

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comportamento da Corrosão de Revestimentos de Superligas de Níquel em Água de Formação Petrolífera Saturada com CO₂

Wilman Eduardo Italiano Ferreira^a, Pedro de Lima Neto^b, Walney Silva Araujo^c,
Amanda da Silva Cardoso^d, Hélio Cordeiro de Miranda^e.

Abstract

The search for new oil and natural gas was evident with the discovery of new wells in deepwater pre-salt, found in Brazil. The oil present in these new reservoirs has a good quality. However, it occurs in extremely aggressive conditions to materials used in the oil industry such as lack of oxygen, presence of gases such as CO₂, H₂S, large amounts of chlorides dissolved in water, high pressures and temperatures. Corrosion associated with the presence of CO₂ is one of the most common in the pre-salt conditions. Thus, it is necessary to carry out investigation about the development of alloy that is more corrosion resistance than the tradition alloys used in oil industries. Thus, the aim of this work is to evaluate the corrosion behavior of the nickel super alloys in the simulated petroleum formation water saturated with CO₂. Measures to evaluate the corrosion were made by electrochemical techniques as potentiodynamic linear polarization (PLP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface morphology of alloy ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-14 were obtained and characterized by scanning electron microscopy (SEM). The analyzes obtained by polarization curves show localized corrosion with consequent formation of pits in the nickel alloy coatings, however the higher the content of chromium and molybdenum is less clear the occurrence of corrosion.

Keywords: corrosion, CO₂, nickel superalloys.

Resumo

A busca por novos poços de petróleo e gás natural ficou evidenciada com a descoberta de novos poços em águas profundas, pré-sal, encontradas no Brasil. O óleo desses novos reservatórios possui uma boa qualidade, no entanto, nesse ambiente ocorrem condições específicas como ausência de oxigênio, presenças de gases como CO₂ e H₂S, grande quantidades de cloretos dissolvidos na água, altas pressões e temperaturas, tornando o meio extremamente agressivo aos materiais aplicados na indústria petrolífera. Dentre os problemas mais comuns estão à corrosão associada à presença do CO₂. Para avaliar a influência da corrosão, o presente estudo tem por objetivo avaliar o comportamento à corrosão de superligas de níquel em meio simulado de água de formação petrolífera saturada com CO₂. As medidas para avaliar a corrosão foram feitas por técnicas eletroquímicas como polarização linear potenciodinâmica (PLP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As morfologias superficiais das ligas ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-14 foram obtidas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises obtidas pelas curvas de polarização mostram a corrosão localizada com consequente formação de pites nos revestimentos de ligas de níquel, contudo, quanto maior o teor de cromo e molibdênio menos evidente é a ocorrência da corrosão.

Palavras-chave: corrosão, CO₂, superligas de níquel.

^aDoutorando- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

^b Professor - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

^cProfessor - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

^dMestrando- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

^e Professor - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Introdução

O crescimento e desenvolvimento econômico mundial nas últimas décadas resultaram num grande consumo de petróleo, gás natural e seus derivados. Com a crescente demanda mundial de combustíveis fósseis, fica evidenciada a necessidade de obtenção de novos poços para suprir essa demanda. Estudos feitos pela empresa Petrobras levou a descoberta de reservas gigantescas de petróleo e gás natural na região do pré-sal [1], tornando essa descoberta um desafio tecnológico para a exploração dos poços a uma profundidade superior a 6.000 m.

Nessa região do pré-sal brasileiro, o ambiente de operação das tubulações empregadas nessa indústria durante a produção de óleo e gás natural é muito hostil. Esse fator se deve a elevadas temperaturas, pressões, presença de gases corrosivos como o dióxido de carbono (CO_2) e ácido sulfídrico (H_2S) que aceleraram a corrosão dos materiais em contato com o petróleo [2-5].

Estudos preliminares constataram que altos teores de CO_2 estão presentes em grandes quantidades no petróleo encontrado nessa região. O dióxido de carbono não interfere na corrosão das tubulações, no entanto, em contato com água, forma o ácido carbônico (H_2CO_3) que é muito corrosivo para as tubulações utilizadas na produção de transporte de petróleo e gás natural [2-9]. Este tipo de deterioração é denominada de corrosão por CO_2 ou corrosão doce sendo um grande fator de perdas econômicas nessa indústria [7].

Entre as áreas de conhecimento desenvolvidas por conta do pré-sal estão às pesquisas em novos materiais para revestimento de tubulações de poços, materiais especiais para equipamentos e dutos submetidos à corrosão por CO_2 [1, 10-11]. Para evitar esse tipo de desgaste, os aços empregados na indústria do petróleo e gás natural comumente recebem revestimentos através de processos de soldagem [10-11], isto é necessário para aplicação em ambientes corrosivos severos como forma de aumentar a vida útil dos materiais aplicados na indústria do petróleo e gás natural.

O objetivo desse trabalho foi investigar a resistência à corrosão por CO_2 dos revestimentos de Ni-Cr-Mo: (a) ERNiCrMo 3 (Inconel 625), (b) ERNiCrMo 4 (Hastelloy C-276) e (c) ERNiCrMo 14 (Inconel 686).

Metodologia

APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

No presente estudo foi utilizado como metal de base o aço ASTM A 516 Gr 60 com as dimensões de (200 mm X 50 mm X 12,7 mm) e composição dada pela Tabela 1. A escolha desse aço deveu-se a sua grande aplicação em tubulações do setor de petróleo e gás natural.

Tabela 1 – Composição química do aço ASTM A 516 Gr60.

Material	Composição química % em peso							
	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Al	Mn	Si
ASTM A 516 Gr 60	0,01	0,15	0,02	0,01	Bal.	0,02	0,95	0,2

Os metais de adição usados para revestir o metal de base são ligas de Ni-Cr-Mo. As ligas aplicadas foram a AWS ERNiCrMo-3 (similar a liga UNS N06625 - Inconel 625), AWS ERNiCrMo-4 (similar a liga UNS N10276 - Hastelloy C-276), AWS ERNiCrMo-14 (similar a liga UNS N06686 - Inconel 686). Todas as ligas utilizadas foram adquiridas na forma de bobina com diâmetro do arame-eletrodo com 1,12 mm. Suas respectivas denominações e composições são listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química dos materiais de adição fornecida pelos fabricantes.

