

Copyright 2012, ABRACO

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

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

Influência do Aporte Termico de Soldagem sobre a Resistência à Corrosão por Pite do Aço Inoxidável Superduplex UNS 32750.

Ana C. F. Forte^a, Walney S. Araújo^b, Cleiton C. Silva^c

Abstract

Nowadays, several studies have been carried out in order to obtain materials to resist unfriendly pre-salt conditions and environment. A type of stainless steel quite interesting to oil and gas industry due to its properties is the superduplex stainless steel. This material is corrosion resistant and presents great mechanicals properties besides of its excelent price/properties ratio. Welding is a thermal process which permits to doining the microstructure steels. In addition, this process has influence on the steel properties and is largely used in industry. Therefore, the aim of this paper is to evaluate the effect of welding heat input on the corrosion resistance of Superduplex UNS 32750 stainless steel. Four samples were welded employing the MIG/MAG process applying a welding heat input ranging from 0,6 to 3,0 KJ/mm. A sample that had not been welded was used as reference. The evaluation of corrosive process was made using three different techniques: monitoring of open circuit voltage, potential dynamics polarization, and electrochemical impedance. The reference electrode was Ag/AgCl and a platinum counter electrode. NaCl 3,5 % was used as electrolytic solution.

Keywords: corrosion, superduplex steel, welding heat input.

Resumo

Atualmente, vários estudos estão sendo realizados para se obter um material que resista às condições de alta agressividade apresentadas na região do pré-sal. Um aço inoxidável de grande interesse na indústria de petróleo e gás é o aço inoxidável superduplex, que possui alta resistência à corrosão e ótimas propriedades mecânicas, além de possuir excelente relação custo benefício. Um processo térmico que pode modificar a microestrutura desse material, influenciando nas suas propriedades e que se destaca devido a sua ampla utilização industrial é a soldagem. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da energia de soldagem na resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex UNS 32750. Foram utilizadas quatro amostras de aço inoxidável superduplex soldadas através do processo MIG/MAG com energias de soldagem variando de 0,6 a 3,0 kJ/mm, como eletrodo de trabalho. Uma amostra que não sofreu nenhum processo de soldagem foi utilizada como referência. A avaliação do processo corrosivo foi realizada segundo as seguintes técnicas: monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl e o contra-eletrodo uma placa de platina. Uma solução de NaCl 3,5% foi utilizada como eletrólito de trabalho.

Palavras-chave: Corrosão, Aço Superduplex e Energia de Soldagem.

^a Mestranda – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

^b Dr - Professor – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

^c Dr - Professor – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Introdução

A corrosão é um problema que atinge todos os materiais metálicos e pode se apresentar sobre diferentes maneiras, dependendo da forma de ataque, do mecanismo de corrosão e de suas causas, por isso a análise do seu processo é de extrema importância para se evitar gastos desnecessários, acidentes e maiores transtornos. A forma de corrosão que causa maiores preocupações no meio industrial é a corrosão por pite, já que se trata de uma corrosão localizada de pequeno diâmetro e grande profundidade e o seu acompanhamento é difícil e com valor de inspeção elevado [1]. A resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis duplex depende fortemente da composição química da liga, principalmente dos teores de Cr, Mo e N. A corrosão localizada é caracterizada pela ruptura da camada passiva da superfície do metal, dando a oportunidade da corrosão ocorrer de maneira acelerada e imperceptível. Diversas relações empíricas tem sido desenvolvidas para determinar o grau de resistência à corrosão por pite devido a composição química das ligas. Tais relações são denominadas como PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) ou simplesmente índice de pite [2]. Os aços inoxidáveis superduplex possuem como principal característica serem ligas bifásicas compostas por ferrita e austenita (formas alotrópicas do ferro) em proporções equivalentes. Estas ligas são baseadas no sistema Fe-Cr-Ni e possuem excelente resistência à corrosão e ótimas propriedades mecânicas. Tais características lhes colocam como um dos principais materiais de interesse para pesquisadores, fabricantes, produtores de aço e consumidores finais. Com a descoberta das reservas do pré-sal na costa brasileira, o estudo desses aços vem crescendo devido ao ambiente de elevada agressividade no qual se encontram essas reservas. Grandes variações de temperatura e pressão, alta concentração de dióxido de carbono, cloretos e ácido sulfídrico são fatores que influenciam na escolha do material a ser utilizado nessas regiões. A soldagem é o processo mais utilizado para unir equipamentos e tubulações. Infelizmente esse processo modifica a microestrutura dos materiais, podendo modificar também as suas propriedades. Dado estes fatores, este trabalho foi elaborado com o objetivo de verificar como a variação da energia de soldagem empregada no processo MIG/MAG pode influenciar nas propriedades a resistência à corrosão do aço inoxidável superduplex UNS 32750.

