

MIGRAÇÃO DE MOLIBDÊNIO NA INTERFACE MATRIZ/ PRECIPITADO EM METAIS DE SOLDA DE LIGAS Ni-Cr-Mo

Cleiton Carvalho Silva ¹
 Conrado Ramos Moreira Afonso ²
 Hélio Cordeiro de Miranda ³
 Antonio Jose Ramirez ⁴
 Jesualdo Pereira Farias ⁵

Resumo

O presente trabalho avalia a migração de elementos químicos, especialmente o molibdênio, na interface matriz/precipitado de revestimentos de ligas Ni-Cr-Mo-W, depositados sobre 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 raios X (EDS). Indícios de empobrecimento de molibdênio ao redor das fases secundárias são observados nas análises por MEV. Tais fases foram identificadas por MET como fase P. Análises de MET/EDS confirmam haver uma migração de molibdênio da matriz em direção aos precipitados. Comportamento semelhante é observado para o tungstênio. O fenômeno de migração de molibdênio e tungstênio é observado em cordões de solda que foram reaquecidos devido aos inúmeros ciclos térmicos de soldagem para a formação da camada de revestimento.

Palavras-chave: Migração; Molibdênio; Superligas; Metal de solda.

MIGRATION OF MOLIBDENUM ON MATRIX/PRECIPITATE INTERFACE IN Ni-Cr-Mo WELD METALS

Abstract

This work evaluates the chemistry elements distribution on matrix/precipitate interface in a Ni-Cr-Mo-W alloy weld metals deposited on substrate of C-Mn steel. Microstructural characterization was carried out through optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques. The results have shown that the presence of secondary phases precipitates in the interdendritic region. Through SEM analysis indications of migration of molybdenum around these phases are observed. These precipitates are identified as P-phase by TEM analysis. The molybdenum migration along matrix/precipitate interface is confirmed through EDS. The phenomenon of molybdenum migration is a result of a re-heating due to several welding heat cycles deposited to promote the coating layer.

Key words: Migration; Molybdenum; Superalloys; Weld metal.

¹ Dr., Professor, Laboratório de Engenharia de Soldagem – UFC, Campus do Pici, Bloco 715, Cep 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: cleitonufc@yahoo.com.br

² Dr., Professor, Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar, Rod. Washington Luis, Km 235, CP 676, Cep 13565-905, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: conrado@ufscar.br

³ Dr., Professor, Laboratório de Engenharia de Soldagem – UFC, Campus do Pici, Bloco 715, Cep 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: hmiranda@ufc.br

⁴ Dr., Pesquisador, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, CP 6192, Cep 13083-970, Campinas, SP, Brasil. E-mail: antonio.ramirez@lnls.br

⁵ Dr., Professor Titular, Laboratório de Engenharia de Soldagem – UFC, Campus do Pici, Bloco 715, Cep 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: jpf@secrel.com.br

I INTRODUÇÃO

As excelentes propriedades das superligas à base de níquel, tanto de resistência mecânica e à oxidação em alta temperatura quanto em meios corrosivos de extrema agressividade em baixa e alta temperatura, as têm tornado uma importante classe de materiais para engenharia.⁽¹⁻³⁾ Atualmente, a aplicação de superligas nos mais variados setores industriais é uma realidade. Especialmente como material resistente à corrosão, seu uso tem crescido principalmente nas indústrias nuclear e de petróleo e gás, tendo em vista que os benefícios causados pelo aumento da vida útil dos equipamentos e aumento da confiabilidade operacional podem superar os custos diretos relacionados à aplicação dessas ligas.⁽⁴⁻⁵⁾

Nas superligas à base de níquel, assim como em outras ligas resistentes à corrosão, a adição de cromo em teores suficientes para promover a formação de um filme fino de óxido sobre a superfície da liga é o mecanismo chave de proteção contra a ação do meio.^(6,7) Assim com o cromo, a literatura aponta que outros elementos como molibdênio e tungstênio também têm uma importante atuação na formação da camada passivadora.^(8,9)

No entanto, a máxima resistência é alcançada quando os elementos de liga, como cromo, molibdênio e tungstênio encontram-se disponíveis em solução sólida na matriz. Eventualmente, muitos materiais com excelentes características de resistência à corrosão podem sofrer uma queda no seu desempenho em função de transformações de fase no estado sólido e da precipitação de fases secundárias.^(10,11) Em aços inoxidáveis e superligas de níquel da família 600, a precipitação de carbonetos de cromo causa o fenômeno conhecido como sensibilização.^(12,13)

