



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

PROJETO DE DOUTORADO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGEM – EEL-USP**

**Comportamento eletroquímico e resistência ao desgaste de ligas
variantes de Inconel 625: Efeito combinado de elevados teores
de Fe e C**

Orientadora:

Prof^ª. Dr^a. Maria Ismênia Sodero Toledo Faria

Co-orientador:

Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes

Lorena, outubro de 2021



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Sumário

1	Introdução.....	3
1.1.	Corrosão na indústria petrolífera	3
1.2.	Revestimento dissimilar à base de Inconel 625.....	4
1.3.	O Inconel 625 modificado.....	8
1.4.	Comportamento tribológico do Inconel 625	11
2.	Justificativa do trabalho e Motivação acadêmica.....	12
3.	Objetivo	13
4.	Materiais.....	14
5.	Procedimento Experimental.....	14
5.1.	Simulação computacional termodinâmica de fases presentes.....	15
5.2.	Caracterização microestrutural.....	15
5.2.	Ensaio eletroquímico	15
5.3.	Ensaio tribológico	16
5.4.	Ensaio de corrosão/erosão	17
6.	Resultados preliminares	18
7.	Resultados esperados	21
8.	Disponibilidade de infraestrutura.....	21
9.	Cronograma.....	22
10.	Plano de estudos.....	23
	REFERÊNCIAS.....	23



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

RESUMO

A liga Inconel 625 é de grande interesse para o setor químico e de óleo e gás, visto sua extensa aplicação como revestimentos em tubos para conferir melhor resistência à corrosão e ao desgaste. No entanto, existem poucas informações acadêmicas sobre o impacto das alterações ocorridas no processo de deposição deste material nos aços utilizados nas tubulações. Certamente o processo de soldagem utilizado na deposição da liga pode influenciar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste. Desta forma, o presente trabalho consiste em avaliar como o efeito combinado de elevados teores de Fe e C influencia no comportamento eletroquímico e na resistência ao desgaste de ligas variantes de Inconel 625. Para tal foram traçados objetivos como identificar as fases secundárias, oriundas da adição de ferro e carbono, através de técnicas de caracterização microestrutural e composicional; caracterizar a morfologia de cada fase em cada liga de Inconel 625 modificada; avaliar o comportamento de nobreza das fases presentes nestes materiais; avaliar o comportamento eletroquímico das ligas em solução aquosa de NaCl 3,5 %p; e, avaliar a resistência destas ligas ao desgaste em comparação à liga Inconel 625. A principal contribuição da presente proposta de pesquisa será fornecer informações, tanto do comportamento eletroquímico quanto do comportamento tribológico, de um conjunto de ligas de Inconel 625 modificadas pelo aumento simultâneo dos teores de Fe e C, disponibilizando informações que podem auxiliar na melhoria dos processos de fabricação dos equipamentos utilizados em ambientes agressivos, como fluidos que passam pelas tubulações das indústrias de extração de óleo e gás. Serão produzidas ligas de diferentes composições utilizando Inconel 625, aço AISI 1045 e grafite. Primeiramente o *software Thermo-Calc®* e a base de dados TTNI8 serão utilizados para uma análise inicial da influência das quantidades de Fe e C na presença das diferentes fases em equilíbrio das ligas Inconel 625. As amostras serão caracterizadas a fim de prepará-las para os ensaios eletroquímicos, tribológicos e de corrosão/erosão. Com os experimentos descritos nesta proposta pretende-se responder qual o comportamento eletroquímico das ligas de Inconel 625 modificadas e, especialmente, qual a influência da combinação de elevados teores de ferro e do carbono; qual o comportamento tribológico das ligas de Inconel 625 modificadas e qual a influência do teor de ferro e carbono nas propriedades de desgaste; e, quais são as modificações na microestrutura das ligas de Inconel 625 modificadas causadas pelos elevados teores de Fe e C, comparado aos resultados já presentes na literatura.



1 Introdução

1.1. Corrosão na indústria petrolífera

De acordo com um estudo internacional de medidas de prevenção, aplicação e economia, voltadas à tecnologia da corrosão (IMPACT), promovido pela *NACE International*, o custo anual estimado da corrosão é de US\$ 2,5 trilhões, o equivalente a 3,4% do PIB global.¹ Através de técnicas de controle da corrosão é possível economizar de 15 a 35% do valor mencionado, de US\$ 375 a US\$ 875 bilhões. Vale ressaltar que a estimativa não inclui riscos à segurança e acidentes ambientais.

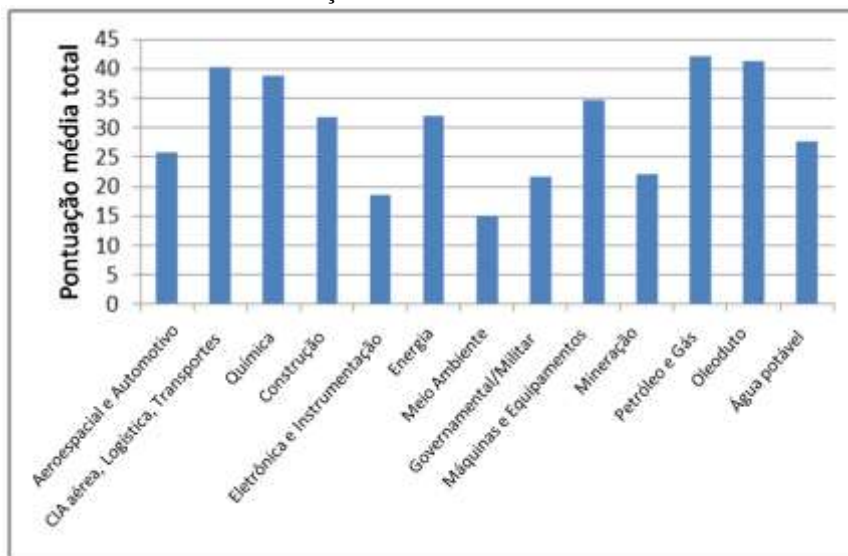
O estudo também ordenou o impacto dos custos da corrosão entre diversos setores como aeroespacial e automotivo, transporte, químico, construção, energia, metalurgia, militar e petróleo e gás, sendo o último o que detém o maior prejuízo devido à corrosão. A Figura 1 mostra a capacidade de cada setor pesquisado de se obter uma resposta satisfatória ao controle da corrosão. Nota-se que as indústrias de petróleo e gás, de gasoduto, de transporte e química, representam aproximadamente 50% da pontuação total e, dentre as quatro com maior capacidade, a que mais se destaca é a indústria de petróleo e gás. A pesquisa leva em consideração indústrias localizadas na Ásia, Austrália, Europa, América do Norte e o meio leste dos Estados Unidos.

A indústria de petróleo e gás conta com poços, anéis de perfuração, risers (tubos que ligam uma estrutura de produção offshore flutuante a um sistema submarino) que são utilizados para atividades de exploração, perfuração e produção, constituindo o que se chama upstream (exploração). E também dutos, terminais de gás natural liquefeito e refinarias que participam dos segmentos de midstream (refino) e downstream (distribuição). Cada parte do processo está sujeita a problemas de corrosão e como informado, representa um dos maiores custos operacionais do setor.

¹Dados de 2013.



Figura 1. Capacidade dos setores industriais em relação ao controle da corrosão.



Fonte 1: (Adaptado NACE International IMPACT, 2016).

1.2. Revestimento dissimilar à base de Inconel 625

Com o objetivo de aumentar a vida útil e a confiabilidade dos equipamentos e tubulações utilizados na indústria de petróleo e gás, a soldagem de revestimento à base de ligas de níquel tornou-se uma técnica viável para garantir alta resistência à corrosão e a um custo inferior comparado à tubulação maciça de superliga de níquel. Essa técnica é denominada soldagem dissimilar, na qual o revestimento é oriundo da fusão e da solidificação de um volume de metal formado pelas duas ligas diferentes (Silva *et al.*, 2012).

