

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da microestrutura na resistência à corrosão por frestas da superliga cw-2m José Henrique Alano^a, Carlos A. Della Rovere^b, Guilherme dos S. Vacchi^c, Sebastião E. Kuri^d

Abstract

The cw-2m superalloy is an alloy of the Ni-Cr-Mo system which is used in offshore platforms as components of injection pumps. This alloy is part of the 'C-family' and has low carbon content and high levels of chromium and molybdenum. This composition gives the material a high resistance to various forms of corrosion in different environments. However, in certain severe conditions containing elevated chloride concentrations, high temperatures and presence of corrosive gases such as CO₂ and H₂S, these alloys are subject to crevice corrosion, a type of localized corrosion. As an aggravating factor, prolonged exposure of this alloy at high temperatures may favor the preferential precipitation of intermetallic phases such as topologically close-packed, or TCP phases (oP6 and P phases). These precipitates rich in Cr and Mo promote the depletion of both elements of austenitic matrix, and may promote localized corrosion of the material. In this context, the objective of this research was to investigate the crevice corrosion behavior of the superalloy cw-2m varying the microstructure by means of heat treatment. It was used the ASTM G48-03 Method B to verify the crevice corrosion behavior in the material studied. The results indicated that the percentage of second phase present in the material affect the crevice corrosion behavior of the superalloy.

Keywords: crevice corrosion, alloy cw-2m, nickel.

Resumo

A superliga cw-2m é uma liga do sistema níquel-cromo-molibdênio que é utilizada como componentes de bombas de injeção de plataformas "offshore". Esta liga faz parte do grupo alloy C e possui baixo teor de carbono e teores elevados de cromo e molibdênio. Esta composição confere ao material elevada resistência a várias formas de corrosão em diferentes tipos de ambientes. No entanto, em algumas condições agressivas contendo altas concentrações de cloreto, elevadas temperaturas e presença de gases corrosivos como CO₂ e H₂S, estas ligas podem sofrer corrosão por frestas, um tipo de corrosão localizada. Como agravante, a exposição prolongada desta liga em altas temperaturas pode favorecer a precipitação preferencial de fases intermetálicas como as topologicamente compactas (fases oP6 e P). Estes precipitados ricos em Cr e Mo promovem o empobrecimento de ambos os elementos de liga da matriz austenítica, e por sua vez podem favorecer a corrosão localizada do material. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi investigar o comportamento de corrosão por frestas da superliga cw-2m variando a microestrutura do material por meio de

^aMestre, Engenheiro de Materiais - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCar

^bDoutor, Químico - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCar

^cEstudante, Graduação - Departamento de Engenharia de Materiais UFSCar

^dDoutor, Professor - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCar

tratamentos térmicos. Foi utilizada a norma ASTM G48-03 método B para verificar o comportamento de corrosão por frestas do material estudado. Os resultados indicaram que o percentual de segunda fase presente no material influenciou no comportamento de corrosão por frestas da superliga.

Palavras-chave: corrosão por frestas, liga cw-2m, níquel.

Introdução

A busca constante por novas fontes de petróleo e gás conduz os ambientes operacionais da indústria petrolífera para condições cada vez mais severas, tais como as do pré-sal, que apresenta reservatórios com profundidade entre 6000 m e 7000 m. Nestas profundidades as condições ambientais são extremamente agressivas, os materiais estão expostos a altas concentrações de íons cloreto, presença de gases corrosivos como CO₂ e H₂S, e flutuações de temperaturas devido à profundidade da água e temperatura do óleo. Do ponto de vista da corrosão, estas condições são severas e exigem materiais que apresentem principalmente elevada resistência a corrosão localizada como, pites, frestas, intergranular e corrosão sob tensão. As superligas à base de níquel são materiais candidatos para este tipo de aplicação (1). Entre as ligas de níquel, destacam-se as ligas do sistema Ni-Cr-Mo. Estas ligas possuem excelente resistência à corrosão tanto em ambientes oxidantes quanto em ambientes redutores devido aos elevados teores de cromo e molibdênio (2).

O conteúdo de cromo e molibdênio nas ligas Ni-Cr-Mo varia entre 15 a 25% em peso para o cromo e de 12 a 17% em peso para o molibdênio. A principal função do cromo é promover a passivação em soluções oxidantes. O cromo também melhora a resistência a oxidação em altas temperaturas e promove o endurecimento por solução sólida. O molibdênio melhora substancialmente a resistência à corrosão em meios ácidos não oxidantes, como também, a resistência à corrosão por frestas e por pites (2, 3).