Material	Composição química % em peso							
	Ni	Cr	Mo	C	Fe	Cu	Al	Ti
AWS ERNiCrMo 3 (Inconel 625)	64,43	22,2	9,13	0,011	0,19	0,01	0,09	0,23
	Nb	Si	Mn	Co	P	S	W	V
	3,53	0,05	0,01	0,03	0,002	0,002	-	-
AWS ERNiCrMo 4 (Hastelloy C- 276)	56,80	16,13	16,28	0,002	6,07	0,06	-	-
	Nb	Si	Mn	Co	P	S	W	V
	-	0,03	0,52	0,13	0,07	0,002	3,38	0,17
AWS ERNiCrMo 14 (Inconel 686)	58,22	20,53	16,39	0,01	0,29	0,01	0,26	0,04
	Nb	Si	Mn	Co	P	S	W	V
	-	0,059	0,23	-	0,002	0,001	3,97	-

A soldagem pelo processo MIG/MAG dos revestimentos foi feita com uma mistura gasosa de 70% de argônio e 30% de hélio com corrente contínua pulsada e tensão constante. A energia de soldagem utilizada foi de 5,6 KJ/cm sendo totalizadas duas camadas de revestimento.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a soldagem, as amostras foram cortadas com aproximadamente 1cm² de área. A seguir, foi feito o contato elétrico com fio de cobre e, posteriormente, todas as amostras foram embutidas em resina epóxi a frio, deixando somente a superfície do revestimento livre para os ensaios eletroquímicos e análise microestrutural. Depois seguiram para lixamento com lixas de carbetto de silício com granulometria de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Finalizada a etapa de lixamento, foram limpas com acetona utilizando um banho de ultrassom.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Inicialmente, as amostras foram lixadas com lixas de 100 a 1200 mesh, polidas em pano para polimento metalográfico com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm . Em seguida, foram submetidas a um ataque eletroquímico em solução com 10% em peso de ácido crômico para verificar a sua microestrutura, possíveis fases secundárias e precipitados existentes após o processo de soldagem.

Além disso, para as ligas da Tabela 2, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL-30. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, foram feitas antes e após os experimentos de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Essas análises microestruturais das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos teve por objetivo comparar a superfície dos revestimentos das ligas e verificar a influência da corrosão pelo CO_2 nas áreas superficiais em contato com o meio corrosivo.

ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os estudos eletroquímicos das ligas de Cr-Ni-Mo foram realizados utilizando-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar uma chapa de platina com duas vezes a área do eletrodo de trabalho e o eletrodo de prata cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$) o de referência. Além disso, a célula continha uma entrada de N_2 , outra de CO_2 , uma saída de gás e um eletrodo combinado de pH conectado a um pHmetro. O eletrólito suporte utilizado foi água artificial de poço de petróleo, sendo sua composição mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição da água artificial de poço de petróleo utilizada nos experimentos.

Íons	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	S^{2-}
C (mg L^{-1})	408	2134	29439,44	33268	425	408	7,22

Antes de cada estudo eletroquímico, a solução foi desaerada com N_2 por 30 min. Em seguida, diminuía-se a vazão desse gás e elevava-se o capilar para que ficasse sobre a solução, mas ainda dentro da célula. Isso era feito para evitar a contaminação por O_2 do ar. Em seguida, fazia-se o borbulhamento de CO_2 até a estabilização do pH em torno de $5,2 \pm 0,1$, garantindo a saturação da solução. Então, diminuía-se a vazão do CO_2 e deixava-se o capilar ainda dentro da solução para que a condição de saturação fosse mantida.

As ligas AWS ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-14 foram submetidas a ensaios de polarização linear potenciodinâmica em água artificial de poço de petróleo saturada com CO_2 , com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com faixa de frequências de 40 kHz a 6 mHz e amplitude de 5 mV, ao longo do tempo, durante 144 h (7 dias) de imersão. Os diagramas foram obtidos ao imergir o eletrodo (0 h) e com 2 h, 6 h, 18 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h e 144 h de imersão. Além disso, para essas ligas, foram feitas micrografias por microscopia eletrônica de

varredura, antes e após os experimentos de impedância para comparar a camada superficial após os ensaios de EIE.

Resultados e discussão

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS

A análise microestrutural do metal de solda dos revestimentos das ligas de Ni-Cr-Mo AWS ERNiCrMo-3, AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-14 revelou que esses revestimentos possuem em sua constituição uma matriz austenítica γ com a predominância do modo de solidificação dendrítico. Também, foi possível observar a presença de fases secundárias precipitadas nas regiões interdendríticas como mostrada nas microestruturas obtidas por MEV, apresentadas na Figura 1 abaixo.