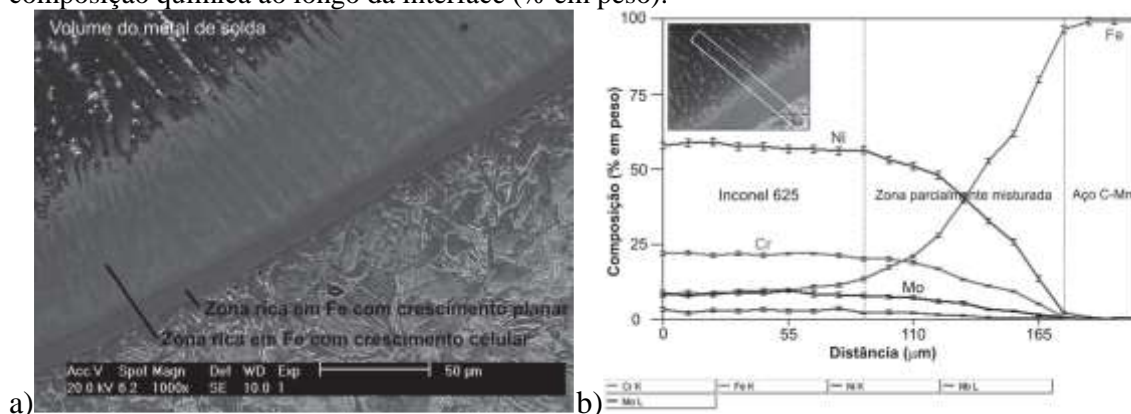
Dentre as ligas pertencentes à família Ni-Cr-Mo, a liga Inconel 625 destaca-se por sua alta resistência à corrosão e desgaste, quando exposta a vários meios corrosivos. Isso se deve ao alto teor de Cr (20 %p.) e adição de Mo (9 %p.). Os teores de ferro e de carbono são baixos para não afetar a resistência à corrosão e para minimizar a precipitação de fases indesejáveis nos contornos de grão, evitando possível corrosão localizada. Vale ressaltar que tais propriedades são obtidas no estado



solubilizado. A diluição da liga à base de níquel, principalmente com ferro do substrato (aço), acarreta alteração na resistência à corrosão do revestimento formado (Silva *et al.*, 2012).

Silva *et al.* (2012) investigaram os aspectos metalúrgicos da soldagem dissimilar de um aço Cr-Mn revestido por Inconel 625 e depositado pelo processo TIG com alimentação de arame frio. O estudo revelou que por meio da soldagem, forma-se uma interface revestimento/substrato composta por uma zona rica em ferro, com crescimento planar próxima do substrato, e por uma zona rica em ferro com crescimento celular próxima do revestimento, como mostra a Figura 2a. Na região lisa não há a presença de contornos de grão nem de interfaces entre células ou dendritas. Para essa interface dá-se o nome de zona parcialmente misturada (ZPM). Análises químicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) revelaram que na zona de transição ocorre um aumento do percentual de ferro e de níquel à medida que se aproxima do substrato e do revestimento, respectivamente, enquanto que houve um aumento em menor taxa no percentual de molibdênio, cromo e nióbio em direção ao revestimento, conforme Figura 2b. O gradiente de composição química é atribuído à mistura incompleta dos materiais na fase líquida e também à segregação do soluto durante a solidificação. O ferro, níquel e o cromo tendem a segregar para o sólido (coeficiente de distribuição $k > 1$), ao contrário do nióbio e do molibdênio que segregam para o líquido, enriquecendo a região interdendrítica. Essa redistribuição muda a composição global do líquido, o que leva à formação de fases secundárias, como as fases de Laves do tipo $(Fe, Ni, Cr)_2(Nb, Mo)$ e carbonetos MC, comumente do tipo NbC. Pode-se afirmar que a segregação de nióbio e molibdênio é o fator principal para formação de fase Laves, que diminui a resistência à corrosão da interface (Silva *et al.*, 2012).

Figura 2.a) Interface revestimento/substrato indicando a formação da zona parcialmente fundida, (b) Perfil de composição química ao longo da interface (% em peso).



Fonte 2: (Silva *et al.*, 2012).



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Xu *et al.*(2017) estudaram a composição química, a difusão do ferro e a microestrutura existente na interface substrato/revestimento de Inconel 625 depositado a laser na superfície do aço 316L. A fim de caracterizar cada região, 4 pontos foram analisados desde o revestimento até o substrato, conforme Figura 3a. A partir da linha de fusão desenhada na Figura 3b, é possível identificar uma área com grãos celulares acima e uma área parcialmente misturada abaixo da linha de fusão. Com uma ampliação maior, Figura 3c, observa-se que os grãos celulares sem dendritas de Inconel 625 estão distribuídos ao longo da linha de fusão e são similares aos encontrados na microestrutura da área revestida. Já a área parcialmente misturada se apresenta com diferentes espessuras ao longo da linha de fusão e contendo precipitados de ferrita. A composição química de cada ponto foi obtida por EDS. O alto teor de Nb e Mo no ponto 1, Figura 3d, indica a presença de fase Laves que consiste em precipitados nos contornos de grão localizados acima da área de grãos celulares. Nessa área, ponto 2 (Figura 3e), a concentração de Fe é maior que no revestimento, enquanto que a concentração de Ni é maior se comparado ao substrato, praticamente não sendo encontrados Nb e fase Laves. Na área parcialmente misturada, ponto 3 (Figura 3f), o alto percentual de Fe e Cr caracteriza a fase δ , semelhante ao encontrado no substrato, ponto 4 (Figura 3g). Uma linha de varredura foi traçada do revestimento ao substrato a fim de investigar a composição química e a difusão do ferro, e os resultados encontram-se no gráfico da Figura 3h. É observado um decréscimo do percentual em peso de Ni e ao mesmo tempo um aumento do percentual em peso de Fe, indicando uma transformação difusional do revestimento ao substrato. O alto teor de Nb (2,75%) e Mo (3,73%) na parte inferior do revestimento e acima da área de grãos celulares indica a presença de fase Laves. As curvas de polarização potenciodinâmicas produzidas no trabalho de Xu *et al.*(2017) são apresentadas na Figura 4. O comportamento eletroquímico do substrato e da interface revestimento/substrato em solução de 0,6 M NaCl, Figura 4a, apresentou oscilação de densidade de corrente a 0,5 V, sendo que o mesmo não ocorre no revestimento. Após a oscilação houve um aumento da densidade de corrente sem alteração significativa do potencial. Pode-se dizer que para as soluções à base de cloro os resultados indicaram que tanto o substrato quanto à interface são menos resistentes à corrosão por pite que o revestimento. Em solução de 0,5 M H₂SO₄, Figura 4b, observa-se que o potencial de corrosão do revestimento (166,9 mV) é maior que aquele da interface (-125,7 mV) e do substrato (-242,4 mV), indicando resistência à corrosão em meio ácido. A diferença do potencial de corrosão entre o revestimento, a interface e o substrato é mais de 200 mV, enquanto que o de potencial de início da passivação para as



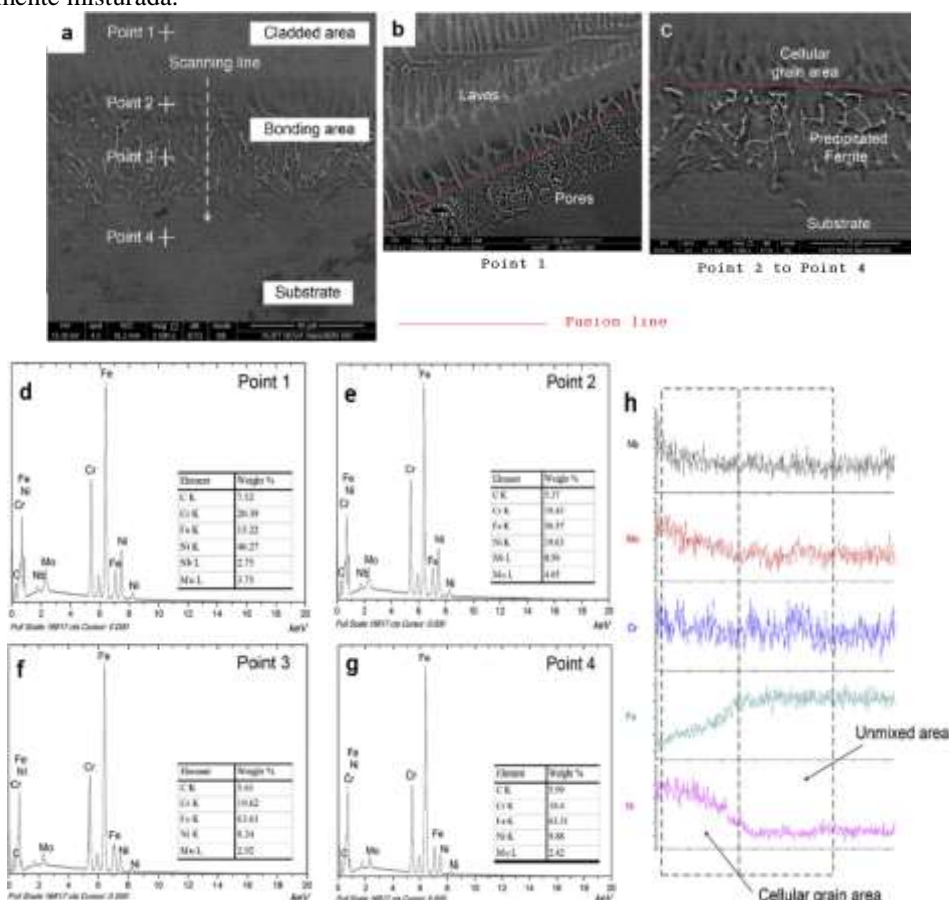
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

três áreas ocorre a 1V. O alto teor de cromo e molibdênio na liga Fe-Ni aumenta a resistência à corrosão. Como resultado, o revestimento exibe o melhor resultado para ambas soluções.

