



EMPOBRECIMENTO DE MOLIBDÊNIO AO REDOR DA FASE P EM METAIS DE SOLDA DE LIGAS Ni-Cr-Mo-W¹

Cleiton Carvalho Silva²
Conrado Ramos Moreira Afonso³
Hélio Cordeiro de Miranda⁴
Antônio José Ramirez⁵
Jesusaldo Pereira Farias⁶

Resumo

O presente trabalho investigou a composição química local da interface matriz/precipitado em metais de solda de ligas Ni-Cr-Mo-W depositados sobre um substrato de aço C-Mn. A caracterização microestrutural foi realizada empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS). Indícios de empobrecimento de Mo ao redor das fases secundárias foram observadas nas análises de MEV. Tais fases foram identificadas por MET como fase P. Análises de EDS confirmaram haver um empobrecimento de Mo ao redor das partículas precipitadas. O processo de empobrecimento foi verificado para cordões de solda que foram reaquecidos devido aos inúmeros ciclos térmicos de soldagem para a formação da camada de revestimento.

Palavras-chave: Empobrecimento de Mo; Ligas de níquel; Metais de solda; Fase P.

MOLIBDENUM DEPLETION AROUND P-PHASES IN NI-CR-MO-W WELD METALS

Abstract

This work evaluated the local chemical composition in matrix/precipitate interface in a Ni-Cr-Mo-W alloy weld metals deposited on substrate of C-Mn steel. The microstructural characterization was carried out through optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results had shown that the presence of secondary phases precipitates in the interdendritic region. Through SEM analysis were observed indications of depletion of Mo around these phases. These precipitates were identified as P-phase by TEM analysis. The Mo depletion indications were confirmed through EDS. The Mo depletion was a result of a re-heating due to several welding heat cycles deposited to promote the coating layer.

Key words: Mo depletion; Nickel alloys; Weld metals; P-phase.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² MSc., Doutorando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.

³ Dr., Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS.

⁴ Dr., Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.

⁵ Dr., Pesquisador, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS.

⁶ Dr., Professor Titular, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC.



1 INTRODUÇÃO

Ligas à base de Ni são reconhecidamente uma classe especial de materiais para engenharia com excelente resistência à corrosão em diversos meios,⁽¹⁻³⁾ sendo utilizada nos mais variados setores industriais.^(4,5) Esta alta resistência à corrosão é alcançada através da adição de Cr, o qual promove a formação de um filme fino óxido sobre a superfície da liga, protegendo o material contra a ação do meio.^(6,7) Outros elementos como Mo e W também podem participar da formação da camada passivadora, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão, especialmente corrosão localizada.⁽⁸⁾

Em alguns casos, estas ligas têm sido empregadas na deposição de revestimentos resistentes à corrosão sobre a superfície de equipamentos nas indústrias químicas, petroquímicas, nuclear e de petróleo e gás. No entanto, na soldagem com ligas do tipo Ni-Cr-Mo-W, alterações metalúrgicas durante a solidificação do metal de solda, causam a formação de fases topologicamente compactas (*topologically close-packed TCP*) ricas em Mo, tais como a fase P, a fase μ e a fase σ .⁽⁹⁻¹²⁾

Estas fases têm sido reportadas na literatura como prejudiciais à resistência à corrosão das ligas de Ni, quando precipitadas após longos períodos em temperatura elevada, por ocasionarem um fenômeno semelhante à sensitização nos aços inoxidáveis pela precipitação de carbonetos $Cr_{23}C_6$.^(13,14) Contudo, no caso das ligas Ni-Cr-Mo-W, a queda na resistência à corrosão é atribuída à uma provável perda de Mo ao redor das fases TCP ricas em Mo e carbonetos M_6C .⁽¹⁵⁾ Gorhe *et al.*⁽¹⁶⁾ têm apresentado resultados sobre a detecção da susceptibilidade à corrosão por ensaios de EPR-DL em ligas tipo 22, sendo esta susceptibilidade atribuída à precipitação de fase μ após envelhecimento.