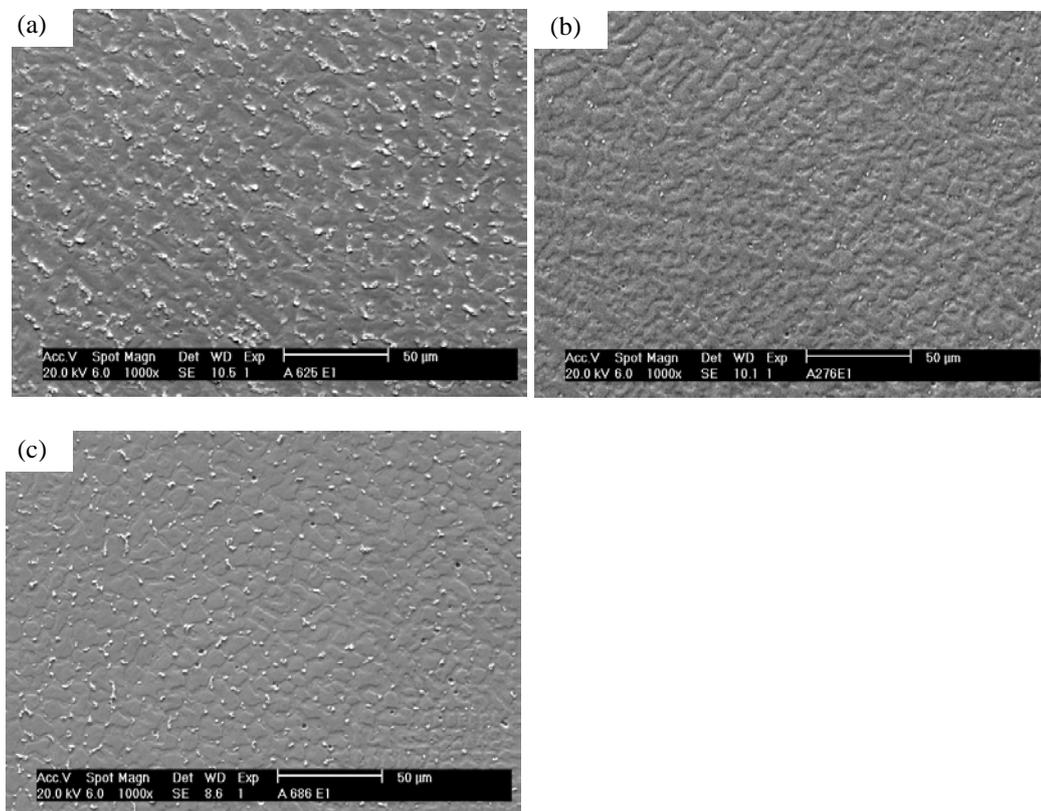


Figura 1 – Morfologia superficial dos revestimentos. (a) liga AWS ERNiCrMo-3, (b) liga AWS ERNiCrMo-4, (c) liga AWS ERNiCrMo-14. As superfícies foram previamente atacadas com ácido crômico 10%.

As regiões mais elevadas constituem a matriz, enquanto as regiões menos elevadas correspondem às regiões interdendríticas de matriz γ e os pontos brancos espalhados são as fases secundárias que se formam durante o processo de soldagem e seu consequente resfriamento. Pode-se observar ainda, que as fases secundárias localizam-se tanto no centro da dendrita, como nas regiões interdendríticas de todo o revestimento. Esses mesmos resultados também foram obtidos por Silva (10), Aguiar (11) e Sousa *et al* (12) em estudos anteriores.

A formação de fases secundárias está associada à ocorrência de microsegregação de elementos químicos para o líquido remanescente durante o processo de soldagem. Como a solidificação, após soldagem, ocorre em condições fora do equilíbrio, alguns elementos que constituem a liga segregam para o líquido ocasionando a sua supersaturação ao final da solidificação, isso favorece a precipitação de fases secundárias como afirma Dupont *et al* (13).

As fases secundárias espalhadas na microestrutura da liga AWS ERNiCrMo-3 (Figura 1(a)), apresentam precipitados de (Nb, Ti)C, (Nb, Mo,Cr)C e fase laves. Para a liga AWS ERNiCrMo-4 (Figura 1(b)), as fases presentes são as fases P tendo como alguns dos precipitados que as compõem FeCrMo, (Co, Fe, Ni)₇, (Mo,W, Cr)₆. Com relação a liga AWS ERNiCoMo-14 (Figura 1(c)), as fases precipitadas são fases TCP. As fases para todas as ligas estão de acordo com estudos de Aguiar (11) para as mesmas condições de soldagem utilizadas no presente trabalho.

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ni-Cr-Mo

Potencial de Circuito Aberto

A Figura 3 apresenta o monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{ocp}) por até 160 horas para as ligas ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-14 em água de poço de petróleo artificial saturada com CO₂.

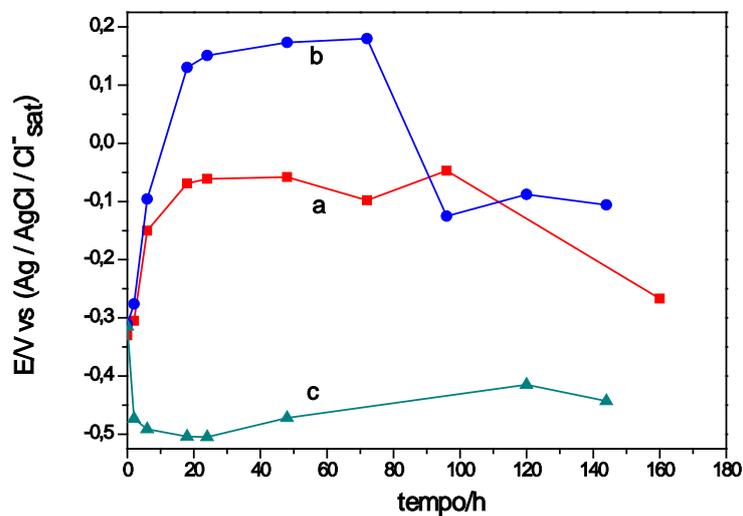


Figura 3 – Monitoramento do potencial de circuito aberto após imersão das ligas em água simulada de poço de petróleo saturada com CO₂. Liga AWS ERNiCrMo-4 (a), liga AWS ERNiCrMo-3 (b), liga AWS ERNiCrMo-14 (c).

O potencial de circuito aberto das ligas ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-14 foi de aproximadamente -0,300 V logo após a imersão em água de poço de petróleo artificial saturada com CO₂.

Nas ligas ERNiCrMo-4 (a) e ERNiCrMo-3 (b), ocorre um aumento nos potenciais de circuito aberto (E_{cor}) ao longo do tempo de imersão. Os valores de potencial de circuito aberto aumentaram para aproximadamente $-0,075V$ e $0,150V$ para as ligas ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-3, curvas (a) e (b), respectivamente. O aumento nos potenciais de circuito aberto ocorreu, provavelmente, devido a formação de uma camada de óxido passiva na superfície das ligas ERNiCrMo-4, ERNiCrMo-3 durante as primeiras 20 h. Com tempos de imersão superiores a 20 horas, os potenciais de circuito aberto continuaram estáveis até 96 h de imersão para a curva (a) e 72 h para a curva (b).

Após 96 h de imersão da liga ERNiCrMo-4 (curva (a)) e após 72 h de imersão da liga ERNiCrMo-3 (curva (b)), o E_{ocp} diminuiu atingindo valores aproximados de $-0,150$ e $-0,250$ para as ligas ERNiCrMo-3 e ERNiCrMo-4, respectivamente. Essa diminuição do E_{ocp} possivelmente está associada a à dissolução da camada passiva formada na superfície das ligas durante imersão em água de poço de petróleo simulada saturada com CO_2 .

No entanto, observou-se para a liga ERNiCrMo-14, curva (c), uma diminuição no potencial de circuito aberto para um valor de $-0,500 V$. Esta diminuição está associada a uma dissolução inicial da liga. Entretanto, após 20 h de imersão, ocorreu uma elevação no potencial de circuito aberto até 120 h, alcançando um valor de $-0,425 V$, curva (c). Esse aumento no potencial de corrosão indica a formação de um filme passivo na superfície dessa liga.

Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização linear potenciodinâmica das ligas AWS ERNiCrMo-3, AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-14 realizadas em água de poço de petróleo simulada saturada com CO_2 foram realizadas para todos os revestimentos com duplicatas. Todas as medidas e suas duplicatas para cada liga foram similares, porém, somente uma curva de cada medida está apresentada como pode ser observado na Figura 4.

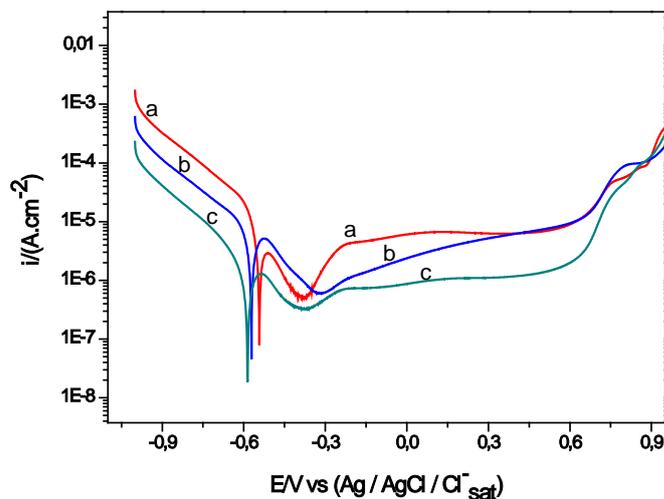


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica. Liga AWS ERNiCrMo-4 (a), liga AWS ERNiCrMo-3 (b), liga AWS ERNiCrMo-14 (c). Ataque em água simulada de poço de petróleo saturada com CO_2 .

De acordo com a Figura 4, a região catódica apresentou uma diferença na densidade de corrente entre as ligas. Observa-se que a liga AWS ERNiCrMo-4 curva (a), possui a maior densidade de corrente. A liga AWS ERNiCrMo-3 curva (b), apresentou um valor intermediário, e a liga AWS ERNiCrMo-14 curva (c), possui um valor mais baixo que as demais ligas. Esse fator na diferença das intensidades de correntes está relacionado provavelmente aos teores de Cr e Mo de cada revestimento, ou seja, quanto maiores os teores de cromo e molibdênio menor será a corrente catódica que está associada à reação de desprendimento de hidrogênio.

Na região anódica a oxidação durante o processo de dissolução ativo da liga teve início a partir do potencial de corrosão e estendeu-se até o potencial de passivação (E_{pas}). Esses valores juntamente com outros parâmetros são listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos das ligas AWS ERNiCrMo-3, AWS ERNiCrMo-4, AWS ERNiCrMo-14 durante ensaio eletroquímico. Onde: E_{cor} – potencial de corrosão, E_{pas} – potencial de passivação, i_{crit} – densidade de corrente crítica, i_{pas} – corrente de passivação, E_q – potencial de dissolução, $\Delta E = E_q - E_{pas}$ – diferença entre o potencial de passivação e o potencial de dissolução, R_p – resistência a polarização.

Material	E_{cor} (V)	E_{pas} (V)	i_{crit} ($\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i_{pas} ($\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_q (V)	$\Delta E = E_q - E_{pas}$ (V)	R_p ($\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
ERNiCrMo-3	-0,571	-0,524	5,16				2,4
ERNiCrMo-4	-0,540	-0,510	2,85	5,66	0,617	1,127	7,09
ERNiCrMo-14	-0,585	-0,535	1,27	0,962	0,626	1,161	7,01

As ligas AWS ERNiCrMo-4, AWS ERNiCrMo-14 (curvas (b) e (c)), respectivamente, apresentam potencial de corrosão em torno de -0,580 V. Para essas ligas, a região de ativação está localizada aproximadamente entre os potencial de -0,580V a -0,530V. A liga AWS ERNiCrMo-4 (curva (a)), possui uma região de ativação compreendida entre -0,540V a -0,510V. Contudo a densidade de corrente crítica (i_{crit}), Tabela 4, foi maior para a curva (b), do que a curva (c) como observada na Figura 4. Essa maior taxa de dissolução ativa pode ser atribuída a uma maior quantidade de precipitados de Cr e Mo existentes na liga AWS ERNiCrMo-3 quando comparada com as ligas AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-14. Essa maior quantidade de precipitados ocasiona uma diminuição dos teores de elementos protetivos na matriz, aumentando o efeito da dissolução do revestimento. Esse mesmo efeito foi relatado em trabalhos anteriores [13-15], com ligas de níquel.

Numa segunda região, localizada entre o potencial de passivação (E_{pas}) das três ligas e o potencial de aproximadamente -0,230 V, nota-se uma diminuição na densidade de corrente até um valor mínimo e depois uma elevação até um potencial de -0,230 V. Esse fenômeno ocorre provavelmente em virtude da formação de uma camada de óxido instável que rapidamente é dissolvida com uma pequena elevação na densidade de corrente. Comportamento similar foi observado por Espallargas e Mischeler [16] em estudos com ligas Ni-Cr 625 em meio de H_2SO_4 e HNO_3 e Bojinov *et al* [17] em ligas Ni-15%Cr, 600, C276 em soluções de sulfato desaerada e com valores de pH entre 0 e 5.

Acima do potencial de -0,230 V, a liga AWS ERNiCrMo-3 (curva(a)), não repassiva. Ao invés disso, há uma dissolução da liga, sugerindo o aparecimento de corrosão por pites. Essa corrosão por pites, ocorreu provavelmente pela formação de fases secundárias e/ou precipitação de elementos de liga que tem a função de proteger esse material contra a ação do meio. Dentre eles podem ser destacados o Cr e Mo que são os principais constituintes para a formação de um filme de óxido protetivo na superfície dos revestimentos. Aguiar [11] em seus estudos com essas mesmas ligas e condições de soldagem encontrou fases secundárias e precipitados ricos em Cr e Mo. Dessa forma, fica evidente que a grande precipitação de fases secundárias, como observado na Figura 1(a), deixa a matriz empobrecida desses elementos protetivos provocando a dissolução do material.

Já as ligas AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-14 apresentam uma região de passivação de 1,127 V e 1,161 V, respectivamente, como observado na Tabela 4. Essa região se estende do E_{pas} até o potencial de dissolução (E_q) de aproximadamente 0,620 V. Contudo, a densidade de corrente de passivação apresentada pelas ligas AWS ERNiCrMo-14 (curva (c)) é menor que do que a liga AWS ERNiCrMo-4 (curva (a)). Acima desse do valor de aproximadamente 0,620 V ocorre um aumento na densidade de corrente de corrosão para ambas as ligas, curvas 4(a) e 4(c), promovendo o processo de dissolução da liga.

