
EFEITO DO TEOR DE FERRO NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DA LIGA INCONEL 625 UTILIZADA COMO REVESTIMENTO EM TUBULAÇÕES PARA CAPTAÇÃO DE PETRÓLEO

¹Raisa Rodrigues, ²Julio Cesar Lourenço, ³Maria Ismenia Sodero Toledo Faria, ⁴Alain Laurent Marie Robin, ⁵Carlos Angelo Nunes, ⁶Christian Egidio da Silva

Resumo

A liga Inconel 625 é utilizada como revestimento de materiais utilizados em equipamentos destinados a indústria petrolífera. De acordo com a literatura, a segregação de impurezas durante a deposição deste revestimento em aço através de processos de soldagem convencionais pode afetar a resistência à corrosão. Por isso o processo de deposição envolve um controle rigoroso da diluição de elementos do substrato para o revestimento. Este trabalho tem como objetivo avaliar as características microestruturais e do comportamento em relação à corrosão da liga Inconel 625 com diferentes teores de ferro contidos em sua microestrutura. Para este estudo foram produzidas, em forno a arco, ligas de Inconel 625 com diferentes teores de Fe (0,22; 2; 5; 10; 12 e 15 % p. Fe). As amostras foram preparadas metalograficamente, analisadas via MO, MEV, microdureza e DRX para caracterização microestrutural. Ensaios eletroquímicos foram realizados para verificação da influência do Fe na resistência a corrosão destes aços revestidos. Para este fim, foi realizado o acompanhamento do potencial em circuito aberto, curvas de polarização, ensaio de impedância eletroquímica em NaCl 3,5 %p. Observou-se também que a relação entre a quantidade de Fe e a diminuição da resistência à corrosão não é direta. Todas as amostras apresentaram caráter passivo no meio ensaiado. As ligas Inconel 625 nas porcentagens de 0,22%, 12 % e 15 %p. Fe apresentaram maiores resistências à corrosão, enquanto as ligas com 2, 5 e 10 %p. Fe apresentam menores valores de resistência à corrosão caráter passivo, mas menos resistentes em NaCl.

Palavras-chave: Inconel 625, Corrosão, Teor de ferro, Propriedades eletroquímicas Inconel 625

Introdução

Atualmente o petróleo é uma matéria-prima utilizada como base na elaboração de uma vasta gama de produtos. Devido a este fato, a exploração dele vem se atualizando e modificando a cada dia. Soluções tecnológicas sofisticadas, com equipamentos bastante específicos, permitem levar o petróleo do fundo do mar até as unidades de produção. (Morais, 2013)

Os materiais empregados devem atender normas técnicas relacionadas principalmente às especificações de resistência mecânica e resistência à corrosão. A solução ideal seria utilizar equipamentos que tenham boas propriedades mecânicas, resistência à abrasão e resistência ao petróleo e ao ambiente salino. (Miranda et al, 2015)

Empresas multinacionais empregam como material principal nesta aplicação as ligas aços inoxidáveis, principalmente o ASTM4130, pois atendem aos requisitos mecânicos. Entretanto

^a Mestre, Engenheiro de Petróleo - EMPRESA A

^b Engenheiro Civil - EMPRESA B

^c PHD, Engenheira Civil - EMPRESA C

essas ligas não possuem a resistência à corrosão necessária. Para contornar este problema, é aplicada então a liga Inconel 625 devido às suas ótimas propriedades contra efeitos corrosivos e resistência à abrasividade neste meio. (Machado et al, 2006)

O uso da Inconel 625 como material na indústria de petróleo se dá através do uso como revestimento, aplicada através de processos de soldagem de revestimento, onde a liga de Inconel 625 é depositada sobre os aços inoxidáveis procurando obter um cordão de solda com baixa diluição de elementos do metal base. Acredita-se que a segregação de elementos como o Cr, Mo e Fe durante solidificação em metais de solda possam afetar a resistência à corrosão, sendo o controle da diluição primordial para a garantia das propriedades do revestimento. (Silva, 2010; Miranda *et al*, 2015)

Estudos sugerem que o teor de ferro na solda deve estar abaixo de 5 % para garantir um ótimo desempenho. Acredita-se também que revestimentos com diluição superior a 10 % de ferro levam à redução considerável da resistência à corrosão das ligas de níquel. (Silva, 2010; Miranda *et al*, 2015)

