



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA AERONÁUTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO E
TECNOLOGIA INDUSTRIAL

CARLOS ANDRÉ DA ROCHA TOURINHO

ANÁLISE DE FALHA EM UM CESTO DE CENTRÍFUGA
FABRICADO EM LIGA DE NÍQUEL C-22
SOB ATAQUE INTERGRANULAR

Salvador

2011

CARLOS ANDRÉ DA ROCHA TOURINHO

**ANÁLISE DE FALHA EM UM CESTO DE CENTRÍFUGA
FABRICADO EM LIGA DE NÍQUEL C-22
SOB ATAQUE INTERGRANULAR**

Trabalho apresentado ao Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial, uma parceria da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Universidade Federal da Bahia e Instituto de Tecnologia Aeronáutica, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Carreira Neto

Salvador

2011

Dedico este trabalho a minha esposa Stela Maris, minha filha Beatriz e meu filho Lucas que tanto me inspiraram a seguir em frente quando as dificuldades pareciam intransponíveis. Dedico também a meu pai Carlos e minha mãe Lívia, pois sem o amor e a formação que eles me deram, eu não teria a base para desenvolver este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me permitir ter acesso a tão valioso conhecimento.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Manoel Carreira Neto pela dedicação e direcionamentos que viabilizaram a escrita deste trabalho.

Ao time do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, em especial à Dra. Marina Magnani e Sr. Sidnei Ramis de Araujo, pela dedicação e esforço na realização dos ensaios de laboratório.

Ao Prof. M.Sc. Paulo Moura e Sr. Elias Cândido pela disponibilização do laboratório de microscopia ótica e pela realização dos ensaios de réplica metalográfica.

Ao time da Hal Internacional, Sr. Rugles Rubio e Sr. Armando, pela dedicação e presteza na realização do tratamento térmico.

Ao amigo Edízio Bittencourt que desde o início participou desta análise de falha.

Aos meus colegas de pós-graduação pelo apoio e amizade, em especial Paulo, Marco e Travassos.

A minha família, em especial minha filha Beatriz, pela paciência de não ter a minha companhia nas horas em que eu estava escrevendo este “livro”.

Agradeço também a minha mãe Livia por ter me acolhido em sua casa, com o costumeiro carinho e amor, enquanto os ensaios de laboratório eram realizados.

Finalmente, a todos que, de alguma maneira, contribuíram na realização deste trabalho.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário.”

Albert Einstein

RESUMO

As ligas ternárias de Ni-Cr-Mo são materiais de alta performance resistentes à corrosão historicamente utilizadas em indústrias químicas e petroquímicas em processos críticos, com aplicação onde os aços inoxidáveis e superinoxidáveis não apresentam aplicação técnica satisfatória e/ou economicamente viável. Apresentam excelente resistência a corrosão generalizada e localizada, entretanto, uma má qualidade microestrutural ou métodos de fabricação inadequados podem promover sensitização seguida de corrosão intergranular severa em determinados meios.

Um cesto rotativo fundido da liga CX2MW (Ni-Cr-Mo - UNS - N26022) de uma centrífuga tipo raspagem de 1,6 m de diâmetro, apresentou defeitos lineares visuais tipo trinca, detectados em uma manutenção preventiva, bem como outras indicações lineares reveladas pelo ensaio de líquido penetrante. Foi realizada réplica metalográfica de campo e verificado indicações lineares com morfologia intergranular e distribuição generalizada no campo analisado, coerentes com o mecanismo de corrosão intergranular. Foi verificada também precipitação alinhada de fases secundárias em contornos de grãos.

O cesto foi trocado por um novo e foram removidas amostras para avaliação no Microscópio Eletrônico de Varredura e por espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X, para realização de análise de falha mais aprofundada. Foi caracterizado que o mecanismo de falha é corrosão intergranular promovido pela existência de precipitados intermetálicos ricos em Mo, distribuídos de forma alinhada e contínua nos contornos de grão, que em contato com o meio agressivo são dissolvidos formando caminhos intergranulares de corrosão. Esses precipitados são originários do processo de fundição da peça.

Foi realizado tratamento térmico de recozimento de solubilização em uma parte removida do cesto, utilizando-se parâmetros sugeridos pela bibliografia, com o intuito de verificar a possibilidade de reutilização de uma peça com o dano já instalado ou evitar que peças novas sejam fabricadas com a mesma vulnerabilidade.

Palavras-chaves: ligas de Níquel, Cromo e Molibdênio. Corrosão intergranular. Precipitados intermetálicos. Recozimento de solubilização.

ABSTRACT

The ternary alloys of Ni-Cr-Mo are corrosion resistant high-performance materials historically used in critical applications of chemical and petrochemical processes where stainless steels and super-stainless present no satisfactory application and / or economic viability. Have excellent resistance to general and localized corrosion however a poor microstructure or inadequate manufacturing methods may promote sensitization followed by severe intergranular corrosion in certain environments.

Linear visual flaws like crack were detected in a rotating cast basket alloy CX2MW (Ni-Cr-Mo - UNS - N26022) during a preventive maintenance of a peeler centrifuge with 1,6 m in diameter. Other linear indications were revealed after liquid penetrant test. Field metallographic replica was carried out and observed intergranular indications with general distribution in the assessed field consistent with the intergranular corrosion mechanisms. Observed continues precipitation at the grain boundaries after the flaws.

The basket was replaced and samples were removed from the failed basket for evaluation under scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy X-ray to perform detailed failure analysis. It was characterized as the failure mechanism is intergranular corrosion promoted by the existence of Mo-rich intermetallic precipitates, aligned and continuous distributed in grain boundary, which in contact with aggressive media were dissolved forming intergranular corrosion paths. These precipitates originated during cast process.

Solution annealing heat treatment was performed in a failed basket part, using parameters suggested by the literature, in order to check the reusability of a piece with the damage already installed, or to prevent new parts to be manufactured with the same vulnerability.

Keywords: Nickel, Chromium and Molybdenum alloys. Intergranular corrosion. Intermetallic precipitates. Solution annealing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Preço médio do níquel (“AM Settlement Cash Ni US\$/lb”) conforme LME (“London Metals Exchange”) (SPECIAL METALS, 2011).....	22
Figura 2. Vistas esquemáticas de uma centrífuga horizontal tipo raspagem. (a) Equipamento fechado. (b) Equipamento aberto mostrando o cesto rotativo, a faca raspadora hidráulica, parafuso transportador para remoção de produto raspado e bico de alimentação (ANDRITZ KMPT GMBH, 2011).	24
Figura 3. Croqui esquemático do cesto em estudo. Das quatro partes indicadas, o “Rim”, “Hub” e o “Syphon Chamber” são peças fundidas e o “Shell” é um cilindro laminado e calandrado.	25
Figura 4. Fotos ilustrativas de um cesto em diversos ângulos	26
Figura 5. Esquemas representativos das fases de (a) alimentação, (b) secagens (onde pode se observar o tubo sifão avançado para remoção do licor centrifugado) e (c) raspagem e remoção do produto final.....	26
Figura 6. (a) Croqui com detalhe da região afetada do “hub”. A região com indicações lineares reveladas por ensaio de líquido penetrante está indicada em verde. A região vermelha representa a zona do anel guia que sofreu abrasão severa e indicações abertas. (b) Croqui com novas dimensões do fundo do “Hub” após reparo paliativo com usinagem, visando eliminar as indicações abertas do anel, permitindo o retorno temporário do cesto à operação.	27
Figura 7. (a) Vista do fundo do “Hub”. (b) Indicações visuais lineares abertas e superfície com forte abrasão no anel guia.....	28
Figura 8. (a) Vista do fundo do “Hub” com as indicações lineares reveladas pelo ensaio de líquido penetrante. É possível observar a abrasão do anel e área adjacente. (b) Foto ilustrativa do fundo de um “Hub” em sua condição original.....	29
Figura 9. (a) Foto tirada após a usinagem do fundo do “Hub” (reparo paliativo) mostra a faixa onde se concentra as indicações com aparência de ataque intergranular. (b) Vista detalhada desta região.....	29
Figura 10. (a) Remoção do anel guia localizado no fundo do “hub”. (b) Detalhe do anel após corte: indicações visuais lineares abertas, pites e superfície com abrasão severa.....	30
Figura 11. Vista da ponta do eixo que suporta e transmite movimento para o cesto. Ver detalhe do depósito de finos abrasivos que promoveu a abrasão do anel guia traseiro do	

“Hub”	30
Figura 12. Réplica metalográfica em ponto onde ocorreu abrasão severa (zona vermelha da figura 6a). As figuras a, b, c e d apresentam respectivamente aumentos de 25x, 100x, 200x e 500x (método eletrolítico para o polimento e para o ataque micrográfico; reagente ácido oxálico a 10%) (COSTA, 2007)	31
Figura 13. Réplica metalográfica em ponto sem abrasão (zona verde da figura 6a). Aumentos de 100x (método eletrolítico para o polimento e para o ataque micrográfico; reagente ácido oxálico a 10%) (COSTA, 2007)	31
Figura 14. Envelhecimento de chapas de C-22 durante 100 h X Dureza RB	36
Figura 15. Efeito do envelhecimento sobre a resistência ao impacto Charpy-V (sem quebra das amostras que tiveram valores de 351J)	36
Figura 16. Estado microestrutural na condição como fundida, em recozimento e após um recozimento e resfriamento adequado (HAYNES, 1992).....	39
Figura 17. Precipitação em função do teor de Si (Haynes, 1992).	40
Figura 18. A esquerda - Diagrama de fase binário Ni-Cr e a direita - Diagrama de fase binário Ni-Mo (GALE, TOTEMEIER, 2004).....	41
Figura 19. A esquerda - Liga C-276: microestrutura típica da ZAC de uma solda por arco submerso multipasse. A direita - Liga C-22: microestrutura típica da ZAC de uma solda por arco submerso multipasse (MANNING et al apud The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992).....	44
Figura 20. Diagrama de isocorrosão da liga C-22 (UNS-06022) no HCl (HAYNES, 2002) ..	45
Figura 21. Influência do teor de cromo na liga binária Ni-Cr sobre o potencial de pite em 0-1 M NaCl a 250°C não aerado em N ₂ . (Horvath et al. apud SHREIR et al, 2000).....	48
Figura 22. Esquema de curvas de polarização anódica de uma liga sensibilizada na matriz e nas zonas empobrecidas dos contornos de grão (STEIGERWALD, 1992).....	52
Figura 23. Efeito do tratamento térmico sobre a liga “C” (50 % ácido sulfúrico com 42 g/L de sulfeto férrico em ebulição; 10 % ácido clorídrico em ebulição – meio redutor; 10 % ácido crômico (CrO ₃) em ebulição – meio altamente oxidante) (STREICHER apud STREICHER, 2005)	53
Figura 24. Comportamento anódico das ligas B, C e N em 10% H ₂ SO ₄ aerado com H ₂ em ebulição. Potencial elevado gradativamente. (LEONARD apud SHREIR et al, 2000)	54
Figura 25. Efeito do teor de C sobre a corrosão intergranular nas ligas de Ni-Cr-Mo. Meio: 50 % ácido sulfúrico com sulfeto férrico em ebulição. (STREICHER apud STREICHER, 2005)	55

Figura 26. Profundidade de penetração máxima segundo ASTM G28 A em função da temperatura de envelhecimento (3 minutos) (CROOK et al, Março 1997).....	58
Figura 27. Curvas de transformação-tempo-temperatura das ligas “C” e C-276 (precipitação de carbonetos e fases intermetálicas na região a direita da curva) (LEONARD apud The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992)	61
Figura 28. Curva TTS das principais ligas da família “C” obtidas por testes ASTM G 28 A (AGARWAL, 2004)	62
Figura 29. Efeito do envelhecimento (1 h) das ligas C, C-276 e C-4 sobre a resistência a corrosão expostas a uma solução de 50% H ₂ SO ₄ + 42 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ (HODGE et al apud The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992)	63
Figura 30. Imagens micrográficas (MET), padrões de difração (SADPs) e espectros em EDS de fases intermetálicas em liga C-22 soldada (ROMIG, 1992).....	66
Figura 31. Isotermas do sistema ternário Ni-Cr-Mo: (a) 1250 °C (b) 850 °C. (RAGHAVAN et al apud ROMIG, 1992)	67
Figura 32. Isotermas do diagrama de fase ternário Ni-Cr-Mo (TURCHI et al, 2005).	69
Figura 33. Diagramas de propriedade (fração fracionária de cada fase estável em função da temperatura) calculados para a liga C-22 (composição nominal). No diagrama (c) a fase P não foi considerada no cálculo (TURCHI et al, 2005).....	70
Figura 34. Diagramas de propriedade (fração fracionária de cada fase estável em função da temperatura) calculados para a liga C-22 com liquidus, matriz cfc, fase σ no gráfico (a), fase P no gráfico (b) e fase oP6 no gráfico (c) (TURCHI et al, 2005).....	70
Figura 35. Domínio calculado da estabilidade da fase γ (cfc) no diagrama de fase Ni-Cr-Mo.	70
Figura 36. Isotermas ternários Cr-Mo-Ni (Gupta apud The ASM Committee on Alloy Phase Diagram, 1992).....	71
Figura 37 – (a) Coeficiente de retroespalhamento (η) e rendimento de elétron secundário (δ) como funções do número atômico em uma incidência normal (EXNER, WEINBRUCH, 2004). (b) Resolução espacial para microanálise química por raio-X (ROMIG, 1992; EXNER, WEINBRUCH, 2004).....	73
Figura 38 – Projeto esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura para elétrons secundários e retroespalhados (EXNER, WEINBRUCH, 2004)	74
Figura 39 – Esquema de aplicação de filme de acetato de celulose na superfície de peça a ser analisada (LECO apud BRAMFITT, LAWRENCE, 2004).....	75
Figura 40 – Região 1 após corte por usinagem em Mandriladora.....	79

Figura 41 – Região 2 delineada esquematicamente pela quadrado vermelho.....	79
Figura 42 – Vistas da região 2 após a remoção. Figura (c) apresenta perfil de corte da amostra 2.	80
Figura 43 – Amostra 1 da região 1 (anel guia) e amostra 2 da região 2 (“hub”).	81
Figura 44 – Vistas da amostra 1.	81
Figura 45 – Vistas da amostra 2.	82
Figura 46 – Sub-amostra 2. Remoção de parte da amostra 2 para avaliação de seção transversal. Corte transversal polido.....	83
Figura 47 – Microscópio de Eletrônico de Varredura utilizado.	84
Figura 48 – Preparação para ataque eletrolítico com ácido crômico da sub-amostra 2.....	84
Figura 49 – (a) seção de aproximadamente 200 x 100 mm da região 2. (b) aplicação de filme de réplica metalográfica na seção transversal próximo a superfície em contato com o licor ácido.....	86
Figura 50 – (a) “Power Machine”. (b) Forno, tanque com água renovável, cabeamento de alimentação das duas resistências e cabeamento de leitura dos seis termopares. (c) Estrutura do forno (barras de aço inoxidável envolvidos por resistências e manta cerâmica com amostra dentro). (d) Idem c sem amostra dentro.	87
Figura 51 – Distribuição dos termopares na peça tratada termicamente por recozimento de solubilização.....	87
Figura 52 – (a) Registrador de temperatura utilizado para acompanhamento e registro do tratamento térmico de recozimento de solubilização (foto no momento do patamar). (b) equipamento de solda capacitiva utilizado para fixar os termopares.....	88
Figura 53 – Lâmina com réplicas metalográficas feitas na seção transversal (próximo a superfície) da região 2.....	89
Figura 54 – Microscópio ótico Olympus BX60M utilizado na análise das réplicas metalográficas da seção transversal da região 2.....	90
Figura 55 – Amostra 1 não polida e não atacada. Encontro de três grãos mostrando detalhe da matriz e região adjacente a abertura nos contornos de grãos (BE).....	91
Figura 56 – Amostra 1 não polida e não atacada. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2. Moldura branca mostrando área da figura 58.....	92
Figura 57 – Detalhe da figura 56 onde verifica-se pontos ricos em ferro (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3500). Ao lado, gráficos de EDX dos 4 pontos analisados.....	92
Figura 58 – Amostra 1 não polida e não atacada. Figuras (a) e (b) - detalhe da interface da matriz com abertura no contorno de grão (BE). Figura (a) - voltagem de aceleração 20 kV e	

ampliação 3000. Figura (b) - voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 8500. Figuras (c) e (d) - gráficos de EDX do ponto 1 respectivas às figuras (a) e (b).	93
Figura 59 – Detalhe da figura 55, canto inferior esquerdo da moldura pontilhada (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 8500). Detectado a presença de Al no ponto 2, provavelmente oriunda do processo de corte das amostras. Gráficos EDX dos pontos 1 e 2..	94
Figura 60 – Detalhe da figura 55, canto superior direito da moldura pontilhada (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 5500). Gráficos EDX dos pontos 1 e 2.	95
Figura 61 – Amostra 1 não polida e não atacada (BE). Contorno de grão com abertura. Ponto 2 com partícula rica em cloreto. Gráfico de EDX do ponto 2. Moldura em branco mostrando região da figura 62.	96
Figura 62 – Detalhe da figura 61 onde verifica-se partículas ricas em ferro e outros contaminantes (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 4500). Ao lado, gráficos de EDX dos 4 pontos analisados.	97
Figura 63 – Amostra 1 não polida e não atacada (BE). Ponto 3 indicando fase secundária rica em Mo. Gráfico EDX do ponto 3 no canto superior esquerdo. Moldura branca contínua mostra área da figura 64. Moldura branca pontilhada mostra área da figura 65.	99
Figura 64 – Detalhe da figura 63 (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 15000). Ambos os pontos com alto teor de Fe. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2.	100
Figura 65 – Detalhe (linha pontilhada) da figura 63 (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 14000). Ponto 2 com alto teor de Fe. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2.	101
Figura 66 – Amostra 1 não polida e não atacada (BE). Moldura branca contínua mostra área da figura 67. Moldura branca pontilhada mostra área da figura 68.	103
Figura 67 – Detalhe da figura 66 (moldura branca contínua) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3500). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2 e 3.	104
Figura 68 – Detalhe da figura 66 (moldura branca pontilhada) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 5000). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5.	106
Figura 69 – Mapeamento por pontos de elementos químicos por EDX (amostra 1). Figura (a) - imagem de abertura com resíduo de precipitado rico em Mo (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 9500). Figura (b) - superposição dos pontos dos elementos Cr, Mo, Ni, Fe e Zr. Outras figuras mostrando a distribuição de pontos de cada elemento.	107
Figura 70 – Superfície da amostra 2 não polida e não atacada. Figura (a) - varredura com elétron retroespalhado. Moldura branca pontilhada mostra área da figura 72. Figura (b) - varredura com elétron secundário. Moldura branca contínua mostra área da figura 71.	108
Figura 71 – Detalhe da figura 70(b).	108

Figura 72 – Detalhe da figura 70(a) (BE - Voltagem de aceleração 25 kV e ampliação 1900). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2 e 3.....	108
Figura 73 – Figura (a) - superfície da amostra 2 não polida e não atacada (BE). Figura (b) - detalhe da figura 73(a) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 2000). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.	110
Figura 74 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE). Presença de aberturas lineares (preto) e precipitados alinhados (cor clara) com aspecto morfológico intergranular. Matriz em cinza. Superfície da amostra no topo da figura.....	111
Figura 75 – Detalhe da figura 74 (descontinuidade iniciada na superfície). Precipitados ainda não dissolvidos no caminho de corrosão intergranular apresentam-se quebradiços, indicativo da natureza frágil dos mesmos. Presença de pontos de precipitados esparsos na matriz próximos ao contorno de grão e precipitado com aspecto morfológico dendrítico.....	112
Figura 76 – Gráfico de EDX de toda região da figura 75.	113
Figura 77 – Detalhe da figura 75 (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3500).	113
Figura 78 – Ampliação da figura 74.	114
Figura 79 – Detalhe da figura 78 (moldura branca) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 1300). Continuação do caminho de corrosão intergranular da figura 75.....	115
Figura 80 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE). Presença de aberturas e precipitados alinhados com aspecto morfológico intergranular. Setas indicando precipitado dissolvido com morfologia dendrítica (esquerda) e precipitado intacto com morfologia dendrítica (direita).	116
Figura 81 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE) a aproximadamente 4,5 mm de profundidade da superfície da amostra. Presença de precipitados com aspecto morfológico intergranular e poucas aberturas.	116
Figura 82 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE) a aproximadamente 9,0 mm de profundidade da superfície da amostra (borda inferior da seção transversal na borda inferior da figura). Presença de menos precipitados e ausência de aberturas intergranulares.	117
Figura 83 – Seção transversal da amostra 2 polida e não atacada (BE). Figura (a) - presença de aberturas com aspecto morfológico intergranular; superfície da amostra no topo superior. Figura (b) - alguns precipitados com aspecto morfológico dendrítico; superfície da amostra no topo superior. Figura (c) outros precipitados esparsos pontuais. Figura (d) - gráfico de EDX de toda região da figura (c).....	117
Figura 84 – Análise dos precipitados com morfologia de pontos esparsos da figura 83(c) (BE -	

Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 6000).	118
Figura 85 – Análise de precipitado com morfologia dendrítica e inclusão. Ampliação da figura 83(b). (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 600).....	119
Figura 86 – Seção transversal da amostra 2 polida e não atacada (BE). Presença de precipitados com morfologia dendrítica. Superfície da amostra no topo superior. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2.	119
Figura 87 – Mapeamento linear de elementos químicos por EDX partindo do precipitado com morfologia dendrítica da figura 85 até a matriz. A linha preta no gráfico representa a região de contato entre a matriz e o precipitado. (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 9000).	120
Figura 88 – Desenho do equipamento mostrando o detalhe do medidor de temperatura próximo ao anel desgastado por abrasão (região de análise 1). Unidades em milímetro.	120
Figura 89 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados com aspecto morfológico intergranular. Superfície da amostra no lado esquerdo da figura. Aumento de 25x.....	121
Figura 90 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados intergranulares e precipitados esparsos próximos dos contornos de grãos. Superfície da amostra no topo da figura (a). Figura (a) - aumento de 100x; Figura (b) - aumento de 200x.	122
Figura 91 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 2,5 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados intergranulares e precipitados esparsos próximos dos contornos de grãos. Figura (a) - aumento de 200x e figura (b) detalhe de (a) com aumento de 500x.	122
Figura 92 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 7 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados intergranulares e precipitados esparsos próximos dos contornos de grãos. Figura (a) - aumento de 100x e figura (b) detalhe de (a) com aumento de 200x.	123
Figura 93 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 20 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de precipitados. Aumento de 25x.....	124

Figura 94 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2 antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Figura (a) – a 20 mm de profundidade. Figura (b) – a 25 mm de profundidade. Presença de precipitados com morfologia intergranular alinhados. Aumento de 200x.....	124
Figura 95 – Carta gráfica com rampa de aquecimento e patamar do processo de recozimento de solubilização do corte transversal da região 2. A carta deve ser interpretada temporalmente da direita para a esquerda.....	125
Figura 96 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, após o tratamento térmico de recozimento de solubilização. Superfície da amostra no lado direito da figura. Aumento de 25x.....	126
Figura 97 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, após o tratamento térmico de recozimento de solubilização. Superfície da amostra no lado direito da figura. Moldura em branco mostrando área da figura 98. Aumento de 100x.	126
Figura 98 – Ampliação da figura 97 (moldura branca). Precipitados em aberturas intergranulares com aparência frágil. Aumento de 500x.....	127
Figura 99 – Precipitados em aberturas intergranulares a 2 mm de profundidade. Aumento de 200x.....	127
Figura 100 – Ampliações em 500x da figura 99.	128
Figura 101 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 20 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, após o tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de precipitados. Aumento de 25x e detalhe com aumento de 500x.	128
Figura 102 – Remoção da amostra da região 2 do forno de tratamento térmico.....	129
Figura 103 – Resfriamento à água da peça tratada por recozimento de solubilização.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Custo relativo de materiais em relação ao aço inoxidável 316/316L (ESKRIDGE et al, 2008).....	22
Tabela 2. Composição química do anel guia do “hub” versus composição química da especificação equivalente ASTM	27
Tabela 3. Efeito de elementos de liga sobre a resistência a corrosão das ligas de Ni.	33
Tabela 4. Evolução, características, limitações das ligas da família “C” (AGARWAL, KLOEWER, 2001; AGARWAL, 2004; NICOLETTI, 2003; SHREIR et al., 2000; ASTM B-575, 2004; ASTM B-443-00e1, 2000; THE ASM COMMITTEE ON CORROSION OF WELDMENTS, 1992)	34
Tabela 5. Principais propriedades mecânicas da liga C-22 laminada e fundida	35
Tabela 6. Composição química da liga C-22 laminada e fundida	38
Tabela 7. Taxas de corrosão da liga fundida (mpy) CX2MW em função do teor de Si (HAYNES, 1992).....	39
Tabela 8. Resultados de teste de resistência a corrosão aquosa de ligas da família “C” (Haynes, 1992).....	40
Tabela 9. PRE (“Pitting Resistance Equivalent”) de ligas austeníticas resistentes a corrosão	42
Tabela 10. Temperaturas críticas para corrosão por pites e fresta definidas por dois métodos diferentes.	47
Tabela 11. Resistência a corrosão por fresta (máxima profundidade de ataque em mm) – corpos de prova expostos a solução de “Green Death” (11.9% H ₂ SO ₄ + 1.3% HCl + 1% FeCl ₃ + 1% CuCl ₂) por 24 h. (MCCOY et al, 2003).....	49
Tabela 12. Resultados de testes de corrosão intergranular (máxima profundidade de ataque em mm) usando diferentes combinações entre metal de base e metal de adição (corpos de prova como soldado) (MCCOY et al, 2003).....	56
Tabela 13. ASTM G 28 métodos A e B para verificação de susceptibilidade a corrosão intergranular de ligas de níquel trabalhadas (STREICHER, 2005).....	59
Tabela 14. Taxas de corrosão típicas de ligas de níquel para o teste ASTM G 28, método A	59
Tabela 15. Taxas de corrosão indicando susceptibilidade a corrosão intergranular. Taxas de corrosão acima das listadas indicam destacamento de grãos em corpos de prova não soldados (no caso de dois valores, o indicado em parênteses é normalmente considerada como a taxa de	

aceitação para utilização em equipamentos de processo) (STREICHER, 2005).....	60
Tabela 16. Estabilidade térmica pelo ASTM G 28 A após sensitização a 871°C (AGARWAL, 2004)	62
Tabela 17. Estabilidade térmica pelo ASTM G-28B após sensitização a 871°C (AGARWAL, 2004)	62
Tabela 18. Possíveis fases secundárias nas ligas Ni-Cr-Mo	65
Tabela 19. Alguns tipos de sinais gerados no SEM e respectivas aplicações (MALISKA, 2004, EXNER, WEINBRUCH, 2004).....	72
Tabela 20. Fórmulas percentuais calculadas dos precipitados intermetálicos da tabela 18 e composição percentual calculada por Romig (1992) das fases μ , P e σ	85
Tabela 21. Equipamentos utilizados no tratamento térmico de recozimento de solubilização.....	88
Tabela 22. Resultado das análises de EDX dos pontos 1, 2, 3 e 4 da figura 57.....	93
Tabela 23. Resultados dos EDX dos pontos 1 das figuras 58 (a) e (b).....	94
Tabela 24. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 59.	95
Tabela 25. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 60.	96
Tabela 26. Resultados das análises de EDX dos gráficos da figura 62.	98
Tabela 27. Resultado da análise de EDX do ponto 3 da figura 63.	99
Tabela 28. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 64.	100
Tabela 29. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 65.	101
Tabela 30. Resultados das composições químicas em percentual de peso dos pontos considerados como matriz (amostras 1 e 2).	102
Tabela 31. Precipitados intermetálicos encontrados nas amostras 1 e 2, com respectiva composição química por EDX, correlação com a tabela 20 e aspecto morfológico.	103
Tabela 32. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 67.	104
Tabela 33. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 da figura 68.	107
Tabela 34. Resultados da análise de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 72.	109
Tabela 35. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 73.	111
Tabela 36. Resultado da análise de EDX de toda região da figura 75	113
Tabela 37. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 77.....	114
Tabela 38. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 79.	115
Tabela 39. Resultado da análise de EDX de toda região da figura 83(c)	118
Tabela 40. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 84.	118
Tabela 41. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 85.	119
Tabela 42. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 86.	119

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	“American Society for Testing and Materials”
ACI	“Alloy Cast Institute”
CALPHAD	“CALculation of PHAse Diagrams”
CST	Corrosão sob Tensão
EBSA	“Electron Backscatter Diffraction”
EDS	“Energy Dispersive Spectrometry”
EDX	“Energy Dispersive X-ray”
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PAL	“Pressure Acid Leach”
PRE	“Pitting Resistance Equivalent”
PREN	“Pitting Resistance Equivalent Number”
SADP	“Selected Area Diffraction Pattern”
SFSA	“Steel Founders’ Society of America”
SEM	“Scanning Electron Microscopy”
ZAC	Zona Afetada pelo Calor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. O EQUIPAMENTO E O PROCESSO	23
1.1.2. <i>Modo de Falha</i>	24
1.2. ENSAIOS PRELIMINARES DE CAMPO.....	25
1.3. REPARO PALIATIVO PARCIAL	28
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1. RESUMO HISTÓRICO DAS LIGAS DE NÍQUEL	32
2.2. NATUREZA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS DE NÍQUEL	33
2.3. LIGAS FUNDIDAS DE NÍQUEL	37
2.4. CORROSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL	40
2.4.1. <i>Corrosão Uniforme</i>	44
2.4.2. <i>Corrosão por Pites e Fresta</i>	46
2.4.3. <i>Corrosão sob Tensão</i>	49
2.4.4. <i>Corrosão Intergranular</i>	50
2.5. MÉTODOS PARA VERIFICAÇÃO DE SUSCEPTIBILIDADE A CORROSÃO INTERGRANULAR EM LIGAS DE NÍQUEL.....	57
2.6. ESTABILIDADE TÉRMICA	60
2.7. POSSÍVEIS FASES SECUNDÁRIAS PRECIPITADAS EM LIGAS DE NI-CR-MO.....	64
2.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
2.9. RÉPLICA METALOGRÁFICA COM MICROSCOPIA ÓTICA	74
3. OBJETIVOS	76
3.1. OBJETIVO GERAL	77
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	77
4. MATERIAIS E MÉTODOS	78
4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	78
4.1.1. <i>Amostras</i>	78
4.1.2. <i>Microscópio Utilizado</i>	81
4.1.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras 1 e 2 e Microanálise Química</i>	

<i>por EDX</i>	84
4.2. RECOZIMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO	85
4.2.1. <i>Réplicas Metalográficas</i>	89
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS 1 E 2 NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	91
5.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECOZIMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO	121
6. CONCLUSÕES	130
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	131
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

1. INTRODUÇÃO

No século XX, depois do aço carbono, o aço inoxidável austenítico da série 300 foi o material mais produzido no mundo (AGARWAL, KLOEWER, 2001; AGARWAL, 2004; JOHNS apud NICOLETTI, 2003). Os aços inoxidáveis são aplicáveis em muitos processos corrosivos, entretanto os novos processos químicos vêm demandando materiais com maior resistência a corrosão. Para atender um cenário de maior competitividade, cada vez mais as temperaturas, pressões e corrosividade vem sendo majorados, com intuito de aumento da eficiência operacional (AGARWAL, 2004). Em algumas aplicações chegam a serem requeridos materiais considerados exóticos como o Zircônio, Tântalo e Grafite, mas na grande maioria dos casos, as ligas de níquel de alta performance resistentes a corrosão são aplicáveis a essas novas condições operacionais, como é o caso de processos envolvendo ácidos inorgânicos agressivos e meios contendo alto teor de cloreto (JENKINSON, 2004; CROOK, Maio, 2007).

Atualmente as ligas de níquel são amplamente utilizadas em indústrias que têm meios altamente corrosivos como ácidos fortes, bases fortes, sais fortes e soluções de cloreto. Indústrias como a petroquímica, química, óleo e gás, geração de energia nuclear e convencional, têxtil, papel e celulose, marinha, dessalinização e processamento de alimentos normalmente apresentam em alguma de suas etapas produtivas meios altamente corrosivos que requerem essas ligas de alta performance de corrosão (SHREIR et al, 2000; TUNDERMANN, 1996). Entre essas ligas, as de níquel, cromo e molibdênio vem sendo desenvolvidas desde os anos 30, estimuladas principalmente pelas indústrias química e petroquímica, com o intuito de atender seus processos extremamente agressivos e com altos teores de cloreto, onde os aços inoxidáveis e os superinoxidáveis não apresentam aplicação técnica satisfatória e/ou economicamente viável. Para esses tipos de aplicações a utilização de materiais de alta performance vem se tornando uma opção técnica e econômica cada vez mais atraente. (AGARWAL, 2004; CROOK, Maio, 2007; JENKINSON, 2004; NICOLETTI, 2003). Além das ligas produzidas nos últimos anos, novas ligas de níquel continuam sendo desenvolvidas para atender a crescente demanda de processos mais eficientes, complexos e corrosivos (SMITH, 2006).

Entre as ligas de níquel, a família “C” (Ni-Cr-Mo) é classificada como Ligas de Alta Performance Resistentes a Corrosão, com ampla utilização em indústrias como as químicas (química fina, inorgânica, detergentes, tintas e adesivos), petroquímicas (plásticos, fibras

sintéticas orgânicas, organoclorados, organofluorados e borracha sintética), óleo e gás, papel e celulose, conversão de energia, agroquímica, farmacêutica, naval e, nos últimos anos, com extensa utilização em equipamentos de controle ambiental (ex.: unidades de dessulfurização de gases de queima) (AGARWAL, KLOEWER, 2001; AGARWAL, 2004; CUTLER, 1998; NICOLETTI, 2003; SMITH, 2006), em reservatórios de contenção de resíduos nucleares (liga C-22) (TURCHI et al, 2005) e reprocessamento de combustível nuclear (liga C-22) (HAYNES, 2002). Especificamente nas indústrias química e petroquímica as ligas de Ni-Cr-Mo têm sido aplicadas em processos clorados, fluorados e química orgânica. Na indústria agroquímica são aplicadas na produção de fertilizantes, biocidas e herbicidas (AGARWAL, KLOEWER, 2001; AGARWAL, 2004).

O objeto de estudo desta dissertação é um equipamento fabricado em liga de níquel de alta performance. Este equipamento é uma parte de alto valor agregado (custo de US\$ 1.000.000,00 colocado no Brasil) de uma centrífuga utilizada na fabricação de herbicida. Normalmente as peças de Ni-Cr-Mo apresentam alto custo de investimento, principalmente devido ao preço do material. Em 2008 o preço das ligas da família “C” estava em torno de 5 vezes o preço do aço inoxidável 316/316L (ESKRIDGE et al, 2008), conforme mostrado na tabela 01, entretanto, o valor de comercialização do níquel caiu em relação a 2007 (ver figura 1) (SPECIAL METALS, 2011), o que pode vir a tornar essas ligas cada vez mais atrativas. Apesar do preço histórico do níquel apresentar alta volatilidade, o desenvolvimento de novos métodos de mineração mais baratos, como a exploração de depósitos lateríticos por PAL (“Pressure Acid Leach”), aumenta a tendência de redução de custos operacionais e consequente expansão da oferta, redução de preços de mercado e ampliação do mercado de níquel e suas ligas no longo prazo (SECRETARIA DE MINAS E METALURGIA, 2000).

Juntamente com o balizamento dos custos de produção do Ni, o aumento da disponibilidade deste mineral também vem crescendo no mercado, reforçando a atratividade de suas ligas e suportando a demanda tecnológica dos novos processos críticos. As ligas de níquel cada vez mais vêm apresentando melhor custo x benefício, alta vida útil em meios de alta agressividade e uma tendência de aplicação mundial crescente e promissora no século XXI. (CUTLER, 1998). A Europa e USA atualmente consomem mais de 50% da produção dessas ligas de níquel, entretanto a Ásia tende a ser o principal consumidor deste tipo de ligas nos anos que se seguem (SMITH, 2006).

Tabela 1. Custo relativo de materiais em relação ao aço inoxidável 316/316L (ESKRIDGE et al, 2008)

Material	316/316L	2205 Duplex	2507 Super	Alloy 20	AL6XN	Ti Grau 2	625*	C-276*	C-22*	Zr
Preço relativo	1,0	1,0	1,6	2,8	2,8	4,5	4,9	5,0	5,1	8,0

*Família "C"

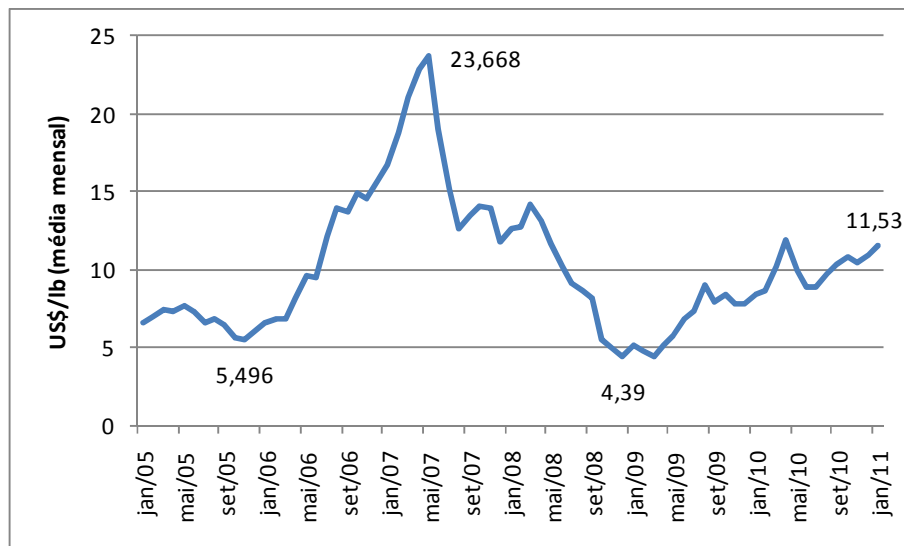


Figura 1. Preço médio do níquel (“AM Settlement Cash Ni US\$/lb”) conforme LME (“London Metals Exchange”) (SPECIAL METALS, 2011)

Em 1995 o custo com perdas por corrosão metálica nos USA foi de US\$ 300 bilhões (4% do PIB americano), sendo que em torno de US\$ 100 bilhões poderiam ser evitados com a aplicação de materiais resistentes a corrosão e aplicação de práticas anticorrosivas (BATTELLE, SSINA, 1996; BARTHOLOMEW, SHIFLER, 1996; CUTLER, 1998). O custo da corrosão metálica em outros países também varia de 3% a 4% dos seus PIBs (BARTHOLOMEW, SHIFLER, 1996; GENTIL, 2003). Este dado torna a resistência à corrosão das ligas de Ni a sua mais valiosa propriedade.

Desta forma podemos dizer que as ligas de níquel são essenciais para processos críticos altamente corrosivos que exijam alta confiabilidade e alta segurança de processo, condições cada vez mais comuns nas indústrias modernas (HAYNES, 2009). Tendo em vista a tecnologia e investimento agregado aos equipamentos confeccionados com estas ligas, a ocorrência de qualquer falha requer um estudo aprofundado para o desenvolvimento de soluções técnicas e viabilidade de processos.

1.1. O EQUIPAMENTO E O PROCESSO

Uma centrífuga horizontal tipo raspagem (ver figura 2) opera com um cesto rotativo (ver figuras 3 e 4) a uma velocidade de 950 RPM com o objetivo de remover o excesso de água e diminuir o teor de cloreto da lama de ácido iminodiacético de N-fosfonometil. A lama apresenta pH 0 e um teor de cloreto de até 140.000 ppm, a uma temperatura de 45°C. Após a centrifugação, o produto final apresenta-se em estado de pó, com um teor de cloreto de aproximadamente 3000 ppm. O resíduo da centrifugação é um licor ácido com alto teor de cloreto.

A centrífuga opera em regime de batelada (duração de 6 minutos) sendo que cada ciclo é composto por cinco fases: alimentação, primeira secagem, lavagem, segunda secagem e raspagem. Vale ressaltar que em qualquer fase, mesmos em momentos de espera, o cesto mantém uma rotação constante. Ver na figura 5 os esquemas representativos das fases de alimentação, fases de secagens (atuação da força centrífuga sobre o líquido existente na lama e remoção deste líquido por um tubo sifão hidráulico) e raspagem. Estes esquemas são representados por um corte longitudinal da centrífuga onde a peça em vermelho representa o cesto em estudo. Pode-se observar o encaixe entre o eixo motriz e o cesto rotativo que, apesar de não indicados, são travados com parafusos.

Devido à alta acidez e o alto teor de cloreto do fluido, o cesto rotativo é construído em uma liga de Ni-Cr-Mo conhecida como C-22. As ligas de Ni-Cr-Mo são ligas de alta performance conhecidas como família “C” e são uma inovação das ligas Ni-Cr e Ni-Mo. Apresentam alta versatilidade de aplicação tanto para meios oxidantes, como para meios redutores, com excelente resistência a corrosão por pites e fresta em pH baixos (AGARWAL, 2004), meios oxidantes contendo alto teor de cloreto (AGARWAL, 2004; SRIDHAR, 1992) e total imunidade a corrosão sob tensão fraturante (CST) por cloretos (AGARWAL, 2004). Mesmo em altas temperaturas, a liga C-22 apresenta alta resistência a ataque por halogênios como o cloreto e fluoreto (SPECIAL METALS, 2006; JENKINSON, 2004) e, segundo Shoemaker e Crum (2003), a liga C-276, que apresenta resistência similar ou inferior ao C-22, é resistente a corrosão em meios com pH muito baixos (menores que 1) e teores de cloreto de até 100.000 ppm.

O cesto é um dos principais componentes da centrífuga e pesa em torno de 3 toneladas e é composto de 4 partes soldadas denominadas como “Rim”, “Shell”, “Hub” e “Syphon Chamber”, conforme indicado na figura 3. O “Rim”, “Hub” e o “Syphon Chamber” são peças

fundidas e atende a norma DIN17730 – Nickel and Nickel-Copper Alloys, Grau 9.4602 (UNS N26022) que é equivalente a norma ASTM A-494-03 Grau CX2MW (UNS N26022). O “Shell” é uma peça laminada, calandrada e soldada longitudinalmente, formando um cilindro, atendendo a norma ASTM B-575, Grau C-22 (UNS N06022).

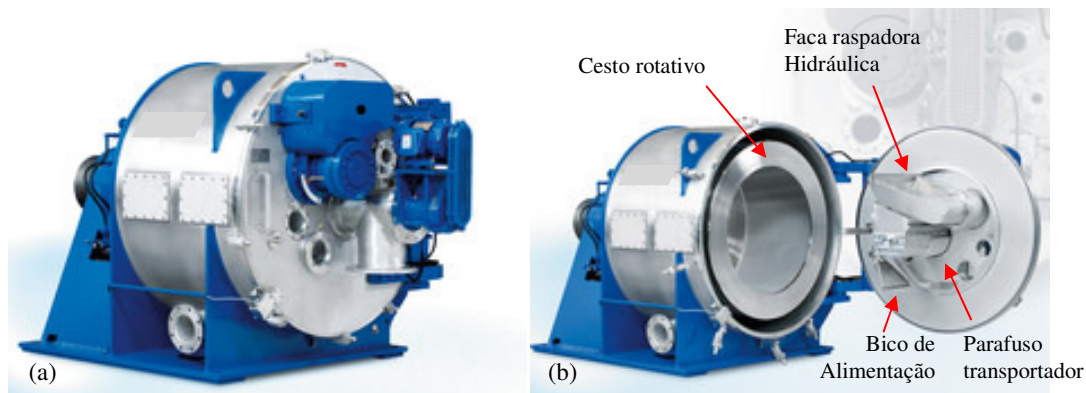


Figura 2. Vistas esquemáticas de uma centrífuga horizontal tipo raspagem. (a) Equipamento fechado. (b) Equipamento aberto mostrando o cesto rotativo, a faca raspadora hidráulica, parafuso transportador para remoção de produto raspado e bico de alimentação (ANDRITZ KMPT GMBH, 2011).

1.1.2. Modo de Falha

Durante a substituição dos rolamentos do eixo principal da referida centrífuga foi verificado no anel guia, localizado no fundo do “Hub”, indicações visuais lineares relativamente abertas e com aspecto de trincas intergranulares (figuras 7b e 10b). O anel guia e região adjacente também apresentaram abrasão severa. A região em vermelho da figura 6a representa a zona do anel guia que sofreu abrasão severa e as figuras 8a e 8b apresentam uma comparação entre o perfil de um cesto sem abrasão (8b) e o perfil do cesto em estudo com abrasão (8a).

A abrasão ocorreu devido ao acúmulo de finos, presentes no licor, no fundo do cesto. A figura 11 mostra a disposição do produto acumulado no fundo após a remoção do cesto. Para eliminar a possibilidade de novos acúmulos de finos foi instalado um sistema de lavagem que periodicamente remove qualquer excesso que tenda a formar novos aglomerados de produto abrasivo. Não é objetivo da presente dissertação analisar aprofundadamente a causa do acúmulo do produto abrasivo, mas sim considerar possíveis consequências sobre as indicações lineares, como o possível aumento de temperatura de forma localizada, o que

poderia aumentar o efeito corrosivo nesta região.

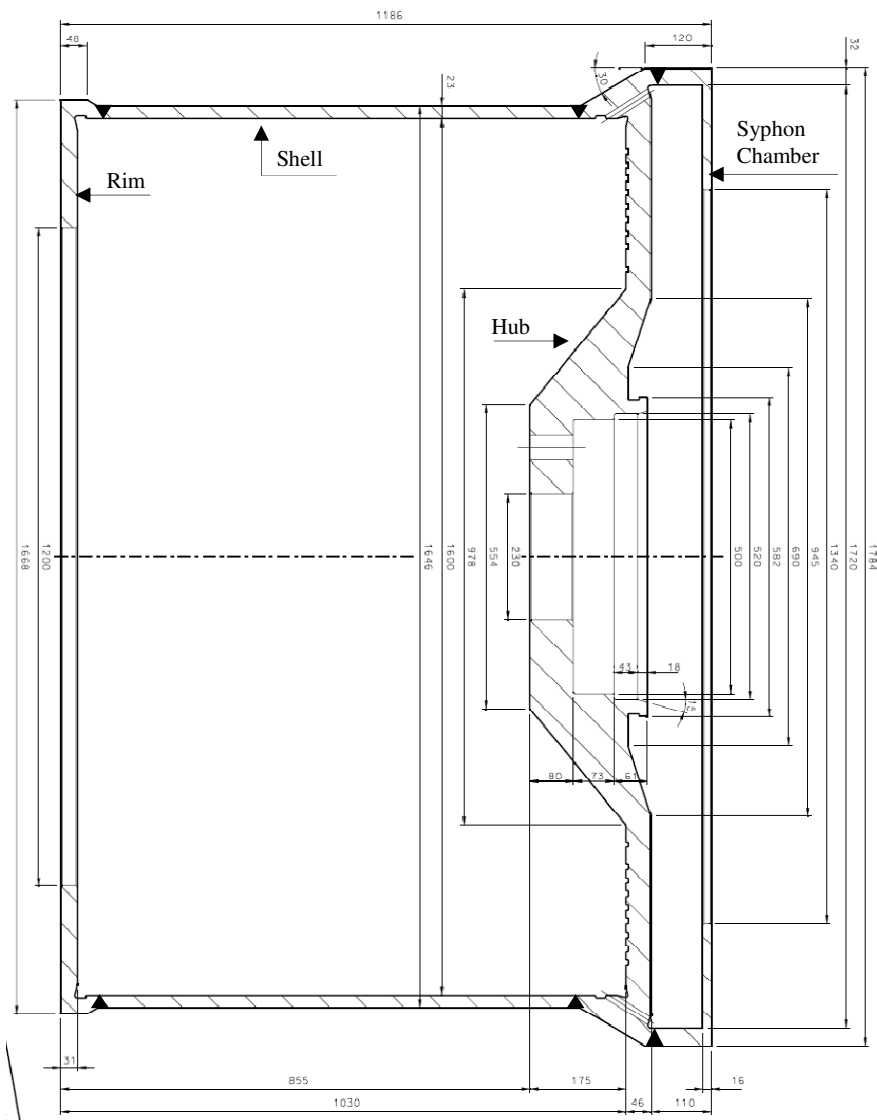


Figura 3. Croqui esquemático do cesto em estudo. Das quatro partes indicadas, o “Rim”, “Hub” e o “Syphon Chamber” são peças fundidas e o “Shell” é um cilindro laminado e calandrado.

