



REVESTIMENTOS DE LIGA NiCrMo-4 APLICADOS EM TUBO DE AÇO CARBONO. PARTE 2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Marcos Mesquita da Silva¹; Clarice Oliveira da Rocha²; Renato Alexandre Costa de Santana³; Theophilo Moura Maciel⁴; Marco Antonio dos Santos⁵

¹ Instituto Federal da Paraíba, Campus Campina Grande, Petróleo e Gás – marcos.silva@ifpb.edu.br

² Instituto Federal da Paraíba, Campus Campina Grande, Petróleo e Gás – clarice.rocha@ifpb.edu.br

³ Instituto Federal da Paraíba, Campus Cajazeiras, Automação Industrial – bruno.araujo@ifpb.edu.br

⁴ UFCG, Campus Cuité, Unidade Acadêmica de Educação – renatoacs@ufcg.edu.br

⁵ UFCG, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – theophilo.maciell@dem.ufcg.edu.br

RESUMO

A Parte I deste trabalho apresentou a influência dos parâmetros do processo de soldagem ao arco submerso sobre a diluição, dureza e teor de ferro quando da aplicação de revestimentos de liga NiCrMo-4 – para proteção contra corrosão – internamente a um tubo de aço de especificação API 5L Gr B, 12 polegadas de diâmetro nominal (\varnothing_N) e série 80. Objetivo da Parte II deste trabalho foi analisar a influência daqueles parâmetros nos perfis de composição química e resistência à corrosão dos revestimentos. Para isso, os revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura além de serem submetidos a testes de composição química ao longo da altura dos revestimentos desde a interface revestimento/substrato até a superfície de cada revestimento. Em seguida foram realizadas medidas de composição química a nível dendrítico, ou seja, ao longo dos núcleos dendríticos e espaços interdendríticos dos revestimentos. Além disso, foram realizados testes de composição química em macrorregiões da superfície de cada revestimento. Depois foram feitos os testes de resistência à corrosão. Os resultados indicaram que um aumento na Distância Bico de Contato à Peça (DBCP) proporcionou uma redução na corrente de soldagem que implicou em menores níveis de diluição, menores teores de Fe e menores quantidades de fases intermetálicas ricas em molibdênio e tungstênio. O revestimento RT3 apresentou a melhor resistência à corrosão quando comparado com todos os revestimentos, já que apresentou os menores valores de diluição e teor de ferro e maiores teores de níquel, molibdênio e cromo.

Palavras-chave: Revestimento, Soldagem ao arco submerso, Liga de Ni C-276, Composição química, Resistência à corrosão.

1. INTRODUÇÃO

O aço carbono é a família de materiais mais utilizada numa indústria de processo (indústrias de exploração e distribuição de petróleo, farmacêuticas, alimentícias, etc). Por exemplo, em muitas indústrias mais de 90% de todos os dutos empregados são de aço carbono

[TELLES, 2001]. No entanto, apesar de sua grande utilização como material estrutural, a sua resistência à corrosão não é boa. Ou seja, o aço carbono sempre é empregado com, no mínimo, uma pintura para minorar os efeitos da corrosão.



Em situações em que a pintura industrial não é suficiente, aplica-se revestimentos mais nobres tais como revestimentos metálicos por eletrodeposição, galvanização, cladeamento, revestimentos aplicados por soldagem, etc. [TELLES, 2003].

Em revestimentos contra corrosão – depositados por soldagem – é fundamental que o mesmo tenha uma reduzida diluição, tanto para reduzir o teor de Fe na sua superfície como para evitar a formação de microestruturas frágeis susceptíveis à corrosão [WAINER *et al.*, 1992]. Assim, é necessário obter parâmetros de soldagem adequados para produzir excelentes revestimentos contra corrosão.

Na Parte I deste trabalho foi investigada a influência de parâmetros de soldagem tais como DBCP (distância do bico de contato à peça), corrente, tensão e velocidade de alimentação de arame, sobre os níveis de diluição, teor de Fe e dureza dos revestimentos obtidos [SILVA *et al.*, 2015]. Foi constatado que um aumento da DBCP promoveu uma redução na corrente de soldagem que, por sua vez, reduziu a diluição e, conseqüentemente, também diminuiu o teor de Fe nos revestimentos. Além disso, a diluição e o teor de Fe diminuíram com o aumento do volume de metal de adição depositado por unidade de energia.

Já os perfis de microdureza mostraram que a dureza foi maior no MS (revestimento) em comparação com o substrato de aço carbono. Além disso, as regiões de maiores durezas no substrato ocorreram na ZTA-GG, adjacente ao MS. Além disso, os ensaios de dureza, na

superfície dos revestimentos, indicaram que um aumento na diluição promoveu um incremento do teor de Fe, resultando em menores níveis de dureza. Ou seja, quanto mais Fe tiver o revestimento de liga de Ni, menor vai ser a dureza do mesmo.

