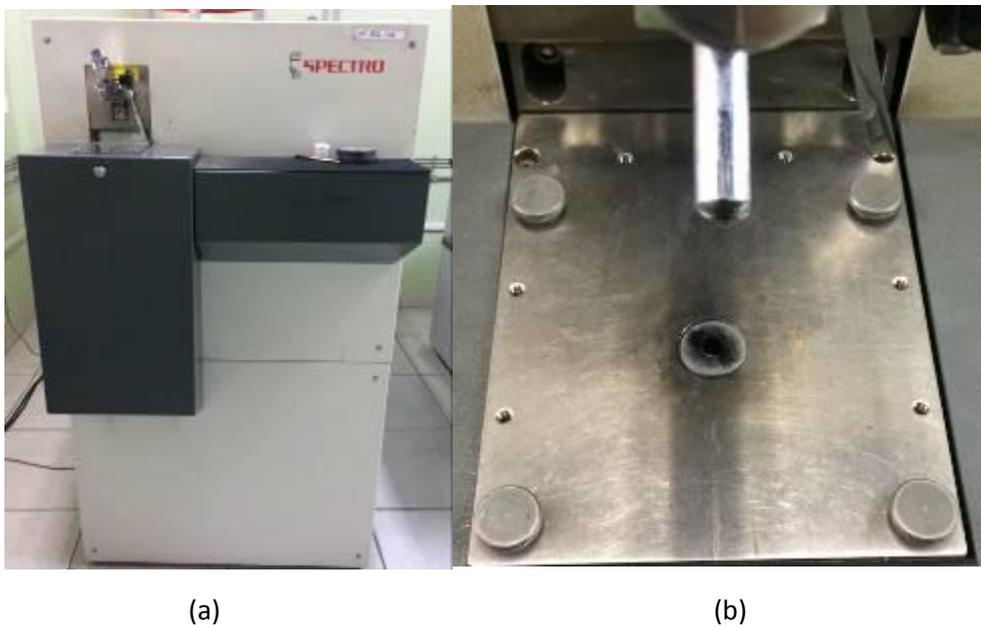


Figura 18 - (a) Espectrômetro utilizado. (b) Detalhe do disco redutor de área de 3,6mm.

Análise de Diluição

Os valores de diluição foram cedidos por (ANTOSZCZYSZYN, 2014), que em seu trabalho utilizou amostras idênticas, nas quais foram calculadas a diluição pelo método das áreas. A Tabela 3 explicita os valores de diluição por ele encontrados.

Tabela 3 - Diluições medidas pelo método de áreas por (ANTOSZCZYSZYN, 2014), conforme o tipo de substrato e a corrente de deposição.

CORRENTE DE DEPOSIÇÃO (A)	DILUIÇÕES (%)	
	Substrato	
	API 5L X70	AISI 316L
120	5	22
150	16	37
180	29	51

Análise Microestrutural

As microestruturas encontradas nas amostras revestidas foram cedidas por (ANTOSZCZYSZYN, 2014) e estão apresentadas na Figura 19. Por se tratar de revestimentos brutos de fusão e sem tratamento térmico, típicas estruturas dendríticas foram observadas. Também está representado na Figura 19 a microestrutura presente na amostra de IN 625 que também foi depositada por PTA (sem substrato de aço).

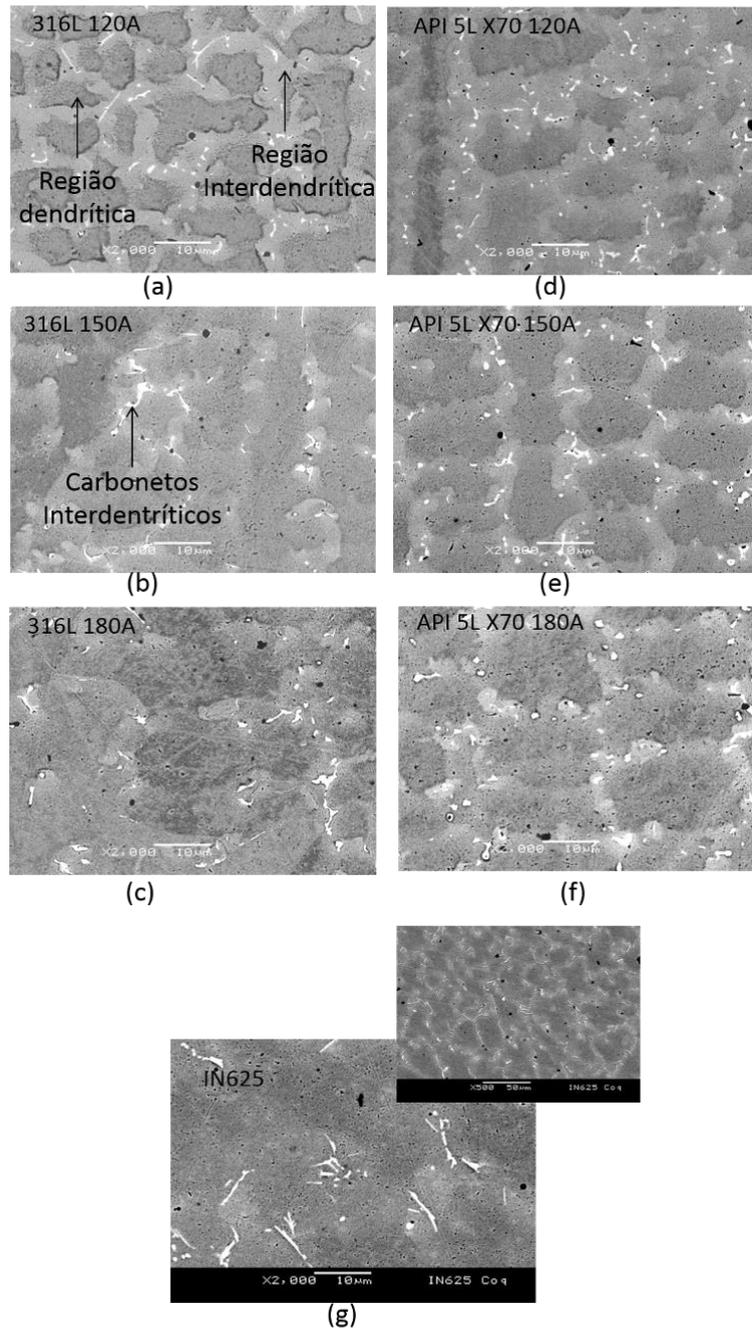


Figura 19 -Microestruturas em (a) AISI 316L + IN625 a 120 A, (b) AISI 316L + IN625 a 150 A, (c) AISI 316L + IN625 a 180 A (d) API 5L X70 + IN625 a 120 A, (e) API 5L X70 + IN625 a 150 A, (f) API 5L X70 + IN625 a 180 A, (g) IN625 sem diluição. Ataque eletrolítico com ácido oxálico em água saturada por 3s. Caracterização via microscopia laser confocal e eletrônica de varredura.

Microscopia Óptica e MEV

Antes dos ensaios, as amostras foram previamente analisadas em microscópio óptico para verificação da superfície e sinalizar se haviam pontos que poderiam gerar corrosão preferencial. Os aumentos utilizados foram de 500X e 1.000X.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas após os ensaios eletroquímicos de CPT. Para tal, as amostras foram removidas do embutimento. As magnitudes utilizadas foram de 500X, 1.000X e, em alguns casos, de 2.500X. Em algumas amostras, visando uma melhor caracterização, foi realizado adicionalmente análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* –EDS).

4.2.3. Avaliação da Resistência à Corrosão

Para a avaliação da resistência à corrosão dos materiais, foram utilizados dois ensaios eletroquímicos: Curva de Polarização Potenciodinâmica e Temperatura Crítica de Pite (CPT).

Curva de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram conduzidos com a utilização do Potenciostato Autolab e do software Nova versão 1.10. Quanto à montagem do sistema, foi utilizado um eletrodo de referência de Calomelano Saturado (ECS), imerso em solução KCl 3M, e conectado à célula de ensaio por uma ponte salina. Esta, por sua vez, estava conectada a um capilar de Lugin, que direcionava o fluxo de corrente sobre o eletrodo de trabalho, sendo a amostra avaliada. Também se utilizou uma grade de Platina como contra eletrodo e um sistema de borbulhamento de N₂. Utilizou-se um volume de 400 mL do eletrólito, que consistiu de uma solução de NaCl 18,9% (equivalente a 115.000 ppm de Cl⁻), cujo pH ficou em torno de 5,60. A Figura 20 mostra os equipamentos utilizados no ensaio, bem como a célula com o eletrólito.

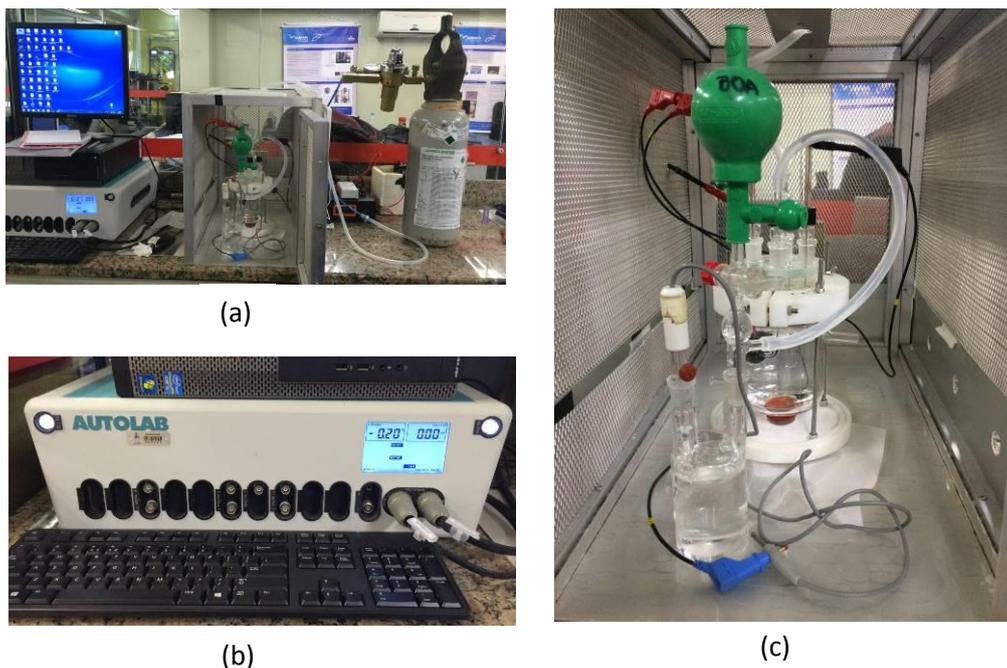


Figura 20 - (a) Esquema de utilização dos equipamentos para ensaios. (b) Detalhe do Potenciostato utilizado. (c) Detalhe da célula utilizada.