1.2. ENSAIOS PRELIMINARES DE CAMPO

Foi realizado ensaio de líquido penetrante em todo o cesto onde, além das indicações visuais no anel, verificaram-se indicações lineares em uma faixa bem delineada na parte traseira do “Hub” (figuras 9a e 9b), com aparência de ataque intergranular. Estas indicações estão representadas na figura 6a pela região marcada em verde. No “rim”, “shell” e “syphon

chamber” não foram encontrados nenhuma descontinuidade por este ensaio.

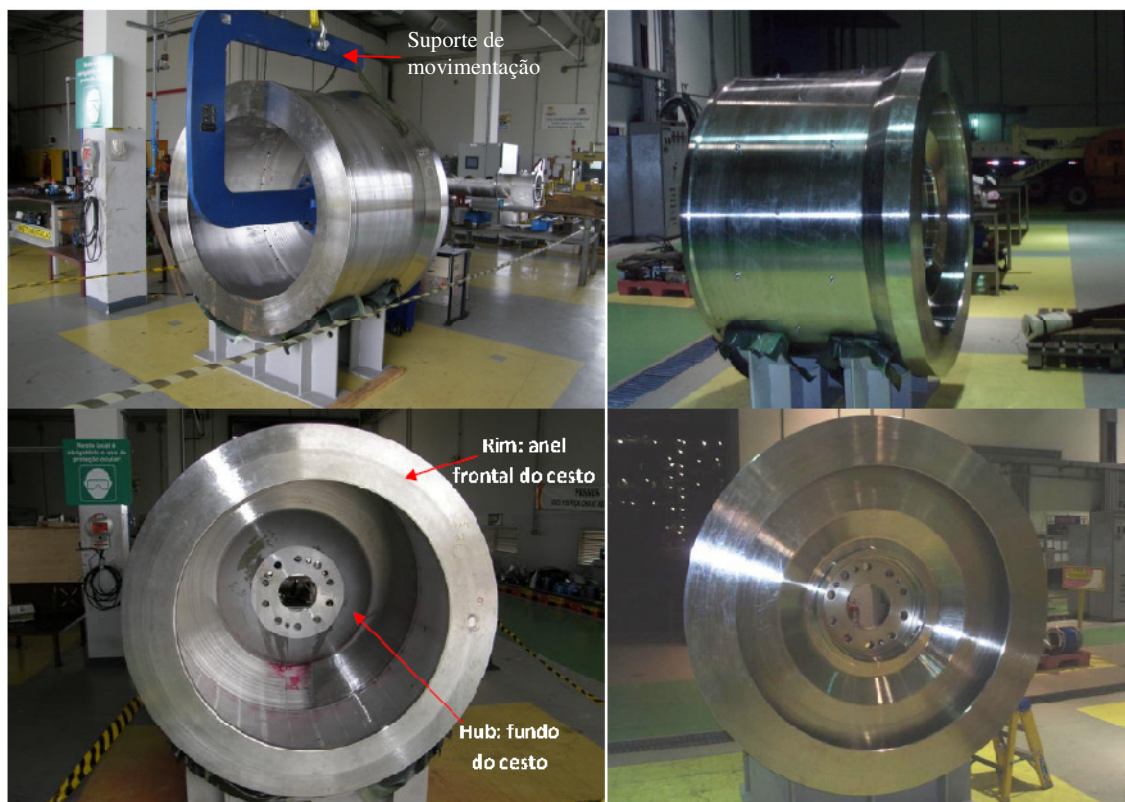


Figura 4. Fotos ilustrativas de um cesto em diversos ângulos

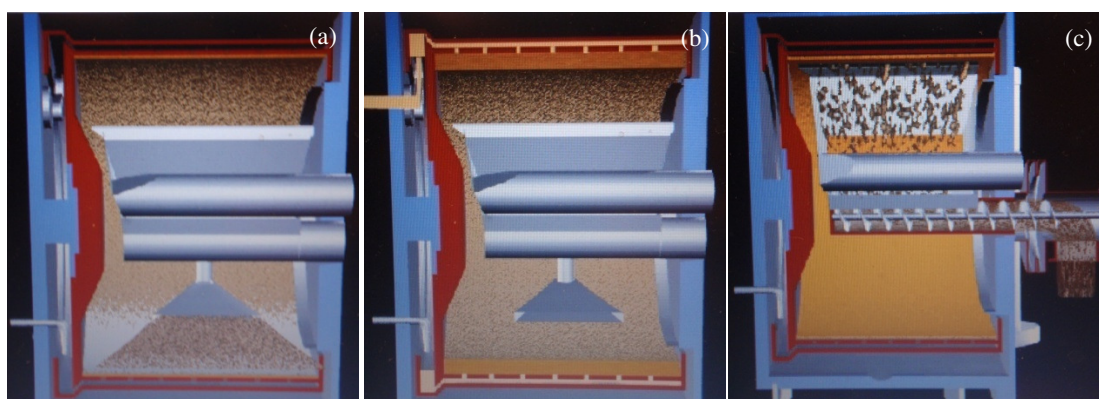


Figura 5. Esquemas representativos das fases de (a) alimentação, (b) secagens (onde pode se observar o tubo sifão avançado para remoção do licor centrifugado) e (c) raspagem e remoção do produto final.

Foi realizado ensaio de metalografia de campo (réplica metalográfica) onde foi evidenciado que ambas as descontinuidades lineares (as indicações relativamente abertas na região com abrasão e as indicações na faixa delineada no fundo do “Hub”) se desenvolveram de forma intergranular e com distribuição generalizada no campo analisado, coerentes com o mecanismo de corrosão intergranular (figuras 12a, 12b e 13a). Verificou-se também fina rede

contínua de precipitados em contornos de grãos, normalmente indicativos de material sensitizado (figuras 12c, 12d e 13b) (COSTA, 2007). Também foram realizadas réplicas metalográficas de campo nos “Rim” (peça fundida), “Syphon Chamber” (peça fundida), no Shell (peça laminada) e no fundo do próprio “Hub” mas fora da faixa delineada, no entanto, não foi verificada presença de fases secundárias em contorno de grão (aumento máximo de 200x).

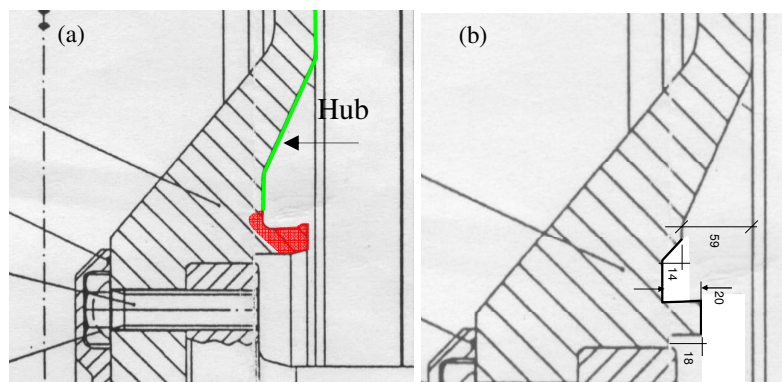


Figura 6. (a) Croqui com detalhe da região afetada do “hub”. A região com indicações lineares reveladas por ensaio de líquido penetrante está indicada em verde. A região vermelha representa a zona do anel guia que sofreu abrasão severa e indicações abertas. (b) Croqui com novas dimensões do fundo do “Hub” após reparo paliativo com usinagem, visando eliminar as indicações abertas do anel, permitindo o retorno temporário do cesto à operação.

As réplicas indicaram granulação bastante grosseira, com tamanho de grão bem maior que o padrão N° 1 da norma ASTM E-112, não sendo possível enquadrar um grão completo no campo de 100x (figuras 12b, 13a e 13b) (COSTA, 2007). O desenvolvimento usual de grãos grandes durante a solidificação de peças fundidas normalmente é uma desvantagem, uma vez que pequenas áreas de contorno de grãos podem promover uma maior concentração de impurezas nos mesmos. O refinamento dos contornos de grãos normalmente melhora a resistência a corrosão das peças fundidas (CAMPBELL, 2000).

Foi realizada análise química de campo no anel guia do “Hub” utilizando um analisador portátil XRF (“X-ray Fluorescence”) Oxford X-MET3000TX baseado em tecnologia EDX (“Energy Dispersive X-ray”). A tabela 2 mostra a composição química encontrada versus a especificação CX2MW (UNS - N26022 - ASTM A-494-03).

Tabela 2. Composição química do anel guia do “hub” versus composição química da especificação equivalente ASTM

Alloy	Ni	Cr	Mo	Fe	C	Si	W	Mn	V	P	S
Anel guia do “Hub” XMET3000TX	57,10	21,40	12,5	3,91	---	---	2,63	0,54	0,01	---	---
CX2MW (UNS - N26022) (ASTM A-494-03)	Balanco 56,78*	20,0-22,5	12,5 - 14,5	2,0-6,0	0,02 máx	0,5 máx**	2,5-3,5	1,0 máx	0,35 máx	0,025 máx	0,025 máx

* Balanco considerando a composição mínima para Cr, M e W. Para os outros elementos químicos considerado o teor máximo.

** a especificação do fabricante corresponde analiticamente ao ASTM A-494 com excesso do teor de Si

1.3. REPARO PALIATIVO PARCIAL

Uma vez que não existia um cesto sobressalente para substituição do danificado, as indicações mais abertas foram removidas pelo processo de usinagem de parte do anel guia (figuras 6b e 10a) e respectiva zona adjacente (figuras 6b, 9a e 9b). Após realização de estudo de elementos finitos, o reparo paliativo foi aprovado para uso temporário e, em paralelo, iniciado fabricação de novo cesto. Posteriormente o cesto foi substituído e parte do anel guia e uma seção do “hub” foram utilizados como amostras para análise em laboratório.

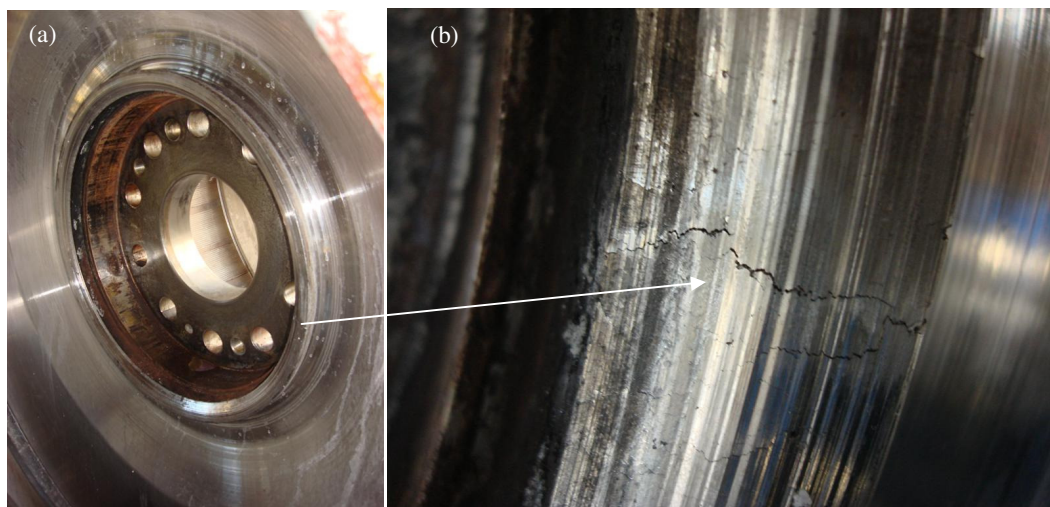


Figura 7. (a) Vista do fundo do “Hub”. (b) Indicações visuais lineares abertas e superfície com forte abrasão no anel guia.

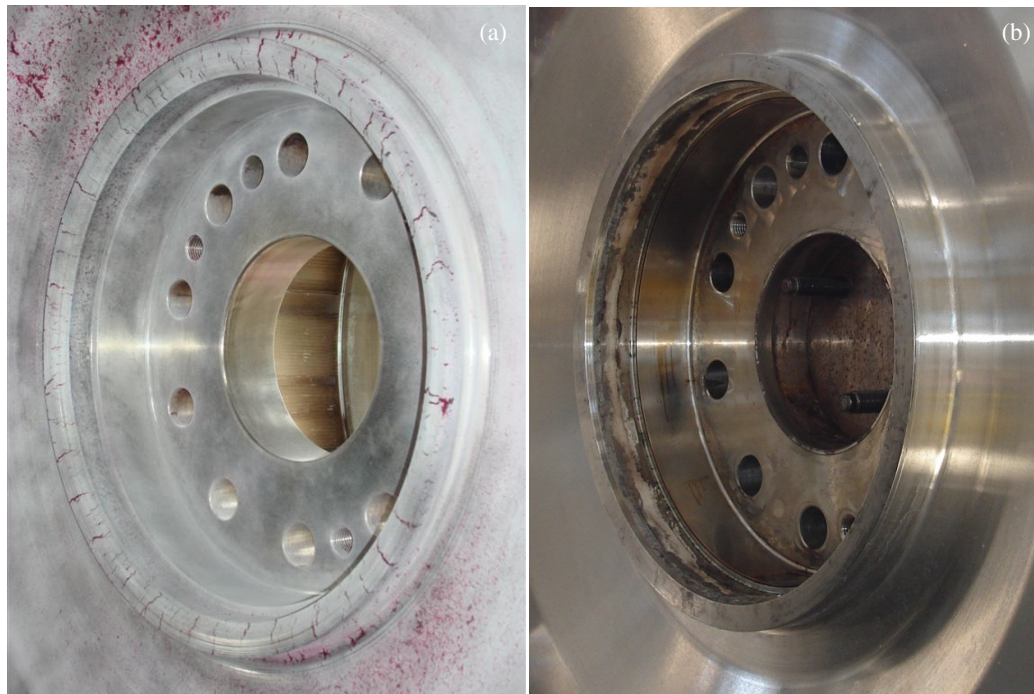


Figura 8. (a) Vista do fundo do “Hub” com as indicações lineares reveladas pelo ensaio de líquido penetrante. É possível observar a abrasão do anel e área adjacente. (b) Foto ilustrativa do fundo de um “Hub” em sua condição original.

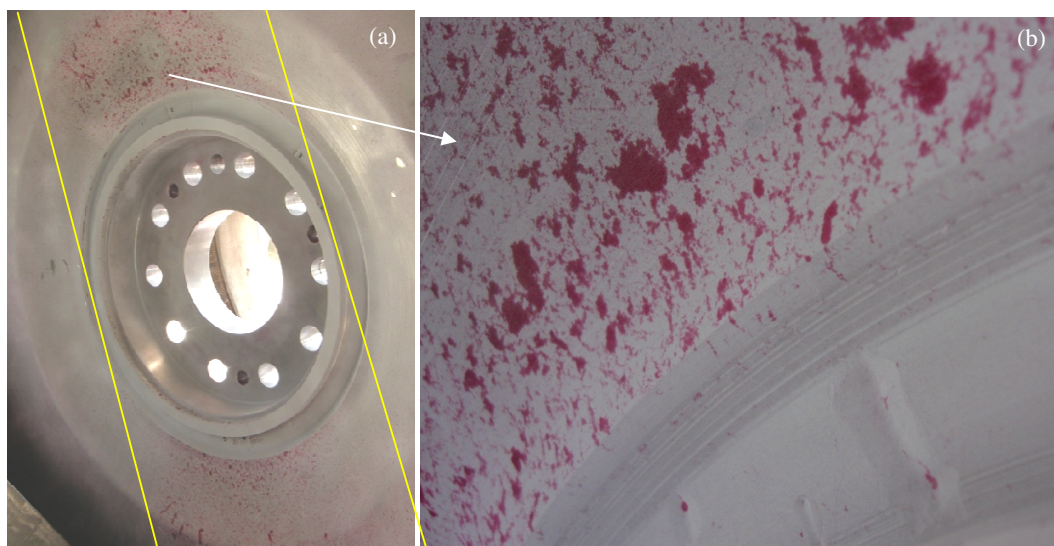


Figura 9. (a) Foto tirada após a usinagem do fundo do “Hub” (reparo paliativo) mostra a faixa onde se concentra as indicações com aparência de ataque intergranular. (b) Vista detalhada desta região.

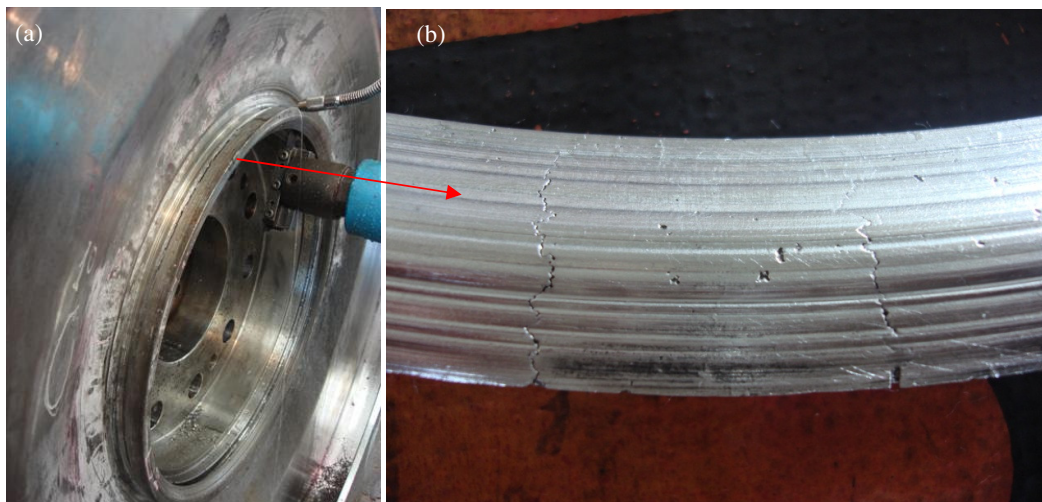


Figura 10. (a) Remoção do anel guia localizado no fundo do “hub”. (b) Detalhe do anel após corte: indicações visuais lineares abertas, pites e superfície com abrasão severa.

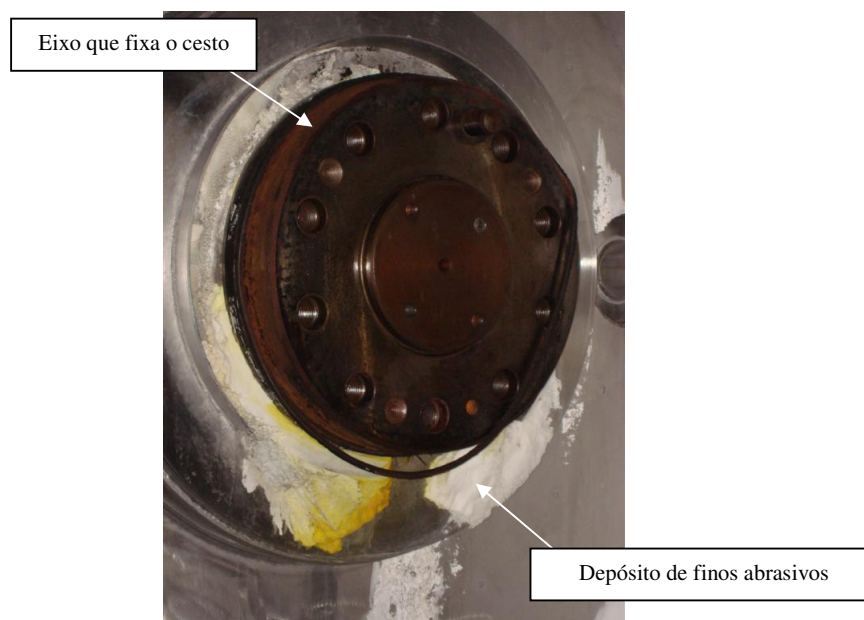


Figura 11. Vista da ponta do eixo que suporta e transmite movimento para o cesto. Ver detalhe do depósito de finos abrasivos que promoveu a abrasão do anel guia traseiro do “Hub”.

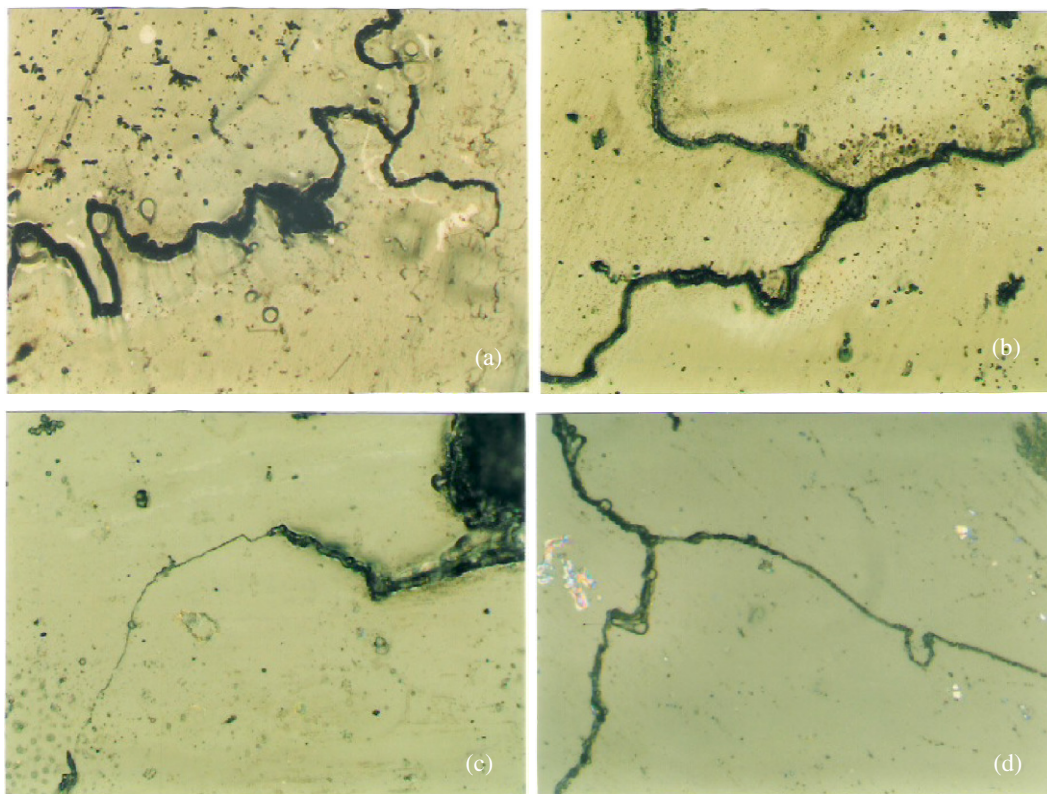


Figura 12. Réplica metalográfica em ponto onde ocorreu abrasão severa (zona vermelha da figura 6a). As figuras a, b, c e d apresentam respectivamente aumentos de 25x, 100x, 200x e 500x (método eletrolítico para o polimento e para o ataque micrográfico; reagente ácido oxálico a 10%) (COSTA, 2007)

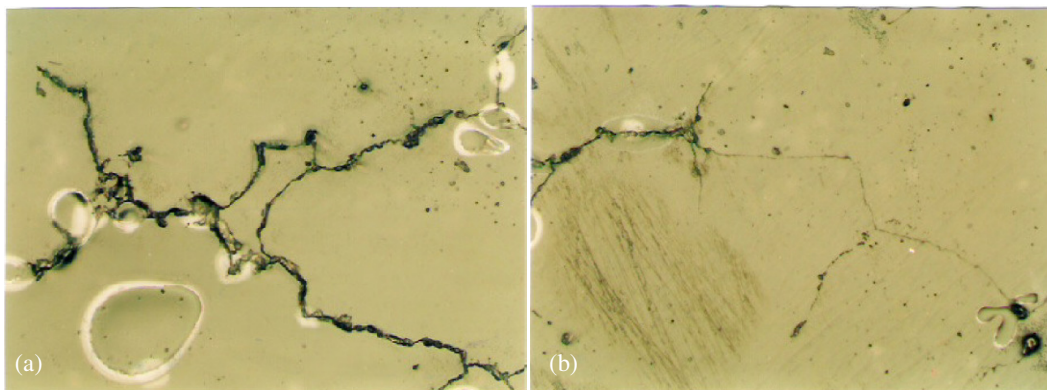


Figura 13. Réplica metalográfica em ponto sem abrasão (zona verde da figura 6a). Aumentos de 100x (método eletrolítico para o polimento e para o ataque micrográfico; reagente ácido oxálico a 10%) (COSTA, 2007)

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RESUMO HISTÓRICO DAS LIGAS DE NÍQUEL

O níquel foi descoberto a aproximadamente 260 anos (AGARWAL, KLOEWER, 2001), mas a primeira liga de níquel a ser comercializada foi a liga Ni-Cu alloy 400 (30% de Cu), quando em 30 de janeiro de 1906 foi concedida a patente 811.239 para Ambrose Monell. Esta liga é altamente resistente a corrosão generalizada em meios redutores e atualmente continua sendo comercializada, sendo comercialmente conhecida como Monel 400 (PATEL, 2006; AGARWAL, 2004, HIBNER, 2005). A partir dos anos 50 iniciou-se uma vigorosa evolução das ligas de níquel, com larga aplicação em várias indústrias e com forte tendência de crescimento no século XXI. Esta evolução vem promovendo o aumento do campo de aplicação dessas ligas e conseqüentemente melhorando a confiabilidade dos processos em que os mesmos são requeridos (AGARWAL, 2004). Atualmente elas são de vital importância para a indústria moderna pela sua versatilidade de aplicação em meios de alta severidade de corrosão, altas temperaturas, altas tensões e combinações desses fatores (KLARSTROM, 1992).

No decorrer desta evolução originou-se uma classe de grande importância tecnológica, usualmente denominada de ligas de alto desempenho e dividida em duas principais subclasses:

- Superligas, destinadas a aplicações em temperaturas elevadas, capazes de operar acima de 650°C (turbinas a gás na indústria aeronáutica e espacial);
- Ligas de Alta Performance Resistentes à Corrosão, historicamente utilizadas em indústrias químicas/petroquímicas em processos críticos (NICOLETTI, 2003; SRIDHAR, 1992; HOUSKA, 2000).

A principal diferença entre essas duas classes está relacionada aos processos de precipitação, incentivados em ligas destinadas a trabalhar em altas temperaturas e evitados em ligas resistentes à corrosão, uma vez que determinados precipitados alinhados em contornos de grão, na maioria das vezes, são associados a ocorrência de ataques corrosivos localizados (NICOLETTI, 2003).

Dentre as ligas de alta performance, a família “C” (Ni-Cr-Mo) apresenta alta versatilidade de aplicação tanto para meios oxidantes, como para meios redutores. A tabela 4

apresenta as composições químicas típicas e um resumo histórico da evolução das principais ligas ternárias Ni-Cr-Mo (após a liga 59, foram desenvolvidas as ligas 686 (1993) e C-2000 (1995) que não foram listadas na tabela 4, pois até o momento não têm apresentado maiores aplicações indústrias).

Para melhorar o entendimento dos passos evolutivos desta família, a tabela 3 apresenta o efeito dos elementos de liga sobre a resistência a corrosão nas ligas de Ni.

Tabela 3. Efeito de elementos de liga sobre a resistência a corrosão das ligas de Ni.

Elemento de liga	Propósito principal	Efeito sobre a resistência a corrosão e outros benefícios
Ni	Promove matriz metalúrgica compatível com diversos elementos de liga	Melhora a resistência a corrosão a meios redutores não severos. Melhora a resistência a CST em meios alcalinos (AGARWAL, 2004) e em meios contendo cloreto (HIBNER, 2005). Melhora a resistência a carburização, nitretação, fadiga térmica e a ácidos fortes, principalmente os ácidos redutores (HOUSKA, 2000).
Cr	Promove a formação e estabilidade do filme passivador (CROOK, 2007) com consequente resistência a meios oxidantes (MCCOY et al, 2003; CROOK et al 1997) como o ácido nítrico (HNO ₃) e o ácido crômico (H ₂ CrO ₄) (KLARSTROM, 1992).	Melhora a resistência a corrosão localizada (corrosão sob depósito, "pittings" e por fresta) (AGARWAL, 2004; SRIDHAR, 1992) e a combinação Cr+Mo melhora ainda mais a resistência a corrosão localizada (MCCOY et al, 2003).
Mo	Promove resistência a meios redutores (MCCOY et al, 2003; CROOK et al 1997; CROOK, 2007) como o HCl, H ₃ PO ₄ e HF (KLARSTROM, 1992).	Melhora a resistência a corrosão localizada (AGARWAL, 2004; SRIDHAR, 1992) e corrosão sob tensão fraturante em meios contendo cloretos. A combinação Cr+Mo melhora ainda mais a resistência a corrosão localizada (MCCOY et al, 2003).
W	Mesmo propósito do Mo (CROOK et al 1997) mas com menor eficiência.	Promove fortalecimento a solução sólida. Promove efeito negativo à estabilidade térmica da liga.
N	Elemento gamagênico. Substituto econômico do Ni.	Melhora a resistência a corrosão localizada, a estabilidade térmica e propriedades mecânicas.
Cu	Melhora a resistência a água do mar	Melhora a resistência a H ₂ SO ₄ e HF (AGARWAL, 2004; KLARSTROM, 1992). Promove efeito negativo a estabilidade térmica da liga.
Si	Elemento residual da prática de desoxidação das ligas (KLARSTROM, 1992). Em peças fundidas melhora alguns parâmetros de fundição como a fluidez (HOUSKA, 2000; HAYNES, 1992).	Em ligas contendo Fe, Co, Mo, W ou outro metal refratário, o teor de Si tem que ser bem controlado e mantido em baixos níveis pois este promove a estabilização de carbeto e fases intermetálicas deletérias (KLARSTROM, 1992; HOUSKA, 2000; HAYNES, 1992; SHREIR, 200).

2.2. NATUREZA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS DE NÍQUEL

O Ni puro possui uma estrutura cúbica de face centrada até seu ponto de fusão o que lhe proporciona alta ductilidade e resistência mecânica. O Ni e suas ligas não apresentam comportamento dúctil-frágil, característica apresentada na maioria dos metais de estrutura cúbica de corpo centrado.

Tabela 4. Evolução, características, limitações das ligas da família “C” (AGARWAL, KLOEWER, 2001; AGARWAL, 2004; NICOLETTI, 2003; SHREIR et al., 2000; ASTM B-575, 2004; ASTM B-443-00e1, 2000; THE ASM COMMITTEE ON CORROSION OF WELDMENTS, 1992)

Liga	Ni	Cr	Mo	Fe	C	Si	W	Mn	Cb	Vn	P	S	Outros	Comercialização	Características / Evolução	Limitações
C (UNS - N10002) (NICOLETTI, 2003)	55	16	16	6	0,05	0,7	4	---	---	---	---	---	---	1930's à 1965	Alta versatilidade de aplicação tanto para meios oxidantes, como para meios redutores, com excelente resistência a corrosão por pites e fresta em pH baixo, meios oxidantes contendo alto cloro e total imunidade a corrosão sob tensão fraturante (CST) por cloretos.	Não podia ser utilizada na condição como soldada devido a precipitação contínua de carbonetos e intermetálicos nos contornos de grãos, o que tornava o equipamento susceptível a severo ataque intergranular na ZAC em alguns meios oxidantes, baixo pH e meios halogenados. Os equipamentos soldados necessitavam ser tratados termicamente para solubilizar os precipitados. A liga “C” apresentava corrosão uniforme severa em certos meios oxidantes fortes, pois seu teor de cromo não era o bastante para manter a camada passivadora.
625 (UNS N06625) (ASTM B-443-00e1)	Balanco com 58 min	20-23	8,0-10,0	5,0 máx	0,10 máx	0,50 máx	---	0,50 máx	1,0 máx	---	0,015 máx	0,015 máx	Nb+Ti - 3,15-4,15; Al - 0,40 máx; Ti - 0,40 máx	Desde 1960	O teor de cromo foi majorado visando eliminar as limitações da liga “C” para uso em meios severamente oxidantes. Foi diminuído o Mo e adicionado Nb (Columbium) com o intuito de estabilização contra a corrosão intergranular, o que permitiu que a liga fosse utilizada na condição soldada, sem a necessidade de tratamento de solubilização. Apresenta alta resistência a corrosão sob tensão por cloretos (DEGNAN, 1992).	Devido ao baixo teor de Mo esta liga apresenta limitação de uso em meios ácidos redutores e baixa resistência a corrosão localizada se comparada com o Alloy C.
C-276 (UNS N10276) (ASTM B-575-04)	Balanco - 56,49*	14,5-16,5	15,0-17,0	4,0-7,0	0,010 máx	0,08 máx	3,0-4,5	1,0 máx	2,5 máx	0,35 máx	0,04 máx	0,03 máx	---	Desde 1965	A principal mudança na liga foi a redução drástica dos teores de C e Si, reduzindo a tendência de formação de precipitados intermetálicos e carbonetos em contornos de grão. A sua resistência a corrosão é similar à liga “C”, sem apresentar a formação contínua de precipitados nos contornos de grão, podendo ser utilizado na condição como soldada sem a ocorrência de ataque intergranular severo. Apresenta excelente resistência a corrosão tanto em meios oxidante como em redutores, mesmo meios contendo halogênios.	Apesar do baixo teor de C e Si, em certas condições de processo pode se observar precipitação de carbonetos e fases intermetálicas com consequente corrosão intergranular. Continua com as limitações apresentadas pela liga “C” quanto ao baixo teor de cromo. A sensibilização na liga C-276 ocorre em altas temperaturas (900 a 1100°C) devido a precipitação da fase μ . Apesar da cinética de precipitação desta fase ser lenta o bastante, permitindo a utilização da liga na condição como soldada, a utilização de altos “heat input” pode promover precipitação, tornando a peça susceptível a corrosão intergranular em certos meios.
C-4 (UNS N06455) (ASTM B-575-04)	Balanco - 65,835*	14,0-18,0	14,0-17,0	3 máx	0,015 máx	0,08 máx	---	1,0 máx	2,0 máx	---	0,04 máx	0,03 máx	Ti - 0,7 máx	Desde os anos 70	Agregando a redução dos teores de C e Si da liga C-276, a liga C-4 teve a redução do Fe, eliminação do W e adição de algum Ti como as suas principais modificações. Essas mudanças promoveram a redução da cinética de precipitação de fases intermetálicas quando exposta a temperaturas entre 550°C e 1090°C por longo período de tempo, praticamente eliminando a precipitação da fase “mu” ((Ni, Fe, Co) ₃ (W, Mo, Cr) ₂) e reduzindo a de outras fases. A figura 28 mostra que a resistência a corrosão intergranular da liga C-4 praticamente não é afetada após o envelhecimento de 1 hora em qualquer temperaturas entre 500°C e 1200°C. Esta liga também apresenta boa resistência a corrosão em uma grande variedade de meios, incluindo ácidos orgânicos e ácidos contendo cloreto.	A resistência a corrosão das ligas C-276 e C-4 são praticamente similares, sendo que a liga C-276 apresenta melhor performance em meios redutores fortes, como o HCl, e a liga C-4 apresenta melhor performance em meios oxidantes fortes. Entretanto, o W é um elemento benéfico à resistência a corrosão em meios oxidantes contendo cloretos e sua eliminação promoveu limitações de uso da liga C-4 neste meio. A ausência de W promoveu também uma queda da resistência a corrosão por pites e fresta se comparado com a liga C-276. O baixo teor de cromo de ambas as ligas pode promover ataque corrosivo em alguns meios oxidantes.
C-22 (UNS N06022) (ASTM B-575-04)	Balanco - 55,515*	20,0-22,5	12,5 - 14,5	2,0-6,0	0,015 máx	0,08 máx	2,5-5,5	0,5 máx	2,5 máx	0,35 máx	0,02 máx	0,02 máx	---	Desde 1982	Visando melhorar a performance da família à meios oxidantes foi realizado uma otimização no balanço do Cr, Mo e W, promovendo uma liga com resistência a corrosão e estabilidade térmica superior às ligas C-276 e C4. A liga C-22 apresenta uma menor cinética de precipitação da fase μ do que na liga C-276, tornando-a menos susceptível a sensibilização e corrosão intergranular. A C-22 apresenta maior resistência a corrosão em meios altamente oxidantes do que as ligas C-276 e C4.	Para determinados meios altamente redutores (corrosão uniforme) e condições severas de corrosão tipo fresta, a liga C-22 apresenta resistência inferior à liga C-276 (16% Mo).
Liga 59 (UNS N06059) (ASTM B-575-04)	Balanco - 60,165*	22-24	15,0-16,5	1,5 máx	0,010 máx	0,10 máx	---	0,5 máx	0,3 máx	---	0,015 máx	0,010 máx	Al - 0,1-0,4; Cu - 0,20 máx	Desde 1990	Apresenta a maior composição de Cr+Mo de todas as ligas da família “C” com a menor composição de Fe. A alta pureza desta liga, sem adição de W ou Ti, bem como o balanço Ni-Cr-Mo são os responsáveis pela alta estabilidade térmica desta liga, com drástica diminuição da precipitação de fases indesejáveis.	

* Balanco considerando a composição mínima para Cr, M e W. Para os outros elementos químicos considerado o teor máximo.

O Ni puro é resistente a corrosão em atmosfera normal, em água, em ácidos não oxidantes sem oxigênio e em meios alcalinos cáusticos. Além dessas características de resistência a corrosão, devido a sua alta solubilidade, o Ni é uma excelente matriz para o desenvolvimento de ligas especiais (KLARSTROM, 1992; CUTLER, 1998). Seu tamanho atômico e sua quase completa camada eletrônica 3d, promovem uma alta compatibilidade metalúrgica com outros elementos de liga, possibilitando a formação de ligas específicas para determinadas aplicações (KLARSTROM, 1992). Tanto o níquel quanto suas ligas formam espontaneamente, em temperatura ambiente e em meio atmosférico, um filme óxido passivador altamente aderente (HIBNER, 2005; CUTLER, 1998). Esse filme promove alta resistência a corrosão em diversos meios e, dependendo dos elementos de liga existentes, vir a ser mais resistente em determinados meios (HIBNER, 2005).

Tabela 5. Principais propriedades mecânicas da liga C-22 laminada e fundida

	UNS 06022 (HAYNES, 2002; SPECIAL METALS, 2006; SHREIR et al. 2000)			UNS 26022 (SFSA, 2004)	
	Tipo	Condição	Dado	Condição	Dado
Densidade	---	24°C	8.69 g/cm ³	24°C	8.69 g/cm ³
Coefficiente médio de expansão térmica	---	24-93°C	12,4 x 10 ⁻⁶ m/m-K	24-100°C	12,4 x 10 ⁻⁶ m/m-K
Condutividade térmica	---	100°C	10.1 - 11.1 W/m-K	100°C	11.1 W/m-K
Módulo de elasticidade (10 ⁶ psi)	Chapa recozida	Temp. ambiente	29,9	Temp. ambiente	29,9
		427	26,6	---	---
		649°C	24,8	---	---
		982°C	21,1	---	---
Dureza Rockwell B médio (placa e chapa)	Chapa e placa	---	93	---	---
Charpy (V-Notch)	Chapa recozida	Temp. ambiente	353 J (sem rompimento do corpo de prova)	---	---
Charpy (V-Notch)		-196°C	351 J (sem rompimento do corpo de prova)	---	---
Charpy (V-Notch)		Chapa envelhecida a 538°C 100 h.	-196°C	351 J (sem rompimento do corpo de prova)	---
Tensão de escoamento (MPa)	Chapa recozida (6,4 a 19,1 mm)	Temp. ambiente	372	Temp. ambiente. Mínimo (0,2% offset)	310
Tensão de ruptura (MPa)	---	Temp. ambiente	786	Temp. ambiente. Mínimo	550
Alongamento (2")	---	---	62%	Mínimo	30%
UNS 06022 ASTM B-575 (ASTM B-575-04)				UNS 26022 (ASTM A 494/A 494M-03a)	
Tamanho de grão para esp. > 3,175 mm	---	ASTM 1,5 ou mais refinado (grão médio de 0,214 mm)		---	
Alongamento (2")	---	Mínimo	45%	Mínimo	30%
Dureza Rockwell B	---	Máx.	100	---	---
Tensão de escoamento (MPa)	---	Temp. ambiente. Mínimo (0,2% offset)	310	Temp. ambiente. Mínimo (0,2% offset)	310
Tensão de ruptura (MPa)	---	Temp. ambiente. Mínimo	610	Temp. ambiente. Mínimo	550

A liga C-22 em estudo é uma solução sólida de Ni, Cr, Mo e W (principais elementos) (PAYER, 2005). Um resumo de suas principais propriedades mecânicas é apresentado na tabela 5. Esta tabela apresenta um comparativo para esta liga em função do processo de fabricação: trabalhado (UNS06022) x fundido (UNS26022).

De acordo com ensaios realizados pela Haynes International (2002), a dureza de chapas de C-22 não é significativamente afetada pelo envelhecimento durante 100h, como demonstrado na figura 14. Entretanto a resistência ao impacto apresenta queda significativa a partir de 760°C de envelhecimento, como mostrado da figura 15 (HAYNES, 2002).

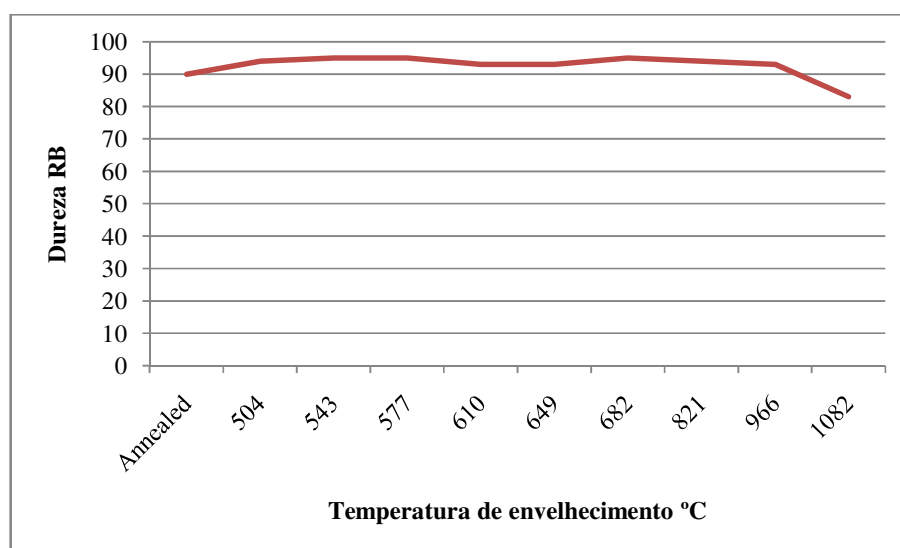


Figura 14. Envelhecimento de chapas de C-22 durante 100 h X Dureza RB

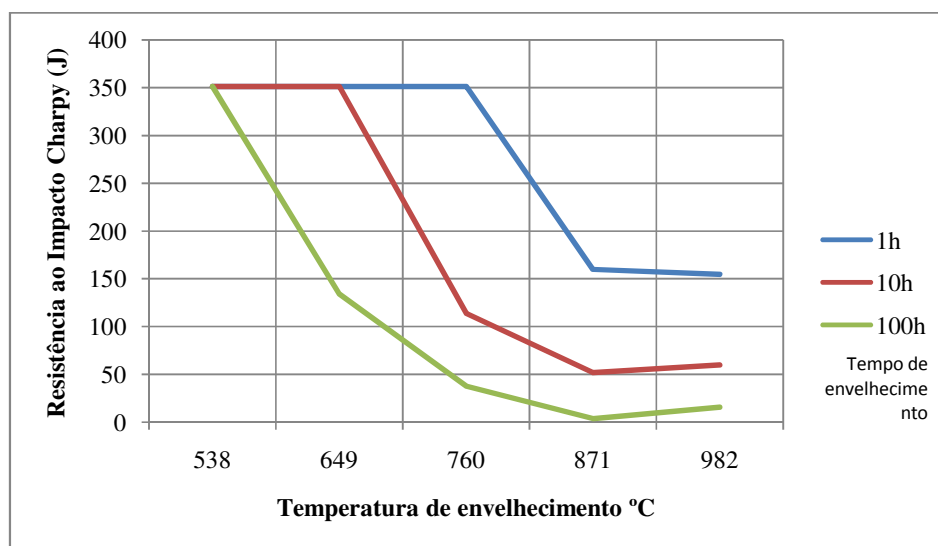


Figura 15. Efeito do envelhecimento sobre a resistência ao impacto Charpy-V (sem quebra das amostras que tiveram valores de 351J)

2.3. LIGAS FUNDIDAS DE NÍQUEL

Fundidos de ligas de níquel são largamente utilizados em meios corrosivos e em altas temperaturas. Suas ligas são intituladas nos Estados Unidos pela designação ACI (“Alloy Cast Institute”) atualmente conhecida como “High Alloy Product Group of Steel Founders' Society of America”. Essa modelo de designação foi adotado pela ASTM A 494 e A 297 (SVOBODA, 1998; HOUSKA, 2000). A primeira letra da designação ACI se refere a aplicação da liga, “C” meios corrosivos ou “H” serviços em alta temperatura. A segunda letra indica o teor aproximado de Ni+Cr (ASTM A 781, Appendix X1, figura X1.1). Para a classificação “C”, a numeração após a segunda letra indica o teor máximo de carbono (% x 100). Outras ligas, se presentes, são representadas por letras após a numeração.

As ligas de níquel fundidas geralmente têm seus equivalentes trabalhados e frequentemente são utilizados em sistemas mistos (HOUSKA, 2000, SVOBODA, 1998). As pequenas diferenças na composição química entre os forjados/laminados e os fundidos têm o intuito de facilitar os respectivos métodos de fabricação (SFSA, 2004; SVOBODA, 1998). Para a forja e laminação a trabalhabilidade, que é a propriedade dos metais e ligas de se deixarem conformar (TAYLOR, 2000), é o fator dominante na fabricação, já a fundibilidade, que é a fluidez do metal em fusão (TAYLOR, 2000) e a solidez (“soundness”) são os fatores dominantes para a fundição (SVOBODA, 1998). O Si, por exemplo, apesar de indesejado do ponto de vista da estabilidade térmica, é importante para a fundição, pois influencia diretamente na fundibilidade.

As pequenas diferenças nas composições, entretanto, não impedem o uso casado (solda) de materiais trabalhados e fundidos no mesmo equipamento ou peça (SFSA, 2004) e não resultam em significantes diferenças em serviço (SVOBODA, 1998). A tabela 6 apresenta o comparativo da composição química entre a liga C-22 laminada e fundida.

Das ligas fundidas Ni-Cr-Mo, as únicas que tem encontrado demanda comercial são as CW-2M (equivalente ao C-4) e a CX-2MW (equivalente ao C-22) (CROOK, Junho 2007). A CX2MW é largamente utilizada em conjunto ou não com seu equivalente laminado C-22. Apresenta boa resistência mecânica e boa tenacidade em temperaturas criogênicas. Sua microestrutura apresenta matriz austenítica com alguns precipitados em contornos de grãos. É resistente a corrosão por “pitting”, fresta, corrosão sob tensão (CST) e condições oxidantes,

incluindo cloro líquido e misturas contendo ácido nítrico ou ácidos oxidantes. É utilizada nas indústrias de processos químicos, sistemas de cloração, sistema de purificação de gases de queima e fornos de HF, fossos geotérmicos, trocadores de calor, reprocessamento de combustíveis nucleares, produção de agroquímicos, ácido fosfórico, sistemas de tratamento químico superficial de metais, torres de resfriamento de SO₂ e sistemas de sulfonação (SFSA, 2004).

Tabela 6. Composição química da liga C-22 laminada e fundida

Liga	Ni	Cr	Mo	Fe	C	Si	W	Mn	Co	V	P	S
C-22 (UNSN06022) (ASTM B-575-04) CHAPA	Balanco - 55,515*	20,0-22,5	12,5 - 14,5	2,0-6,0	0,015 máx	0,08 máx	2,5-3,5	0,5 máx	2,5 máx	0,35 máx	0,02 máx	0,02 máx
CX2MW (UNSN26022) (ASTM A-494-03) FUNDIDO	Balanco - 56,78*	20,0-22,5	12,5 - 14,5	2,0-6,0	0,02 máx	0,8 máx	2,5-3,5	1,0 máx	-	0,35 máx	0,025 máx	0,025 máx

* Balanco considerando a composição mínima para Cr, M e W. Para os outros elementos químicos considerado o teor máximo.