O objetivo da Parte II deste trabalho foi analisar a influência daqueles parâmetros de soldagem, configurados na Parte I, nos perfis de composição química e resistência à corrosão dos revestimentos e correlacionar os resultados com os valores de diluição obtidos anteriormente.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho a deposição interna dos revestimentos de superliga de níquel *Hastelloy C-276* (ERNiCrMo-4), de 1,13 mm de diâmetro foi realizada através do processo de soldagem ao Arco Submerso (SAW) internamente a um tubo de aço API 5L Gr. B ($\varnothing_N = 12$ polegadas e série 80), com diâmetro interno de 289,9 mm e 17,4 mm de espessura. As composições químicas do revestimento e do substrato (tubo), bem como os parâmetros e as técnicas operacionais estão descritos na Parte I deste trabalho [SILVA *et al.*, 2015].

A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais parâmetros de soldagem empregados e a influência deles na diluição, teor de Fe e dureza dos revestimentos RT1, RT2 e RT3, onde V_a é a velocidade de alimentação do arame, DBCP é a distância do bico de contato à peça, I_m é a corrente média e U_m a tensão média e D é a diluição.

Tabela 1: Resumo dos parâmetros de soldagem e suas influências.

	V_a (m/min)	DBCP (mm)	I_m (A)	D(%)	Fe (%)	Dureza (HV)
RT1	7,0	20,0	186,1±9,3	24,30	25,94	174,01±13,55
RT2	7,0	28,0	166,7±7,0	17,22	15,39	189,75±10,54
RT3	7,5	30,0	169,3±5,5	14,29	14,66	201,06±12,78

Fonte: Silva *et al.* [2015].



Os testes de composição química foram realizados através da técnica de caracterização EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X ou *Energy Dispersive X-Ray*) numa macro região, ou seja, estes testes foram conduzidos com um colimador de diâmetro 3mm e atmosfera a vácuo (30Pa). Medidas de composição química pontuais (a nível de subgrão) também foram realizadas através da técnica EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia ou *Energy Dispersive Spectroscopy*) em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Para analisar a existência de macrossegregações ao longo da espessura do revestimento, foram realizadas medidas de composição química em intervalos de 0,5 mm a partir da interface revestimento (MS)/substrato até a superfície do revestimento (Figura 1).

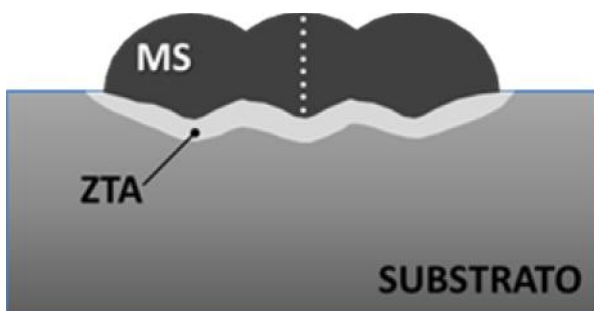


Figura 1: Traçado para medições de composição química para construção dos perfis de macrossegregações.

A fim de investigar o nível de microssegregação nos revestimentos foram levantados perfis de composição química numa altura de 3 mm do revestimento, onde as medições foram realizadas com espaçamento de 20 μm , de acordo com a Figura 2. Isto é, foram realizadas medições de composição química varrendo as regiões

interdendríticas e os núcleos das dendritas

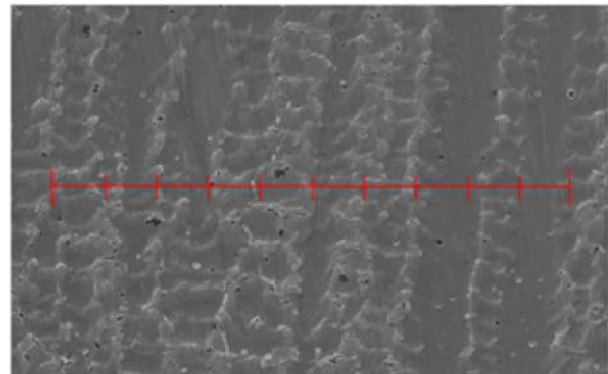


Figura 2: Traçado para medições de composição química para construção dos perfis de microssegregações.

Os ensaios de corrosão foram feitos, no laboratório de química da UFCG – Campus Cuité –, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 3), utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). O eletrodo de referência utilizado foi prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O contra eletrodo utilizado foi uma placa de platina. Os eletrodos de trabalho foram as amostras de ligas de níquel. O meio corrosivo utilizado foi uma solução de NaCl (1M).