Este trabalho tem como objetivo avaliar as características do comportamento em relação à corrosão da liga Inconel 625 com diferentes teores de ferro contidos em sua microestrutura. Para isso, foi realizado experimentos para acompanhamento do potencial em circuito aberto ($E \times t$), curvas de polarização, ensaio de impedância eletroquímica e ensaio de perda mássica de acordo com a norma ASTM G48, utilizada como parâmetro de controle dentro de indústrias em relação à resistência à corrosão. Os resultados obtidos serão usados como referências em projetos futuros de avaliação do comportamento de um revestimento dessa liga Inconel 625, depositado via TIG em tubulações para exploração de petróleo. Para esta aplicação industrial, a deposição deste revestimento através de processos de soldagem e tratamentos térmicos subsequentes, apresenta certa diluição de ferro em sua superfície, advinda parte por difusão, parte por estar presente na Inconel 625 usada como base.

Metodologia

Para a preparação das ligas, foi calculada a massa em peso para confecção amostras com 50 g de uma liga de Inconel 625 com diferentes teores de ferro para fusão em forno a arco, com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. As amostras foram usinadas obtendo cilindros e embutidas em peças de teflon.

Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se NaCl, 3,5 %p em uma célula eletroquímica com eletrodo de trabalho (amostra de liga Inconel 625 com diferentes % p de Fe objeto desse estudo) embutida em peça de teflon e conectada em uma haste de cobre. O contra eletrodo utilizado foi uma folha de platina com área de 6 cm² e eletrodo de referência com ponte salina que era um eletrodo de calomelando saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}), com $E_{ECS} = +0,242$ V/ENH).

Os seguintes ensaios utilizando a interface eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287 A, analisador de resposta em frequência marca SOLARTRON modelo 12587 S e *softwares* E_{corr}/Z_{plot} modelo 125587 S:

- Acompanhamento do potencial em circuito aberto, medindo o potencial em circuito aberto como uma função do tempo. Adotado como tempo final de medição 3h.
- Ensaio de impedância eletroquímica, medindo a impedância eletroquímica feita em triplicata para cada amostra de cada liga, no potencial de corrosão com amplitude de sinal de 10mV e frequências variando de 0,01 Hz até 100 kHz.
- Ensaio potenciostático, medindo a polarização catódica e anódica com baixa velocidade de varredura do potencial, 1 mVs⁻¹, no intervalo de E_{corr} -0,5 V até 2 V, ou até

quando ultrapassasse uma corrente anódica de 10 mA, sendo finalizado automaticamente pelo equipamento, para evitar corrosão acentuada da amostra.

- Ensaio de perda mássica (ASTM G48), utilizou-se solução de FeCl_3 6% p um aparato composto por balão volumétrico de três bocas, condensador, regulador de temperatura, manta térmica e termômetro. Os ensaios foram feitos em duplicata para as amostras de Inconel com teores de ferro iguais a 15 % e 0,2222 % p. Obteve-se um gráfico da variação de massa em função do tempo, atingindo uma temperatura máxima de 100 °C em ambos os casos. Finalizados os ensaios as amostras foram analisadas em (MEV) microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM3000 e (EDS) espectrômetro de dispersão de energia SwiftED3000.

Resultados e discussão

A tabela 1 apresenta os valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e módulo de impedância para a ligas de Inconel com %Fe variando de 0,22 a 15%.

Tabela 1: Valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e módulo de impedância a baixa frequência (0,01 Hz) para as ligas de Inconel 625 com diferentes teores de ferro ensaiadas em solução de NaCl 3,5 % p.

Amostra	Potencial de Corrosão (V <i>versus</i> ECS) (t = 3h)	Densidade de corrente de corrosão A cm^{-2}	Densidade de corrente de passivação a 0,5V $I_{\text{pass}} (\text{A cm}^{-2})$	Módulo de Impedância ($\Omega \text{ cm}^2$)
Inconel 625 - 15 % Fe	-0,2193 V	$2,60 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^4$
Inconel 625 - 12 % Fe	-0,1800 V	$0,28 \times 10^{-6}$	$0,49 \times 10^{-5}$	$25,06 \times 10^4$
Inconel 625 - 10 % Fe	-0,2621 V	$1,14 \times 10^{-6}$	$2,09 \times 10^{-5}$	$4,62 \times 10^4$
Inconel 625 - 5 % Fe	-0,2275 V	$12,1 \times 10^{-6}$	$26,2 \times 10^{-5}$	$0,28 \times 10^4$
Inconel 625 - 2 % Fe	-0,2206 V	$3,43 \times 10^{-6}$	$5,74 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^4$
Inconel 625 - 0,22 % Fe	-0,2956 V	$0,123 \times 10^{-6}$	$0,53 \times 10^{-5}$	$13,68 \times 10^4$