Devido ao resfriamento lento durante a solidificação é esperado significativo nível de precipitação em contornos de grãos, as quais têm que ser dissolvidos na estrutura cúbica de face centrada por tratamento térmico de recozimento de solubilização e “congeladas” por resfriamento rápido para se atingir equivalente resistência a corrosão da liga laminada (CROOK, Junho 2007). Mudanças drásticas nas seções de peças fundidas devem ser evitadas e a uniformidade da espessura deve ser mantida dentro do possível para facilitar a homogeneidade do recozimento (SFSA, 2004). Este último deve ser realizado a uma temperatura mínima de 1205°C, mantida a esta temperatura até que toda a peça esteja homogênea (a disposição dos termopares é uma atividade crítica para garantir a homogeneização) e resfriada à água ou por resfriamento rápido ao ar para prevenir a re formação dos mesmos precipitados (HOUSKA, 2000; SFSA, 2004; CSI, 2009; STREICHER, 2005). Temperaturas de recozimento abaixo de 1177°C são prejudiciais ao material (HAYNES, 1992). É recomendável que a peça a ser tratada seja instalada em um forno já aquecido e aumentada a temperatura gradualmente. Apenas 5 a 10 minutos são necessários para completar o tratamento após a homogeneização da temperatura (AGARWAL, 2004). Dependendo da espessura da seção, o resfriamento pode ser ao ar (até 9,5 mm de espessura) ou a água (maior que 9,5 mm de espessura). O tempo de remoção do forno para o resfriamento rápido deve ser menor que 3 minutos (CSI, 2009).

Um tratamento térmico e/ou um balanço químico inadequado (qualidade microestrutural) podem promover a formação de fases intermetálicas frágeis em contornos de grãos, resultando em significativa perda da ductilidade e/ou criando um caminho preferencial de corrosão intergranular (HOUSKA, 2000; SVOBODA, 1998; HAYNES 1992). A figura 16 apresenta o comparativo estrutural de peças sem tratamento, em recozimento e totalmente recozida. Em relação à qualidade microestrutural, os teores de C e Si tem vital importância na resistência a corrosão. O Si, por exemplo, deve ser mantido bem abaixo da especificação máxima (ver tabela 7 e figura 17), apesar disso dificultar alguns parâmetros de fundição como a fluidez (HAYNES 1992).

Casting of Ni-22Cr-13Mo-3W-3Fe (CX 2 MW)



Figura 16. Estado microestrutural na condição como fundida, em recozimento e após um recozimento e resfriamento adequado (HAYNES, 1992).

Tabela 7. Taxas de corrosão da liga fundida (mpy) CX2MW em função do teor de Si (HAYNES, 1992).

Teor de Silício (% peso)	10% HCl Boiling	ASTM G-28A
0,03	614	41
0,51	1421	119
0,67	2292	149
0,87	3779	211

Em torno de 50% das falhas prematuras em serviço de peças Ni-Cr-Mo fundidas são devido a corrosão intergranular resultantes de balanços químicos inadequados ou técnicas de fundição e/ou tratamento térmico inadequados, entretanto a evolução histórica dos métodos de fundição e o balanço químico das ligas da família “C” vêm cada vez mais melhorando a sua estabilidade térmica e, conseqüentemente, reduzindo a precipitação de fases indesejáveis e carbonetos em contornos de grão, além de melhorar as propriedades mecânicas, soldabilidade e resistência a várias formas de corrosão. Testes de resistência a corrosão realizadas em três ligas fundidas demonstram a evolução da estabilidade térmica da família “C” até a liga C-22

(CX2MW) (ver tabela 8) (HAYNES 1992).

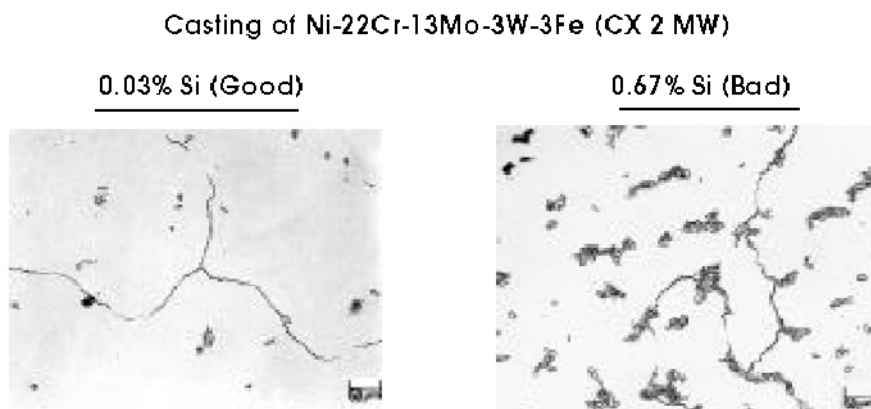


Figura 17. Precipitação em função do teor de Si (Haynes, 1992).

Tabela 8. Resultados de teste de resistência a corrosão aquosa de ligas da família “C” (Haynes, 1992)

Fundido e Recozido	Taxa de Corrosão (mpy)			
	ASTM G-28A	ASTM G-28B	10% HCl Boiling	10% HNO3 Boiling
C-276 (CW12MW)	1057	1832	860	808
C-4 (CW2M)	195	2149	233	469
C-22 (CX2MW)	71	27	691	117

2.4. CORROSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL

O níquel apresenta uma excelente compatibilidade metalúrgica com alguns elementos de liga como Cr, Mo, Co, Fe, Cu, W, Ta e N (AGARWAL, KLOEWER, 2001; CROOK et al, 1997) e isto pode ser observado pela alta solubilidade indicada nos diagrama binários de fase, como é exemplificado na figura 18, respectivamente os diagramas de fase Ni-Cr e Mo-Ni. As diversas formulações desses elementos no níquel promovem características específicas de resistência a corrosão as ligas deste elemento, tornando-as quimicamente resistentes a uma vasta gama de meios corrosivos. Em meios em que os aços inoxidáveis e os superinoxidáveis apresentam limitações, os próximos materiais de construção metálicos a serem considerados são as ligas de níquel, bem como o próprio níquel, dependendo do meio e das condições

operacionais em questão (AGARWAL, KLOEWER, 2001).

As ligas Cr-Ni-Mo são considerados os mais versáteis dos materiais disponíveis para a indústria química e petroquímica, não apenas pela sua alta resistência a corrosão generalizada em meios ácidos e alcalinos, mas também devido a sua alta resistência a corrosão sob tensão, pites e corrosão por fresta (CROOK et al, 1997).

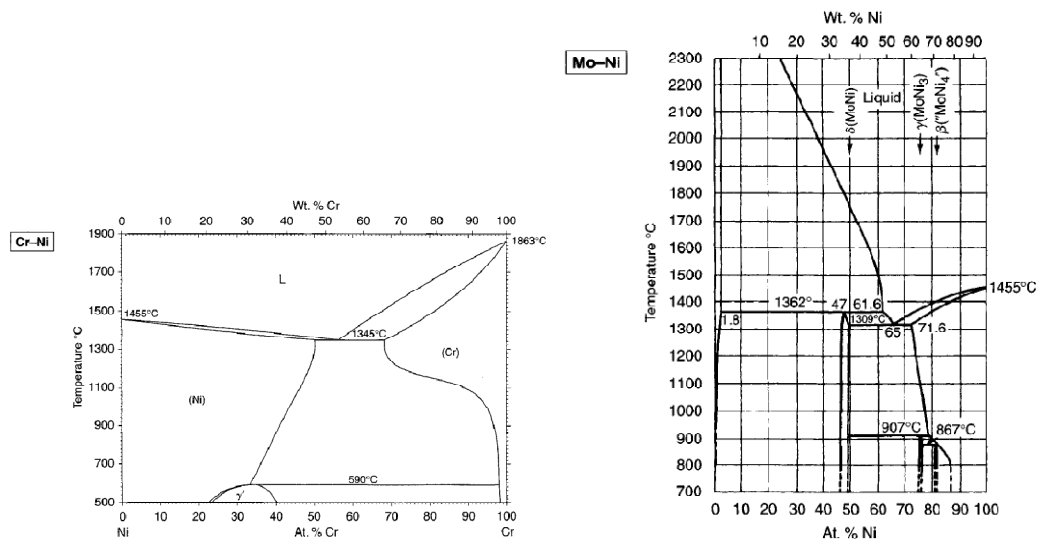


Figura 18. A esquerda - Diagrama de fase binário Ni-Cr e a direita - Diagrama de fase binário Ni-Mo (GALE, TOTEMEIER, 2004)

Entre os materiais resistentes a corrosão usualmente utilizados na indústria, a família “C” apresenta os maiores “Pitting Resistance Equivalent” (PRE) (tabela 09) indicando alta resistência a corrosão uniforme, corrosão localizada e corrosão sob tensão (AGARWAL, KLOEWER, 2001).

As altas perdas econômicas anuais com corrosão, citadas anteriormente, normalmente estão relacionados com perdas diretas como custo de substituição de peças e equipamentos e custos relacionados com processos de proteções à corrosão. Entretanto, existem outros impactos de custo e segurança que são difíceis de mensurar como lucro cessante por paradas de emergência, componentes superdimensionados, contaminação ambiental e falhas catastróficas (BARTHOLOMEW, SHIFLER, 1996; GENTIL, 2003). Por apresentar uma alta resistência a corrosão generalizada em diversos meios, normalmente as ligas de alta performance não apresentam perdas significativas devido a corrosão uniforme; para essas ligas, o fenômeno corrosivo que promove o maior número de falhas significativas e/ou catastróficas é a corrosão localizada (AGARWAL, KLOEWER, 2001), muitas vezes resultando em fraturas repentinas em partes críticas de equipamentos (GENTIL, 2003). A corrosão localizada tem causado mais falhas na indústria de processos químicos que qualquer

outra forma de corrosão, causando paradas de emergência e enormes perdas econômicas (AGARWAL, KLOEWER, 2001), além disso, ao contrário da corrosão generalizada, que é fácil de avaliar e monitorar, a corrosão localizada por pites, fresta e ataque intergranular é de difícil detecção e controle, podendo levar a falhas de grande porte sem aviso prévio (KOBRI, 1992). Como dito anteriormente, as ligas Ni-Cr-Mo são as mais versáteis entre as ligas de Ni, não apenas pelo Cr promover resistência a meios oxidantes e o Mo promover resistência a meios redutores, mas principalmente pela ação sinérgica desses dois elementos, promovendo uma excelente resistência aos modos de corrosão localizada provocados por meios contendo cloretos e outros halogênios (pites, corrosão por fresta e corrosão sob tensão) (CROOK, Junho, 2007). Esta versatilidade torna a família “C” de vital importância para a indústria (CROOK, Maio, 2007).

Tabela 9. PRE (“Pitting Resistance Equivalent”) de ligas austeníticas resistentes a corrosão

UNS	LIGA	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Nb	N	PRE*	PRE**
S31603	316L	12,0	17,0	2,3	66,0			0,1	27,6	20,5
N08904	904L	25,0	21,0	4,5	48,0			0,1	38,9	27,8
N08020	20	38,0	20,0	2,5	34,0				28,3	23,8
N08825	825	40,0	22,0	3,2	31,0			0,2	38,6	26,8
N06625	625	62,0	22,0	9,0	3,0		3,7		51,7	41,0
N10276	276	57,0	15,5	16,0	5,5	3,8			68,3	45,1
N06022	22	57,0	21,3	13,5	3,0	3,0			65,8	46,0
N06059	59	59,0	23,0	15,8	1,0				75,0	46,6

* PRE = %Cr + %(3,3Mo) + 30N (AGARWAL, KLOEWER, 2001)

**Para ligas de Ni altamente ligados não é recomendável a utilização do PRE padrão utilizados para aços inoxidáveis; a equação de PRE que melhor representa a performance das ligas de Ni-Cr-Mo em vários meios é: PRE = %Cr + 1,5(Mo + W + Nb) (MCCOY et al., 2003)

Apesar da sua alta resistência as corrosões uniforme e localizada, a liga “C” (UNS N10002) apresentava uma baixa estabilidade térmica, o que ocasionava precipitação contínua de carbonetos e fases intermetálicas como μ e σ nos contornos de grãos em soldas e zonas afetadas pelo calor (ZACs). Estas alterações microestruturais e microquímicas (sensitização) afetavam diretamente a resistência a corrosão das soldas e da zona afetada pelo calor (ZAC) na condição como soldada, tornando-as susceptível a ataque intergranular em alguns meios oxidantes, com baixo pH e/ou contendo halogenados. O desenvolvimento histórico das ligas de Ni-Cr-Mo buscou não somente o aumento da versatilidade da sua aplicação em meios oxidantes e redutores, mas também o aumento da sua estabilidade térmica, permitindo a utilização de equipamentos na condição como soldada. (AGARWAL, 2004; The ASM

Committee on Corrosion of Weldments, 1992).

A liga C-276, já uma evolução da liga “C”, é atualmente a de maior utilização comercial com mais de 60.000t produzidas entre 1966 e 2001 e tende a continuar sendo a liga da família “C” mais produzida no século 21 (AGARWAL, KLOEWER, 2001). A redução drástica dos teores de C e Si desta liga, comparado com a liga “C”, reduziu a tendência de formação de precipitados intermetálicos e carbonetos nos contornos de grãos, permitindo a utilização deste material na condição como soldado em uma grande gama de meios (AGARWAL, 2004; CROOK, 1997), entretanto, existem processos que podem promover corrosão intergranular nesta liga, apesar do seu menor grau de precipitação de fases indesejáveis nos contornos de grãos. Nestes casos, se recorre para ligas com melhor estabilidade térmica, como é o caso da C-22, que tem melhor resistência a corrosão uniforme em meios altamente oxidantes (Cr elevado) e um melhor balanço químico Ni-Cr-Mo (AGARWAL, KLOEWER, 2001). A figura 19 mostra micrografias de zonas afetadas pelo calor de soldas (arco submerso) das ligas C-276 e C-22, evidenciando a melhor estabilidade desta última (The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992). Vale ressaltar que o processo de arco submerso não é recomendado pelos fabricantes para as ligas da família “C” por trabalhar com altos “heat inputs” e uma lenta velocidade de resfriamento (HAYNES, 2002).

Cada vez mais a estabilidade das novas ligas de Ni-Cr-Mo vem sendo majoradas, como é o caso da liga 59, consolidando a utilização destes materiais na condição como soldada, entretanto, quando a utilização dos mesmos é estendida a novas aplicações ou novos processos de fabricação, a avaliação e entendimento de quais precipitados podem surgir se torna vital para evitar ou minimizar a ocorrência de corrosão intergranular severa, seguida de possíveis falhas catastróficas. Como exemplo de novas aplicações tem-se a fundição de peças de grande porte em ligas de Ni-Cr-Mo, como é o caso da peça em estudo. A caracterização da natureza dos precipitados encontrados poderá servir de base para otimização de processo de fundição de materiais altamente ligados, desenvolvimento de outros métodos de fabricação e desenvolvimento ou aprimoramento de tratamentos térmicos para solubilização dos precipitados. Vale ressaltar que processos de fabricação inapropriados podem destruir a propriedade mais valiosa destas ligas, a resistência à corrosão (AGARWAL, 2004).

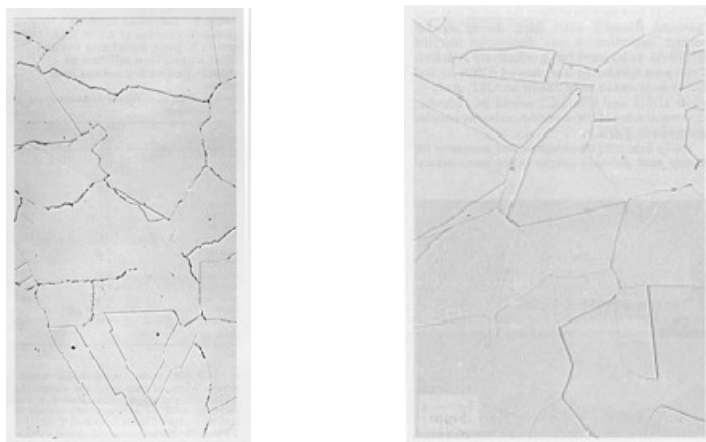


Figura 19. A esquerda - Liga C-276: microestrutura típica da ZAC de uma solda por arco submerso multipasse. A direita - Liga C-22: microestrutura típica da ZAC de uma solda por arco submerso multipasse (MANNING et al apud The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992)

A partir dos aços inoxidáveis mais comercializados como os graus 304 e 316, através do acréscimo de elementos como Cr, Mo, W, N e do próprio Ni, obtém-se graus com maior resistência tanto a corrosão generalizada, como a corrosão por pites, fresta e corrosão sob tensão (CUTLER, 1998). É o caso das ligas que tem como base microestrutural o Ni. Além da intrínseca resistência a determinados meios, o Ni tem alta solubilidade a elementos que aprimoram a resistência a corrosão (Cr, Mo, W, Cu) sem perder a estrutura cristalina dúctil tipo cúbica de face centrada (CROOK, Junho 2007; AGARWAL, KLOEWER, 2001). Apesar das ligas de níquel normalmente apresentarem excelente resistência a corrosão uniforme, sob tensão, pites e frestas (CROOK, Maio 2007), em algumas situações, onde o meio e a condição operacional são extremamente severos e o balanço químico do material não é o adequado, o desempenho da liga exposta pode vir a ser afetado quanto a resistência do material à pelo menos um desses modos de corrosão (REBAK, 2008; CROOK et al, 1997).

2.4.1. Corrosão Uniforme

Este modo de deterioração ocorre com uma taxa de corrosão aproximadamente igual em toda superfície do metal (ASTM G-15, 2004). O níquel e suas ligas formam em temperatura ambiente e em meio atmosférico um filme óxido passivador espontâneo que sob condições passivas (na zona de passivação) mantém taxas de corrosão uniformes extremamente baixas (PHARKYA et al, 2007; HIBNER, 2005; AGARWAL, KLOEWER, 2001). De fato as ligas

de alto níquel, em especial a Família “C”, estão entre as poucas ligas metálicas que tem boa resistência a corrosão em soluções de ácido clorídrico em temperaturas moderadas, como é mostrado no Diagrama de Isocorrosão da liga C-22 no HCl (figura 20) (CROOK, Junho 2007; INCO, 2001). Esse filme passivador promove alta resistência a corrosão em diversos meios e, dependendo dos elementos de liga existentes, podem ser mais ou menos resistentes à meios específicos (HIBNER, 2005). A escolha da melhor liga a ser utilizada depende de fatores como concentração do fluido, aeração, temperatura, velocidade e regime de exposição, entre outros (INCO, 2001).

Embora a adição de elementos de liga seja efetiva em melhorar a resistência a corrosão generalizada para um determinado meio, sabe-se que, dependendo do balanço químico, a liga resultante pode vir a ser susceptível a outros modos de corrosão, como por exemplo, ataque intergranular. Adições de liga que aumentam a resistência a um determinado modo de corrosão pode diminuir a resistência a outro modo de corrosão (HIBNER, 2005).

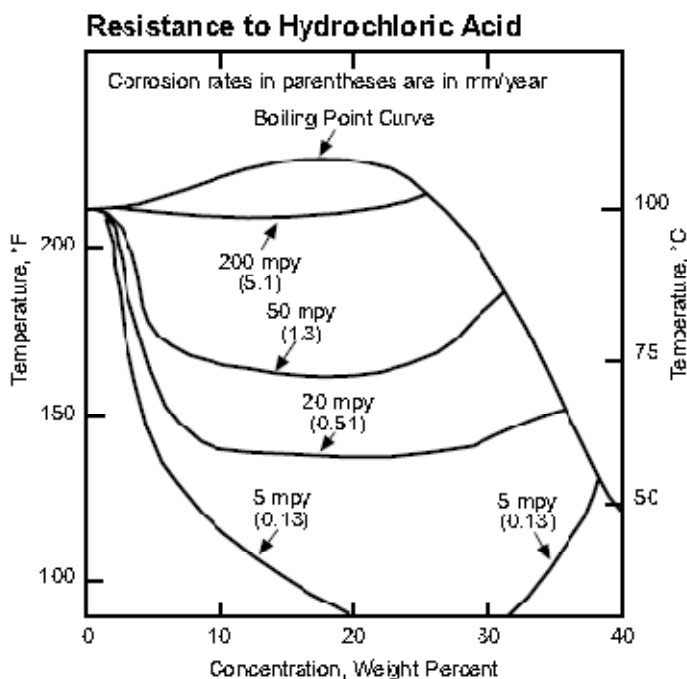


Figura 20. Diagrama de isocorrosão da liga C-22 (UNS-06022) no HCl (HAYNES, 2002)

Como dito anteriormente, as ligas de Ni-Cr-Mo são considerados os mais versáteis dos materiais disponíveis para a indústria química e petroquímica, com alta resistência a corrosão generalizada em meios redutores e oxidantes. Entre os meios ácidos redutores, estão o ácido clorídrico, fosfórico e sulfúrico diluído, entretanto estes podem se tornar oxidantes quando contendo íons férricos, cúpricos ou com excesso de oxigênio dissolvido. Ácido nítrico e ácido

sulfúrico concentrado são naturalmente oxidantes para as ligas de Ni, entretanto a relação direta entre o teor de cromo e a resistência à meios oxidantes não se sustenta no caso de sulfúrico concentrado (CROOK, 1997).

2.4.2. Corrosão por Pites e Fresta

Corrosão por pites e fresta são modos localizados de deterioração. A corrosão localizada caracteriza-se pelo ataque em locais distintos, não generalizado (STREICHER, 2005) e a maioria dos metais e suas ligas são susceptíveis a corrosão localizada em algum meio específico (KOBRIIN, 1992). Estes modos de corrosão podem ser mais prejudiciais à performance da liga do que a corrosão uniforme e por serem mais difíceis de prever, podem levar à falhas inesperadas, promovendo paradas de emergência (MCCOY et al, 2003; AGARWAL, KLOEWER, 2001).

A corrosão por pite em uma superfície metálica se caracteriza pelo ataque confinado a pontos ou pequena área, formando cavidades (STREICHER, 2005) puntiformes que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade maior do que o seu diâmetro. Algumas bibliografias consideram a corrosão alveolar (formação de sulcos ou escavações pontuais na superfície do material – profundidade menor que o seu diâmetro) como um tipo de corrosão por pites (GENTIL, 2003). A corrosão puntiforme é causada pela quebra localizada do filme passivador em contato com o meio corrosivo. (SHREIR et al, 2000).

A corrosão por fresta se caracteriza pelo ataque localizado em uma área da superfície do metal, ou adjacente a mesma, que opera coberta por outro dispositivo / material. Essa cobertura, apesar de não permitir a exposição total ao fluido, não garante a selagem da região, formando fendas e permitindo o contato do fluido com a região sobreposta (ASTM G-15, 2004).

Os parâmetros frequentemente utilizados para mensurar a resistência de uma liga a corrosão por pites e fresta é o cálculo do PRE (“Pitting Resistance Equivalent” – tabela 9) (AGARWAL, KLOEWER, 2001; SRIDHAR, 1992) e a determinação da temperatura crítica para pites e fresta dos materiais (SRIDHAR, 1992).

Para ligas de alto níquel não é recomendável a utilização do PRE padrão utilizados para aços inoxidáveis ($PRE = \%Cr + \%(3,3Mo) + 30N$) (AGARWAL, KLOEWER, 2001). A equação que melhor representa a performance das ligas de Ni-Cr-Mo é a equação 01

(MCCOY et al., 2003).

$$PRE = \%Cr + 1,5(Mo + W + Nb) \text{ (Equação 01)}$$

A temperatura crítica de pites e fresta é aquela abaixo da qual não se observa a nucleação de pites e corrosão por fresta (SRIDHAR, 1992). A tabela 10 mostra o resultado de dois métodos diferentes para definição desta temperatura. Para o método que utilizou o meio 4% NaCl, 0,1% Fe₂(SO₄)₃, 0,01 M HCl, a definição da temperatura crítica foi feita através de teste de corrosão onde as amostras tiveram a temperatura aumentada em incrementos de 5°C para determinação da menor temperatura em que a corrosão por pites se iniciou (exposição de 24 horas por amostra) e determinação da menor temperatura em que se iniciou corrosão por fresta (exposição de 100 horas por amostra). A observação das amostras foram feitas com aumento de 40X.

Tabela 10. Temperaturas críticas para corrosão por pites e fresta definidas por dois métodos diferentes.

Liga	Temperatura Crítica (°C)			
	ASTM G28 C e D (6% FeCl ₃ + 1% HCl por 72h) (MCCOY et al, 2003)		4% NaCl, 0,1% Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 0,01 M HCl (HAYNES, 2002)	
	Pites	Corrosão por fresta	Pites	Corrosão por fresta
686	>85	>85	---	---
59	>85	>85	---	---
C-22	>85	75	>150	102
C-276	>85	45	150	80
C-4	80	37	140	50
625	>85	35	90	50
AL-6XN	---	---	70	45
904L	---	---	45	20
825	30	5	25	<=5
316	20	<0	20	<=5

Observando-se as tabelas 9 (PRE**) e 10, verifica-se que a ordenação relativa dos materiais, quanto a resistência à corrosão, praticamente se mantém a mesma em todos os métodos utilizados.

Essas tabelas também mostram a influência dos altos teores de elementos de liga sobre a corrosão localizada. As ligas de Ni-Cr-Mo apresentam alta resistência a corrosão por pites e

fresta (SHREIR et al, 2000) e os mais ligados como os C-22, 59 e 686 são considerados completamente resistentes até temperaturas de 85°C (MCCOY et al, 2003). De fato, a influência do percentual das ligas pode ser verificada nas formulações do PRE onde o Cr, Mo, N, W e Nb aparecem como elementos contribuintes para melhorar a resistência dessas ligas à corrosão localizada. A tabela 3 apresenta bibliografias que confirmam essa contribuição. Para meios mais agressivos que causam ataque por pites em diversas ligas ferrosas e não ferrosas em condições específicas, como as soluções aquosas de cloreto, em particular os sais ácidos oxidantes como cloreto férrico e cloreto cúprico, torna-se necessário a utilização de metais altamente ligados, principalmente de Cr e Mo, como é o caso da família “C” (KOBIRIN, 1992). Dentre as ligas de Ni a família “C” apresenta a maior resistência a corrosão por pites em água salgada.

A figura 21 ilustra a influência do teor de Cr nas ligas de Ni sobre o potencial de pites. Verifica-se que acima de 10% de Cr se torna pouco provável a formação de pites (SHREIR et al, 2000).

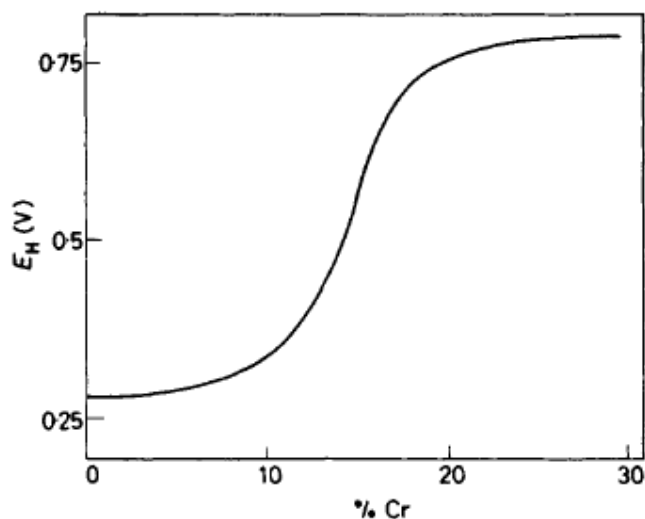


Figura 21. Influência do teor de cromo na liga binária Ni-Cr sobre o potencial de pite em 0,1 M NaCl a 250°C não aerado em N₂. (Horvath et al. apud SHREIR et al, 2000)

Para serviços acima das temperaturas críticas de fresta pode-se medir a máxima profundidade de ataque como mostrado na tabela 11.

Tabela 11. Resistência a corrosão por fresta (máxima profundidade de ataque em mm) – corpos de prova expostos a solução de “Green Death” (11.9% H₂SO₄ + 1.3% HCl + 1% FeCl₃ + 1% CuCl₂) por 24 h. (MCCOY et al, 2003)

Liga	Temperatura de Exposição			
	103°C	125°C	135°C	140°C
C-276	0,05	1,04	---	---
C-4	1,6	---	---	---
C-22	0	0,35	---	---
59	---	0	0,52	1,51

2.4.3. Corrosão sob Tensão

Corrosão sob tensão (CST) fraturante é o processo de trincamento lento de certos materiais por atuação simultânea e interação sinérgica entre reações de corrosão e estados de tensões permanentes (ASTM G-15, 2004; JONES, RICKER, 1992). A CST ocorre sob condições tais que nem a sollicitação mecânica nem a corrosão ambiente isoladamente conduziriam à fratura em um determinado material susceptível (GENTIL, 2003).

Ligas com mais de 30% de níquel apresentam alta resistência a corrosão sob tensão em meios contendo cloreto e soluções causticas, uma vez que o aumento do teor de Ni aumenta a resistência a este modo de deterioração (HIBNER, 2005). Uma das características das ligas de Ni é apresentar resistência superior a fragilização induzida pelo meio ambiente. Ao contrário dos aços inoxidáveis austeníticos, que são susceptíveis a CST em meios com baixo teor de cloreto e baixa temperatura, as condições para promover CST em ligas como a família “C” são muito mais severas (KOLTS, 1992), por exemplo, a liga 625 apresenta alta resistência a CST por cloreto (DEGNAN, 1992) e amostras da liga C-22 (recozida a 90 RB, 20% trabalhada a frio a 33 RC e 50% trabalhada a frio a 43 RC) não apresentaram trincas de CST após uma semana de exposição à solução de 20,4% de cloreto de magnésio (HAYNES, 2002).

As ligas de níquel são especificamente utilizadas em soluções com alto teor de cloreto e em alta temperatura. As condições que podem levar a CST nestas ligas são:

- Temperaturas acima de 205°C;
- Altos teores de cloreto na ordem de grandeza de percentagem;
- pH < 4;

- Meios aerados ou presença de elementos oxidantes;
- Presença de H₂S;
- Alta tensão.

Segue alguns meios que podem promover CST na liga C-276:

- 20% MgCl₂ 230 °C;
- 85-89% ZnCl₂ em ebulição;
- 47% ZnBr₂, 205 °C;
- “salton sea brine”, aerado, 230 °C;
- 1% HCl, 205 °C;
- HAc + Cl⁻ + H₂S, 205 °C (KOLTS, 1992).

A química e microestrutura do material também podem influenciar sobre a corrosão sob tensão intergranular através da precipitação em contornos de grãos e segregação nos contornos de grãos. A precipitação de carbonetos de cromo e a formação de zonas adjacentes empobrecidas de Cr também ocorrem nas ligas de níquel (JONES, RICKER, 1992), como é o caso de precipitados de carbeto de molibdênio que tornam as ligas C e C-276 susceptíveis a corrosão sob tensão em solução de 45% de cloreto de magnésio em ebulição, além de corrosão por fresta em cloreto férrico (STREICHER, 2005).

2.4.4. Corrosão Intergranular

A forma mais comum de corrosão influenciada pela metalurgia é a corrosão intergranular (STEIGERWALD, 1992). O ataque intergranular é um processo de corrosão preferencial que se caracteriza pela dissolução seletiva ao longo dos contornos de grãos e/ou ao longo de regiões adjacentes, sem ataque significativo da matriz (interior dos grãos considerando a rede bidimensional formada sobre a superfície da liga) (CORBETT, SALDANHA, 1992; KOBRIN, 1992; ASTM G15, 2004; STREICHER, 2005). Ou seja, a taxa de corrosão nas regiões dos contornos de grãos é maior que a taxa de corrosão do interior do grão exposto ao meio. Essa taxa acentuada é fruto das diferenças na composição química entre a matriz e as regiões de contornos de grãos, podendo o mecanismo se dar por:

- Alteração da composição microquímica das zonas adjacentes aos contornos devido ao empobrecimento de elementos de liga da matriz onde houve precipitação de

carbonetos, nitretos ou fases intermetálicas ricas em elementos essenciais à resistência a corrosão da liga, como Cr e Mo (STEIGERWALD, 1992; KOBRIN, 1992; The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992; STREICHER, 2005), tornando essas regiões suscetíveis a ataque seletivo em certos meios corrosivos (sensitização) (CORBETT, SALDANHA, 1992; KOBRIN, 1992; The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992);

- Precipitado em contorno de grão com maior reatividade do que a matriz;
- Segregação de átomos solutos nos contornos de grão e/ou de impurezas (STEIGERWALD, 1992; STREICHER, 2005), podendo promover ação galvânica em um determinado meio corrosivo (CORBETT, SALDANHA, 1992).

A figura 22 apresenta um esquema de curvas de polarização de uma liga (comportamento ativo-passivo) sensibilizada. Observa-se que a matriz e as regiões de contornos de grão apresentam o mesmo comportamento na zona ativa e transpassiva, entretanto na zona passiva as taxas de corrosão variam e são bem diferentes.

A corrosão intergranular normalmente não é resultado da diferença galvânica entre contornos de grãos ativos e a matriz passiva, uma vez que o potencial da superfície é o mesmo. O efeito galvânico torna-se mais provável quando da precipitação de mais de um tipo de fase ou segregação (STEIGERWALD, 1992). Diferenças físicas e químicas entre o contorno de grão e a matriz produzem diferentes taxas de corrosão para o mesmo potencial na passivação (figura 22), explicando porque a maioria das ligas são susceptíveis a ataque intergranular quando exposto a um meio específico (STEIGERWALD, 1992; CORBETT, SALDANHA, 1992).

A corrosão intergranular origina-se na superfície do material em contato com meio agressivo, podendo se apresentar como um leve ataque nos contornos de grãos, apenas delineando-os, ou por até uma rápida penetração com a possível perda de resistência mecânica e/ou destacamento completo de grãos superficiais (fenômeno conhecido como “sugaring”).

A diferença de taxas de corrosão entre o contorno de grão e a matriz determina se o ataque corrosivo é predominantemente intergranular ou generalizado. Essa diferença de taxas é determinada pela interação entre seguintes fatores:

- Composição química;
- Estrutura metalúrgica;
- Meio (características da solução corrosiva).

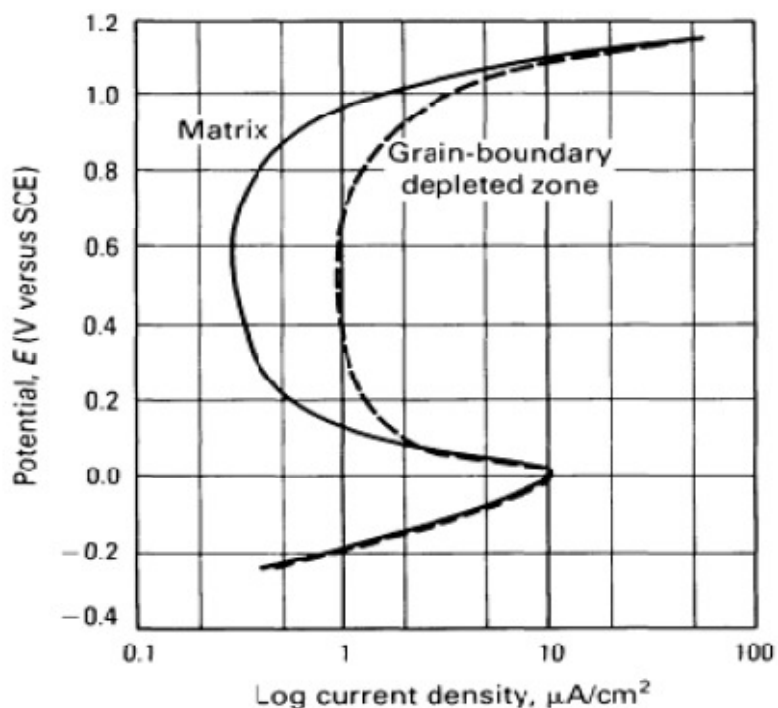


Figura 22. Esquema de curvas de polarização anódica de uma liga sensibilizada na matriz e nas zonas empobrecidas dos contornos de grão (STEIGERWALD, 1992).

Mesmo no caso em que a taxa de corrosão no contorno de grão seja muito mais acentuada, a taxa de corrosão da matriz superficial ainda apresenta um papel importante na propagação do ataque e destacamento de grãos. Em ataques intergranulares agressivos e com alta penetração, as aberturas promovidas nos contornos de grãos normalmente são muito estreitas e os grãos tendem a se manter conectados à rede cristalina. Se a taxa de corrosão da superfície do grão for apreciável, gradualmente as aberturas nos contornos de grãos vão se alargando ajudando na propagação da penetração e/ou ajudando no destacamento de grãos.

O tamanho do grão também determina a velocidade de destacamento, onde grãos pequenos se destacam antes de grãos maiores.

Esses dois fatores (taxa de penetração e velocidade de destacamento de grãos), juntamente com as características da solução corrosiva, determinam o método a ser utilizado para medir a susceptibilidade à corrosão intergranular de uma liga (STREICHER, 2005).

As ligas de níquel também estão sujeitas a corrosão intergranular promovidos pela precipitação de carbeto e fases intermetálicas em contornos de grãos (SHREIR et al, 2000). O grau de susceptibilidade a este ataque depende da solução corrosiva e da extensão da precipitação intergranular (CORBETT, SALDANHA, 1992). Precipitados isolados não afetam a resistência a corrosão intergranular das ligas de níquel, entretanto precipitados

contínuos nos contornos de grãos normalmente promovem susceptibilidade a este ataque quando expostos a certas soluções corrosivas (STEIGERWALD, 1992). A extensão da precipitação é função da composição da liga, método de fabricação e parâmetros de tratamento térmico (CORBETT, SALDANHA, 1992). Quando devidamente tratadas, as ligas de Ni-Cr-Mo não apresentam susceptibilidade a corrosão intergranular devido a limitação da cinética de precipitação a baixas temperaturas (TURCHI et al, 2005), entretanto, é sabido que a liga “C” era susceptível a corrosão intergranular quando exposto à faixa de temperatura de sensitização (STREICHER, 2005), não podendo ser utilizada na condição como soldada (AGARWAL, 2004).

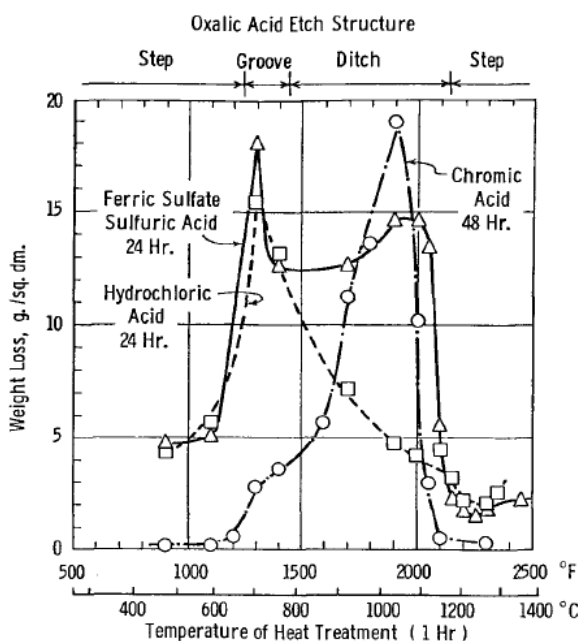


Figura 23. Efeito do tratamento térmico sobre a liga “C” (50 % ácido sulfúrico com 42 g/L de sulfeto férrico em ebulição; 10 % ácido clorídrico em ebulição – meio redutor; 10 % ácido crômico (CrO₃) em ebulição – meio altamente oxidante) (STREICHER apud STREICHER, 2005)

A figura 23 apresenta o efeito do tratamento térmico sobre a antiga liga “C” onde corpos de prova (0,06% C) foram expostos a três meios diferentes (50 % ácido sulfúrico com 42 g/L de sulfeto férrico em ebulição; 10 % ácido clorídrico em ebulição – meio redutor; 10 % ácido crômico (CrO₃) em ebulição – meio altamente oxidante) depois de tratados termicamente entre 482-1343°C durante 1 hora. Verifica-se que no meio ácido sulfúrico com sulfeto férrico foram verificados dois picos máximos, um a 704°C e outro a 1038°C. O primeiro pico foi associado a formação de carbonetos ricos em Mo e o segundo com a formação da fase intermetálica μ (mu), ambos precipitados nos contornos de grão. Pelo gráfico, também se verifica que o meio corrosivo redutor promove ataque sobre os

carbonetos com pico máximo a 704°C e o meio altamente oxidante promove ataque sobre o precipitado intermetálico com pico máximo a 1038°C.

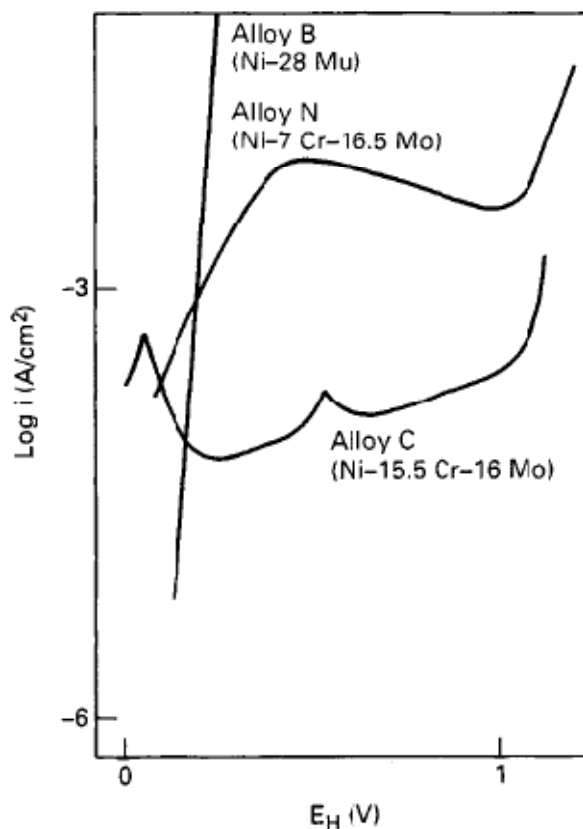


Figura 24. Comportamento anódico das ligas B, C e N em 10% H₂SO₄ aerado com H₂ em ebulição. Potencial elevado gradativamente. (LEONARD apud SHREIR et al, 2000)

A figura 24 apresenta o resultado de um ensaio para demonstrar o comportamento anódico das ligas B, C e N. O discreto pico no meio da zona de passivação da liga “C” foi atribuído à dissolução anódica de fases intermetálicas e carbonetos precipitados em contornos de grão (SHREIR et al, 2000).

Nos últimos 34 anos a liga original “C” vem sendo substituída por uma série de composições químicas com o intuito de minimizar a formação de fases secundárias, aumentando assim a resistência à corrosão intergranular nas ligas subsequentes (STREICHER, 2005) (ver histórico da evolução na tabela 4).

Como dito anteriormente a extensão da precipitação também é função da composição da liga. Para minimizar a precipitação, o teor de carbono e outros elementos de ligas devem ser cuidadosamente controlados (SHREIR et al, 2000). A figura 25 demonstra o efeito do teor de carbono sobre a corrosão intergranular das ligas Ni-Cr-Mo; pode-se observar que na temperatura de sensitização (precipitação de carbonetos) quanto maior o teor de carbono,

maior a propensão a este tipo de ataque (STREICHER, 2005). Por exemplo, a liga C-22, devido ao seu baixíssimo teor de carbono (0,015% Max.), vem sendo utilizada na condição como soldada sem problemas de ataque intergranular por precipitação de carbonetos (KOBIN, 1992).

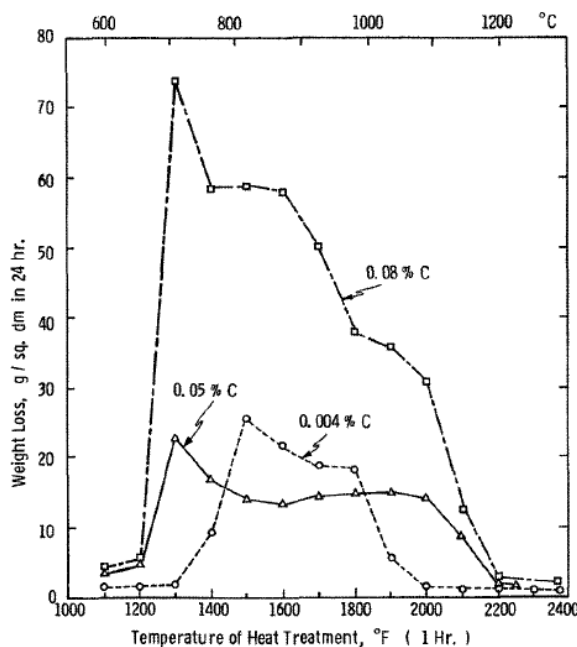


Figura 25. Efeito do teor de C sobre a corrosão intergranular nas ligas de Ni-Cr-Mo. Meio: 50 % ácido sulfúrico com sulfeto férrico em ebulição. (STREICHER apud STREICHER, 2005)

De fato as ligas sucessoras à liga “C” (carbono de 0,05%) tiveram uma significativa redução no seu teor de Carbono, como é o caso da liga C-276 (1965 - %C Max. de 0,010%) e da liga C-22 (1982) (ver tabela 05), entretanto não só a redução de um componente químico garante a baixa susceptibilidade a corrosão intergranular; é necessário que o balanço químico promova uma estabilidade térmica que evite ou minimize a propensão à precipitação de elementos deletérios contínuos em contornos de grãos. A tabela 12 apresenta resultados de testes de corrosão intergranular onde se verifica a baixa resistência a corrosão intergranular do C-276, quando comparado com o C-22, para o meio oxidante do teste G 28 A. Este resultado é típico devido ao baixo teor de cromo do C-276 em relação ao C-22 (MCCOY et al, 2003) e do melhor balanço químico Ni-Cr-Mo da liga C-22, promovendo uma melhor estabilidade térmica (AGARWAL, KLOEWER, 2001).

Tabela 12. Resultados de testes de corrosão intergranular (máxima profundidade de ataque em mm) usando diferentes combinações entre metal de base e metal de adição (corpos de prova como soldado) (MCCOY et al, 2003).

Metal Base	Metal de Adição	Taxa de corrosão (mm/a)			
		GTAW		GMAW-P	
		ASTM G28A	ASTM G28B	ASTM G28A	ASTM G28B
C-276	C-276	8,4**	1,4	12,3**	45,0*
C-276	686	7,9**	1,9	10,7**	4,1
22	22	1,4	0,4	3,3	5,2*
22	686	1,8	0,4	3,6	2,0
686	686	2,3	0,6	2,5	0,5

* ataque acelerado de corrosão. ** leve ataque na ZTA.

A precipitação desses componentes deletérios é resultado da exposição das ligas a temperaturas em que reações no estado sólido ocorrem preferencialmente nos contornos de grãos. Esse tipo de exposição pode ocorrer na fabricação de formas como barras, chapas, tubos e operações de soldagem (STREICHER, 2005; HIBNER, 2005). Na prática a corrosão intergranular em ligas de níquel se limita a regiões de solda ou regiões tratadas termicamente de forma inadequada (SHREIR et al, 2000; MCCOY et al, 2003). Situações específicas de fabricação também podem influenciar no ataque intergranular em ligas de níquel, como é o caso de ligas fundidas de baixo carbono ou estabilizadas. Peças fundidas em moldes de areia e resina podem apresentar susceptibilidade a ataque intergranular devido ao enriquecimento superficial de C, ocasionado por reações da matriz com a resina. Para evitar este tipo de problema utilizam-se moldes cerâmicos livres de C.

Como normalmente as ligas de níquel são utilizadas em processos críticos das indústrias petroquímica, nuclear, processos e tratamento de resíduos, testes de composição química e corrosão intergranular são mandatórios na aquisição dessas ligas para garantir a sua resistência ao ataque intergranular. Este modo de falha pode levar a falhas de grande porte com possíveis perdas de produção, danos pessoais, danos ao meio ambiente ou alto impacto econômico aos ativos das empresas. (KOBIN, 1992).

2.5. MÉTODOS PARA VERIFICAÇÃO DE SUSCEPTIBILIDADE A CORROSÃO INTERGRANULAR EM LIGAS DE NÍQUEL

Uma baixa qualidade microestrutural, técnicas inapropriadas de fabricação, tratamento térmico inadequado ou soldagem podem tornar um material mais ou menos suscetível a corrosão intergranular (STREICHER, 2005, HAYNES 1992; MCCOY et al, 2003). Desde 1926 uma larga variedade de testes têm sido realizados para detectar este tipo de susceptibilidade em diversos materiais, investigar este fenômeno, monitorar procedimentos de produção, analisar falhas e desenvolver novas composições de liga. Testes de avaliação são meios de verificar a presença e o grau de sensitização na liga, ou seja, se a liga em questão é susceptível ou não a ataque intergranular em um determinado meio (STREICHER, 2005). Esses testes são classificados como testes acelerados ou simulação de serviço (CORBETT, 1992) sendo atualmente utilizados amplamente como ferramentas de controle de qualidade de produção e fabricação (HIBNER, 2005; SHOEMAKER, 2003) para avaliar se determinado material foi fornecido na condição correta e apresenta resistência a corrosão satisfatória. Vale ressaltar que desempenho satisfatório em testes de aceitação de corrosão nem sempre é garantia de performance satisfatória em meios operacionais específicos (MONIZ, ZHANG, 2005).