Embora haja evidências deste fenômeno em ligas envelhecidas, nenhuma informação sobre o fenômeno de empobrecimento de Mo ao redor de fases TCP, especificamente ao redor da fase P, têm sido encontrado na literatura científica. Além disso, nenhum comentário sobre este fenômeno é reportado para a soldagem multipasse com esta classe de materiais. O presente trabalho teve por objetivo investigar através de microscopia eletrônica analítica as alterações de composição química ocorridas na interface matriz/precipitado em metais de solda de ligas Ni-Cr-Mo-W depositadas sobre um substrato de aço C-Mn, visando a deposição revestimentos resistentes à corrosão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O objeto de estudo deste trabalho foi uma liga Ni-Cr-Mo-W tipo Inconel 686. Para tanto, utilizou-se o metal de adição AWS ER Ni-Cr-Mo 14 (Inconel 686) com 1,2 mm de diâmetro. Como substrato foi utilizado o aço ASTM A516 Gr.60, o qual é empregado na construção de equipamentos para indústrias químicas e petroquímicas. A composição química de ambos os materiais encontra-se na Tabela 1. A deposição por soldagem foi realizada através do processo TIG com alimentação de arame frio. Utilizou-se um eletrodo de tungstênio dopado com tório, com 4 mm de diâmetro. O gás de proteção utilizado foi uma mistura de Argônio com 30% de Hélio.

Tabela 1. Composição química do metal de adição e metal de base

Item	Composição química (% peso)							
	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
AWS ERNiCrMo-14 (Inconel 686®)	58,2	0,01	20,5	16,4	4,0	0,3	0,3	0,04
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	-	0,2	0,06	0,01	-	-	0,002	0,001
ASTM A516 Gr. 60	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Al	Mn	Si
	0,01	0,15	0,02	0,01	Bal.	0,02	0,95	0,2

A deposição foi realizada numa bancada robotizada. Foi utilizada uma fonte eletrônica de soldagem multiprocessado com sistema de aquisição de dados para monitorar os valores de tensão e corrente durante a realização das soldagens. Os parâmetros de soldagem empregados na deposição da camada foram: corrente eficaz (I_{ef}) de 334A; tensão eficaz (U_{ef}) de 21V; velocidade de soldagem (V_s) de 21 cm/min; energia de soldagem (E) de 15 kJ/cm; velocidade de alimentação (V_{alim}) de 8,0 m/min; distância da ponta do eletrodo à peça (DPEP) igual a 10 mm; ângulo da ponta do eletrodo (α) de 50°; ângulo de alimentação do arame de 50°; distância da ponta do arame à peça (DPAP) igual a 3,0 mm e vazão de gás de proteção de 15 l/min.

Após as soldagens foram extraídas amostras para preparação metalográfica convencional com lixamento e polimento mecânico. A revelação da microestrutura foi conseguida através de ataque eletrolítico utilizando-se uma solução de ácido crômico 10%, tensão de 2,5V e tempo de ataque de 15 segundos. A caracterização foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras de lâmina fina foram também extraídas do metal de solda e preparadas segundo a técnica de secção transversal para posterior observação em microscopia eletrônica de transmissão (MET). Análises químicas de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) foram realizadas em ambas as técnicas de microscopia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura bruta de solidificação do revestimento à base de Ni foi constituída por uma matriz γ com fases secundárias precipitadas na região intercelular e interdendrítica. A **Figura 1** apresenta um exemplo destes precipitados na região intercelular caracterizado por longas colunas de fase secundárias formadas ao longo dos contornos das estruturas de crescimento celular e/ou celular-dendrítico da matriz, bem como o seu mapeamento químico obtido por EDS. Com base nos resultados da análise química foi possível verificar que estas fases apresentam-se enriquecidas em Mo e sofrem um empobrecimento de Ni e Fe. O Cr se mantém uniforme entre a matriz e o precipitado, enquanto que o W encontra-se disperso sem nenhuma concentração preferencial.

Observando-se atentamente a imagem da distribuição do Mo foi possível observar uma zona escurecida ao redor do precipitado. Este comportamento atípico para o Mo identificado inicialmente por MEV foi o primeiro indício de um provável processo de empobrecimento de Mo ao redor das fases secundárias ricas em Mo precipitadas nas regiões interdendríticas e intercelulares. Estes indícios de empobrecimento de Mo foram observados somente ao redor dos precipitados presentes nos primeiros cordões de solda, os quais foram reaquecidos durante a deposição dos múltiplos cordões de solda.