Silva *et al.*(2018) estudaram as diferentes fases formadas após um tratamento térmico de envelhecimento de um material formado por Inconel 625 depositado sobre um aço ASTM A36. Observa-se que a 650 °C ocorre a dissolução da fase Laves, Figura 5b, e o surgimento de carbonetos finos ao longo dos contornos de grão, Figura 5a. A 950 °C a fase Laves foi parcialmente dissolvida e o excesso de nióbio causou a precipitação da fase δ (Ni_3Nb), Figura 5c.

Figura 3. (a) Micrografia da interface Inconel 625 – 316L obtida através de microscopia eletrônica de varredura. (a) baixa ampliação mostrando a microestrutura próxima à linha de fusão, (b) alta ampliação da interface, (c) alta ampliação da interface obtida por EBSD, (d) composição química do ponto 1 correspondente ao revestimento, (e) composição química do ponto 2 correspondente à região de grãos celulares na interface acima da linha de fusão, (f) composição química do ponto 3 correspondente à região dos precipitados de ferrita na interface abaixo da linha de fusão, (g) composição química do ponto 1 correspondente ao substrato e (h) evolução do percentual de cada elemento químico da região de grãos celulares e da zona parcialmente misturada.

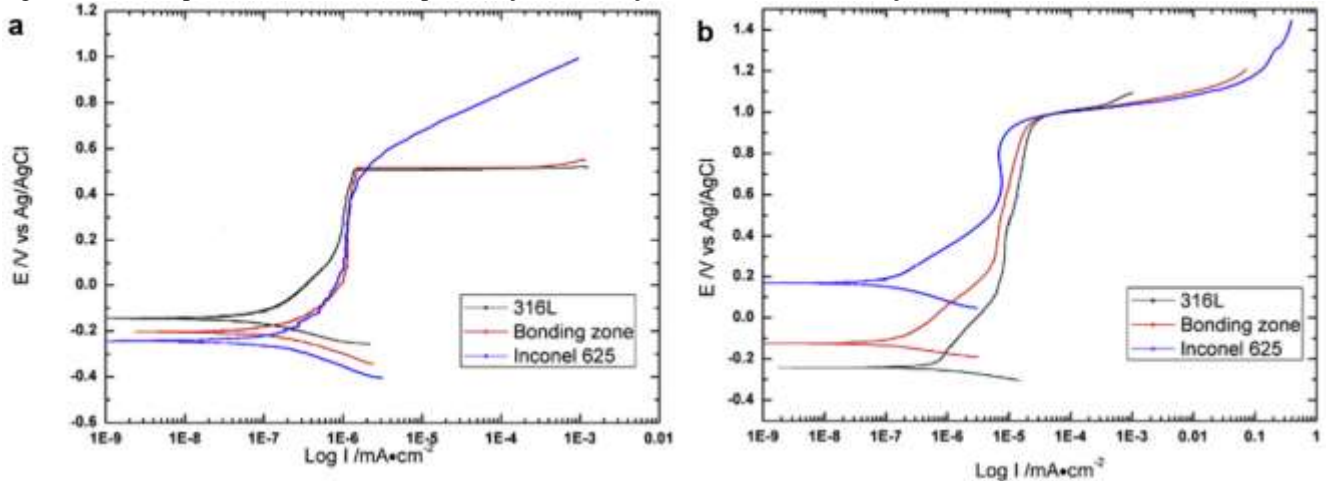


Fonte 3:(Xu *et al.*, 2017, ADAPTADO).



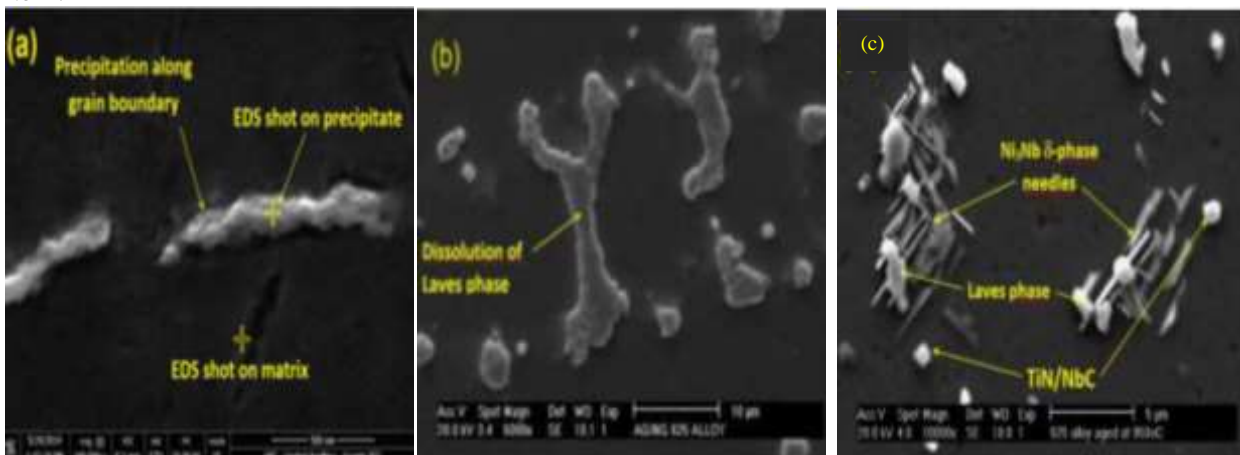
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Figura 4. Curvas potenciodinâmicas de polarização (a) solução 0,6 M NaCl (b) solução 0,5 M H₂SO₄.



Fonte 3: (Xu *et al.*, 2017).

Figura 5. a) Nano precipitados ao longo do contorno de grão; imagem obtida por espectroscopia dispersiva de energia (EDS), b) Dissolução da fase Laves e alguns precipitados cuboidais de carbonetos/nitretos de NbTi, c) Algumas fases secundárias formadas a partir da fase Laves não dissolvida: fase δ Ni₃Nb e partículas cuboidais de carbonetos/nitretos NbTi.



Fonte 4: (Silva *et al.*, 2018, ADAPTADO).

1.3. O Inconel 625 modificado

Abioye *et al.* (2015) estudaram o comportamento eletroquímico de um aço AISI 304 revestido por Inconel 625 em uma solução de 3,5%p. de NaCl, sem aeração. Foi constatado que ocorre uma diluição do ferro, devido à soldagem, que degrada a resistência à corrosão à medida que o percentual de diluição aumenta. Através da Figura 6 é possível perceber que o revestimento de Inconel 625 com 4,5% de ferro foi o que apresentou maior resistência à corrosão, aproximando-se do comportamento do

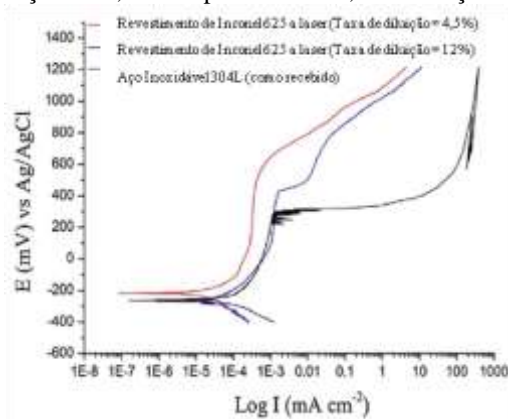


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Inconel 625. Houve uma queda de resistência quando o percentual de diluição subiu para 12% de ferro, ainda assim, foi superior ao comportamento do aço AISI 304 sem revestimento.

Figura 6. Curvas de polarização em solução de 3,5% em peso de NaCl, sem aeração à temperatura ambiente.