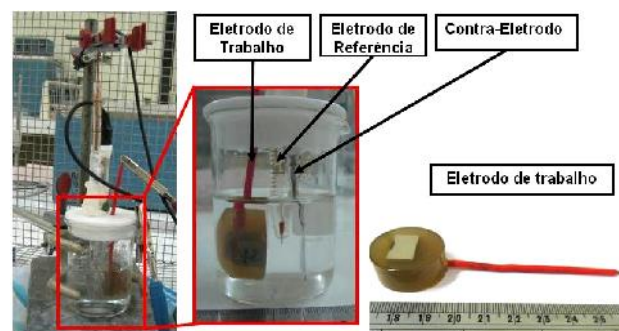


Figura 3: Célula eletroquímica para o ensaio de corrosão.



Durante os ensaios de corrosão, a célula eletroquímica ficou dentro de uma gaiola de Faraday, para isolar esta célula de influências eletromagnéticas do ambiente externo e, portanto, o corpo de prova que estiver em seu interior.

A quantificação das fases intermetálicas ricas em Mo foi realizada conforme o procedimento da Figura 3. Foi empregada uma malha com 1161 nós (cruzamento de uma linha horizontal com uma vertical).

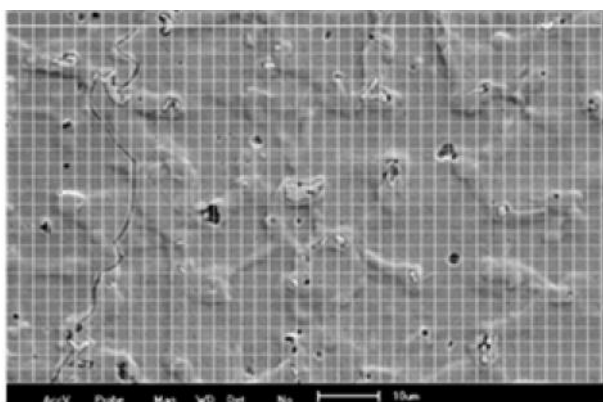


Figura 3: Procedimento para a determinação da quantidade de fases intermetálicas ricas em Mo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a composição química dos revestimentos obtidos. Estas composições foram obtidas numa área, na superfície do revestimento,

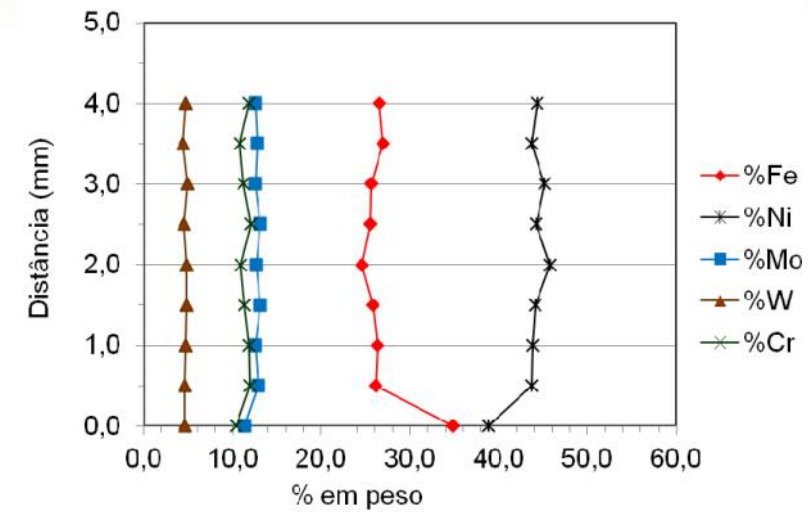
correspondente a um círculo de 3 mm de diâmetro.

Nota-se que quando o teor de Fe aumenta no revestimento, devido ao aumento da diluição, há uma redução nos teores de Ni, Mo e Cr. Estes elementos são considerados relevantes para proporcionar uma boa resistência à corrosão de uma liga de Ni. Observa-se também que o W sofre uma leve alteração. Outra informação que se pode obter destas composições químicas é que houve uma redução mais acentuada nos teores de Cr nos revestimentos, quando comparados com os teores de Mo, já que os mesmos possuem teores equivalentes no metal de adição, isto é, 15,30%Cr e 15,30%Mo. Este fenômeno pode ser devido a uma possível evaporação de óxidos de Cr expostos ao arco elétrico [DuPPONT *et al.*, 2009]. Menores teores de Ni, Cr, Mo e W em ligas de níquel podem reduzir a resistência à corrosão destas ligas.