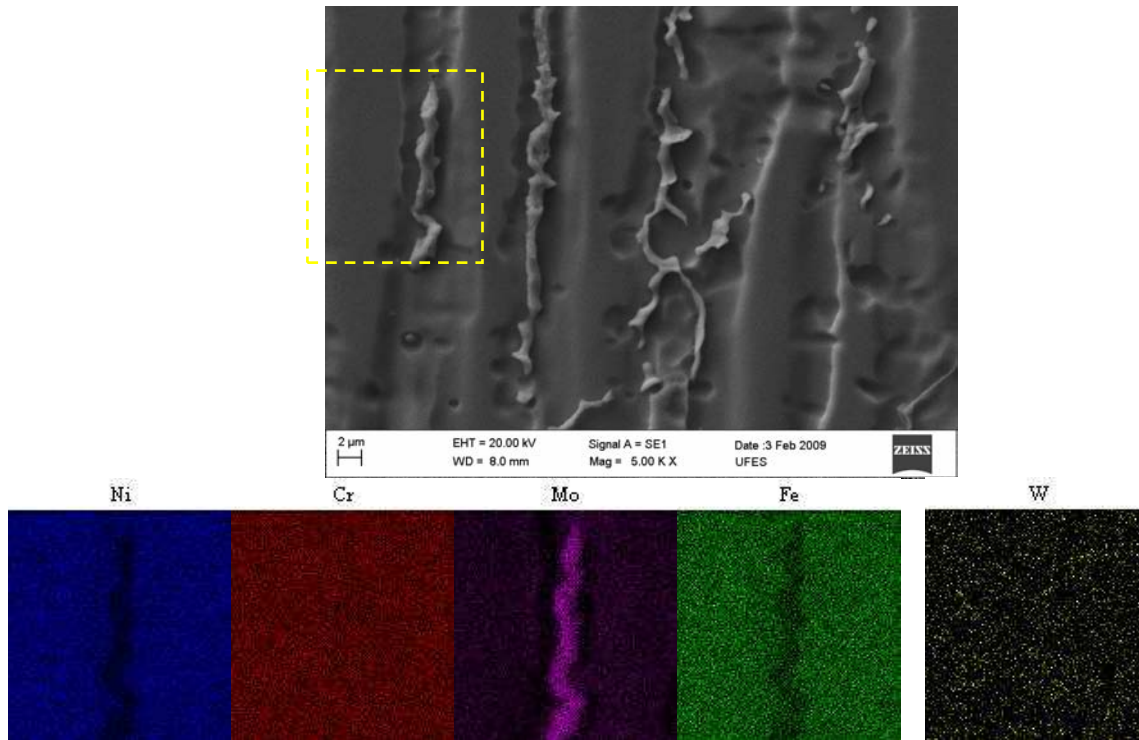


Figura 1. Mapeamento químico de um precipitado na região intercelular.

Alguns dos precipitados presentes no volume do metal de solda foram analisados via MET. A Figura 2a apresenta um exemplo de precipitado comumente observados no metal de solda da liga 686. Através do padrão de difração de área selecionada (*selected area diffraction* – SAD) os precipitados foram identificados inequivocamente como sendo fase P com estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial Pbnm e parâmetros de rede: $a = 0,907$ nm; $b = 1,701$ nm e $c = 0,474$ nm (Figura 2b).

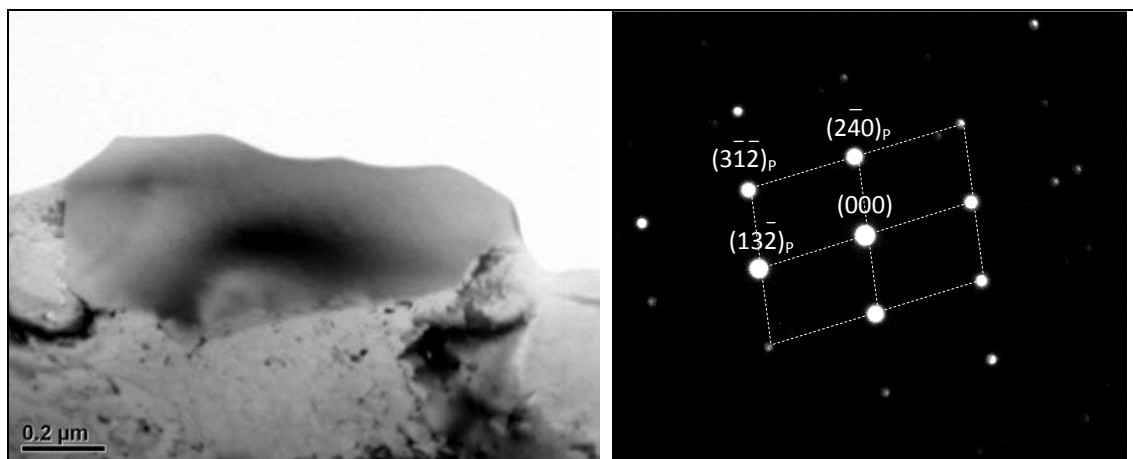


Figura 2. (a) Imagem de MET em campo claro apresentando um precipitado de fase P. (b) Padrão de difração de área selecionada com feixe paralelo à direção [425].

Conforme destacado anteriormente nos resultados obtidos via MEV, as análises de composição química demonstraram haver indícios de empobrecimento de Mo ao redor de precipitados ricos em Mo, como o caso da fase P. Com base nesta informação foi realizada uma investigação sobre o comportamento do Mo na interface matriz/precipitado. Sobre a partícula caracterizada como fase P (Figura 3)

foi realizado inicialmente um mapeamento químico para avaliar a distribuição dos principais elementos presentes na liga. Posteriormente foi determinado o perfil de composição química ao longo da região indicada pela seta.