O eletrólito foi desaerado por 30 min com um fluxo aproximado de 1 bolha por segundo de gás nitrogênio. Durante a desaeração, mediu-se o Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential* – OCP). Após, parava-se o fornecimento de gás N_2 e novamente se media o OCP por mais 30 min, ou até que a taxa de variação de potencial com o tempo (dE/dt) fosse menor que 10^{-6} mV/s. Assim, com a determinação do OCP, a curva de polarização potenciodinâmica era iniciada, com uma varredura de potencial na taxa de 1mV/s, partindo de 1.000 mV catódico até 3.000 mV anódico com respeito ao valor de OCP determinado. Estabeleceu-se que o ensaio pararia quando a densidade de corrente atingisse 1 mA/cm^2 e, para isso, mediu-se a área de cada eletrodo de trabalho, determinando-se inclusive a corrente de *cut-off*.

O potencial de *breakdown*, E_b , foi determinado pela intersecção de retas tangentes, conforme ilustrado na Figura 9. Também foi possível a determinação da Corrente de Passivação, i_p , do potencial de corrosão, E_{cor} , medido via extrapolação de Tafel, e da corrente de corrosão, i_{cor} .

Temperatura Crítica de Pite (CPT)

Para os ensaios de temperatura crítica de pite (CPT), foi utilizado o mesmo dispositivo anteriormente descrito. Entretanto, para esse ensaio, foi adicionado à célula um termopar do tipo pt100 acoplado a um aquisitor de dados tipo FieldLogger, para o monitoramento de temperatura. A taxa de aquisição do termopar era igual à do potenciostato, sendo que ambos eram iniciados simultaneamente.

A célula eletroquímica era imersa em um Béquer de 5L e o entorno foi preenchido com 2 L de água. Uma resistência elétrica aquecia a água em torno da célula, aquecendo-a gradualmente a uma taxa média de 1,6 °C/min. A amostra foi então polarizada aplicando um potencial anódico referente a 70% do valor de potencial de *breakdown*, E_p , previamente determinado através das curvas de polarização potenciodinâmicas. A temperatura variou de 23°C até 90°C.

A CPT foi determinada no ponto no qual se observava um aumento na corrente equivalente a uma densidade de corrente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os ensaios de CPT foram realizados em duplicata para cada amostra. Após os ensaios de CPT, as amostras foram desembutidas e analisadas em MEV para verificar o mecanismo de corrosão preferencial.

5. Resultados e Discussões

5.1. Análise de Diluições

As amostras foram analisadas via espectroscopia de emissão óptica com o intuito de verificar os teores de Cr e Fe presentes no revestimento. Para tal, comparou-se o resultado destas análises com os percentuais estimados através da Equação 6, que foi calculada com base nas diluições apresentadas por (ANTOSZCZYSZYN, 2014), pelas composições químicas nominais e pelas respectivas densidades dos substratos e do revestimento. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos por espectroscopia de emissão óptica bem como os valores estimados de Cr e Fe no revestimento. A Figura 21 e a Figura 22 mostram as comparações entre os valores medidos por espectroscopia e os estimados pela Equação 6 para o substrato API 5L X70 e AISI 316L, respectivamente.

Tabela 4 - Resultados do percentual em massa dos elementos de Cr e Fe obtidos a partir do ensaio de espectroscopia de emissão óptica.

<i>l</i> deposição	API 5L X70						AISI 316L					
	120 A		150 A		180 A		120 A		150 A		180 A	
	%Cr	%Fe	% Cr	%Fe	% Cr	%Fe	% Cr	%Fe	% Cr	%Fe	% Cr	%Fe
<i>Média Espectroscopia</i>	-	-	15,66	14,87	13,32	28,86	18,38	12,88	18,62	24,46	17,97	35,54
<i>Desvio</i>	-	-	0,02	0,22	0,05	0,07	0,32	0,70	0,10	0,68	0,05	0,30
<i>Valor Estimado</i>	20,40	5,63	18,18	15,70	15,51	27,80	20,43	15,42	19,75	25,39	19,10	34,84

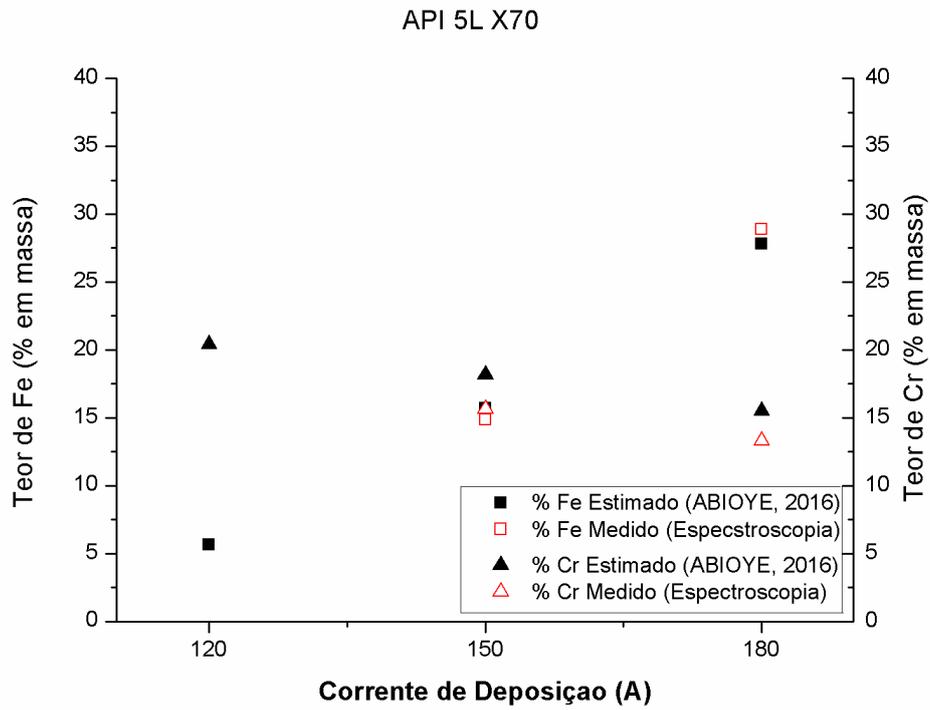


Figura 21 - Comparação entre teores de Fe e de Cr estimados via Equação 6 e teores de Fe e de Cr obtidos por Espectroscopia de Emissão Óptica no revestimento de IN625 sobre substrato API 5L X70.

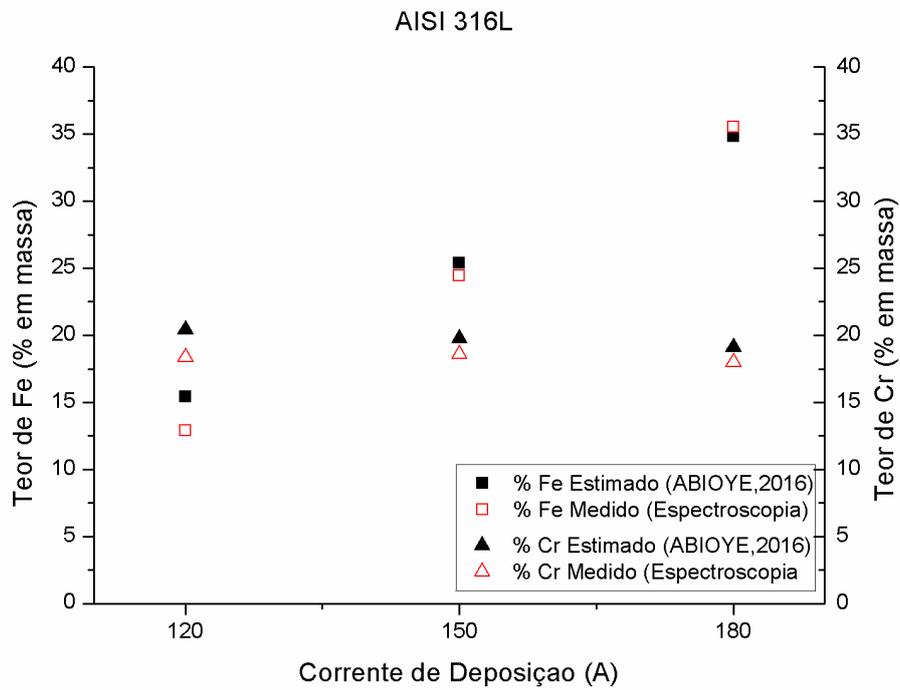


Figura 22 - Comparação entre teores de Fe e de Cr estimados via Equação 6 e teores de Fe e de Cr obtidos por Espectroscopia de Emissão Óptica no revestimento de IN625 sobre substrato AISI 316L.

Ao se analisar a Figura 21, nota-se que a medição de teores de Fe e de Cr no revestimento de IN 625, por espectroscopia de emissão óptica, não foi possível de ser realizada para a corrente de deposição de 120 A. Tal fato se deve à pequena área de revestimento da amostra que era menor que o diâmetro do disco redutor do espectrômetro, provocando assim erros de medição. Entretanto, espera-se que, com base nos resultados apresentados e na semelhança entre os valores estimados e obtidos, que o teor de Fe e de Cr no revestimento de IN 625 sobre o substrato de API 5L X70 a 120 A esteja próximo ao calculado para o mesmo sistema através da Equação 6.

Assim, como apresentado por (ANTOSZCZYSZYN, 2014) em seu estudo, com o aumento da corrente de deposição, a diluição aumentou, e ao se avaliar a Figura 21 e a Figura 22, percebe-se comportamentos semelhantes. De fato, com o aumento da corrente de deposição, o teor de ferro presente no revestimento de IN 625 aumenta e o teor de cromo decai. Para o substrato de API 5L X70, o decaimento de Cr é mais brusco, pois há um elevado gradiente de diferença de teor de Cr do revestimento, que é de 21,4% (Tabela 1), para o substrato, que é de 0,005% (Tabela 2). Ao se comparar o teor de ferro, esperar-se-ia que, devido ao gradiente de teor de ferro entre o IN 625 e o API 5L X70 ser maior que entre o IN 625 e AISI 316L, os teores de Fe na liga de Inconel fossem maiores para os sistemas com substratos de aço carbono. Entretanto, ao se comparar os valores apresentados na Tabela 4, nota-se valores mais elevados de Fe resultante nos sistemas com o substrato de AISI 316L. Este fato se justifica pelos maiores teores de diluição obtidos com o substrato de aço inoxidável (Tabela 3), ou seja, houve uma maior mistura entre metais, resultando em maiores teores de Fe no revestimento. Ressalta-se que, mesmo com altas diluições dos sistemas envolvendo IN 625 e AISI 316L, o percentual em massa de Cr no revestimento não decaiu bruscamente devido ao alto teor de cromo presente no aço inoxidável AISI 316L. Na Figura 23, encontra-se um comparativo dos teores estimados de Fe e Cr dos revestimentos sobre os substratos de API 5L X70 e AISI 316L, conforme as correntes de deposição utilizadas.

