

## ESTUDO DA REGIÃO DE FRATURA DA LIGA CoCr DE UMA PALHETA DE TURBO EXPANSOR INDUSTRIAL

M.J.B. Cardoso<sup>1\*</sup>; A. Saavedra<sup>1</sup>; J.C.G. Teixeira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PDEDS/QM e <sup>2</sup>PDP/TMEC

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras - CENPES/PETROBRAS

Ilha do Fundão - Quadra 7 - 21.949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido: 1 de agosto de 2004; Revisado: 30 de novembro de 2004

Palavras-chave: Corrosão, Liga CoCr, XPS, DRX, FRX.

### RESUMO

Foram estudadas por espectroscopia XPS, difração e fluorescência de raios-X as três faces de um corpo de prova de uma palheta trincada de um turbo expensor, composta principalmente por Co e Cr, adequada ao trabalho em ambiente rico em CO<sub>2</sub> e alta temperatura. Na superfície da face metal, obtido através do corte da palheta, foi detectado a presença de óxidos de Cr e W, indicando a existência de um filme passivador protegendo a superfície do metal. A razão Co/Cr observada na superfície da face com trincas, onde foi detectada a presença de CoS, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e traços do CrSi<sub>2</sub>, é duas vezes maior que a medida no volume do corpo de provas, mostrando acentuado enriquecimento em Co. A razão Co/Cr observada na superfície onde ocorreu a propagação da trinca, enriquecida em cobalto e enxofre, é dez vezes maior que a medida no volume do corpo de prova, indicando que o cromo é insuficiente para formar uma camada passivante efetiva. Compostos ricos em enxofre no interior das trincas sugerem um fenômeno de sulfetação e a ausência de produtos de corrosão na superfície da palheta leva a concluir que a causa do trincamento seja também de natureza mecânica, configurando-se um mecanismo de corrosão-fatiga.

### ABSTRACT

XPS Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Fluorescence techniques helped to study the cracks on a three test specimen faces of a catalytic cracking industrial unit blade blower, made of a Co and Cr alloy, proper for working at 760°C in CO<sub>2</sub> rich environment. A blade cut brought out the surface of the metal face (P1-M), where Cr and W oxides were detected, pointing out the existence of a passive film protecting the metal surface. The Co/Cr rate observed on the surface of cracked face, where cobalt sulphate, chromium oxide and traces of CrSi<sub>2</sub> were detected, is twice that one measured in the test specimen bulk, showing a great Co enrichment. A enrichment of cobalt and sulphur can also be observed on the surface where the cracks propagation occurred, showing a Co/Cr rate ten times greater than that measured in the test specimen bulk, indicating that the Cr content is not enough to create an effective passive layer of chromium oxide. The fact that

cracks contain compounds rich in sulphur point out to a sulphidation phenomenon and the absence of corrosion products indicate other mechanism like mechanic sort, establishing a corrosion-fatigue mechanism.

### 1. INTRODUÇÃO

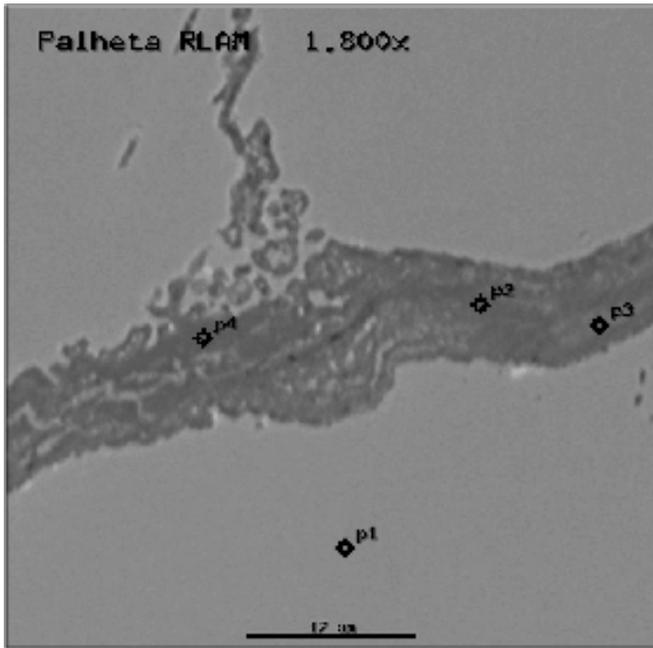
Palhetas fixas de um turbo expensor de uma unidade de craqueamento catalítico apresentaram trincas perpendiculares à dimensão maior das palhetas (Figura 1). A palheta é feita de uma liga especial, resistente à corrosão, oxidação, sulfetação, erosão, abrasão e ao desgaste, apropriada para aplicações em altas temperaturas e em ambientes rico em CO<sub>2</sub>. Esta liga é denominada comercialmente como *Stellite 31* ou *X40* e seus componentes principais são o Co (52,0 % wt.) e Cr (25,5 % wt.), seguidos de Ni (10,5 % wt.), W (7,5 % wt.), Fe (2,0 % wt.), Mn (1,0 % wt.), Si (1,0 % wt.) e C (0,5 % wt.). Muitas das propriedades desta liga tem origem na natureza cristológica do cobalto (cúbico de face centrada, entre 417 °C e seu ponto de fusão, em 1493 °C), em particular na sua resposta à tensão, nos efeitos de endurecimento da solução sólida de cromo, tungstênio e molibdênio, na formação de carbeto metálicos e na resistência à corrosão concedida pelo cromo<sup>(1-7)</sup>.