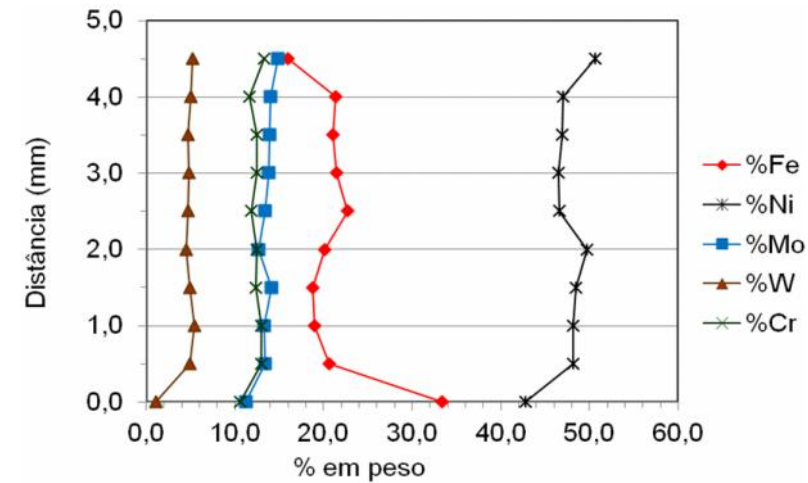
A Figura 4 apresenta a variação de composição química ao longo da altura de cada revestimento. Apesar de ocorrer algumas pequenas variações principalmente no teor de Fe, de uma maneira macro não houve variações significativas da composição química ao longo da altura do revestimento, com exceção daquelas medidas realizadas adjacentes à linha de fusão.

Tabela 2: Composição química numa área de 3 mm de diâmetro na superfície dos revestimentos.

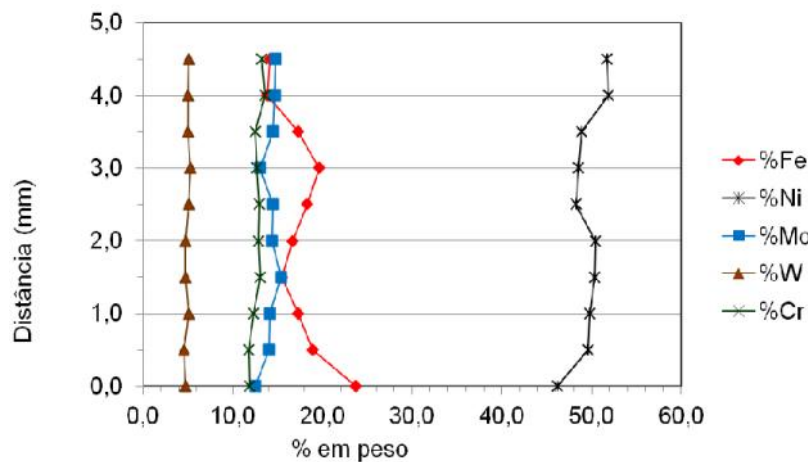
	RT1	RT2	RT3
Ni	46,23%	50,99%	52,72%
Fe	24,30%	16,38%	15,30%
Mo	13,86%	15,41%	15,46%
Cr	11,27%	12,85%	12,66%
W	3,27%	2,89%	2,54%
Mn	0,94%	1,28%	1,14%
V	0,33%	0,18%	0,15%



(a)



(b)



(c)

Figura 4: Variação da composição química ao longo da altura dos revestimentos. (a) RT1, (b) RT2 e (c) RT3.



Nota-se, portanto, que não houve macrossegregações acentuadas, ou “colônias” de elementos de liga, ao longo da altura do revestimento o que promoveria diferentes resistências à corrosão em um mesmo revestimento, dependendo da altura que o mesmo seria usinado. Esta ausência de “macrossegregações” pode ser atribuída ao fato do processo de soldagem utilizado ser mecanizado (SAW), com a DBCP permanecendo praticamente constante ao do deslocamento da tocha de soldagem. Numa soldagem manual a poça de fusão

poderá ser mais turbulenta, devido a alterações de velocidade de soldagem e DBCP promovidos pela fadiga de soldador. Souza Neto [2010], aplicou revestimentos de liga de Ni em substratos de aço carbono através de soldagem manual e constatou a presença macrossegregações ao longo da altura do revestimento.

As Figuras 5, 6 e 7 apresenta a variação de composição química ao longo das regiões interdendríticas e dos núcleos das dendritas para os revestimentos.

