

CORROSÃO INTERGRANULAR EM LIGA DE Ni C-22¹

*Enrico Jose Giordano²
Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva³
Carlos Andre Tourinho⁴
Claudemiro Bolfarini⁵
Nelson Guedes de Alcântara⁶*

Resumo

Um equipamento fabricado em liga de níquel (tipo C 22)⁽¹⁾ fundido apresentou descontinuidades com aparência de trincas. Exames da morfologia dessas descontinuidades e da estrutura metalográfica do material revelaram não se tratar de trincas, mas de corrosão intergranular, típica de sensitização, apesar do material apresentar um máximo de 0,02 % de Carbono. Exames através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e exames por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) revelaram que a corrosão intergranular foi favorecida pela precipitação de intermetálicos ricos em molibdênio, cromo e tungstênio. Este trabalho apresenta os resultados da investigação e discute os mecanismos possíveis de corrosão intergranular nesse material bem como as possíveis medidas para evitar a falha.

Palavras-chave: Liga de níquel; Corrosão intergranular; Sensitização; Fase intermetálica.

INTERGRANULAR CORROSION OF C-22 NICKEL-BASE ALLOY

Abstract

An equipment cast on nickel-base alloy (type C 22) presented discontinuities with the appearance of cracks. Examination of the morphology of these discontinuities and of the metallographic structure of the material revealed that the discontinuities were not mechanical cracks, but intergranular corrosion, typical of sensitization, in spite of the material presenting a maximum of 0,02% Carbon. Examination using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) revealed that the cause of the intergranular corrosion was the formation of a molybdenum, chromium, and tungsten-rich intermetallic phase. This work presents the results of the investigation and discusses the possible mechanisms of intergranular corrosion in the nickel-base alloy as well as the possible solution to avoid the failure.

Key word: Nickel-base alloy; Intergranular corrosion; Sensitization; Intermetallic phase.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia Mecânica, Pesquisador CCDM / UFSCar (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais).*

³ *Engenheiro Metalurgista, Professor Titular USP (aposent.), Pesquisador Associado CCDM / UFSCar.*

⁴ *Engenheiro Mecânico, Mestrando em Gestão e Tecnol. Industrial, Engenheiro de Confiabilidade, Monsanto – Camaçari, BA*

⁵ *Engenheiro de Materiais, Professor Titular UFSCar, Diretor Técnico CCDM / UFSCar.*

⁶ *Engenheiro de Materiais, Professor Associado UFSCar, Diretor Executivo CCDM / UFSCar.*

1 INTRODUÇÃO

A corrosão intergranular é uma forma de corrosão seletiva que ocorre preferencialmente ao longo de contornos de grão sensitizados. Este tipo de corrosão pode afetar ligas metálicas de alta resistência à corrosão generalizada e à corrosão localizada, como por exemplo, aços inoxidáveis e ligas a base de níquel.

Aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos são suscetíveis ao fenômeno da sensitização, devido à precipitação de carbonetos e/ou nitretos em contornos de grãos, quando, por exemplo, são submetidos a tratamentos térmicos ou termomecânicos inadequados, quando são expostos a faixa de temperaturas de sensitização (450°C a 900°C), seja durante os processos de fundição, soldagem, conformação a quente, tratamentos térmicos ou mesmo quando em serviço.⁽²⁾

No caso das ligas de níquel, além da sensitização pela precipitação de carbonetos ricos principalmente em Cr, pode ocorrer a decomposição da matriz austenítica em fases intermetálicas ricas em Cr, Mo, e W, e uma matriz empobrecida nestes elementos, levando à redução da resistência à corrosão pela sensitização do material. Peças fundidas são particularmente suscetíveis a esse fenômeno. Aproximadamente 50% das falhas prematuras em serviço podem ser associadas a corrosão intergranular que, geralmente, está associada a problemas de composição química da liga, processo de fundição ou tratamentos térmicos.⁽¹⁾