1. Materiais e Métodos

1.1 Materiais

As amostras de aço inoxidável foram fornecidas pelo CENPES (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás) para análises eletroquímicas e microestruturais. O mesmo foi soldado no Laboratório de Engenharia em Soldagem da Universidade Federal do Ceará, sendo utilizado o processo de soldagem denominado MIG/MAG, variando-se a energia de soldagem de 0,6 kJ/mm até 3,0 kJ/mm. A composição química especificada pelo fabricante, do metal de base e do metal de adição utilizados no processo de soldagem encontram-se nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável superduplex SAF 2507. (Metal de base) (p/p)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,03%	0,80%	1,20%	25,00%	7,00%	4,00%	0,50%	Balanço

Tabela 2 - Composição química do aço inoxidável SAF 2594. (Metal de Adição) (p/p)

C	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,01%	25,00%	9,00%	4,00%	0,30%	Balanço

1.2 Quantificação das Amostras

A análise quantitativa do aço inoxidável superduplex UNS 32750, no qual foi utilizado o ferritoscópio, apresentou como resultado uma quantidade de 51,30 % de ferrita presente na amostra, conseqüentemente 48,70 % de austenita, significando que essa amostra possui um excelente balanceamento entre as fases ferrita e austenita. A figura 1 apresenta os quatro metais utilizados para a fabricação das amostras, a amostra (a) possui energia de soldagem de 0,6 kJ/mm; a amostra (b) energia de soldagem de 1 kJ/mm; a amostra (c) energia de soldagem de 2 kJ/mm e a amostra (d) energia de soldagem de 3 kJ/mm. As amostras possuem uma quantidade de cordões de solda diferentes para cada energia de soldagem e espessuras também. Quanto menor é a energia de soldagem maior é a quantidade de cordões de solda necessários para unir os metais de base.

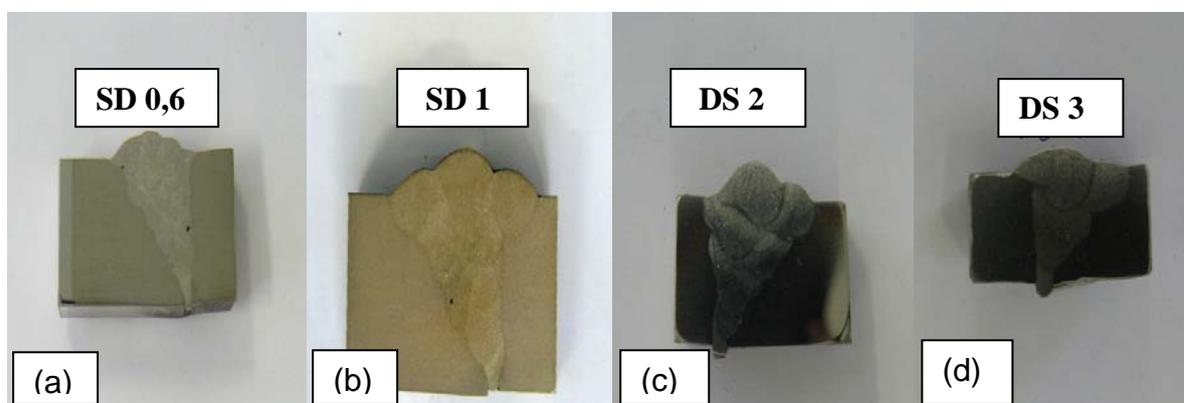


Figura 1 - Seção transversal das juntas soldadas.