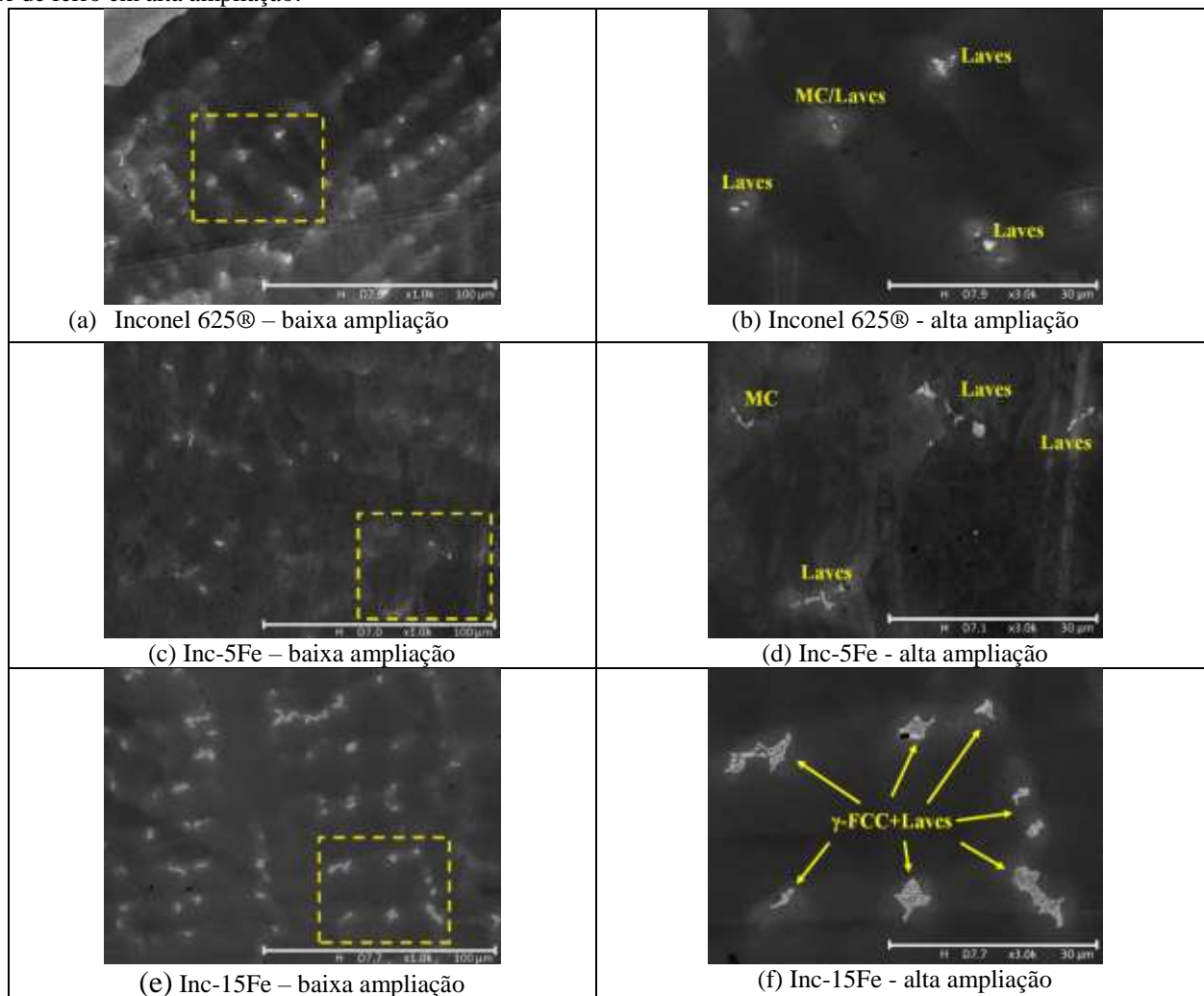
Fonte 5:(Abioye *et al.*, 2015).

Visando entender os efeitos de diferentes teores de Fe nas propriedades eletroquímicas da liga Inconel 625 modificada, Lourenço *et al.* (2021) investigaram ligas variantes Inconel 625 produzidas por fusão à arco e contendo 2 % p., 5 % p., 10 % p., 12 % p. e 15 % p. de Fe. Descobriu-se que todas as composições apresentaram estrutura dendrítica e, para teores menores de ferro, observou-se uma microestrutura composta por uma matriz γ -CFC, carbonetos do tipo MC e fase Laves com morfologia monolítica; para teores maiores de ferro a fase Laves se apresentou na forma eutética Laves+ γ -CFC e ocorreu uma diminuição/supressão de carbonetos do tipo MC. Pode-se dizer que o teor de ferro desempenha um papel importante na morfologia da fase Laves e determina se haverá precipitação de carbonetos ou não. A fração dos carbonetos MC coexistindo com Laves diminui com o aumento do teor de Fe, sugerindo consumo desses carbonetos pela Laves, ou a não formação dos carbonetos. Os resultados indicaram que a influência do aumento do teor Fe na alteração microestrutural e resistência a corrosão está correlacionada com a estabilidade da camada de óxido e a formação e supressão de carbonetos presentes nas ligas. Desta forma, os carbonetos são mais prejudiciais à resistência à corrosão do que a fase Laves e o aumento da resistência à corrosão nas ligas com teores maiores de ferro está associado à supressão de carbonetos MC. Através da Figura 7 é possível observar que os elementos mais pesados segregaram para as regiões interdendríticas, onde são encontradas fases secundárias ou constituintes cujo tamanho aumenta com o aumento do teor de ferro. Na amostra com 5% de teor de ferro foram encontrados carbonetos do tipo MC e fase Laves como fases secundárias, enquanto que houve ausência de carbonetos na amostra com 15% de teor de ferro.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Figura 7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do a) Inconel 625 puro em baixa ampliação, b) Inconel 625 puro em alta ampliação, c) Inconel 625 com 5 % em teor de ferro em baixa ampliação, d) Inconel 625 com 5 % em teor de ferro em alta ampliação, e) Inconel 625 com 15 % em teor de ferro em baixa ampliação e f) Inconel 625 com 15 % em teor de ferro em alta ampliação.

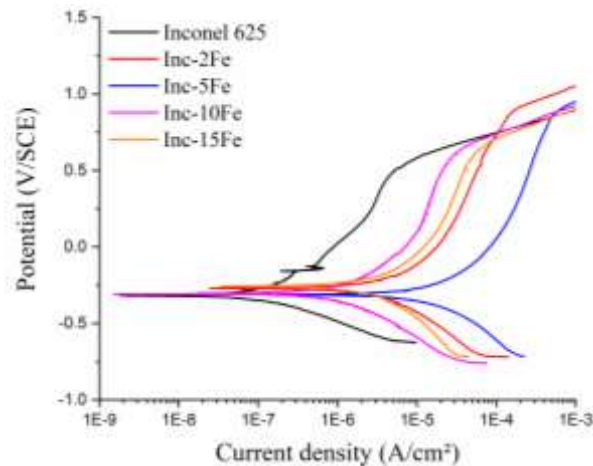


Fonte 6: (Loureño *et al.*, 2021).

Através das curvas de polarização potenciodinâmicas mostradas na Fig. 8, observa-se que a amostra com 5 %p. de ferro possui a menor resistência à corrosão e as ligas obtidas com teores de ferro acima deste teor apresentaram uma melhora na resistência à corrosão. Os dados corroboraram que maiores teores de ferro não necessariamente leva a uma queda na resistência à corrosão, como esperado pela literatura. Tal característica pode ser atribuída à mudança na morfologia da fase Laves e à supressão dos carbonetos MC, decorrido do aumento do teor de Fe, que preferencialmente formou a fase de Laves, rica em Nb, em detrimento do carboneto NbC (Loureño *et al.*, 2021).



Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmica para o Inconel 625 e suas variantes em solução de 3,5 % p. de NaCl a temperatura ambiente.