O objetivo do presente trabalho foi analisar a natureza e as possíveis causas de trincas encontradas em um cesto de centrífuga, fundido em liga de níquel tipo C-22.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O componente analisado neste trabalho é um cesto de centrífuga, fundido em liga de níquel e que apresentou descontinuidades, com aparência de trincas, durante serviço. A centrífuga era utilizada no processamento de Phosphonomethyl Iminodiacetic Acid com pH próximo de 0 e rico em cloreto (140.000 ppm) a uma temperatura de aproximadamente 45°C. Devido à acidez e ao alto teor de cloreto o material especificado para o cesto é o Hastelloy C-22 por apresentar uma excelente resistência em meios aquosos oxidantes, incluindo cloro úmido e misturas contendo ácido nítrico ou ácidos oxidantes com íons cloreto.⁽³⁾

A Figura 1a mostra as descontinuidades presentes no lado interno do cesto da centrífuga, reveladas por líquido penetrante. A Figura 1b apresenta a amostra recebida para análises no CCDM/UFSCar (segmento da região indicada pela seta na Figura 1a), após retirada de material, para análise química e análise metalográfica.

A análise química, quantitativa, para determinação de constituintes metálicos, foi realizada utilizando-se as técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente. Os elementos C e S foram analisados utilizando-se a técnica de combustão direta em equipamento Leco.

As medidas de dureza foram feitas em escala Rockwell B (HRB), com carga de 100 kgf. A preparação superficial, antes das medições, foi lixamento e polimento. Foram realizadas 5 medidas a partir das quais foi calculado a média e desvio padrão.

As amostras metalográficas foram preparadas de forma usual, passando-se pelas etapas de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico com o

reagente adequado. As amostras foram observadas em um microscópio ótico Leitz Laborlux 12ME S – Leica.

As amostras metalográficas foram também examinadas em um MEV (microscópio eletrônico de varredura), modelo Stereoscan 440 – LEO com microanálise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva), modelo eXL – Oxford.