1.3 Ensaios Eletroquímicos

Em todas as análises foram utilizados uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho correspondente as amostras de aço inoxidável superduplex SAF 2507 soldadas com diferentes energias de soldagem, 0,6 kJ/mm (E0,6); 1,0 kJ/mm (E1); 2,0 kJ/mm (E2); 3,0 kJ/mm (E3) e uma amostra sem qualquer processamento denominada de branco. Essas amostras possuíam área superficial de aproximadamente 1 cm². Uma placa de platina foi utilizada como contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl. Todas as amostras foram lixadas utilizando-se lixas d'água variando a sua granulometria de 100 mesh até 1200 mesh. Após o preparo das amostras de trabalhos, as mesmas foram imersas em

solução de NaCl 3,5 % a temperatura e pressão ambiente. A Figura 2 mostra uma célula eletroquímica utilizada nos ensaios.



Figura 2 – Célula Eletroquímica

Foram realizados três tipos de ensaios eletroquímicos: monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica, em todos eles foi utilizado o potenciostato PGSTAT 32 (Autolab), conectado a um computador pelo programa GPES para os ensaios de monitoramento e polarização e FRA para os ensaios de impedância eletroquímica.

1.3 Análise Microestrutural

Após as análises de polarização potenciodinâmica, as amostras sofreram ataque químico por imersão para que a sua microestrutura fosse revelada através da visualização em microscópio óptico. O ataque foi realizado com a solução Behara, composta por 100 mL de água deionizada, 40 mL de ácido clorídrico e 1,25 g de metabissulfeto de potássio. O microscópio óptico utilizado foi o Olympus BX-51M.

2. Resultados e Discussão

2.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

Na figura 3 é apresentado o monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão. O período do ensaio foi de 30 min para cada amostra, após um período aproximado de 500 s de ensaio, ocorreu uma estabilização do potencial de circuito aberto dos materiais. Com relação ao tempo de estabilização, as amostras apresentaram um comportamento semelhante. Este resultado já era esperado devido este material apresentar excelentes propriedades de resistência à corrosão. Os valores do potencial de estabilização das amostras E1 e E2 apresentaram os valores de potencial mais positivos indicando uma superfície menos ativa ao processo de corrosão. Com a realização destes ensaios foi estabelecido um tempo para a estabilização do material de 15 min, antes da realização dos demais ensaios eletroquímicos.

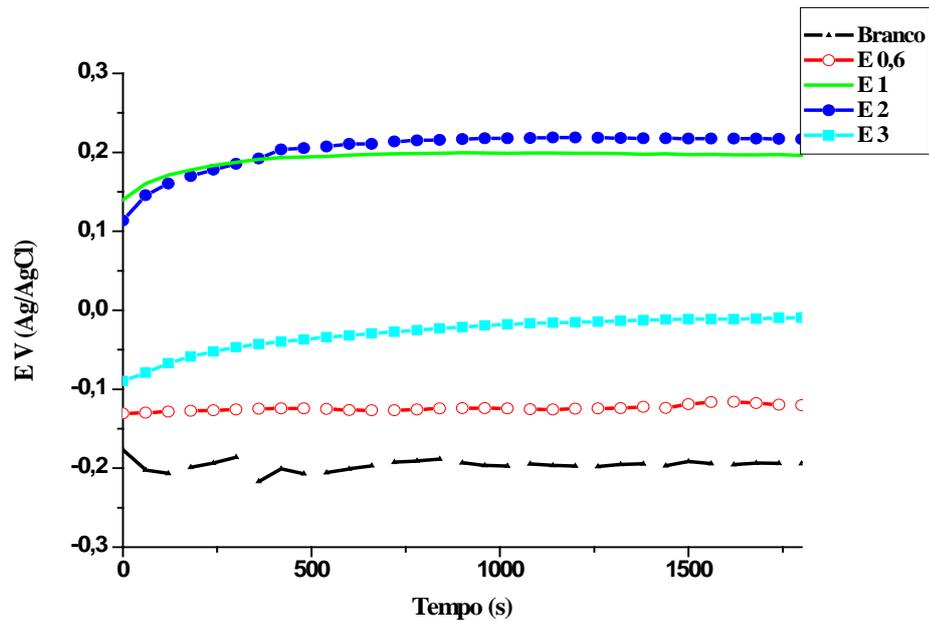


Figura 3 – Monitoramento das amostras investigadas em solução de NaCl 3,5 %.

2.2 Polarização Potenciodinâmica

Na figura 4 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras investigadas. Pode-se visualizar que todas as amostras apresentam um comportamento semelhante. Observa-se uma longa faixa de estabilidade indicando a formação de um filme passivo e uma quebra deste filme em um potencial de aproximadamente 1,0 V, onde ocorre um aumento brusco da densidade de corrente de corrosão, indicando a quebra do filme de passivação. É importante ressaltar que todas as amostras apresentaram praticamente o mesmo valor para o potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de passivação (E_{pass}) e potencial de quebra da passivação (E_{quebra}).