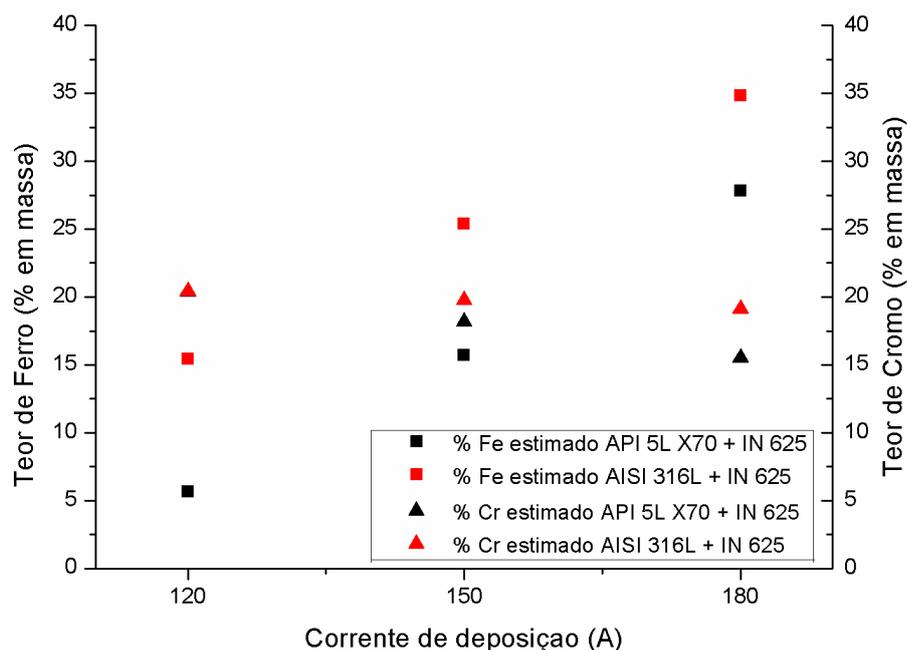


Figura 23 - Comparativos dos teores estimados de Fe e Cr nos revestimentos de IN 625 sobre API 5L X70 e AISI 316L conforme corrente de deposição.

5.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas com uma solução de NaCl 18,9% para caracterizar o comportamento dos revestimentos neste meio. Através destas curvas, obtém-se os valores de potencial de corrosão, E_{corr} , de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e do potencial de *breakdown*, E_b . (WOLYNEC, 2003).

Comparou-se o comportamento dos revestimentos depositados sobre o mesmo substrato, API 5L X70 ou AISI 316L, com relação às diferentes correntes de deposição, e também o comportamento dos revestimentos depositados com a mesma corrente de deposição, mas sobre substratos diferentes. Paralelamente, também se obteve o comportamento individual de cada substrato e do revestimento de IN 625. Os resultados de E_{cor} , i_{cor} e E_b estão dados na Tabela 5. Os valores de E_{cor} e i_{cor} foram obtidos por extrapolação das retas de Tafel e o E_b foi obtido através da intersecção de retas tangentes, como mostra a Figura 9.

Tabela 5 - Valores de potencial de corrosão, de corrente de corrosão e de potencial de *breakdown* para todas as amostras revestidas, substratos e revestimento.

	API 5L X70 + IN625			AISI 316L + IN625			API 5L X70	AISI 316L	IN625
	120	150	180	120	150	180			
<i>I</i> deposição (A)									
<i>E</i> _{cor} (V)	-0,894	-0,891	-0,353	-0,917	-0,882	-0,335	-0,768	-0,380	-0,878
<i>i</i> _{cor} (μA/cm ²)	0,712	0,593	0,237	0,523	0,874	0,0595	4,058	0,093	0,561
<i>E</i> _b (V)	0,975	1,007	1,027	1,020	0,983	1,027	-	0,321	0,955

Ao analisar os valores dos parâmetros de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas, nota-se que não há uma diferença considerável entre os resultados obtidos para os diferentes sistemas, com exceção apenas dos que envolvem a corrente de deposição de 180 A, os quais apresentaram um potencial de corrosão mais catódico.

Ao se avaliar os resultados dos substratos, observa-se que no caso do substrato API 5L X70, a corrente de corrosão foi mais elevada, e não há potencial de *breakdown*, visto que este material não é capaz de se passivar, e assim apresenta característica de dissolução anódica generalizada (HENRIQUES, C.C.D et al., 2012).

O substrato AISI 316L, em contrapartida, é um aço inoxidável que possui altos teores de Cr em solução sólida, e assim é capaz de formar uma película protetora e se passivar, sendo uma opção de material para a indústria de produção de petróleo. Entretanto, como demonstrado na Figura 2, possui alta sensibilidade aos íons cloreto, que no ensaio de polarização potenciodinâmica refletiu em um valor de *E*_b muito inferior, quando comparado aos revestimentos de Inconel 625, pois o eletrólito utilizado possuía altos teores de Cl⁻.

Por fim, ao se comparar os valores de potenciais de *breakdown* dos sistemas revestidos, não há um evidente decaimento de potencial de *breakdown* dos sistemas revestidos devido à diluição neles presentes. Assim sendo, os revestimentos obtidos apresentaram comportamentos semelhantes à liga de Inconel 625 para este meio.

Outra forma de avaliar o comportamento de resistência à corrosão dos revestimentos produzidos frente a um determinado meio é a interpretação qualitativa das curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas. Na Figura 24, está apresentada uma comparação entre as curvas dos substratos sem e com os revestimentos que apresentaram maior diluição – o sistema API 5L X70 revestido com IN 625 a 180 A com 29% de diluição, e o sistema AISI 316L revestido com IN 625 a 180A com 51% de diluição.

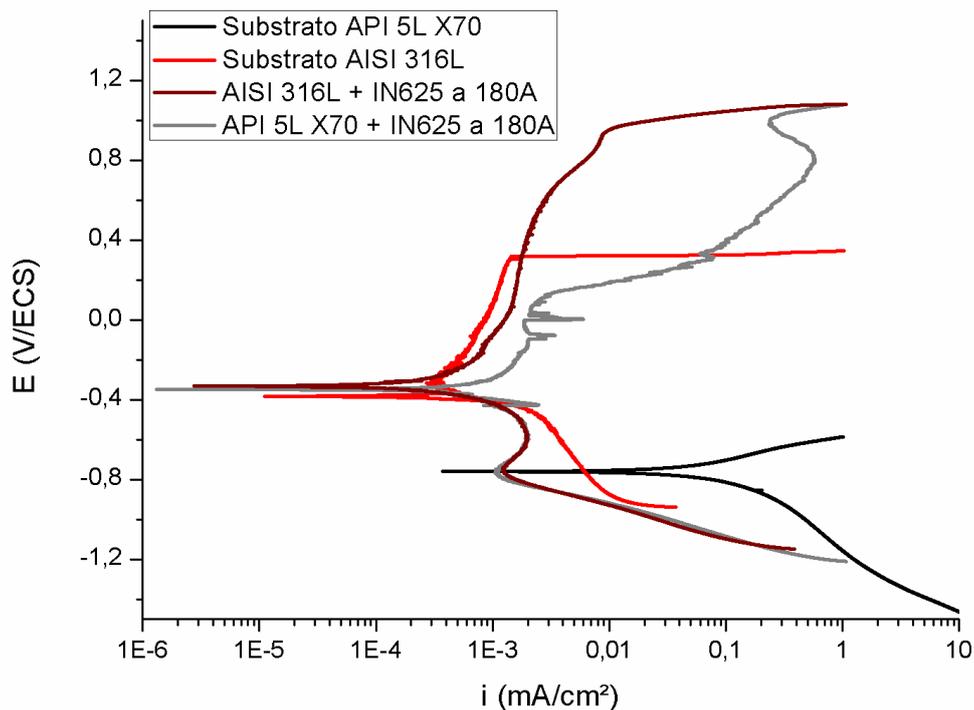


Figura 24 - Comparativo entre as curvas de polarização potenciodinâmicas dos substratos com os sistemas revestidos nestes substratos que apresentaram as maiores diluições. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de $1\text{mV}/\text{s}$.

Verifica-se que, como esperado, a curva referente ao substrato de API 5L X70 não apresenta uma zona anódica passiva, pois esse não é capaz de produzir um filme protetor homogêneo e aderente em sua superfície que possa passivá-lo. Dessa forma, se tal material tivesse sido exposto a um meio que possua características semelhantes ao do eletrólito, esse apresentaria corrosão generalizada. Em contrapartida, ao se avaliar a curva referente ao aço inoxidável AISI 316L, nota-se que há uma zona anódica passiva, característica de materiais capazes de passivar. Entretanto, esta zona é menor que a apresentada pelo sistema no qual se utilizou este aço como substrato para deposição com a maior corrente de 180 A.

Ou seja, para este meio, os revestimentos obtidos, mesmo com altos teores de diluição, apresentaram comportamentos de resistência à corrosão melhores que seus respectivos substratos, resultados semelhantes foram reportados por (ZHANG; LIU, 2016), que demonstraram um melhor comportamento eletroquímico de revestimentos cladeados de Ni-Cr quando comparados com aços AISI 1045 e AISI 304L, justificando, assim, a utilização de CRA como revestimentos. Entretanto, cada substrato bem como cada corrente de deposição impactou de maneira distinta no comportamento dos revestimentos. A Figura 25 apresenta um comparativo entre os comportamentos dos revestimentos obtidos em diferentes correntes de deposição sobre o aço API 5L X70 e os desempenhos dos revestimentos obtidos com diferentes correntes de deposição para o aço inoxidável AISI 316L, respectivamente.

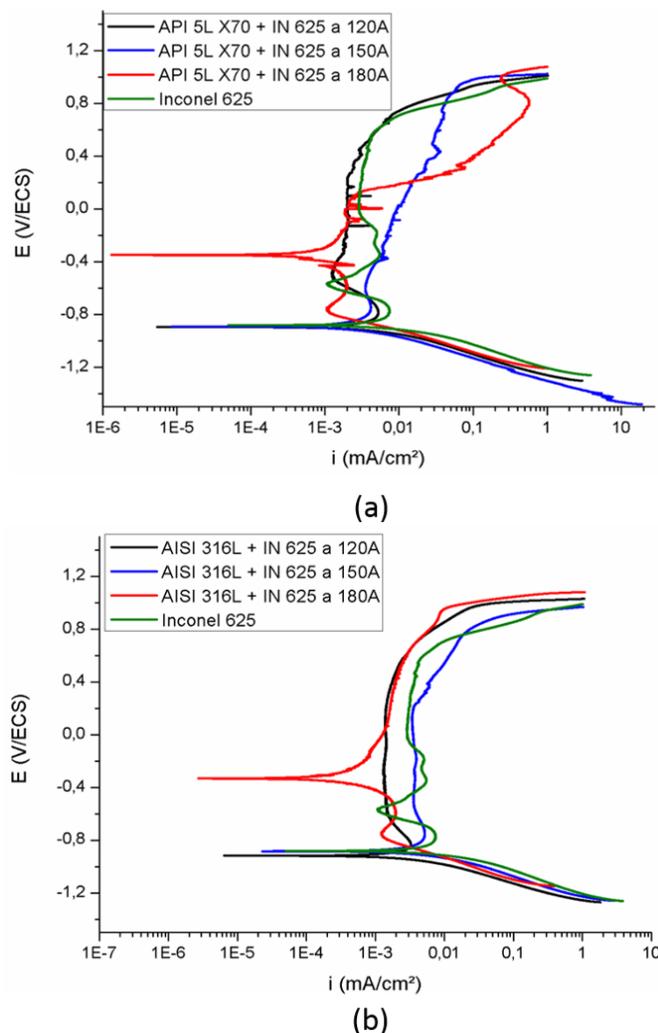


Figura 25 -Comparativo das curvas de polarização potenciodinâmicas para substrato (a) API 5L X70 e (b) AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.