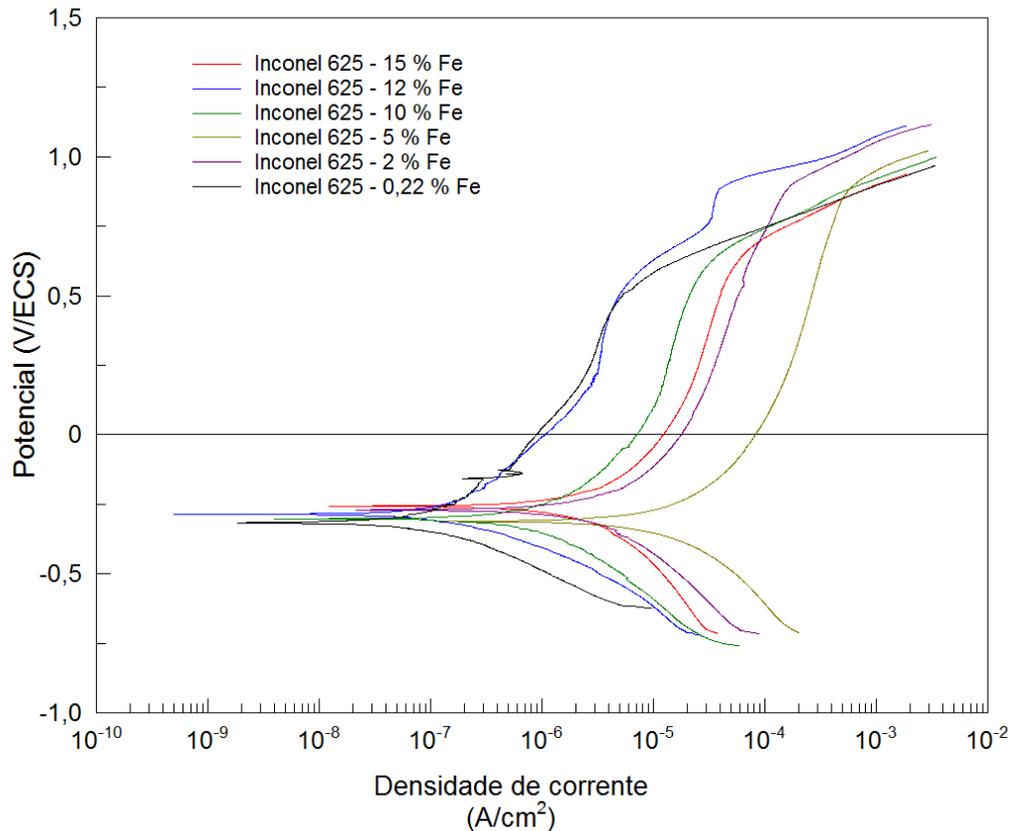
Fonte: Arquivo pessoal. As densidade de corrente de corrosão foram calculadas por extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrente nula ou através da densidade de corrente limite catódica.

As curvas de potencial com o passar do tempo mostram para todas as amostras uma evolução do potencial para valores mais positivos. Este comportamento se relaciona com o caráter passivo da amostra no meio, ou seja, há formação de camada passivadora e posterior crescimento da camada protetiva. Os valores de potencial final, após três horas refletem a nobreza do material, onde valores mais altos de potencial final refletem uma nobreza maior do material no meio. Desta forma é possível apontar a seguinte ordem de nobreza da mais nobre para a menos nobre:

Inconel 625 – 12 % Fe → Inconel 625 – 15 % Fe → Inconel 625 – 2 % Fe → Inconel 625 – 5 % Fe → Inconel 625 – 10 % Fe → Inconel 625 – 0,22 % Fe

A Figura 1 mostra as curvas potenciodinâmicas para as ligas de Inconel 625 com diferentes teores de ferro, ensaiadas em NaCl 3,5 %p.