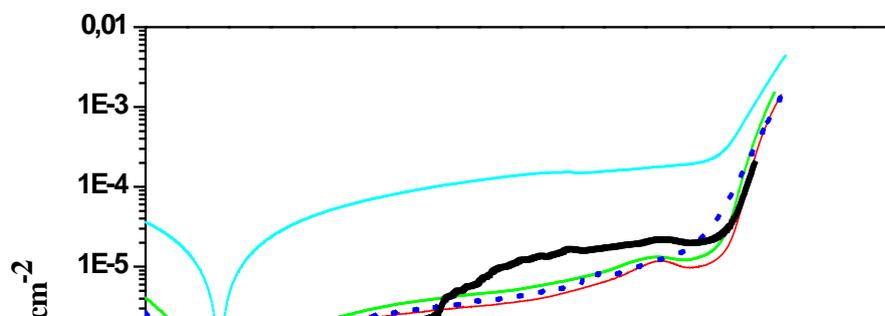




Figura 4 - Curvas de polarização das amostras investigadas em solução de NaCl 3,5 %.

A partir da figura 4, foram obtidos os parâmetros da tabela 3. Pela tabela pode ser confirmado que não houve variação significativa nos potenciais. Já para os valores de densidade de corrente foram observadas variações razoáveis, principalmente para a amostra E3, que apresentou uma grande diferença na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), de passivação (i_{pass}) e de quebra (i_{quebra}) em comparação com as outras amostras, indicando que esta amostra tende a possuir menor resistência à corrosão. As amostras E1 e E2 apresentaram resultados bastante semelhantes e satisfatórios, sendo as amostras com melhores resultados contra corrosão.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Energia de Soldagem	i_{corr}	i_{pass}	i_{quebra}	E_{corr}	E_{pass}	E_{quebra}
(kJ/mm)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(kA/cm^2)	(V)	(V)	(V)
Branco	0,759	1,310	0,180	-0,100	-0,050	1,090
0,6	0,136	1,080	0,011	-0,130	-0,050	1,050
1	0,030	1,370	0,014	-0,100	-0,050	1,040
2	0,030	1,180	0,015	-0,120	-0,050	1,000
3	3,320	31,20	0,277	-0,130	-0,050	1,080

2.3 Impedância Eletroquímica

Na figura 5 é apresentado o diagrama de impedância eletroquímica das amostras investigadas. Conforme pode ser verificado na figura 5, todos os diagramas obtidos apresentam somente um arco capacitivo. Os resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica colaboraram para a confirmação dos ensaios anteriores. De acordo com a figura 5 as amostras E0,6 e E3 apresentaram um menor arco capacitivo caracterizando assim a menor resistência à polarização, R_p (Vide tabela 4).