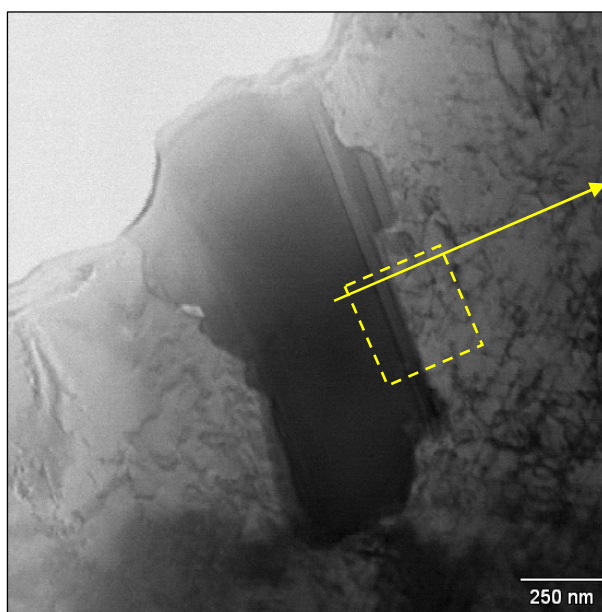


Figura 3. Precipitado de fase P indicando as regiões onde foram realizados o mapeamento químico e o perfil de composição química.

O mapeamento químico (Figura 4) revelou o empobrecimento de Ni e Fe sobre o precipitado, como era esperado, além do enriquecimento em Mo e W. O Cr apresentou um singelo aumento sobre a fase P. Contudo, além destas informações óbvias o mapeamento químico forneceu um importante dado relacionado à distribuição do Mo e do W na interface matriz/precipitado. Observa-se no mapa referente ao Mo uma suave redução deste elemento na região da matriz imediatamente adjacente ao precipitado. Comportamento semelhante foi observado para o W.

A Figura 5 apresenta o perfil de composição química ao longo da interface matriz/precipitado. Avaliando inicialmente o comportamento do Ni, verifica-se que o mesmo sofre uma tendência de enriquecimento na região adjacente ao precipitado. Além disso, no interior do precipitado é possível observar que este elemento sofre uma pequena redução próximo à borda do precipitado. Quanto ao comportamento do Fe, este seguiu a mesma tendência do Ni, sofrendo um leve enriquecimento na matriz adjacente ao precipitado. O Cr manteve-se praticamente estável sofrendo um leve aumento de concentração sobre a fase P.

Quanto ao Mo, este apresentou comportamento inverso ao observado para o Ni e o Fe, sofrendo um significativo empobrecimento na matriz adjacente a fase P, e com um expressivo aumento de concentração na borda da fase P, seguido por uma queda gradual ao se deslocar para o interior do precipitado. A concentração de Mo na zona empobrecida é de quase 9%, o que significa uma redução em quase 50% do teor nominal de Mo da liga. A extensão da zona empobrecida em Mo foi de aproximadamente 240 nm, enquanto a extensão da zona enriquecida de Mo no interior da fase P foi de 160 nm, aproximadamente. Esta diferença nas extensões das zonas empobrecidas e enriquecidas de Mo pode ser atribuída a diferença de mobilidade do Mo na matriz e no precipitado.