Existem dois métodos de testes para verificação de susceptibilidade de ligas de níquel à corrosão intergranular: ASTM G 28 (“Standard Test Methods of Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloys”) e ISO 9400:1990 (“Nickel-based alloys - Determination of resistance to intergranular corrosion”) (HACK, BABOIAN, 2005). O mais comum, o ASTM G 28, é composto por dois métodos, o A (teste de Streicher) e o B (SPECIAL METALS, 2006). O método A foi desenvolvido para verificar a susceptibilidade de ligas de Ni-Cr-Mo a corrosão intergranular e também tem sido utilizado para estabelecer curvas TTS (tempo-temperatura-sensitização) dessas ligas. Neste procedimento é estabelecido um ciclo de temperatura de 13 minutos para cada amostra, onde 10 minutos são necessários para atingir a temperatura de precipitação, mantida nesta temperatura durante 3 minutos e em seguida resfriada a água (CROOK et al, Março 1997). Os corpos de prova são então expostos ao meio corrosivo (600 ml 50% H₂SO₄ + 25g Fe₂(SO₄)₃.H₂O) na temperatura de ebulição por 24 h (MCCOY et al, 2003). Para determinar o nível de ataque após exposição, seções das amostras são avaliadas metalograficamente

determinando-se a profundidade máxima de ataque. A figura 26 apresenta os resultados deste teste para as ligas C-276, 59, 689 e 2000 (CROOK et al, Março 1997).

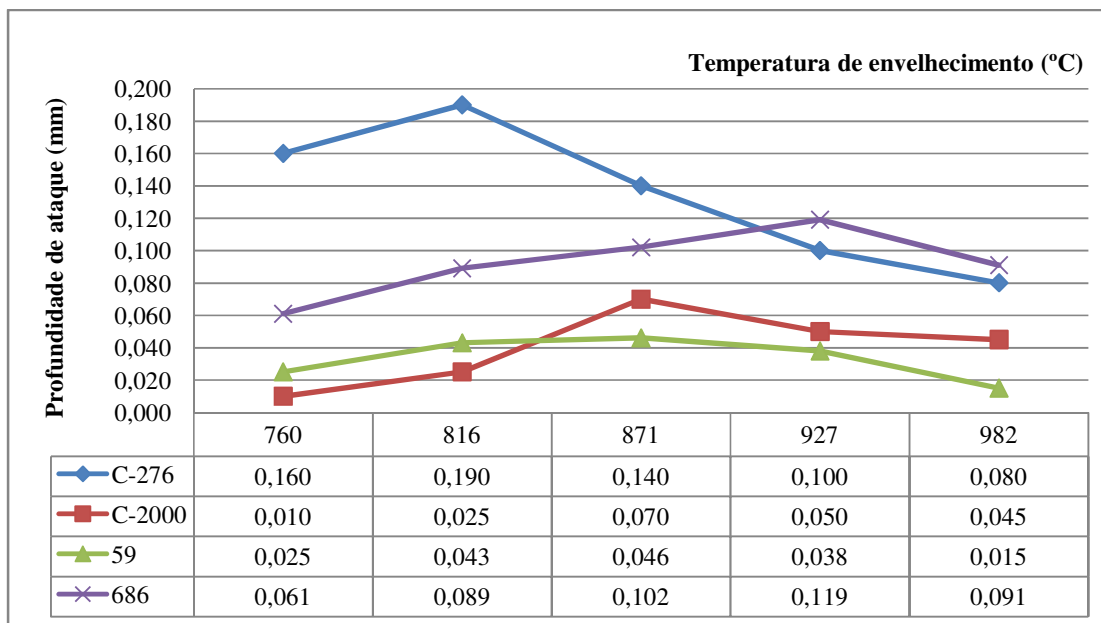


Figura 26. Profundidade de penetração máxima segundo ASTM G28 A em função da temperatura de envelhecimento (3 minutos) (CROOK et al, Março 1997)

O teste de susceptibilidade a corrosão intergranular ASTM G 28 método B (23% H₂SO₄+ 1.2% HCl + 1% FeCl₃ + 1% CuCl₂ na temperatura de ebulição por 24 h) foi desenvolvido nos anos 70 como um método mais preciso uma vez que as altas taxas de corrosão do método A podem mascarar os efeitos iniciais da sensitização. O meio corrosivo utilizado pelo método B é menos agressivo em relação a corrosão generalizada e mais agressivo em relação a corrosão intergranular (sensitização) (MCCOY et al, 2003; STREICHER, 2005). Este é um método de alta sensibilidade para detecção de precipitados ricos em Mo na ligas laminadas C-276, C-22 e 59, entretanto, é considerado muito severo para o material na condição como soldada, pois promove ataque severo no metal de adição, provavelmente devido a segregação de elementos de liga na estrutura dendrítica do metal de adição. Além do método B, outra solução similar com 2,4% de ácido clorídrico pode ser utilizada com o mesmo intuito do método B (STREICHER, 2005).

Além da Profundidade de Penetração, outro parâmetro de avaliação dos métodos G 28 é a taxa de corrosão que utiliza a perda de massa como métrica para o seu cálculo (STREICHER, 2005; HIBNER, 2005), apesar da maior parte da massa perdida estar nos contornos de grãos. No caso de destacamento de grãos pode se observar acelerada perda de

massa (HIBNER, 2005). Para materiais como as ligas “C” e C-276, que tem um teor de Cr entre 15 e 17%, a influência da taxa de corrosão generalizada na matriz pode mascarar o efeito do ataque intergranular, por isso o ASTM G 28 recomenda a realização de metalografia nas amostras visando evidenciar a corrosão intergranular. As ligas mais novas com teor de Cr entre 20 e 23%, como a liga C-22, não apresentam este problema (STREICHER, 2005).

A tabela 13 resume a aplicação dos dois métodos do ASTM G 28.

Tabela 13. ASTM G 28 métodos A e B para verificação de susceptibilidade a corrosão intergranular de ligas de níquel trabalhadas (STREICHER, 2005)

Método	Meio	Temperatura	Tempo	Aplicabilidade	Método de Avaliação
A	50 % ácido sulfúrico Sulfeto Férrico	Ebulição	24 a 120 h	Carbetos e fases intermetálicas*	Perda de peso/taxa de corrosão e/ou análise micrográfica
B	23 % ácido sulfúrico 1,2 % ácido sulfúrico 1,0 % cloreto férrico 1,0% cloreto cúprico	Ebulição	24 h	Carbetos e fases intermetálicas em C-276, C-22, 59	Perda de peso/taxa de corrosão e/ou análise micrográfica

*C-4, C-276, 20 Cb-3, 600, 625, 800, 825, C-22, 59, G, G-30 e 6XN.

As taxas de corrosão determinadas pelos dois testes apresentam variações em função do material avaliado. O ASTM não apresenta taxas de aceitação em seus procedimentos, sendo um fator a ser determinado entre as partes (cliente e fabricante), dependendo da necessidade particular de cada aplicação (HIBNER, 2005; CORBETT, 1992). A tabela 14 apresenta alguns exemplos de taxas de corrosão típicas de algumas ligas obtidas pelo método A (HIBNER, 2005). Valores acima dos listados na tabela 15 indicam destacamento de grãos em corpos de prova não soldados. Esses valores têm sido usados por indústrias como DuPont Company e U.S. Department of Energy como limitantes para aplicação em equipamentos industriais (STREICHER, 2005; CORBETT, 1992).

Tabela 14. Taxas de corrosão típicas de ligas de níquel para o teste ASTM G 28, método A (HIBNER, 2005)

Liga	Taxa de corrosão (mm/a)
C-276 (UNS 10276)	6,35
622 (UNS 06022)	1,02
C-22 (UNS 06022)	0,89
316 (UNS S31600)	0,51
625 (UNS 06625)	0,51

Tabela 15. Taxas de corrosão indicando susceptibilidade a corrosão intergranular. Taxas de corrosão acima das listadas indicam destacamento de grãos em corpos de prova não soldados (no caso de dois valores, o indicado em parênteses é normalmente considerada como a taxa de aceitação para utilização em equipamentos de processo) (STREICHER, 2005).

Liga	Condição	Teste	Tempo de exposição (h)	Taxa de corrosão (mm)
C	Como recebido	Sulfeto férrico, ASTM G-28, Método A	24	12,00
C-276	Como recebido		24	9,14 (12,18)

O teste ASTM G 28 não é recomendável para materiais fundidos pois ataque seletivo de fases pode ser confundido com outros modos de corrosão (ex.: pites) (HIBNER, 2005), entretanto, apesar desta limitação, fabricantes vem utilizando este teste para avaliação de algumas ligas de níquel fundidas (HAYNES, 1992).

2.6. ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica e susceptibilidade a corrosão intergranular são assuntos complexos e dependem da cinética de precipitação de fases indesejáveis, natureza do meio corrosivo e efeitos eletroquímicos dos precipitados (CROOK et al, 1997). A termodinâmica e cinética das transformações de fases controla as precipitações de fases intermetálicas e carbeto intergranulares, conseqüentemente a estabilidade térmica da liga (TURCHI et al, 2005), aumentando ou diminuindo a susceptibilidade da liga à corrosão intergranular em meios ácidos que normalmente seriam compatíveis com a liga. (STREICHER, 2005).

A precipitação é um processo que tem início pela nucleação de novas fases, através do mecanismo de difusão de soluto. Os precipitados (partículas de novas fases) são formados a partir da matriz consumida durante a transformação (NICOLETTI, 2003). Eles podem ser primários ou secundários, por exemplo, carbeto primários interdendríticos são formados durante a solidificação do material (durante a última fase do congelamento do líquido). Esses carbeto são metaestáveis e podem dissolver com o tempo em elevada temperatura.

Os carbeto secundários precipitam como resultado da exposição térmica durante a manufatura do metal, fabricação de componente, tratamentos térmicos impróprios e/ou durante o serviço do componente (KLARSTROM, 1992, STREICHER, 2005). Esses carbeto

precipitam normalmente nos contornos de grãos e defeitos internos estruturais como contornos de maclas. A quantidade de carbeto é função do teor de carbono na solução, nível de temperatura e tempo de exposição a temperatura. Ou seja, condições que gerem uma solução supersaturada de carbono, seguida de baixa taxa de resfriamento ou tratamentos térmicos que não promovam solubilização total, irão produzir alta precipitação de carbeto secundários (KLARSTROM, 1992).

As ligas de níquel também estão sujeitas a precipitação de fases intermetálicas e carbeto intergranulares (BARTHOLOMEW, SHIFLER, 1996). Esse tipo de precipitação em ligas de alto níquel tem duas conotações, uma boa, através da precipitação de fases intermetálicas únicas, que aumentam a resistência da liga em altas temperaturas, e uma ruim, através da precipitação de fases indesejáveis nos contornos de grãos, empobrecendo as zonas adjacentes de elementos químicos vitais à boa performance a corrosão. As ligas de alta performance resistentes a corrosão não apresentam problemas de precipitação em operação uma vez que normalmente as temperaturas operacionais estão bem abaixo das temperaturas onde a precipitação de fases intermetálicas se torna significativa (KLARSTROM, 1992). Para estas ligas é necessário que o balanço químico mantenha a estabilidade térmica durante os métodos de fabricação e manufatura (KLARSTROM, 1992; BARTHOLOMEW, SHIFLER, 1996).

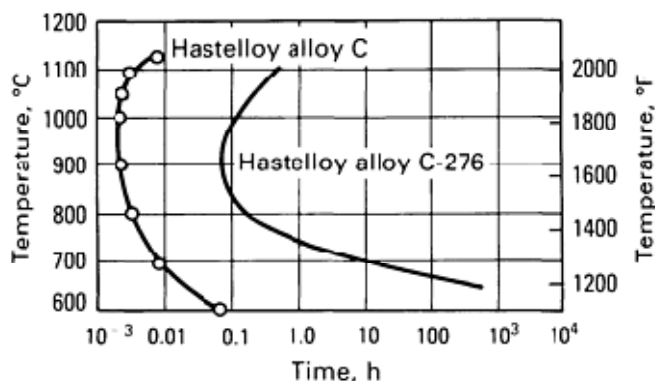


Figura 27. Curvas de transformação-tempo-temperatura das ligas “C” e C-276 (precipitação de carbonetos e fases intermetálicas na região a direita da curva) (LEONARD apud The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992)

Das ligas Ni-Cr-Mo, listadas na tabela 4, a que apresenta melhor estabilidade térmica na condição recozida é a 59, seguida da C-22 e C276 (AGARWAL, 2004). Devido a otimização do balanço químico da liga C-276, através da redução drástica dos teores de C e Si em relação a antiga liga “C”, a cinética de precipitação de carbonetos e fases intermetálicas foi reduzida drasticamente (ver comparativo na figura 27), permitindo a utilização da liga C-276 na

condição como soldada na maioria dos meios.

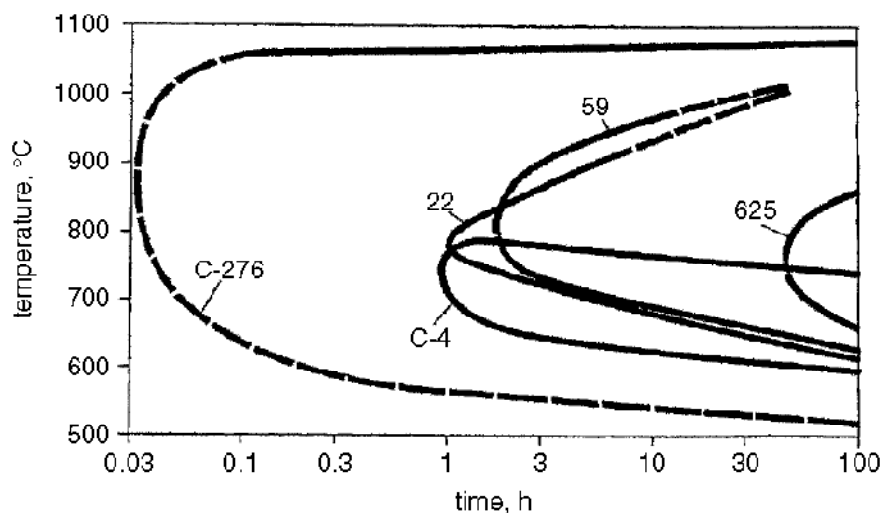


Figura 28. Curva TTS das principais ligas da família “C” obtidas por testes ASTM G 28 A (AGARWAL, 2004)

Tabela 16. Estabilidade térmica pelo ASTM G 28 A após sensitização a 871°C (AGARWAL, 2004)

Sensitização	Taxa de Corrosão (mm/a)		
	C-276	C-22	59
Recozido	6,10	0,91	0,61
1 hora	>12,7*	>12,7*	1,02**
3 horas	>12,7*	>12,7*	1,30**

* ataque severo por pites com destacamento de grãos devido a profundo ataque intergranular.

** sem ataque por pites.

Tabela 17. Estabilidade térmica pelo ASTM G-28B após sensitização a 871°C (AGARWAL, 2004)

Sensitização	Taxa de Corrosão (mm/a)		
	C-276	C-22	59
Recozido	1,40	0,18	0,10
1 hora	>12,7*	>8,61*	0,10**
3 horas	>12,7*	>7,95*	0,10**

* ataque severo por pites com destacamento de grãos devido a profundo ataque intergranular.

** sem ataque por pites.

Os ajustes nos balanços químicos e pureza realizados na evolução da família “C” promoveram cada vez mais a melhoria da estabilidade térmica das ligas Ni-Cr-Mo (The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992). A liga C-22 pode ser utilizada em meios onde a liga C-276 apresenta-se susceptível a corrosão intergranular na condição soldada. De fato, testes ASTM G 28 A e G 28 B realizados por Agarwal (2004), demonstraram que a liga C-22

apresenta resultados 7 vezes melhores que a liga C-276 em ambos os métodos, como mostrado nas tabelas 16 e 17. Para condição de envelhecimento até 3 horas verificou-se a superioridade da liga 59 em relação as outras. A figura 28 mostra que, para o método ASTM G 28 A, a liga C-4 e C-22 não apresentam ataque intergranular por sensitização quando envelhecida até 1 hora e a liga 59 não apresenta ataque intergranular por sensitização quando envelhecida até 2 horas (AGARWAL, 2004). A figura 29 também demonstra que a resistência a corrosão intergranular da liga C-4 praticamente não é afetada após o envelhecimento de 1h em qualquer temperatura entre 500°C e 1200°C, entretanto a ausência de W nesta liga promove uma queda da resistência a corrosão por pites e fresta se comparado com a liga C-276. A liga C-22 veio a resolver os problemas de resistência a corrosão promovidos pela falta de W da liga C-4, apresentando uma estabilidade térmica igual ou melhor do que a liga C-4. (The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992).

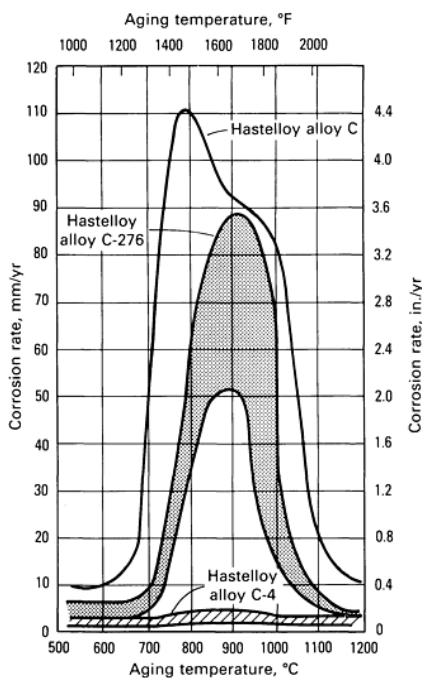


Figura 29. Efeito do envelhecimento (1 h) das ligas C, C-276 e C-4 sobre a resistência a corrosão expostas a uma solução de 50% H₂SO₄ + 42 g/L Fe₂(SO₄)₃ (HODGE et al apud The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992)

Para a antiga liga “C” a precipitação de carbonetos ocorria na faixa de 700°C a 800°C e exigia a realização de tratamento térmico após processos de soldagem e de deformação a quente (AGARWAL, 2004; HAYNES, 2002), deixando de ocorrer nas ligas C-276, C-4 e C-22 devido aos seus baixos teores de C e Si. A faixa de precipitação da fase μ nas ligas de

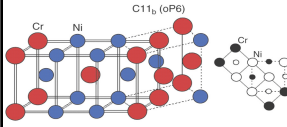
Ni-Cr-Mo é entre 900°C e 1100°C (HAYNES, 2002), o que demanda especial atenção para os tratamentos térmicos dessas ligas no que se refere a temperaturas utilizadas, taxa de aquecimento, tempo de patamares, limpeza e método de resfriamento (AGARWAL, 2004).

2.7. POSSÍVEIS FASES SECUNDÁRIAS PRECIPITADAS EM LIGAS DE NI-CR-MO

Romig (1992) realizou experimento para determinar a natureza de precipitados em contornos de grãos ao longo de uma solda de C-22 (GTAW). Os precipitados foram identificados como as fases intermetálicas P, σ e μ . Este resultado está incluído na tabela 18 onde são listadas as possíveis fases secundárias nas ligas Ni-Cr-Mo segundo as literaturas. Romig (1992) determinou a composição em peso percentual dos elementos existentes nas fases P, σ e μ utilizando o método “standardless ratio technique”. Neste método a composição é função da intensidade de raio-X medida em uma amostra fina de microscópio de elétron de transmissão analítico. A tabela 18 também inclui os resultados percentuais calculados por Romig (1992).

A figura 30 apresenta imagens micrográficas (MET), padrões de difração (SADPs) e espectros em EDS das fases intermetálicas P, σ e μ encontradas neste experimento. Os resultados apresentados nesta figura, complementados pela composição química calculada por Romig (1992) das respectivas fases (tabela 18), claramente demonstra que todas as três fases são ricas em Mo e W e empobrecidas em Ni e Fe, quando comparadas com a composição da matriz austenítica, o que sugere uma equivalência no comportamento químico entre o Mo e W e entre o Ni e Fe, em relação a formação de fases específicas. O Ni e o Fe têm uma estrutura cfc na faixa de temperatura na qual ocorrem as transformações no sistema Ni-Cr-Mo e ambos tendem a estabilizar a matriz austenítica. Já o Mo e o W tendem a estabilizar fases intermetálicas.

Tabela 18. Possíveis fases secundárias nas ligas Ni-Cr-Mo

Fase	Química			Temperatura (°C)	Estrutura [Grupo espacial]	Parâmetros de Rede (Å)
$C11_b(oP6)$ [g]	Pt_2Cr [g]	Pt_2Mo [g]	Ni_2Cr [a, g]	300 a 400 [g] Baixas temperaturas após longo período de envelhecimento [a]		
$Ni_2(Cr,Mo)$ [a, b]				300 a 650 [b]		
$(Ni,Cr)7Mo_6$ [d]						
μ (mu) [a, b, c, e, f, g, h, j]	Ni_7Mo_6 [a]	$FeMo_6$ [e]	$(Ni, Fe, Co)_3$ $(W, Mo, Cr)_2$ [h] Ni(33,1%), Mo(38,7%), Cr(19,3%), W(6,3%), Fe(2,1%), Co(0,6%) [j]	700 a 1200 [e] 760 a 1090 [f] Acima de 650 [b, c]	Hexagonal [e, j] D_5^8 Romboédrica [c]	$a=4,767$ $c=24,65$ [e] $a=4,76$ $c=25,91$ [j]
P [b, c, e, g, j]			Ni(32,6%), Mo(37,4%), Cr(21,7%), W(5,3%), Fe(2,2%), Co(0,9%) [j]	700 a 1200 [e] Acima de 650 [b, c]	Ortorrômbica [e, j] $Pbnm/D_2^{H16}$ [e] Tetrahedrally close-packed [g]	$a=9,07$ $b=16,98$ [e, j] $c=4,75$
σ (sigma) [a, c, d, e, g, j]	$FeCr$ [i] Rica em Cr, podendo conter Mo e/ou W [c]		Ni(34,5%), Mo(34,9%), Cr(23,4%), W(4,2%), Fe(2,2%), Co(0,9%) [j]	700 a 1200 [e]	Tetragonal [c, e, i, j] $-P4/mnm/ D_{4H}^{14}$ [e] $P4_2/mnm(136)$ [i]	$a=8,80$ $c=4,54$ [e] $a=b=9,08$ $c=4,75$ [j]
η Laves [a, c, d]	Fe_2Mo [d, i]	A_2B [c] onde A=Fe B=elementos refratários (Mo, W, Nb e Ta)		650 a 815 [i]	hcp [c, i]	$a=4,73$ $c=7,72$ [i]
δ [e]				700 a 1200 [e]	Ortorrômbica $P222 D_4^6$ [e]	$a=b=9,108$ $c=8,852$ [e]
$M2C$ [a]				Baixas		
M_6C [a, b, c, f, h]				650 a 1040 [b, c, f]		
$M_{23}C_6$ [a, c]				550 a 1000 [i] 760 to 980 [c]	cfc [i] [Fm3m (225)]	$a=10,56$ a $10,68$ [i]

[a] (The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992)

[b] (CROOK et al, 1997)

[c] (KLARSTROM, 1992)

[d] (STEIGERWALD, 1992)

[e] (NICOLETTI, 2005)

[f] (CROOK, junho 2007)

[g] (TURCHI et al, 2005)

[h] (SHREIR et al, 2000)

[i] (WEISS, STICKLER, HALL, ALGIE, BERGMAN, SHOEMAKER, LEWIS, HATTERSLEY apud

LONDOÑO, 2001)

[j] (ROMIG, 1992)

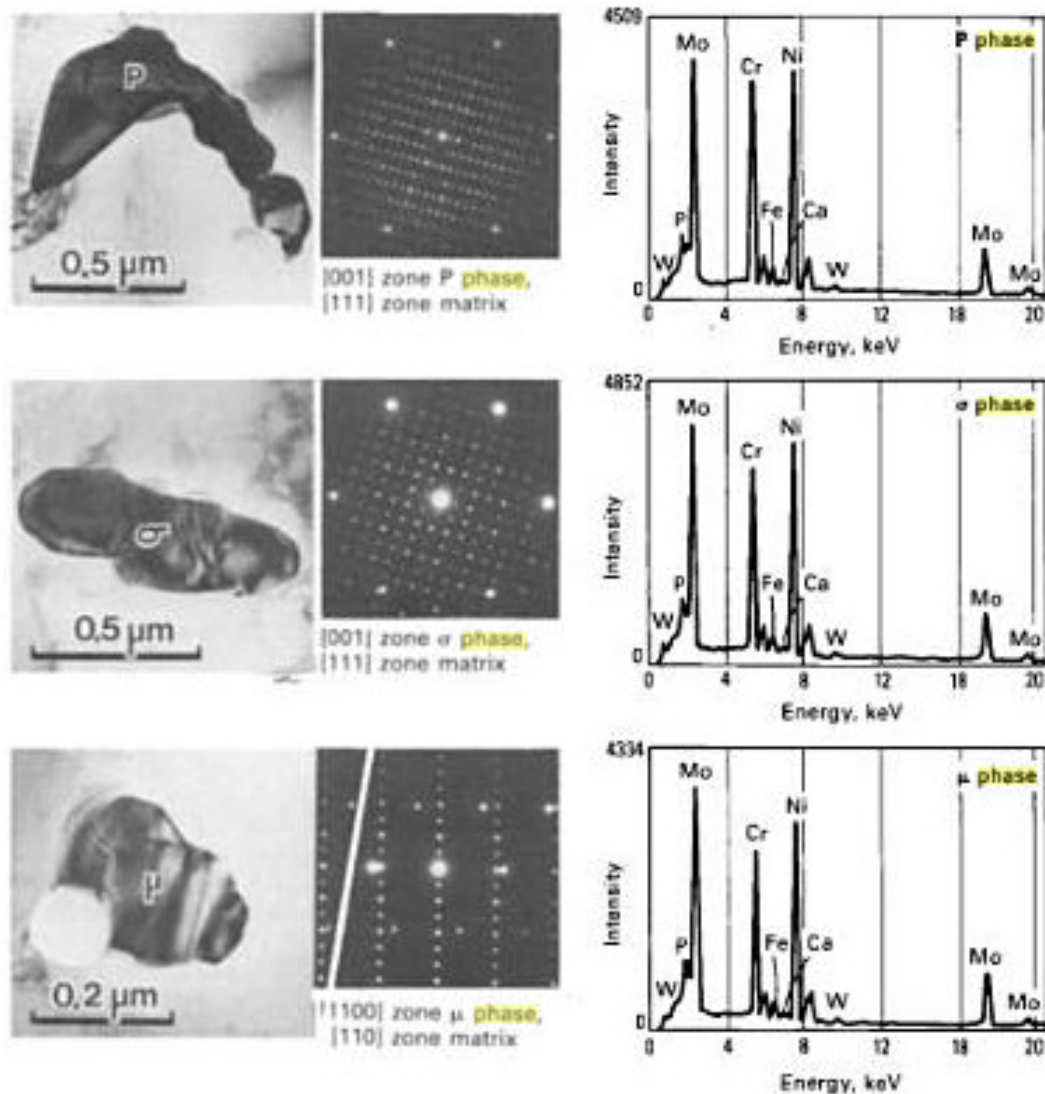


Figura 30. Imagens micrográficas (MET), padrões de difração (SADPs) e espectros em EDS de fases intermetálicas em liga C-22 soldada (ROMIG, 1992).

Esta equivalência entre componentes químicos é utilizada para definição das composições equivalentes utilizadas nos isotermas ternários do sistema Ni-Cr-Mo (Ni_{equi} , Mo_{equi} e Cr_{equi}). A soma da composição do Mo e do W formam o Mo_{equi} ; o Cr_{equi} é igual a composição do Cr uma vez que não existe outros elementos que tenham comportamento similar ao Cr em relação a estabilização de fases; a soma do Ni, Fe e outros elementos residuais formam o Ni_{equi} . A figura 31 apresenta duas isotermas do sistema Ni-Cr-Mo onde pode se localizar os pontos referentes as composições equivalentes das ligas C-276 e C-22 (ROMIG, 1992).

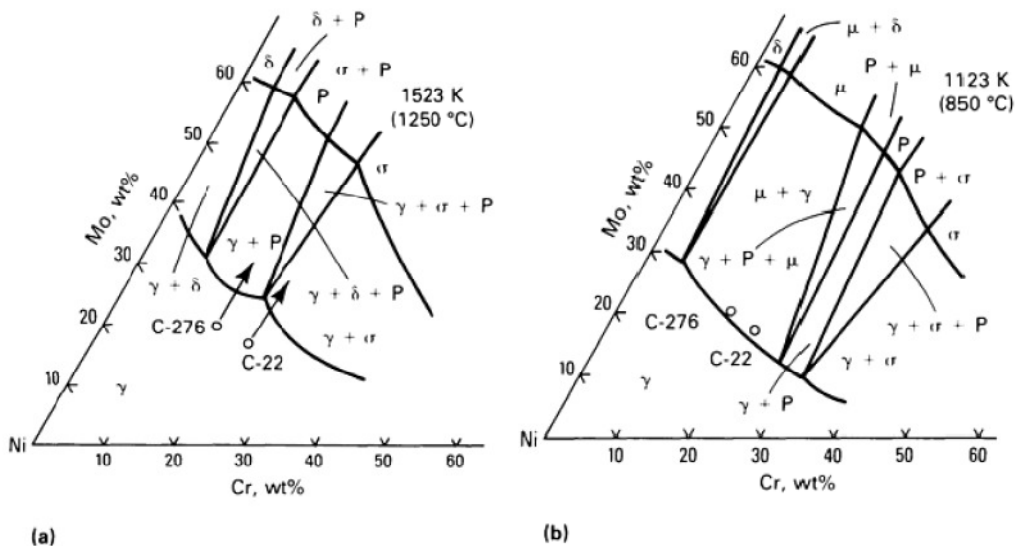


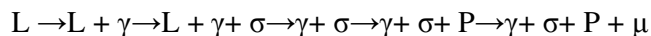
Figura 31. Isotermas do sistema ternário Ni-Cr-Mo: (a) 1250 °C (b) 850 °C. (RAGHAVAN et al apud ROMIG, 1992)

Da figura 31 pode se concluir alguns pontos importantes:

- A fase μ não está presente em diagramas de alta temperatura;
- A região exclusiva da fase μ a 850 °C equivale aproximadamente a região da P a 1250 °C.
- Existe uma relação similar entre a região $\gamma + \mu$ a 850 °C e $\gamma + P$ a 1250 °C, o que sugere que a transformação $P \rightarrow \mu$ ocorre a proporção que a temperatura cai de 1250 a 850 °C.
- Da mesma forma regiões de estabilidade σ e $\sigma + \gamma$ transforma-se em regiões de estabilidade P e $P + \gamma$ a proporção que a temperatura cai, necessitando a transformação $\sigma \rightarrow P$;
- A fase σ é estabilizada em relação as outras duas fases a proporção que se aumenta o teor de cromo da liga e se diminui o teor de molibdênio;
- A fase μ é estabilizada em relação as outras duas fases a proporção que se aumenta o teor de molibdênio da liga e se diminui o teor de cromo;
- As setas na figura 31(a) representam os caminhos de solidificação das ligas C-22 e C-276, indicando que a fase σ pode vir a precipitar em contornos de grão na liga C-22. Já a figura 31(b) mostra a possibilidade da solda entrar na região de estabilidade da fase μ durante o resfriamento até a temperatura ambiente, entretanto, para entrar nesta região a liga deve passar pela região de estabilidade da fase P em alguma temperatura intermediária.

No caso estudado por Romig as três fases estavam presentes no metal de solda da liga

C-22 em uma proporção de aproximadamente 80% da fase P, 20% da fase σ e traços da fase μ , ou seja, houve uma transformação substancial $\sigma \rightarrow P$ mas apenas uma pequena fração de $P \rightarrow \mu$. Essa última ocorre em baixas temperaturas e deve ser esperada a proporção que a transformação $\sigma \rightarrow P$ se complete. O modelo proposto por Romig (1992) para sequência de transformação durante a solidificação e resfriamento de soldas em Hastelloy C-22 é:



A extensão das transformações entre as fases intermetálicas depende da história térmica do processo de fabricação das peças ou amostras e, em geral, essas transformações são regidas pela difusão e incompletas quando resfriadas rapidamente (ROMIG, 1992). No caso do processo de soldagem essas três fases são encontradas em alguma proporção nas soldas na condição como soldada mesmo nas ligas C-22 e 59. A eliminação total é possível com aplicação de tratamento térmico apropriado (TURCHI et al, 2005).

Turchi et al (2005), visando entender o fenômeno e o grau de precipitações de fases secundárias em ligas Ni-Cr-Mo no longo prazo (em especial as ligas C-22, 59 e C-4), propôs uma modelagem baseada na termodinâmica e cinética de transformação de fases utilizando o software Thermo-Calc (CALPHAD - CALculation of PHase Diagrams). Os diagramas resultantes desta modelagem podem ser encontrados nas figuras 32, 33, 34 e 35.

Destes diagramas Turchi et al pôde concluir:

- Na temperatura de recozimento de solubilização (1250°C) as ligas de Ni-Cr-Mo são totalmente austeníticas (γ). A 850°C as ligas C-276 e C-22 apresentam uma estrutura multifase enquanto as ligas C-4 e 625 permanecem totalmente austeníticas. Isto também pode ser verificado nos diagramas experimentais apresentados na figura 33.
- Na região onde se encontra a família “C” (acima de 50% de Ni) a fase γ é estável em alta temperatura, entretanto, a influência da estabilidade desta fase diminui na direção do canto rico em níquel e com a diminuição da temperatura, conforme ilustrado na figura 35.
- Tanto no equilíbrio, como em baixas temperaturas, todas as ligas da família “C” devem apresentar um campo de multifases que inclui a estrutura cfc e uma ou duas fases como a σ , μ ou P.
- Para a liga C-22 as figuras 33 (a) e (b) confirmam que no equilíbrio e em baixas temperaturas as três principais fases são oP6, a fase P e a fase γ (Turchi et al não considerou para os cálculos de fases diferenças entre as fases P e μ por estas serem muito similares). Ou seja, esta liga deve exibir, juntamente com a matriz austenítica

cfc (γ), precipitados tipo Pt₂Mo (C11b/ oP6), fases complexas tipo Frank-Kasper (P, μ e/ou σ) e ainda carbetos e silicatos, estes últimos em baixas frações de fase.

- O diagrama 33 (b) evidencia que para baixas frações de fases alguns carbetos e silicatos são estáveis: M₇C₃, V₃C₂, and Cr₃Si. Estes precipitados preferencialmente precipitam nas proximidades dos contornos de grãos onde o C e Si usualmente são encontrados.
- No diagrama 33 (c) a fase P foi suspensa durante o cálculo do diagrama de propriedades (suspender uma fase é análogo a assumir que a fase não é cineticamente favorecida). Uma vez suspensa a fase P, o domínio da estabilidade da fase σ se expandiria a uma faixa mais ampla de temperaturas (de 930 °C a 448 °C em vez de 930 °C a 802 °C) (TURCHI et al, 2005).

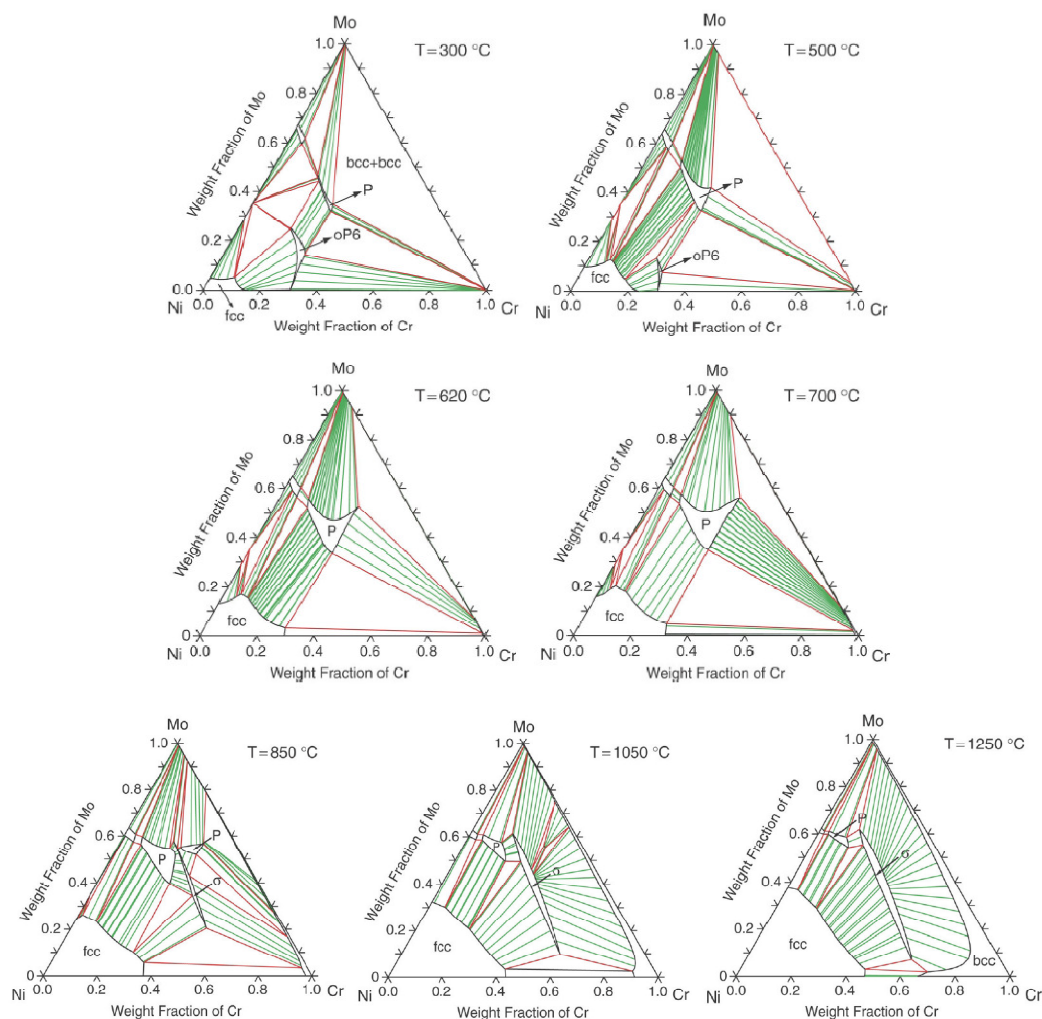


Figura 32. Isotermas do diagrama de fase ternário Ni-Cr-Mo (TURCHI et al, 2005).

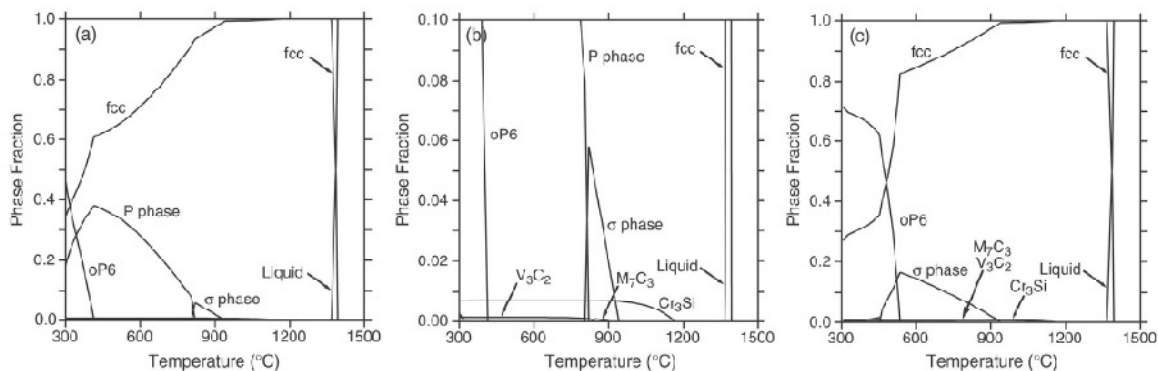


Figura 33. Diagramas de propriedade (fração fracionária de cada fase estável em função da temperatura) calculados para a liga C-22 (composição nominal). No diagrama (c) a fase P não foi considerada no cálculo (TURCHI et al, 2005).

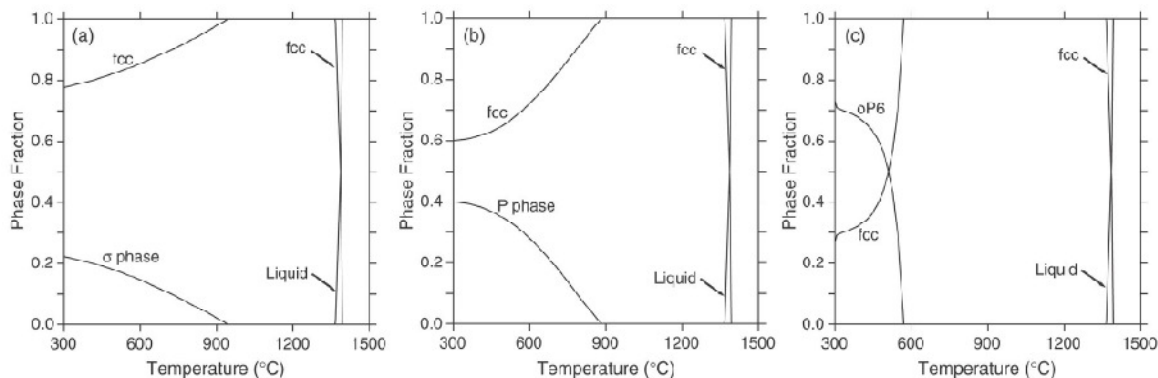


Figura 34. Diagramas de propriedade (fração fracionária de cada fase estável em função da temperatura) calculados para a liga C-22 com liquidus, matriz fcc, fase σ no gráfico (a), fase P no gráfico (b) e fase oP6 no gráfico (c) (TURCHI et al, 2005).

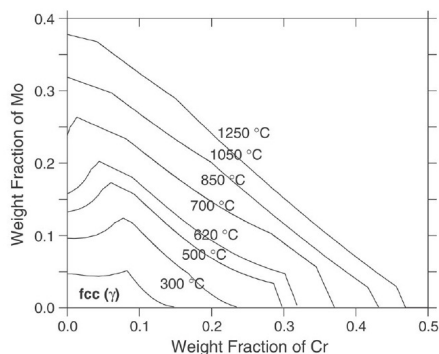
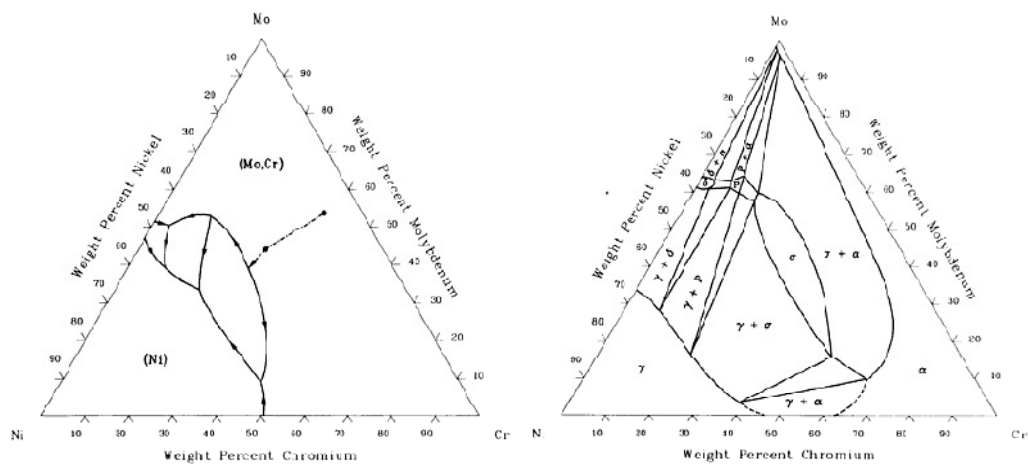
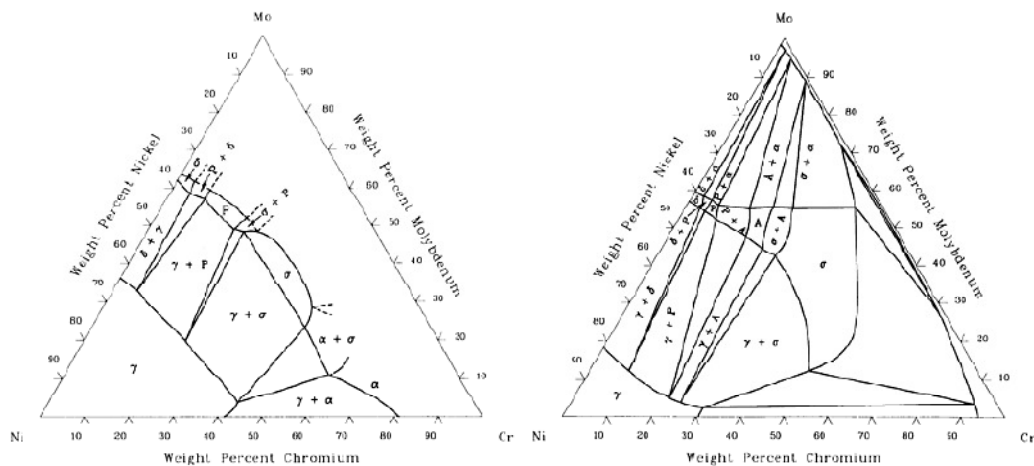


Figura 35. Domínio calculado da estabilidade da fase γ (fcc) no diagrama de fase Ni-Cr-Mo.



(a) Projecção liquidus – Cr-Mo-Ni

(b) Isotherma a 1250°C – Cr-Mo-Ni



(c) Isotherma a 1200°C – Cr-Mo-Ni

(d) Isotherma a 600°C – Cr-Mo-Ni

Figura 36. Isotermas ternários Cr-Mo-Ni (Gupta apud The ASM Committee on Alloy Phase Diagram, 1992)

2.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM – “Scanning Electron Microscopy”) é um dos instrumentos mais versáteis na investigação da microestrutura de materiais, oferecendo possibilidades de formação de imagem que são usualmente fáceis de interpretar e revelam imagens claras tanto em amostras polidas e atacadas, como em superfícies não tratadas (EXNER, WEINBRUCH, 2004). Nesta técnica a área ou volume a ser analisado é bombardeado por um fino feixe de elétrons gerando uma variedade de sinais. Os três sinais de

maior interesse são os elétrons secundários (SE – “Secondary Electrons”), os elétrons retroespalhados (BE – “Backscattered Electrons”) e os raios-X característicos (EXNER, WEINBRUCH, 2004; MALISKA, 2004). A tabela 19 apresenta um resumo da aplicação desses três sinais no SEM.

Os BEs formam imagens que realçam os diferentes constituintes da amostra (contraste por variação de composição). Isto ocorre pois a distribuição energética deste sinal depende do número atômico médio dos componentes da amostra. Além disso, o coeficiente de retroespalhamento (η - fração de elétrons incidentes que deixam a amostra) é fortemente dependente do número atômico dos componentes (figura 37(a)) (EXNER, WEINBRUCH, 2004).

Tabela 19. Alguns tipos de sinais gerados no SEM e respectivas aplicações (MALISKA, 2004, EXNER, WEINBRUCH, 2004)

	Elétrons secundários	Elétrons retroespalhados	Raios-X
Objetivo	Formação de imagem	Formação de imagem	Micro-análise Química
Principal tipo de informação	Topografia da superfície da amostra	Contraste por variação de composição	Composição e distribuição de elementos químicos
Resolução lateral	5-100 nm	50-1000 nm	0,5-2 μ m
Profundidade da informação*	5-50 nm	30-1000 nm	0,1-1 μ m
Espectro de energia aproximado	≤ 3 eV	≥ 50 eV	---
Método de Detecção	---	---	Energia dispersiva

*Profundidade abaixo da superfície amostrada de onde a informação é obtida

Já o rendimento do elétron secundário (δ - taxa de SEs em relação aos elétrons incidentes) é praticamente independente ao número atômico médio dos componentes (figura 37(a)), entretanto tem alta relação entre o ângulo de incidência do feixe primário e a superfície da amostra. Devido a esta forte relação, os elétrons secundários são frequentemente utilizados para mostrar a morfologia da superfície (contraste topográfico) (EXNER, WEINBRUCH, 2004).