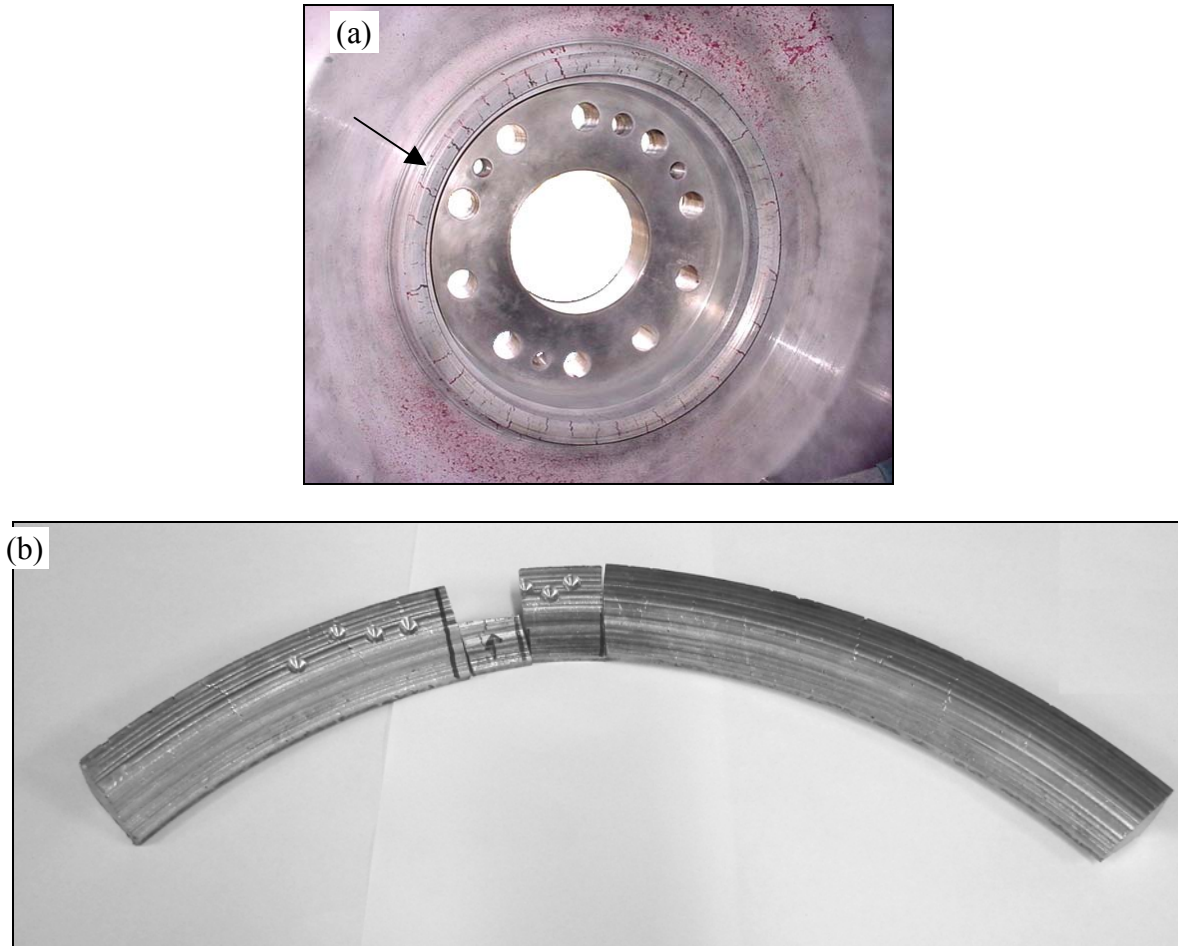


Figura 1. (a) descontinuidades, reveladas por líquido penetrante, no lado interno do cesto da centrífuga de liga de níquel; (b) amostra recebida para análise no CCDM. Região indicada pela seta em (a).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o resultado das análises químicas da liga de níquel. As amostras foram retiradas, com uso de broca de furação, em duas regiões distintas – próximo da superfície da peça (região das descontinuidades) e em uma região mais para o núcleo da peça, afastada da superfície. O objetivo foi examinar eventuais diferenças de composição química entre borda e núcleo da peça, provenientes de alteração superficial do material ocorrida durante o processo de fundição da peça. Entretanto, os resultados não mostraram diferenças significativas de composição entre estas duas regiões. Ambas atendem as especificações de composição da liga C 22, com exceção de pequena diferença de concentração entre C e Si. Entretanto, é importante mencionar que, para se obter melhor resistência à corrosão de ligas de níquel, o controle dos teores de C e Si é crítico. Recomenda-se que o teor de silício destas ligas seja o mais baixo possível, apesar de efeitos adversos nas características do fundido com, por exemplo, perda de fluidez.⁽¹⁾

Tabela 1. Resultados das análises químicas (% em massa).

	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Fe	Co	Ni
Superfície	0,022	0,69	0,42	21,30	12,63	2,89	2,96	0,03	bal.
Núcleo	0,017	0,78	0,43	21,33	13,04	2,90	2,90	0,03	bal.
Liga C22	0,02 max.	0,5 max.	1,0 max.	20,0 - 22,5	12,5 - 14,5	2,5 - 3,5	2,0 - 6,0	2,5 max.	bal.

A dureza Rockwell B média calculada a partir das cinco medidas foi HRB $94,9 \pm 0,2$. Esta equivale a uma dureza Brinell de aproximadamente 210 HB, segundo Tabela 3 da norma ASTM E140.⁽⁴⁾

A Figura 2 mostra, com baixo aumento, descontinuidades típicas encontradas nas seções radial e tangencial da amostra.