Apesar da excelente resistência à corrosão apresentada pelas ligas do sistema Ni-Cr-Mo em diversos ambientes, a precipitação preferencial de fases intermetálicas como as topologicamente compactas oP6 e P podem ocorrer dependendo da temperatura de exposição do componente em serviço. Estes precipitados ricos em Cr e Mo, promovem a depleção de ambos os elementos de liga podendo favorecer a corrosão localizada, e por sua vez conduzir a falha do equipamento (4, 5). Diante da necessidade de redução de custos de produção e de manutenção, é imprescindível estudar o efeito da microestrutura no comportamento de corrosão por frestas destas ligas levando em consideração a presença das fases intermetálicas oP6 e P, visto que estas superligas são projetadas para utilização em temperaturas elevadas e a precipitação destas fases é favorecida pelo aumento da temperatura.

Metodologia

Neste trabalho foi utilizado como material de estudo uma superliga à base de níquel com composição química apresentada na Tabela 1. O material foi recebido em forma de barras fundidas cilíndricas nas dimensões de 200 mm de comprimento por 45 mm de diâmetro. Foram cortados corpos de prova do material nas dimensões de 50 mm x 25 mm x 5 mm. Os corpos de prova foram tratados termicamente a 750 °C com diferentes tempos de exposição (240 h, 480 h, 720h e 960 h) para obtenção de distintos percentuais de segunda fase. Após

tratamentos térmicos as amostras foram lixadas na sequência 240, 400 e 600 mesh, limpas por ultra-som em acetona por 5 min e precisamente pesadas.

A resistência à corrosão por frestas da superliga cw-2m foi estudada com base na norma ASTM G48-03 método B (6). Dois formadores de frestas de politetrafluoretileno (PTFE) foram presos aos corpos de prova por dois O-rings de borracha, conforme mostra a Figura 1. Após montagem, as amostras foram imersas em solução de cloreto férrico 6% a 60 °C por 72 h. Ao término do período de imersão, as amostras foram limpas por ultra-som em acetona por 5 min, pesadas e polidas. A microestrutura resultante após tratamentos térmicos e a morfologia do ataque localizado após testes de imersão foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX). A quantificação das fases presentes após tratamento térmico foi realizada através do software de análise de imagem ImageJ®.

Tabela 1 – Composição química (% em massa) do material como recebido e de especificação

CW-2M	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P
Recebido	0,0027	16,75	Bal.	0,81	0,55	17,10	0,0089	0,0038
Especificação	0,02max	15-17,5	Bal.	1,0max	0,8max	15-17,5	0,03max	0,03max



Figura 1 – Montagem do corpo de prova para os ensaios de corrosão por frestas.

Resultados e discussão

A Figura 2 (a) e (b) apresenta micrografias obtidas por MEV de amostras envelhecidas a 750 °C por 48 h e 960 h respectivamente. Como pode ser observado na Figura 2, houve um acréscimo na quantidade de precipitados em função do aumento do tempo de envelhecimento. O percentual de precipitados aumentou de aproximadamente 1,25% para a amostra submetida a 750 °C por 48 h, para quase 12,2% para o material exposto por 960 h na mesma temperatura. Os precipitados revelados por SE mostrados na Figura 3 (a) apresentaram uma variação de composição em relação à matriz. O teor de molibdênio aumentou de 17,1 % em peso para 44,69 % em peso e o conteúdo de níquel diminuiu de 64,77 % em peso para 40,18 % em peso. A Figura 3 (b) mostra o resultado de EDX obtido para a segunda fase apresentada nas micrografias. Os resultados de EDX indicam que a segunda fase encontrada na microestrutura do material, trata-se da fase topologicamente compacta P de estequiometria $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$ comumente encontrada em ligas do sistema níquel-cromo-molibdênio (7).