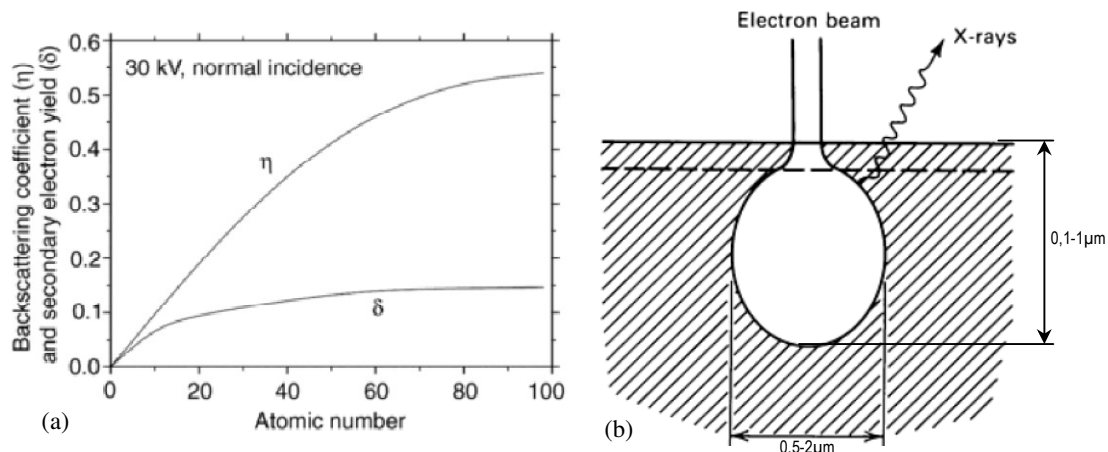


Figura 37 – (a) Coeficiente de retroespalhamento (η) e rendimento de elétron secundário (δ) como funções do número atômico em uma incidência normal (EXNER, WEINBRUCH, 2004). (b) Resolução espacial para microanálise química por raio-X (ROMIG, 1992; EXNER, WEINBRUCH, 2004)

Atualmente quase todos os SEMs são equipados com detectores de raio-X e devido a confiabilidade e principalmente a facilidade de operação, além da rapidez na avaliação dos elementos, a grande maioria faz uso de detectores de energia dispersiva (EDX - Energy-Dispersive X-ray – detectores semicondutores). Com menor frequência podem ser encontrados SEMs equipados com espectrômetros de comprimento de onda dispersivo (EXNER, WEINBRUCH, 2004; MALISKA, 2004).

Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e semiquantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão (MALISKA, 2004). Deve-se considerar na avaliação dos resultados das microanálises químicas geradas por EDX em microscópios eletrônicos de varredura, a resolução espacial deste método, uma vez que os raios-X são gerados em todo volume da “pêra” mostrada na figura 37(b).

Outra característica importante deste tipo de microanálise, é a possibilidade de se obter o mapa composicional por pontos de uma região ou de uma linha predeterminada na amostra. Esta é uma forma clássica de se visualizar a distribuição de um determinado elemento em uma amostra (EXNER, WEINBRUCH, 2004; MALISKA, 2004).

Os componentes principais de um microscópio eletrônico de varredura são o canhão de elétrons, sonda em coluna (lentes eletromagnéticas, aberturas e bobinas de varredura), detectores de elétrons e sistema de geração de vácuo, como mostrado na figura esquemática

38 (EXNER, WEINBRUCH, 2004). Atualmente quase todos os SEM são equipados com detectores de raio-X de energia dispersiva (EDX) (MALISKA, 2004).

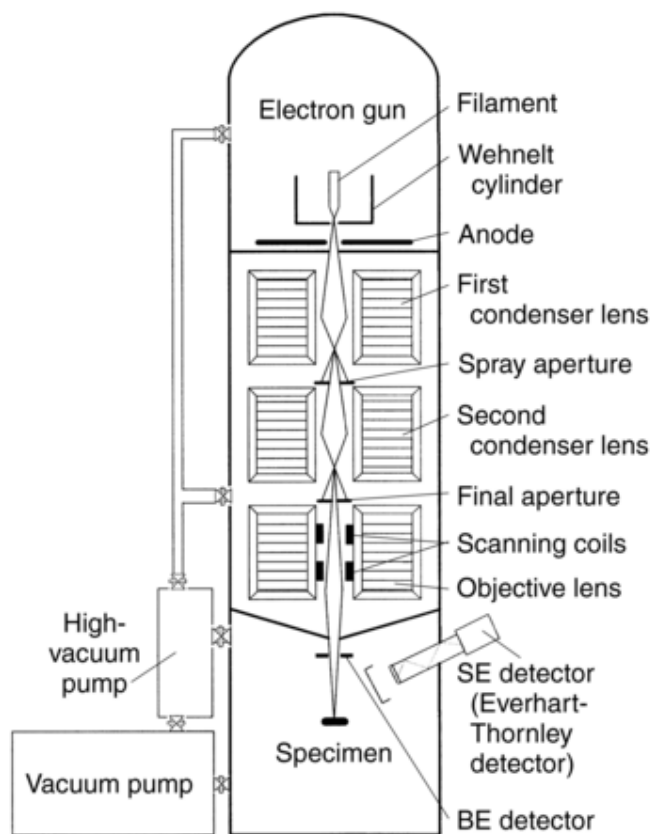


Figura 38 – Projeto esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura para elétrons secundários e retroespalhados (EXNER, WEINBRUCH, 2004)

Esses equipamentos normalmente operam com voltagem entre 2 kV e 50 kV, sendo que, para aplicação metalúrgica é comum a utilização na faixa entre 15 kV e 25 kV. As lentes eletromagnéticas são usadas para formar uma sonda de elétron de pequeno diâmetro (>5 nm de diâmetro para a maioria dos SEM) e as bobinas de varredura para mover este feixe sobre a superfície (ROMIG, 1992).

2.9. RÉPLICA METALOGRÁFICA COM MICROSCOPIA ÓTICA

A réplica é uma técnica metalográfica de campo não destrutiva sendo realizada normalmente em peças grandes e/ou em peças que não podem ter amostras menores removidas. É também conhecida com metalografia “in situ” e sua aplicação de maior

significância é a análise de danos, entretanto esta técnica tem outras aplicações de extrema importância como avaliação de vida remanescente de componentes pela determinação do estado microestrutural dos mesmos (BRAMFITT, LAWRENCE, 2004).

O procedimento básico para realização de uma réplica é a preparação mecânica da superfície por lixamento e polimento (mecânico ou eletrolítico), seguida de ataque químico e/ou eletrolítico, avaliação da microestrutura com microscópio ótico portátil e réplica da estrutura micrográfica utilizando-se filme de acetato de celulose que revela a topografia da superfície. A figura 39 mostra um esquema básico da aplicação do filme de acetato onde (a) observa-se uma superfície contendo uma partícula de carboneto e uma trinca, (b) como o filme de acetato embebido em solvente (acetona ou metil acetato) se adapta sobre a superfície e (c) o filme removido da superfície. A réplica é uma impressão “negativa” das características da superfície ensaiada, um registro permanente da microestrutura da peça (BRAMFITT, LAWRENCE, 2004).

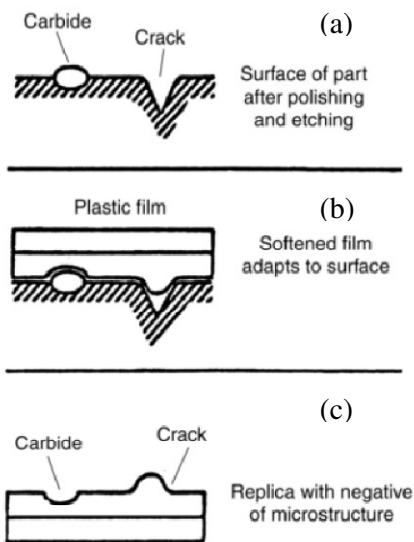


Figura 39 – Esquema de aplicação de filme de acetato de celulose na superfície de peça a ser analisada (LECO apud BRAMFITT, LAWRENCE, 2004).

3. OBJETIVOS

O ensaio de líquido penetrante juntamente com as réplicas metalográficas realizadas em campo sugerem que as indicações lineares tipo trinca são coerentes com o mecanismo de corrosão intergranular. Segundo Houska (2000), Svoboda (1998), Haynes (1992), Nicollete (2003), Agarwal (2004), Steigerwald (1992), Kobrin (1992), Shreir et al (2000), Streicher (2005), Corbett e Saldanha (1992), dependendo do meio a que o material for aplicado, as fases secundárias precipitadas nos contornos de grãos e/ou a região de contorno de grão adjacente, podem apresentar maior vulnerabilidade a ataque corrosivo do que a matriz (corrosão preferencial). Esses precipitados em contorno de grãos, uma vez alinhados, podem constituir um caminho preferencial de corrosão intergranular.

Os ensaios preliminares de campo mostraram que o anel guia que sofreu abrasão severa (ver figuras 6, 7 e 10) e a faixa localizada do fundo do “Hub” (ver figura 9) apresentaram deterioração coerente com o descrito no parágrafo acima, no entanto as outras regiões fundidas (inclusive regiões do fundo do próprio “Hub” fora da faixa afetada) e a parte laminada não apresentaram sinais de ataque intergranular nem presença de fases secundárias em contornos de grãos, sugerindo que o método de fabricação do “Hub” promoveu a precipitação de fases secundárias intergranulares de forma localizada. Segundo Klarstrom (1992) as ligas de Ni-Cr-Mo não apresentam problemas de precipitação em operação, uma vez que normalmente as temperaturas operacionais estão bem abaixo das temperaturas onde a precipitação de fases intermetálicas se torna significativa, reforçando a hipótese que a precipitação visualizada nas réplicas foram oriundas do método de fabricação desta peça fundida especificamente.

Apenas as fases σ P6 (TURCHI et al, 2005; THE ASM COMMITTEE ON CORROSION OF WELDMENTS,1992) e N_2 (Cr,Mo) (CROOK et al, 1997) são estáveis em baixas temperaturas (σ P6 - 300 a 400°C; N_2 (Cr,Mo) - 300 a 650°C), mesmo assim com uma cinética de precipitação bastante lenta (THE ASM COMMITTEE ON CORROSION OF WELDMENTS,1992). Como o equipamento opera a uma temperatura média de 45°C (a rotação do equipamento é intertravada caso os mancais de rolamento atinjam 85°C) é pouco provável que estes precipitados identificados nas réplicas de campo tenham sido formados em operação. Vale lembrar que houve a ocorrência de abrasão severa no anel guia, o que provavelmente promoveu aumento localizado não mensurado de temperatura nesta região, no entanto a faixa afetada no fundo do “Hub” também apresentou a mesma morfologia e esta não

sofreu nenhum tipo de sobreaquecimento por abrasão.

3.1. OBJETIVO GERAL

Baseado no problema descrito acima, o objetivo desta dissertação é determinar o modo de falha do cesto fundido danificado (Ni-Cr-Mo – C-22) e verificar a viabilidade de reutilização da peça falhada.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o mecanismo de dano do cesto;
- Verificar se existe relação entre os precipitados e o dano do cesto;
- Determinar a natureza dos precipitados identificados nas replicas metalográficas preliminares;
- Identificar a causa do modo de falha;
- Estabelecer um procedimento para solubilização dos precipitados baseado na literatura caso exista relação entre os precipitados e o dano do cesto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada caracterização dos precipitados encontrados na região do cesto que sofreu abrasão severa e aberturas lineares com aspecto intergranular, e na região que não sofreu abrasão, mas também apresentou indicações lineares. O método aplicado foi remoção de amostras dessas duas regiões para análise da morfologia macro e microscópica e realização de microanálises químicas. A avaliação microscópica foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura com microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDS / EDX) na matriz, nos precipitados e nas regiões adjacentes aos precipitados. Os resultados foram confrontados com a bibliografia e com a mecânica e o modo de operação do equipamento.

Uma vez caracterizado os precipitados, foi verificado a viabilidade de solubilização dos mesmo na peça existente, utilizando o processo térmico de recozimento de solubilização. O procedimento adotado se baseou nos parâmetros levantados nas diversas bibliografias. Para gerar uma referência micrográfica, foi realizado, antes do tratamento réplica metalográfica na peça a ser tratada termicamente e, posteriormente ao tratamento, realizado outra réplica para comparação e verificação da eficácia do procedimento estabelecido.

4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

4.1.1. Amostras

As amostras foram retiradas de duas regiões do “Hub”:

- Região 1: Anel guia que sofreu abrasão (figura 10 e figura 40).
- Região 2: Parte do “hub” na faixa afetada mas sem abrasão, conforme indicado esquematicamente na figura 41. A figura 42 apresenta a região removida do “hub” após o corte (aproximadamente 200 x 300 mm).



Figura 40 – Região 1 após corte por usinagem em Mandriladora.

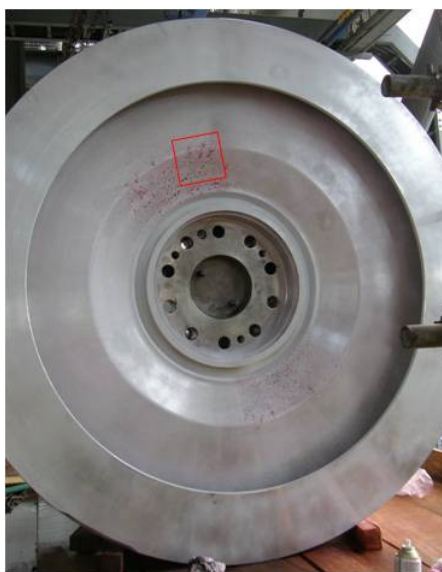


Figura 41 – Região 2 delimitada esquematicamente pela quadrado vermelho.

O corte das duas regiões em amostras menores foi realizado com uma cortadora metalográfica de disco Leco Instruments Modelo MSX255M, sendo utilizado disco de óxido de alumínio Leco 811-065-010 de 12” com cola de borracha.

Foi removida a amostra 1 da região 1 realizando-se dois cortes transversais no anel da figura 40. A amostra 2 foi removida da região 2 conforme indicado na figura 42(c). As figuras 43, 44 e 45 apresentam as amostras 1 e 2 após os cortes.

Para avaliação da seção transversal da amostra 2 foi removida uma sub-amostra conforme perfil indicado na figura 46(a). O corte transversal foi polido, analisado na condição não atacada e posteriormente atacado eletroliticamente com ácido crômico à 10% durante 30 segundos para nova análise.

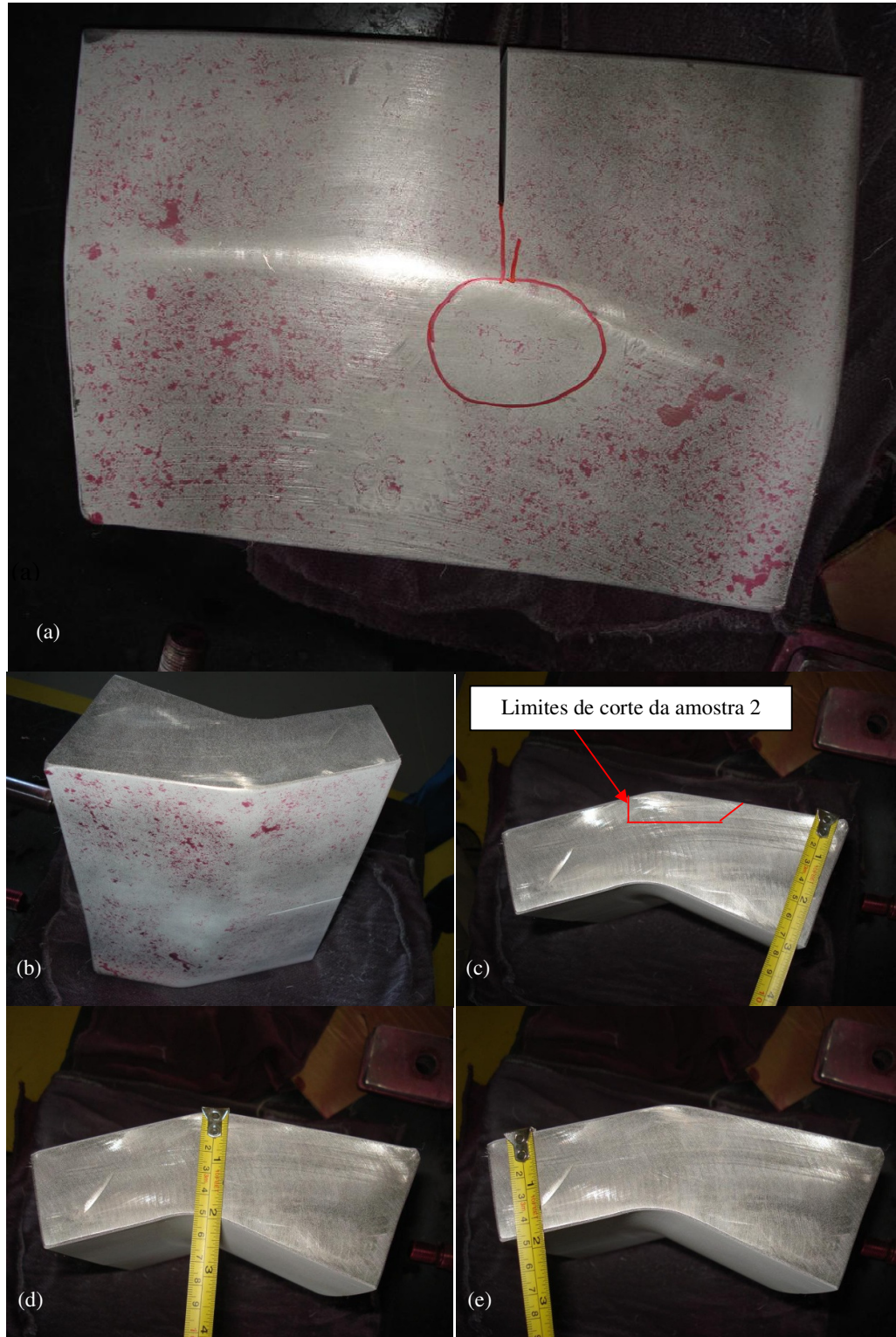


Figura 42 – Vistas da região 2 após a remoção. Figura (c) apresenta perfil de corte da amostra 2.

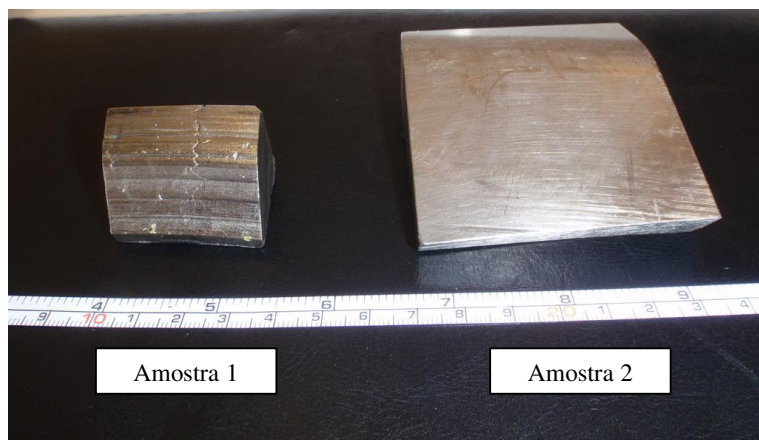


Figura 43 – Amostra 1 da região 1 (anel guia) e amostra 2 da região 2 (“hub”).

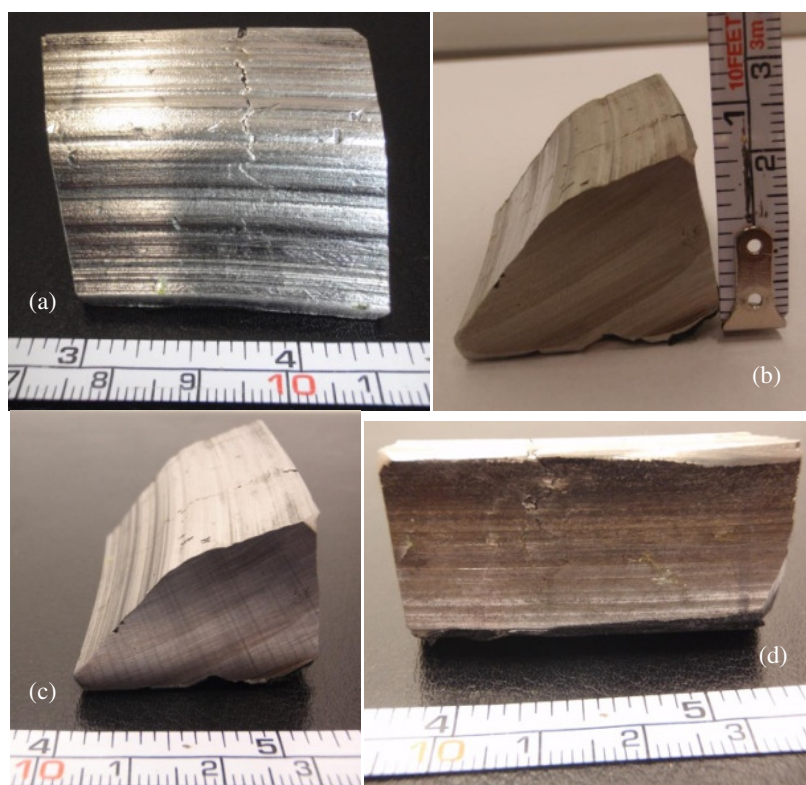


Figura 44 – Vistas da amostra 1.

4.1.2. Microscópio Utilizado

Para microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o microscópio Joel JSM-5900LV com detector de EDX acoplado (ver figura 47). Segue principais características do microscópio:

- Canhão termiônico W
- Baixo vácuo (200 Pa)
- Energia 1-30 kV
- Detectores SE, BSE, HT-SE, HT-BSE
- Resolução 3 nm (SE, 30 kV)
- Espectroscopia XEDS (Automação)
- Cristalografia EBSD
- Imagem digital
- Estágio de aquecimento
- Estágio de deformação a alta temperatura

A aquisição de imagens e configuração de gráficos EDX foi realizada utilizando-se o software Noran System SIX.

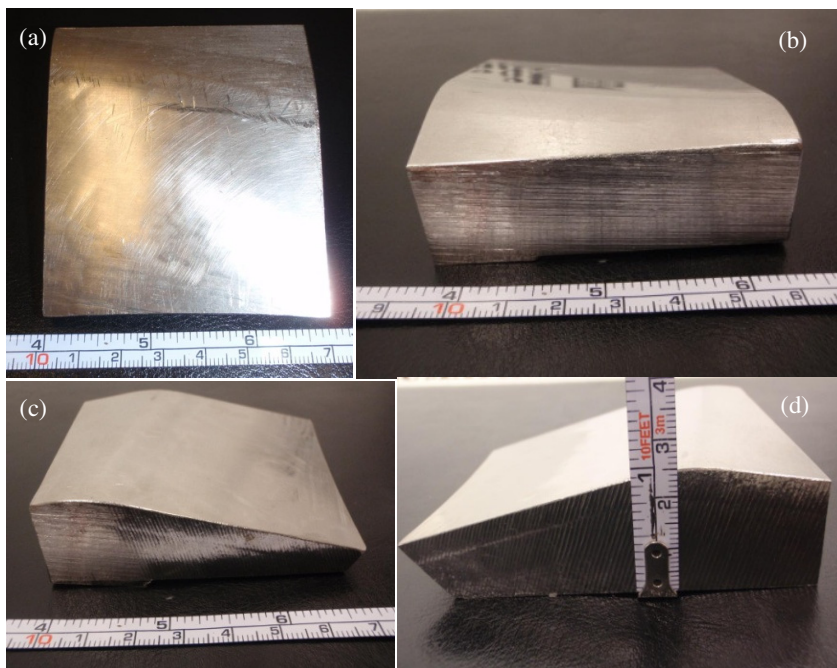


Figura 45 – Vistas da amostra 2.

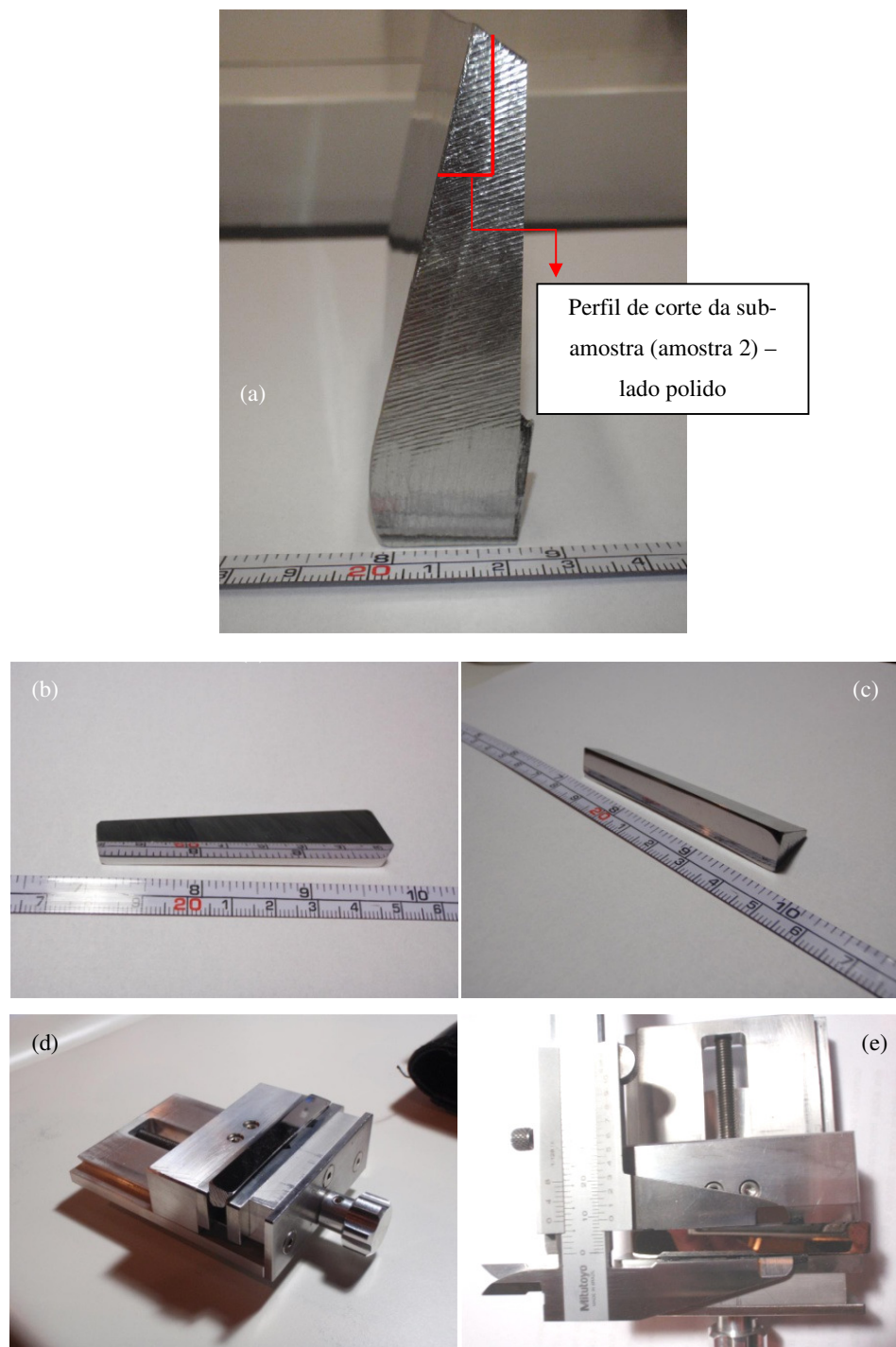


Figura 46 – Sub-amostra 2. Remoção de parte da amostra 2 para avaliação de seção transversal. Corte transversal polido.



Figura 47 – Microscópio de Eletrônico de Varredura utilizado.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras 1 e 2 e Microanálise Química por EDX

Inicialmente ambas as amostras foram analisadas na condição não polida e não atacada, sendo que a varredura da amostra 1 ocorreu na face que sofreu abrasão severa, devido ao contato direto com partículas sólidas de ácido iminodiacético de N-fosfonometil (figura 44(a)) e a varredura da amostra 2 ocorreu na face traseira do “hub” em contato com o licor ácido (figura 45(a)). Foi removido uma sub-amostra da amostra 2 com o intuito de avaliar o corte transversal em relação à superfície exposta ao licor ácido. Inicialmente esta seção transversal foi analisada na condição polida mas não atacada e posteriormente analisada na condição polida e atacada. O ataque foi eletrolítico com ácido crômico a 10 % durante 30 segundos (figura 48).

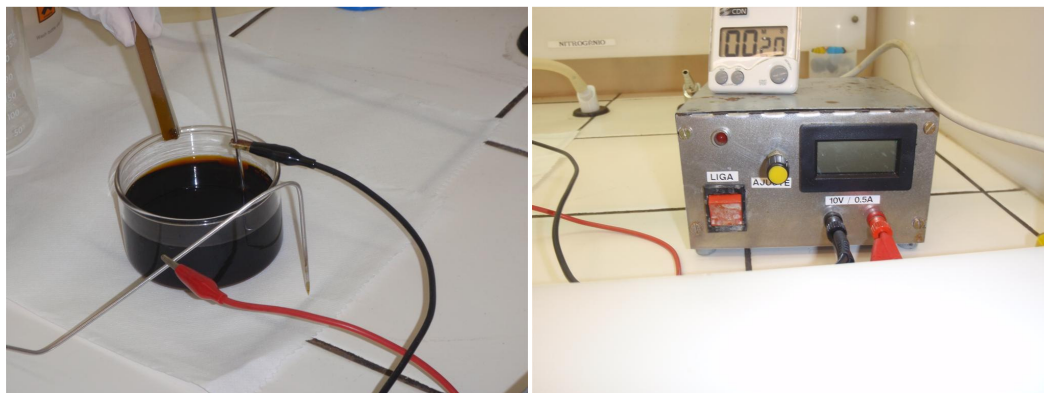


Figura 48 – Preparação para ataque eletrolítico com ácido crômico da sub-amostra 2.

Para verificar a existências de fases secundária a varredura foi realizada pela variação

de contraste por composição química utilizando-se elétrons retroespalhados (BE). Para as amostras não polidas e não atacadas, não sendo possível visualizar o contorno de grão, a varredura foi realizada usando as indicações lineares com morfologia intergranular como referência. Foi realizado EDX para análise química semiquantitativa da matriz, regiões adjacentes às aberturas lineares com morfologia intergranular e compostos e fases secundárias encontradas durante a varredura dentro e fora das aberturas. Essas análises de EDX foram feitas sem considerar o carbono e, para gerar as imagens dos pontos analisados, também foram utilizados elétrons retroespalhados (BE).

Na tabela 20 foi calculado as fórmulas percentuais dos precipitados intermetálicos listados na tabela 18. Foram consideradas também o percentual por peso dos elementos calculados por Romig (1992) para as fases μ , P e σ . A tabela 20 tem o propósito de servir de referência para comparação semiquantitativa entre os resultados das microanálises em EDX dos precipitados intermetálicos encontrados neste estudo e as composições de acordo com a bibliografia, indicando assim qual a natureza mais provável dos precipitados encontrados nas amostras.

Tabela 20. Fórmulas percentuais calculadas dos precipitados intermetálicos da tabela 18 e composição percentual calculada por Romig (1992) das fases μ , P e σ .

Fase	Fórmula molecular	Ni			Cr			Mo			Fe			W			Co			Massa molecular	Fórmula percentual aproximada														
		Massa atômica	Índice	Massa total	Massa atômica	Índice	Massa total	Massa atômica	Índice	Massa total	Massa atômica	Índice	Massa total	Massa atômica	Índice	Massa total	Massa atômica	Índice	Massa total		Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co									
C11b(oP6)	Ni2Cr	58,69	2	117,38	52	1	52													169,38	69%		31%												
C11b(oP6)	Ni2Mo	58,69	2	117,38				95,94	1	95,94										213,32	55%	45%													
	Ni2(Cr,Mo)	58,69	2	117,38	52	1	52	95,94	1	95,94										265,32	44%	36%	20%												
(Ni,Cr)7Mo6	(Ni,Cr)7Mo6	58,69	7	410,83	52	7	364	95,94	6	575,64									1350,47	30%	43%	27%													
μ (mu)	Ni7Mo6	58,69	7	410,83				95,94	6	575,64									986,47	42%	58%														
μ (mu)	FeMo6							95,94	6	575,64	55,85	1	55,85						631,49		91%		9%												
μ (mu)	(Ni, Fe, Co)3 (W, Mo, Cr)2	58,69	3	176,07	52	2	104	95,94	2	191,88	55,85	3	167,55	183,8	2	367,6	58,93	3	176,79	1183,89	15%	16%	9%	14%	31%	15%									
σ (sigma)	FeCr				52	1	52				55,85	1	55,85						107,85			48%	52%												
η Laves	Fe2Mo							95,94	1	95,94	55,85	2	111,7						207,64			46%		54%											
Composição definida por Romig (1992) em estudo de caso utilizando a técnica "standerless ratio"																				Composição percentual aproximado															
μ (mu)																				33%	39%	19%	2%	6%	1%										
P																				33%	37%	22%	2%	5%	1%										
σ (sigma)																				35%	35%	23%	2%	4%	1%										

4.2. RECOZIMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

Foi removido uma seção de aproximadamente 200 x 100 mm da região 2 (figura 49(a)) para realização do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Antes do tratamento foi realizado ensaio de réplica metalográfica na seção transversal, próxima a face exposta ao licor ácido (figura 49(b)), para servir de referência comparativa com a réplica a ser realizada após o tratamento térmico. Uma vez que na face exposta ao licor ácido da amostra 2,

analisada por microscopia eletrônica de varredura, só foram encontrados apenas alguns resíduos de precipitados e o corte transversal próximo a superfície apresentou-se rico em precipitados intergranulares, o corte transversal próximo à superfície da amostra para tratamento térmico (figura 49) foi utilizado como referência para verificar se o tratamento térmico aplicado promoveria a solubilização das fase secundárias em uma peça espessa.

O tratamento térmico foi realizado utilizando-se resistências elétricas para aquecimento e, conforme recomendação de CSI (2009), resfriado com água, uma vez que a espessura da peça é maior que 9,5 mm.

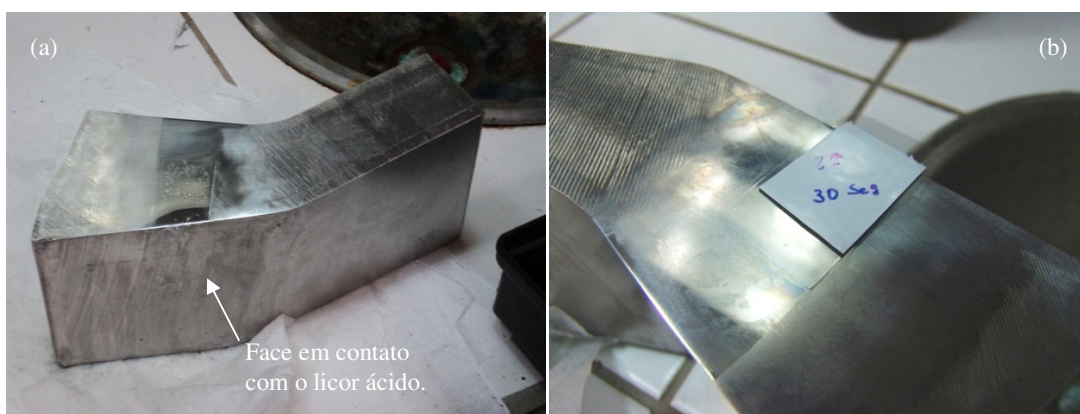


Figura 49 – (a) seção de aproximadamente 200 x 100 mm da região 2. (b) aplicação de filme de réplica metalográfica na seção transversal próximo a superfície em contato com o licor ácido.

A estrutura de tratamento utilizada foi composta de um forno montado com duas barras de aço inoxidável 304 conformadas, para apoio da peça a ser tratada, revestidas com duas resistências e manta cerâmica enclausurando o conjunto. O forno foi disposto perto de um tanque com água renovável, este último revestido internamente com manta cerâmica (figura 50).

Para controle do tratamento foi instalado seis termopares fixados por solda capacitiva, distribuídos conforme mostrado na figura 51. Os termopares 1 e 2 foram dispostos perto da região de interesse do tratamento (onde foi realizada a réplica metalográfica). Os pontos 3, 4, 5 e 6 foram distribuídos com o intuito de verificar a homogenização da temperatura na peça durante o tratamento (encharcamento), sendo que o ponto 6 foi amarrado com arame (mesmo material do termopar) para evitar quebra durante o deslocamento para o resfriamento rápido na água.



Figura 50 – (a) “Power Machine”. (b) Forno, tanque com água renovável, cabeamento de alimentação das duas resistências e cabeamento de leitura dos seis termopares. (c) Estrutura do forno (barras de aço inoxidável envolvidos por resistências e manta cerâmica com amostra dentro). (d) Idem c sem amostra dentro.

Essa estrutura apresentou duas limitações:

- A temperatura máxima especificada da resistência utilizada era 1200°C, com aumento de probabilidade de falha à proporção que o tratamento se se aproxima desta temperatura. Para aumentar a confiabilidade do sistema foram utilizadas duas resistências em paralelo dentro do forno.
- Impossibilidade de colocação da peça com o forno pré-aquecido conforme recomendado por AGARWAL (2004).

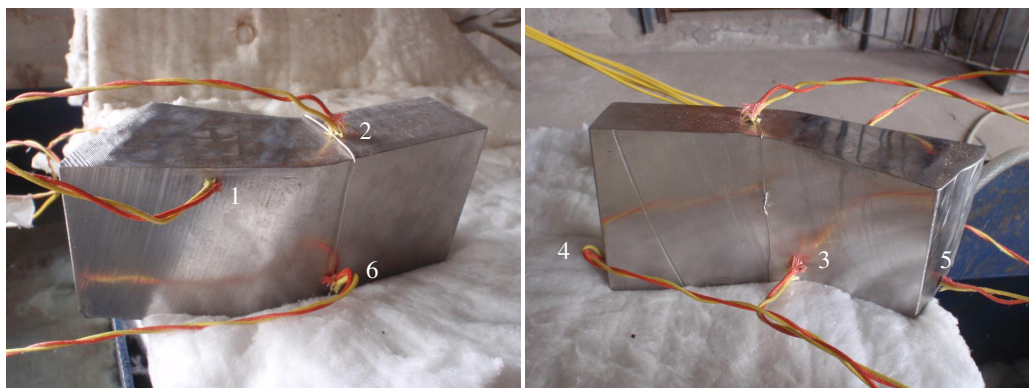


Figura 51 – Distribuição dos termopares na peça tratada termicamente por recozimento de solubilização.

A tabela 21 lista os equipamentos utilizados no tratamento.

Tabela 21. Equipamentos utilizados no tratamento térmico de recozimento de solubilização.

Equipamento	Fabricante	Especificação / Modelo
Forno	Hal International	---
"Power Machine"	Hal International	75 kVA - 85 A por canal (6 canais)
Registrador de temperatura calibrado e aferido (figura 52(a))	Fuji Electric	PHC66003-EAOYV (6 pontos – certificado de calibração número 020955 da ELINQ)
Termopares aferidos	ECIL	Tipo K (Chromel-Alumel) Chromel: 90% Ni, 10% Cr Alumel: 95% Ni, 2% Mg, 2% Al, 1% Si (certificado de aferição número 019599)
Solda Capacitiva (figura 52(b))	Globe Heat Treatment	Número de série 204

Segue abaixo o planejamento do tratamento:

- Primeiras duas horas – aquecimento à 300°C por hora;
- Horas restantes até atingir 1207°C – aquecimento à 100°C;
- Patamar de 15 minutos a 1207°C;
- Resfriamento à água.

A faixa ajustada no registrador de temperatura foi de 0°C a 1300°C.

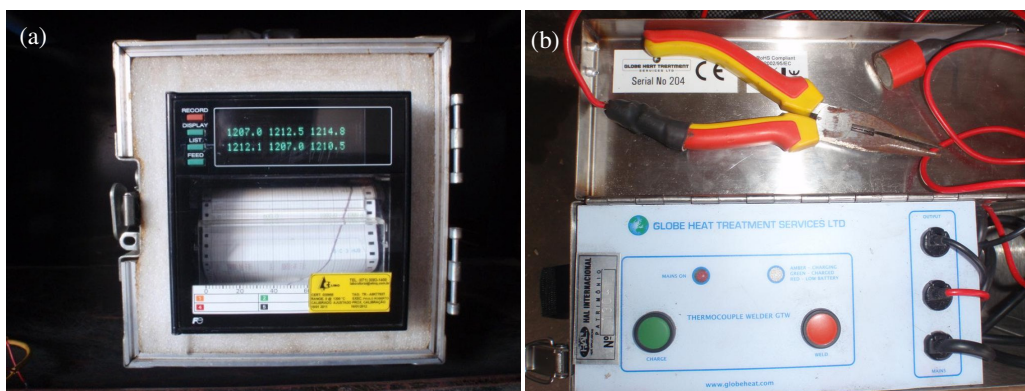


Figura 52 – (a) Registrador de temperatura utilizado para acompanhamento e registro do tratamento térmico de recozimento de solubilização (foto no momento do patamar). (b) equipamento de solda capacitiva utilizado para fixar os termopares.

Após o recozimento de solubilização da peça, foi realizada nova réplica metalográfica no mesmo local de referência para verificar o resultado do tratamento térmico.

4.2.1. Réplicas Metalográficas

A preparação da superfície para réplica de referência foi feita no corte transversal da amostra, próximo a superfície em contato com o licor ácido, através de lixamento com discos de grana 120, 180, 220 e 400, seguido de lixamento manual com lixa grana 400 e 600 e polimento com filtro e pasta de diamante de 15 μ e 1 μ . Posteriormente realizado ataque eletrolítico com ácido oxálico à 10% durante 30 segundos. Após o ataque foi aplicado filme de acetato de celulase na região tratada a partir da borda da superfície (figura 49) e, após a remoção, a réplica foi colocada em uma lâmina de vidro para avaliação em microscópio ótico (foram feitas duas réplicas na mesma região) (figura 53).

A visualização das réplicas foi feita utilizando um microscópio ótico Olympus BX60M (figura 54) e a aquisição e tratamento das imagens foi realizada com os programas Câmera Control Pro2 e Image-Pro Plus.

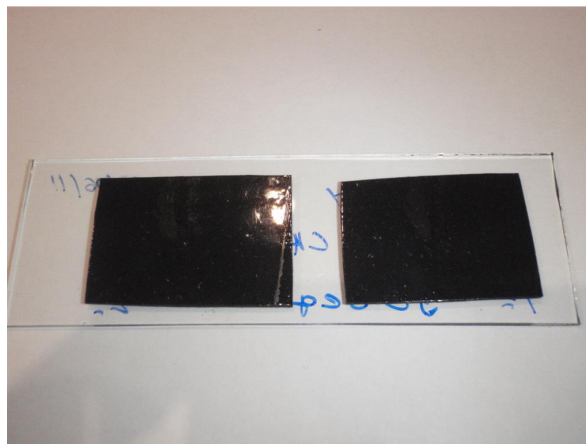


Figura 53 – Lâmina com réplicas metalográficas feitas na seção transversal (próximo a superfície) da região 2.



Figura 54 – Microscópio ótico Olympus BX60M utilizado na análise das réplicas metalográficas da seção transversal da região 2.

Após o tratamento térmico de recozimento de solubilização da peça, o processo de réplica metalográfica, descrito nos parágrafos anteriores, foi repetido no mesmo ponto de referência. Foi utilizado o mesmo microscópio ótico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS 1 E 2 NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

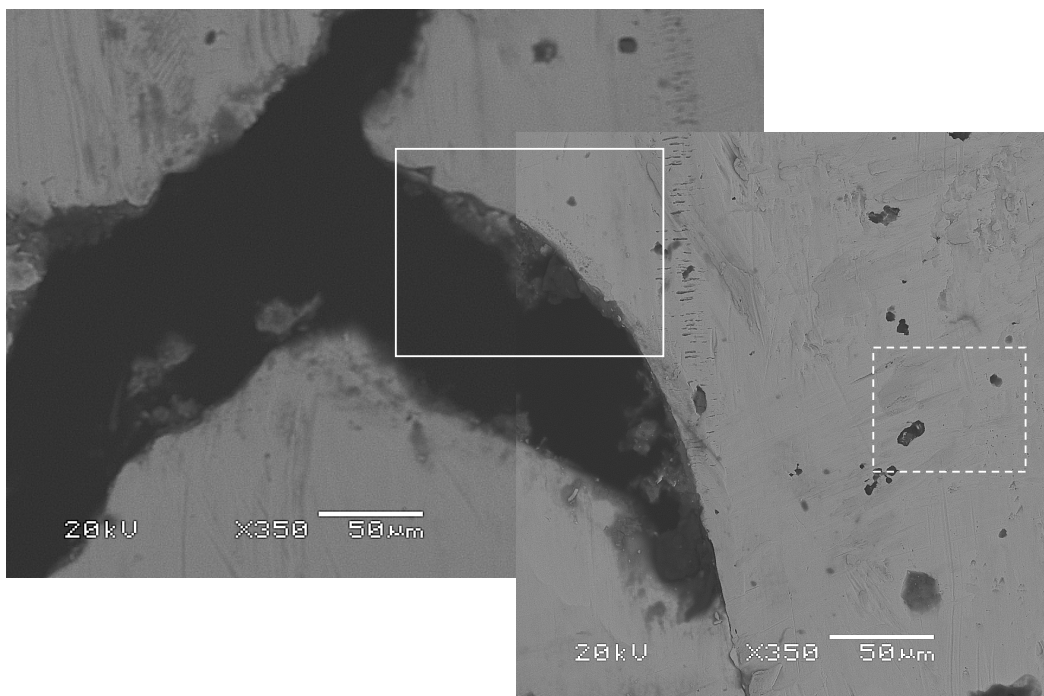


Figura 55 – Amostra 1 não polida e não atacada. Encontro de três grãos mostrando detalhe da matriz e região adjacente a abertura nos contornos de grãos (BE).

As imagens de menor aumento geradas da amostra 1 e da amostra 2 (figuras 55, 70, 73, 74, 78, 80, 81, 82 e 83) evidenciam, juntamente com as imagens geradas por réplica metalográfica da amostra para tratamento térmico de recozimento de solubilização (figuras 89 e 90), a existência de aberturas lineares seguidas de precipitados alinhados e contínuos com aspecto morfológico tipicamente intergranular. A aleatoriedade e diversidade das direções das aberturas intergranulares descartam a possibilidade das mesmas serem causadas por tensões, uma vez que não existe um estado de tensões que promova tração localizada com diversas direções no mesmo ponto, inclusive direções opostas. As figuras 70, 83(a) e 89 caracterizam bem a aleatoriedade e diversidade de direções dessas aberturas. Tanto Agarwal (2004), como Hibner (2005), ressaltam que o alto teor de Ni desta liga torna a mesma praticamente imune a CST (corrosão sob tensão) e como as aberturas não são trincas de tensão, pode-se descartar a

CST como possível modo de falha do cesto em estudo.

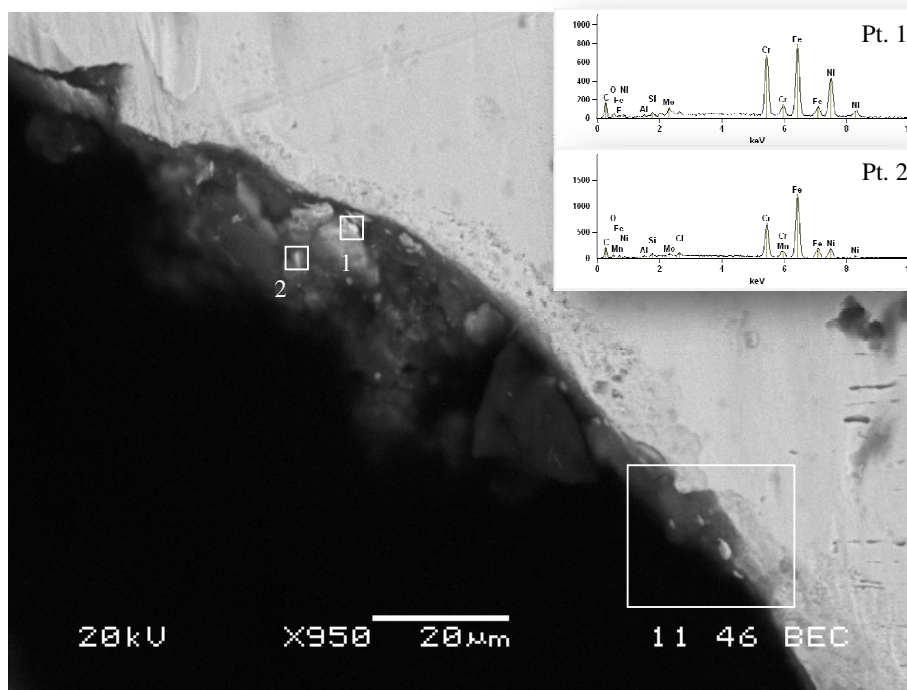


Figura 56 – Amostra 1 não polida e não atacada. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2. Moldura branca mostrando área da figura 58.