A Figura 25 indica comportamentos semelhantes, isto é, revestimentos obtidos com 120 A apresentaram as menores densidades de corrente de passivação, além de possuírem zonas de passivação anódicas mais estáveis. Já os revestimentos produzidos a 150 A, mostraram as maiores densidades de corrente de passivação anódica. Por fim, os revestimentos produzidos com a corrente de deposição de 180 A apresentaram um maior potencial de corrosão, como já verificado pela Tabela 5. Os revestimentos que possuem como substrato o aço API 5L X70 apresentaram zonas de passivação anódicas instáveis, com leves aumentos momentâneos de densidade de corrente, associados à formação de corrosão localizada metaestável, de rápida recuperação e repassivação, indicando um comportamento menos eficiente na resistência à corrosão localizada, ao passo que os revestimentos sobre AISI 316L apresentaram curvas estáveis com zonas passivas bem definidas. Assim sendo, infere-se que os revestimentos obtidos sobre o aço inoxidável apresentam uma maior resistência à corrosão. Para comparar diretamente o efeito do substrato na resistência à corrosão, as Figura 26, Figura 27 e Figura 28 apresentam, respectivamente, a comparação entre os diferentes substratos para as três correntes de deposição: 120 A, 150 A e 180 A.

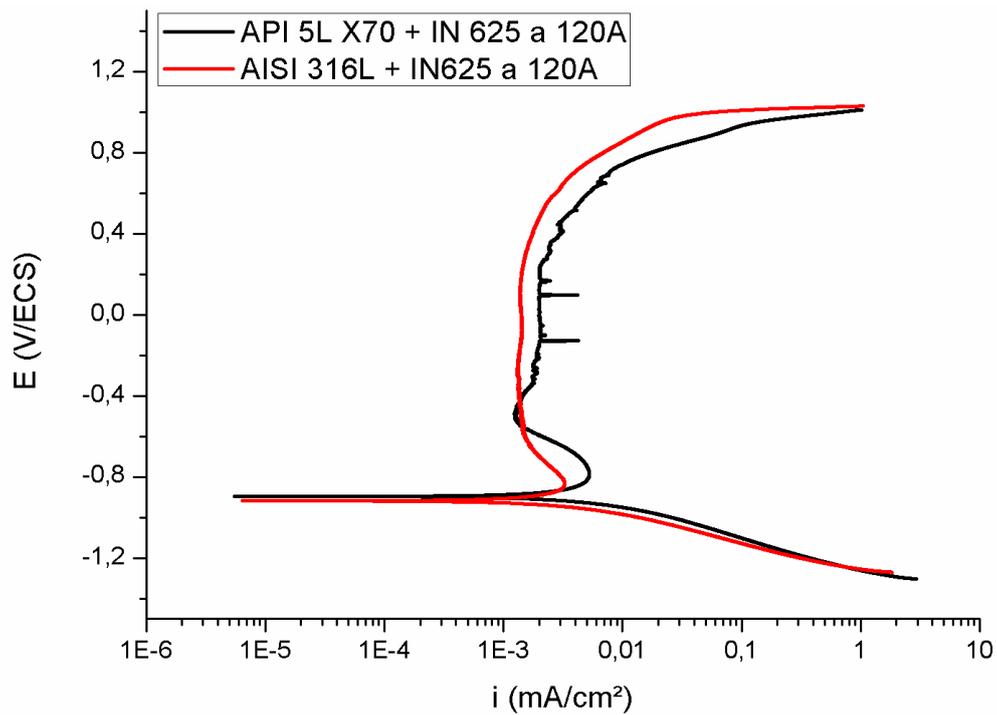


Figura 26 - Comparativo das curvas de polarização dos revestimentos produzidos a 120A sobre substrato de API 5L X70 e AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.

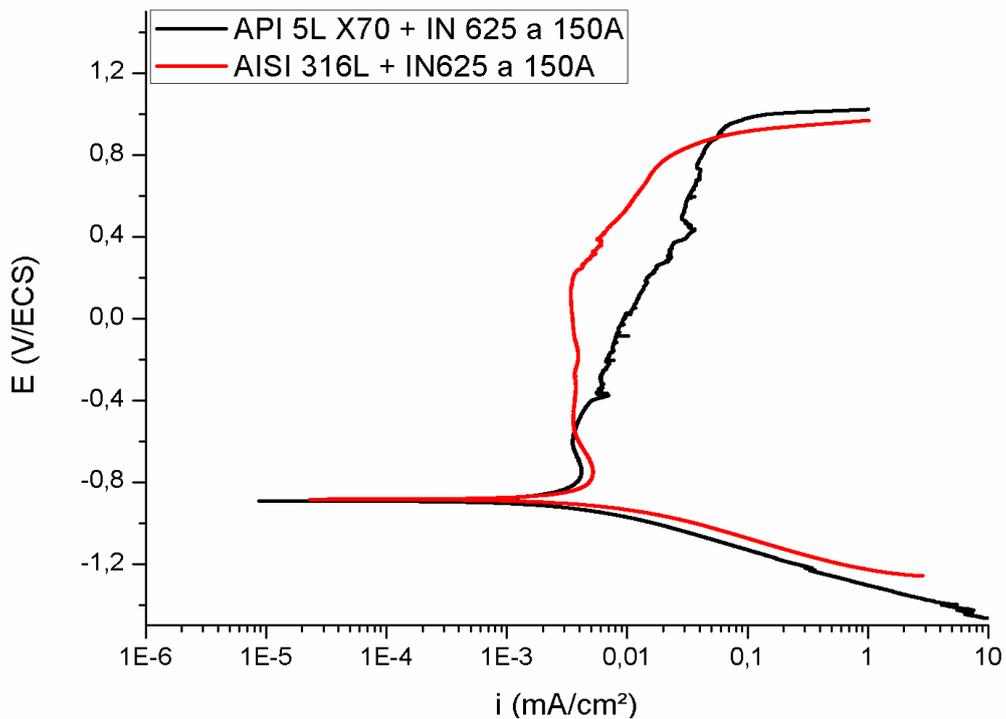


Figura 27 - Comparativo das curvas de polarização dos revestimentos produzidos a 150A sobre substrato de API 5L X70 e AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.

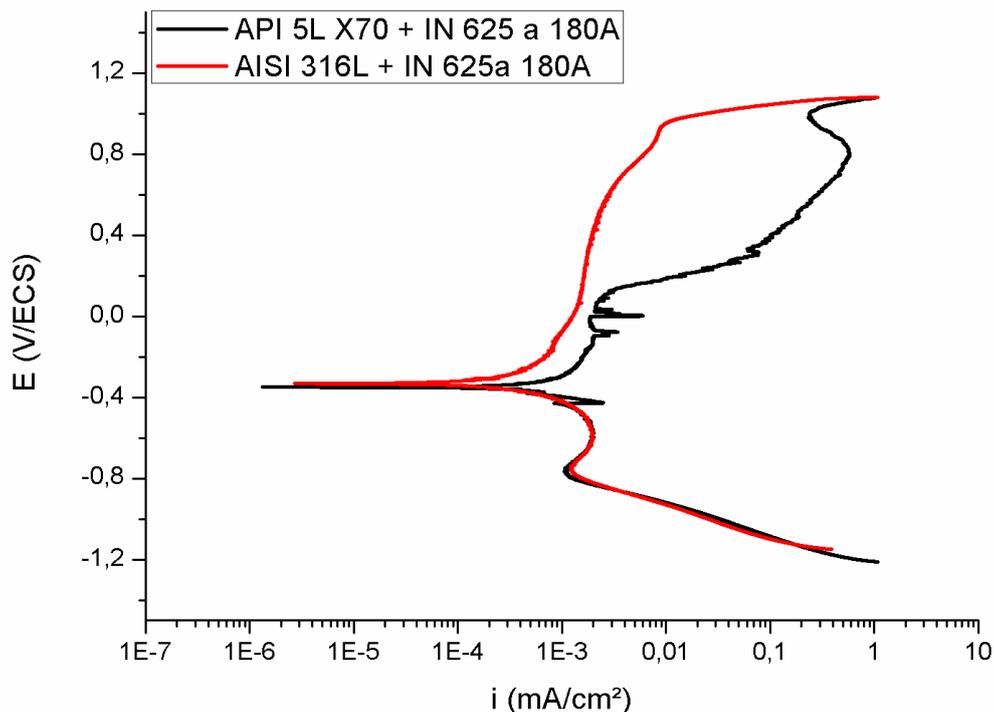


Figura 28 -Comparativo das curvas de polarização dos revestimentos produzidos a 180A sobre substrato de API 5L X70 e AISI 316L. Solução de NaCl 18,9% e varredura de potencial na taxa de 1mV/s.

Fica evidente que os revestimentos obtidos sobre o aço inoxidável apresentaram um desempenho superior, com uma curva bem definida, zona de passivação anódica mais estável e sem a presença de corrosão localizada metaestável durante a polarização. Tais fatores indicam que o filme protetor formado na superfície desse revestimento garante uma melhor proteção contra a corrosão neste meio quando comparado aos revestimentos produzidos sobre o aço API 5L X70. Indicando, inclusive, que mesmo com uma maior diluição, os teores de cromo mais elevados no revestimento auxiliaram na estabilização do filme passivo na superfície.

5.3. Temperatura Crítica de Pite (CPT)

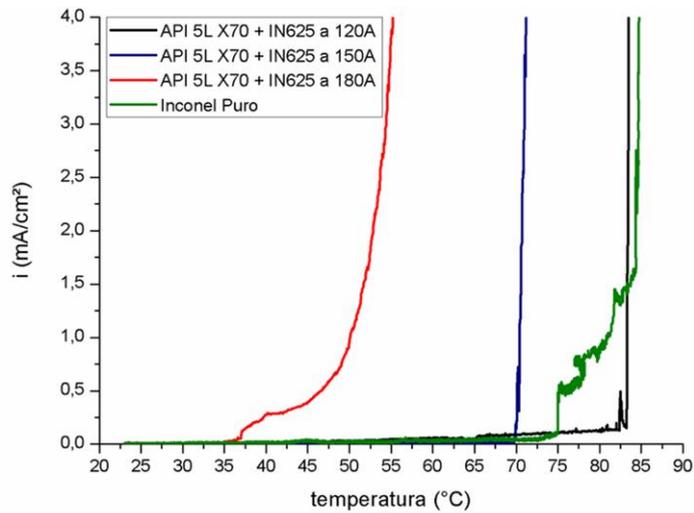
Buscou-se contrastar os comportamentos dos revestimentos que possuíam o mesmo substrato e diferentes correntes de deposição, além de também confrontar os desempenhos dos revestimentos que possuíam a mesma corrente de deposição, mas com substratos diferentes. Após os ensaios de CPT, as amostras foram caracterizadas via MEV e, em alguns dos sistemas, caracterizações auxiliares com EDS.