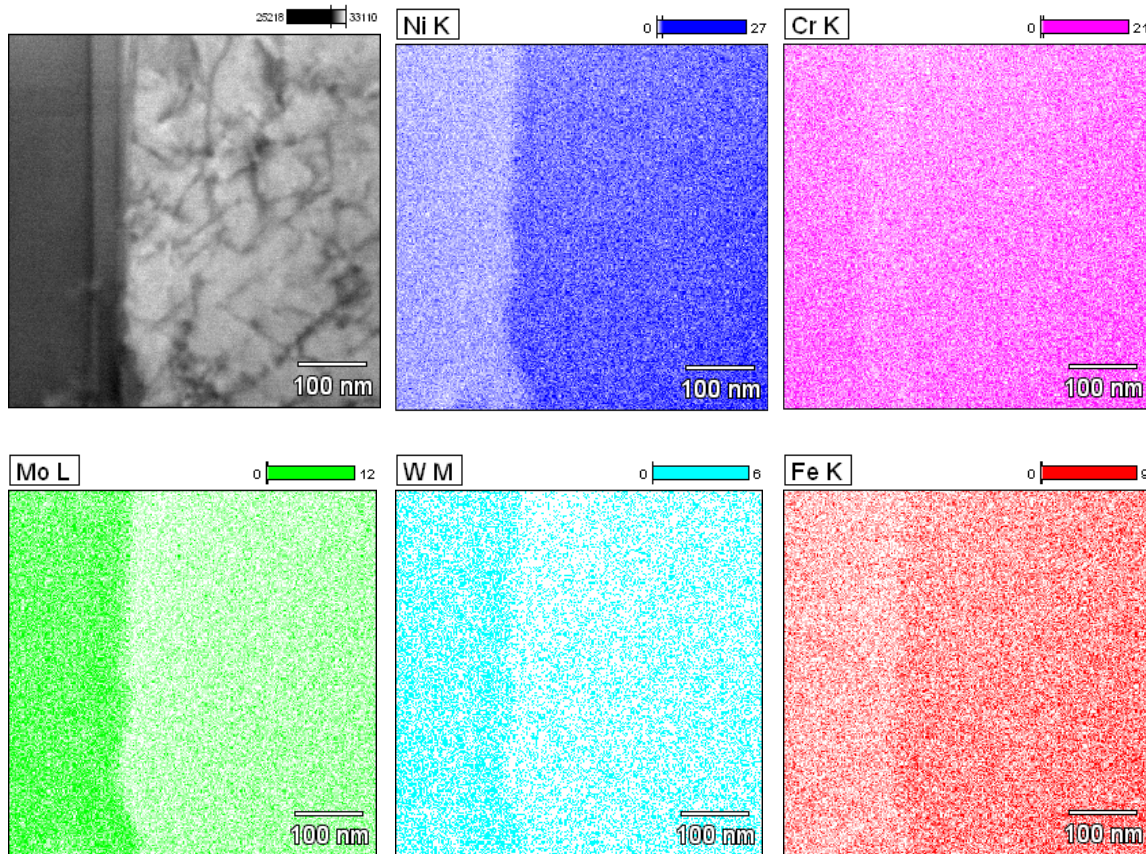


Figura 4. Mapeamento químico da interface fase P/matriz γ .

Além disso, o perfil da zona enriquecida sugere não ter havido crescimento do precipitado, mas somente um enriquecimento por parte do Mo. Similar ao observado para o Mo foi o resultado do W, o qual apresenta uma tendência de redução do seu percentual no interior da faixa indicada na Figura 5. Contudo, a baixa concentração deste elemento na liga dificulta uma avaliação mais precisa.

A Figura 6 apresenta a composição química local da matriz na interface com o precipitado de fase P, no qual o valor acima da indicação do ponto corresponde ao teor de Mo e o valor abaixo indica o teor de W. Observa-se que adjacente a fase P os teores de Mo são perigosamente baixos, alcançando pontualmente concentrações de 4 a 5%. Além disso, existe um intervalo no qual a presença de W é praticamente nula (Indicada pela ausência do pico referente ao W), a qual se estende por quase 200 nm. Estes resultados demonstram claramente haver um processo de empobrecimento de Mo e, conjuntamente, de W, similar ao que ocorre para o Cr com relação ao fenômeno de sensitização em aços inoxidáveis.