**Figura 1 - Trincas em uma palheta fixa de um turbo expensor de uma unidade de craqueamento catalítico.** Observou-se a formação de um depósito escuro nas superfícies das trincas, cuja composição química qualitativa

\* mauri@cenpes.petrobras.com.br

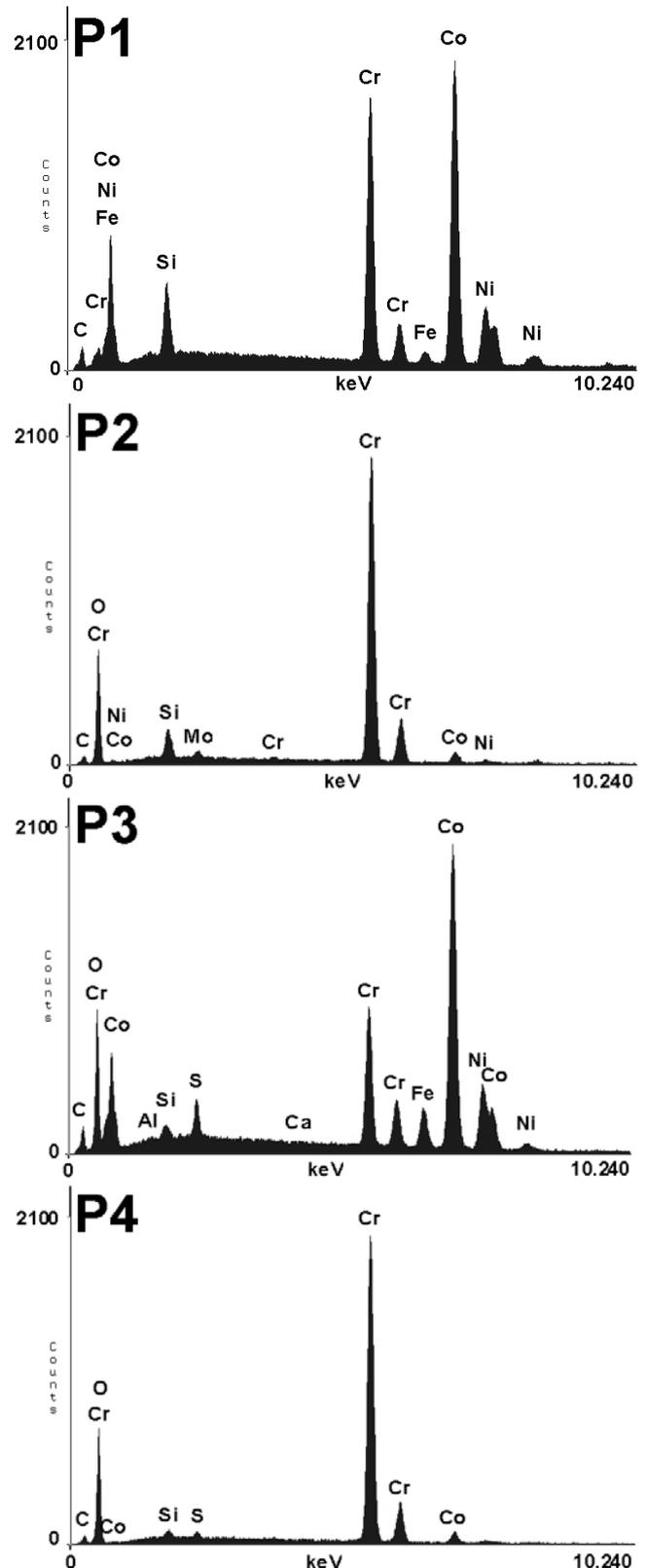
foi determinada inicialmente por EDS em MEV (Figura 2a e Figura 2b), onde foi detectada a presença de enxofre, indicativo de fenômeno de sulfetação. As palhetas operaram em ambiente rico em CO<sub>2</sub> em temperatura de 760 °C. Em poucas oportunidades foram registrados picos de temperatura superiores a 800 °C, com duração não superior a duas horas, mas nunca superiores a 860 °C. Em temperaturas desta ordem, as ligas à base de cobalto são as que apresentam maior resistência ao desgaste e a menor taxa de corrosão quando comparadas às ligas a base de níquel.