Na Tabela 6, estão apresentados os valores médios de temperaturas críticas de pite e os respectivos desvios encontrados nos ensaios que foram realizados em duplicatas. O sistema AISI 316L + IN 625 a 150 A possui apenas um valor de CPT, pois em um dos ensaios houve um erro de montagem e, assim sendo, o resultado não foi representativo.

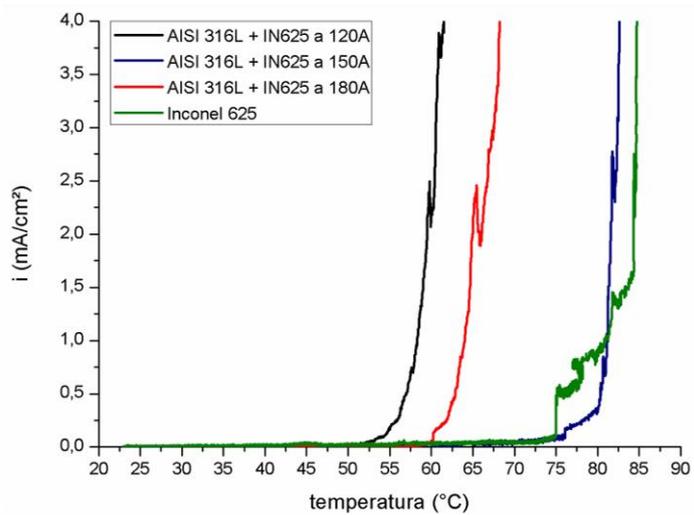
Tabela 6 - Valores médios de temperatura crítica de pite e os desvios médios para cada sistema de deposição e para a liga IN625 sem diluição. Valores expressos em °C.

	API 5L X70 + IN625			AISI 316 + IN625			IN 625
	120	150	180	120	150	180	
<i>Temperatura Média</i>	73,25	60,45	33,95	53,3	76,1	56,4	68,4
<i>Desvio</i>	0,25	9,45	3,15	1	0	3,8	6,5

Na Figura 29, estão apresentadas as curvas obtidas para o substrato de API 5L X70 e para o substrato de AISI 316L nas diferentes correntes de deposição, respectivamente. Para ambos, também está apresentada a curva obtida para a liga de níquel sem diluição. As curvas apresentadas representam a maior temperatura crítica de pite encontrada para cada sistema.



(a)



(b)

Figura 29 - Comparativo entre curvas de CPT para (a) substrato de API 5L X70 e (b) AISI 316L.

Nota-se na Figura 29, que para os revestimentos obtidos sobre o substrato de API 5L X70, a maior corrente de deposição produziu a menor temperatura crítica de pite. De fato, a maior corrente de deposição neste substrato, acarretou na maior diluição encontrada por (ANTOSZCZYSZYN, 2014) e, assim sendo, a maior influência na resistência à corrosão. Dessa forma, justifica-se a normatização de teores máximos de diluição para componentes cladeados (KOSHY; OTHERS, 1985). De forma análoga, a menor corrente de deposição sobre este substrato, resultou na maior temperatura crítica de pite, ou seja, menor a diluição e melhor resistência à corrosão, sendo muito próxima, inclusive da liga de níquel, IN625, sem diluição. Nota-se, inclusive, que quantitativamente, as temperaturas apresentadas pelos sistemas de API 5L X70 + IN625 a 120 A foram superiores às da liga sem diluição.

Porém, ao se observar em detalhe as curvas apresentadas na Figura 29, verifica-se que, para a liga fundida IN625 (sem diluição), a corrente começa a aumentar por volta de 75 °C. Contudo, de modo contrário às curvas dos sistemas revestidos, a taxa com que a densidade de corrente aumenta com a temperatura não é tão elevada até cerca de 85 °C. A partir desse ponto, há um aumento abrupto de densidade de corrente. Dessa forma, acredita-se que algum defeito superficial presente na amostra de IN625 sem diluição tenha servido como ponto preferencial de corrosão acarretando a formação de corrosão localizada metaestável antes de efetivamente haver o aumento associado à corrosão propriamente dita. Comparando-se com as curvas de polarização (ver Figura 25), a liga sem diluição apresentou uma zona passiva levemente instável, e já indicava uma certa tendência a sofrer corrosão metaestável antes da real ruptura do filme passivo.

Ao se analisar as curvas referentes ao substrato AISI 316L (ver Figura 29), nota-se que ao contrário do substrato de aço carbono, a menor corrente de deposição de 120A apresentou a menor temperatura crítica. Entretanto, esse resultado não é coerente e nem esperado, pois ao comparar as curvas de polarização para os sistemas depositados a 120 A (ver Figura 26), observa-se que a curva referente ao substrato de aço inoxidável é mais estável, mais bem definida e com menor densidade de corrente de passivação, o que indicaria melhores resultados de temperatura crítica de pite. Dessa forma, o resultado obtido de CPT para o sistema AISI 316 + IN625 a 120 A é inconclusivo e se pressupõe que houve alguma falha de deposição nesse processo, pois em ambos ensaios, as temperaturas foram semelhantes.

Na Figura 30, está apresentado um comparativo entre as curvas para os sistemas que envolvem corrente de deposição de 120 A, porém com substratos diferentes. Na Figura 31, estão dispostas as imagens referentes às superfícies das amostras após os ensaios de CPT apresentados na Figura 30. Os estados das superfícies de ambas antes do ensaio eram muito semelhantes e estão representados apenas pela imagem do sistema AISI 316L + IN 625 a 120 A na Figura 31a.

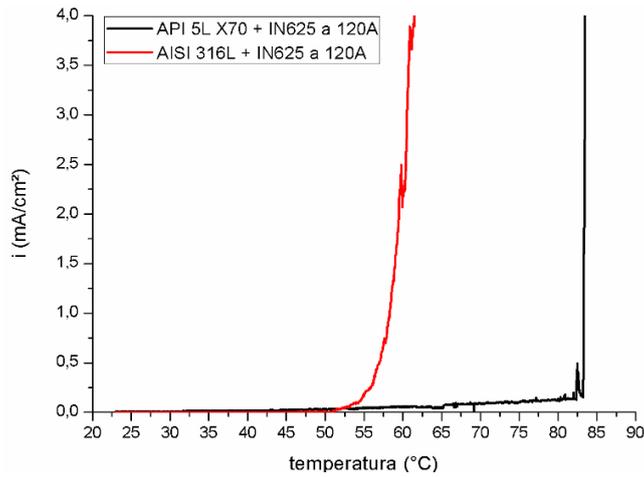


Figura 30 - Comparativo entre as curvas de CPT para os revestimentos realizados a 120 A sobre substratos de API 5L X70 e AISI 316L.

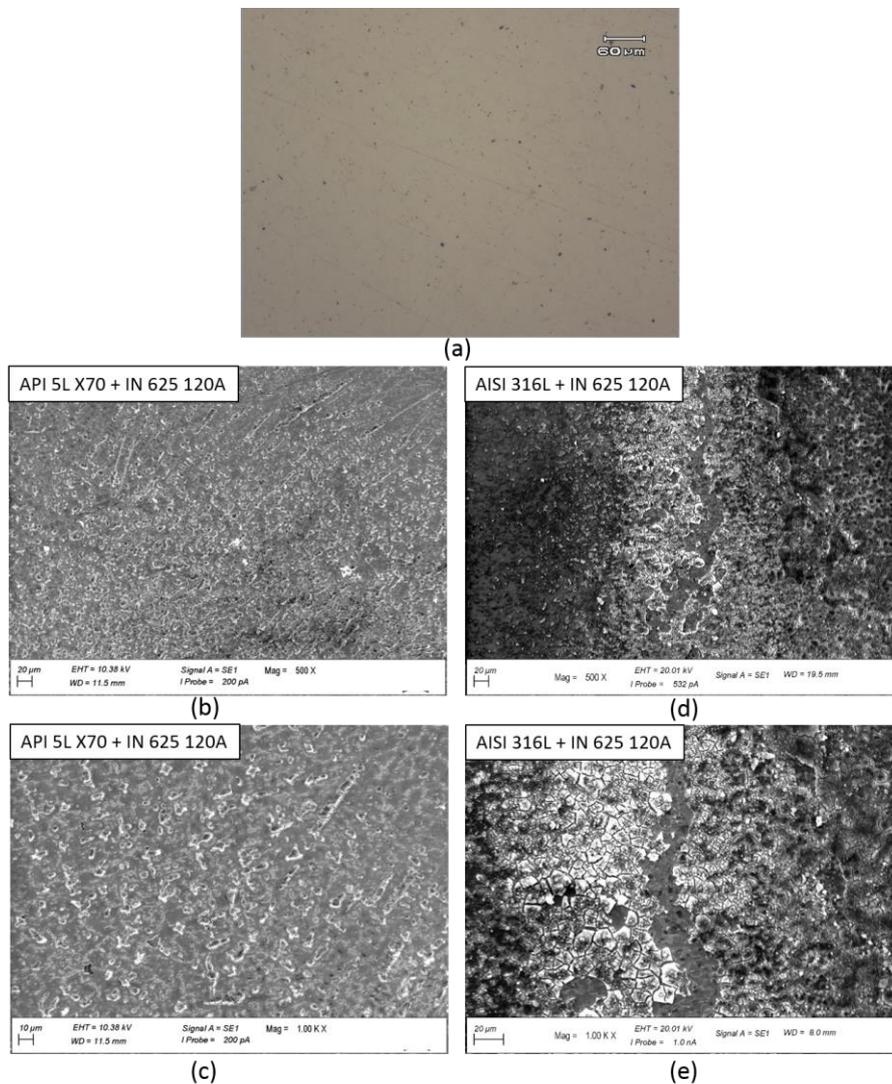


Figura 31 - (a) Microscopia óptica sem ataque e com magnitude de 500X do estado superficial do revestimento AISI 316L + IN625 a 120 A antes do ensaio de CPT. (b) MEV após ensaio de CPT com magnitude de 500x e (c) 1000x dos revestimentos de API 5L X70 + IN 625 a 120 A; (d) MEV após ensaio de CPT com magnitude de 500x, (e) 1000x dos revestimentos de AISI 316L + IN 625 a 120 A.

Ao se avaliar a Figura 31a, nota-se que não haviam pontos preferencias de corrosão na superfície antes do ensaio. Após o ensaio, observou-se aspectos distintos de corrosão para cada amostra. No sistema cujo substrato era de aço carbono, notou-se um ataque localizado interdendrítico, o qual revelou a microestrutura do revestimento. Já no sistema com aço inoxidável como substrato, o ataque não foi homogêneo – partes da superfície sofreram o mesmo mecanismo de ataque interdendrítico ocorrido para o substrato de aço carbono, enquanto outras partes corroeram de forma mais agressiva, resultando em uma estrutura gretada. A Figura 32 é uma micrografia em MEV com magnitude de 250X da mesma amostra do sistema AISI 316 + IN625 a 120 A já apresentada na Figura 31d, no qual se pode observar o ataque não homogêneo sobre a superfície. Tal diferença de ataque pode ter sido ocasionada por alguma segregação ou falha durante a deposição do revestimento, resultando assim em zonas mais susceptíveis à corrosão e, portanto, em uma menor temperatura crítica de pite.