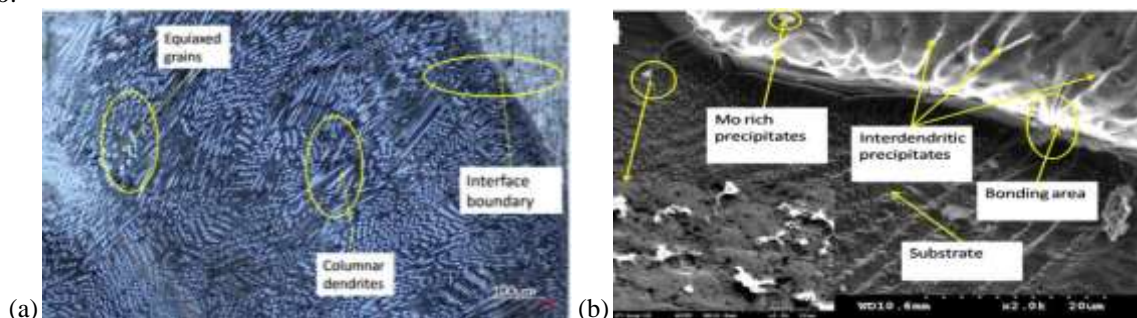


Fonte 6: (Lourenço *et al.*, 2021)

1.4. Comportamento tribológico do Inconel 625

Evangeline *et al.* (2019) estudaram a microestrutura e as propriedades eletroquímicas e tribológicas do Inconel 625 depositado em baixa diluição por transferência de metal frio em aço inoxidável austenítico 316L. Foram realizados 9 experimentos variando os valores de tensão, corrente de soldagem, ângulo da tocha e a velocidade de soldagem. Pode-se observar através da Figura 9a a presença de fase Laves e γ eutético. À medida que a quantidade de Ti aumenta, o tamanho da fase Laves aumenta e a estrutura se transforma a partir da estrutura pontiaguda para lamelar. O revestimento é composto por poucas dendritas colunares mostrando crescimento epitaxial. Conforme análise de EDS, Figura 9b, a fase cinza claro contém Al, Ni, O, C, Cr e Mo e a fase cinza escuro contém Ni, Cr, Mo, C, O, Al e Nb. As partículas brancas são formadas por Nb, Ni, Mo e Cr.

Figura 9. a) Micrografia do revestimento em baixa ampliação, b) Micrografia obtida por MEV da interface revestimento-substrato.



Fonte 7: (Evangeline *et al.*, 2019)

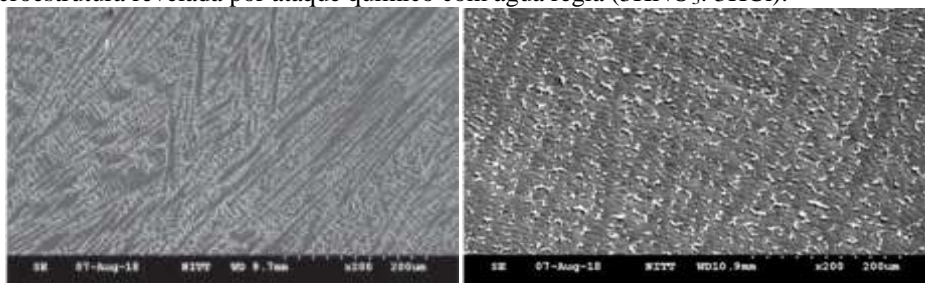


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

As amostras foram submetidas a um ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% NaCl a 24°C. As Figuras 10a e 10b mostram as amostras antes e após o ensaio, respectivamente. Ambas apresentam estrutura dendrítica e as regiões escuras revelam os núcleos de dendritas colunares, já as regiões brilhantes visíveis indicam a presença de NbC.

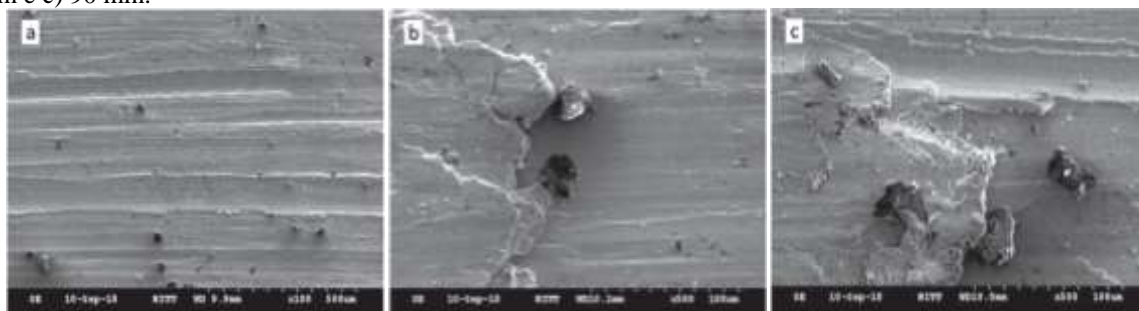
Figura 10. Imagem obtida pelo MEV da superfície da amostra a) antes do ensaio eletroquímico, b) após o ensaio eletroquímico. Microestrutura revelada por ataque químico com água régia (3HNO₃: 3HCl).



Fonte 7: (Evangeline et al., 2019)

Com relação ao comportamento tribológico, concluiu-se que as fases presentes no revestimento que possuem maior dureza atuam como uma camada protetora, melhorando a resistência ao desgaste do material. As micrografias obtidas por MEV, Figuras 11a, 11b e 11c, mostram a superfície desgastada ao longo do tempo. No início do ensaio, surgem pequenas fraturas na superfície desgastada devido aos flocos removidos da área revestida, conforme Figura 11a. A aparência de “arado” se justifica pelo desprendimento de partículas abrasivas durante o ensaio. Ao longo do tempo o desgaste altera a morfologia da amostra como apresentado nas Figuras 11b e 11c. A carga aplicada também influencia na taxa de desgaste. Quando se aplica uma carga de 90 N no sistema, a taxa de desgaste é o dobro das obtidas com 20 N e 50 N.

Figura 11. Micrografias obtidas por MEV da superfície desgastada do revestimento após o ensaio tribológico em a) 40 min, b) 60 min e c) 90 min.



Fonte 7: (Evangeline et al., 2019)



2. Justificativa do trabalho e Motivação acadêmica

A liga Inconel 625 é de grande interesse para o setor químico e de óleo e gás, visto sua extensa aplicação como revestimentos em tubos para conferir melhor resistência à corrosão e ao desgaste. No entanto, existem poucas informações acadêmicas sobre o impacto das alterações de composição química, ocorridas no processo de deposição, nas propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste. Como o processo de produção dos equipamentos que utilizam tais revestimentos devem atender à normas rígidas, o presente projeto de pesquisa visa contribuir com informações sistematizadas a respeito da liga de Inconel 625 modificada com diferentes teores de ferro e carbono, a fim de avaliar a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão e na resistência ao desgaste deste material.

Um exemplo de utilização desta liga como revestimento na indústria de extração de petróleo é no equipamento “árvore de natal molhada”, que possui tubulações revestidas com Inconel 625 em seu interior, o qual entra em contato direto com o petróleo no processo de extração. A norma API-6A, utilizada na fabricação destes equipamentos estipula que o revestimento de Inconel 625 deve apresentar um teor máximo de 5 %m. em Fe em locais mais críticos ou 10 %m. para locais menos críticos (API-6A, 2009), os teores de ferro precisam ser baixos a fim de não comprometer a resistência à corrosão e ao desgaste. Entretanto, os resultados obtidos até o momento por Lourenço *et al.* (2021) mostraram que uma liga com alto teor de ferro pode se comportar eletroquimicamente de forma semelhante ao Inconel 625. Observou-se, ainda, uma melhora na resistência à corrosão da liga Inconel 625 modificada com o aumento do teor de Fe (10%p => 30%p Fe).

O presente trabalho de pesquisa dará continuidade aos estudos iniciados no Grupo de Pesquisa SoldaEEL, visando obter maiores informações sobre o efeito combinado entre o aumento do teor de ferro e carbono, assim como avaliar se o efeito do aumento do teor de ferro, que se mostrou não afetar a queda da resistência a corrosão da liga Inconel, pode seguir o mesmo comportamento, quando se trata de resistência ao desgaste.

Desta forma, a principal contribuição da presente proposta de pesquisa será fornecer informações, tanto do comportamento eletroquímico quanto do comportamento tribológico, de um conjunto de ligas de Inconel 625 modificadas pelo aumento simultâneo dos teores de Fe e C, disponibilizando informações que podem auxiliar na melhoria dos processos de fabricação dos



equipamentos utilizados em ambientes agressivos, como fluidos que passam pelas tubulações das indústrias de extração de óleo e gás.

3. Objetivo

O objetivo desta proposta de doutorado é analisar o efeito simultâneo do ferro e carbono no comportamento eletroquímico e de resistência ao desgaste da liga Inconel 625 modificada. Para se alcançar o objetivo geral mencionado, é proposto que se concluam os seguintes objetivos específicos:

- a) Identificar as fases secundárias, oriundas da adição de ferro e carbono, através de técnicas de caracterização microestrutural e composicional;
- b) Caracterizar a morfologia de cada fase em cada liga de Inconel 625 modificada;
- c) Avaliar o comportamento de nobreza das fases presentes nestes materiais;
- d) Avaliar o comportamento eletroquímico das ligas em solução aquosa de NaCl 3,5 %p;
- e) Avaliar a resistência destas ligas ao desgaste em comparação à liga Inconel 625.