**Figura 2a - Composição química qualitativa determinada por EDS em MEV.**

A composição e estrutura cristalina dos elementos presentes na região de fratura, como a possível presença de carbonatos metálicos, sulfetos e sulfatos, podem indicar os mecanismos que levaram à degradação de suas propriedades, dando origem a compostos como os óxidos de cromo e o sulfeto de cobalto, possíveis promotores deste processo de corrosão. O conhecimento dos mecanismos de fratura decorrente de processos de corrosão permite controlar e prevenir danos a equipamentos e evitar a interrupção de processos industriais.

Foram estudadas as composições globais e superficiais, o estado químico dos elementos e as fases cristalinas dos produtos de corrosão e contaminantes presentes na superfície de regiões de interesse da palheta visando correlacionar resultados das análises físico-químicas com as causas de seu processo de corrosão e fratura. O conhecimento dos mecanismos de fratura decorrente de processos de corrosão permite controlar e prevenir danos a equipamentos e evitar a interrupção de processos industriais.

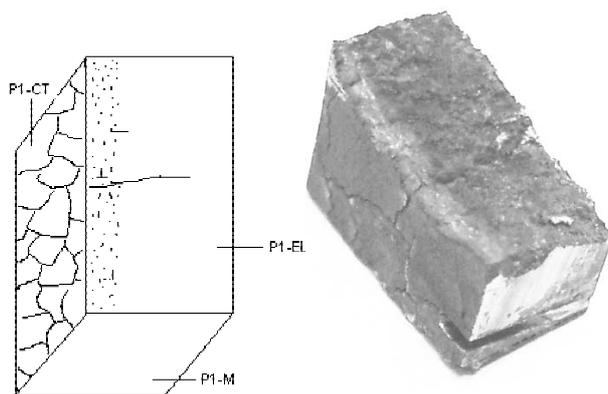


**Figura 2b - Espectros por EDS das regiões assinaladas na imagem de MEV da Figura 2a.**

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 AMOSTRAGEM

Um corpo de prova (P1) foi retirado da palheta fixa do turbo expansor de uma unidade FCC de craqueamento catalítico. Duas das suas faces mostram regiões características e a outra face expõe a região do corte para obtenção do corpo de prova, conforme esquema da Figura 3.



**Figura 3 – Esquema do corpo de prova P1 mostrando as faces analisadas: P1-EL, P1-M e P1-CT.**

A face *P1-EL* obtida por fratura expõe a região de propagação da trinca. Esta região apresenta pequena rugosidade e coloração acinzentada. A face *P1-CT*, a partir da qual iniciaram as trincas, expõe a região que estava em contato com os gases soprados através do turbo expansor. Ela apresenta coloração escura e uma rede de trincas, similar ao observado em um solo ressecado. Já a face *P1-M* expõe o núcleo da liga metálica e foi obtida através do corte da palheta.