Nas superligas da classe Ni-Cr-Mo, que 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, verificam-se a formação de fases secundárias do tipo topologicamente compactas (*topologically close-packed TCP*) ricas em molibdênio, tais como a fase P , a fase μ e a fase σ .⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ Estas fases têm sido reportadas na literatura como prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas de níquel.^(17,18)

Em ligas cuja presença de fases secundárias tem efeito sobre as suas características, a interface matriz/precipitado passa a ter uma grande relevância nos fenô-

menos envolvidos.⁽¹⁹⁾ Poucos estudos com foco na análise das interfaces entre as fases TCP ricas em molibdênio e a matriz são encontrados na literatura.

O presente trabalho tem por objetivo investigar, pela técnica de microscopia eletrônica analítica, a distribuição do elemento molibdênio e sua migração na interface matriz/precipitado em revestimentos de ligas Ni-Cr-Mo-W depositadas por solda sobre substrato de aço C-Mn, devido a sua particular importância sobre a resistência à corrosão localizada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado no presente trabalho foi o metal de solda depositado com a liga Ni-Cr-Mo-W do 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, que é empregado na construção de equipamentos para indústrias químicas e petroquímicas. A composição química de ambos os materiais encontra-se na Tabela I. 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 4,0 mm de diâmetro. O gás de proteção utilizado foi uma mistura de argônio com 30% de hélio.

O revestimento foi obtido pela deposição de vários cordões de solda dispostos lado a lado (Figura 1), realizado em uma bancada robotizada. Foi utilizada uma fonte eletrônica de soldagem multiprocesso 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 21 V; 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

Tabela I. 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

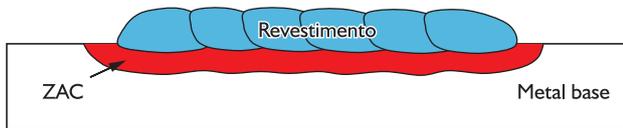


Figura 1. Desenho esquemático da sobreposição dos cordões de solda para formação da camada de revestimento.

solução de ácido crômico 10%, tensão de 2,5 V e tempo de ataque de 15 segundos. A caracterização foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras de lâmina fina foram também extraídas do metal de solda e preparadas segundo a técnica de seção transversal, para posterior observação por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Análises químicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas em ambas as técnicas de microscopia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microestrutura bruta de solidificação de superligas Ni-Cr-Mo, como no caso das soldas depositadas para a formação de revestimentos resistentes à corrosão, é constituída por uma matriz γ com fases secundárias do tipo TCP, precipitadas nas regiões intercelulares e interdendríticas. Na Figura 2a é apresentada uma micrografia típica do metal de solda da liga Inconel 686, cuja presença dos precipitados na região intercelular caracterizados por longas colunas de fase secundárias formadas ao longo dos contornos das estruturas de crescimento celular e/ou celular-dendrítico da matriz é bastante evidente.

Também são apresentados, na Figura 2, os mapas de composição química obtido por EDS, para os principais elementos de liga presentes no metal de solda, indicando

a distribuição destes elementos sobre a área demarcada na micrografia (Figura 2a). Com base nestes resultados é possível verificar uma distribuição não uniforme destes elementos ao longo da região analisada. Elementos como o níquel e o ferro (Figuras 2b e 2c), que constituem a matriz, apresentam-se empobrecidos na região correspondente ao precipitado, enquanto se observa um forte enriquecimento em molibdênio sobre a região da fase secundária (Figura 2d). Quanto ao cromo, este se manteve uniforme desde a matriz até o precipitado (Figura 2e). Para o tungstênio não foi observada, em princípio, por esta análise (mapeamento químico), nenhuma distribuição preferencial, encontrando-se disperso (Figura 2f). No entanto, em análises pontuais realizadas sobre os precipitados, verificou-se um aumento significativo nos teores de tungstênio, indicando uma concentração preferencial nas fases TCP.