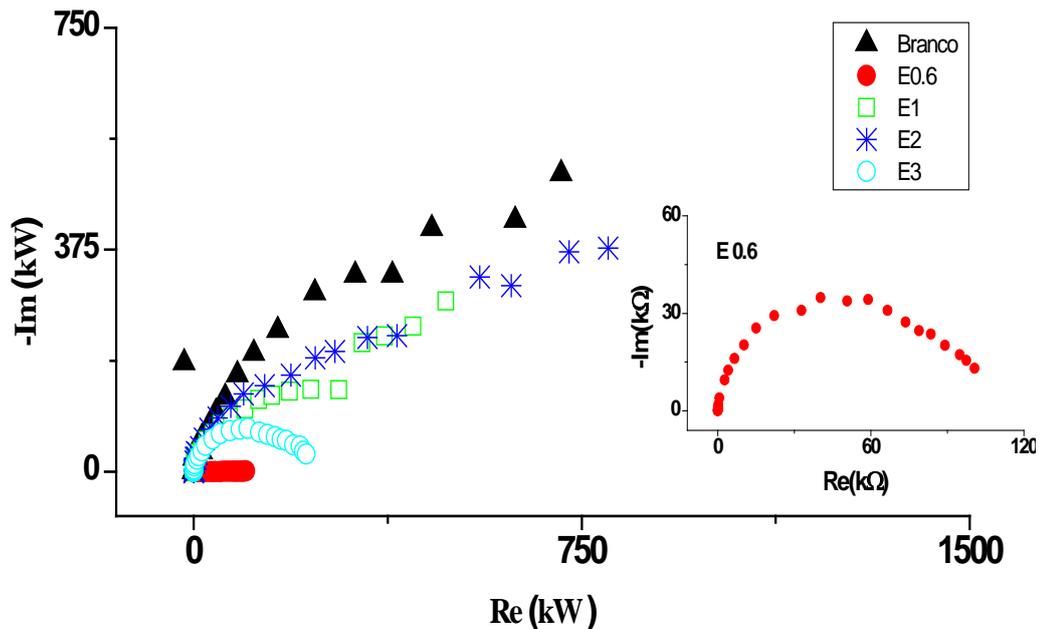


Figura 5 – Diagrama de Impedância Eletroquímica das Amostras Investigadas.

Tabela 4 – Resistência à Polarização das Amostras

Amostras	R_p ($M\Omega$)
E 0,6	0,107
E 1	0,406
E 2	0,499
E 3	0,206
Branco	1,070

2.4 Análise Microestrutural

Após o ataque químico das amostras foi utilizada microscopia óptica para visualizar a microestrutura do metal soldado, o aumento utilizado foi de 150 vezes. A figura 6 apresenta a micrografia do metal superduplex com energia de soldagem de 0,6 kJ/mm antes do ensaio de polarização (a) e após o ensaio de polarização (b). Ambas as amostras sofreram ataque químico de imersão para revelarem as suas microestruturas. Note que na região afetada

pelo calor houve uma maior concentração de corrosão por pite, isso está ligado ao fato de que quanto menor a energia de soldagem maior é o tempo que o metal soldado leva para resfriar, e esse tempo pode causar a precipitação de fases indesejadas no metal soldado. As setas indicam pontos de formação de pite, verificando sua concentração na fase ferrita.