Figura 1 - Curvas potenciodinâmicas da liga Inconel 625 com diferentes teores de ferro



Observa-se pela figura 1 que todas as ligas ensaiadas apresentaram regiões de passivação em sua área região anódica com praticamente nenhuma quebra e repassivação de óxidos. Com os valores de i_{corr} mostrados na tabela 1 é possível sugerir a seguinte ordem de velocidade de corrosão, da mais lenta para a mais rápida:

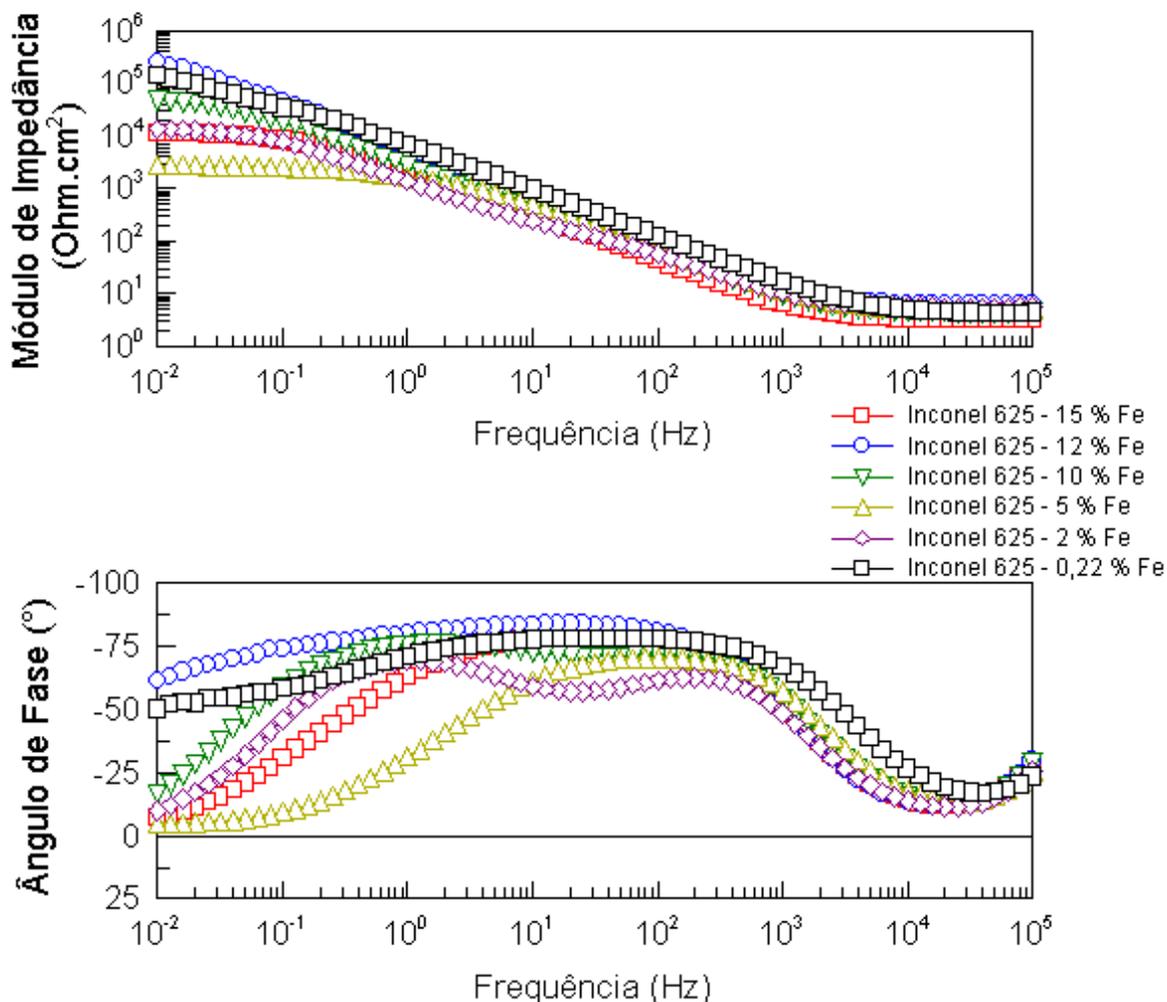
Inconel 625 – 12 % Fe → Inconel 625 – 0,22 % Fe → Inconel 625 – 10 % Fe → Inconel 625 – 15 % Fe → Inconel 625 – 2 % Fe → Inconel 625 – 5 % Fe