A observação detalhada do mapeamento químico do elemento molibdênio indica a presença de zonas escuras ao redor dos precipitados. Este comportamento atípico para o molibdênio foi identificado inicialmente por MEV, sendo o primeiro indício de um provável processo de migração do molibdênio da região da matriz ao redor das fases secundárias ricas em molibdênio precipitadas nas regiões interdendríticas e intercelulares, para o interior dos precipitados.

Os indícios de empobrecimento de molibdênio nas proximidades da interface matriz/precipitado ricos em molibdênio, como o caso da fase P, foram posteriormente investigados por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM). Sobre a partícula caracterizada como fase P (Figura 3) foram realizadas análises de composição química, através de EDS, para avaliar a distribuição dos principais elementos presentes na liga. O mapeamento químico apresentado para os elementos Ni, Cr, Mo, W e Fe são apresentados na Figura 3c a 3g.

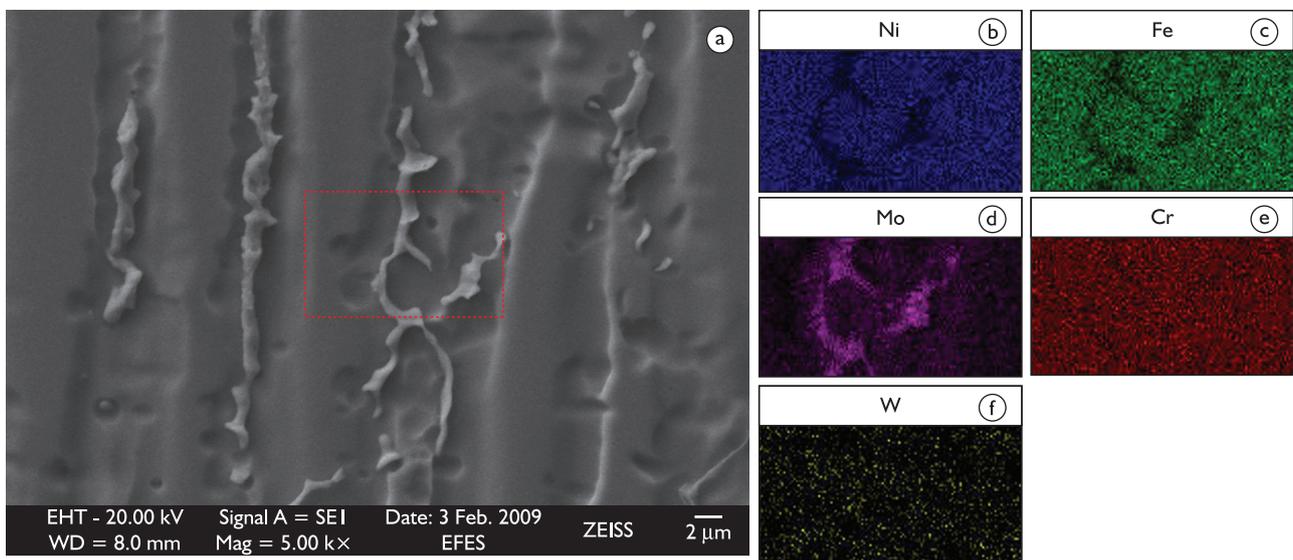


Figura 2. Figura 2. a) Imagem de MEV do modo SE indicando a presença de precipitados intercelulares. Mapa de composição para os elementos: b) Ni; c) Fe; d) Mo; e) Cr; f) W.