Essa menor densidade de corrente apresentada pela liga AWS ERNiCrMo-14, pode ser explicada pela formação de camadas de filmes passivos constituídos predominantemente de óxidos de cromo. Lloyd [18] e Hayes [19] em estudos com ligas a base de níquel, verificaram através de espectroscopia eletrônica de raio-X (XPS) que o cromo é o principal responsável pelo comportamento passivo dessas ligas em virtude da formação de um óxido de Cr_2O_3 protetivo na superfície do metal. Além disso, Lloyd afirma que ligas com alto teor de cromo tem certa habilidade de segregar Cr e Ni na região interna da camada de óxido e Mo e W na região externa do filme de óxido. Estas segregações promovem uma diferença nas densidades de corrente de ligas de níquel com altos e baixos teores de Cr.

Além do cromo, o molibdênio tem um papel importante na inibição da corrosão localiza. Essa inibição pode ocorrer pela passivação da superfície com formação de óxidos como o molibdato.

O tungstênio, além do Mo e Cr, também influência na diminuição da densidade de corrente de passivação como pode ser observado na Figura 4. Comparando as três curvas, somente a liga AWS ERNiCrMo-3 (curva (a)), sofreu dissolução sem apresentar uma região de passivação e, apenas a liga AWS ERNiCrMo não possui W em sua composição como apresentado na Tabela 2. Logo o tungstênio, provavelmente tem a função de estabilizar a densidade de corrente de passivação. Bojinov *et al.* [17] estudaram ligas de níquel contendo W e relatam uma diminuição na densidade de corrente de passivação, no entanto, não discute a importância do W na passivação da liga, relatando somente o processo de dissolução do filme desta. Lloyd *et al.* [18], também mostraram que o efeito do W na corrente de passivação ligas de níquel.

Comparando os revestimentos das ligas AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-14 verifica-se que os teores de Mo e W são maiores para a liga AWS ERNiCrMo-14. Essa diferença nos teores de Mo e W é, provavelmente, o fator principal para entender a menor densidade de corrente de passivação da liga AWS ERNiCrMo-14. Logo, além de ser o fator primordial na

formação de um filme de óxido protetor, o teor de Cr influencia diretamente na passivação. O Mo e W, influem na diminuição da corrente, na formação de uma região de passivação e resistência a corrosão localizada desses revestimentos no presente estudo.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL ANTES E APÓS POLARIZAÇÃO LINEAR

Antes da obtenção das curvas de polarização foi realizado um lixamento de todas as ligas da granulometria de 100 a 1200 mesh. A Figura 5 mostra a microestrutura da liga AWS ERNiCrMo-3 apresentando somente as marcas relativas a última lixa (1200). Todos os demais revestimentos apresentaram a mesma microestrutura conforme Figura 5.

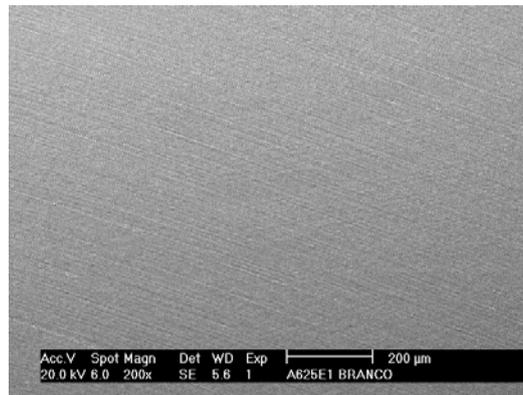


Figura 5 – Imagens de MEV obtida do revestimento da liga AWS ERNiCrMo-3 antes do ensaio de polarização linear potenciodinâmica (200X).

A Figura 6 mostra as imagens das micrografias de todos os revestimentos após os ensaios de polarização linear potenciodinâmica. Conforme Figura 6 (a), correspondente ao revestimento de liga AWS ERNiCrMo-3, a microestrutura mostra a presença de corrosão localizada pela presença de pites na superfície do revestimento juntamente com as marcas da lixa. Esse comportamento está de acordo com a curva de polarização potenciodinâmica linear apresentado anteriormente na Figura 4 (curva (a)). A formação desses pites após ensaio de polarização linear, reflete a grande quantidade de precipitados e fases secundárias formadas na superfície do material durante a aplicação do revestimento utilizando-se o processo de soldagem, o que torna a matriz susceptível a corrosão localizada em meio de água de poço de petróleo simulada saturada com CO₂.

Para as Figuras 6 (b) e 6 (c), são apresentadas as microestruturas dos revestimentos de liga AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-14, respectivamente. Em ambas as micrografias podem ser observadas a corrosão localizada na superfície dos revestimentos e a presença das marcas de lixa. Essa corrosão localizada ocorre devido a precipitação de fases secundárias e/ou precipitados (áreas catódicas) e regiões pobres em elementos protetores (áreas anódicas), com deterioração preferencial das regiões anódicas.