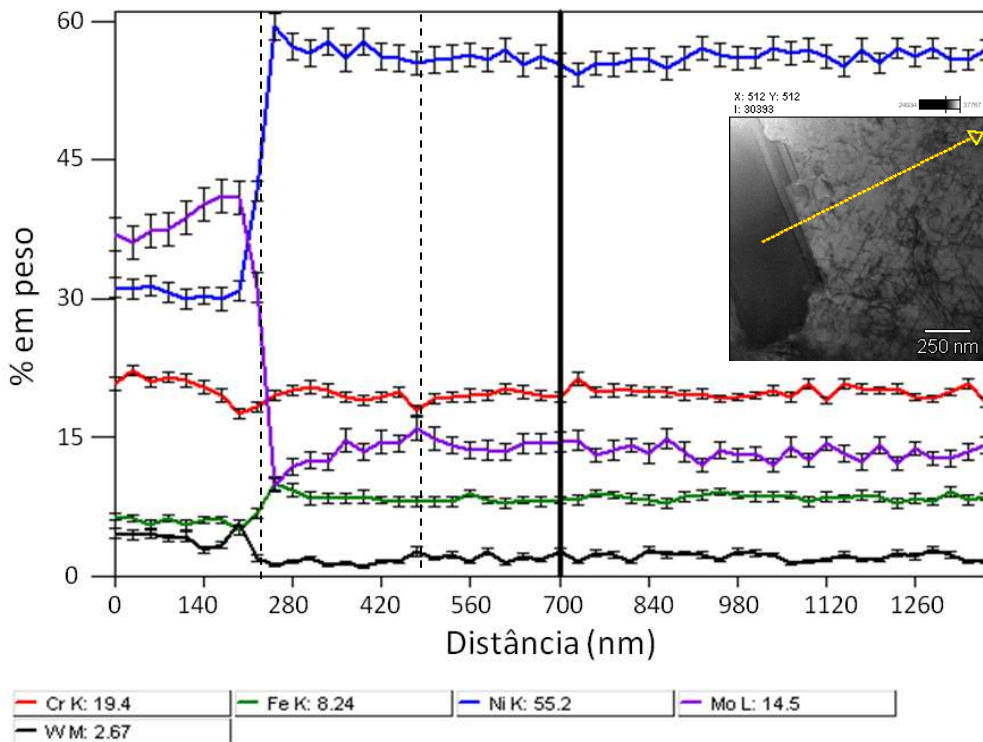


Figura 5. Perfil de composição química ao longo da interface fase P/matriz γ .

De fato, alguns autores têm reportado haver uma espécie de sensibilização em ligas de Ni ricas em Mo, contudo, diferentemente do comumente observado para aços inoxidáveis e ligas Ni-Cr, nestes casos, a sensibilização é atribuída a um empobrecimento de Mo próximo às fases TCP e carbonetos M_6C .^(15,16)

Gorhe *et al.*⁽¹⁷⁾ estudou o comportamento quanto à corrosão localizada de soldas de uma liga Ni-Cr-Mo-W do tipo 22, a qual foi tratada termicamente entre 700°C e 760°C durante tempos que variaram de 1 hora a 24 horas. No trabalho de Gorhe *et al.*⁽¹⁷⁾ foi observado que o centro da dendrita, embora sofrendo empobrecimento de Mo e W durante o processo de solidificação, não sofreu ataque durante os ensaios de corrosão, indicando que o grau de redução de Mo e W não caíram a níveis que pudessem tornar susceptível a resistência à corrosão. No entanto, nos contornos de grão e regiões interdendríticas, as quais são as regiões para onde segregam o Mo e o W, foram observadas regiões atacadas quando fases TCP estiveram presentes. Neste caso os autores atribuíram esta susceptibilidade a uma provável zona empobrecida de elementos de liga na vizinhança de precipitados ricos em Mo como a fase μ .

Em outro trabalho, Gorhe *et al.*⁽¹⁶⁾ têm apresentado resultados de análises obtidas por MEV-EDS ao longo de fases TCP precipitadas após tratamentos térmicos, os quais, segundo os autores, indicaram haver uma região empobrecida de Mo com cerca de 120 nm a 180 nm de extensão após a interface matriz/precipitado. Contudo, através das figuras apresentadas pelos autores não foi possível perceber tal comportamento. Em ambos os trabalhos os autores atribuíram o empobrecimento do Mo à formação da fase μ .

Diferentemente dos resultados reportados por Gorhe *et al.*,^(16,17) no presente trabalho o empobrecimento foi claramente identificado através da análise do perfil de composição química apresentado na Figura 5. Além disso, outra importante

informação encontrada foi a de que o processo de empobrecimento de Mo não foi causado pela ação de envelhecimento em alta temperatura como tem sido reportado, mas sim devido ao reaquecimento através da deposição de múltiplos passes de solda. Além disso, a fase ao redor da qual foi observado o empobrecimento foi a fase P (que também é uma fase TCP rica em Mo) e não da fase μ . Sobre estes resultados, até o momento não foram encontradas informações semelhantes reportadas na literatura.