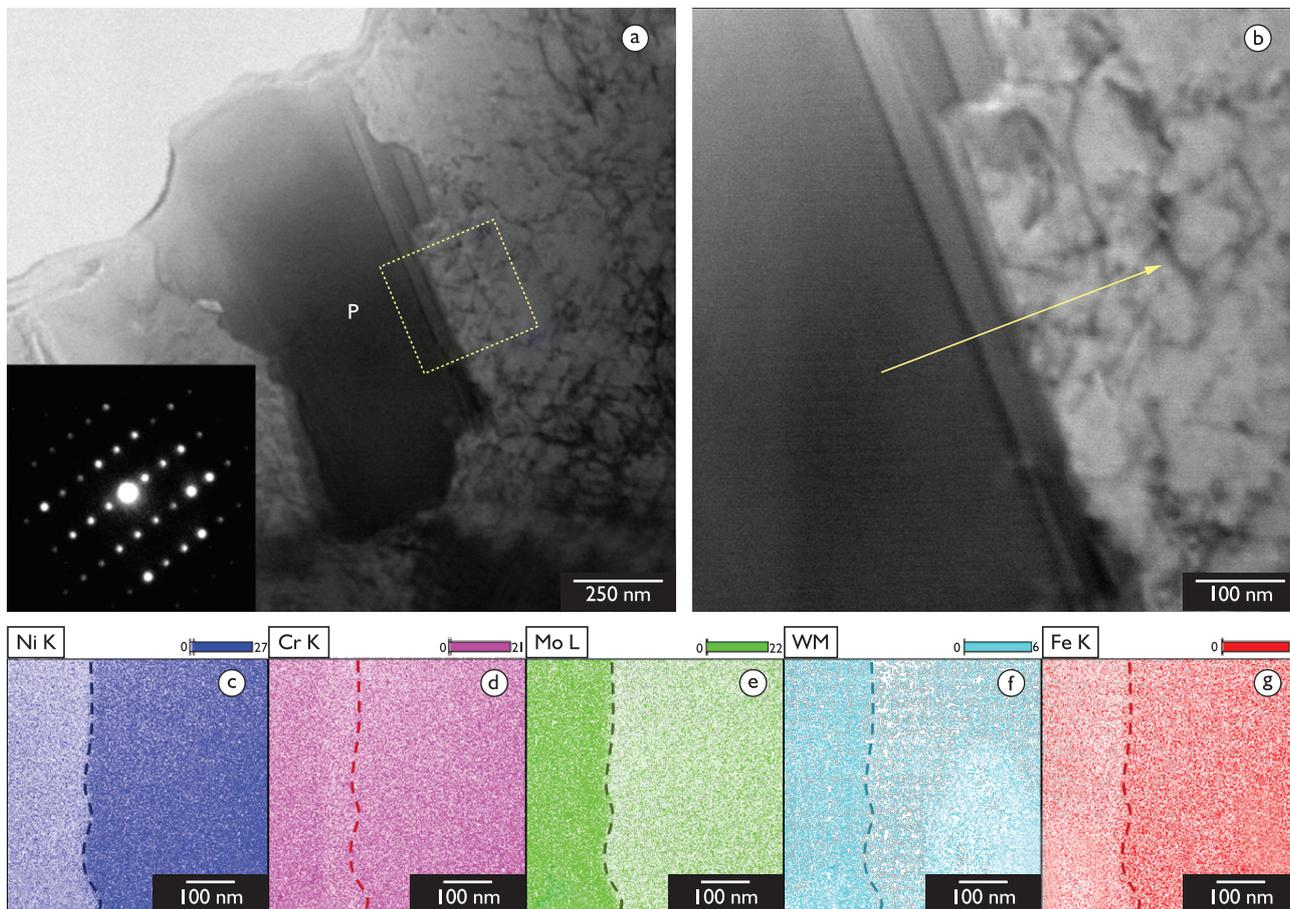


Figura 3. a) Imagem de STEM no modo campo claro da interface matriz γ / fase P; b) Detalhe ampliado indicando as regiões onde foram realizadas as análises químicas. Mapas de composição química obtidas por EDS dos elementos; c) Ni; d) Cr; e) Mo; f) W; g) Fe.

Com base nestes resultados, é possível constatar um enriquecimento de molibdênio e tungstênio sobre o precipitado (fase P) e uma redução nos teores de molibdênio e tungstênio na matriz imediatamente após a interface matriz/precipitado (Figuras 3e e 3f). Outro importante elemento que atua na resistência à corrosão, o cromo, não manifestou qualquer indício de particionamento ao longo da interface matriz/precipitado. Posteriormente, foi determinado o perfil de composição química ao longo da região indicada pela seta. Para melhorar a visualização do perfil de composição química, especialmente do molibdênio, foi levantado o perfil baseado na razão Mo/Ni (Figura 4) que permite evidenciar de forma mais clara o fenômeno de migração do molibdênio da matriz para o precipitado. Na Figura 4 é possível observar uma zona na qual a razão Mo/Ni apresenta-se inferior à razão nominal baseada na composição química global do metal de solda.