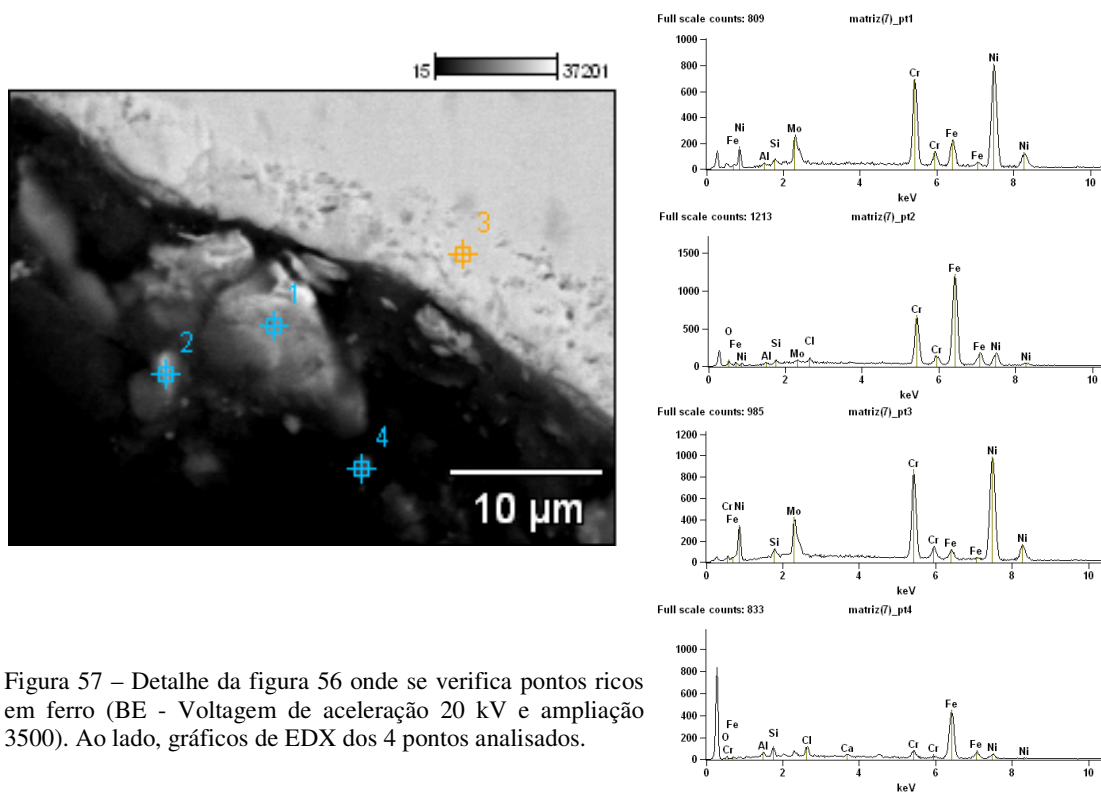


Figura 57 – Detalhe da figura 56 onde se verifica pontos ricos em ferro (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3500). Ao lado, gráficos de EDX dos 4 pontos analisados.

Tabela 22. Resultado das análises de EDX dos pontos 1, 2, 3 e 4 da figura 57.

	peso %							
	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	0.50	0.50			23.05	9.04	57.91	8.99
Ponto 2	0.46	0.98	1.04		20.32	62.69	12.75	1.76
Ponto 3					22.54	4.64	60.83	12.00
Ponto 4	2.87	4.63	5.38	1.77	6.82	69.93	8.61	

Pode-se observar nas figuras 74, 78, 89 e 90 que usualmente as aberturas lineares são continuadas por precipitados alinhados. Nas imagens das superfícies em contato com o produto das amostras 1 e 2, dentro e próximo das aberturas, observa-se a presença de resíduos contendo alto teores de ferro, possivelmente produto de corrosão ou contaminação (figuras 57 e 62) e resíduos de precipitados intermetálicos contendo Mo, Ni e Cr, em geral ricos em Mo e empobrecidos em Ni em relação à matriz.

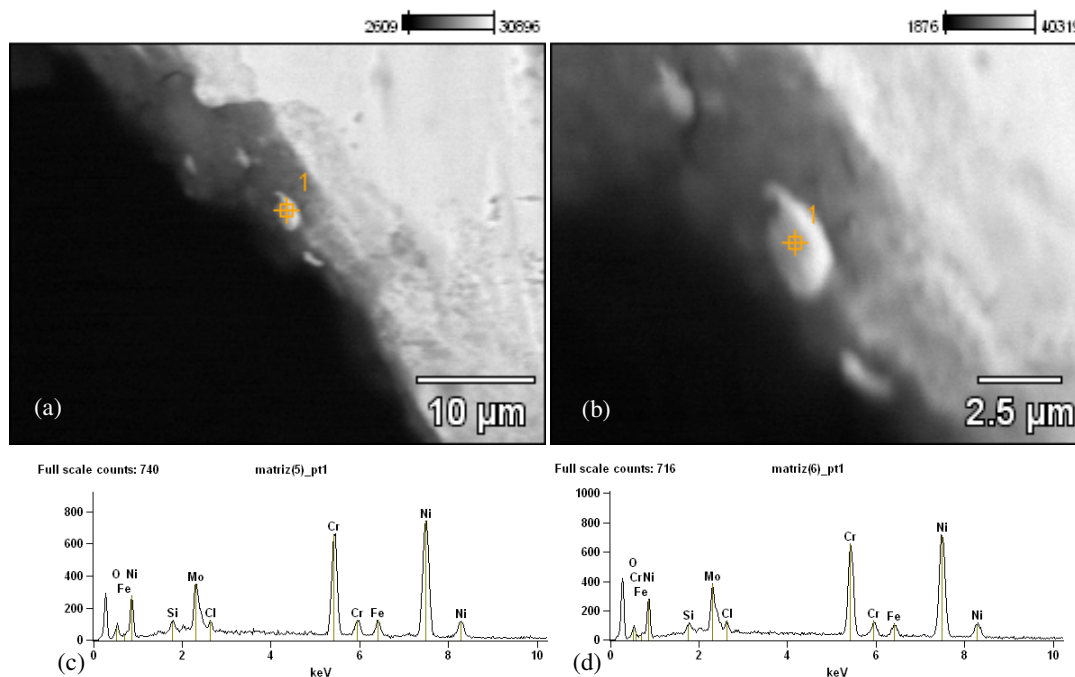


Figura 58 – Amostra 1 não polida e não atacada. Figuras (a) e (b) - detalhe da interface da matriz com abertura no contorno de grão (BE). Figura (a) - voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3000. Figura (b) - voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 8500. Figuras (c) e (d) - gráficos de EDX do ponto 1 respectivas às figuras (a) e (b).

Tabela 23. Resultados dos EDX dos pontos 1 das figuras 58 (a) e (b).

	Peso %					
	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto (a)1	1.41	1.30	23.96	4.46	56.33	12.55
Ponto (b)1	1.36	1.39	23.79	4.82	55.55	13.09

Já no corte transversal da amostra 2, pode-se observar a presença de precipitados intermetálicos de maiores dimensões, em relação aos encontrados na superfície, ricos em Mo e empobrecidos em Ni em relação a matriz (figuras 75, 77 e 79). Dentro das aberturas, alguns precipitados apresentam aspecto quebradiço / frágil (figuras 75 e 77), o que pode ter correlação com o processo de redução de resistência ao impacto Charpy-V em função de envelhecimento, apresentado na figura 15. Segundo Houska (2000), Svoboda (1998) e HAYNES (1992), um tratamento térmico e/ou um balanço químico inadequado (qualidade microestrutural) podem promover a formação de fases intermetálicas frágeis em contornos de grãos, resultando em significativa perda da ductilidade.

Dando seguimento às aberturas lineares, os precipitados se apresentam contínuos e alinhados ou ainda em forma de dendritas (ver figuras 75, 80, 85 e 86). Na amostra 2 e na amostra utilizada para tratamento térmico de recozimento de solubilização, observou-se também que a quantidade de aberturas diminuem a proporção que aprofunda-se no interior da peça (figuras 74, 81, 82, 89 e 93).

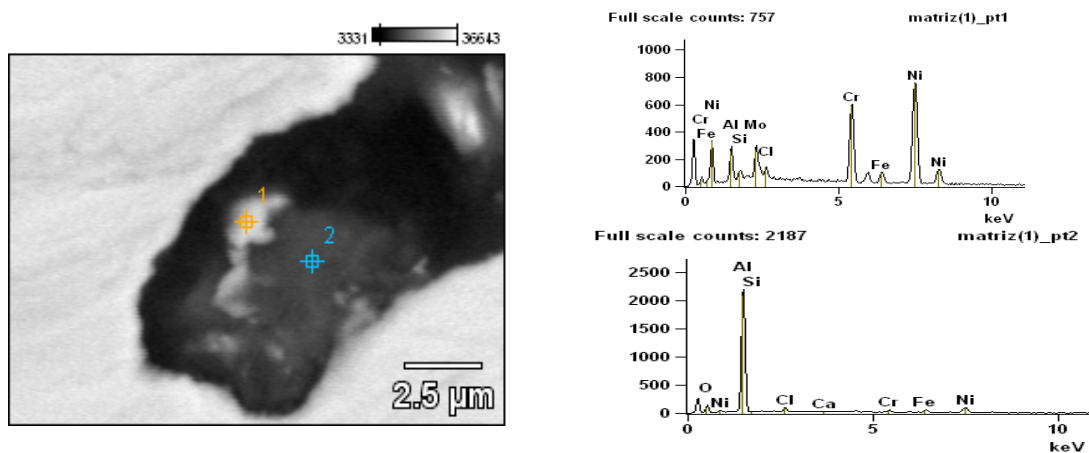


Figura 59 – Detalhe da figura 55, canto inferior esquerdo da moldura pontilhada (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 8500). Detectado a presença de Al no ponto 2, provavelmente oriunda do processo de corte das amostras. Gráficos EDX dos pontos 1 e 2.

Tabela 24. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 59.

	Peso %							
	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	5.52	1.29	1.66		20.81	3.49	57.77	9.47
Ponto 2	70.17	1.30	3.86	0.80	4.37	4.41	15.09	

A descrição morfológica dos dois parágrafos anteriores é bastante coerente com o processo de corrosão intergranular que se caracteriza pela dissolução seletiva ao longo dos contornos de grão e/ou ao longo de regiões adjacentes, sem ataque corrosivo significativo da matriz (interior dos grãos considerando a rede bidimensional formada sobre a superfície da liga). Na amostra 1, a perda significativa de material da matriz se deu não pelo processo corrosivo intergranular e sim pelo casamento do processo corrosivo e da abrasão severa com remoção de material, ou seja, a superfície analisada da amostra 1, originalmente, já foi o interior da peça. Como consequência do casamento entre a corrosão intergranular e o processo abrasivo, as larguras das aberturas intergranulares na superfície desta amostra são bem maiores que as aberturas da amostra 2, onde não foi observado perda de matriz por abrasão (comparar figura 55 com figuras 70 e 71). Como mencionado por Streicher (2005), se a taxa de desgaste na superfície for apreciável, gradualmente as aberturas nos contornos de grão vão se alargando, ajudando na propagação da penetração e/ou ajudando no destacamento de grãos.

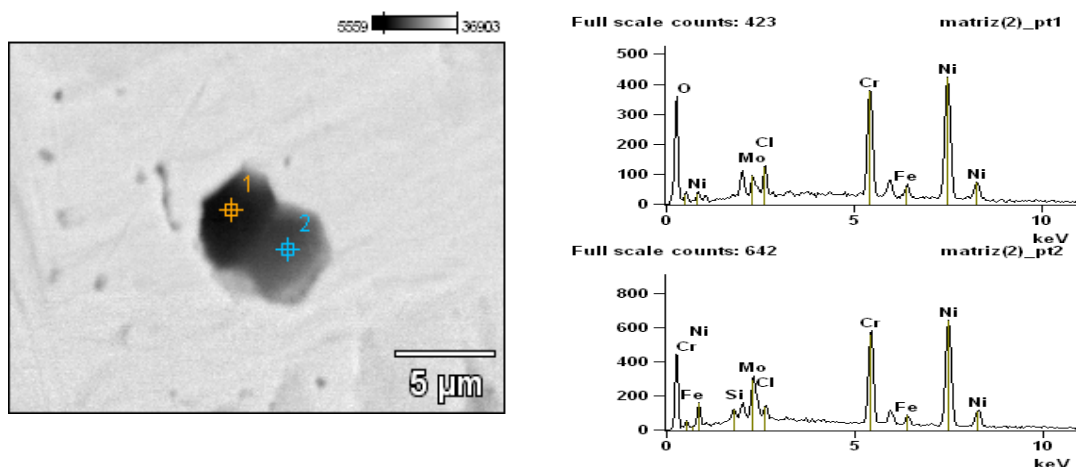


Figura 60 – Detalhe da figura 55, canto superior direito da moldura pontilhada (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 5500). Gráficos EDX dos pontos 1 e 2.

Tabela 25. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 60.

	Peso %					
	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1		2.99	25.40	3.79	62.97	4.85
Ponto 2	1.40	1.87	23.07	2.79	58.15	12.73

Teoricamente, o mecanismo de corrosão intergranular pode ocorrer pelo empobrecimento de elementos de liga da matriz nas zonas adjacentes aos precipitados, pela ação galvânica promovida por diferenças de composição, ou ainda, pela maior reatividade dos precipitados existentes no meio em questão (STEIGERWALD, 1992; KOBRIN, 1992; The ASM Committee on Corrosion of Weldments, 1992; CORBETT, SALDANHA, 1992; STREICHER, 2005).

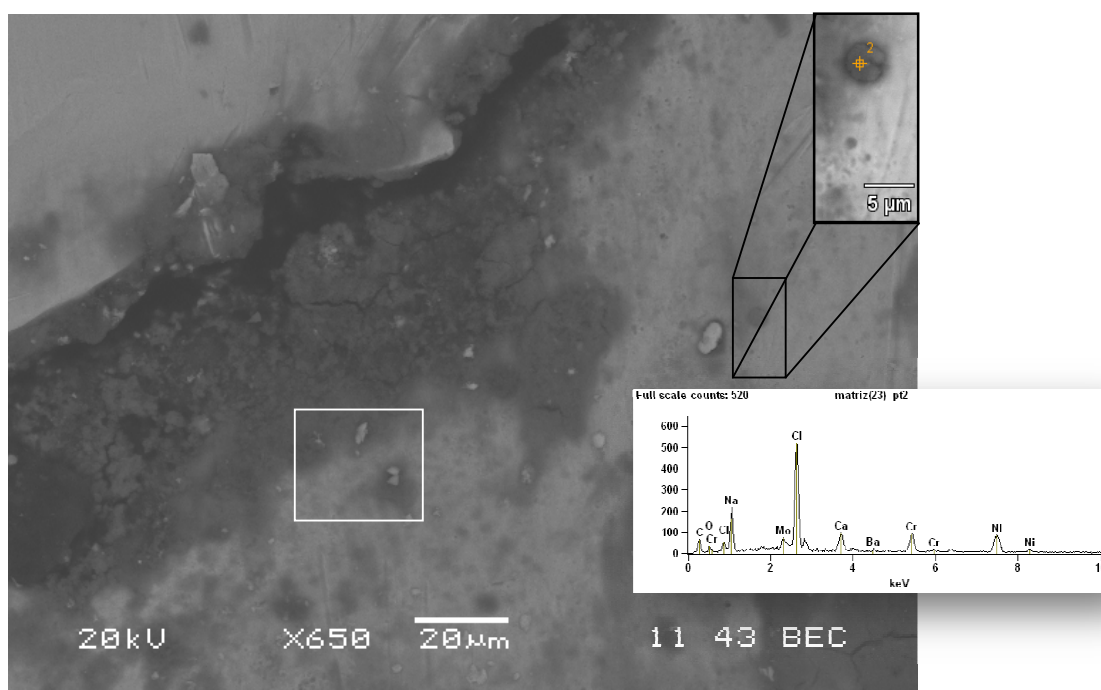


Figura 61 – Amostra 1 não polida e não atacada (BE). Contorno de grão com abertura. Ponto 2 com partícula rica em cloreto. Gráfico de EDX do ponto 2. Moldura em branco mostrando região da figura 62.

A figura 80 apresenta duas estruturas dendríticas de precipitados, uma totalmente intacta, ou seja matriz e precipitado não dissolvidos, e outra com o “esqueleto” da matriz intacto e o precipitado dissolvido. O precipitado dendrítico dissolvido se encontrava inserido em uma abertura intergranular, sugerindo que as aberturas são vazios promovidos pela dissolução seletiva de precipitados ao longo dos contornos de grãos. Conforme dito

anteriormente, os cortes transversais analisados (amostra 2 e amostra para tratamento térmico de recozimento de solubilização) apresentaram um padrão bidimensional de redução da quantidade de aberturas intergranulares à proporção que a observação microscópica se aprofundava na espessura das amostras, fato característico do parâmetro taxa de penetração da corrosão intergranular. Todas essas evidências, juntamente com o fato da existência de precipitados alinhados dando continuidade às aberturas, sugerem que a dissolução dos precipitados se origina na superfície do material em contato com meio agressivo, penetrando no material, uma vez que os precipitados se encontram tridimensionalmente alinhados, formando assim um caminho preferencial de corrosão intergranular. A corrosão seletiva de precipitados de Molibdênio também foi observada por Gonzalez-Rodriguez et al (2003) em liga binária Mo-Si com matriz Mo₃Si exposta a 0,5 M HCl e 0,5 M H₂SO₄. No experimento de Gonzalez-Rodriguez et al (2003), a pequena área anódica ocupada pela fase Mo₅Si₃ e intermetálico α -Mo, juntamente com a grande área catódica da matriz e a exposição a um eletrólito agressivo, promoveu a corrosão seletiva das fases menos resistentes (α -Mo e Mo₅Si₃).

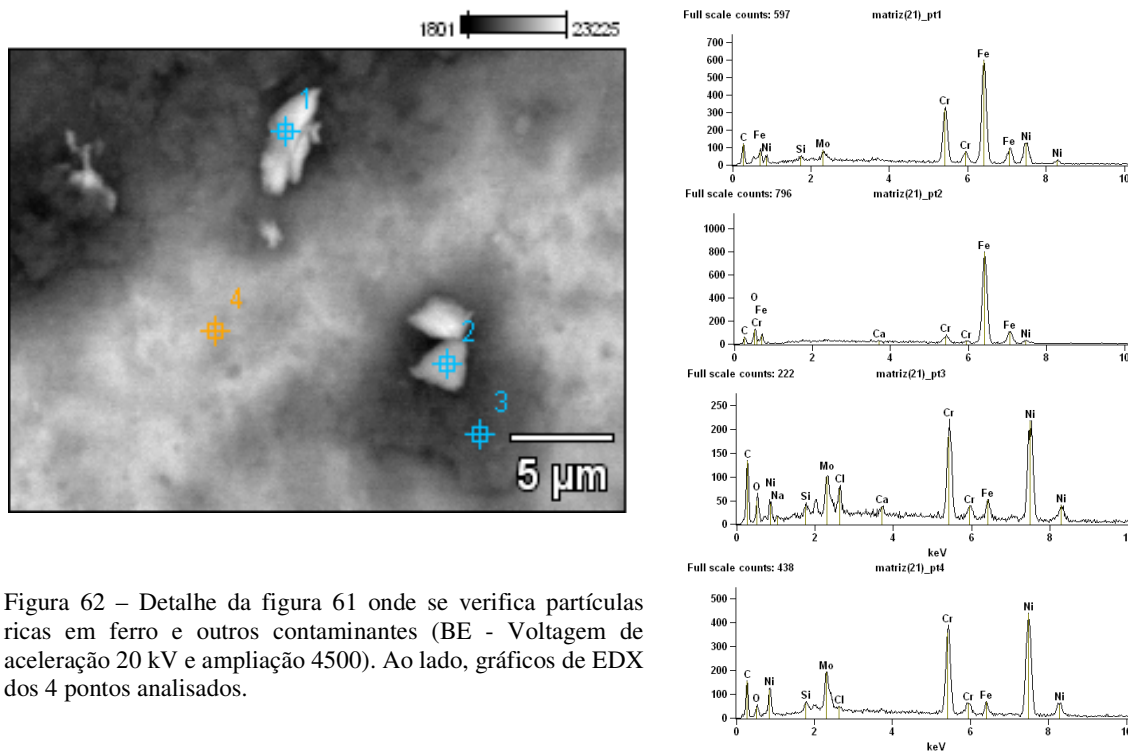


Figura 62 – Detalhe da figura 61 onde se verifica partículas ricas em ferro e outros contaminantes (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 4500). Ao lado, gráficos de EDX dos pontos analisados.

Tabela 26. Resultados das análises de EDX dos gráficos da figura 62.

	Peso %							
	Na	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1		0.83			19.42	57.65	18.12	3.98
Ponto 2				0.48	4.33	90.90	4.29	
Ponto 3	1.45	1.25	3.65	1.40	22.80	5.99	51.70	11.76
Ponto 4		1.21	0.96		24.34	3.33	57.30	12.85

As figuras 69 e 87 apresentam os mapas composicionais por EDX dos elementos químicos de duas regiões, comparando as composições da matriz e dos precipitados analisados. O mapeamento realizado na figura 69 foi por pontos em toda imagem, evidenciando que o precipitado nesta imagem é mais rico em Mo do que a matriz, mas não verificou-se empobrecimento de Mo na matriz adjacente. O mapeamento realizado na figura 87 foi por linha e também evidencia que o precipitado analisado é rico em Mo e empobrecido em Ni e Cr, se comparado com a matriz. Também não verificou-se empobrecimento de Mo, Ni e Cr na Matriz adjacente. Diversos pontos de matriz próximos a precipitados, próximos a aberturas intergranulares ou dentro de aberturas intergranulares tiveram sua composição pontual medida por EDX, confirmando também que não houve empobrecimento de Mo, Ni e Cr da matriz austenítica na região adjacente a precipitados (tabela 30).

A dissolução de precipitados com formatos dendríticos, deixando estruturas de matriz com formatos negativos a essa geometria (figuras 79 e 80), também são uma evidência de que a matriz, adjacente aos precipitados, tem a mesma resistência a corrosão da matriz do interior do grão, quando expostos ao meio em questão, ou seja, não é o empobrecimento de elementos de liga da matriz nas zonas adjacentes que promove o mecanismo de corrosão intergranular.

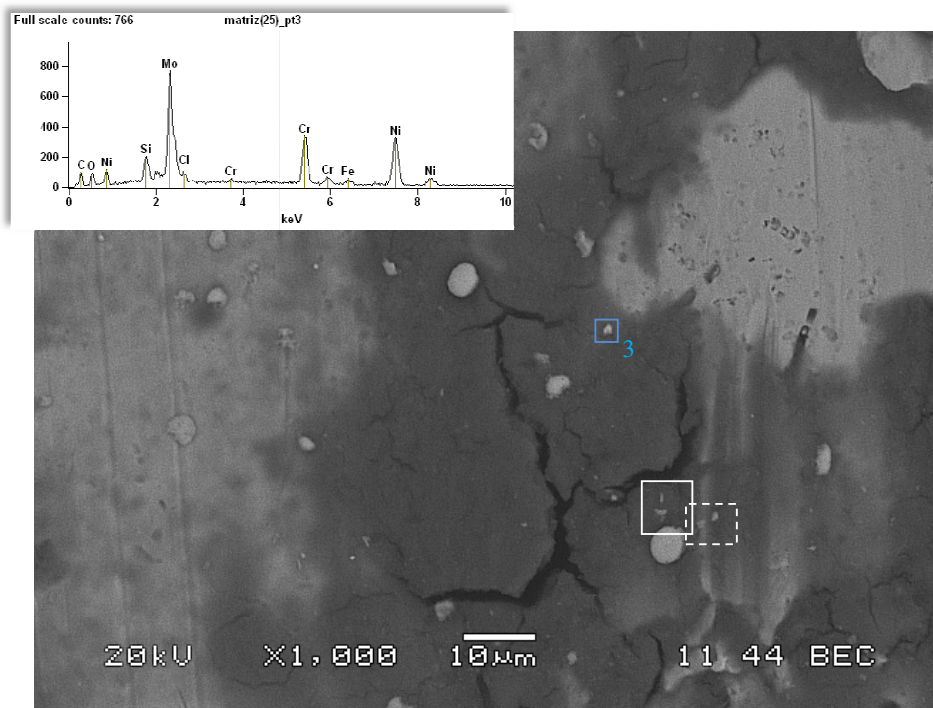


Figura 63 – Amostra 1 não polida e não atacada (BE). Ponto 3 indicando fase secundária rica em Mo. Gráfico EDX do ponto 3 no canto superior esquerdo. Moldura branca contínua mostra área da figura 64. Moldura branca pontilhada mostra área da figura 65.

Tabela 27. Resultado da análise de EDX do ponto 3 da figura 63.

	Peso %					
	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 3	4.22	1.91	18.04	2.07	34.92	38.84

Ao analisar uma região da amostra 2 com elétrons retroespalhados foi possível verificar indicação de diferentes contrastes composicionais adjacentes uma a outra, como mostrado nas figuras 75, 77 e 79. Na figura 77 foi realizada microanálise química por EDX nos diferentes contrastes (ponto 1 mais claro e ponto 2 mais escuro), obtendo-se o resultado apresentado na tabela 37. Em resumo, os dois pontos apresentaram composições ricas em Mo e empobrecidas em Ni em relação à matriz, no entanto, a região mais escura apresentou um teor de Mo 6,5% maior do que a região mais clara, um teor de Cr 4,9% menor do que a região mais clara e não apresentou Fe (ponto mais claro indicou Fe 2,2%). A composição da região mais clara se aproxima da composição da fase μ (mu) ou P definida por Romig (1992) (ver tabela 20) e a composição da fase escura está entre a fórmula percentual do $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$ e a composição da fase μ (mu) ou P definida por Romig (1992). Esta diferença pode ser explicada pela possibilidade de estar ocorrendo sobreposição espacial entre a matriz e o precipitado no

volume da pêsca no ponto 2 (mais escuro) ou ainda pela real existências de duas fases diferentes adjacentes uma a outra. As composições de Romig (1992) para as fases μ (mu) ou P são bem próximas e nas isotermas do sistema Ni-Cr-Mo, a região exclusiva da fase μ a 850 °C equivale aproximadamente a região da fase P a 1250 °C, além de existir uma relação similar entre a região $\gamma+\mu$ a 850 °C e $\gamma+P$ a 1250 °C, o que sugere que a transformação $P \rightarrow \mu$ ocorre a proporção que a temperatura cai de 1250 a 850 °C (ROMIG, 1992). Esta similaridade entre essas fases também foi considerada por Turchi et al (2005) na modelagem do diagrama de fase ternário Ni-Cr-Mo utilizando o CALPHAD, onde não foi considerado para os cálculos diferenças entre as mesmas por estas serem muito similares. Ou seja, é possível que a diferença composicional indicada pela visualização por elétrons retroespalhados seja causada pela existências de duas fases diferentes adjacentes uma a outra. Diante do exposto neste parágrafo, não é possível descartar a ação galvânica, promovida pela diferenças de composições, como uma das causas do mecanismos de corrosão intergranular.

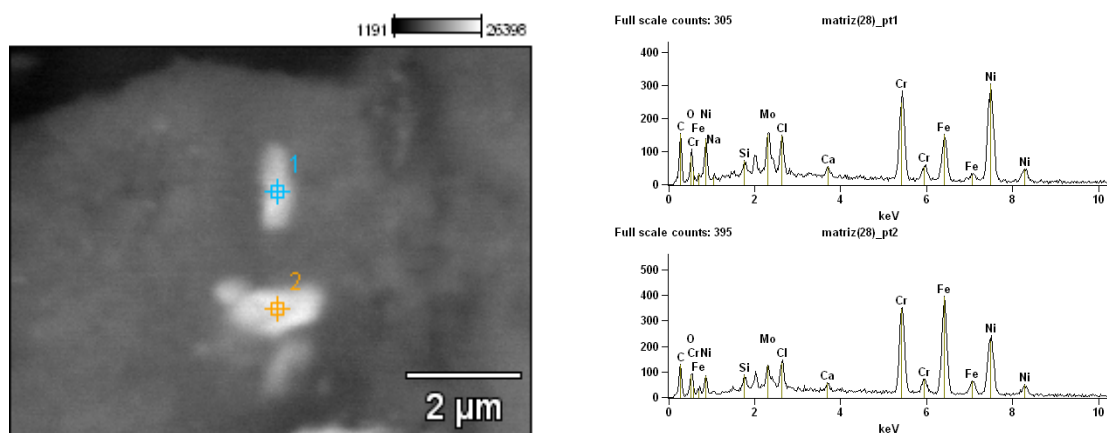


Figura 64 – Detalhe da figura 63 (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 15000). Ambos os pontos com alto teor de Fe. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2.

Tabela 28. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 64.

	Peso %							
	Na	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	2.75	1.36	5.26	1.30	20.20	13.58	44.44	11.10
Ponto 2		1.54	3.18	1.15	21.12	34.28	32.94	5.79

Em resumo, as evidências listadas abaixo indicam que o mecanismo para a ocorrência e propagação da corrosão intergranular nesta peça é a dissolução seletiva dos precipitados intermetálicos intergranulares devido a maior reatividade dessas fases secundária e/ou ação

galvânica por diferenças de composições:

- Existência de aberturas lineares intergranulares iniciadas na superfície se aprofundando na espessura da peça;
- Aberturas lineares seguidas de precipitados alinhados e contínuos também com morfologia intergranular;
- Quantidade de aberturas diminuem à proporção que aprofunda-se na espessura da peça;
- Não foi evidenciado o empobrecimento de elementos de liga da matriz nas zonas adjacentes as aberturas e aos precipitados;
- Presença de estruturas de matriz dentro das aberturas lineares com formatos negativo aos precipitados dendríticos;
- Existência de diferenças composicionais nos contornos de grãos expostos (matriz e precipitados), podendo promover ação galvânica.

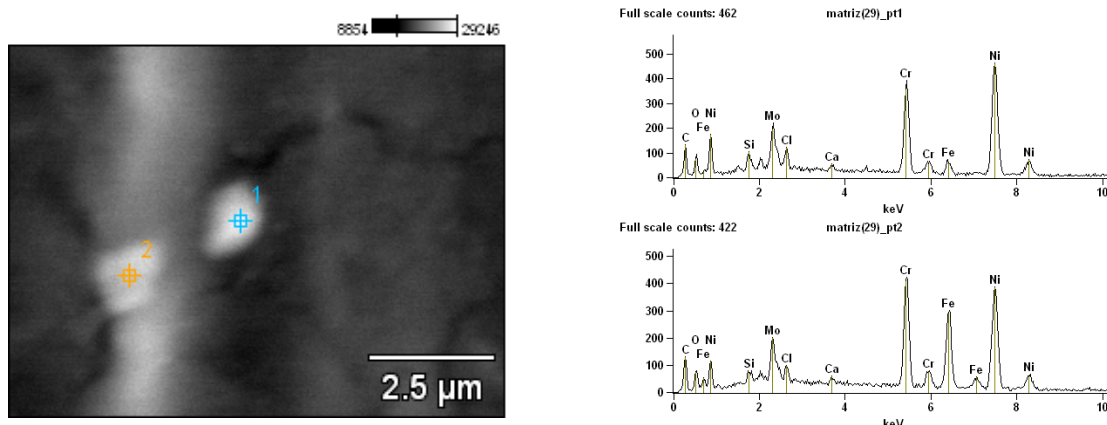


Figura 65 – Detalhe (linha pontilhada) da figura 63 (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 14000). Ponto 2 com alto teor de Fe. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2.

Tabela 29. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 65.

	Peso %						
	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	2.00	2.72	1.02	21.54	5.01	55.63	12.09
Ponto 2	1.07	1.53	0.80	21.95	22.73	42.56	9.37

Ou seja, o processo de corrosão intergranular inicia na superfície do material em contato com meio agressivo devido à maior reatividade dos precipitados em relação a matriz e/ou por ação galvânica. Uma vez que os precipitados se encontram tridimensionalmente alinhados, a proporção que os mesmos vão sendo dissolvidos, vai se abrindo caminho para a penetração do

produto nos contornos de grãos com uma velocidade de penetração que é função da taxa de dissolução dos precipitados no meio em questão.

A especificação original da composição química desta liga é apresentada nas tabelas 2 e 30 e os resultados das medições de EDX dos pontos considerados como matriz ou estão dentro dos limites desta especificação ou bem próximos. Os pontos considerados como matriz estão listados na tabela 30.

Tabela 30. Resultados das composições químicas em percentual de peso dos pontos considerados como matriz (amostras 1 e 2).

Figura	Tabela	Ponto	Ni	Mo	Cr	Fe	Si	W	Contaminantes	Amostra	Posição na amostra
57	22	3	60.83	12.00	22.54	4.64				1	Superfície
58	23	(a)1	56.33	12.55	23.96	4.46	1.41		Cloreto	1	Superfície
58	23	(b)1	55.55	13.09	23.79	4.82	1.36		Cloreto	1	Superfície
59	24	1	57.77	9.47	20.81	3.49	1.29		Cloreto e Alumina	1	Superfície
60	25	2	58.15	12.73	23.07	2.79	1.40		Cloreto	1	Superfície
62	26	3	51.70	11.76	22.80	5.99	1.25		Cloreto, Na e Ca	1	Superfície
62	26	4	57.30	12.85	24.34	3.33	1.21		Cloreto	1	Superfície
65	29	1	55.63	12.09	21.54	5.01	2.00		Cloreto e Ca	1	Superfície
68	33	4	53.05	16.08	23.40	4.17	1.17		Zircônio	1	Superfície
72	34	3	55.98	13.33	23.13	4.82	1.87		Alumina	2	Superfície
73	35	1	54.24	14.40	22.52	5.02	1.69		Alumina e Ca	2	Superfície
73	35	3	58.93	10.24	22.56	4.21	1.91		Alumina e Ca	2	Superfície
73	35	4	56.88	11.73	24.23	4.20	2.22		Alumina	2	Superfície
73	35	7	60.52	10.47	25.52	3.03	0.46			2	Superfície
73	35	8	57.83	13.26	25.18	2.81	0.91			2	Superfície
75	36	Toda imagem	54.35	17.23	24.42	2.72	1.28			2	Corte transversal
79	38	1	58.54	12.42	25.27	3.05	0.72			2	Corte transversal
79	38	3	58.53	12.32	25.65	2.82	0.68			2	Corte transversal
83	39	Toda imagem	56.26	14.12	23.59	2.51		3.52		2	Corte transversal
84	40	3	59.51	12.81	24.39	2.66	0.63			2	Corte transversal
86	42	2	59.67	12.67	23.41	3.25	0.99			2	Corte transversal
Composição CX2MW ASTM A-494-03			Balanço 56,78*	12,5 - 14,5	20,0 - 22,5	2,0 - 6,0	0,5 máx	2,5 - 3,5			

* aproximado (ver tabela 2)

Observa-se nas tabelas 30 e 31 a presença de contaminantes na superfície das amostras 1 e 2, provavelmente oriundos do processo produtivo e do processo de corte das mesmas. Na amostra 1 e no corte transversal da amostra 2 observou-se também a presença de Zircônio. Este elemento não faz parte da composição da especificação original da liga C-22. A figura 85 apresenta nitidamente uma inclusão de Zircônio, oriunda do processo de fundição, uma vez que a inclusão de aproximadamente 10 µm se encontra no interior da peça.

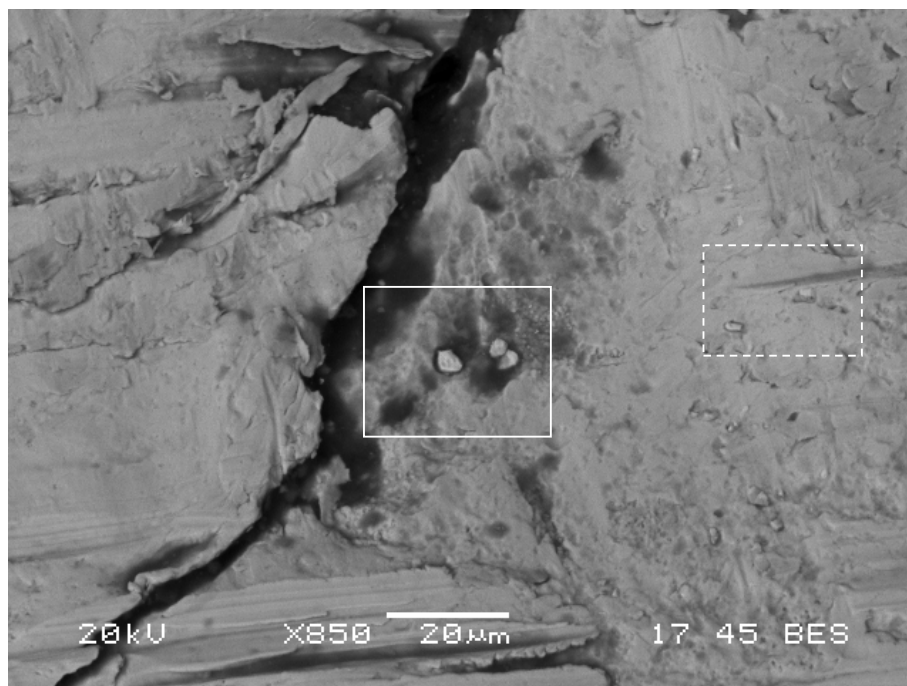


Figura 66 – Amostra 1 não polida e não atacada (BE). Moldura branca contínua mostra área da figura 67. Moldura branca pontilhada mostra área da figura 68.

Tabela 31. Precipitados intermetálicos encontrados nas amostras 1 e 2, com respectiva composição química por EDX, correlação com a tabela 20 e aspecto morfológico.

Figura	Tabela	Ponto	Ni	Mo	Cr	Fe	Si	W	Contaminantes	Amostra	Posição na amostra	Composição se aproxima da fase (tabela 20)	Morfologia
63	27	3	34.92	38.84	18.04	2.07	4.22		Cloreto	1	Superfície	μ (μ) de Romig	Resíduo em aberturas lineares
67	32	2	28.63	40.13	18.06	8.86	4.32		Ferro	1	Superfície	μ (μ) de Romig	Resíduo em aberturas lineares
68	33	1	32.44	41.18	18.32	3.54	4.51			1	Superfície	μ (μ) de Romig	Pontos esparsos na matriz
86	42	1	34.36	41.44	19.04	1.54	3.61			2	Corte transversal	μ (μ) de Romig	Dendrítica
77	37	1	33.43	39.58	22.62	2.22	2.15			2	Corte transversal	μ (μ) de Romig ou P de Romig	Alinhado em contorno de grão
79	38	2	34.67	38.90	22.50	1.77	2.16			2	Corte transversal	μ (μ) de Romig ou P de Romig	Alinhado em contorno de grão
67	32	1	31.55	44.88	17.44	1.48	4.65			1	Superfície	Entre μ (μ) de Romig e (Ni,Cr)7Mo6	Resíduo em aberturas lineares
67	32	3	29.39	44.75	16.62	3.31	4.80		Zircônio	1	Superfície	Entre μ (μ) de Romig e (Ni,Cr)7Mo6	Resíduo em aberturas lineares
68	33	5	31.85	44.13	17.36	1.91	4.64		Zircônio	1	Superfície	Entre μ (μ) de Romig e (Ni,Cr)7Mo6	Pontos esparsos na matriz
77	37	2	31.68	46.16	17.71		4.44			2	Corte transversal	Entre μ (μ) de Romig e (Ni,Cr)7Mo6	Alinhado em contorno de grão
85	41	1	31.48	45.40	18.15	1.20	3.77			2	Corte transversal	Entre μ (μ) de Romig e (Ni,Cr)7Mo6	Dendrítica
84	40	1	39.73	35.21	19.52	1.81	3.72			2	Corte transversal	Entre Ni2(Cr,Mo) e σ (sigma) de Romig e P de Romig	Pontos esparsos na matriz
84	40	2	37.57	37.99	19.22	1.58	3.64			2	Corte transversal	Entre Ni2(Cr,Mo) e σ (sigma) de Romig e P de Romig	Pontos esparsos na matriz
68	33	3	42.22	25.58	20.74	8.55	2.90		Ferro	1	Superfície	Ni2(Cr,Mo)	Pontos esparsos na matriz
60	25	1	62.97	4.85	25.40	3.79			Cloreto	1	Superfície	Ni2Cr	Pontos esparsos na matriz
Composição CX2MW ASTM A-494-03			Balçoço 56,78*	12,5 - 14,5	20,0 - 22,5	2,0 - 6,0	0,5 máx	2,5 - 3,5					

* aproximado (ver tabela 2)

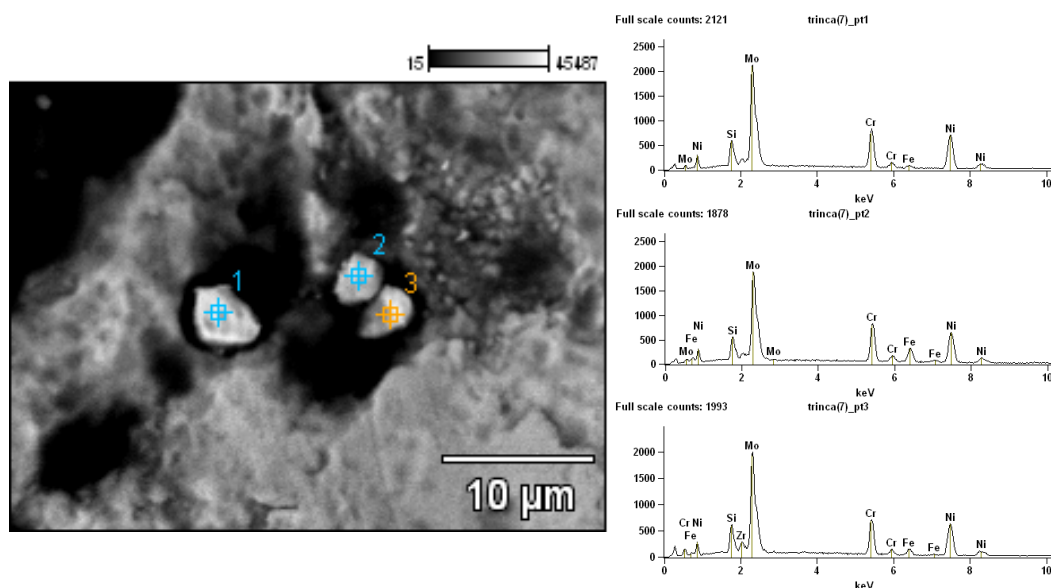


Figura 67 – Detalhe da figura 66 (moldura branca contínua) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3500). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2 e 3.

Tabela 32. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 67.

	Peso %					
	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
Ponto 1	4.65	17.44	1.48	31.55		44.88
Ponto 2	4.32	18.06	8.86	28.63		40.13
Ponto 3	4.80	16.62	3.31	29.39	1.13	44.75

A tabela 31 lista os precipitados intermetálicos encontrados nas amostras 1 e 2, com respectiva composição química medida por EDX, correlação com a tabela 20 e morfologia indicada pelas imagens geradas. A correlação com a tabela 20 foi feita pela comparação entre as composições químicas medidas por EDX dos precipitados encontrados nas amostras 1 e 2, com as composições das fórmulas percentuais dos possíveis precipitados indicados pela literatura para esta liga ou com as composições calculadas por Romig (1992) das fases μ , P e σ (tabelas 18 e 20).

A tabela 18 apresenta as possíveis fases secundárias nas ligas Ni-Cr-Mo. Pode-se observar que as fases μ (mu), P, σ (sigma) e η (Laves) são referenciadas por mais de uma bibliografia, no entanto as químicas definidas por cada bibliografia nem sempre são coincidentes. A fase μ (mu), por exemplo, é definida por bibliografias diferentes como Ni₇Mo₆, FeMo₆, (Ni, Fe, Co)₃(W, Mo, Cr)₂ ou ainda a composição calculada por Romig (1992) (Ni(33,1%), Mo(38,7%), Cr(19,3%), W(6,3%), Fe(2,1%), Co(0,6%)), no entanto todas

bibliografias se aproximam quanto a temperatura de estabilidade dessas fases intermetálicas, acima de 650°C. A fase δ , indicada por Nicoletti (2005), também ocorre em temperaturas altas, acima de 700°C, e a única fase, onde não encontrou-se na bibliografia a faixa de estabilidade, foi a $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$.

As únicas fases que são estáveis em temperaturas relativamente baixas são as C11b(oP6) - Ni_2Cr (300 a 400°C) e $\text{Ni}_2(\text{Cr,Mo})$ (300 a 650°C), entretanto com uma cinética de precipitação bastante lenta.

Somente precipitados com morfologia pontual e esparsa (figura 60) apresentaram coerência com a fase Ni_2Cr . Como precipitados isolados não afetam a resistência a corrosão intergranular das ligas de níquel (STEIGERWALD, 1992), como é o caso desses pontos, além do fato do precipitado da figura 60 se encontrar na matriz, e não nos contornos de grãos, a possível fase Ni_2Cr não pode ser relacionada com o processo de corrosão intergranular instalado na peça em estudo.

As fases que apresentaram composição medida por EDX que se aproximaram da fórmula percentual do $\text{Ni}_2(\text{Cr,Mo})$ também apresentaram morfologia pontual e esparsa. Seguindo o mesmo raciocínio aplicado à possível fase Ni_2Cr , não é possível relacioná-las com o processo de corrosão intergranular instalada na peça em estudo.

Os precipitados que estão relacionados com o processo de corrosão intergranular são os que se localizam no contorno de grão ou os que estão em contato com os mesmos. Os precipitados que atendem a esta condição se distribuem da seguinte forma:

- resíduos na superfície das amostras 1 e 2 dentro ou próximo de aberturas intergranulares;
- alinhados e dando continuidade à aberturas intergranulares em contornos de grãos;
- morfologia dendrítica dentro das aberturas ou ligados com os contornos de grãos.