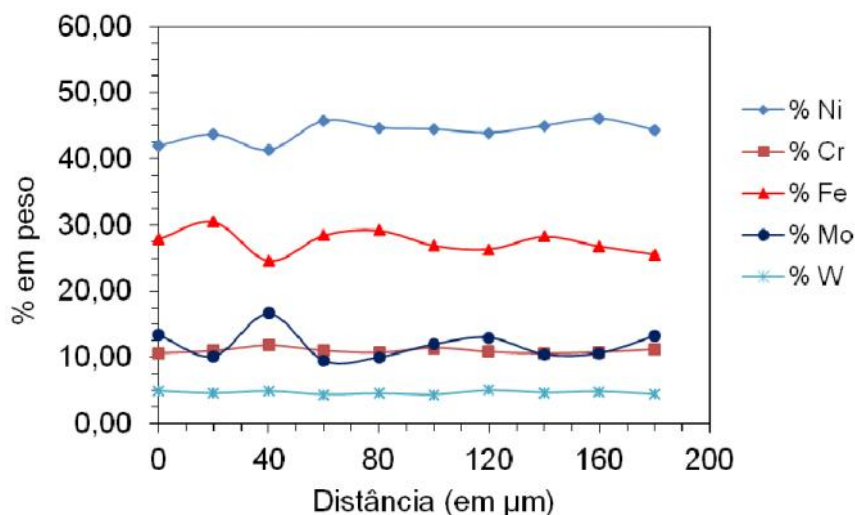


Figura 5: Perfil de microssegregação no revestimento RT1.

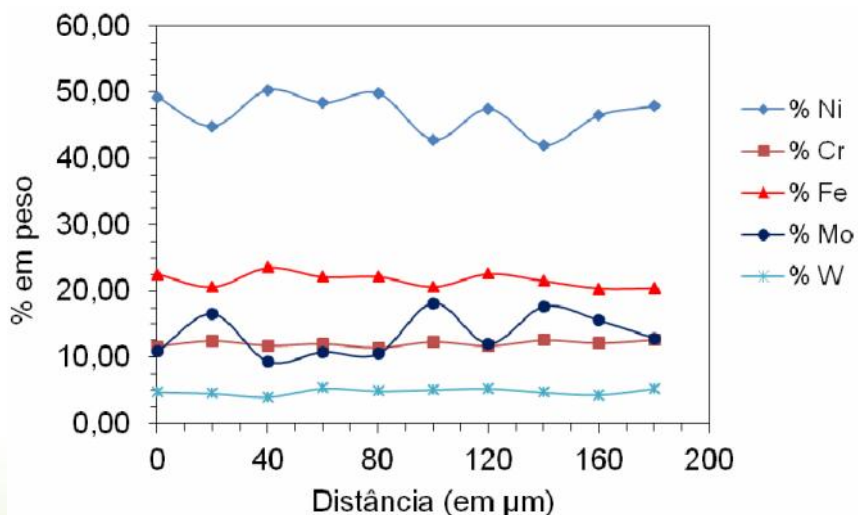


Figura 6: Perfil de microssegregação no revestimento RT2.

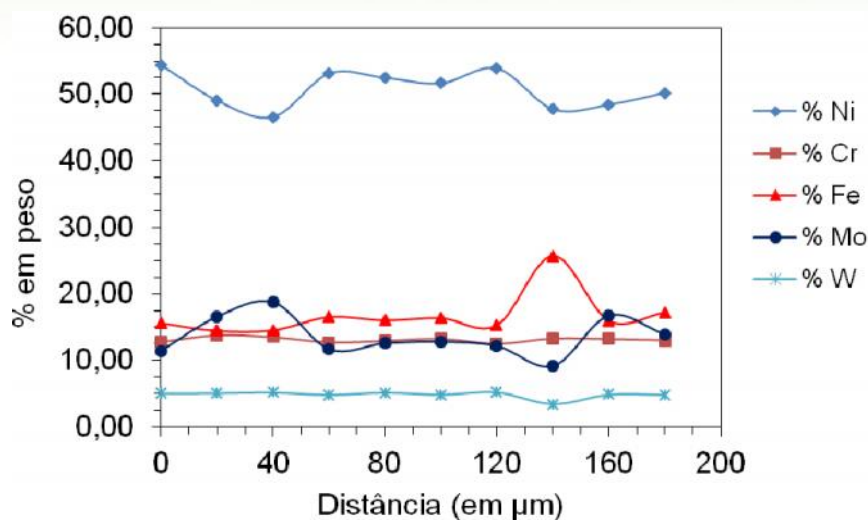


Figura 7: Perfil de microsegregação no revestimento RT3.