Desta forma, é confirmada a existência de um fenômeno de migração dos elementos molibdênio e tungstênio ao longo da interface matriz/precipitado, e que são importantes formadores de fases secundárias do tipo TCP. Tais elementos difundem da matriz γ (na vizinhança das partículas precipitadas) para o interior dos precipitados ricos em molibdênio e tungstênio, representados esquematica-

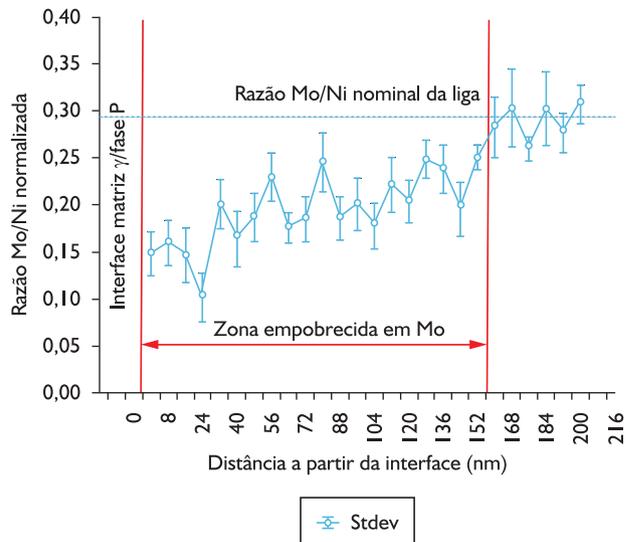


Figura 4. Perfil da composição química explicitada pela razão Mo/Ni ao longo da interface matriz/precipitado.

mente na Figura 5 - no caso em questão, a fase P. Outros autores têm reportado haver uma espécie de “sensibilização” em ligas de níquel ricas em molibdênio. Contudo,

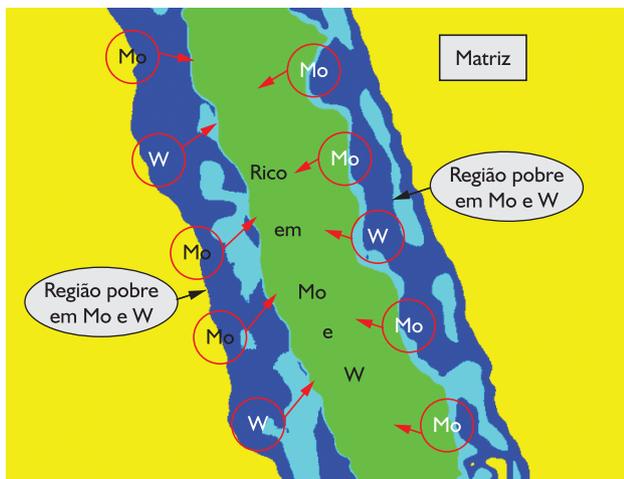


Figura 5. Desenho esquemático da migração de Mo na interface matriz/precipitado.

em condições de envelhecimento em altas temperaturas e, diferentemente do comumente observado para aços inoxidáveis e ligas Ni-Cr, nestes casos a sensibilização é atribuída a um empobrecimento de molibdênio próximo às fases TCP e carbonetos M_6C .⁽²⁰⁻²²⁾

É importante destacar que a deposição de revestimentos por soldagem é um processo multipasse, cujos cordões são várias vezes reaquecidos pela deposição dos passes subsequentes, e que o fenômeno de migração do molibdênio e do tungstênio na interface matriz/precipitado é somente observado em cordões de solda que foram reaquecidos durante a deposição dos múltiplos passes para a formação da camada de revestimento. 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 molibdênio e tungstênio, como no caso da soldagem de revestimento.

REFERÊNCIAS

- ZHANG, Q. et al. Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water. *Corrosion Science*, v. 51, n. 9, p. 2092-7, Sep. 2009.
- CARRANZA, R. M. et al. Corrosion behavior of alloy 22 in chloride solutions containing organic acids. In: CORROSION 2006, San Diego. Proceedings... Houston: NACE International, 2006. Paper 06627.
- 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.
- RAJESWARI, S. et al. Surface characterization and pitting behavior of high-Cr-Ni-Mo alloys in simulated white water environment. *Corrosion*, v. 57, n. 5, p. 465-75, May 2001.
- YIN, Z. F. et al. Electrochemical behaviour of Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments. *Corrosion Science*, v. 51, n. 8, p. 1702-6, Aug. 2009.
- JONES, D. A. *Principles and prevention of corrosion*. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996.
- 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, n. 1, p. 247-56, Jan. 2005.
- OLEFJORD, I.; WEGRELIUS, L. Surface analysis of passive state. *Corrosion Science*. v. 31, p. 89-98, Sep. 1990.