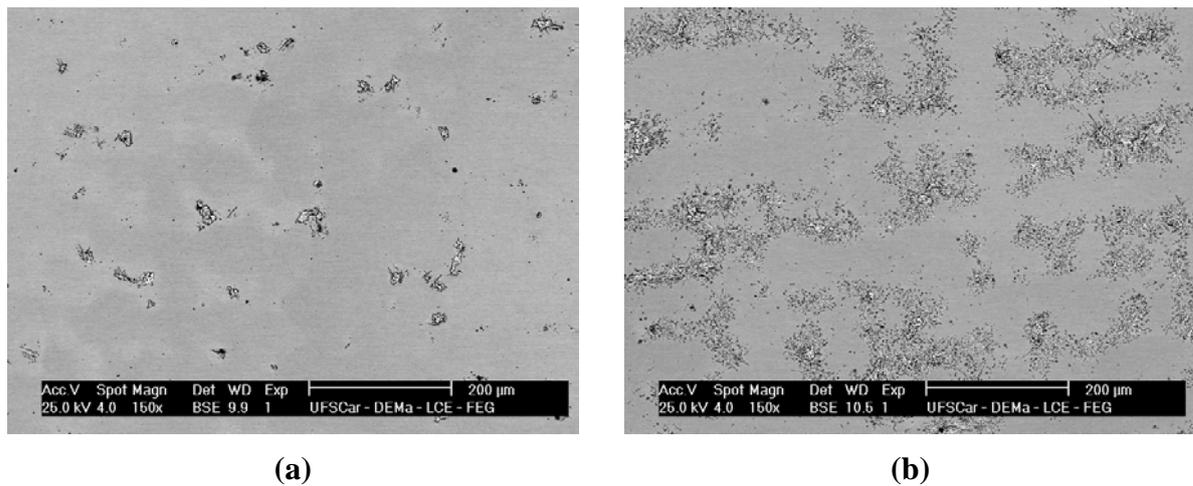


Figura 2 – Micrografias obtidas por BSE das amostras envelhecidas por (a) 48 h e (b) 960 h respectivamente.

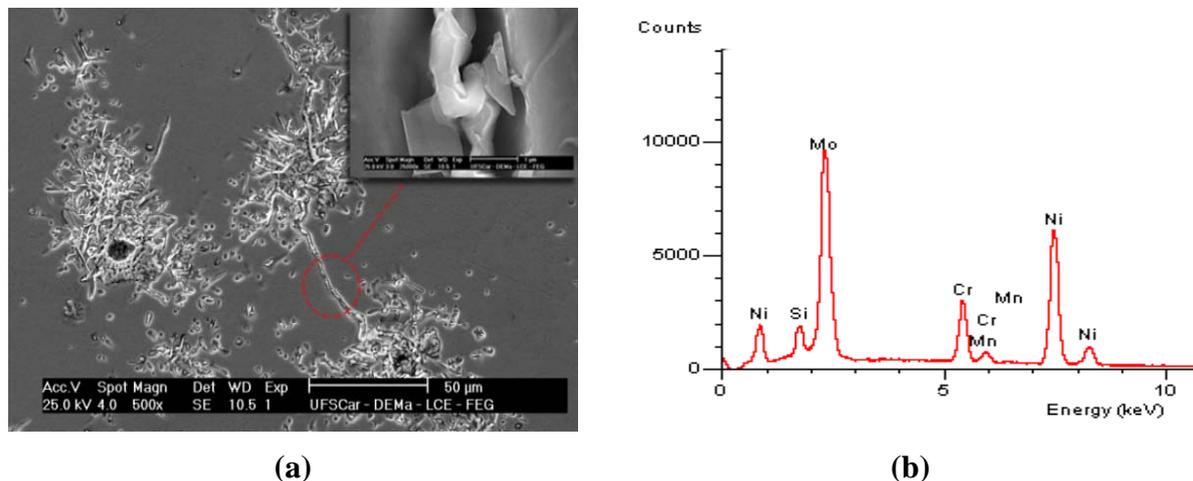


Figura 3 – (a) Micrografia obtida por SE da amostra envelhecida por 960 h e (b) EDX do precipitado destacado na figura.

O gráfico da Figura 4 mostra os resultados de perda de massa por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico. Os resultados experimentais mostram que a perda de massa é maior nas amostras submetidas em tempos maiores de envelhecimento, seguindo um crescimento aproximadamente logarítmico. O valor de perda de massa por unidade de área aumentou de $7,93 \text{ g/m}^2$ no material bruto de fusão para $165,92 \text{ g/m}^2$ na amostra envelhecida por 240 h. Enquanto que para tempos maiores de envelhecimento no mesmo intervalo de 240 h o material apresentou menor ganho na perda de massa.

Este comportamento pode estar relacionado aos diferentes percentuais de fase P presentes na liga decorrentes dos diferentes tempos de tratamento térmico. Turchi, P.E.A e colaboradores (4) em um estudo cinético de transformações de fases em ligas do sistema Ni-Cr-Mo apresentaram um diagrama tempo temperatura transformação (diagrama TTT) para a transformação da fase γ em fase P. O diagrama TTT apresentado por Turchi mostra que a transformação da austenita em fase P aumenta em escala logarítmica com o tempo de tratamento. O fato dos experimentos terem sido executados em intervalos de tempos iguais pode ter contribuído com o comportamento apresentado pela superliga.