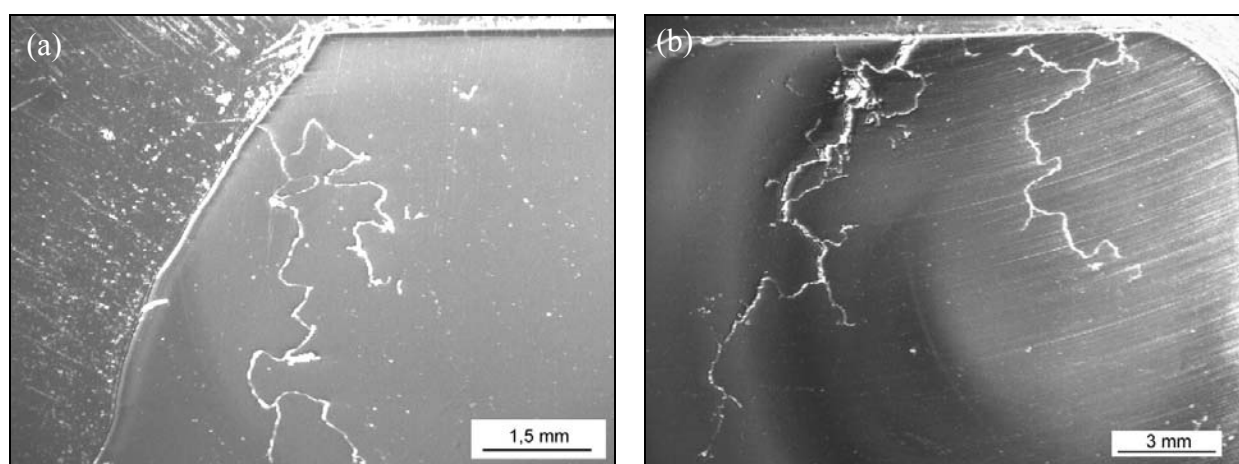


Figura 2 – (a) seção radial ; (b) seção tangencial. Sem ataque.

O aspecto sugere que as descontinuidades não são trincas mecânicas. Uma simulação, por elementos finitos, da centrífuga em operação, considerando uma carga de produto de 900 kg, mostrou que as tensões circunferenciais máximas no cesto fundido são de aproximadamente 70 MPa. Este aspecto praticamente exclui a possibilidade de ocorrência de trincas mecânica. Adicionalmente, exames posteriores, por MEV e EDS, confirmaram que essas descontinuidades são resultados de ataque corrosivo ao longo de contornos de grão.

A corrosão intergranular, que é um tipo de corrosão localizada, em ligas a base de níquel geralmente estão associadas à precipitação de carbonetos e/ou fases intermetálicas, ricas principalmente em Cr, nos contornos de grão. As regiões adjacentes a esta precipitação tornam-se um caminho preferencial para a corrosão. A Figura 3 mostra a precipitação ao longo dos contornos de grão corroídos.

Os precipitados foram analisados por MEV e EDS. As Figuras 4 a 9 mostram resultados destas análises.