### 2.2 CARACTERIZAÇÃO POR XPS, FRX E DRX

A caracterização da composição superficial das faces do corpo de provas foi efetuada através da análise de superfícies por Espectroscopia XPS, em um espectrômetro Escalab Mk II, utilizando condições experimentais adequadas a estas amostras e metodologia específica desenvolvida para os materiais e elementos estudados<sup>(8-9)</sup>. Foram analisados os elementos Co, Cr, W, Ni, N, Ca, S, O, Na, Si e C, presentes nas três faces do corpo de provas, através de suas linhas de fotoelétrons características. O corpo de prova foi analisado como recebido tendo sido preservado suas características originais.

A determinação dos elementos presentes no volume da amostra por Fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada através de um analisador portátil Niton XLS, que utiliza como fonte o radioisótopo de amerício  $\text{Am}^{241}$  e detector de silício. Este equipamento é capaz de analisar os elementos mais pesados a partir do Ti<sup>(10)</sup>.

Por Difração de Raios-X (DRX) foram determinadas as fases cristalinas presentes comparando os difratogramas com os dados do banco de dados da JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Standard – International Centre for Diffraction Data). Foi utilizado um equipamento Philips modelo PW1710 com fonte de raios-X com anodo de cobre trabalhando a 40 kV e 35 mA. Foi realizada uma varredura de 5 a 70 graus. A radiação difratada passou por um monocromador de grafite curvo e foi medida com um detector de cintilação<sup>(11)</sup>. Na figura 5 são mostrados os difratogramas obtidos da face cortada (*P1-M*) e da face que apresenta trincas (*P1-CT*). As análises por microscopia (MEV) e energia dispersiva (EDS) foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo 840C da Jeol.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos presentes na superfície das faces do corpo de provas, determinados através da análise de superfícies por espectroscopia XPS, são aqueles característicos da liga *CoCr Stellite*, Co, Cr, Ni, W e Si. Também foi observada a presença de outros elementos contaminantes como S, N, Ca, Na, Pb, Mo, C e O.

A Tabela A mostra a composição superficial (% wt.) das faces estudadas obtidas por espectroscopia XPS e a composição de seu volume, determinada por fluorescência de raios X. Em ambos os casos os resultados apresentados estão normalizados, excluindo os elementos carbono e oxigênio, associados principalmente aos óxidos e contaminantes superficiais. A composição nominal da liga está em acordo com aquela determinada por FRX enquanto que as superfícies das faces mostram segregação de fases e presença de outros elementos.

Na Tabela B são apresentadas as razões mássicas obtidas por XPS e FRX, mostrando as variações das espécies da liga e contaminantes em relação ao cromo.

Foi também determinado o estado químico dos elementos presentes através de suas energias de ligação e análise da forma das linhas de alta resolução dos espectros XPS. O cobalto está presente tanto na forma metálica como em compostos como  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . A Figura 4 mostra os espectros das linhas Co2p onde é possível identificar a presença das espécies Co0 e Co+2 na face *P1-M*.

Na Tabela C são apresentadas as energias de ligação do máximo dos envelopes das linhas Co2p3/2 e a repartição relativa entre as espécies presentes. O níquel foi observado somente no estado metálico  $\text{Ni}^0$  ( $\text{Ni}2p_{3/2} \sim 852,4$  eV) enquanto que o cromo e o tungstênio formam óxidos,  $\text{Cr}^{+3}$  ( $\text{Cr}2p_{3/2} \sim 576,6$  eV) e  $\text{W}^{+6}$  ( $\text{W}4f_{7/2} \sim 33,2$  eV). Os contaminantes estão presentes na forma oxidada como  $\text{Si}^{+2}$  ( $\text{Si}2s \sim 153,8$  eV),  $\text{Ca}^{+2}$  ( $\text{Ca}2p_{3/2} \sim 347,1$  eV) e  $\text{Pb}^{+2}$  ( $\text{Pb}4f_{7/2} \sim 138,6$  eV). Praticamente todo S encontrado na superfície (99 %) está na forma sulfato ( $\text{S}2p \sim 169,2$  eV)

restando traços de sulfetos ( $S2p \sim 163,6$  eV). As espécies de nitrogênio encontradas ( $N1s \sim 400,0$  eV) formam compostos como  $-(NH_3)$  e  $-N-N$ .