Esta tendência também pode ser observada na imagem óptica da superfície das amostras após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C, como mostra a Figura 5. Em geral, nas condições de ensaio as amostras submetidas em tempos maiores de tratamento sofreram ataque localizado mais severo. O material bruto de fusão apresentou frestas apenas na região de contato com o formador de fresta de PTFE, enquanto que a partir de 240 h de tratamento foram observadas frestas também nas regiões de contato com os O-rings de borracha.

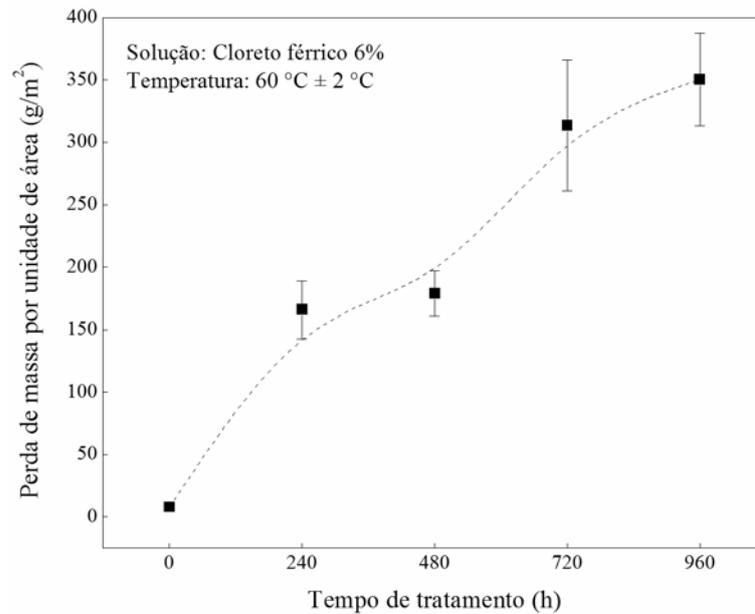


Figura 4 – Influência do tempo de envelhecimento na perda de massa por unidade de área da superliga cw-2m em FeCl₃ 6% a 60 °C.

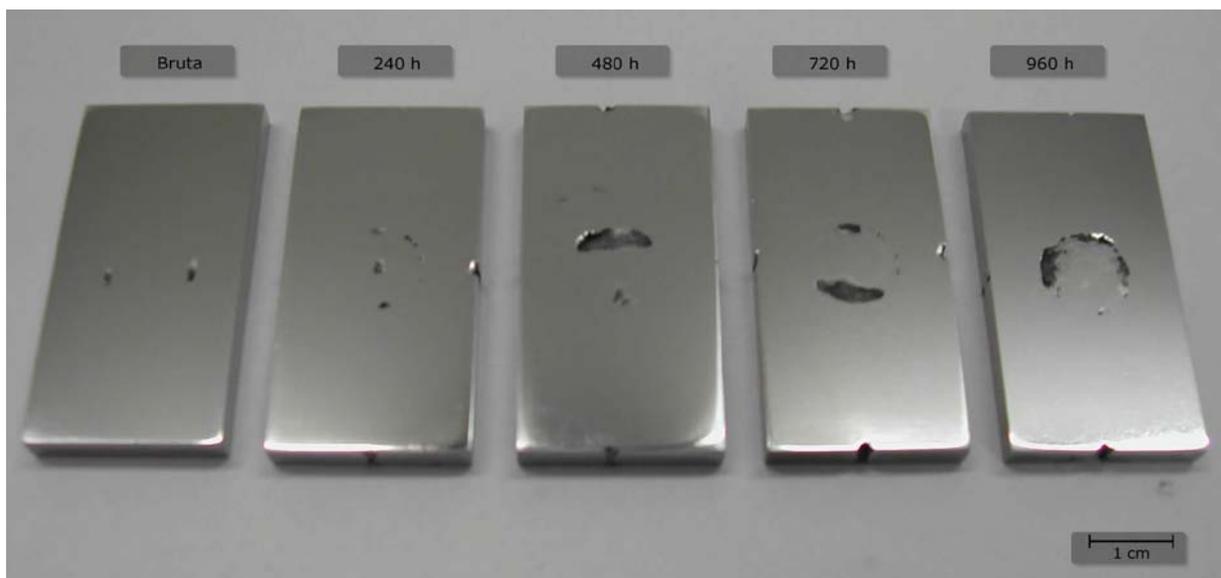


Figura 5 – Imagem óptica das amostras após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C por 72 h.