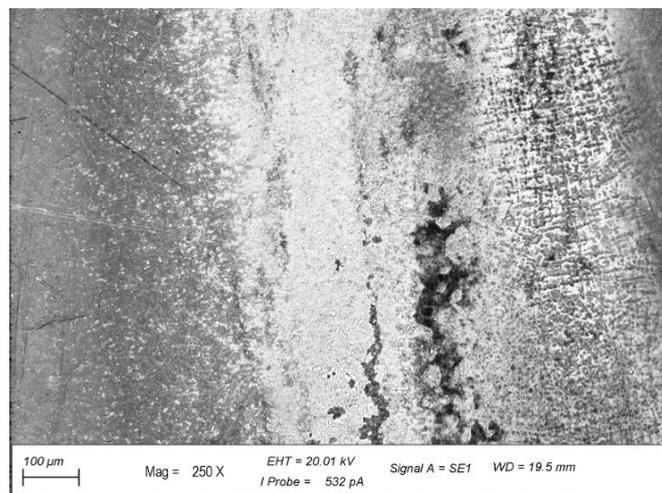


Figura 32 - MEV com magnitude de 250X do revestimento de IN625 a 120A sobre AISI 316L após ensaio de CPT.

Na Figura 33, está o comparativo das curvas obtidas para os dois diferentes substratos, mas para a mesma corrente de deposição de 150 A, enquanto a Figura 34 apresenta as superfícies das amostras após o ensaio de temperatura crítica de pite. Novamente, as imagens de Microscopia Óptica não apresentaram nenhum ponto em que poderia ocorrer corrosão preferencial e o estado superficial das amostras era muito semelhante ao apresentado na Figura 31a.

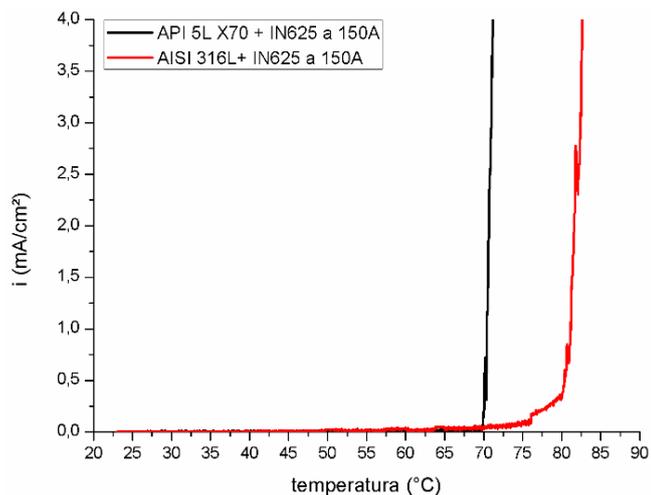


Figura 33 - Comparativo entre as curvas de CPT para os revestimentos realizados a 150A sobre substratos de API 5L X70 e AISI 316L

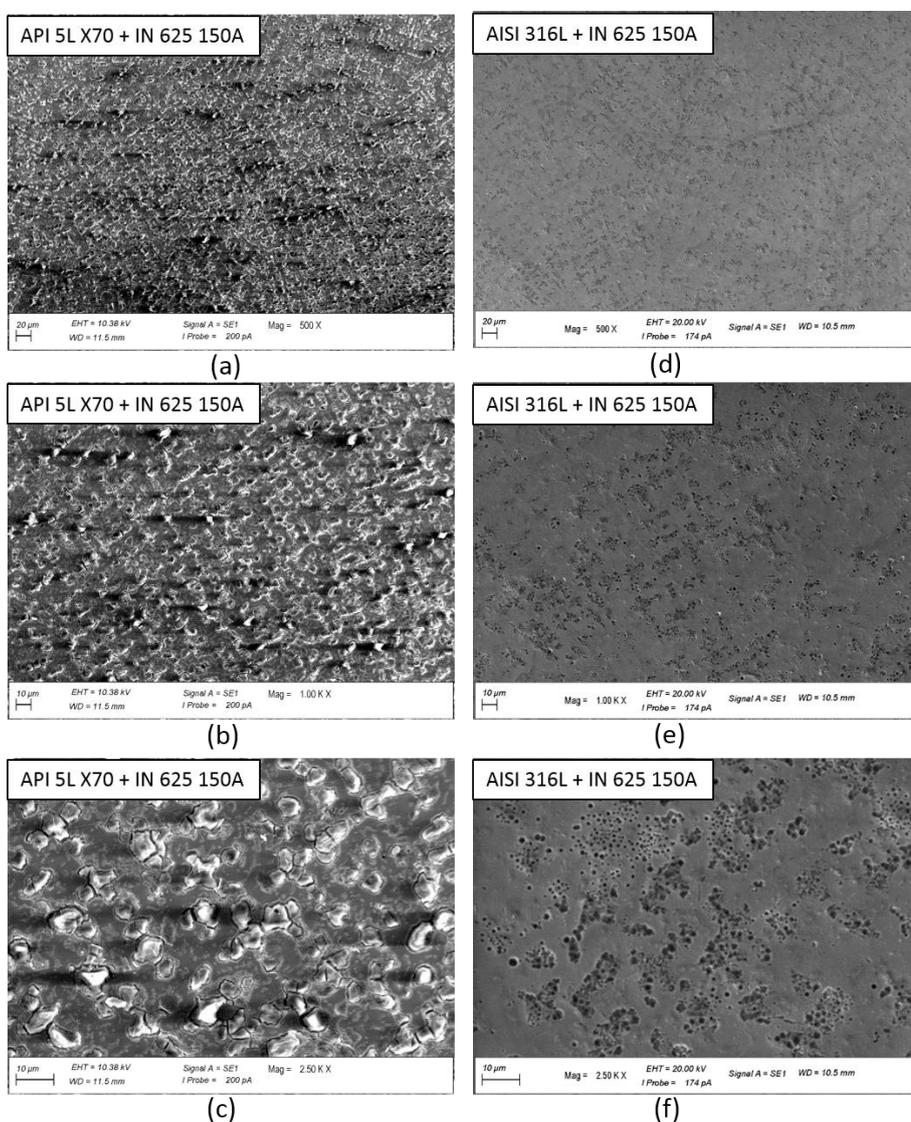


Figura 34 - MEV após ensaio de CPT. API 5L X70 + IN 625 a 150 A com magnitude de (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2500X; AISI 316L + IN 625 a 150 A com magnitude de (d) 500X, (e) 1000X, (f) 2500X;

Ao se confrontar as imagens apresentadas na Figura 34 nota-se que ambos sofreram corrosão localizada interdendrítica, da mesma forma que a apresentada pelo sistema API 5L X70 + IN625 a 120A (Figura 31b). Entretanto, verifica-se que a corrosão localizada para os revestimentos sobre aço carbono foi mais agressiva, revelando mais a microestrutura da liga cladeada. Ao analisar as imagens, nota-se uma maior resistência à corrosão dos revestimentos que possuíam o aço inoxidável como substrato, visto que a corrosão localizada que o revestimento apresentou foi mais branda. De fato, este resultado era esperado, pois como mostra a Figura 27, quando se compara as curvas de polarização potenciodinâmicas dos sistemas que envolvem correntes de deposição de 150 A, a curva referente ao substrato de AISI 316L apresentava um desempenho superior em corrosão. Todos esses fatos justificam e confirmam o resultado apresentado na Tabela 6 e Figura 33, cuja temperatura crítica de pite para o sistema AISI 316L + IN 625 a 150 A foi maior que para o sistema equivalente com aço carbono como substrato.

A Figura 35 apresenta a distribuição proporcional qualitativa por EDS do sistema AISI 316L + IN 625 a 150 A mapeado para alguns dos principais elementos químicos que afetam a resistência à corrosão da liga Inconel 625. O elemento oxigênio também está apresentado para identificar possíveis pontos que apresentem produtos de corrosão. Na Figura 36, mostra-se como a composição química proporcional da liga varia conforme as zonas corroídas do revestimento sobre uma linha que compreende as diferentes regiões.

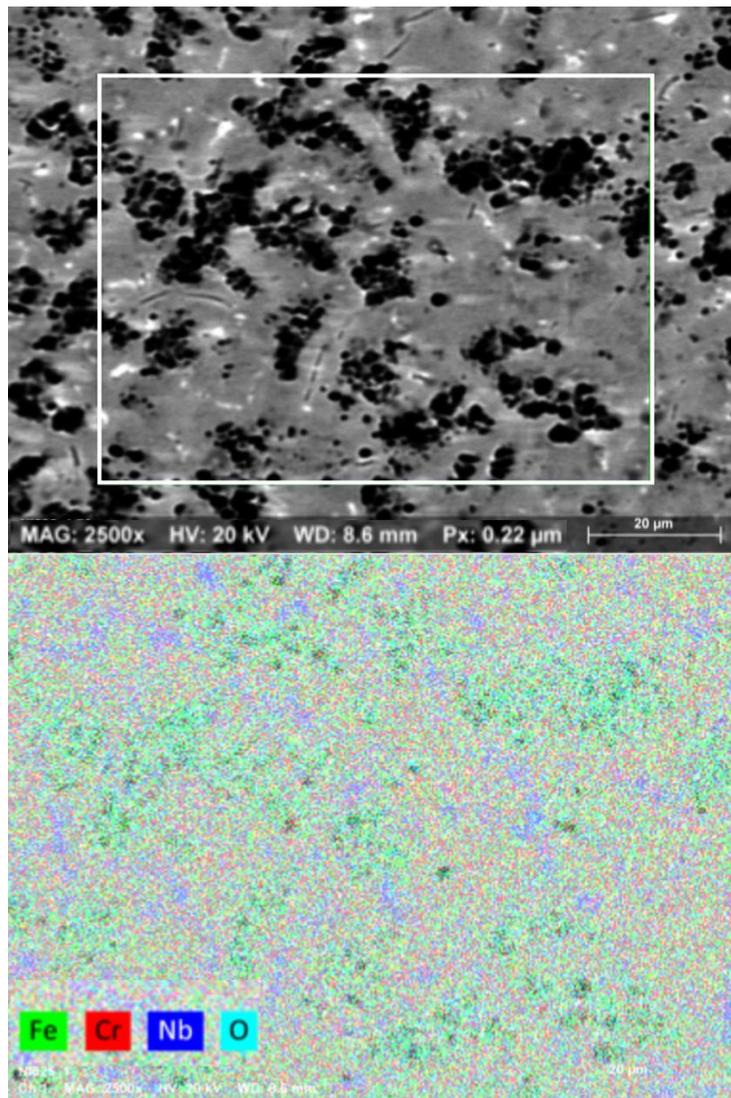


Figura 35 -Área analisada via EDS e mapa qualitativo da distribuição dos elementos de Fe, Cr, Nb e O, respectivamente. Sistema AISI 316L + IN 625 a 150A. Magnitude de 2500X.