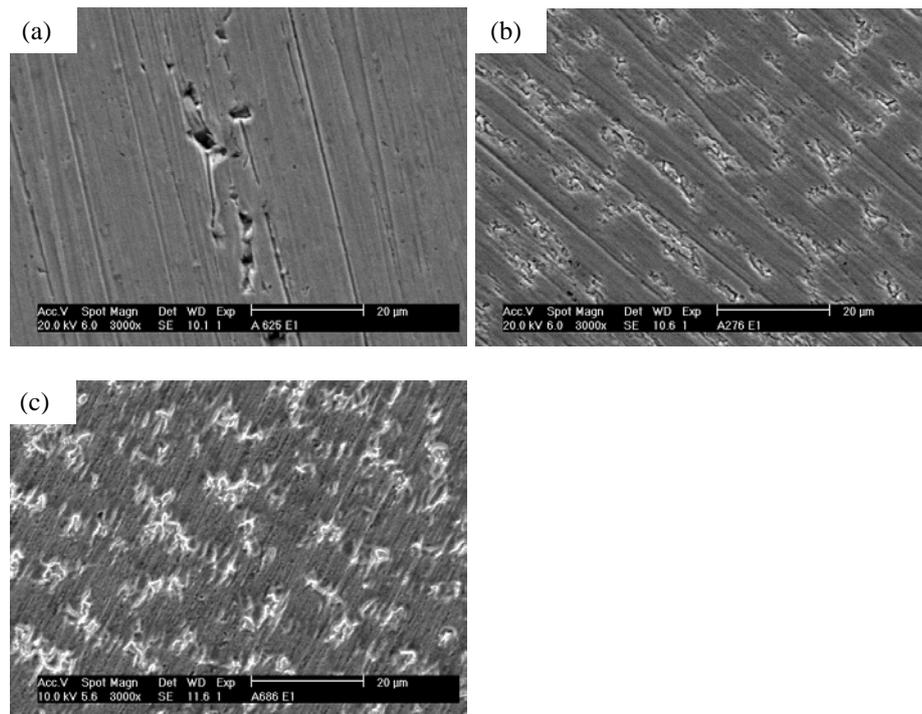


Figura 6 – Imagens de MEV obtidas dos revestimentos das ligas AWS ERNiCrMo-3 (a), AWS ERNiCrMo-4 (b), AWS ERNiCrMo-14 (c) após a polarização linear potenciodinâmica (3000X).

Contudo, na microestrutura 6 (b) a dissolução é muito mais aparente do que na microestrutura 6 (c). Essa maior dissolução ocorre provavelmente devido ao revestimento de liga AWS ERNiCrMo-4 apresentar uma densidade de corrente de passivação mais elevada que o revestimento AWS ERNiCrMo-14. Essa maior intensidade na corrente pode ser observada nas curvas (a) e (c) de polarização linear potenciodinâmica da Figura 4.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Figura 7, mostra os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as ligas AWS ERNiCrMo-4 e AWS ERNiCrMo-3, curvas 7(a) e 7(b), respectivamente. Esses diagramas de impedância foram feitos em água artificial de poço de petróleo saturada com CO₂ a 25°C ao longo do tempo de imersão. Nas curvas 7(a) e 7(b), observa-se a presença de apenas um arco capacitivo a altas frequências para as 120 horas de imersão. Os valores de R_{tc} calculados a partir dos dados da Figura 7 são apresentados na Tabela 5 para cada liga.

Observando a Figura 7, curvas (a) e (b), para as primeiras 24 h de imersão, nota-se que o arco capacitivo para a liga AWS ERNiCrMo-4 é maior do que para a liga AWS ERNiCrMo-3. Esse arco capacitivo maior está de acordo com os valores da resistência a transferência de carga (R_{tc}) listada na Tabela 5. Isto pode ser atribuído à formação de uma camada de carbonato de Ni, Cr e MO mais protetiva na superfície da liga AWS ERNiCrMo-4 curva 7(a) que a da liga AWS ERNiCrMo-4 curva 7(b).

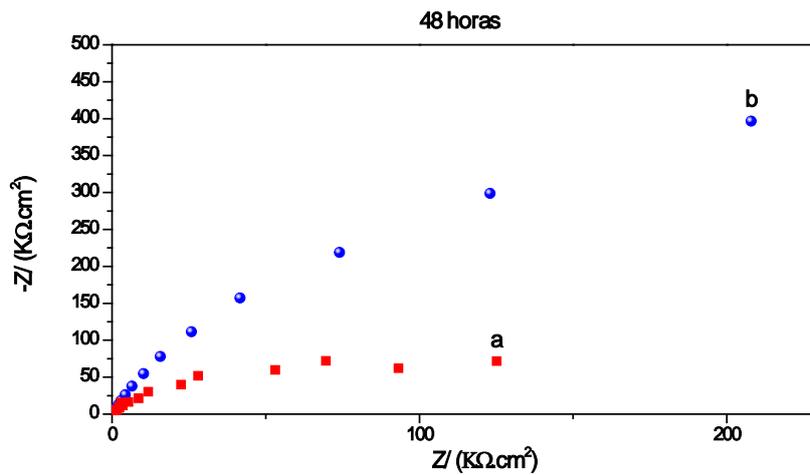
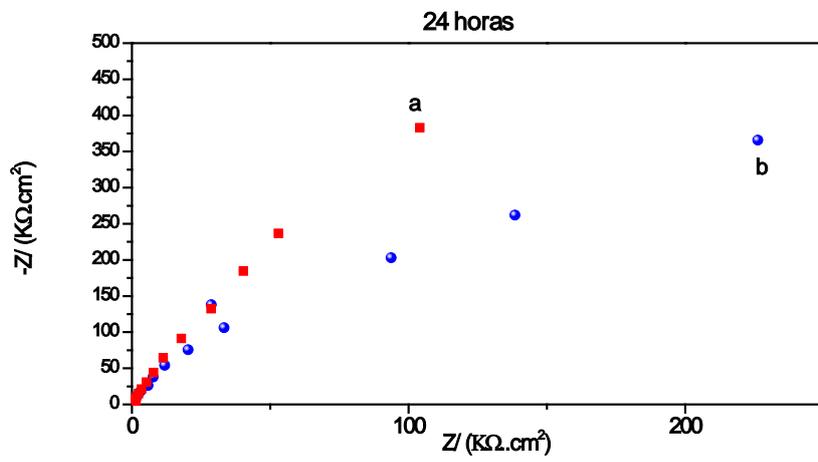
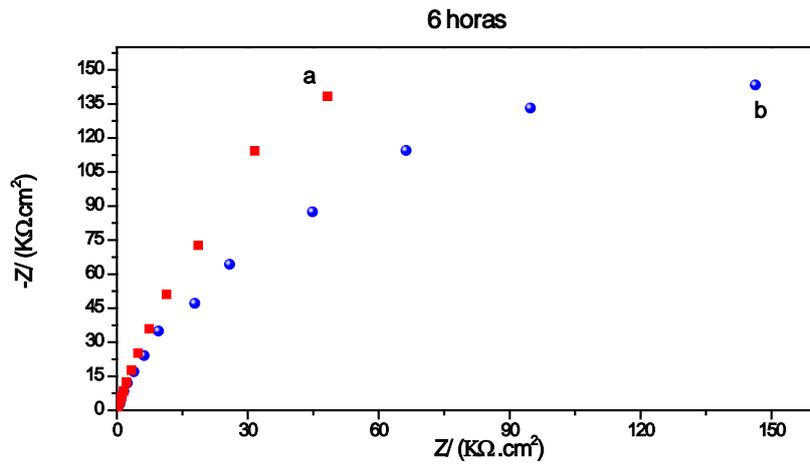
Tabela 5 – Parâmetros de R_{tc} calculados a partir dos diagramas de Nyquist das ligas AWS ERNiCrMo-3, AWS ERNiCrMo-4 em água artificial de poço de petróleo saturada de CO_2 a 25 °C ao longo do tempo de imersão.