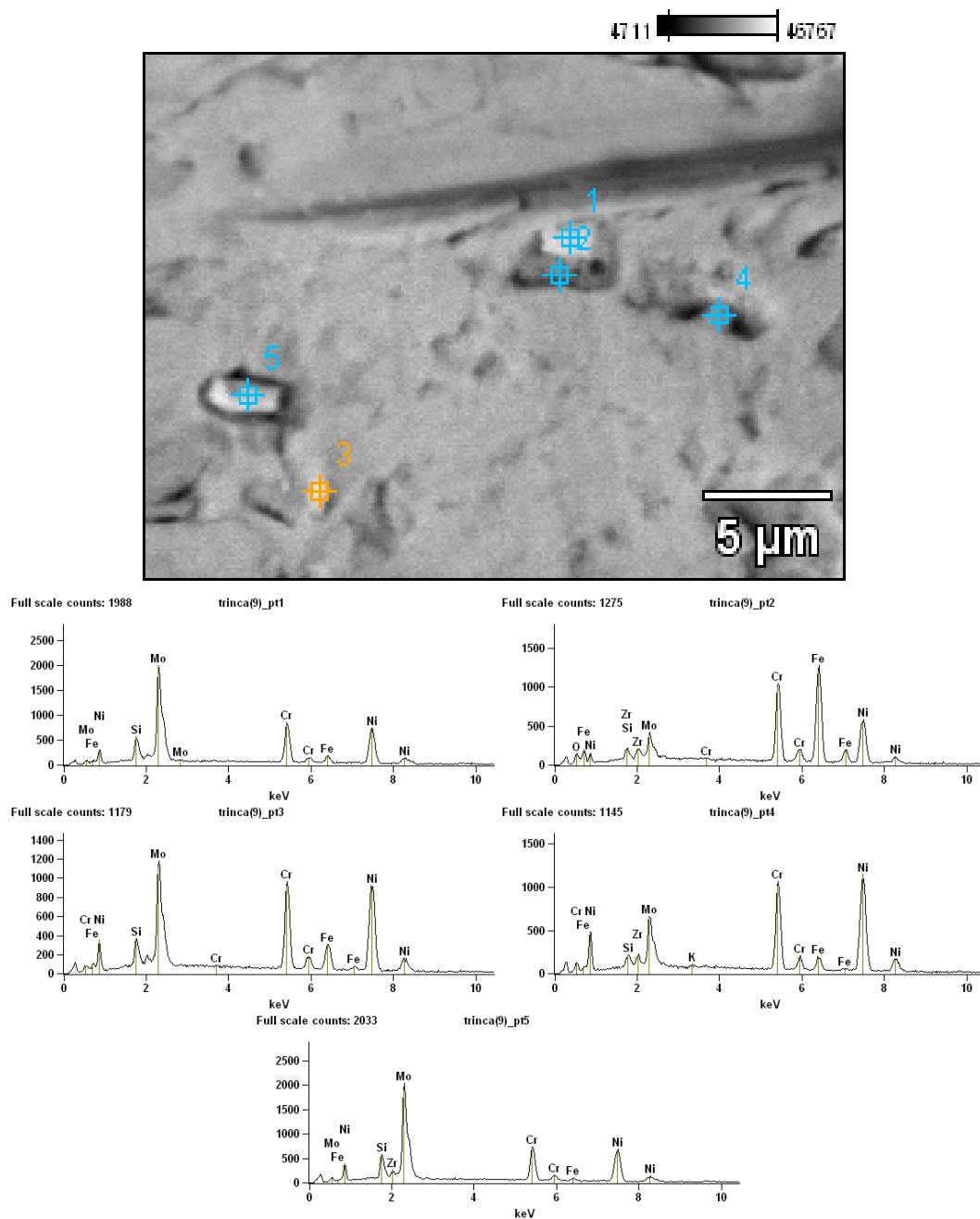


Figura 68 – Detalhe da figura 66 (moldura branca pontilhada) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 5000). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5.

Tabela 33. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 da figura 68.

	Peso %					
	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
Ponto 1	4.51	18.32	3.54	32.44		41.18
Ponto 2	1.38	21.99	38.53	27.42	2.21	8.47
Ponto 3	2.90	20.74	8.55	42.22		25.58
Ponto 4	1.17	23.40	4.17	53.05	1.81	16.08
Ponto 5	4.64	17.36	1.91	31.85	0.11	44.13

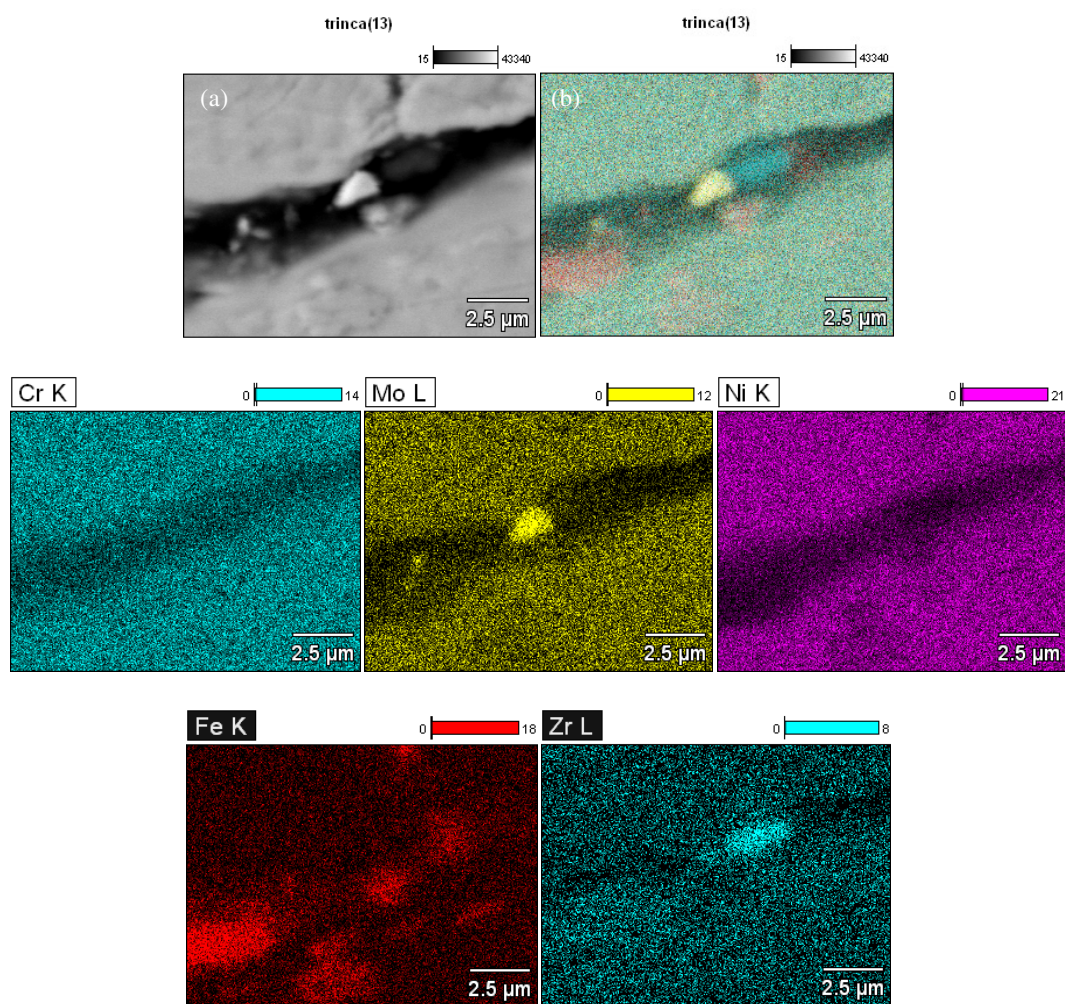


Figura 69 – Mapeamento por pontos de elementos químicos por EDX (amostra 1). Figura (a) - imagem de abertura com resíduo de precipitado rico em Mo (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 9500). Figura (b) - superposição dos pontos dos elementos Cr, Mo, Ni, Fe e Zr. Outras figuras mostrando a distribuição de pontos de cada elemento.

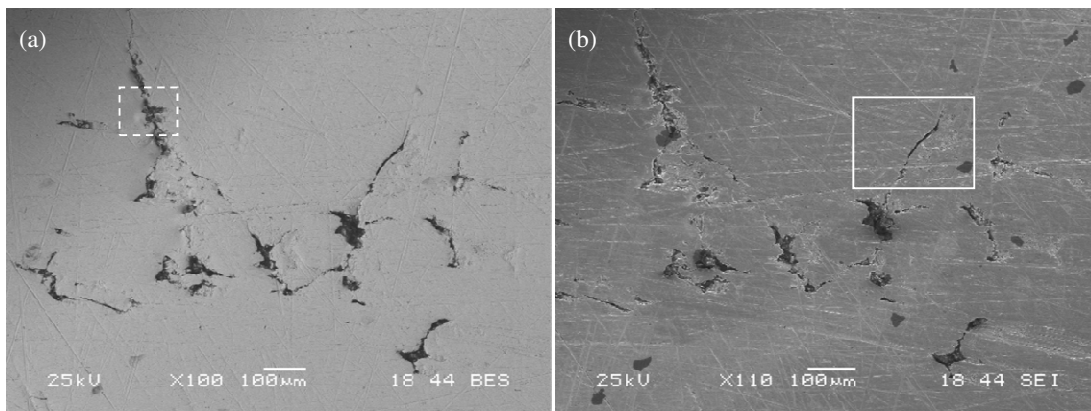


Figura 70 – Superfície da amostra 2 não polida e não atacada. Figura (a) - varredura com elétron retroespalhado. Moldura branca pontilhada mostra área da figura 72. Figura (b) - varredura com elétron secundário. Moldura branca contínua mostra área da figura 71.

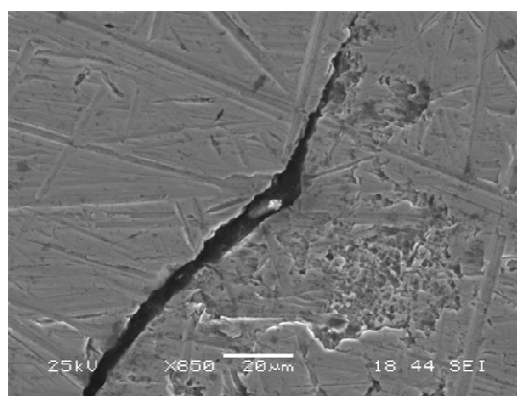


Figura 71 – Detalhe da figura 70(b).

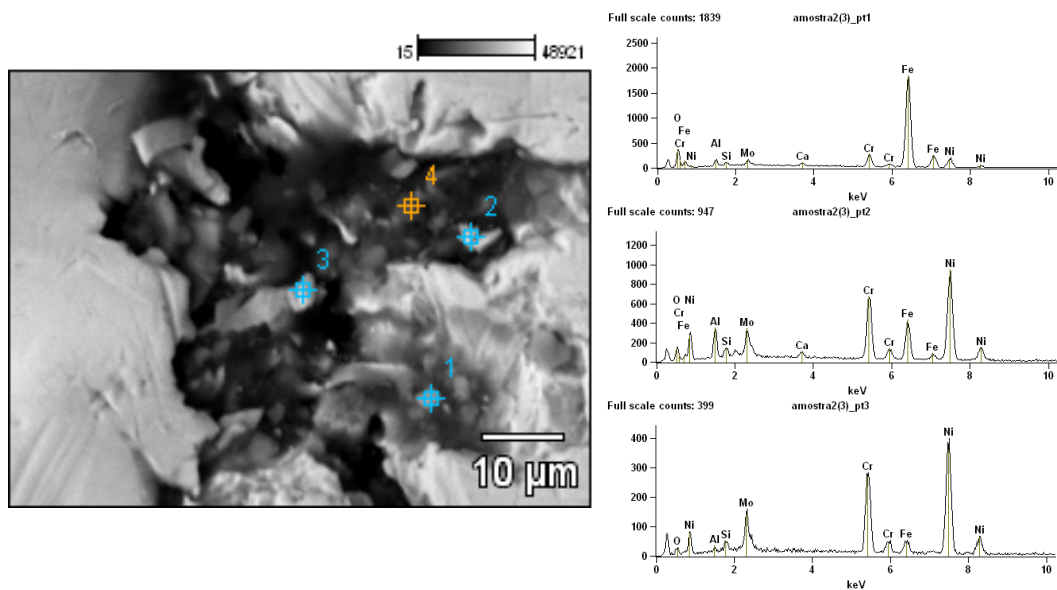


Figura 72 – Detalhe da figura 70(a) (BE - Voltagem de aceleração 25 kV e ampliação 1900). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2 e 3.

Tabela 34. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 72.

	Peso %						
	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	3.04	1.38	1.24	6.01	74.26	10.06	4.01
Ponto 2	7.52	2.16	1.25	18.29	13.87	46.02	10.89
Ponto 3	0.87	1.87		23.13	4.82	55.98	13.33

Baseado na tabela 31, as fases que atendem a estas morfologias foram as fases coerentes com μ , P e $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$. Os intermetálicos μ e P são estáveis entre 650°C e 1200°C para as ligas ternárias Ni-Cr-Mo, entretanto não foi encontrado referência bibliográfica indicando a faixa de estabilidade para o precipitado $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$. Um dos precipitados encontrados coerentes com a formula percentual do $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$ tem morfologia dendrítica. Vale ressaltar que esta morfologia é tipicamente formada no processo de solidificação de muitos metais e ligas, onde o crescimento cristalino assume um formato distinto de árvore durante o congelamento (SMALLMAN, BISHOP, 1999). Ou seja, a formação de geometria dendrítica não acontece na difusão em estado sólido, o que indica que os precipitados com esta forma são originários do processo de fundição da peça.

Outro ponto que pode apresentar importância no entendimento desta avaliação, é o fato que, tanto os precipitados, quanto a matriz, listados nas tabelas 30 e 31, respectivamente, apresentaram altos teores de silício. Vale lembrar que o Si em excesso promove a estabilização de fases intermetálicas em ligas contendo Fe, Co, Mo e W (KLARSTROM, 1992; HOUSKA, 2000; HAYNES, 1992; SHREIR, 2000). A especificação ASTM A-494-03 CX2MW permite um máximo de 0,5%, no entanto HAYNES (1992) recomenda que o teor de silício seja mantido abaixo dos 0,5% nessas peças fundidas.

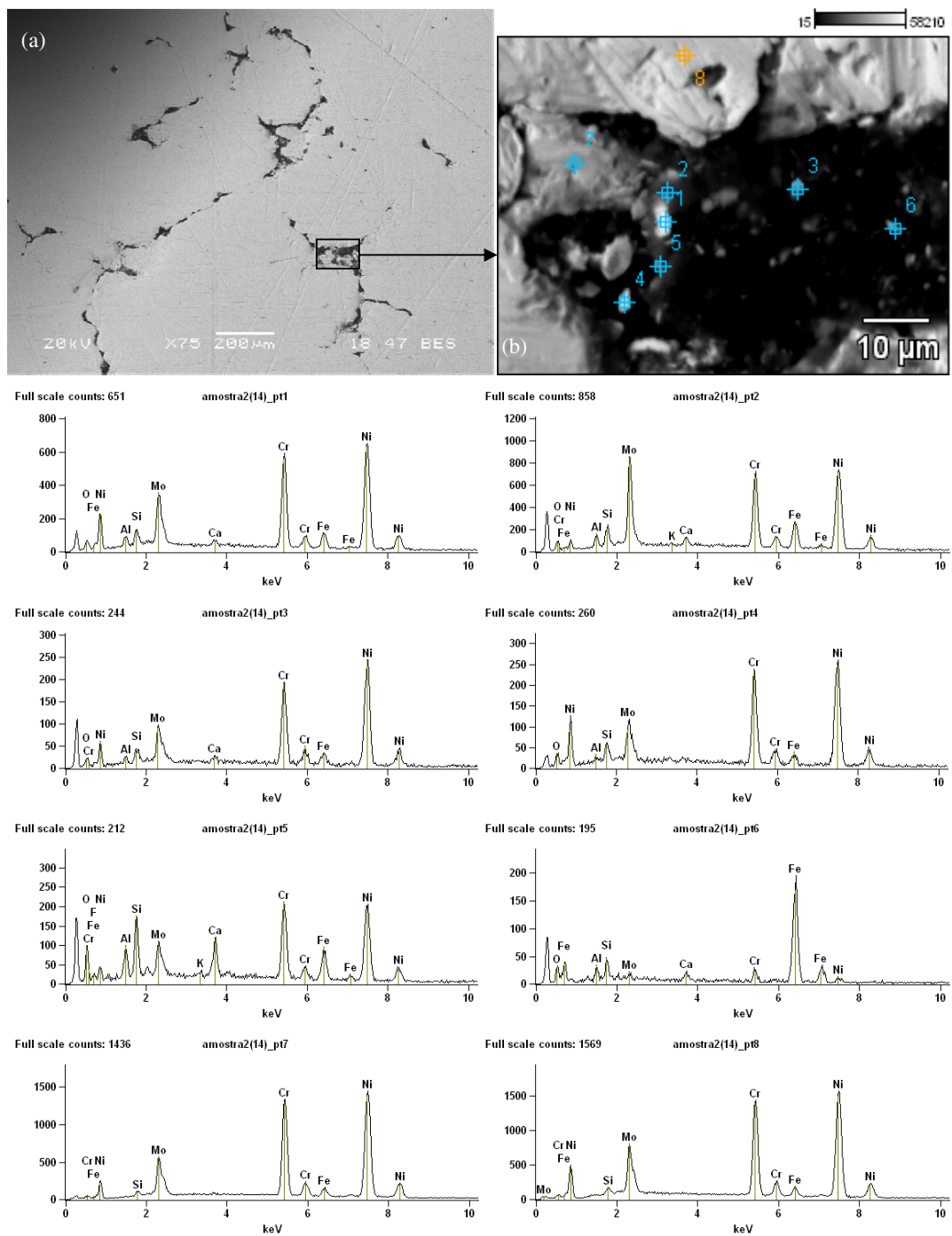


Figura 73 – Figura (a) - superfície da amostra 2 não polida e não atacada (BE). Figura (b) - detalhe da figura 73(a) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 2000). Gráficos de EDX dos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

Tabela 35. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 73.

	Peso %								
	F	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1		1.27	1.69		0.85	22.52	5.02	54.24	14.40
Ponto 2		1.64	2.13	0.16	1.30	18.80	9.49	44.38	22.11
Ponto 3		1.33	1.91		0.81	22.56	4.21	58.93	10.24
Ponto 4		0.75	2.22			24.23	4.20	56.88	11.73
Ponto 5	4.54	3.69	6.74	0.55	5.14	18.61	11.68	39.75	9.29
Ponto 6		3.39	4.04		2.42	4.50	76.71	5.94	3.01
Ponto 7			0.46			25.52	3.03	60.52	10.47
Ponto 8			0.91			25.18	2.81	57.83	13.26

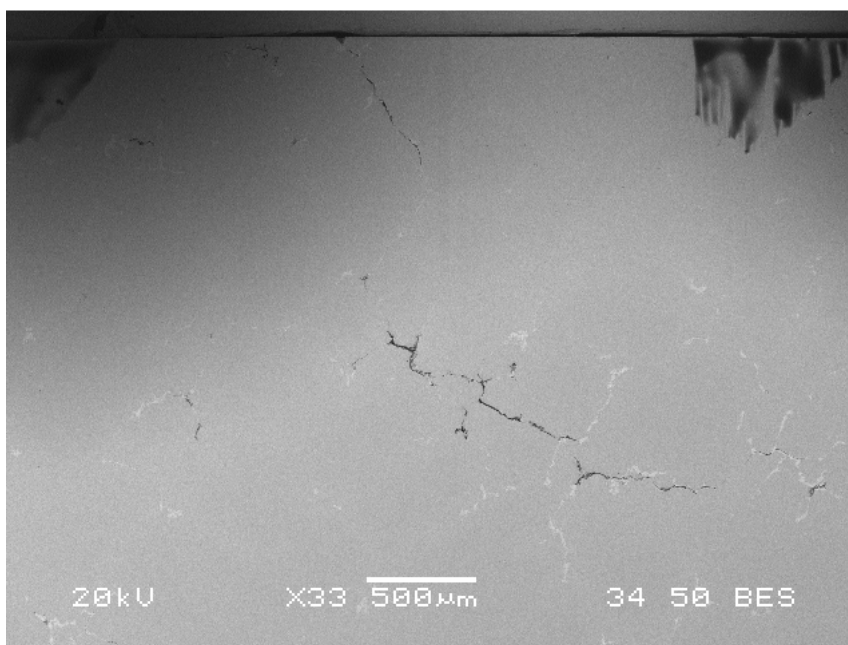


Figura 74 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE). Presença de aberturas lineares (preto) e precipitados alinhados (cor clara) com aspecto morfológico intergranular. Matriz em cinza. Superfície da amostra no topo da figura.

Diante dos resultados encontrados, pode-se afirmar que os intermetálicos analisados e relacionados com o processo de corrosão intergranular, são oriundos do processo de fundição da peça. Vale relembrar que a região 1 sofreu abrasão severa, o que pode ter promovido um aumento não mensurado de temperatura, localizadamente no anel guia desgastado. É possível que tenham ocorrido altas temperaturas neste anel, entretanto, seja qual for a temperatura atingida, esta não se aproximou dos 650°C mínimos para iniciar um processo de difusão em estado sólido que leva-se a formação da fase μ (mu) (conforme modelo proposto por Romig

(1992)), uma vez que próximo ao anel desgastado, existe um medidor de temperatura que não apresentou variação anormal de temperatura (figura 88). Além da temperatura do termopar, a temperatura do óleo de lubrificação também é acompanhada e também não foi verificada variação anormal de temperatura. Complementando este raciocínio, a região 2, que apresentou-se rica em precipitados intermetálicos no corte transversal analisado, não sofreu o processo de abrasão. Mesmo que as temperaturas na região 1 fossem muito altas e fossem transmitidas para a região 2, o fluxo térmico, que teria se originado no anel guia central, se distribuiria por igual em todo e qualquer raio da circunferência do “hub” na direção centro para as extremidades, uma vez que a condutividade térmica é uma propriedade isotrópica, promovendo assim o aquecimento por igual de todos os raios, no entanto, apenas uma faixa linear específica (figuras 8(a), 9(a) e 41) apresentou sensibilização no meio em questão. Esta susceptibilidade localizada no fundo do “hub” é também uma forte evidência que os precipitados, incluindo o $(Ni,Cr)7Mo6$, são oriundos do processo de fundição, uma vez que fisicamente não é possível ocorrer um fluxo térmico preferencial, do centro para as bordas da circunferência, em um específico raio durante a operação. Vale ressaltar que qualquer raio passa por um determinado grau 950 vezes durante o período de um minuto, ou seja, as condições operacionais são idênticas para cada raio do “Hub”.

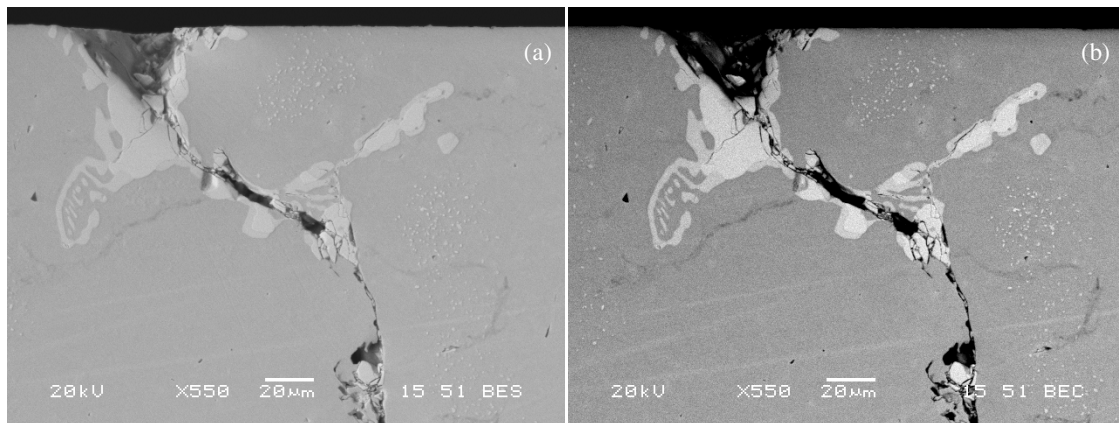


Figura 75 – Detalhe da figura 74 (descontinuidade iniciada na superfície). Precipitados ainda não dissolvidos no caminho de corrosão intergranular apresentam-se quebradiços, indicativo da natureza frágil dos mesmos. Presença de pontos de precipitados esparsos na matriz próximos ao contorno de grão e precipitado com aspecto morfológico dendrítico.

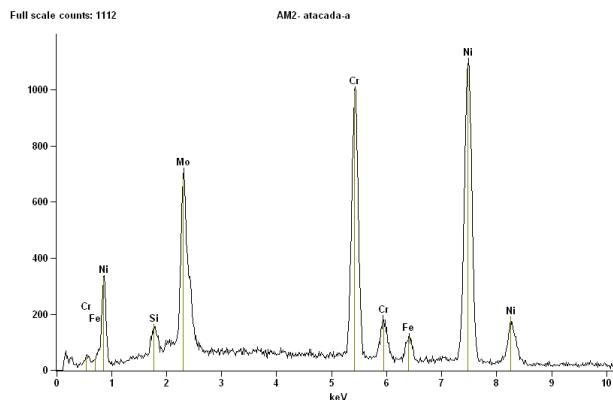


Figura 76 – Gráfico de EDX de toda região da figura 75.

Tabela 36. Resultado da análise de EDX de toda região da figura 75 .

Quantitative Results AM2- atacada-a				
Element	Net Counts	Weight %	Atom %	Compnd %
Si	1108	1.28	2.73	1.28
Cr	15163	24.42	28.13	24.42
Fe	1331	2.72	2.92	2.72
Ni	18718	54.35	55.46	54.35
Mo	11397	17.23	10.76	17.23
Total		100.00	100.00	100.00

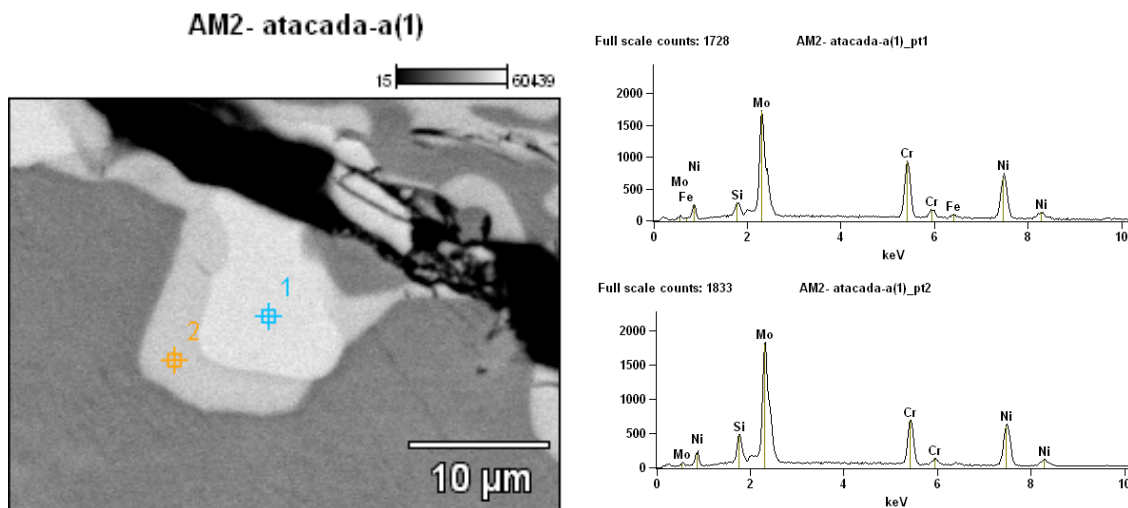


Figura 77 – Detalhe da figura 75 (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 3500).

Tabela 37. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 77.

	Peso %				
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	2.15	22.62	2.22	33.43	39.58
Ponto 2	4.44	17.71		31.68	46.16

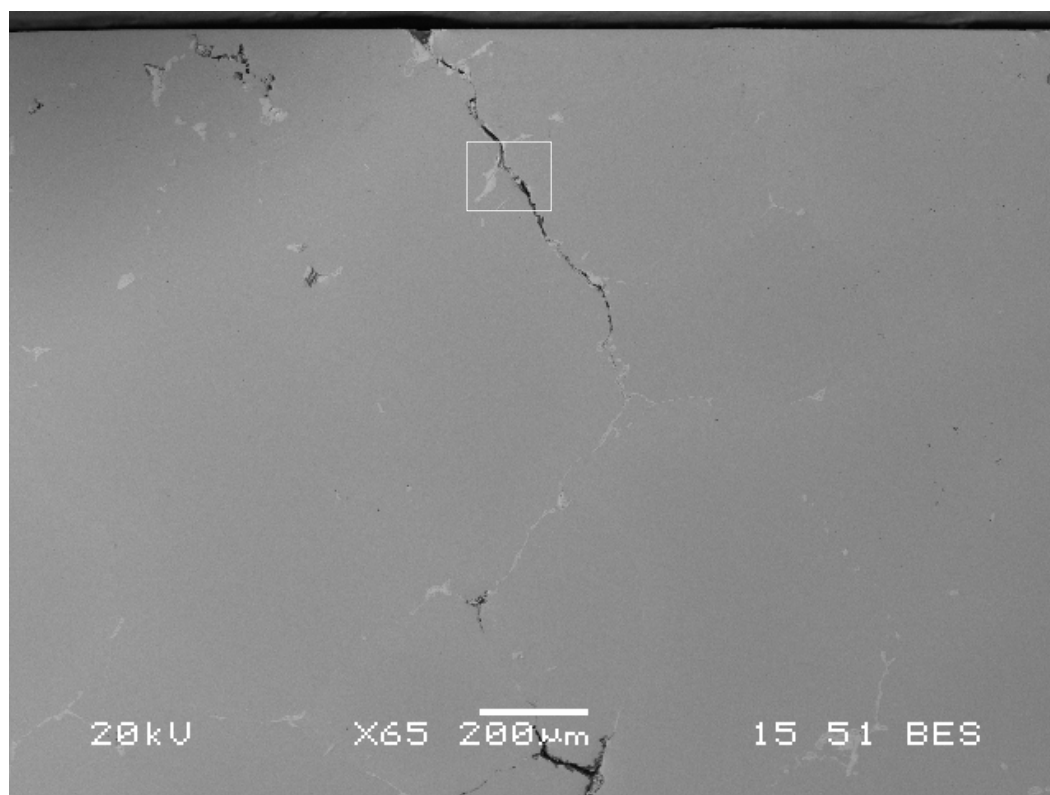


Figura 78 – Ampliação da figura 74.

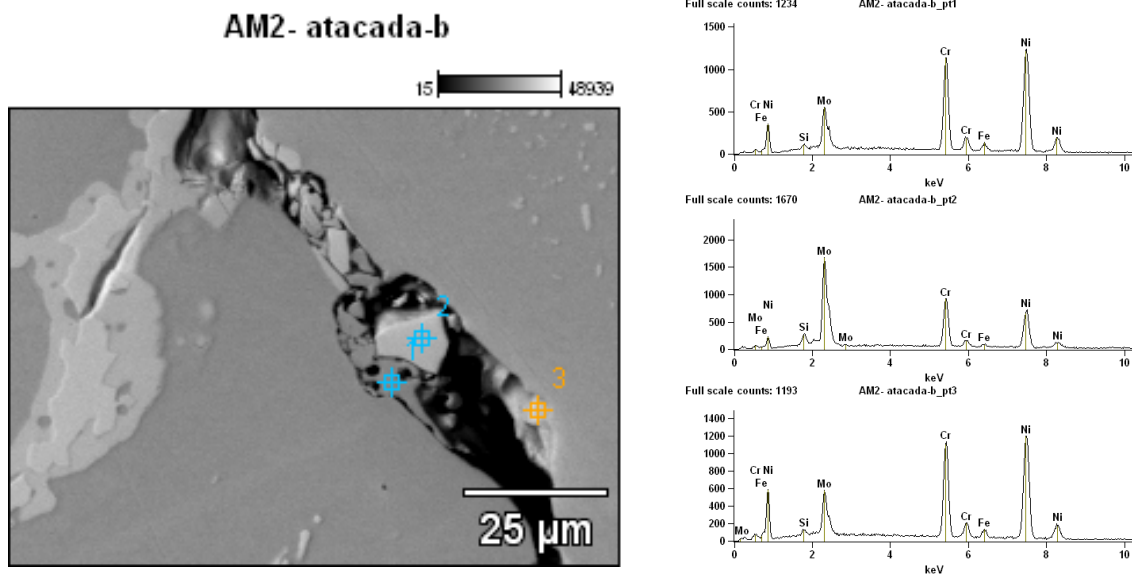


Figura 79 – Detalhe da figura 78 (moldura branca) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 1300). Continuação do caminho de corrosão intergranular da figura 75.

Tabela 38. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 79.

	Peso %				
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	0.72	25.27	3.05	58.54	12.42
Ponto 2	2.16	22.50	1.77	34.67	38.90
Ponto 3	0.68	25.65	2.82	58.53	12.32

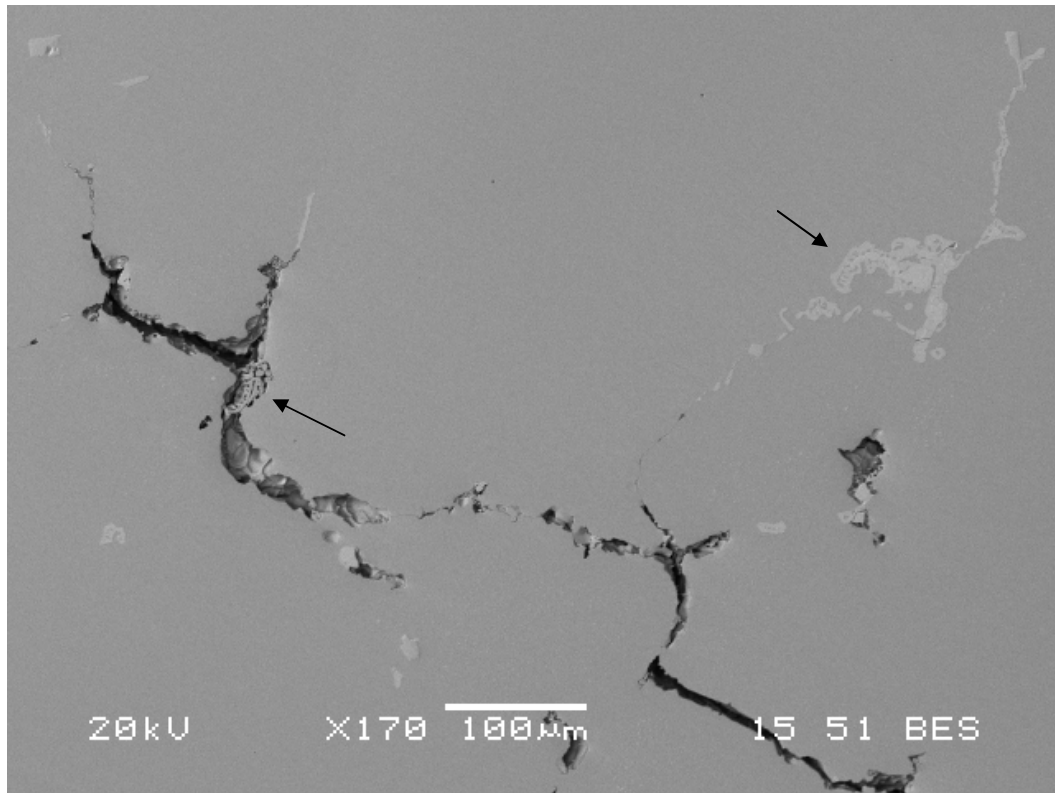


Figura 80 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE). Presença de aberturas e precipitados alinhados com aspecto morfológico intergranular. Setas indicando precipitado dissolvido com morfologia dendrítica (esquerda) e precipitado intacto com morfologia dendrítica (direita).

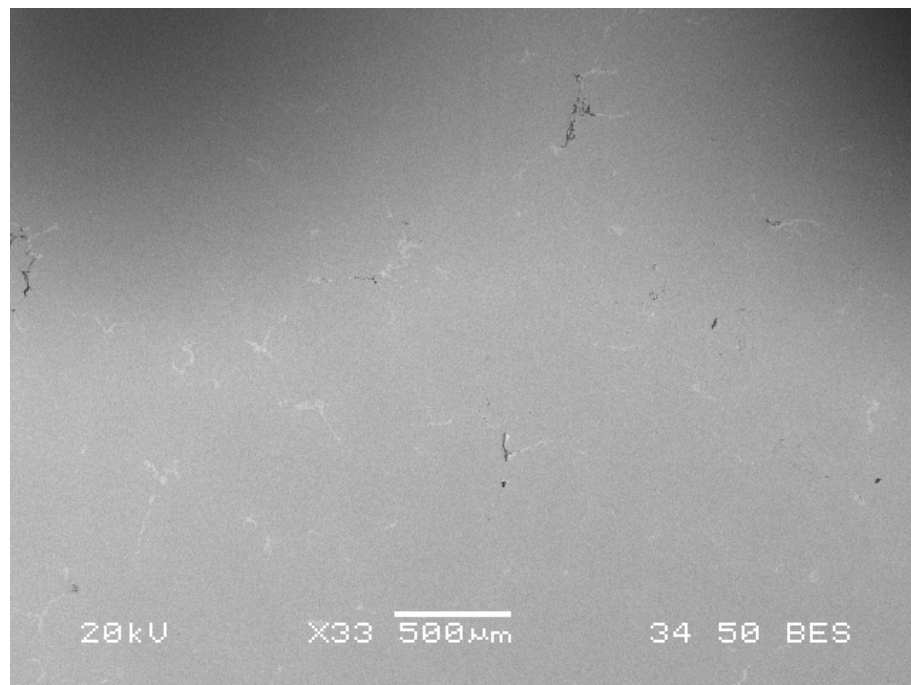


Figura 81 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE) a aproximadamente 4,5 mm de profundidade da superfície da amostra. Presença de precipitados com aspecto morfológico intergranular e poucas aberturas.

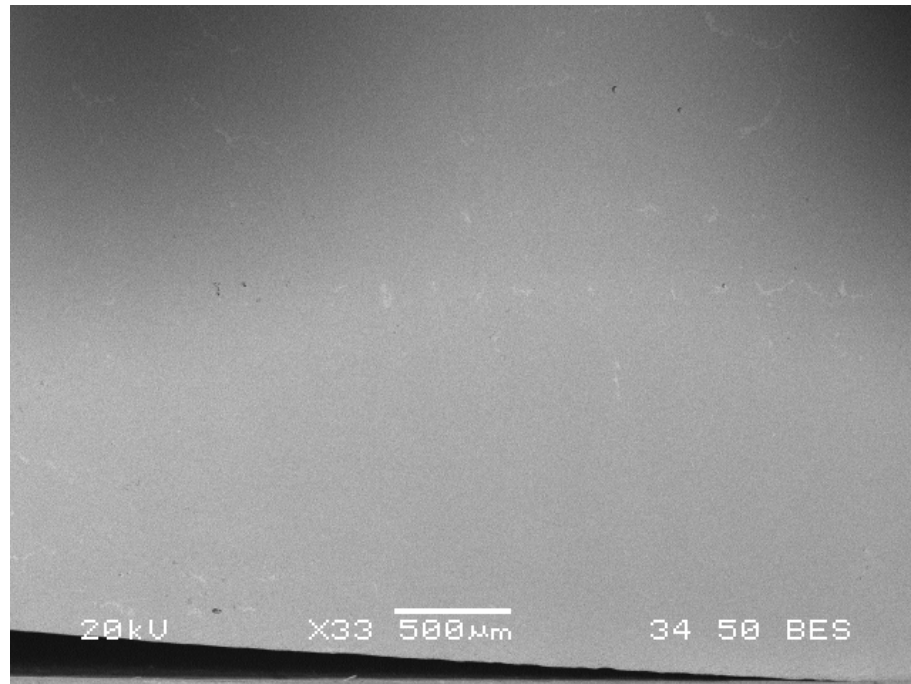


Figura 82 – Seção transversal da amostra 2 polida e atacada com ácido crômico (BE) a aproximadamente 9,0 mm de profundidade da superfície da amostra (borda inferior da seção transversal na borda inferior da figura). Presença de menos precipitados e ausência de aberturas intergranulares.

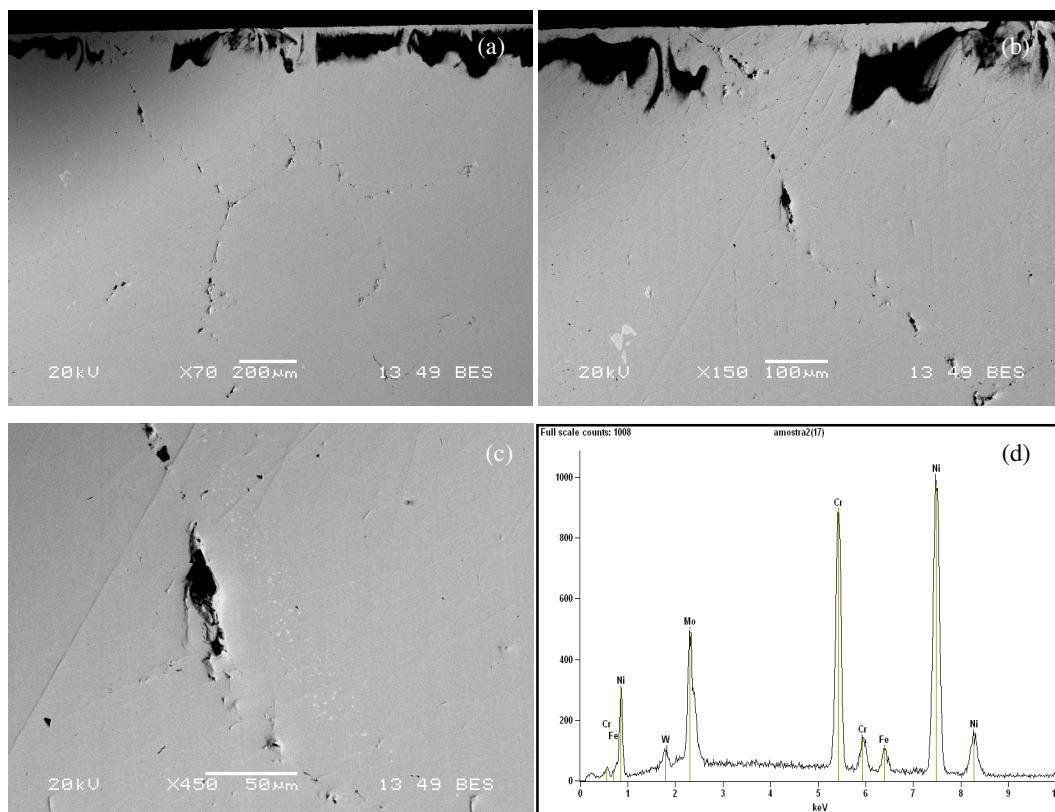


Figura 83 – Seção transversal da amostra 2 polida e não atacada (BE). Figura (a) - presença de aberturas com aspecto morfológico intergranular; superfície da amostra no topo superior. Figura (b) - alguns precipitados com aspecto morfológico dendrítico; superfície da amostra no topo superior. Figura (c) outros precipitados esparsos pontuais. Figura (d) - gráfico de EDX de toda região da figura (c).

Tabela 39. Resultado da análise de EDX de toda região da figura 83(c).

Element	Quantitative Results amostra2(17)			
	Net Counts	Weight %	Atom %	Compnd %
Cr	12882	23.59	27.95	23.59
Fe	1083	2.51	2.77	2.51
Ni	17124	56.26	59.04	56.26
Mo	7814	14.12	9.07	14.12
W	421	3.52	1.18	3.52
Total		100.00	100.00	100.00

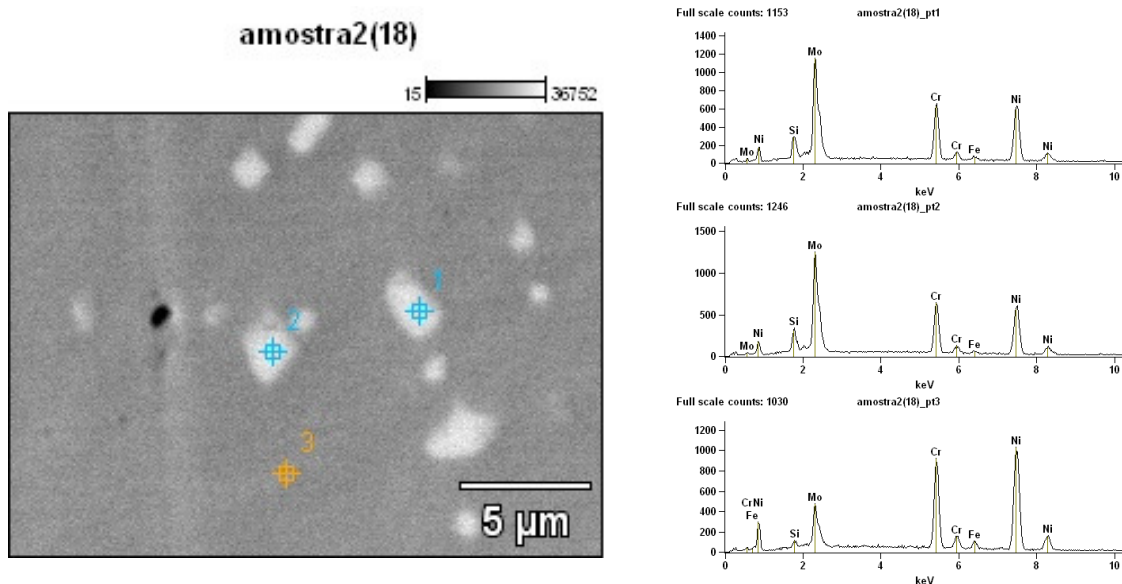


Figura 84 – Análise dos precipitados com morfologia de pontos esparsos da figura 83(c) (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 6000).

Tabela 40. Resultados das análises de EDX dos pontos 1, 2 e 3 da figura 84.

	Peso %				
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	3.72	19.52	1.81	39.73	35.21
Ponto 2	3.64	19.22	1.58	37.57	37.99
Ponto 3	0.63	24.39	2.66	59.51	12.81

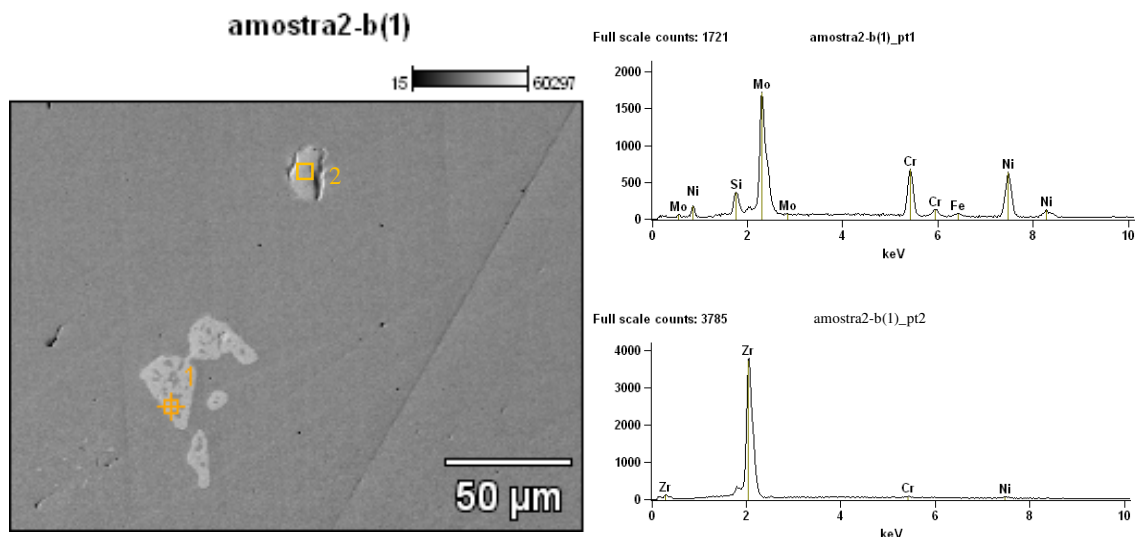


Figura 85 – Análise de precipitado com morfologia dendrítica e inclusão. Ampliação da figura 83(b). (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 600).

Tabela 41. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 85.

	Peso %					
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Zr
Ponto 1	3.77	18.15	1.20	31.48	45.40	
Ponto 2		1.39		2.58		96,03

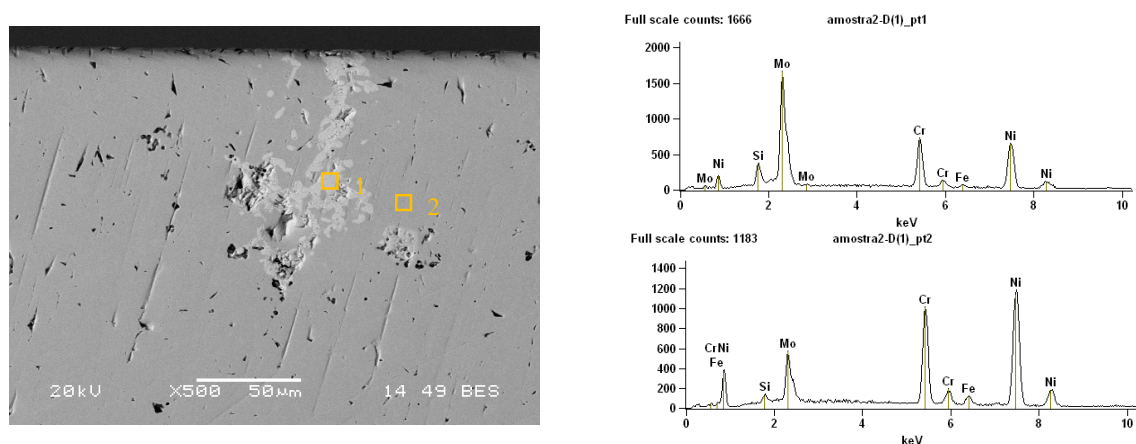


Figura 86 – Seção transversal da amostra 2 polida e não atacada (BE). Presença de precipitados com morfologia dendrítica. Superfície da amostra no topo superior. Gráficos de EDX dos pontos 1 e 2.