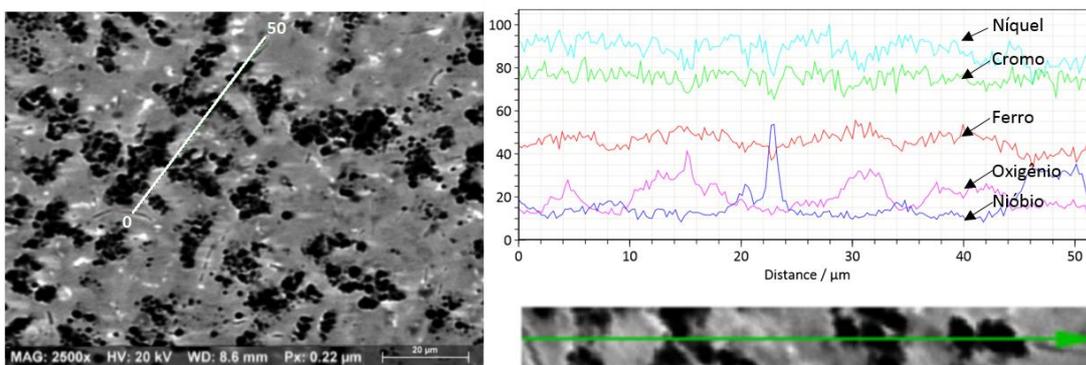


Figura 36 - Linha analisada via EDS e distribuição qualitativa dos elementos de Ni, Cr, Fe, O e Nb, respectivamente. Sistema AISI 316L + IN 625 a 150A. Magnitude de 2500X.

Ao se avaliar o mapa qualitativo obtido por EDS, verifica-se que nos pontos onde a ocorreu a corrosão localizada, há uma predominância de ferro e oxigênio, ao

passo que as zonas não corroídas apresentam predominância de cromo e nióbio. Isto indica uma formação interdendrítica rica em ferro, que forma um par galvânico com as zonas adjacentes ricas em cromo, acarretando a corrosão localizada preferencial. De fato, ao se comparar com a análise em linha, nota-se um aumento apreciável de oxigênio e um sutil aumento de ferro nas partes corroídas (escuras), indicando a formação preferencial de óxido de ferro nessas regiões. O efeito galvânico é ainda favorecido pela presença pontual de nióbio distribuído nas zonas não corroídas (claras). Nota-se, pela análise de EDS em linha, que o nióbio se encontra em maior quantidade nos pontos brancos dentro das zonas claras e, pelo mapa de EDS (ver Figura 35), estas regiões ricas em nióbio estão segregadas na interface com as zonas ricas em ferro, resultando numa corrente galvânica muito localizada nestas regiões e, por conseguinte, uma corrosão ainda mais proeminente.

O comparativo entre as curvas de CPT para os sistemas com corrente de deposição de 180 A e diferentes substratos está representado na Figura 37. As imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura para cada sistema estão dispostas na Figura 38.

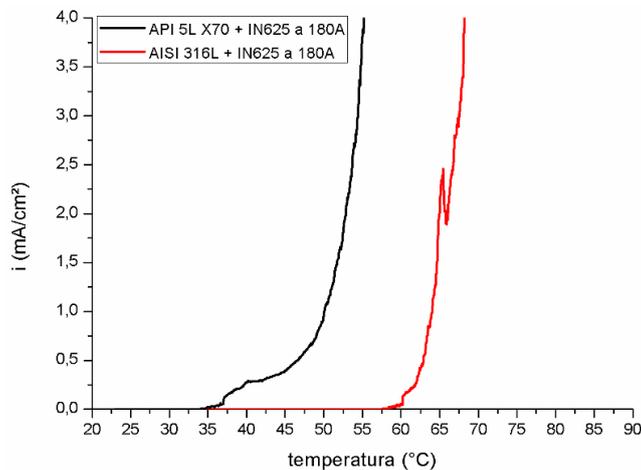


Figura 37 - Comparativo entre as curvas de CPT para os revestimentos realizados a 180 A sobre substratos de API 5L X70 e AISI 316L.

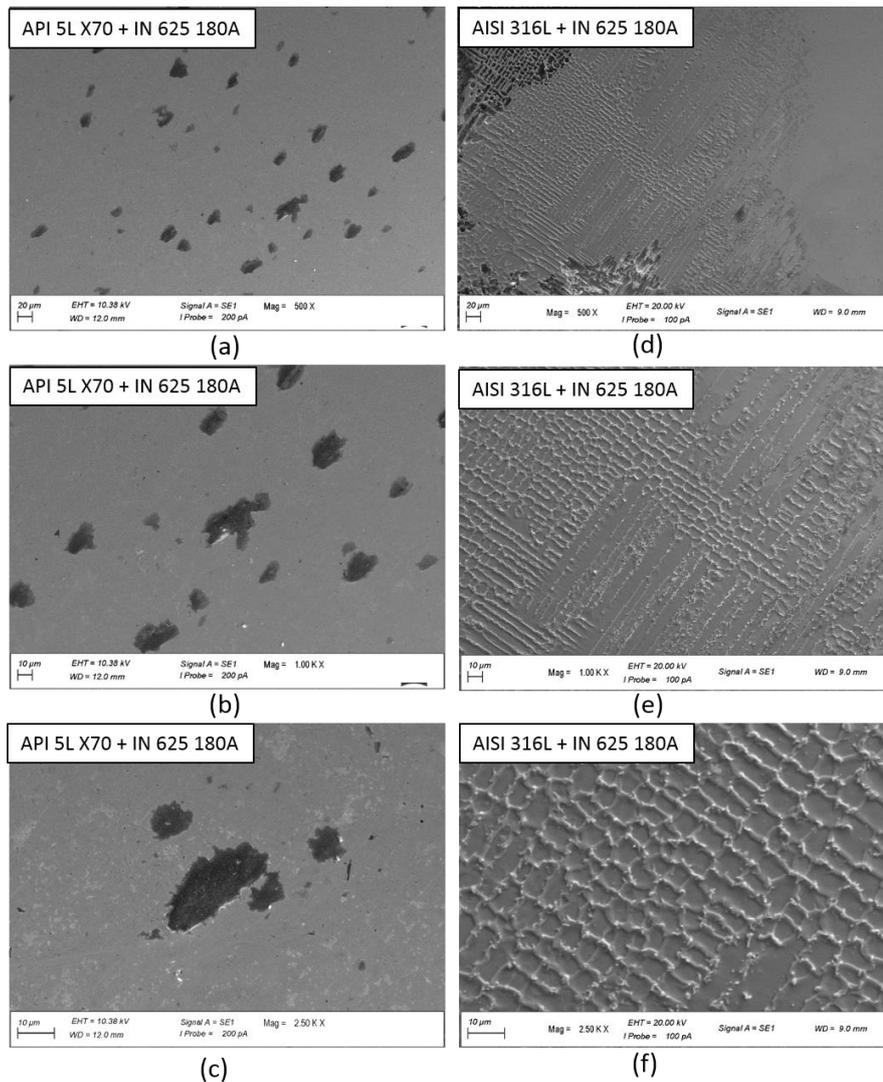


Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após ensaio de CPT. API 5L X70 + IN 625 a 180 A com magnitudes de (a)500X, (b)1000X e (c)2500X; AISI 315L + IN 625 a 150 A com magnitudes de (d)500X, (e)1000X e (f)2500X.

Ao se contrastar as imagens de MEV apresentadas na Figura 38, observa-se que, para o sistema API 5L X70 + IN625 a 180 A, o mecanismo de corrosão deixou de ser interdendrítico e passou a ser mais crítico, isto é, corrosão por pites. Em contrapartida, para o sistema cujo substrato era o aço inoxidável, encontrou-se novamente a corrosão interdendrítica característica dos outros sistemas. Entretanto, este resultado não é confiável, visto que para essa amostra, ocorreu corrosão por fresta, como pode ser observado na Figura 39 com menor magnitude (200X). Ainda assim, como o ensaio de CPT é sensível a outros tipos de corrosão localizada mesmo com a presença de corrosão por fresta, o sistema com substrato de AISI 316L apresentou uma maior temperatura crítica de pite e, portanto, uma

maior resistência à corrosão localizada em comparação ao revestimento obtido sobre o aço carbono. Tal fato era esperado, visto que a curva de polarização potenciodinâmica deste sistema foi mais estável e mais definida do que o sistema envolvendo aço carbono como substrato. Além disso, pode-se ainda verificar pela Tabela 4 que o sistema de revestimento a 180 A com API 5L X70 apresentou o maior decaimento de cromo, indicando uma instabilidade maior do filme passivo, o que levou, como comprovado pelas imagens após o CPT, a um comportamento ainda mais deletério em relação a resistência à corrosão.

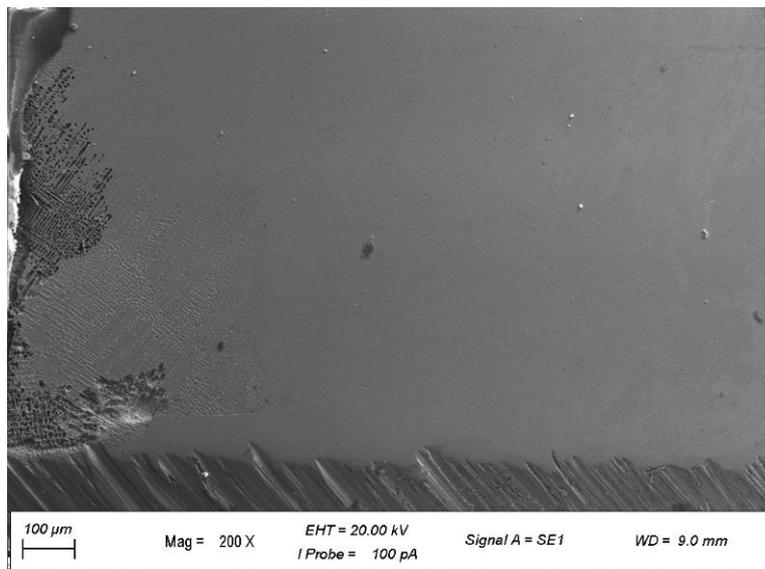


Figura 39 - Indicativo de corrosão por fresta encontrado na borda da amostra após ensaio de CPT no sistema de revestimento de AISI 316L + IN625 a 180A. Magnitude de 200X.

Análises de EDS em linha foram realizadas no sistema de revestimento de API 5L X70 + IN625 sobre os pites encontrados. Os resultados estão dispostos na Figura 40. Nota-se que, no centro do pite, há uma elevação de oxigênio, característico de produtos de corrosão e confirmando a presença de pite. Além disso, observam-se picos de nióbio no entorno e isoladamente no centro do pite, novamente essa segregação de elemento mais nobre pode funcionar aumentando a taxa de dissolução no interior do pite.