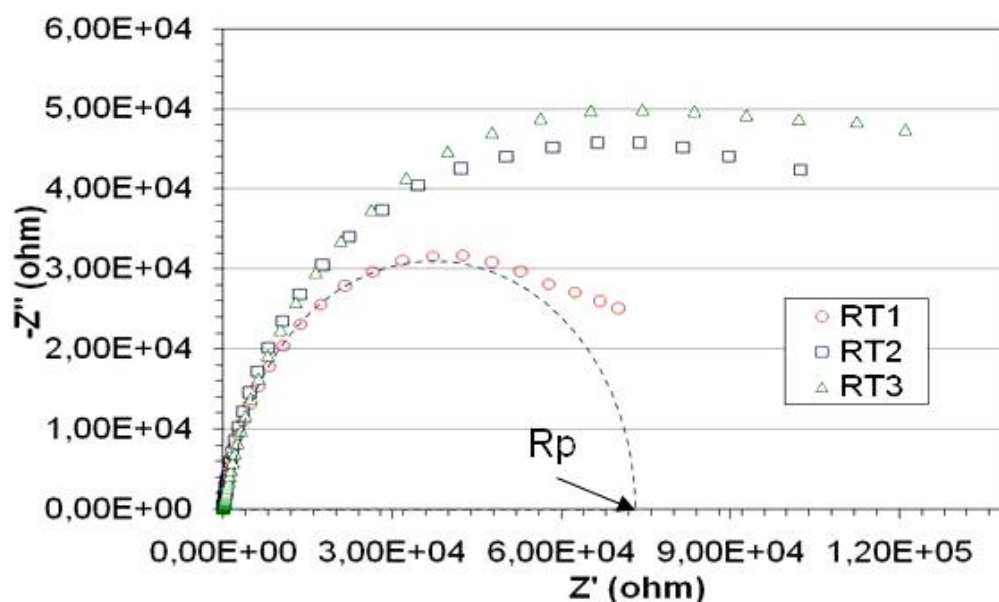


Figura 8: Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir dos revestimentos

Observa-se nestes perfis que quando o teor de Mo aumenta ocorre um empobrecimento no teor de Ni. Os maiores teores de Mo correspondem às regiões interdendríticas, as últimas regiões da liga a se solidificarem. Isto ocorre devido à segregação de Mo para o líquido remanescente nos espaços interdendríticos durante a solidificação do metal de solda [CIESLAK et al., 1986; BANOVIC et al., 2002; PERRICONE e DUPONT, 2006]. Este líquido enriquecido no final da solidificação favorece a

formação de fases intermetálicas ricas em Mo.

No entanto, observa-se que não houve variações muito significativas destas alterações (de %Mo e %Ni) entre os revestimentos. Contudo, o revestimento RT3 apresentou os maiores níveis de Ni, Mo e Cr, e menores níveis de teor de ferro. Isto também pode ser comprovado pela Tabela 2.

Na Figura 8 observa-se os resultados do ensaio de corrosão através da técnica de espectroscopia de



impedância eletroquímica (EIE) que é considerada uma técnica de monitoramento de corrosão não-estacionária. E, quanto mais alta for a curva, ou seja, quanto maior for o valor de R_p – cujo valor é tomado no eixo das abscissas traçando-se um semicírculo que melhor se ajuste à curva – maior será a resistência à corrosão do material exposto ao meio corrosivo [JAMBO e FÓFANO, 2008; SRIRAMAN *et al.*, 2007].

Observa-se que os revestimentos com menores diluições (RT2 e RT3) possuem os maiores valores de R_p em relação ao revestimento RT1, confirmando dessa forma a importância de se obter revestimentos com baixa diluição. Tal fato se deve provavelmente aos menores valores de I_m para RT2 e RT3 influenciados pelos altos valores de DBCP, o que resultou em menores teores de Fe e maiores teores de Ni, Cr e Mo nos revestimentos. Comparando os revestimentos (Figura 8), o RT3 apresentou a melhor resistência à corrosão, pois mostrou o maior valor de R_p .

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam as microestruturas dos revestimentos RT1, RT2 e RT3, respectivamente. Nota-se que o revestimento RT1 (Figura 9) além de apresentar um maior teor de Fe, apresentou uma maior quantidade de fases intermetálicas ricas em Mo (Tabela 3). Isto pode indicar que o nível de microsegregação no revestimento RT1 foi maior quando comparado com os demais revestimentos aplicados através das soldagens internas ao duto.

Por outro lado, o revestimento RT3 (Figura 11) foi o que apresentou a menor quantidade de fases intermetálicas (ricas em Mo) nos espaços interdendríticos, embora a microestrutura deste revestimento seja quase equivalente à do revestimento RT2 (Figura 10). Além disso, comparando a Figura 11 com as Figuras 9 e 10, observa-se que o revestimento RT3 apresentou uma menor área de regiões de núcleos dendríticos corroídas pelo

ataque químico. Isto pode indicar uma melhor resistência à corrosão deste revestimento (RT3).