A partir dos valores para a densidade de corrente de passivação a 0,5 V, pode-se determinar a estabilidade da camada de óxido protetivo presente na amostra no meio em questão, sendo valores menores de densidade de corrente de passivação indício de uma camada protetiva mais estável. Desta forma, a ordem de estabilidade da camada de óxido presente a 0,5 V da mais estável para a menos estável é:

Inconel 625 – 12 % Fe → Inconel 625 – 0,22 % Fe → Inconel 625 – 10 % Fe → Inconel 625 – 15 % Fe → Inconel 625 – 2 % Fe → Inconel 625 – 5 % Fe

A figura 2 mostra os resultados obtidos para o módulo de impedância versus frequência e ângulo de fase versus frequências para as ligas ensaiadas em NaCl 3,5 %p.

Figura 2 - Diagrama de Bode em solução de NaCl 3,5 % p para ligas de Inconel 625 com diferentes teores de ferro.



Atráves da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica obtém-se módulo de impedância a baixas frequências no gráfico de Bode (Figura 1 e valores anotados na Tabela 1), sendo esta uma medida indireta correlacionada com a resistência à corrosão da amostra. Desta maneira, obtém-se a seguinte sequência de de resistência à corrosão das amostras, da mais para a menos resistente:

Inconel 625 – 12 % Fe → Inconel 625 – 0,22 % Fe → Inconel 625 – 10 % Fe → Inconel 625 – 2 % Fe → Inconel 625 – 15 % Fe → Inconel 625 – 5 % Fe

Através da observação das curvas dos ângulos de fases versus frequência observa-se a presença de uma ou duas ondas presentes. Tal resultado significa a presença de um ou mais óxidos superficiais formados nestas ligas apresentadas neste meio.

Conclusões

Foi estudada neste trabalho o comportamento da liga Inconel 625 com diferentes teores de ferro em NaCl 3,5 %p. Observou-se que a liga Inconel 625 com 0,222 %p. Fe apresentou boa resistência à corrosão. Ao se adicionar ferro nesta liga, ocorre um efeito de decréscimo de sua resistência até teores em torno de 10 %p. Na faixa de valores de 12 %p. e de 15 %p. a resistência à corrosão desta liga se recuperou, chegando a amostra de Inconel 625 com 12 %p. Fe a ter valores de resistência à corrosão ligeiramente melhores do que a Inconel 625 isenta de ferro. Todas as amostras apresentaram em seus ensaios potenciodinâmicos regiões de passivação na zona anódica, demonstrando caráter passivo no meio. Dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica observou-se através do módulo de impedância à baixa frequência a seguinte ordem de resistência à corrosão (medida tomada como a mais confiável para a resistência à corrosão):

Inconel 625 – 12 % Fe → Inconel 625 – 0,22 % Fe → Inconel 625 – 10 % Fe → Inconel 625 – 2 % Fe → Inconel 625 – 15 % Fe → Inconel 625 – 5 % Fe

É possível observar a partir dos ângulos de fase de cada amostra a presença de 1 ou 2 óxidos presentes na superfície do material.

Referências bibliográficas

1. MACHADO, JOÃO PAULO S. E. *et al.* **Effect of temperature on the level of corrosion caused by heavy petroleum on AISI 304 and AISI 444 stainless steel.** 2006. Artigo em Scielo. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392006000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=en%2019/02/17%2020h21>
2. MIRANDA, EDVAN CORDEIRO de *et al.* **Avaliação do Uso do Tecimento sobre o Nível de Diluição e Geometria do Cordão de Solda na Soldagem TIG com Alimentação Automática de Arame Frio.** 2015. Artigo em Soldagem & Inspeção. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-92242015000200180&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>
3. MORAIS, J. M. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore.** Brasília – DF, 2013. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/livro_petrobras_aguas_profundas.pdf>

4. **SILVA, C. C. Revestimentos de liga de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio: aspectos operacionais e metalúrgicos.** 2010. 326 f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/15941> >