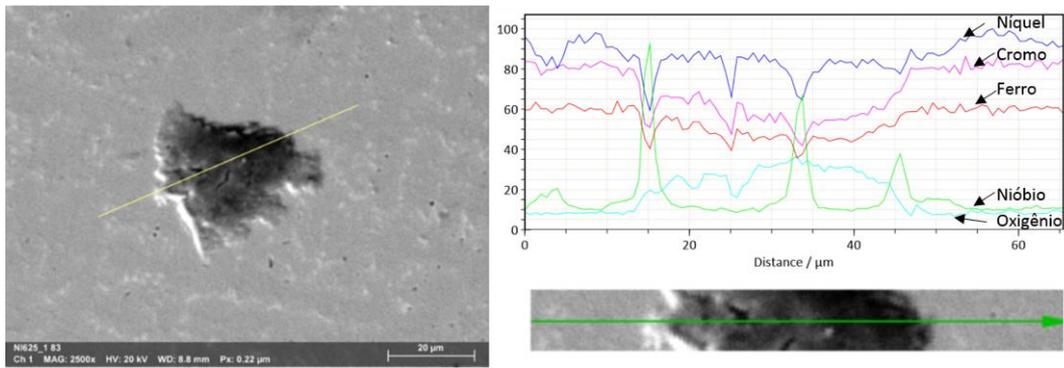


Figura 40- Linha analisada via EDS e distribuição qualitativa dos elementos de Ni, Cr, Fe, O e Nb, respectivamente. Sistema API 5L X70 + IN 625 a 180 A. Magnitude de 2500X.

Por fim, na Figura 41, está apresentado um comparativo entre as temperaturas críticas de pite e correntes de deposição. Observa-se que há uma tendência de diminuição de CPT com o aumento da corrente de deposição, o que é esperado, visto que a diluição e as alterações de composições químicas aumentam, conforme apresentado na Tabela 3 e Tabela 4.

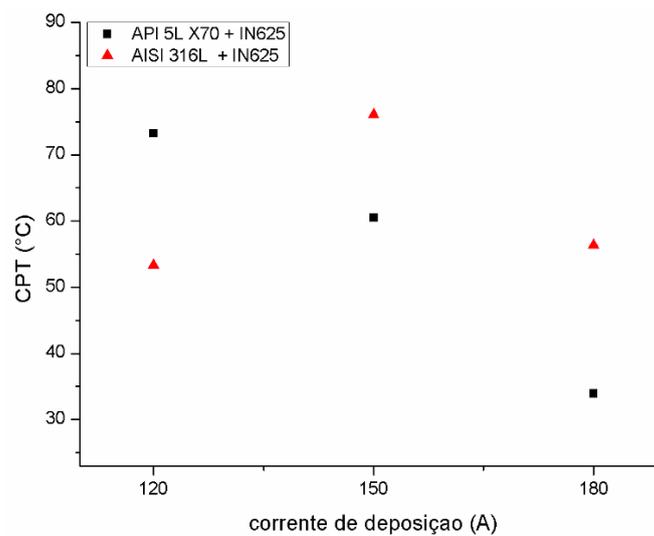


Figura 41 - Influência da corrente de deposição do revestimento da temperatura crítica de pite (CPT) para ambos substratos, API 5L X70 e AISI 316L.

6. Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, verificou-se que o aumento da corrente de deposição e conseqüente aumento no teor de diluição, provocou maiores modificações nas composições químicas dos revestimentos, afetando assim a resistência à corrosão.

Para o substrato de aço inoxidável, o decaimento do teor de Cr do revestimento foi menor que o apresentado pelo substrato de aço carbono. Em contrapartida, o substrato de aço inoxidável produziu um maior aumento no percentual de ferro no revestimento que o substrato de aço carbono. Embora possua menor teor de Fe em sua composição nominal, possui menor coeficiente de condutividade térmica e assim promoveu por mais tempo a difusão do elemento Fe do substrato para o revestimento durante a deposição e posterior resfriamento.

Os ensaios eletroquímicos mostraram, de um modo geral, um aumento da resistência à corrosão com a redução da corrente de deposição. Este comportamento está associado as menores diluições e menores variações de composição química do revestimento. Como efeito, a temperatura crítica de pite foi sensivelmente mais alta para as menores correntes de deposição, corroborando com o inferido pelas curvas de polarização, onde menores correntes de deposição resultaram em zonas passivas mais estáveis e densidades de corrente de corrosão mais baixas.

Quando avaliando a influência do substrato na resistência à corrosão dos revestimentos, observaram-se temperaturas críticas de pite maiores, bem como zonas passivas melhor definidas e sem presença de corrosão localizada metaestável, nos revestimentos obtidos sobre aço inoxidável. Isto está associado à redução discreta de cromo no revestimento sobre este substrato em comparação com aquela observada nos revestimentos sobre aço carbono.

Para ambos substratos, o mecanismo de corrosão localizada mais frequente após os ensaios de CPT foi o de corrosão interdendrítica, zona na qual possuía teores mais elevados de Fe. Porém, o sistema API 5L X70 + IN625 a 180 A

apresentou decaimento elevado de cromo, o que levou a mecanismos de corrosão mais severas, isto é, corrosão por pites.

Assim sendo, com base nos resultados obtidos, o aço inoxidável AISI 316L se apresentou como uma forte opção para substrato de revestimentos de IN625 para componentes que estarão expostos a condições que envolvam altos teores de salinidade associados com elevadas temperaturas de operação.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Investigação para explicação do aumento do potencial de corrosão para sistemas de deposição com utilização de corrente de deposição de 180A;
- Nova deposição e nova caracterização do sistema AISI 316L + IN625 a 150 A para verificação se o comportamento obtido neste trabalho se refere a uma falha de deposição ou a um ponto de inflexão de comportamentos de resistência à corrosão dos revestimentos de Inconel 625 sobre substratos de AISI 316L.
- Aprofundamento do estudo realizado, com inserção de gases comumente encontrados na água de formação do fluido transportado, como CO₂ e H₂S, para verificação da resistência à corrosão dos revestimentos neste novo meio.
- Estudo da diluição e posterior comportamento de resistência à corrosão para revestimentos que incluam múltiplos cordões de soldas ou múltiplas camadas de deposição.
- Complementação da caracterização eletroquímica dos revestimentos, a partir de medidas de cronopotenciometria em corrente anódica, visando avaliar a extensão da corrosão e mapear o avanço da corrosão ao longo do tempo.
- Avaliação dos revestimentos via SVET, com o intuito de mapear as zonas anódicas e catódicas inerentes da microestrutura dendrítica e melhor definir as regiões de segregação de elementos de liga.

8. Referências Bibliográficas

ABIOYE, T. E.; MCCARTNEY, D. G.; CLARE, A. T. Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 217, p. 232–240, mar. 2015.

ANTOSZCZYSZYN, T. J. **Revestimento de liga de níquel inconel 625 por plasma com arco transferido (PTA) sobre aços API 5L X70 e AISI 316L**. [s.l.: s.n.].

ANTOSZCZYSZYN, T. J. et al. Impact of dilution on the microstructure and properties of Ni-based 625 alloy coatings. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 2, p. 134–144, jun. 2014.

API 5LD. **API Specification 5LD - CRA Clad or Lined Steel Pipe**. [s.l.: s.n.].

ASM INTERNATIONAL. **ASM Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. [s.l.] ASM International, 1992. v. 2

ASTM G61. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**. [s.l.: s.n.].

ASTM G150. **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steel**. [s.l.: s.n.].

BHANDARI, J. et al. Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures – A technical review. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 37, p. 39–62, set. 2015.

CRAIG, B. D.; OTHERS. Selection guidelines for corrosion resistant alloys in the oil and gas industry. **Chemical engineering world**, v. 33, p. 57–60, 1998a.

CRAIG, B. D.; OTHERS. Selection guidelines for corrosion resistant alloys in the oil and gas industry. **Chemical engineering world**, v. 33, p. 57–60, 1998b.

DAVID R. BARRIDGE. **Corrosion-Resistant Alloy Cladding of Subsea Components**. 2011

ENORI GEMELLI. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. 1ª ed. [s.l.] LTC, 2001.

FERREIRA, L. DA S.; GRAF, K.; SCHEID, A. Microstructure and Properties of Nickel-based C276 Alloy Coatings by PTA on AISI 316L and API 5L X70 Steel Substrates. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 212–221, fev. 2015.

HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and corrosion control in oil and gas production**. Hoboken, N.J: Wiley, 2011.

HENRIQUES, C.C.D et al. **Material Selection for Brazilian Presalt Fields**. 2012

HERMANO JAMBO; SÓCRATES FÓFANO. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. 1ª ed. [s.l.] Ciência Moderna, 2008.

KOSHY, P.; OTHERS. **Alloy 625 weld cladding of wellheads and valves: review of dilution-control techniques and weld process development**. Offshore Technology Conference.

Anais...Offshore Technology Conference, 1985Disponível em:
<<https://www.onepetro.org/conference-paper/OTC-4973-MS>>. Acesso em: 11 mar. 2016

LEONARDO MITIDIERO. **A questão do Boro na Água Produzida de Petróleo**, 2009.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry: a molecular approach**. Sausalito, Calif.: University Science Books, 1997.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 183–202, mar. 2016.

NORSOK STANDARD. **Materials Selection Norsok Standard M-001**. [s.l.: s.n.].

PAPAVINASAM, S. The Oil and Gas Industry. In: **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. [s.l.] Elsevier, 2014a. p. 1–39.

PAPAVINASAM, S. Mechanisms. In: **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. [s.l.] Elsevier, 2014b. p. 249–300.

PAPAVINASAM, S. The Main Environmental Factors Influencing Corrosion. In: **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. [s.l.] Elsevier, 2014c. p. 179–247.

PAPAVINASAM, S. Mitigation – Internal Corrosion. In: **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**. [s.l.] Elsevier, 2014d. p. 361–424.

PAULINUS EMEKA OGU. **NACE - CORROSION IN DEEPWATER**. 2012

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PRISCILA BRENDA FLORES. **Suscetibilidade à Corrosão Localizada em Ligas Utilizadas em Implantes Ortopédicos**. [s.l.: s.n.].

SILVA, R. H. G.; DUTRA, J. C. PTA-P process-a literature review as basis for innovations. Part 1 of 2: constructive elements. **Soldagem & Inspeção**, v. 17, n. 1, p. 76–85, 2012.

TELES, D. R. DE S.; AZEVEDO, A. E. G. DE; SANTOS, C. P. L. DOS. Caracterização isotópica de águas de formação hipersalinas de um campo de petróleo da Bacia do Recôncavo, Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 2, p. 291–301, jun. 2010.

TIU, B. D. B.; ADVINCULA, R. C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. **Reactive and Functional Polymers**, v. 95, p. 25–45, out. 2015.

VICENTE GENTIL. **Corrosão**. 4^a ed. [s.l.] LTC, 2003.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. [s.l.] Van Nostrand, 1965.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. [s.l.] Edusp, 2003.

ZHANG, P.; LIU, Z. Physical-mechanical and electrochemical corrosion behaviors of additively manufactured Cr-Ni-based stainless steel formed by laser cladding. **Materials & Design**, v. 100, p. 254–262, jun. 2016.