Tabela 42. Resultados das análises de EDX dos pontos 1 e 2 da figura 86.

	Peso %					
	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	
Ponto 1	3.61	19.04	1.54	34.36	41.44	
Ponto 2	0.99	23.41	3.25	59.67	12.67	

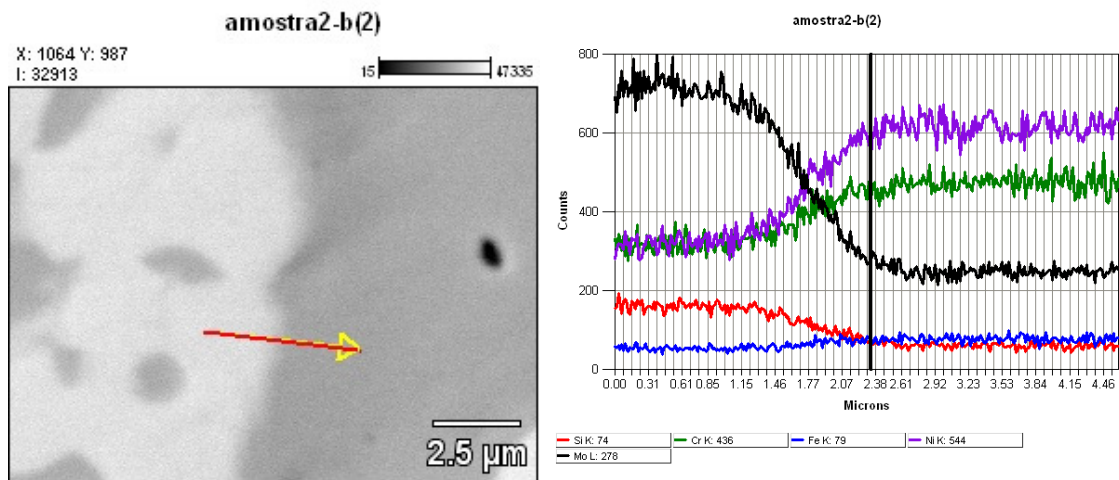


Figura 87 – Mapeamento linear de elementos químicos por EDX partindo do precipitado com morfologia dendrítica da figura 85 até a matriz. A linha preta no gráfico representa a região de contato entre a matriz e o precipitado. (BE - Voltagem de aceleração 20 kV e ampliação 9000).

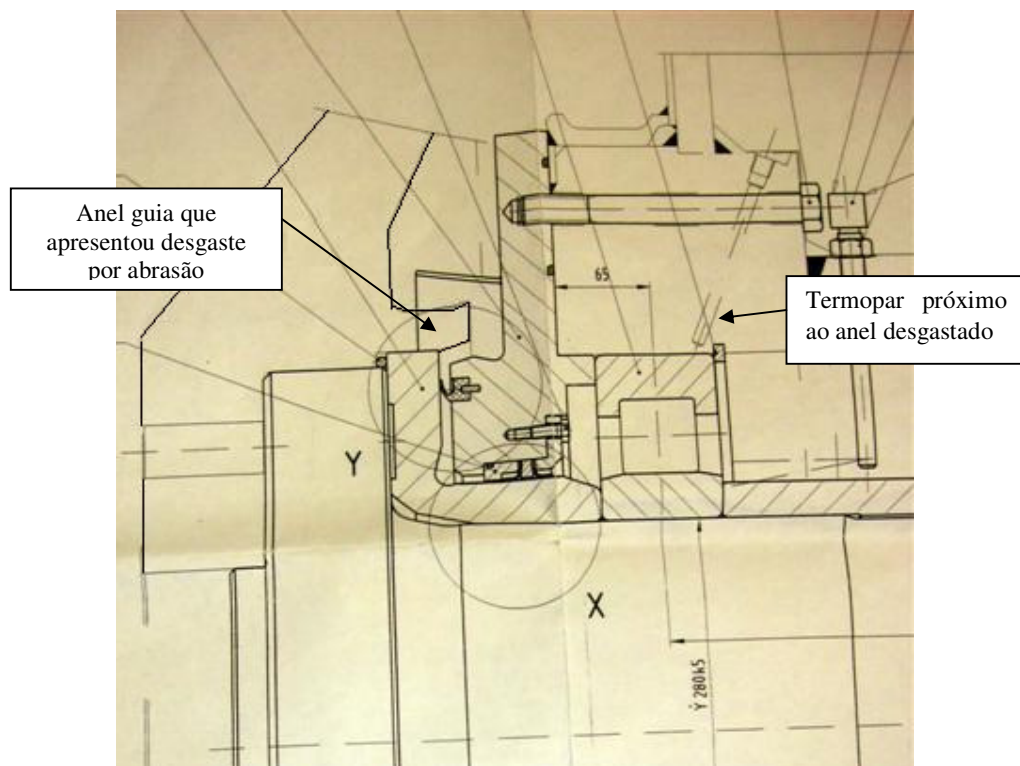


Figura 88 – Desenho do equipamento mostrando o detalhe do medidor de temperatura próximo ao anel desgastado por abrasão (região de análise 1). Unidades em milímetro.

5.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECOZIMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO

Antes da realização do tratamento de recozimento de solubilização da peça de 200 x 100 mm da região 2, foi realizada réplica metalográfica com microscopia ótica com o intuito de criar um padrão visual comparativo em relação a presença de precipitados.

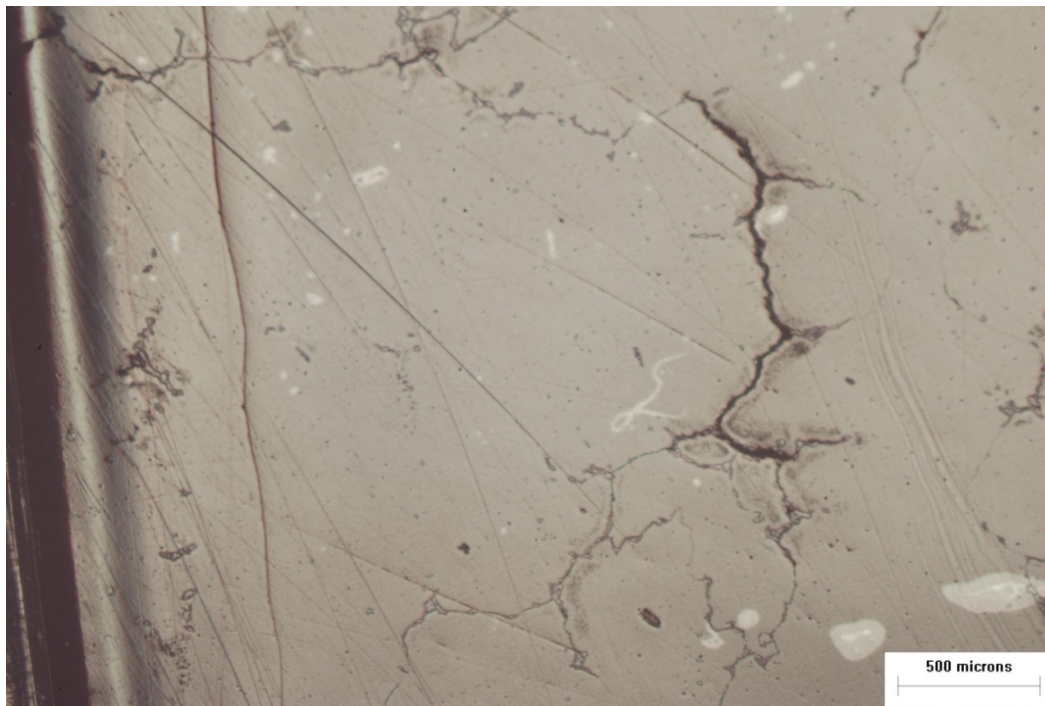


Figura 89 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados com aspecto morfológico intergranular. Superfície da amostra no lado esquerdo da figura. Aumento de 25x.

As figuras 89, 90, 91, 92, 93 e 94 apresentam as imagens geradas nesta etapa. Pode-se verificar o mesmo padrão encontrado no corte transversal da amostra 2, com aberturas lineares morfolologicamente intergranulares, originadas na superfície e propagando seguindo os contornos de grãos para o interior da peça. Verificou-se que os finais das aberturas intergranulares usualmente são continuados por precipitados alinhados e contínuos, com morfologia também tipicamente intergranular. A quantidade de aberturas lineares intergranulares diminuem a proporção que aprofunda-se no interior da peça (figuras 89 e 93).

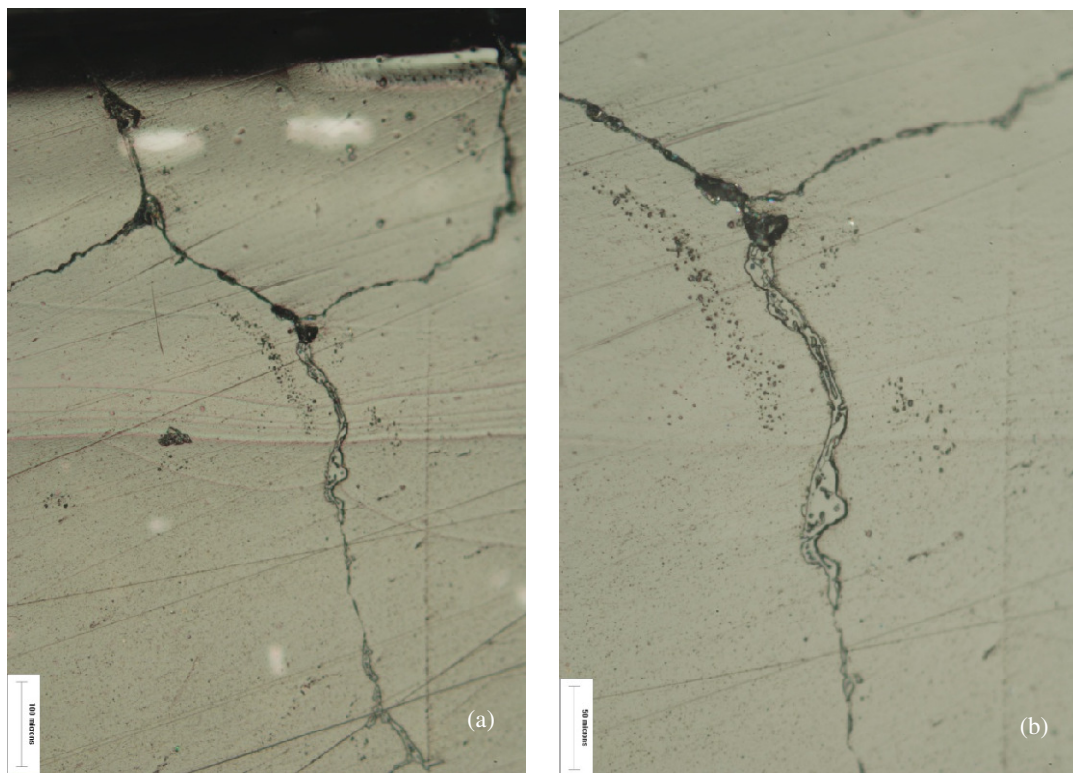


Figura 90 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados intergranulares e precipitados esparsos próximos dos contornos de grãos. Superfície da amostra no topo da figura (a). Figura (a) - aumento de 100x; Figura (b) - aumento de 200x.

Verificou-se também na matriz, próximo a algumas aberturas intergranulares, a presença de precipitados pontuais esparsos como mostrado nas figuras 90, 91 e 92.

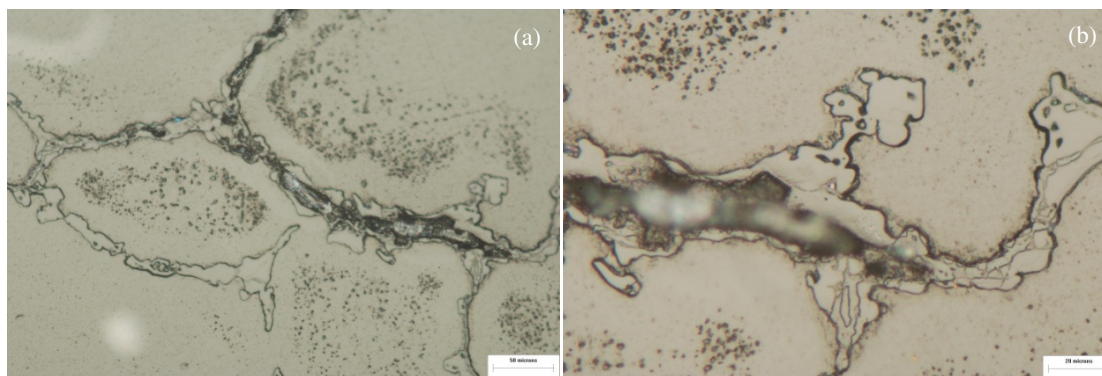


Figura 91 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 2,5 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados intergranulares e precipitados esparsos próximos dos contornos de grãos. Figura (a) - aumento de 200x e figura (b) detalhe de (a) com aumento de 500x.

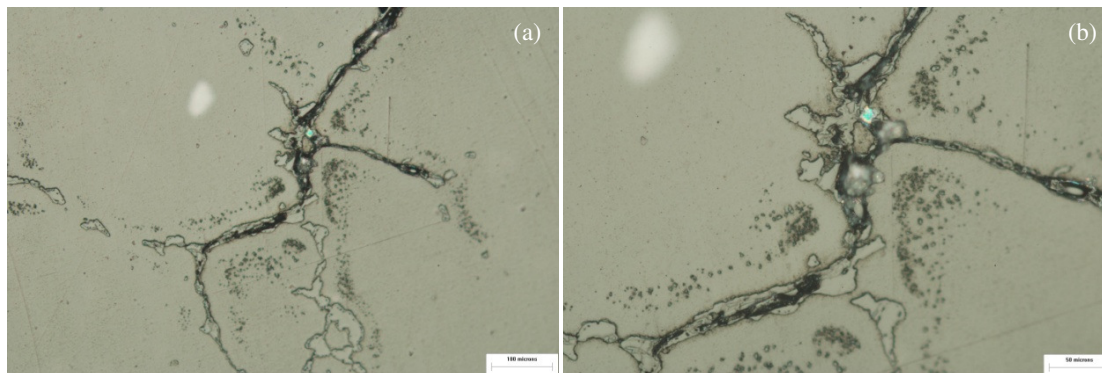


Figura 92 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 7 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de aberturas e precipitados alinhados intergranulares e precipitados esparsos próximos dos contornos de grãos. Figura (a) - aumento de 100x e figura (b) detalhe de (a) com aumento de 200x.

A rampa de aquecimento, patamar e resfriamento do processo de recozimento de solubilização foram registrados conforme carta gráfica apresentada na figura 95. Todo o processo durou aproximadamente 8 horas e 45 minutos, sendo que o patamar durou 30 minutos. Nos primeiros 15 minutos do patamar, os termopares 3, 4, 5 e 6 indicaram temperaturas acima de 1205°C e os pontos 1 e 2 temperaturas entre 1200°C e 1205°C. Nos últimos 15 minutos do patamar, todos os termopares apresentaram temperatura acima de 1205°C, conforme mostrado na figura 52(a). O resfriamento foi brusco em água com redução da temperatura de acima de 1205°C para aproximadamente 100°C em 4 minutos. O tempo total do resfriamento foi de 15 minutos. A fotos da figura 102 apresentam partes da atividade de remoção da peça tratada do forno, após o patamar de solubilização, e a figura 103 o momento do resfriamento à água.

Durante o resfriamento houve desarme do sistema elétrico, o qual foi reativado logo que detectada a anormalidade, para garantir o registro final do resfriamento. Pode-se observar na carta gráfica (figura 95) a interrupção da linha de resfriamento. Este desligamento pode estar relacionado com a limitação das resistências, descritas no capítulo Materiais e Métodos.

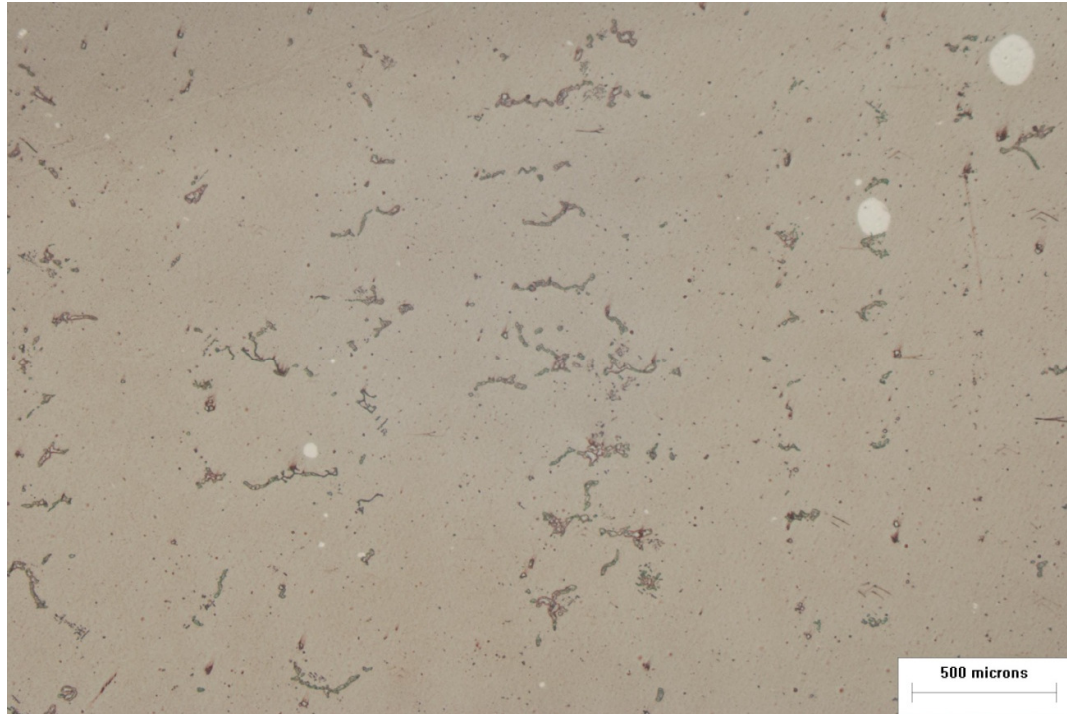


Figura 93 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 20 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de precipitados. Aumento de 25x.

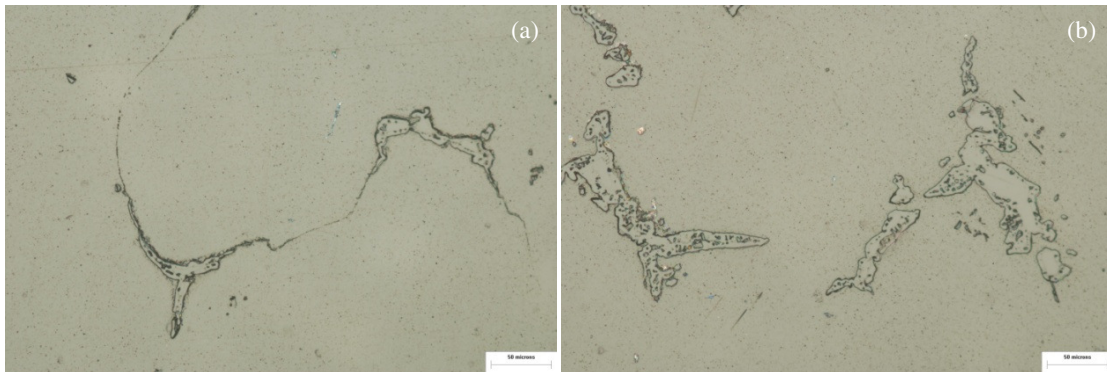


Figura 94 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2 antes do tratamento térmico de recozimento de solubilização. Figura (a) – a 20 mm de profundidade. Figura (b) – a 25 mm de profundidade. Presença de precipitados com morfologia intergranular alinhados. Aumento de 200x.

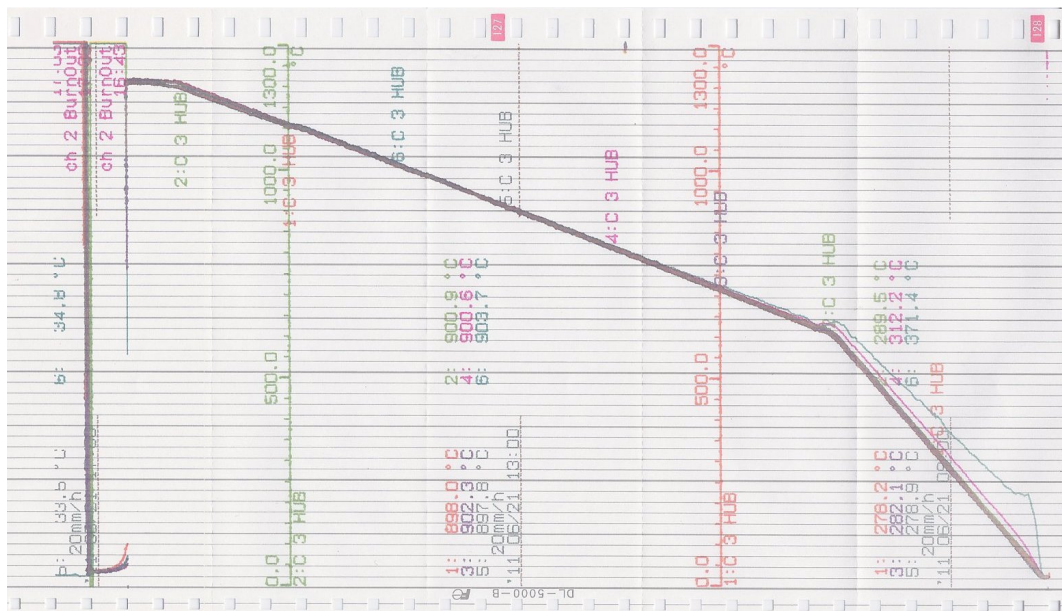


Figura 95 – Carta gráfica com rampa de aquecimento e patamar do processo de recozimento de solubilização do corte transversal da região 2. A carta deve ser interpretada temporalmente da direita para a esquerda.

Os resultados do tratamento térmico aplicado não foram satisfatórios uma vez que o ensaio de réplica metalográfica realizada após o tratamento demonstrou que não houve a solubilização total dos precipitados. A figura 96 apresenta o corte transversal da superfície até aproximadamente 3,5 mm de profundidade com ampliação de 25x, onde os precipitados alinhados, que davam continuidade às aberturas intergranulares, apresentaram uma aparente diminuição em relação a mesma região antes do tratamento (réplica da figura 89), entretanto, ampliando-se o aumento, pode-se verificar a existência de precipitados dentro de aberturas como mostrado nas figuras 97 e 98 (1 mm de profundidade) e figuras 99 e 100 (2 mm de profundidade).

A 20 mm de profundidade também observou-se, com uma ampliação de 25x (figura 101), uma aparente diminuição em relação à mesma profundidade antes do tratamento térmico (réplica da figura 93), no entanto, os precipitados se mantiveram presentes quando observados a uma maior aproximação (figura 101).



Figura 96 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, após o tratamento térmico de recozimento de solubilização. Superfície da amostra no lado direito da figura. Aumento de 25x.

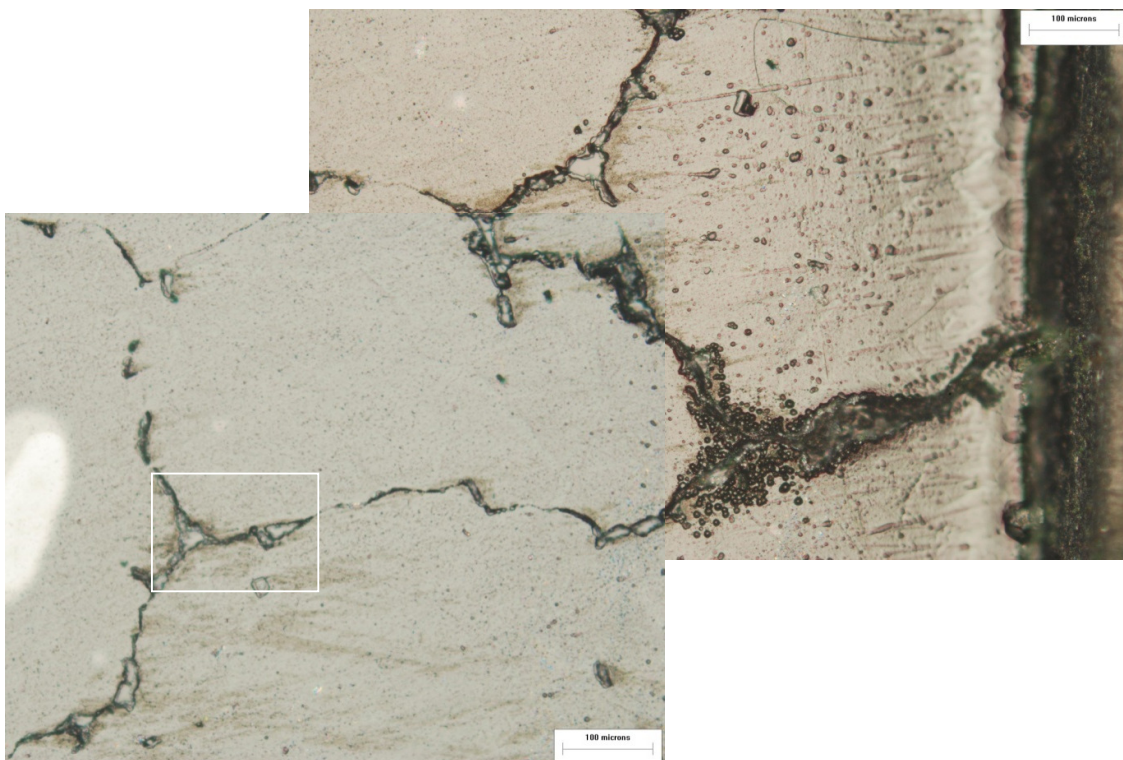


Figura 97 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, lado em contato com o licor ácido, após o tratamento térmico de recozimento de solubilização. Superfície da amostra no lado direito da figura. Moldura em branco mostrando área da figura 98. Aumento de 100x.

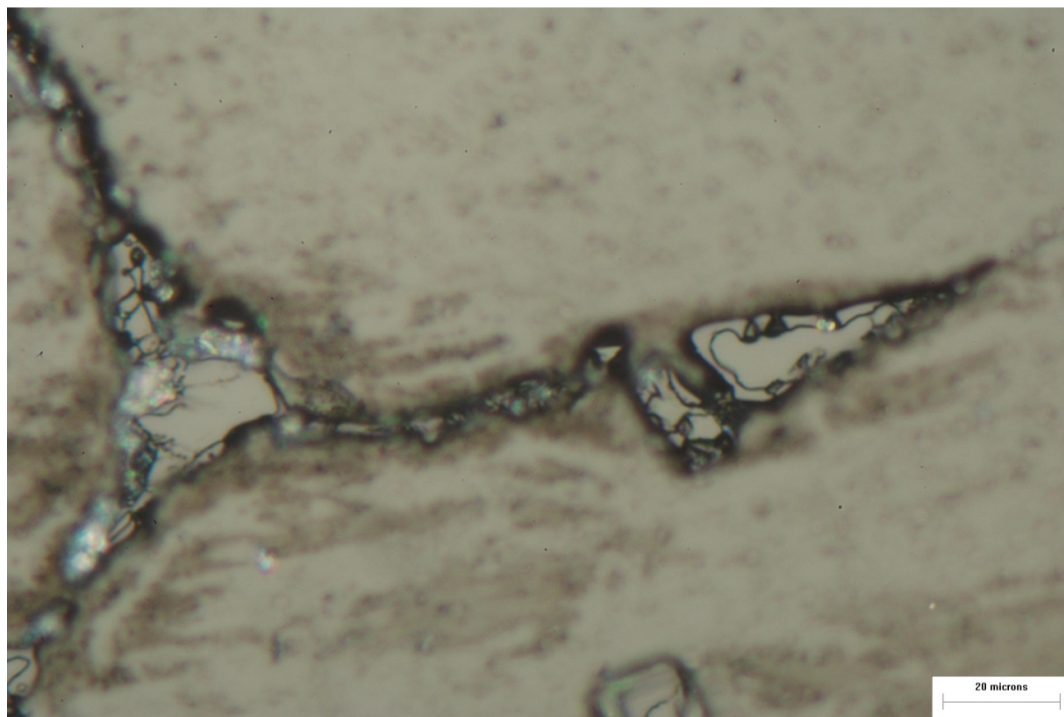


Figura 98 – Ampliação da figura 97 (moldura branca). Precipitados em aberturas intergranulares com aparência frágil. Aumento de 500x.

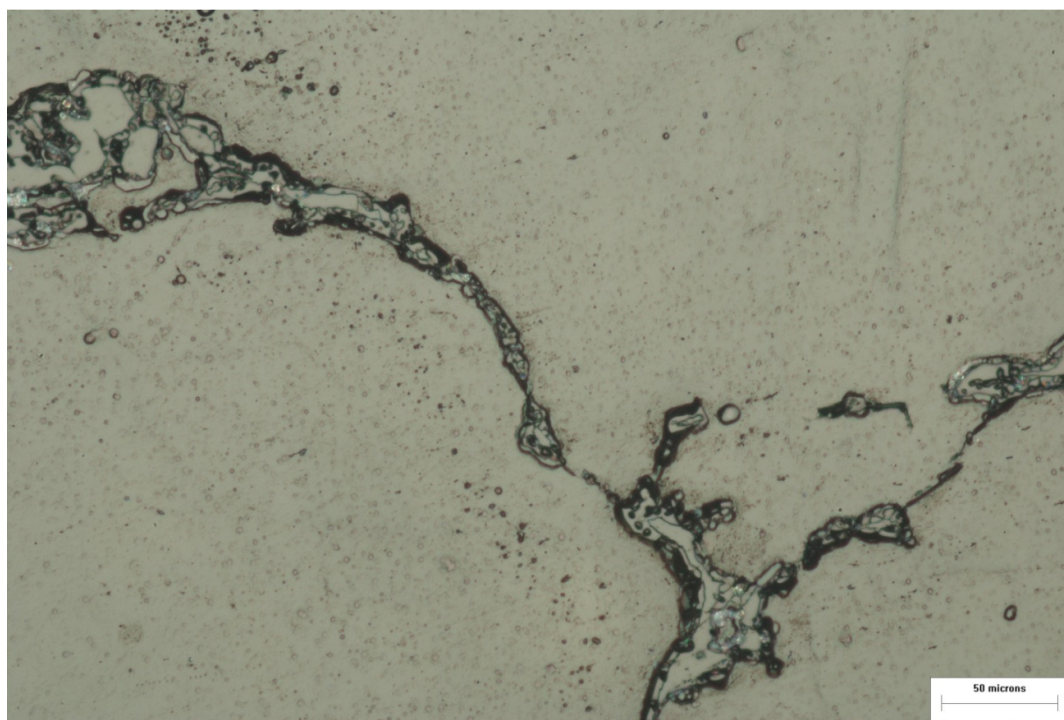


Figura 99 – Precipitados em aberturas intergranulares a 2 mm de profundidade. Aumento de 200x.

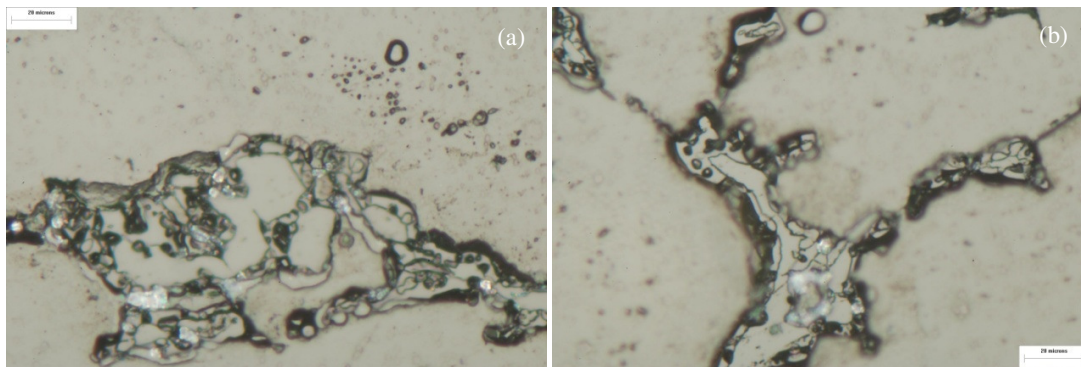


Figura 100 – Ampliações em 500x da figura 99.



Figura 101 – Réplica metalográfica do corte transversal da região 2, a 20 mm de profundidade da borda em contato com o licor ácido, após o tratamento térmico de recozimento de solubilização. Presença de precipitados. Aumento de 25x e detalhe com aumento de 500x.

Diante da comparação entre as réplicas metalográficas antes e depois do tratamento, pode se concluir que o procedimento proposto em Materiais e Métodos não foi eficaz, sendo necessário a reavaliação do limite mínimo de temperatura e o tempo mínimo na temperatura de patamar. Vale ressaltar que o limite mínimo de 1205°C utilizado é o recomendado por diversas literaturas como Houska (2000), SFSA (2004), CSI (2009), Streicher (2005) e Haynes (1992) e o tempo mínimo de patamar utilizado foi o recomendado por Agarwal (2004). A maioria dos artigos e livros existentes sobre este material normalmente abrangem soldagem de chapas e tubos trabalhados, os quais têm uma história térmica diferente de uma

peça fundida de grande porte e espessa. Devido a esta diferença, algumas características dos precipitados da peça fundida em estudo podem diferir de características de fases secundárias que precipitam em soldas de chapas finas ou tubos, como por exemplo, as dimensões dos precipitados intermetálicos. Em especial, devido a espessura da peça, a variável tempo mínimo na temperatura de patamar deve ser reavaliada em futuros trabalhos.



Figura 102 – Remoção da amostra da região 2 do forno de tratamento térmico.



Figura 103 – Resfriamento à água da peça tratada por recozimento de solubilização.

6. CONCLUSÕES

Baseado na comparação entre os resultados da avaliação microquímica semiquantitativa dos precipitados com os dados bibliográficos dos possíveis precipitados das ligas de Ni-Cr-Mo, na avaliação morfológica dos precipitados e na geometria e funcionamento do equipamento estudado, foi possível concluir que:

1. A aleatoriedade e diversidade das direções das aberturas intergranulares descartam a possibilidade das mesmas serem causadas por tensões, conseqüentemente, o mecanismo de falha atuante não é Corrosão sob Tensão (CST), o que é coerente com as bibliografias consultadas, as quais consideram o material do cesto (C-22) imune a CST por cloreto.

2. O mecanismo de falha atuante no cesto é corrosão intergranular. Esse processo se inicia na superfície do material em contato com meio agressivo devido à maior reatividade dos precipitados em relação a matriz e/ou por ação galvânica. Uma vez que os precipitados se encontram tridimensionalmente alinhados, a proporção que os mesmos vão sendo dissolvidos, vai se abrindo caminho para a penetração do produto nos contornos de grão com uma velocidade de penetração que é função da taxa de dissolução dos precipitados no meio em questão.

3. Não foi verificado empobrecimento de Ni, Mo e Cr nas zonas adjacentes aos precipitados.

4. Os precipitados intermetálicos intergranulares encontrados são originários do processo de fundição da peça, uma vez que apresentam composição química coerente com as fases μ (μ) e P, estáveis à temperaturas acima de 700°C, e $(Ni,Cr)_7Mo_6$. A avaliação do fluxo térmico promovido pelo aquecimento do processo de abrasão no anel guia central também indicou que os precipitados são oriundos do processo de fundição. Este resultado é reforçado pela avaliação morfológica de um dos precipitados de $(Ni,Cr)_7Mo_6$, que apresentou formato dendrítico, forma típica da fase de resfriamento da fundição.

5. O procedimento de tratamento térmico de solubilização de precipitados, desenvolvido baseado em parâmetros estabelecidos pela bibliografia consultada (temperatura de patamar de 1205°C durante um tempo mínimo de 10 minutos), não se demonstrou efetivo em uma peça de grande espessura fundida. As bibliografias consultadas sugeriam estes parâmetros para solubilização de soldas em peças trabalhadas ou chapas trabalhadas a quente.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Determinar se os precipitados encontrados são μ (μ), P ou $(\text{Ni,Cr})_7\text{Mo}_6$, utilizando o método de Padrões de Difração de Campo Analisado (SADP) ou Difração de Elétron Retro-espalhado (EBSD).

- Desenvolver procedimento de tratamento térmico de solubilização total dos precipitados existentes em fundidos de alta espessura em C-22.

- Desenvolver procedimento de teste de susceptibilidade à corrosão intergranular em ligas de Ni-Cr-Mo fundidas utilizando ensaios eletroquímicos de polarização de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) em meio de cloreto, com avaliação das superfícies das amostras por microscopia eletrônica de varredura antes e após os ensaios eletroquímicos. Estabelecer padrões de aceitação em relação a sensitização nessas peças fundidas.

- Comparar a estabilidade térmica da liga C-22 com a liga 59 em peças fundidas de grande espessura, com intuito de verificar a viabilidade e custo benefício da substituição do material das partes fundidas de futuros cestos.

- Determinar a correlação entre a sensitização de peças fundidas em ligas da família “C”, com a possível perda de tenacidade das mesmas, otimizando assim os parâmetros de cálculos de mecânica da fratura de peças fundidas de Ni-Cr-Mo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, D.C.; KLOEWER, J. **Nickel base alloys**: corrosion challenges in the new millennium. NACE paper 01325, 2001.

AGARWAL, D.C.; **Nickel and Nickel Alloys**, Handbook of Advanced Materials, p 217 a 270, John Wiley & Sons, 2004.

ANDRITZ KMPT GmbH. **Krauss-Mafei Centrifuges: Horizontal Peeler Centrifuge HZ Pictures**. Disponível em <http://www.kmpt.com/en/products/krauss-mafei-centrifuges/peeler-centrifuge-hz/pictures/>. Acesso em 05/06/2011.

ASTM A-494/A494M-03a. **Standard Specification for Castings: Nickel and Nickel Alloy**. ASTM v. 01-02, B-494, p. 3, 2003.

ASTM B-443. **Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy (UNS N06625) and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219) Plate, Sheet, and Strip**. ASTM v. 02-04, B-443-00e1, p. 2, 2001.

ASTM B-575. **Standard Specification for Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum, Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Copper, Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Tantalum, and Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloy Plate, Sheet, and Strip**. ASTM v. 02-04, B-575, p. 2, 2004.

ASTM G-15. **Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing**, p. 9 a 10, 2004

BATTELLE Memorial Institute; SSINA (Specialty Steel Industry of North America). **Corrosion Annually Costs \$300 Billion**, Battelle News Releases, 1996. Disponível em <http://www.battelle.org/news/96/12corrode.stm>. Acesso em Junho de 2009.

BRAMFITT B.L.; LAWRENCE S.J. **Field Metallography Techniques, Metallography and Microstructures**, ASM Metals Handbook, v.10, Electronic Version, p. 1183-1210, 2004.

CAMPBELL J. **Castings, Structure, Defects and Properties of the Finished Casting**, c. 8, p. 261, Butterworth-Heinemann, 2000.

CORBETT R.A.; SALDANHA B.J. **Evaluation of Intergranular Corrosion**, ASM Metals Handbook, v. 13, Electronic Version, p. 534, ASM, 1992.

COSTA E.C. **Relatório Técnico MA 025/2007: Réplica metalográfica no espelho da centrífuga-3** TAG 36-273, Metal Analyse, 2007.

CROOK P. **Selecting Nickel Alloys for Corrosive Applications**, Chemical Engineering Process, Maio, 2007.

CROOK P. **Corrosion-resistant nickel alloys, Part 1**: nickel alloys provide levels of corrosion resistance not possible with other alloys. This is part one of a three-part series about corrosion-resistant nickel alloys. *Advanced Materials & Processes*, Junho, 2007.

CROOK P. **Corrosion-resistant nickel alloys, Part 2**: ternary nickel alloys provide levels of corrosion resistance not possible with other alloys. This is part two of a three-part series about corrosion-resistant nickel alloys. *Advanced Materials & Processes*, Junho, 2007.

CROOK P.; CARUSO M.L.; KINGSEED D.A. **Corrosion Resistance of a New, Wrought Ni-Cr-Mo Alloy**, *Materials Selection & Design*, Março, 1997.

CSI. **Welding C-22 Recommended Techniques**, Central State Industrial. Disponível em http://www.csialloys.com/about_welding.php. Acesso em 18/10/09.

CUTLER P. **Nickel, Nickel Everywhere**, *Materials World*, Setembro, 1998

DEGNAN T. **Corrosion by Hydrogen Chloride and Hydrochloric Acid**, *ASM Metals Handbook*, v.13, Electronic Version, p. 2954, 1992.

ESKRIDGE C.; ZOLLER S.; JAMES M. **Avoid costly materials mistakes**, *Chemical Processing Magazine*, 2008.

EXNER H.E.; WEINBRUCH S. **Scanning Electron Microscopy**, *ASM Metals Handbook*, v. 09, Electronic Version, p. 883 a 898, ASM, 2004

GALE, W.F.; TOTEMEIER T.C. **Smithells Metals Reference Book**. 8th Edition, Elsevier, 2004

GENTIL V. **Corrosão**, 4ª Ed, Cap. 1 – Corrosão , LTC, 2003

GONZALEZ-RODRIGUEZ J.G.; ROSALES I.; CASALES M.; SERNA S.; MARTINEZ L. **Corrosion performance of molybdenum silicides in acid solutions**, *Materials Science and Engineering*, 2004.

HACK H.P.; BABOIAN R. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**,

Corrosion-related Standards, ed. 2, s. 8, p. 6-90, ASTM International, 2005

HAYNES International. **HASTELLOY® C-22® alloy**, Technical Information H-2019F, 2002.

HAYNES International. **High Performance Alloys. Cast Hastelloy® Alloys: Corrosion Properties and Characteristics**, Technical Information H-2095A, 1992.

HAYNES International. **Corrosion-Resistant Alloy Fabrication Brochure**, disponível em <http://www.haynesintl.com/CRAAlloys.htm>. Acesso em: 05/04/2009

HIBNER E. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**, Nickel (and Alloys), ed. 2, c. 50, p. 580 a 585, ASTM International, 2005

HOUSKA, C. **Stainless Steel and Nickel-Base Castings**, NiDI Technical Series N° 11022, p 2 a 3 e 36 a 42, NiDI (Nickel Development Institute), 2000.

INCO Limitid; **Resistance of Nickel and High Nickel Alloys to Corrosion by Hydrochloric Acid, Hydrogen Chloride and Chlorine**, Publication N° 279, p 3, NiDI (Nickel Development Institute), 2001.

JENKINSON D. **An Introduction to Selection of Stainless Steels for Corrosion Resistance**, Online training module, Nickel Institute, 2004. Disponível em http://www.nickelinstitute.org/alloy_selection/english/. Acesso em 18/03/09.

JONES R.H.; RICKER R.E. **Stress-Corrosion Crackin, Environmentally Induced Cracking**, ASM Metals Handbook, v. 13, Electronic Version, p. 312 e 337, ASM, 1992.

KLARSTROM D.L. **Characteristics of Nickel and Nickel-Base Alloys**, ASM Metals Handbook, v. 13, Electronic Version, p. 1616 a 1619, ASM, 1992.

KOBRIN G. **Materials Selection, Selecting Materials to Avoid or Minimize Corrosion**, ASM Metals Handbook, v.13, Electronic Version, p. 723 a 731, 1992.

KOLTS J. **Environmental Embrittlement of Nickel-Base Alloys**, ASM Metals Handbook, v.13, Electronic Version, p. 1645 a 1647, 1992.

LONDOÑO A.J.R. **Precipitação de Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**. São Paulo, p. 15, Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

MALISKA A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**, p. 3 a 52, LCMAl, UFSC, 2004.

MCCOY S.A.; SHOEMAKER L.E.; CRUM J.R. **Corrosion Performance and Fabricability of the New Generation of Highly Corrosion-Resistant Nickel-Chromium-Molybdenum Alloys**, p. 1 a 9, Special Metals, 2003

MONIZ B.; ZHANG S.H. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, Chemical Processing**, ed. 2, c. 74, p. 780, ASTM International, 2005

NICOLETTI, E.S.M. **Processos de Precipitação por Reações de Ordem numa Superliga à Base de Níquel (59-23Cr-16Mo)**, Rio de Janeiro, p. 21-26 e 72-107, Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

PATEL S.J. **A century of discoveries, inventors, and new nickel alloys**, Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society (JOM), Vol.58, N. 9, Setembro, 2006.

PHARKYA P.; SHAN X.; PAYER J.H. **The Effect of Anions on the Passive Film Properties and Localized Corrosion Behavior of Alloy C-22. Corrosion, Passivation and Anodic Films, Critical Factors in Localized Corrosion**, 5: A Symposium in Honor of Hugh Isaacs, Vol. 3, N. 31, ECS Transactions, The Electrochemical Society, 2007

SECRETARIA DE MINAS E METALURGIA. **Mineração no Brasil: Previsão de Demanda e Necessidade de Investimentos**, p. 15 a 36, Ministério de Minas e Energia, 2000.

REBAK R.B. **Material Corrosion Issues for Nuclear Waste Disposition in Yucca Mountain**, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Janeiro, 2008.

ROMIG, JR. A.D. **Analytical Transmission Electron Microscopy**, ASM Handbook Volume 10, Edição 9, Electronic Version, pag. 886 a 979, 1992.

SFSA; **High Alloy Data Sheets Corrosion Series**, Steel Casting Handbook, Supplement 8, p 83 a 84, SFSA (Steel Founders' Society of America), 2004.

SHOEMAKER L.E.; CRUM J.R. **Nickel-Chromium-Molybdenum Superalloys: The Solution to Corrosion Problems in Wet Limestone FGD Air Pollution Control Systems**, p. 3 e 6, Special Metals, 2003.

SHREIR L. L.; JARMAN R.A.; BURSTEIN G.T. **Corrosion, Metal/Environment Reactions, Nickel and Nickel Alloys**, v. 1, p. 4:116 a 4:156, Butterworth-Heinemann, 2000.

SMALLMAN R. E.; BISHOP R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials**

Engineering, Science, Process, Applications, ed. 6, p. 42 e 43, Butterworth-Heinemann, 1999.

SMITH G.D. **Future Trends in Key Nickel Alloy Markets**, Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society (JOM), Vol.58, N. 9, Setembro, 2006

SPECIAL METALS. **INCONEL® alloy 22**, Publication Number SMC-049, 2006.

SPECIAL METALS, **Histórico do preço médio do Níquel**, disponível em http://www.specialmetals.com/metals_index.php. Acesso em: 22/04/2011.

SRIDHAR N. **Behavior of Nickel-Base Alloys in Corrosive Environments**, ASM Handbook, v. 13, Electronic Version, p. 1620, 1627, ASM, 1992.

STEIGERWALD R. **Metallurgically Influenced Corrosion**, ASM Metals Handbook, v. 13, Electronic Version, p. 262 a 276, ASM, 1992.

STREICHER M.A. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, Intergranular**, ed. 2, c. 21, p. 244 a 265, ASTM International, 2005

SVOBODA J.M. **Nickel and Nickel Alloys**, ASM Handbook, v.15, Electronic Version, p. 1791 a 1799, 1998.

TAYLOR J.L. **DICIONÁRIO METALÚRGICO**, ABM, ed. 2, p. 10613, 2000.

The ASM Committee on Alloy Phase Diagram. **Alloy Phase Diagrams, Cr-Mo-Ni (Chromium - Molybdenum - Nickel) Ternary Phase Diagrams**, ASM Metals Handbook, v. 3, Electronic Version, p. 1629 a 1631, 1992.

The ASM Committee on Corrosion of Weldments. **Corrosion of Weldments, Corrosion of Nickel and High-Nickel Alloy Weldments**, ASM Metals Handbook , v.13, Electronic Version, p. 819-825, 1992.

TUNDERMANN J.H. **Nickel and Nickel Alloys**, ed. 10, c. 6.4, p. 6-90, Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers, McGRAW-HILL, 1996

TURCHI P.E.A.; KAUFMAN L.; LIU Zi-Kui. **Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I - phase stability**. CALPHAD/Elsevier, Outubro, 2005.