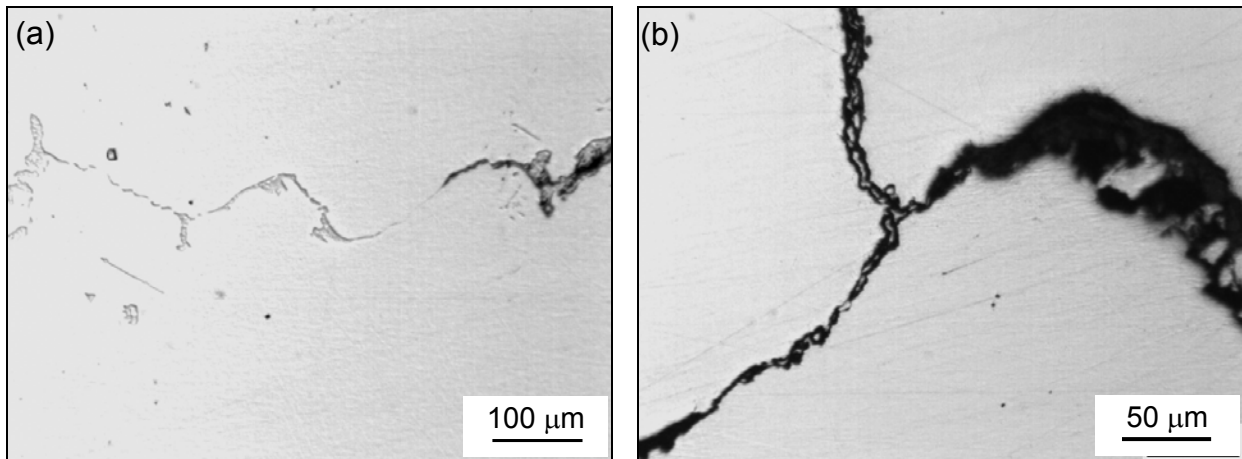


Figura 3 – (a) precipitação intergranular; (b) corrosão ao longo dos contornos de grão. Vista no microscópio ótico, sem ataque.

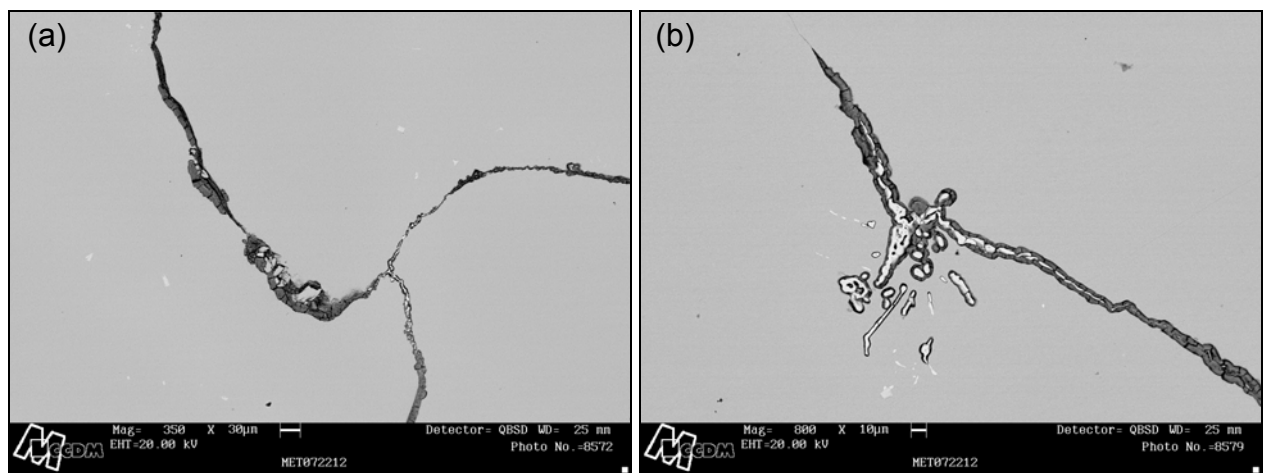


Figura 4 – (a) e (b) precipitação ao longo de contornos de grão. Imagens de elétrons retroespalhados obtidas no MEV em amostra metalográfica sem ataque.