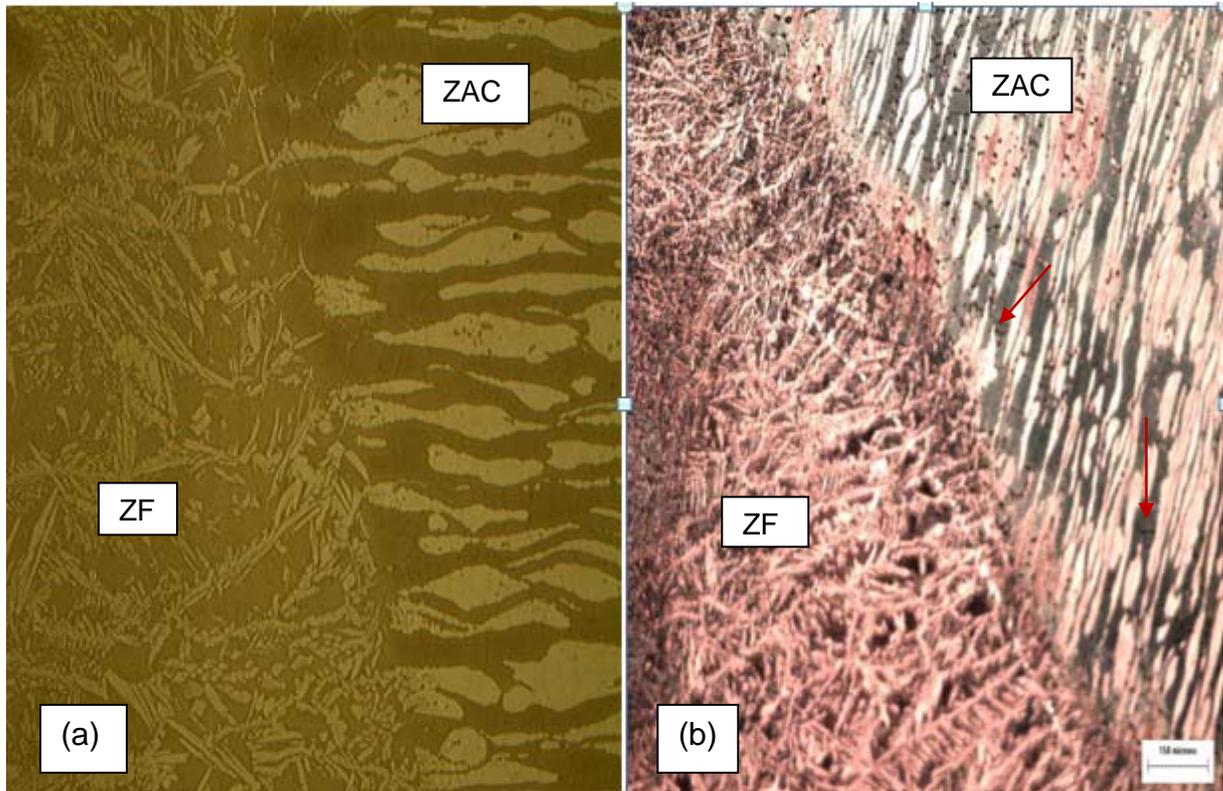


Figura 6 - Micrografia da amostra de energia de soldagem 0,6 kJ/mm. Aumento 100x.

As figuras 7 e 8 apresentam as micrografias das amostras com energia de soldagem 1 kJ/mm e 2 kJ/mm respectivamente. Nas figuras do tipo (a) são apresentadas as micrografias após ataque químico com Beraha antes dos ensaios de polarização e as figuras (b) são as micrografias após análises de polarização seguidas por ataque químico. Verifica-se que não houve formação de pite, comprovando os resultados anteriores, já que essas amostras foram as que apresentaram melhores resistências à corrosão de acordo com as análises eletroquímicas realizadas anteriormente ao ataque químico.

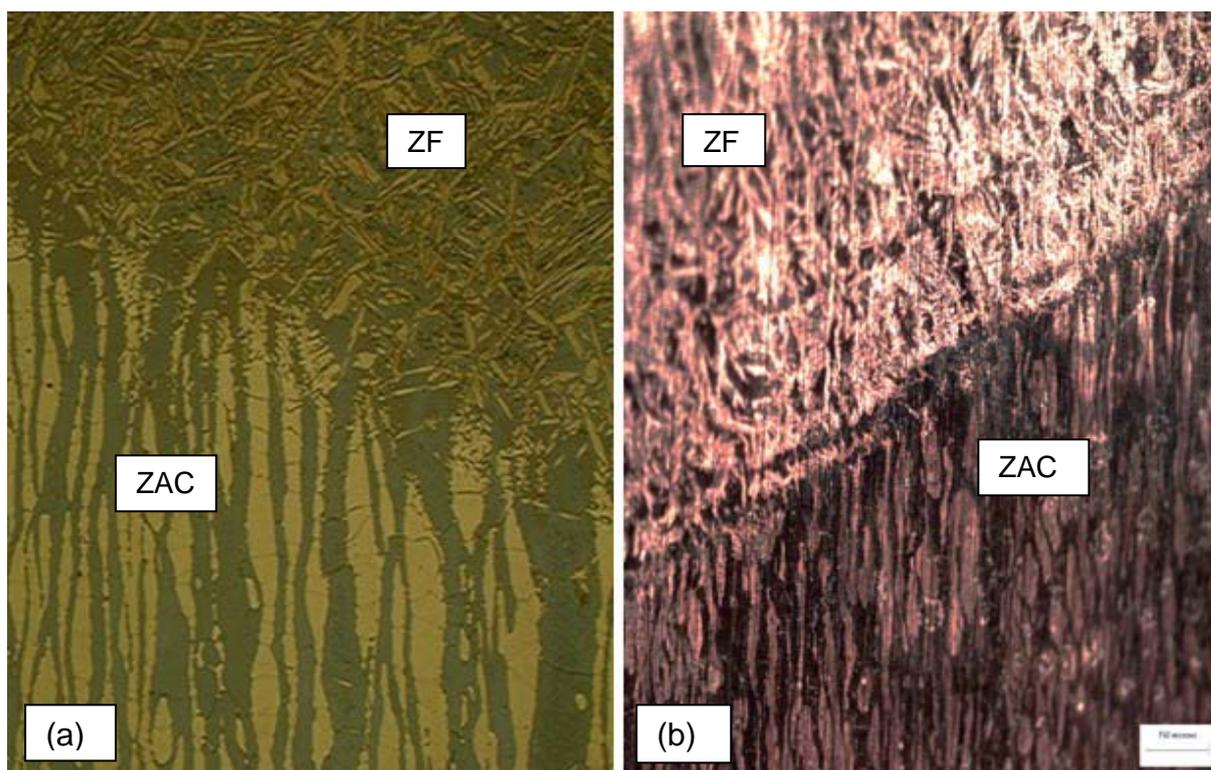


Figura 7 - Micrografia da amostra de energia de soldagem 1 kJ/mm. Aumento 100x.