4. Materiais

Os materiais a serem utilizados no presente trabalho são fios de Inconel 625, cedido pela empresa *OneSubsea*, cuja composição química é apresentada na Tabela 1, aço AISI 1045, cuja composição química é apresentada na Tabela 2, e grafite de alta pureza.

Tabela 1 – Composição química da liga Inconel 625.

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	Fe	Al	Ti	Ni	Nb	Ta	Cu
Min %	–	–	–	–	–	20,00	–	8,00	–	–	–	58,00	3,15	–	–
Max %	0,10	0,50	0,50	0,015	0,015	23,00	1,00	10,00	5,00	0,40	0,40	–	4,15	0,05	0,50

Fonte 8: Alloy Wire International ®.

Tabela 2 – Composição química do Aço AISI 1045.

Elemento	C	Mn	Si	P	S
Min %	0,43	0,60	–	–	–
Máx %	0,48	0,90	0,20	0,030	0,05

Fonte 9: ArcelorMittal.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

A partir destes materiais serão produzidas ligas com teor de ferro variando de 2%p a 30%p e teor de carbono de até 0,3%peso. As ligas a serem produzidas serão analisadas no estado bruto de solidificação e possivelmente após tratamentos térmicos a serem definidos.

5. Procedimento Experimental

Conforme informado, serão produzidas ligas de diferentes composições utilizando Inconel 625, aço AISI 1045 e grafite. Os materiais serão fundidos a arco sob argônio de alta pureza (min. 99,995% de pureza) em um cadinho de cobre refrigerado à água, usando um eletrodo de tungstênio não consumível. Para assegurar a homogeneidade das amostras, estas serão refundidas 5 vezes e viradas a cada refusão. Os lingotes obtidos serão então usinados, sendo uma parte destinada à caracterização microestrutural e a outra a ensaios eletroquímicos e ensaios tribológicos, seguindo a mesma rota de experimentos realizada por Lourenço *et al.* (2021).

Duas ligas, uma com 5 %.p de ferro e 0,02 %.p de carbono e outra com 15 %.p de ferro e 0,07 %.p de carbono já foram produzidas, conforme o procedimento descrito, para compor os resultados preliminares desta proposta. Estima-se que um total de 8 composições de ligas serão avaliadas na presente proposta.

5.1. Simulação computacional termodinâmica de fases presentes

O *software Thermo-Calc®* e a base de dados TTNI8 serão utilizados para uma análise inicial da influência das quantidades de Fe e C na presença das diferentes fases em equilíbrio das ligas Inconel 625. Estas simulações são essenciais para que se conheça melhor quais as fases possíveis de serem encontradas no material no estado bruto de fusão e como ocorre o processo de solidificação das ligas estudadas.

5.2. Caracterização Microestrutural

As amostras destinadas à caracterização microestrutural, após o corte, serão embutidas a frio e lixadas com lixas de SiC até a granulometria #1200 e logo após submetidas a um polimento com alumina de 1 μ m. Em seguida será realizado ataque eletrolítico com de solução H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇ a 5



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

V por cerca de 4 minutos. As amostras serão então analisadas por microscopia óptica (MO) utilizando um microscópio Zeiss AxioVert e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Hitachi 3000.

5.3. Ensaios Eletroquímicos

As amostras para os ensaios eletroquímicos terão 8 mm de diâmetro por 17 mm de comprimento e serão encaixadas em um suporte de teflon, resultando uma área circular de análise de 0,5 cm². Depois serão lixadas com lixas de SiC até a granulometria #800, limpas com água destilada e secas. Então, serão transferidas a uma solução de NaCl 3,5% em peso e a uma solução de FeCl₃ 6% em peso em temperatura ambiente para os ensaios de corrosão.

A sequência experimental utilizada nos ensaios de corrosão consistirá, inicialmente, no acompanhamento do potencial em circuito aberto (OCP) em função do tempo ao longo de 3 horas, seguida da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), empregando uma perturbação sinusoidal de 0,01 V (rms) varrendo frequências entre 100000 e 0,01 Hz, coletando 10 pontos por década. Posteriormente, será feito um teste de polarização potenciodinâmica de baixa taxa de varredura, variando o E_{corr} de -0,5 a 2 V/SCE em relação ao E_{ocp} , a uma taxa de varredura de 0,001 V/s, finalizando o experimento caso a corrente anódica alcançasse 0,001 A/cm², a fim de evitar corrosão severa das amostras. Todos os ensaios serão realizados em triplicata, para estimar a densidade de corrente (i_{corr}) através da extrapolação catódica linear para $E_i = 0$ a partir das curvas de polarização. Será utilizado uma célula eletroquímica típica de 3 eletrodos, composta de um contra eletrodo de Pt (12 cm² de área), um eletrodo de calomelano saturado (SCE, Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho sendo a amostra. Os resultados serão obtidos através do Electrochemical Interface SOLARTRON modelo 1287 A e do Frequency Response Analyzer SOLARTRON modelo 1260 A, comandados pelo software Corrware2 / Zplot SOLARTRON modelo 125587S. Por fim a superfície de cada amostra será analisada no microscópio eletrônico de varredura e, os espectros experimentais interpretados baseados em modelos de circuitos elétricos equivalentes com o auxílio do software de adaptação ZView da Scribner Associates.

Também poderão ser propostos ensaios em outros meios, assim como será empregada a técnica de polarização cíclica para se observar o comportamento de repassivação das amostras.



5.4. Ensaio Tribológicos

Os ensaios de micro-abrasão serão realizados utilizando um tribômetro da marca PLINT TE-66, segundo metodologia de Marques (2018). Os corpos de prova serão confeccionados com 30 x 25 x 5 mm aproximadamente, lixados com lixas de SiC de granulometrias #180, #220, #320, #500, #800 e #1200, e polidos com alumina de 1 µm. Esta máquina contém um braço de alavanca que sustenta um peso morto de 0,3 N numa extremidade e a amostra em outro. Para promover o desgaste no corpo de prova, uma esfera de aço inoxidável martensítico AISI 52100 de dureza 800 HV com 25,4 mm de diâmetro rotaciona na superfície da amostra, havendo uma lama com partículas abrasivas no meio a fim de produzir desgaste abrasivo em escala micrométrica.

O objetivo do ensaio é determinar o coeficiente de desgaste dado pela equação 2, onde k é o coeficiente de desgaste em $\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, b o diâmetro da calota desgastada em mm, ϕ_{esfera} o diâmetro da esfera (contracorpo) em mm, S a distância de deslizamento em m e N a força normal de contato em N.

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \phi_{\text{esfera}} \cdot S \cdot N} \quad (2)$$

A medição do diâmetro da calota desgastada será feita através de imagem adquirida através do microscópio acoplado ao microabrasômetro e a análise será conduzida pelo programa Infinity Analyze 4.5.

5.5. Ensaio de corrosão/erosão

Os ensaios de corrosão-erosão serão realizados através de um dispositivo construído na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no qual uma célula eletroquímica modificada permite a obtenção dos dados de polarização de uma amostra sob condições de fluxo de uma suspensão formada por eletrólito mais partículas (quartzo). Os ensaios serão conduzidos segundo a metodologia de Ochoa (2007). Uma bomba peristáltica da marca Watson Marlow é utilizada para bombear o fluido sem



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de Lorena – EEL

contato com as partes metálicas do dispositivo, a fim de evitar a contaminação do eletrólito. De acordo com a classificação 50-40 AFS, as partículas de quartzo terão um tamanho médio entre 300 a 420 μm e a função de abrasivo. Elas serão misturadas com uma solução de 3,5% NaCl a 20°C, sendo o conteúdo de sólidos da lama de aproximadamente 10% (peso), e projetadas a um ângulo de 90° a uma velocidade de 4 m/s, que é o máximo suportado pela bomba peristáltica. Antes de proceder com os ensaios, amostras quadradas com 10 mm de lado e 2 mm de espessura serão lixadas por meio de lixas de SiC de granulometria #600. Para cada 2 horas de ensaio haverá substituição da lama.