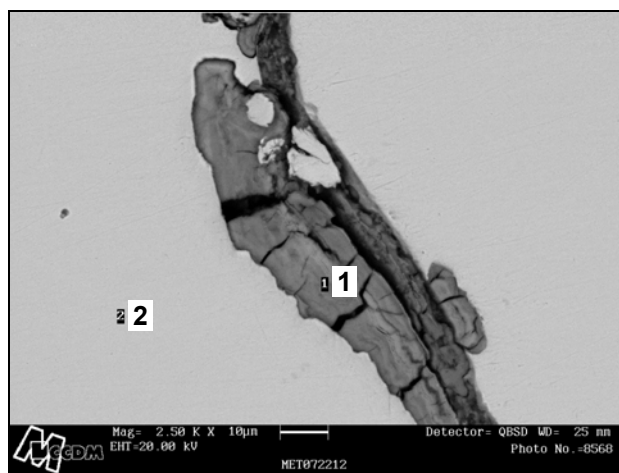


Figura 5 – Detalhe da precipitação em contorno de grão corroído. As regiões 1 e 2 são as regiões analisadas por EDS e cujos resultados são apresentados nas Figuras 6 e 7.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises semi-quantitativas obtidas por EDS das regiões indicadas nas Figuras 6, 7 e 9. Vale salientar que estes resultados, por serem semi-quantitativos, não podem ser tomados como a

composição química das regiões analisadas. Eles apenas fornecem uma idéia das quantidades relativas dos elementos presentes.

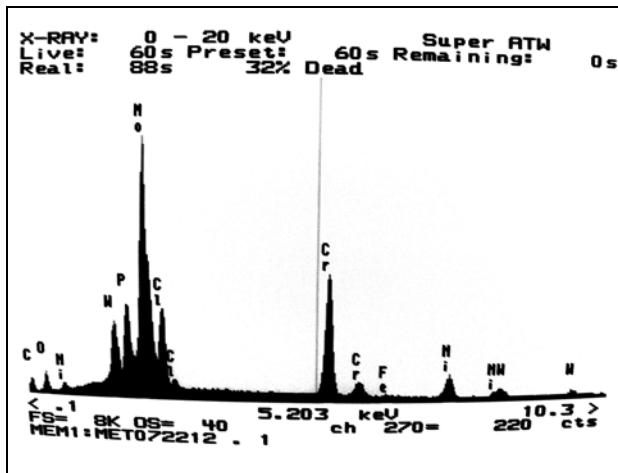


Figura 6 – Espectro de EDS da região 1 indicada na Figura 5.

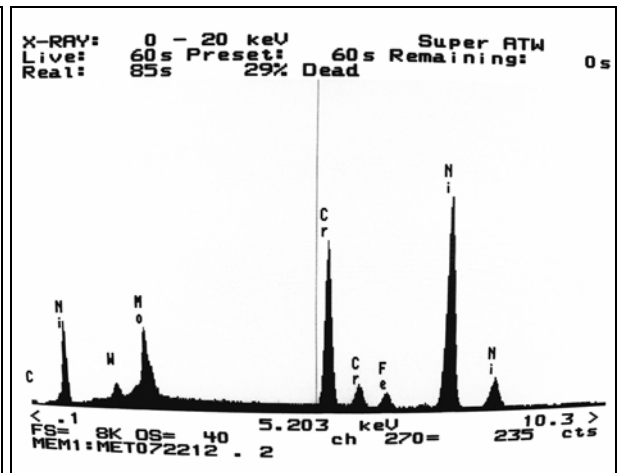


Figura 7 – Espectro de EDS da região 2 indicada na Figura 5.

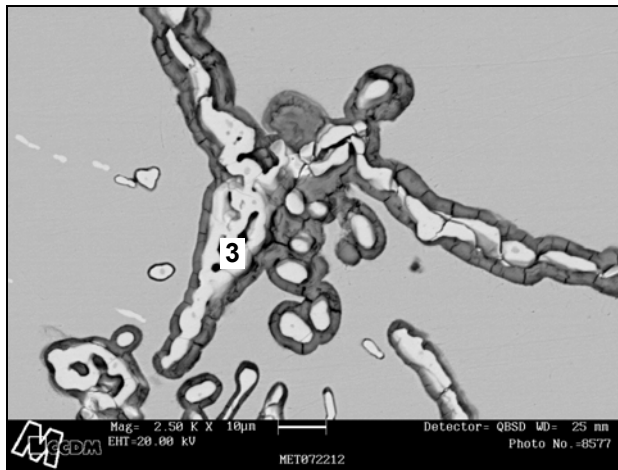


Figure 8 – Detalhe da precipitação ao longo do contorno de grão. A região 3 é a região analisada por EDS e cujo resultado é apresentado na Figura 9.