A Figura 6 mostra a morfologia do ataque corrosivo apresentado pela superliga nos diferentes tempos de tratamento térmico. O material apresentou ataque localizado severo em todas as condições analisadas, aumentando o grau de severidade com o aumento do tempo de tratamento. Este tipo de ataque é consequência da quebra localizada do filme passivo pela ação de íons cloreto. É importante destacar que após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C, nenhuma das amostras apresentaram precipitados P nas regiões adjacentes a fresta, apenas em regiões do material que não sofreram ataque.

Muitos estudos demonstraram a influência do molibdênio na resistência à corrosão de aços e ligas de níquel (8-11). O mecanismo exato no qual o molibdênio melhora a resistência à corrosão localiza das ligas de níquel não está completamente estabelecido. No entanto, uma das teorias aceitas é que o molibdênio ocupa preferencialmente posições de defeitos da estrutura do metal que poderiam atuar como sítios de dissolução (9). Os precipitados topologicamente compactos (P) apresentaram uma diferença expressiva no teor de molibdênio do precipitado em relação à matriz austenítica (44,69 % em peso no precipitado para 17,1 % em peso na matriz). Esta variação promove a depleção de molibdênio da matriz nas regiões de interfase (5). Este empobrecimento de molibdênio sugere que o início da dissolução da superliga ocorreu nestas regiões.