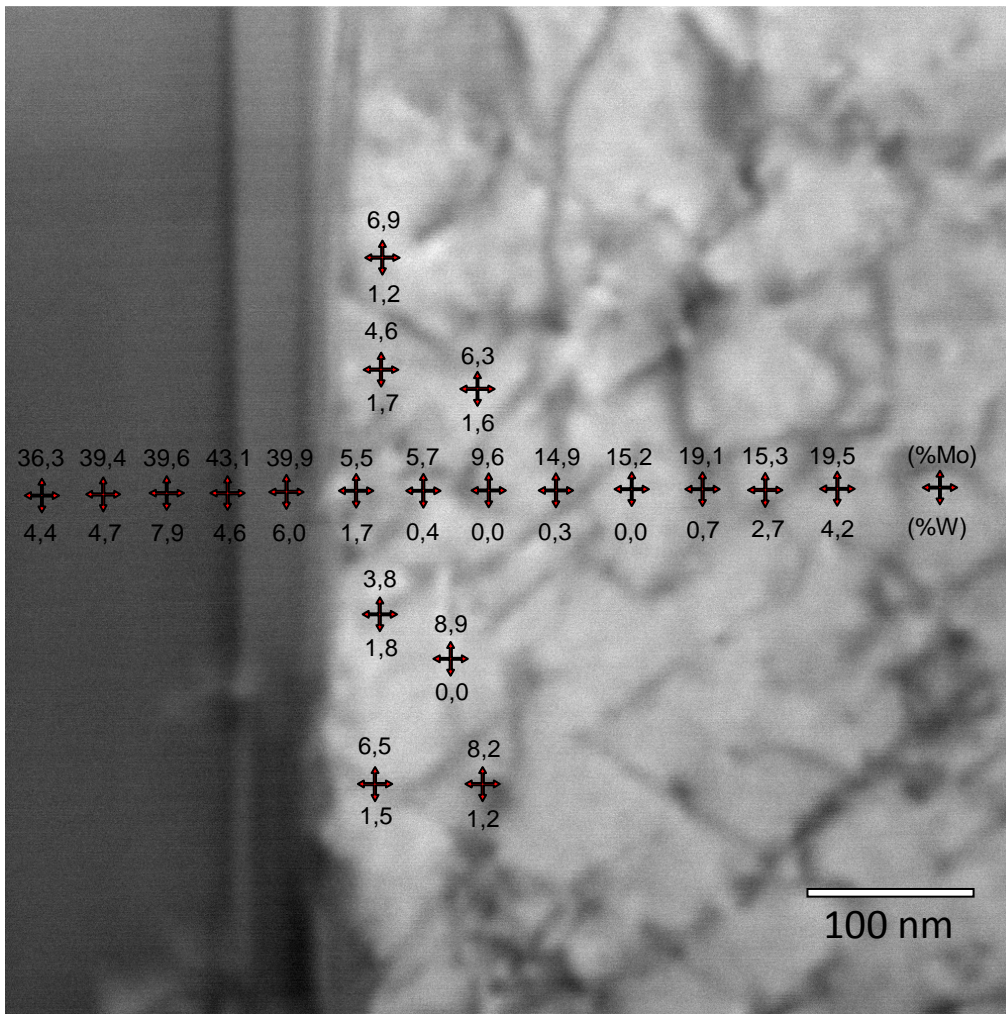


Figura 6. Teor de Mo e W na interface matriz/fase P.

Isso demonstra que o próprio processo de soldagem, quando realizado na condição multipasse, pode ser o responsável pela redução da resistência à corrosão de ligas com altos teores de Mo e W, como no caso da soldagem de revestimento. De qualquer forma, esta informação serve de alerta para que os procedimentos de soldagem sejam realizados com cautela e/ou intervenções após as soldagens, como tratamentos térmicos pós-soldagem sejam planejados para minimizar este fenômeno.

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão da região empobrecida de Mo foram realizados ensaios de polarização eletroquímica em amostras de revestimento da liga Inconel 686. Os ensaios mostraram claramente haver um ataque preferencial da matriz γ ao redor dos precipitados de fase P, como mostra a **Figura 7**. Este resultado demonstra que o empobrecimento de Mo e W ao redor destas fases devido ao

reaquecimento do metal de solda durante múltiplos passes é suficiente para tornar a zona empobrecida susceptível ao ataque corrosivo. Contudo, deve ser investigado ainda se este empobrecimento e sua consequente queda na resistência à corrosão são relevantes na prática. Maiores detalhes sobre o comportamento eletroquímico dos revestimentos depositados com a liga Inconel 686 serão publicados posteriormente.

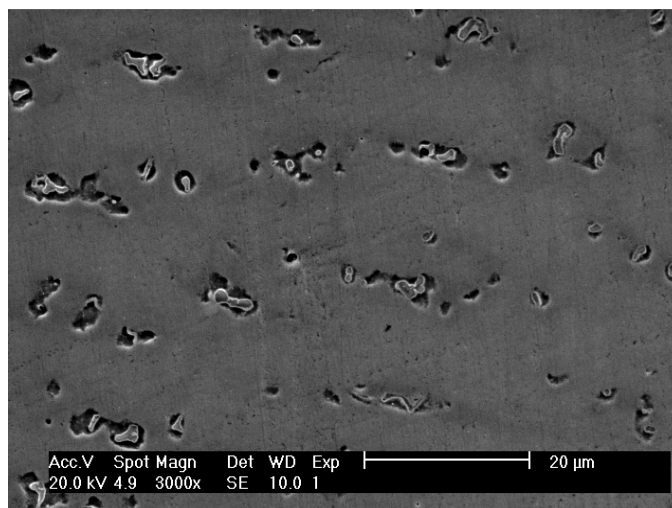


Figura 7. Imagem de MEV da superfície corroída de uma amostra de polarização eletroquímica.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos de análises de composição química através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão foi possível estabelecer as seguintes conclusões:

- houve efetivamente um empobrecimento de Mo ao redor dos precipitados de fase P rica em Mo, cujo teor cai para valores da ordem de 25% do teor nominal da liga;
- o tungstênio também sofreu empobrecimento ao redor da fase P chegando a valores próximos de zero na interface matriz/precipitado;
- o Mo que migra da matriz para o interior da fase P, a princípio, não causou o crescimento do precipitado;
- o processo de empobrecimento foi verificado para cordões de solda que foram reaquecidos devido aos inúmeros ciclos térmicos de soldagem para a formação da camada de revestimentos; e
- o empobrecimento de Mo da matriz ao redor da fase P é suficiente para tornar esta região susceptível a um processo de corrosão preferencial.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA da UFC. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica - LME do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLs pelo suporte nas análises. A PETROBRAS pela colaboração no desenvolvimento deste projeto. E aos órgãos de fomento CNPq, FINEP e CAPES.



REFERÊNCIAS

- 1 ZHANG Q, TANG R, YIN K, LUO X, ZHANG L. Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water. *Corrosion Science*, v. 51 p. 2092–2097, 2009.
- 2 CARRANZA R.M., GIORDANO C.M., RODRÍGUEZ M.A., REBAK R.B. Corrosion behavior of alloy 22 in chloride solutions containing organic acids. In: *CORROSION 2006*, NACE International, paper 06627, 2006.
- 3 DEACON R.M., DUPONT J.N., MARDER A.R. High temperature corrosion resistance of candidate nickel-based weld overlay alloys in a low NO_x environment. *Materials Science and Engineering A*, v. 460–461, p. 392–402, 2007.
- 4 RAJESWARI S., DANADURAI K.S.K., SRIDHAR T.M., NARASIMHAN S.V. Surface characterization and pitting behavior of high-Cr-Ni-Mo alloys in simulated white water environment. *Corrosion*, v. 57, n. 5, p. 465-475, 2001.
- 5 YIN Z.F., ZHAO W.Z., LAI W.Y., ZHAO X.H. Electrochemical behaviour of Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments. *Corrosion Science*, v. 51, p. 1702–1706, 2009.
- 6 JONES, D.A. *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice-Hall, 2nd ed., Upper Saddle River, NJ, USA, 1996.
- 7 PIERAGGI B., MACDOUGALL B., RAPP R.A. The role of the metal/oxide interface in the growth of passive films in aqueous environments. *Corrosion Science*, v. 47, p. 247–256, 2005.
- 8 LLOYD A.C., NOËL J.J., MCINTYRE S., SHOESMITH D.W. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3015–3027, 2004.
- 9 M.J. CIESLAK, T.J. HEADLEY, A.D. ROMIG Jr. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17A, n. 11, p. 2035-2046, 1986.
- 10 M.J. CIESLAK, G.A. KNOROVSKY, T.J. HEADLEY, and A.D. ROMIG, Jr. The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of nickel base alloy weld metal. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17A, n. 12, p. 2107-2116, 1986.
- 11 M. RAGHAVAN, B.J. BERKOWITZ, and J.C. SCANLON. Electron Microscopic Analysis of Heterogeneous Precipitates in Hastelloy C-276. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 13A, n. 6, p. 979-984, 1982.
- 12 EI-DASHER B.S., EDGE CUMBE T.S., TORRES S.G. The effect of solution annealing on the microstructural behavior of alloy 22 welds. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37, n. 3, p. 1027-1038, 2006.
- 13 LUNDIN C.D. et al: Sensitization of austenitic stainless steels: Effects of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347. *WRC Bulletin 319*, 1986.
- 14 SEDRICKS A J: *Corrosion of Stainless Steel*, Wiley-Interscience Publications, 2nd edition, New York, USA, 1996.
- 15 HEUBNER, U.L.; ALTPETER, E., ROCKEL, M.B., WALLIS, E. Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of NiCrMo alloys in ASTM G-28 solution. *Corrosion*, v. 45, p. 249–259, 1989.
- 16 GORHE, D. D., RAJA, K. S., NAMJOSHI, S. A., RADMILOVIC, V., TOLLY, A., JONES, D. A. Electrochemical methods to detect susceptibility of Ni-Cr-Mo-W alloy 22 to intergranular corrosion. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 36A, n. 5, p. 1153-1167, 2005.
- 17 GORHE, D. D., RAJA, K. S., NAMJOSHI, S. A., JONES, D. A. Development of an electrochemical reactivation test procedure for detecting microstructural heterogeneity in Ni-Cr-Mo-W alloy welds. *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 2257-2261, 2004.