**Tabela A - Composição da Superfície e do Volume (normalizada sem C e O) (% wt.)**

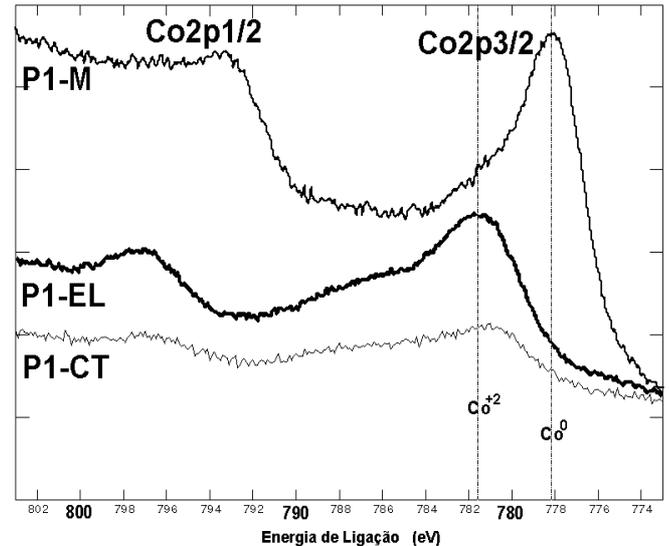
Amostra	P1 - EL	P1- CT	P1 - M	Liga FRX	Nominal
Co	80,0	34,3	27,7	52,2	52,0
Cr	3,0	9,3	43,6	25,1	25,5
W	0	5,8	15,8	7,7	7,5
Ni	0	0	6,2	11,8	10,5
Si	1,7	22,1	3,7		1,0
$S^{+6}$	14,7	3,2	0		
$S^{-2}$	0,2	0	0		
N	0,4	10,2	0,5		
Ca	0	9,9	0,9		
Pb	0	5,3	1,7		
Fe				1,8	2,0
Mo				0,3	
Mn					1,0
C					0,5

**Tabela B - Razões Mássicas obtidas por XPS e FRX**

Amostra	P1 - EL	P1- CT	P1 - M	Liga FRX	Nominal
Co/Cr	26,4	3,7	0,6	2,1	2,0
W/Cr	0	0,6	0,4	0,3	0,3
Ni/Cr	0	0	0,1	0,5	0,4
Si/Cr	0,6	2,4	0,1		0,04
S/Cr	4,9	0,3	0		
N/Cr	0,1	1,1	0,01		
Ca/Cr	0	1,1	0,02		

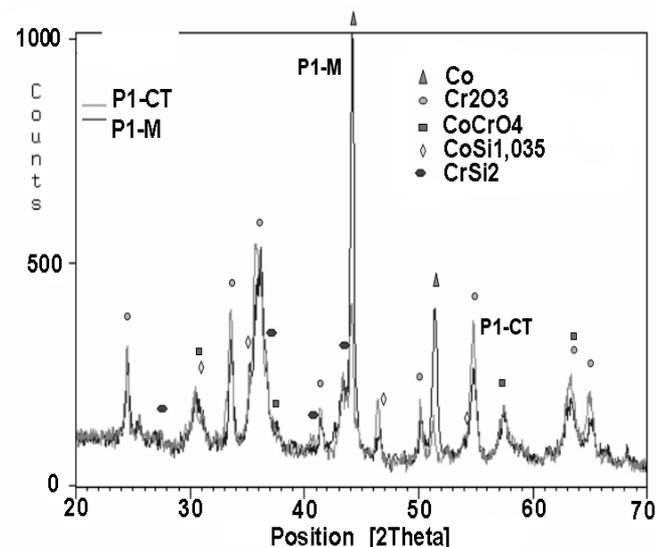
**Tabela C - Energias de ligação (eV) e composição relativa (%) do cobalto obtidos por XPS ( $C1s=285,0$  eV)**

Amostr a	Co2p3/2 (eV)	Co <sup>0</sup> (%)	Co <sup>+2</sup> (%)
P1 - EL	781,5		100
P1- CT	781,1		100
P1 - M	778,0	72	28



**Figura 4 - Espectros XPS das linhas Co2p.**

Por DRX foram analisadas apenas as faces M e CT (Figura 5), pois não foi possível obter um bom espectro da face EL cuja superfície é muito irregular. As análises realizadas mostraram a presença de várias fases cristalinas na maioria dos casos óxidos de Cr e Co. A dificuldade maior vem do fato de que a substituição parcial de átomos na rede cristalina, formando soluções sólidas, produz mudanças muito pequenas na estrutura e com isso são difíceis de serem distinguidas por esta técnica. A face CT apresenta uma camada escura depositada onde pode ser visto trincas superficiais. Neste caso foram determinados os picos referentes ao cobalto e ao óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ). Foi observada também a presença de um sulfeto de cobalto (Japurita:  $CoS_{1,035}$ ) e do  $CrSi_2$ . A face M representa o interior da amostra. Neste caso, além do Co, foram encontrados vários óxidos com a presença constante de cromo, principalmente como  $Cr_2O_3$  e  $CoCr_2O_4$ .