Nesta etapa serão realizados dois tipos de ensaios, um para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica e outro de perda de massa por efeitos eletroquímicos e/ou mecânicos sem aplicação de potencial externo, com posterior retirada dos corpos de prova para pesagem. Para os ensaios de polarização será utilizado um potenciostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) modelo 273 com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina. O pH e a temperatura serão monitorados através de um pH-metro da marca Digimed DM22 e de um termômetro de mercúrio em contato com a solução, respectivamente. Antes de iniciar o ensaio, as amostras serão submersas em solução durante 5 minutos sem aplicação de carga, a fim de estabelecer uma dupla camada elétrica. O objetivo será determinar os seguintes parâmetros: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente passiva (I_{pass}) e o potencial de pite (E_p). Para os ensaios de perda de massa, as amostras primeiramente serão lavadas, limpas em ultrassom, secas em ar quente e pesadas numa balança eletrônica Shimadzu AUW220D com precisão de 0,01mg. O pH e a temperatura serão monitorados durante todo o ensaio. Os ensaios de perda de massa serão realizado em duplicata para cada amostra.

Através dos ensaios descritos será possível calcular o sinergismo segundo a norma ASTM G 119 dado pela equação 3, onde ΔK_e é o aumento na erosão devido à influência da corrosão e ΔK_c é o aumento na corrosão devido à influência da erosão.

$$S = \Delta K_e + \Delta K_c \quad (3)$$

6. Resultados preliminares

As duas ligas no estado bruto de fusão foram analisadas via MEV e submetidas a um mapeamento de EDS e em ambas aparecem locais cujas composições sugerem fase Laves, carbonetos metálicos (MC), combinação Laves e MC; e carboneto de nióbio na amostra com 15 %p. de ferro. As

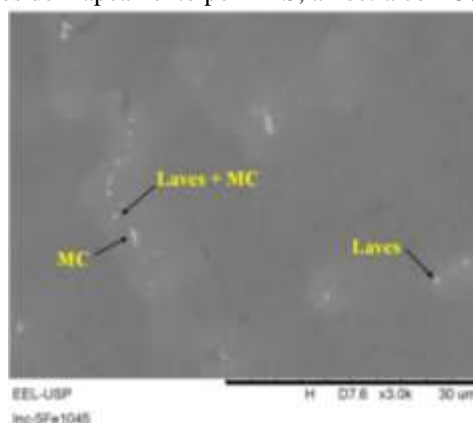


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Figuras 12 e 13 discriminam as fases e as Tabelas 4 e 5 os seus respectivos percentuais atômicos para a amostra com 5%p. de ferro e para a amostra com 15p.% de ferro, respectivamente. Através das Figuras 12 e 13 é possível observar que o tamanho das fases secundárias aumenta quanto maior o teor de ferro. De acordo com a composição medida por EDS, nas duas amostras não foi encontrado Mo nos carbonetos MC.

Um ponto que difere dos resultados obtidos por Lourenço *et al.*, 2021, é o aumento do número de carbonetos na liga com 15% em teor de ferro, além da morfologia da fase Laves apresentar-se de forma alongada na mesma liga.

Figura 12. Identificação das fases através de mapeamento por EDS; amostra com 5%p. de ferro.



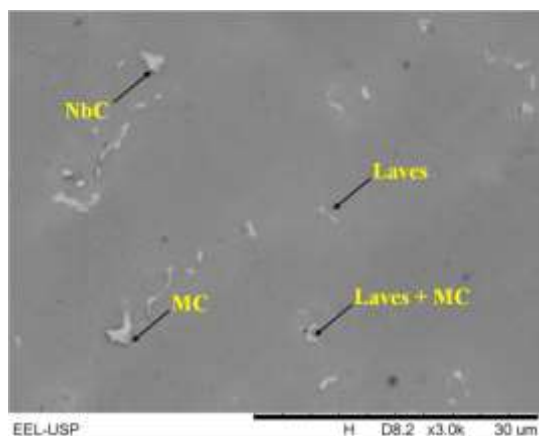
Fonte: próprio autor.

Tabela 4: Composição medida por EDS em percentual atômico dos pontos indicados na Figura 12.

Elemento	Laves	MC	Laves + MC
Nb	3,5	70,3	32,3
Ni	60,8	14,2	36,8
Cr	23,9	8,8	17,3
Mo	6,4	-	7,4
Fe	5,5	1,9	3,9
Ti	-	4,7	2,2

Fonte: próprio autor.

Figura 13. Identificação das fases através de mapeamento por EDS; amostra com 15%p. de ferro.



Fonte: próprio autor.

Tabela 5: Composição medida por EDS em percentual atômico dos pontos indicados na Figura 13.

Elemento	NbC	MC	Laves + MC	Laves
Nb	75,4	76,9	24,7	4,1
Ni	8,8	7,4	39,5	53,7
Cr	5,1	6,2	16,3	21,0
Mo	-	-	7,8	6,8
Fe	2,8	3,2	10,6	14,4
Ti	7,9	6,4	1,1	-

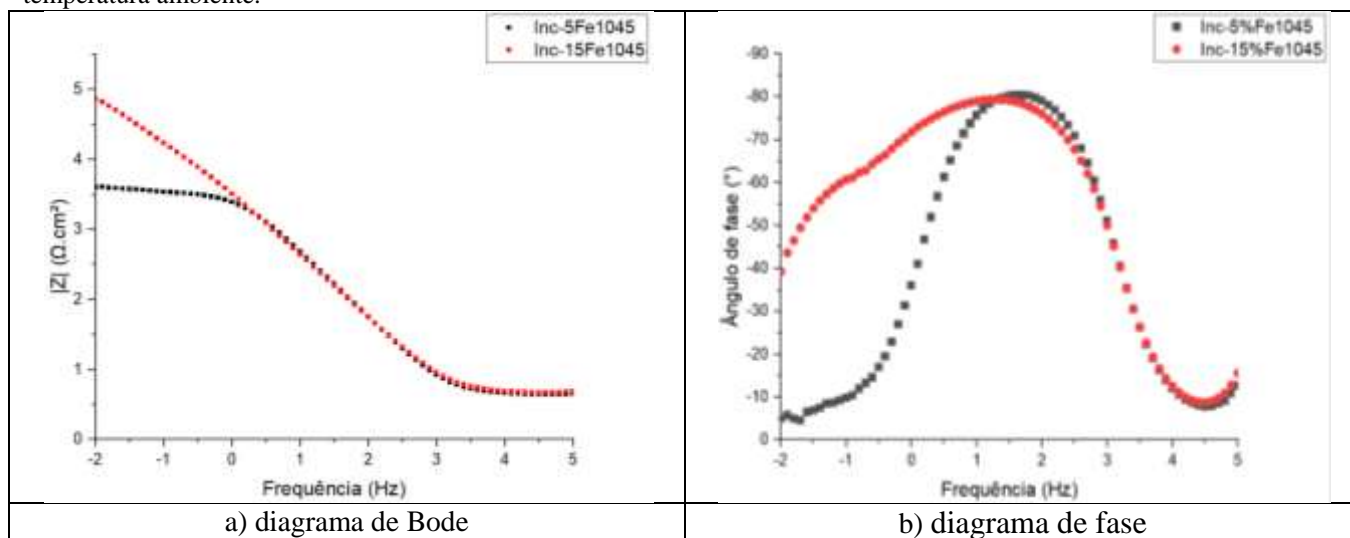
Fonte: próprio autor.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (IES) são apresentados na Figura 14, onde é possível notar que os valores de impedância em baixa frequência são maiores para a amostra com 15%Fe, diagrama de Bode da Figura 14a. A diferença de comportamento torna-se mais visível na Figura 14b, na qual é possível observar valores de ângulo de fase mais elevados em baixas frequências para a liga com teor mais elevado de Fe (15%p.). Tais resultados são compatíveis com o trabalho de Lourenço *et al.*, 2021, onde o módulo de impedância em baixa frequência apresenta o valor mais baixo para a liga com 5% em teor de ferro fazendo com que seja a liga com menor resistência à corrosão, e a diferença do ângulo de fase para altas frequências (10^2 - 10^3 Hz) é pequena entre as duas ligas relatadas.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Figura 14. Ensaio de EIS para as ligas modificadas com diferentes teores de ferro puro em solução de NaCl 3,5 %p. a temperatura ambiente.



Fonte: próprio autor.