TEMPO DE IMERSÃO (h)	LIGA AWS ERNICRMO-3	LIGA AWS ERNICRMO-4
	R_{tc} ($M\Omega\text{ cm}^2$)	
6	0,31	3,20
24	1,30	3,00
48	1,28	0,18
72	1,67	0,063
96	0,22	0,068
120	0,10	-

Passadas as 24 h iniciais de imersão, ocorre uma queda na R_{tc} para a liga AWS ERNiCrMo-4 até o final de 96 h de imersão em água de poço de petróleo saturada com CO_2 . Essa diminuição pode ser explicada pela dissolução da camada protetiva tornando a liga mais reativa.

Para a liga AWS ERNiCrMo-3 ocorre um aumento na R_{tc} para a liga AWS ERNiCrMo-3 até o final de 72 h de imersão e, posteriormente, o valor da R_{tc} da liga ERNiCrMO-3 diminui até 120 h de imersão. Esse aumento até 72 h de imersão em água artificial de poço de petróleo saturada com CO_2 , ocorre pela estabilização da camada protetiva que se opõem a transferência de carga entre a superfície e o eletrólito. Conforme o tempo aumenta, essa camada sofre o processo de dissolução tornando o filme protetivo instável e, consequentemente, diminuindo a R_{tc} como se observa na Tabela 5.

Já a liga AWS ERNiCrMo-4 apresenta somente as marcas do lixamento e produtos de corrosão também provenientes da corrosão pelo CO_2 .



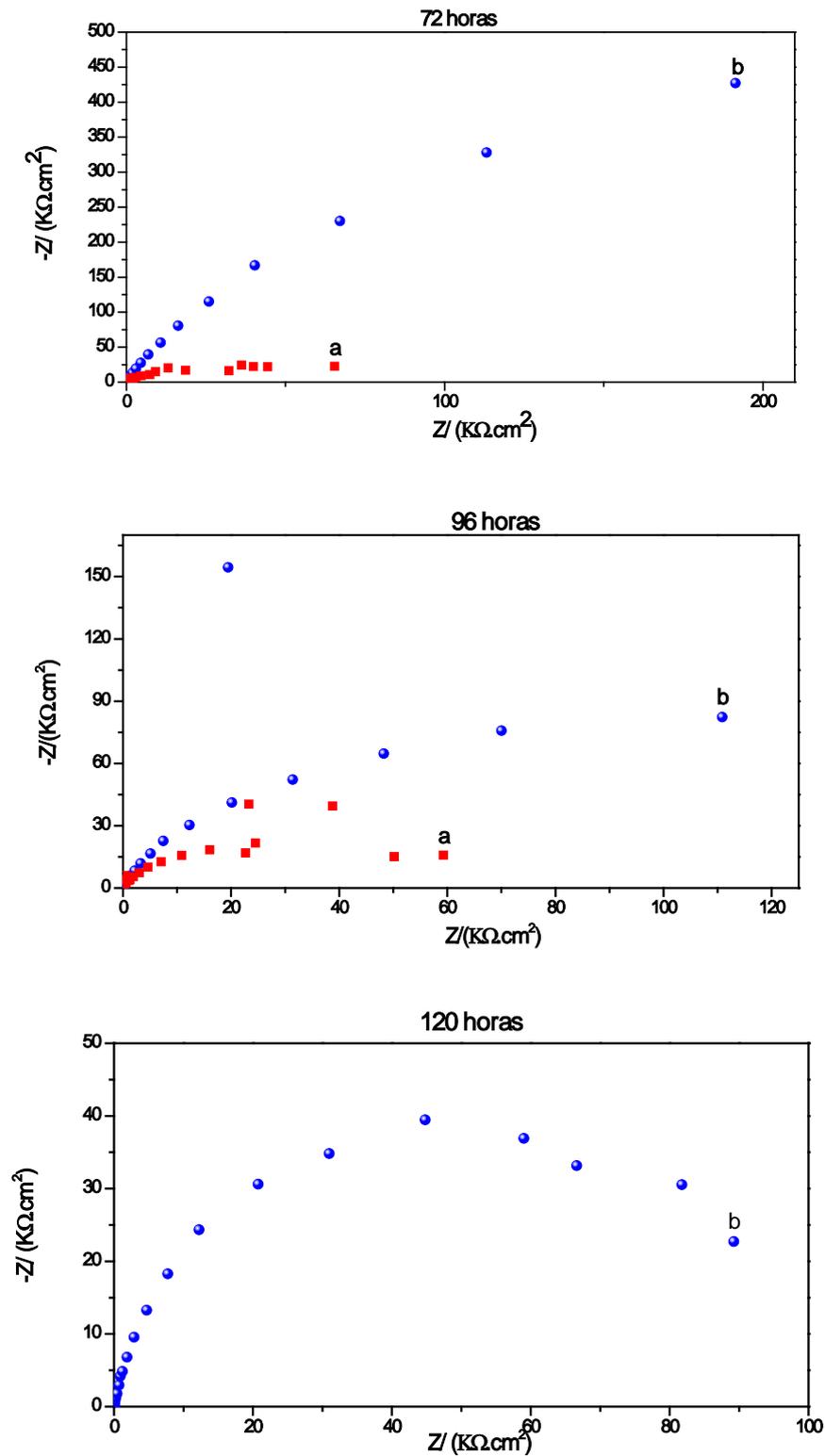


Figura 7 – Diagramas de Nyquist para as ligas AWS ERNiCrMo-4 (a), AWS ERNiCrMo-3 (b) em água artificial de poço de petróleo saturada de CO_2 a $25^\circ C$ ao longo do tempo de imersão: 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL APÓS IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Figura 8 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas AWS ERNiCrMo-3 e AWS ERNiCrMo-4 e após sete dias de imersão em água artificial de poço de petróleo saturada com CO₂. Na liga AWS ERNiCrMo-3 observa-se a formação de produtos de corrosão na superfície da liga juntamente com locais corroídos em virtude do ataque corrosivo pelo CO₂, além das ranhuras provenientes do processo de lixamento.