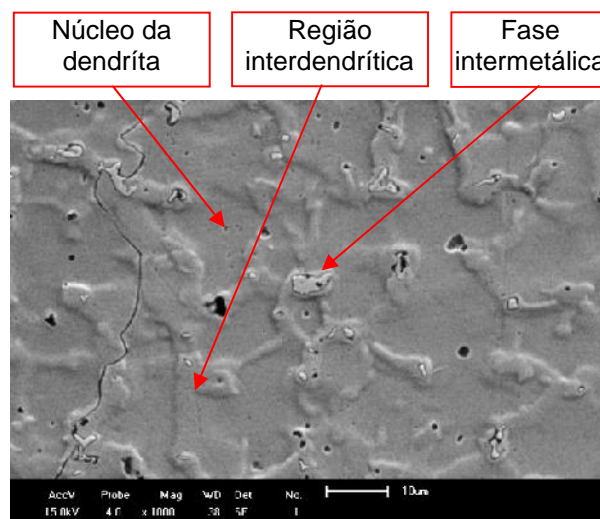


Figura 9: Revestimento RT1 (1000x).
Ataque: água régia fluorada

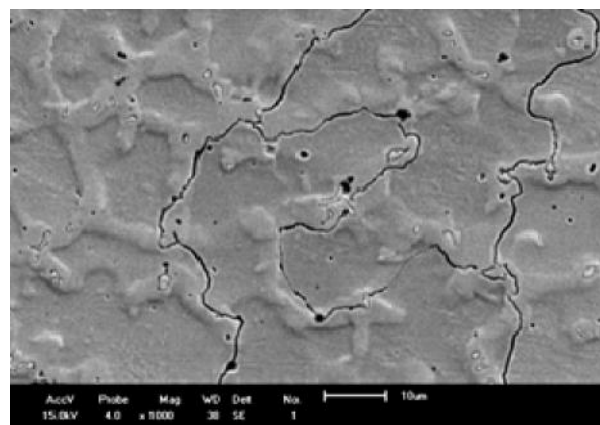


Figura 10: Revestimento RT2 (1000x).
Ataque: água régia fluorada

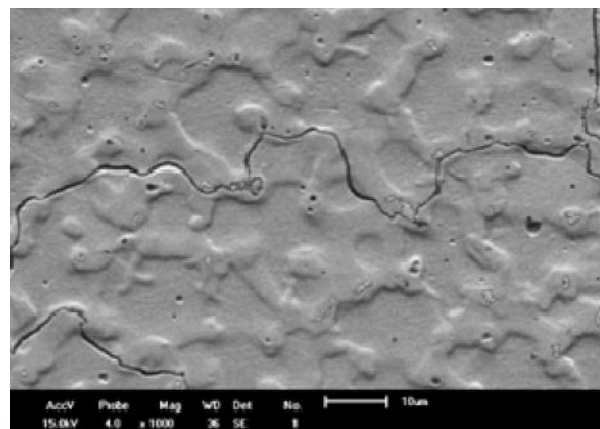


Figura 11: Revestimento RT3 (1000x).
Ataque: água régia fluorada



Tabela 3: Resumo dos resultados obtido para os revestimentos.

	DBCP (mm)	R_p (Ohm)	I (A)	Diluição (%)	% Fe	Percentual de fases intermetálicas
RT1	20,00	$7,52 \times 10^4$	$186,08 \pm 9,28$	24,30	25,94	5,43%
RT2	28,00	$1,12 \times 10^5$	$166,70 \pm 7,00$	17,22	15,40	4,48%
RT3	30,00	$1,29 \times 10^5$	$169,27 \pm 5,50$	14,29	14,67	4,22%