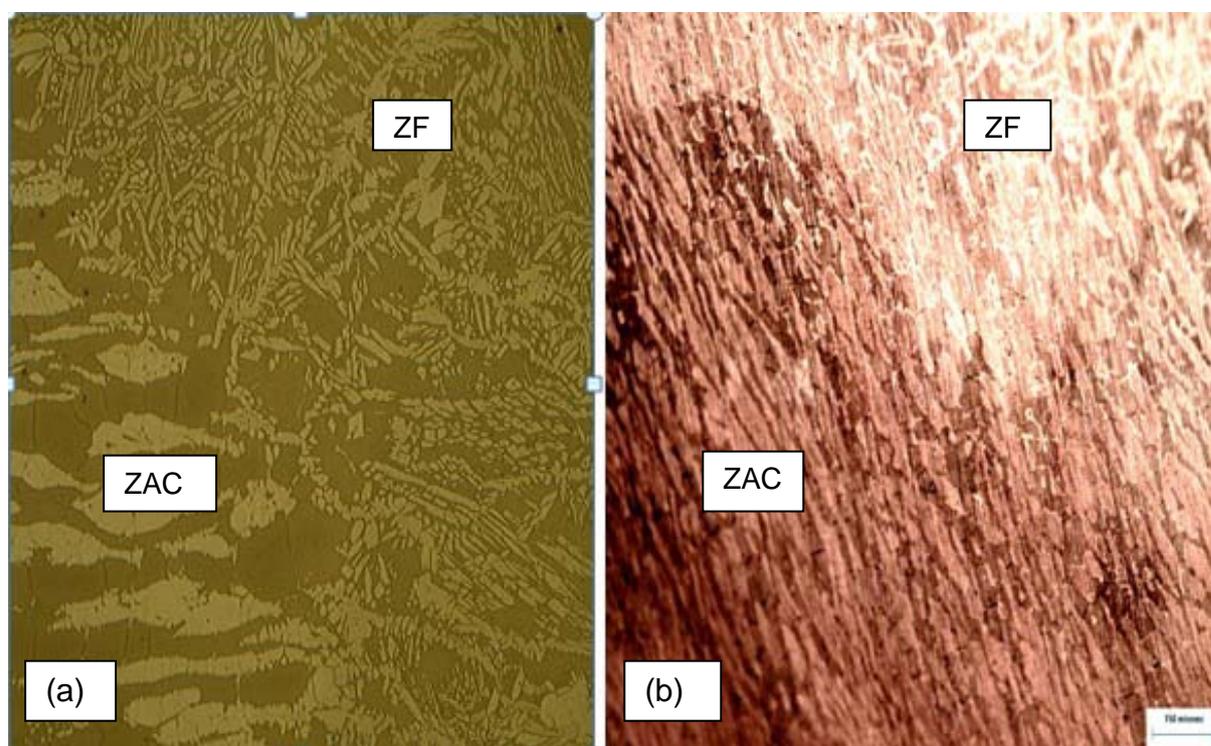


Figura 8 - Micrografia da amostra de energia de soldagem 2 kJ/mm. Aumento 100x.

A figura 9 apresenta a micrografia da amostra com energia de soldagem 3 kJ/mm, nela pode-se verificar a formação de pite, indicado pela seta, a incidência desse tipo de corrosão foi menor nesta amostra em comparação a amostra de energia 0,6 kJ/mm. Este fato pode ter acontecido porque a soldagem com energias muito altas tendem a precipitar fases menos agressivas com relação àquelas que utilizam energias de soldagem mais baixas.