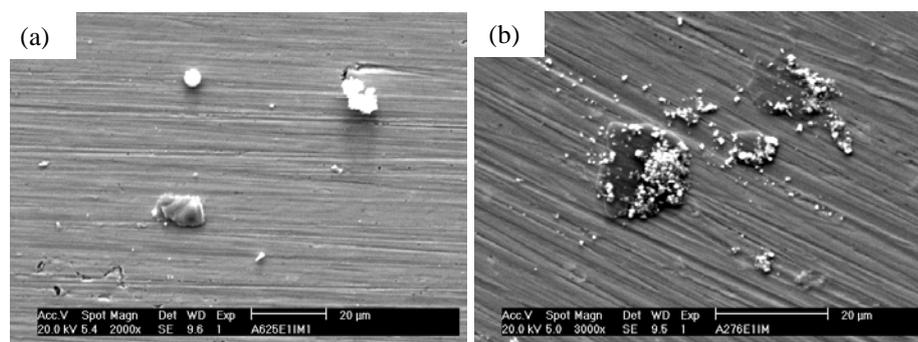


Figura 8 – Imagens de MEV obtida dos revestimentos de liga AWS ERNiCrMo-3 (a), AWS ERNiCrMo-4 (b) após a polarização linear potenciodinâmica (3000X).

Conclusões

As curvas de polarização linear potenciodinâmica mostraram que a liga AWS ERNiCrMo-14 foi mais resistente a corrosão por CO₂ em água de poço de petróleo simulada saturada com CO₂ do que as ligas AWS ERNiCrMo-3 e AWS ERNiCrMo-4. Essa maior resistência pode ser atribuída ao maior teor de Cr, Mo e W que possibilitam a passivação da liga AWS ERNiCrMo-14 e uma diminuição na sua densidade de corrente de corrosão que, conseqüentemente, diminui o processo de corrosão.

As análises microestruturais, comprovaram a menor corrosão antes e após os ensaios de polarização linear potenciodinâmica. Essas imagens estão em concordância com os resultados obtidos nas curvas de polarização, evidenciando, um menor ataque corrosivo na superfície da liga AWS ERNiCrMo-14.

As análises das curvas de impedância para as ligas expostas durante 7 dias em água de poço de petróleo simulada saturada com CO₂, levou a formação de produtos de corrosão composto provavelmente de CR e Mo na superfície das ligas AWS ERNiCrMo-3 e AWS ERNiCrMo-4. Contudo, após os 7 dias de imersão, a liga AWS ERNiCrMo-3 apresentou uma dissolução da

matriz se comparada a liga AWS ERNiCrMo-4. Isto ocorreu devido a instabilidade da camada protetora na liga AWS ERNiCrMo-3.

Referências bibliográficas

- [1] COPPE - INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA. **Corrida para o mar: os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal.** Disponível em: <<http://www.coppe.ufrj.br/coppe/publicacoes.html>>. Acesso em: 12 nov. de 2011.
- [2] MARIANO, N. A., PIRES, A da C., MUROLO, J. P., KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas.** Ouro Preto, v. 59, n 1, p. 135-139, jan. mar. de 2006.
- [3] EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials and Design.** v. 30, p. 3420-3427, 2009.
- [4] IOFFE, A. V., VYBOISHCHIK, M. A., TRIFONOVA, E. A., SUVOROV, P. V. Effect of chemical composition of oil pipelines to carbon dioxide corrosion. **Metal Science and Heat Treatment.** Russia, v. 52, n 1-2, p. 9-14, feb. de 2010.
- [5] ANSELMO, N., MAY, J. E., NASCENTE, P. A. P., KURI, S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂ – saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering A.** v. 428, p. 73-79, 2006.
- [6] ZHANG, G. A., CHENG, Y. F. Localized corrosion of carbon steel in a CO₂ – saturated oilfield formation water. **Electrochimica Acta.** v. 56, p. 1676-1685, 2011.
- [7] CHILINGAR, G. V., MOURHATCH, R., AL-QAHTANI, G. D. **The fundamentals of corrosion and scaling for petroleum and environmental engineers.** Houston, Gulf Publishing Company, Cap. 2, 2008.
- [8] NESIC, S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - a review. **Corrosion Science,** Vol. 49, pp. 4308-4338, 2007.
- [9] Cui, Z.D., Wu, S.L., Zhu, S.L., Yang, X. J. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂. **Applied Surface Science.** vol. 252, p.2368–2374, 2006.
- [10] SILVA, C. C. **Revestimentos de ligas de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio: aspectos operacionais e metalúrgicos.** 2010. 325 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

-
- [11] AGUIAR, W. M. **Revestimento por soldagem MIG/MAG empregando ligas de níquel para aplicações em componentes do setor de petróleo e gás natural**. 2010. 255 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- [12] SOUSA, L. L., FELIPE, H., CORDARO, E. N., NAKAZATO, R. Z. Estudo microestrutural e eletroquímico de ligas Ni-Cr-Mo usados em próteses dentárias depois de diferentes processos de refundição. **Corrosão e Proteção de Materiais**. Lisboa, v. 29, n 2, p. 42-48, março de 2010.
- [13] DUPONT, J. N., LIPPOLD, J. C., KISER, S. D. **Welding Metallurgy and weldability of nickel base alloys**. New Jersey, John Wiley & Sons, cap. 3-4, 2009.
- [14] SCHWEITZER, P. A. **Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties**, New York: Marcel Dekker, Inc Marcel Dekker, Inc, 2003. p. 269-324.
- [15] ZHAO, X. H., HAN, Y., BAI, Z. Q., WEI, B. The experiment research of corrosion behavior about Ni-based alloys in stimulant solution containing H₂S/CO₂. **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 7725-7731, 2011.
- [16] ESPALLARGAS, N., MISCHELER, S. Tribocorrosion behavior of overlay welded Ni-Cr 625 alloy in sulphuric and nitric acids: electrochemical and chemical effects. **Tribology International**. vol. 43, p.1209–1217, 2010.
- [17] BOJINOV, M., et al. Transpassive dissolution of Ni-Cr alloys in sulphate solutions – comparison between a model alloy and two industrial alloys. **Electrochimica Acta**. vol. 47, p.1697–1712, 2002.
- [18] LLOYD, A. C., et al. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. **Electrochimica Acta**. vol. 49, p.3015–3027, 2004.
- [19] HAYES, J. R., et all. Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel based alloys. **Journal of the Electrochemical Society**. August 11, 2005.