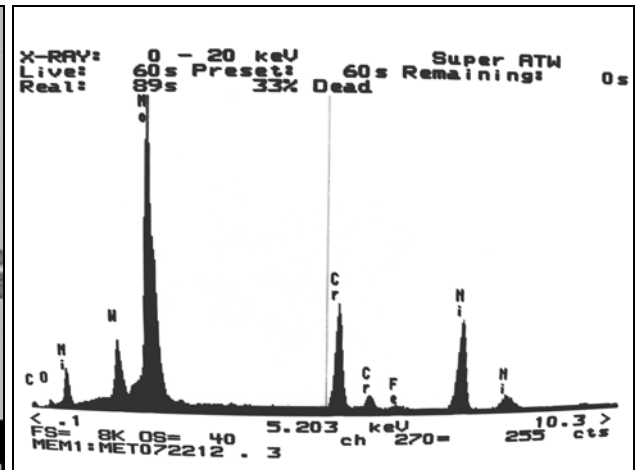


Figure 9 – Espectro de EDS da região 3 indicada na Figura 8.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se concluir que a precipitação intergranular trata-se de uma fase intermetálica rica em Mo, Cr e W. Esta fase, provavelmente, é responsável pela corrosão intergranular observada no cesto da centrífuga.

Tabela 2 – Resultados das análises semi-quantitativas das regiões indicadas nas Figuras 6, 7 e 9 (% em massa)

Região	C	O	W	Mo	Cr	Fe	Ni
1	3,21	3,30	10,01	39,54	34,79	0,60	8,55
2	0,49	--	2,14	8,26	30,66	3,61	54,85
3	0,85	0,33	7,40	39,70	23,32	1,22	27,19

Segundo Steigerward,⁽⁵⁾ várias fases intermetálicas, tais como σ ; Laves (ou η), por exemplo, Fe_2Mo e $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$, podem se formar nas ligas a base de níquel, afetando a sua resistência a corrosão. Fases intermetálicas são frequentemente responsáveis pela corrosão intergranular de ligas de níquel. Para a otimização da resistência à corrosão e resistência mecânica, um tratamento de solubilização em temperaturas adequadas seguido de resfriamento rápido é indicado. Tempos longos de solubilização em temperaturas mais baixas podem fornecer bons resultados. Entretanto, temperaturas de solubilização menores que 1177°C podem ser prejudiciais para algumas ligas de níquel tipo C.⁽¹⁾

5 CONCLUSÕES

As descontinuidades observadas no cesto da centrífuga, fundido em liga de níquel tipo C 22 , não são trincas mecânicas, mas sim conseqüências de corrosão intergranular, em material sensitizado, devido a precipitação de fase intermetálica rica em Cr, Mo e W, ao longo de contornos de grão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Preparação de Amostras do CCDM / UFSCar.

REFERÊNCIAS

- 1 Haynes International - Technical Information H-2095A. High Performance Alloys. Cast Hastelloy[®] Alloys: Corrosion Properties and Characteristics. 1992.
- 2 CORBETT, R.A., SALDANHA, B.J. Evaluation of Intergranular Corrosion. In ASM Handbook, v.13: Corrosion. 9th ed., 1987, p. 239-241.
- 3 Haynes International - Technical Information H-2019F. Corrosion-Resistant Alloys: Hastelloy[®] C-22[®] Alloy. 2002.
- 4 American Society for Testing and Materials, Philadelphia. ASTM E140 Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness. Philadelphia, 2007.
- 5 STEIGERWARD, R. Metallurgically Influenced Corrosion. In: ASM Handbook, v.13: Corrosion, 9th ed., 1987, p. 123-135.