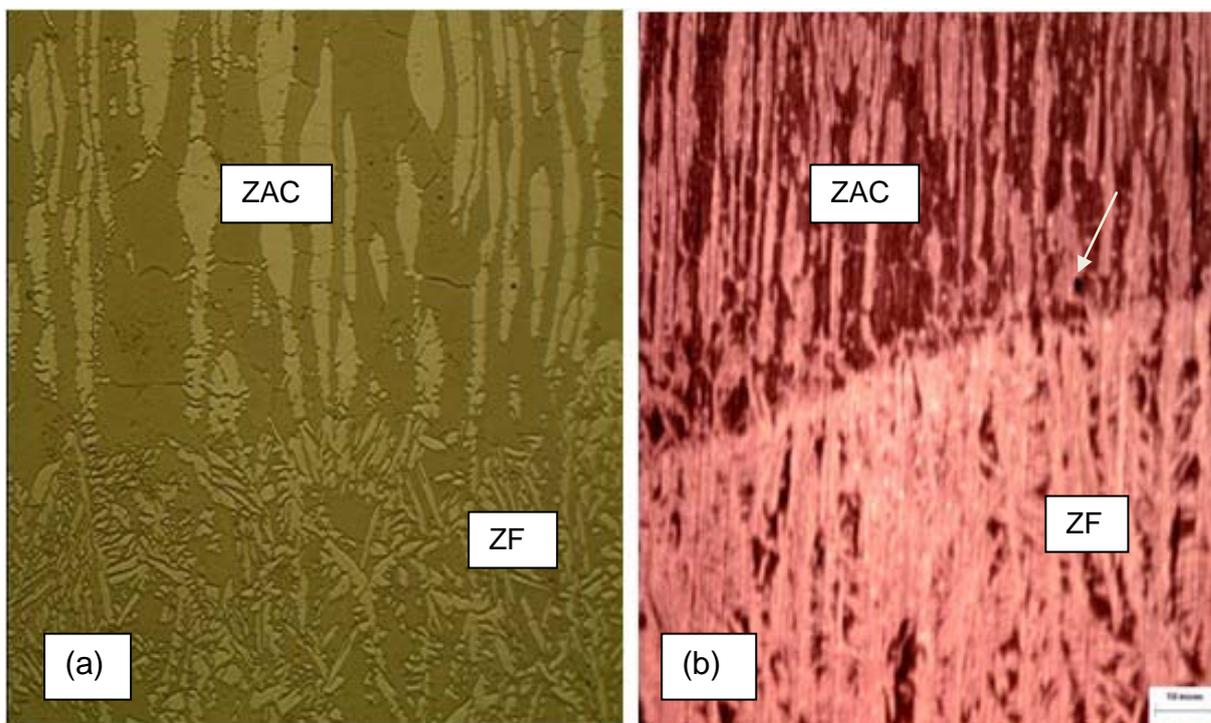


Figura 9 - Micrografia da amostra de energia de soldagem 3 kJ/mm. Aumento 100x.

Conclusões

A energia de soldagem afetou o comportamento anticorrosivo das amostras de aço superduplex investigadas. Verificou-se que não houve uma variação significativa entre os potenciais das amostras analisadas, e que a variação se deu na densidade de corrente das amostras. As amostras com energia de soldagem de 0,6 kJ/mm e 3 kJ/mm apresentaram as piores resistências à corrosão. A análise microestrutural mostrou corrosão por pite nestas amostras com uma concentração na fase ferrita, o que pode indicar precipitação de fases intermetálicas nesta região.

Agradecimentos

A PETROBRAS, Capes, Funcap e CNPq pelo apoio financeiro.

A Engesolda e ao LACAM pelo apoio durante os ensaios realizados.

Referências bibliográficas

[1] GENTIL, V. Corrosão, 5.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.

- [2] KARLSSON, L. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels and Weld Metals: metallurgy, Influence on Properties, Welding and Testing Aspects. WRC Bulletin. # 438, 1999.
- [3] TELLES, Pedro Carlos da Silva. Materiais para Equipamentos de Processo. 6.ed. Rio de Janeiro; Interciência, 2003, 3-7p.
- [4] DAVIS, J.R. Stainless Steel-ASH Specialty Handbook. ASH International. EUA. 2ª Edição, pp.iii, 1996.
- [5] MORENO. J.R.S. Degradação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Duplex, Devido ao Envelhecimento em Baixas Temperaturas por Tempos Prolongados. 2004.35f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [6] RAMÍREZ, A.J.L. Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. 1997.38f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade da São Paulo, São Paulo, 1997.
- [7] NILSSON, J-O, Super Duplex Stainless Steels. Materials Science and Technology, vol.8, pp.685-700, Agosto 1992.
- [8] ASTM standard A-213, Specification for seamless ferritic and austenitic alloy steel boiler, superheater, and heat-exchanger tubes, West Conshohoken, PA: ASTM.

* * *