**Figura 5 - Difractogramas de Raios-X das faces P1-M e P1-CT do corpo de provas e identificação das fases cristalinas presentes.**

### 3.1 FACE METAL

A face (*PI-M*) expõe o núcleo da liga metálica obtida através do corte da palheta. Alguns dos contaminantes presentes podem ter origem no corte do corpo de provas. A superfície da liga encontra-se enriquecida em Cr e W. A relação Co/Cr medida nesta face é um terço do valor observado por FRX no volume da liga. A maior parte do Co observado na superfície (72 %) está na forma metálica, provavelmente localizada na sub-superfície, protegido por um filme passivador. O alto teor de cromo presente nesta face indica a presença de um filme passivador da ordem de alguns nanômetros recobrimdo a superfície do metal, composto principalmente por espécies  $\text{Cr}^{+3}$  como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O Ni foi observado somente na face cortada da liga e está presente na sua sub-superfície, no estado metálico. O tungstênio está presente em espécies  $\text{W}^{+6}$  e o silício em espécies  $\text{Si}^{+2}$ . Em acordo com os resultados obtidos por XPS os difratogramas de raios X mostraram que, além do Co, estão presentes vários óxidos com a participação constante do cromo como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

### 3.2 FACE COM TRINCAS

Na face com aspecto fraturado (*PI-CT*) foi observada a presença de vários contaminantes como o Si, S, N, Ca, Pb e Na. Nota-se que a contaminação por enxofre já é significativa na face da qual iniciaram as trincas. As espécies de enxofre observadas por XPS estão na forma oxidada, provavelmente devido à exposição do corpo de provas à atmosfera. Observou-se um acentuado depósito de Si ( $\text{Si}^{+2}$ ) na superfície desta face, cuja maior parte deve ter origem nos contaminantes, presentes no fluxo de gases, que por impacto causaram incrustações sobre esta face da palheta. A superfície desta face também está enriquecida em Co. A razão Co/Cr observada na superfície da face *PI-CT* é duas vezes maior que a medida no volume do corpo de provas. As espécies químicas do Co observadas nesta face são menos polarizadas que as espécies químicas de Co observadas na face *PI-EL*. A presença dos elementos N, Ca e Pb também são significativas. A difração de raios X, em acordo com os resultados obtidos por XPS, mostrou a presença de picos referentes ao cobalto e ao óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Foi detectada também a presença de um sulfeto de cobalto (japurita -  $\text{CoS}_{1.035}$ ) e traços de  $\text{CrSi}_2$ .

### 3.3 FACE ESCURA LISA

A superfície desta face, de aspecto escuro e liso, é a própria face de propagação das trincas (*PI-EL*), e está muito enriquecida em cobalto (80 %) e sulfatos (15 %), restando ainda traços de espécies na forma de sulfetos. A razão Co/Cr observada nesta face é dez vezes maior que a medida no volume do corpo de provas. O teor de cromo, somente 3 %, é menor que o observado na face com aspecto fraturado e não é suficiente para formar uma camada passivante efetiva de óxido de cromo. As espécies de cromo remanescentes

estão na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , assim como nas outras faces estudadas do corpo de prova. Não foi possível determinar por XPS espécies de sulfeto de cobalto, provavelmente devido à oxidação da superfície pela sua exposição à atmosfera. Embora não tenha sido possível analisar esta face rugosa por DRX pode-se inferir, a partir da presença da alta concentração de espécies  $\text{Co}^{+2}$  medida por XPS, que a contaminação por enxofre induziu a uma segregação de fases, levando à formação de japurita na superfície das faces de propagação das trincas. Nesta face, que não sofreu corte mecânico e não estava exposta diretamente aos gases do turbo expansor, não foi observada a presença de Pb e Ca. O teor de Si medido por XPS é próximo ao valor nominal de composição da liga, confirmando ser de origem externa os altos teores de Si observados nas outras faces estudadas.