4 CONCLUSÕES

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

- Superligas contendo alto teor de molibdênio, e que apresentam em sua microestrutura fases secundárias ricas em molibdênio e tungstênio, podem estar sujeitas a um fenômeno de migração de molibdênio na interface matriz/precipitado.
- Índícios de comportamento semelhante é observado para o tungstênio, o qual também demonstra sofrer uma tendência a migrar da matriz para o interior das fases secundárias ricas em molibdênio e tungstênio.
- O processo de migração é observado em regiões do metal de solda reaquecidas devido aos múltiplos ciclos térmicos de soldagem.
- A migração de importantes elementos de liga como o molibdênio e do tungstênio na matriz junto à interface torna esta região pobre nestes elementos, tornando-a susceptível a um processo de corrosão preferencial.

Agradecimentos

Os autores agradecem 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 de MET usando o Microscópio Jeol JEM 2100 http; à Petrobras, pela colaboração no desenvolvimento deste projeto, e aos órgãos de fomento CNPq, Finep e Capes.

- 9 SCHNEIDER, A. et al. AES analysis of pits and passive films formed on Fe-Cr, Fe-Mo and Fe-Cr-Mo alloys. *Corrosion Science*, v. 31, p. 191-6, Sep. 1990.
- 10 SILVA, C. C.; FARIAS, J. P.; SANT'ANA, H. B. Evaluation of AISI 316L stainless steel welded plates in heavy petroleum environment. *Materials and Design*, v. 30, n. 5, p. 1581-7, May 2009.
- 11 SILVA, C. C. et al. Avaliação da corrosão do metal de solda de eletrodos revestidos AWS E309MoL-16 em meio contendo petróleo pesado. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 2, n. 3, p. 37-42, jul.-set. 2006.
- 12 SOURMAIL, T.; TOO, C. H.; BHADSHIA, H. K. D. H. Sensitisation and Evolution of Chromium-depleted Zones in Fe-Cr-Ni-C Systems. *ISIJ International*, v. 43, n. 11, p. 1814-20, Nov. 2003.
- 13 LEE, H. T.; WU, J. L. The effects of peak temperature and cooling rate on the susceptibility to intergranular corrosion of alloy 690 by laser beam and gas tungsten arc welding. *Corrosion Science*, v. 51, n. 3, p. 439-45, Mar. 2009.
- 14 CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG JR., 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. 2035-46, Nov. 1986.
- 15 CIESLAK, M. J. et al. The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of nickel base alloy weld metal. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17, n. 12, p. 2107-16, Dec. 1986.
- 16 RAGHAVAN, M.; BERKOWITZ, B. J.; SCANLON, J. C. Electron microscopic analysis of heterogeneous precipitates in hastelloy C-276. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 13, n. 6, p. 979-84, Jun. 1982.
- 17 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. 1027-38, Mar. 2006.
- 18 SUMMERS, T. S. E. et al. Influence of Thermal Aging on the Mechanical and Corrosion Properties of GTAW welds of Alloy N06022. In: SCIENTIFIC BASIS FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT, 25., 2002. *Proceedings...* Warrendale, PA: Materials Research Society, 2002. v. 713, p. 45-52.
- 19 GE, B.; LI, Y. J.; ZHU J. Study of γ/γ' interfaces in nickel-based, single-crystal superalloys by scanning transmission electron microscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 42, n. 3, p. 548-52, Mar. 2011.
- 20 HEUBNER, U.L. et al. Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of NiCrMo alloys in ASTM G-28 solution. *Corrosion*, v. 45, n. 3, p. 249-59, Mar. 1989.
- 21 GORHE, D. D. et al. Electrochemical methods to detect susceptibility of Ni-Cr-Mo-W alloy 22 to intergranular corrosion. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 36, n. 5, p. 1153-67, May 2005.
- 22 GORHE, D. D. et al. Development of an electrochemical reactivation test procedure for detecting microstructural heterogeneity in Ni-Cr-Mo-W alloy welds. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 6, p. 2257-61, Mar. 2004.

Recebido em: 17/02/2011

Aceito em: 15/06/2011