A Figura 15 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as duas ligas em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. A densidade de corrente de corrosão da amostra com teor de ferro igual a 5% foi maior que a da amostra com 15%, conforme dados da Tabela 6. Isso significa que a amostra com menor teor de ferro possui menor resistência à corrosão se comparada com a amostra de com 15 % em teor de ferro. O comparativo entre as duas amostras foi ao encontro dos resultados eletroquímicos obtidos no trabalho de Lourenço *et al.*, 2021. Entretanto a densidade de corrente da amostra Inc-5%Fe foi 16,5% maior e a densidade de corrente da amostra Inc-15%Fe foi 84,6% menor se comparadas às amostras de Lourenço *et al.*, 2021 com o mesmo percentual de ferro. Isto pode ser um indicativo de que a combinação do ferro com conteúdos maiores de carbono pode influenciar na resistência à corrosão.

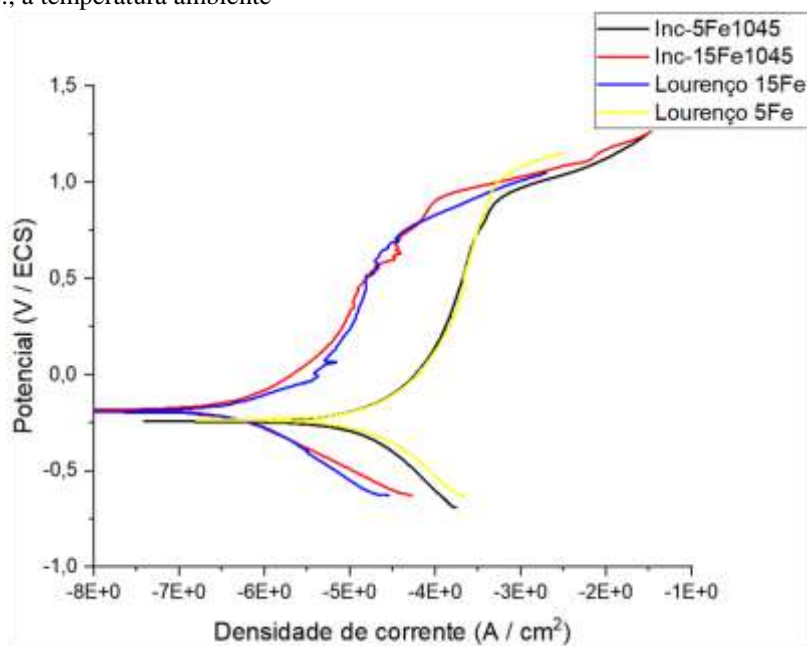
Tabela 6: Valores de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , potencial de corrosão E_{corr} , e beta catódico, β_c , para as ligas modificadas com diferentes teores de ferro em solução de NaCl 3,5 %p a temperatura ambiente.

Ligas	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$)	E_{corr} (V)
Inc-5Fe	14,1	-0,242
Inc-15Fe	0,4	-0,182
Lourenço 5Fe	0,2	-0,312
Lourenço 15Fe	1,4	-0,243

Fonte: próprio autor.



Figura 15: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as ligas modificadas com diferentes teores de ferro em solução de NaCl 3,5%p., a temperatura ambiente



Fonte: próprio autor.

7. Resultados esperados

Com os experimentos descritos nesta proposta pretende-se responder às seguintes questões:

1. Qual o comportamento eletroquímico das ligas de Inconel 625 modificadas e, especialmente, qual a influência da combinação de elevados teores de ferro e do carbono;
2. Qual o comportamento tribológico das ligas de Inconel 625 modificadas e qual a influência do teor de ferro e carbono nas propriedades de desgaste;
3. Quais são as modificações na microestrutura das ligas de Inconel 625 modificadas causadas pelos elevados teores de Fe e C, comparado aos resultados já presentes na literatura.



8. Disponibilidade de infraestrutura

Para a realização deste trabalho serão utilizados os seguintes equipamentos:

1. Fusão das amostras: forno a arco com eletrodo não-consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado a água, denominado Fluckiger;
2. Microscopia óptica: microscópio óptico da marca Leica *DM IRM* e Zeiss Axiovert 40;
3. Microscopia eletrônica de varredura: MEV de bancada da marca Hitachi 3000;
4. Difração de raios-X: difratômetro de raios-X Empyrean da marca PANalytical;
5. Experimentos eletroquímicos: Interface Eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287 A, analisador de resposta em frequência marca SOLARTRON modelo 12587 S e *softwares* CorrWare/CorrView para técnicas eletroquímicas de corrente contínua e Zplot/ZView para EIS;
6. Ensaio tribológicos: tribômetro universal marca PLINT & PARTNERS LTD modelo TE66;
7. Ensaio de corrosão-erosão: célula eletroquímica associada a uma bomba peristáltica da marca Watson Marlow, potenciostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) modelo 273 com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina, e pH-metro da marca Digimed DM22.

Os itens de 1 a 5 estão disponíveis na Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP e os itens 6 e 7 na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

9. Cronograma

Atividade	1º Semestre	2º Semestre	3º Semestre	4º Semestre	5º Semestre	6º Semestre
Revisão bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Simulação computacional	X					
Corte e pesagem dos materiais a serem fundidos	X					
Fusão IN625-Aço AISI 1045	X					
Fusão das ligas 625 com inserção de grafite	X					
Pesagem e corte após fusão	X					
Embutimento	X					
Preparação metalográfica	X	X				
Microscopia	X	X				
DRX	X	X				
Microdureza	X	X				
Caracterização microestrutural	X	X				
Ensaio eletroquímico			X	X		
Ensaio tribológico			X	X		
Interpretação dos resultados		X	X	X	X	
Relatórios parciais		X		X		X
Qualificação				X		
Redação de artigos relacionados		X		X		X
Redação de tese				X	X	X

10. Plano de estudos

A candidata Isabela Santana de Oliveira foi aluna da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda EEIMVR-UFF, onde se formou em Engenharia Mecânica. Na mesma instituição fez o mestrado em Engenharia Metalúrgica, na área de Caracterização e Processamento de Materiais, desenvolvendo uma pesquisa sobre propriedades mecânicas correlacionadas com a microestrutura de chapas de aço AISI 304L conformadas mecanicamente. Em relação ao cumprimento do regimento do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP, a candidata cursou três disciplinas: Ciência dos Materiais com carga horária de 12 créditos, Cristalografia e Difração de Raios-X com carga horária de 12 créditos e Encruamento,



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Recuperação, Recristalização e Crescimento de Grão com carga horária de 12 créditos. Além destas foram cursadas duas disciplinas no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP: Microscopia Quantitativa e Processamento Digital de Imagens com carga horária de 3 créditos e Projeto de Experimentos com carga horária de 3 créditos.



REFERÊNCIAS

NACE International Institute. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International IMPACT**. United States of America, March, 2016. Disponível em : <<<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>>.

SILVA, C. C. et al. Aspectos Metalúrgicos de Revestimentos Dissimilares com a Superliga à Base de Níquel Inconel 625. **Soldagem & Inspeção**, v. 17, n. 3, p. 251-263, Jul-Set 2012. ISSN 0104-9224. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000312758400009 >.

XU, L. Y. et al. Research on microstructures and properties of Inconel 625 coatings obtained by laser cladding with wire. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 715, p. 362 - 373, Aug 2017. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.252>>>.

SILVA, C. C. et al. Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal. **Metall Mater Trans**, A 49, p. 1653 - 1673, Mar 2018. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1007/s11661-018-4526-2>>>.

ABIOYE, T. E. et al. Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 217, p. 232 - 240, 2015. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.10.024>>>

LOURENCO, J. C. et al. Influence of the iron content on the microstructure and electrochemical behavior of as cast modified INCONEL 625. 2021.

EVANGELINE, A. et al. Cold metal arc transfer (CMT) metal deposition of Inconel 625 superalloy on 316L austenitic stainless steel: microstructural evaluation, corrosion and wear resistance properties. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1 – 20, 2019. Disponível em : << <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0a10>>>

ALLOY WIRE INTERNATIONAL. **Folha de dados técnicos do Inconel 625**, 2016. Disponível em: <<https://www.alloywire.com.br/wp-content/uploads/2016/09/AW_dados-tecnicos_Inconel-625-BR_Rev-2.pdf>>.

ARCELORMITTAL. **Catálogo Guia do Aço**, 2019. Disponível em: <<<https://brasil.arcelormittal.com/pdf/produtos-solucoes/catalogos/catalogo-guia-aco.pdf?asCatalogo=pdf>>>.

LOURENCO, J. C. et al. Estudo das alterações microestruturais das ligas Inconel 625 modificadas com ferro e com o aço ASTM A182 F22 sua influência no comportamento eletroquímico. Tese de



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena - USP, 2021.

OCHOA, D. M. L et al. Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 2007.

MARQUES, F. P et al. Comportamento tribológico de três superligas de cobalto em ensaios de microabrasão. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 2018.