## 4. DISCUSSÃO

A superfície da liga é passivada pelo cromo cujos óxidos enriquecem a face do metal polido ( $\text{Cr} > \text{Co} > \text{W} > \text{Ni}$ ). A face da palheta exposta ao ambiente do turbo expansor, apresenta uma depleção acentuada de Cr, Ni e W, em relação à superfície original do metal, medida em uma face polida. Essa face está contaminada com vários elementos provavelmente presentes no fluxo de gases do expansor. Na superfície da face de propagação da fratura observou-se grande presença de enxofre e ausência dos outros contaminantes. A relação entre os metais nesta face foi fortemente alterada, com presença preponderante de cobalto, pequeno teor de cromo e ausência de tungstênio e de níquel. A presença dos compostos observados nos difratogramas de raios-X estão em acordo com os resultados obtidos na análise de superfície por XPS.

A quase ausência de cromo e a presença de compostos ricos em enxofre no interior das trincas indicam que o trincamento é assistido pelo meio, sugerindo um fenômeno de sulfetação.

As técnicas de caracterização utilizadas permitiram identificar um mecanismo de corrosão agindo sobre a palheta. Entretanto, devido às características da liga CoCr, não seria de se esperar que o fenômeno de sulfetação desse origem às trincas observadas. A ausência de produtos de corrosão na superfície da palheta, constituída de liga a base de cobalto, confirma sua resistência a fenômenos de corrosão a quente e permite admitir que a causa do trincamento seja também de natureza mecânica.

Esta hipótese foi confirmada ao se realizar uma inspeção em uma palheta localizada no trecho superior do turbo expansor. Esta palheta não apresentou indícios de trincas, apesar de ter trabalhado no mesmo ambiente, sujeita aos mesmos mecanismos de sulfetação. Entretanto, ela não sofreu esforços mecânicos, causados por desalinhamentos, e também não foi submetida a choques térmicos, decorrentes de injeção local de água.

## 5. CONCLUSÃO

Os mecanismos que causaram as trincas foram o sinergismo entre choques térmicos e esforços mecânicos associados à sulfetação da superfície da palheta do turbo expansor. A associação destes fenômenos, provavelmente agravados pela ciclagem de tensões causadas pelas paradas e partidas usuais do equipamento, configuraram um mecanismo de corrosão-fadiga. Este processo de corrosão pode ser evitado impedindo-se a ocorrência conjunta destes mecanismos de corrosão.

## 6. REFERÊNCIAS

1. LAI, G.Y.; "High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys"; ASM International; Kokomo, Indiana; 1990.
2. STRAFFORD, K.N.; DATTA, P.K.; *Corrosion Science* 35 (1993) 1053-1063.
3. DU, H.L.; DATTA, P.K.; GRAY, J.S.; STRAFFORD, K.N.; *Corrosion Science* 36 (1994) 99-112.
4. JINNESTRAND, M.; BRODIN, H.; *Material Science and Engineering A* 379 (2004) 45-57.
5. HAGI, H.; NAGATA, T.; HAYASHI, Y.; *Corrosion Science* 31 (1990) 75-80.
6. DRAPIER, J.M. *et al.*; *Wear* 33 (1975) 271-282.
7. INMAN, I.A.; "Compacted Oxide Layer Formation under Conditions of Limited Debris Retention at the Wear Interface during High Temperature Sliding Wear of Superalloys", Ph.D. Thesis, AMRI, Northumbria University (2003).
8. CARDOSO, M.J.B.; Anais Cytel/CNPq/UFSCar; Eds.: Cardoso, D., Jordão, M.H., Machado, F.; p. 170-200, 2001.
9. BRIGGS, D., SEAH, M.P. in: "Practical Surface Analysis"; John Wiley & Sons, New York, 1985.
10. JENKINS, R., GOULD, R.W., GEDCKE D.; "Quantitative X-ray Spectrometry"; Marcel Dekker, New York, 1995.
11. KUZUCU, V., CEYLAN, M., ÇELIK, H., AKSOY, I.; *J. Mat. Proc. Tech.* 69 (1997) 257-263.