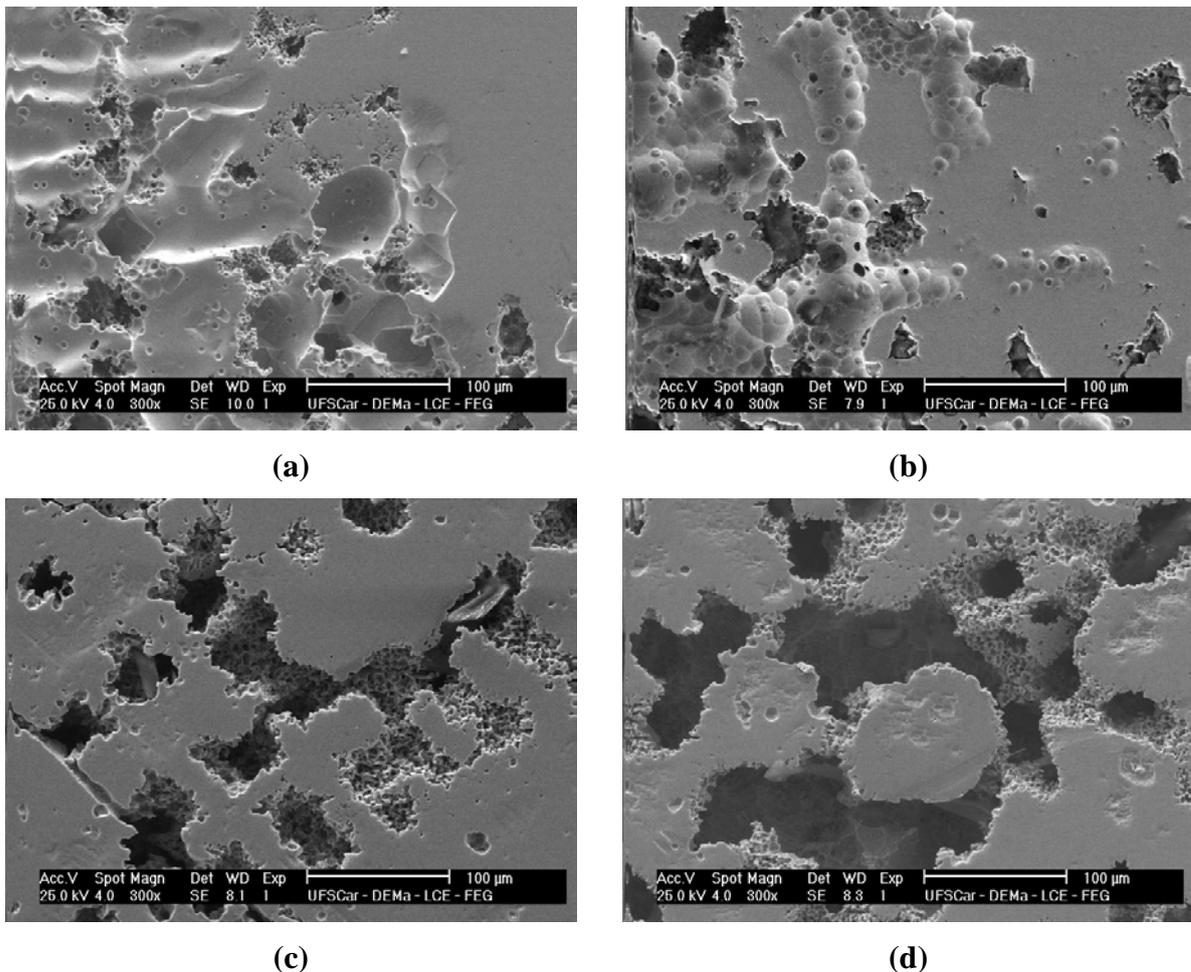


Figura 6 – Micrografias obtidas por SE das amostras envelhecidas por (a) 240 h, (b) 480 h, (c) 720 h e (d) 960 h respectivamente.

A dissolução do metal na região de interface matriz/precipitado pode provocar o destacamento dos precipitados e desta forma justificar a ausência de segunda fase nas micrografias mostradas na Figura 6. Outra hipótese que não pode ser descartada é a corrosão galvânica ocorrendo entre a matriz austenítica e os precipitados P. A fase topologicamente compacta P apresenta alta densidade de átomos empacotados, 56 por célula unitária (12). Enquanto que a matriz austenítica FCC apresenta estrutura cristalina menos compacta com 4 átomos por célula unitária. Estas diferenças de composição e estrutura cristalina entre as fases podem favorecer a dissolução seletiva da fase mais ativa. Porém esta alternativa precisa ser investigada.

Conclusões

- (1) A superliga apresentou um aumento na quantidade de segunda fase como o aumento do tempo de envelhecimento. Os resultados de EDX indicaram que a segunda fase encontrada na microestrutura do material, trata-se da fase topologicamente compacta P de estequiometria $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$.
- (2) A perda de massa por unidade de área aumentou com o tempo de tratamento térmico e consequentemente com o aumento na quantidade de precipitados P.
- (3) A susceptibilidade a corrosão por frestas da superliga cw-2m em cloreto férrico 6% a 60 °C aumentou com o aumento na quantidade de precipitados P na matrix austenítica.

Referências bibliográficas

- (1) YIN, Z.F. et al. Electrochemical behaviour of Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1702-1706, 2009.
- (2) LU, Y. et al. Strengthening domains in a Ni-21Cr-17Mo alloy. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 2, p. 121-124, 2007.
- (3) EVANS, K.J. et al. Using electrochemical methods to determine alloy 22 ' s crevice corrosion repassivation potential. **JOM**, v. n. p. 3-8, 2005.
- (4) TURCHI, P.; KAUFMAN, L.; LIU, Z. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part II - Kinetics. **Calphad**, v. 31, n. 2, p. 237-248, 2007.
- (5) TURCHI, P.E.A.; KAUFMAN, L.; LIU, Z.-K. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I - phase stability. **Calphad Computer Coupling Of Phase Diagrams And Thermochemistry**, v. 30, n. p. 70-87, 2006.
- (6) ASTM. G 48.03. Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution.
- (7) DYMEK, S. et al. Microstructure stability and mechanical properties of an age-hardenable Ni-Mo-Cr alloy subjected to long-term exposure to elevated temperature. **Materials Characterization**, v. 61, n. 8, p. 769-777, 2010.
- (8) KIM, H.; MITTON, D.B.; LATANISION, R.M. Corrosion behavior of Ni-base alloys in aqueous HCl solution of pH 2 at high temperature and pressure. **Corros. Sci.**, v. 52, n. 3, p. 801-809, 2010.
- (9) LLOYD, A.C. et al. Cr , Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. **Electrochim. Acta**, v. 49, n. p. 3015-3027, 2004.
- (10) HAYES, J.R. et al. Influence of Chromium and Molybdenum on the Corrosion of Nickel Based Alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. n. p. 2005.

- (11) TAKIZAWA, Y.; SUGAHARA, K. Corrosion-resistant Ni-Cr-Mo alloys in hot concentrated sulphuric acid with active carbon. **Materials Science and Engineering A**, v. 198, n. 1-2, p. 145-152, 1995.
- (12) REED, R.C. **The superalloys: fundamentals and applications**. New York: Cambridge University Press, 2006.p.

* * *