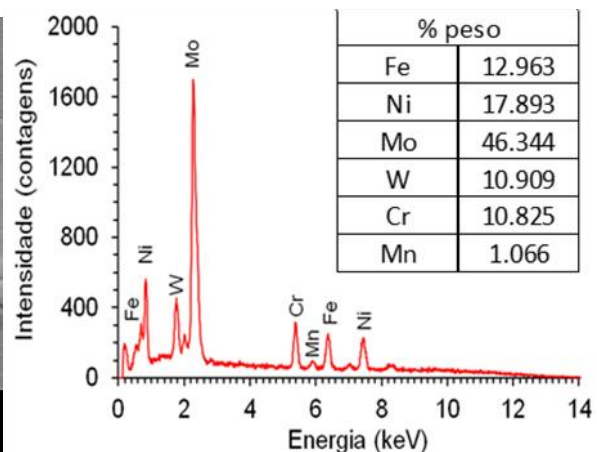
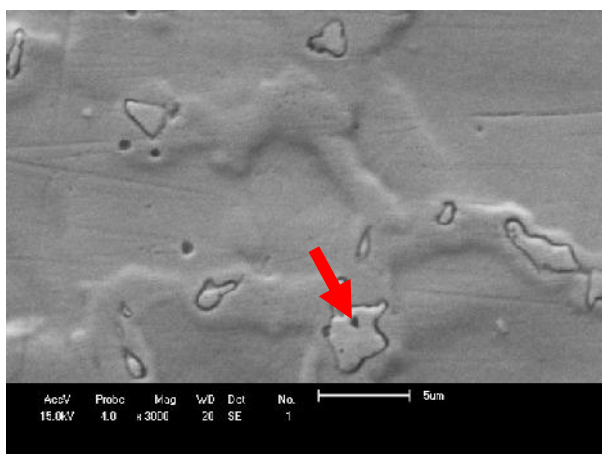


Figura 12: Fase intermetálica rica em Mo. (3000x). Ataque: água régia fluorada.

Diante do que foi exposto, verifica-se que o revestimento RT3 foi o que apresentou a melhor resistência à corrosão, já que o mesmo apresentou menores valores de diluição e teor de Fe associados a menores quantidades de fases intermetálicas ricas em Mo e W (Figura 12).

Quando o teor de Fe aumenta no metal de solda austenítico, implica no aumento do potencial de segregação de elementos tais como Mo. Isto é atribuído à diminuição da solubilidade de Mo na austenita quando o teor de Fe aumenta. Desde que o teor de Fe do metal de solda é controlado pela diluição – que por sua vez é controlada pelas variáveis do processo de soldagem – os parâmetros de soldagem influenciam indiretamente o potencial de segregação de Mo [BANOVIC *et al.*, 2002].

4. CONCLUSÕES

- Os perfis de composição química mostraram que não ocorreram macrosegregações ao longo da altura (espessura) dos revestimentos;
- Um aumento de 50 % na DBCP proporcionou um aumento de 71,54 % na resistência à polarização do revestimento;
- O revestimento (RT3) aplicado com $V_a = 7,5$ m/min, DBCP = 30,0 mm e $I_M = 169,3$ A apresentou a melhor resistência à corrosão quando comparado com os outros revestimentos, já que apresentou os menores valores de diluição e teor de Fe, maiores teores de níquel, molibdênio e cromo e menores quantidades de fases intermetálicas ricas em molibdênio e tungstênio.



5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem programa Capes/CNPq pela Bolsa de pesquisa, à FINEP, ao Cenpes/Petrobrás pelo suporte financeiro e à Rede Multitarefa de Materiais Avançados do Norte e Nordeste (REMULT) através do Núcleo de União e Revestimentos de Materiais (UNIREV).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANOVIC, S. W.; DUPONT, J. N.; MARDER, A. R.. Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 7, n. 6, p.374-383, 2002.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG, A. D.. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. **Metallurgical And Materials Transactions A**, v. 17, n. 11, p.2035-2047, 1986.

DUPONT, John N.; LIPPOLD, John C.; KISER, Samuel D.. **Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

JAMBO, Hermano Cezar Medaber; FÓFANO, Sócrates. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna Ltda, 2008.

PERRICONE, M.J.; DUPONT, J. N.. Effect of Composition on the Solidification Behavior of Several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo Alloys. **Metallurgical And Materials Transactions A**, v. 37, n. 4, p.1267-1280, 2006.

SILVA, Marcos Mesquita da et al. Revestimentos de Liga NiCrMo-4 Aplicados em Tubo de Aço Carbono.

Parte 1: Diluição, Teor de Fe e Dureza. In: I CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (CONEPETRO) E III WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO. **Anais...** Campina Grande: UFCG, 2015.

SOUZA NETO, F.A.S. **Avaliação de Revestimentos com Ligas de Níquel Aplicados por Soldagem em Tubulações para o Setor de Petróleo e Gás**. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Campina Grande-PB, 2010.

SRIRAMAN, K.r.; RAMAN, S. Ganesh Sundara; SESHADRI, S.k.. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. **Materials Science And Engineering A**, v. 460-461, n. 7, p.39-45, 2007.

TELES, PEDRO CARLOS DA SILVA. **Tubulações industriais: Materiais, Projeto, Montagem**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

TELLES, PEDRO CARLOS DA SILVA. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 276 p.

WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELLO, F. D. H. **SOLDAGEM: Processos e Metalurgia**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1992.