

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).

Análise da Susceptibilidade à Corrosão Localizada de um Tubo Soldado de Aço AISI 304 Pela Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica (EPR-DL)
Gerbson de Queiroz Caetano^a, Tathiane Caminha Andrade^b, Abraão Danilo Gomes Barreto^c,
Hélio Cordeiro Miranda^d, Jesualdo Pereira Farias^e

Abstract

This study evaluated the susceptibility to intergranular corrosion of the heat affected zone of a welding tube of AISI 304 austenitic stainless steel in a non-destructible, analyzing the intensity and distribution of precipitates responsible for the sensitization of the material. The HAZ of the tube under study was divided into different regions of analysis enabling a complete scan of the material by tests of susceptibility to intergranular corrosion through the technique (EPR-DL) associating the different relations (Ir/Ia) found the intensity of sensitization the region. It was used in the assay an electrochemical portable cell capable of conducting the test non-destructively. Subsequently, samples were conventionally prepared for characterization by optical microscopy and scanning electron microscopy to examine whether changes in the signal of the EPR-DL technique were consistent with changes in microstructure, making it possible to show the EPR-DL technique efficiently identify loss of resistance to corrosion of non destructively. Results showed a difference in susceptibility to intergranular corrosion, showing higher peaks of reactivation in the regions near the weld bead and smaller peaks occurs as a departure from it.

Keywords: welding, steel austenitic, sensitization.

Resumo

O presente trabalho buscou avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular da zona afetada pelo calor (ZAC) de um tubo soldado de aço inoxidável austenítico AISI 304 de forma não destrutível, analisando a intensidade e a distribuição de precipitados responsáveis pela sensitização do material. A ZAC do tubo em estudo foi dividida em diferentes regiões de análise possibilitando uma varredura completa do material por ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular através da técnica (EPR-DL) associando as diferentes relações (Ir/Ia) encontradas a intensidade de sensitização da região. Utilizou-se no ensaio uma célula eletroquímica portátil capaz de realizar o ensaio de forma não destrutiva. Posteriormente, amostras foram convencionalmente preparadas para caracterização por microscopia óptica e eletrônica de varredura, para analisar se as alterações do sinal da técnica EPR-DL foram compatíveis com as mudanças ocorridas nas microestruturas, tornando-se possível mostrar a eficiência da técnica EPR-DL na identificação da perda de resistência à corrosão de forma não destrutiva. Os resultados mostraram haver uma diferença em termos de susceptibilidade à corrosão intergranular, apresentando maiores picos de reativação nas regiões próximas ao cordão de solda e picos menores à medida que ocorre um afastamento do mesmo.

Palavras-chave: soldagem, aço austenítico, sensitização.

^aGraduando – Engenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Ceará

^bGraduando – Engenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Ceará

^cGraduando – Engenharia Metalúrgica - Universidade Federal do Ceará

^dDoutor – Professor - Universidade Federal do Ceará

^eDoutor – Professor - Universidade Federal do Ceará

Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos da classe AISI 304 constantemente usados em tubulações petroquímicas têm sua aplicação estendida devido a sua elevada resistência a corrosão em ambientes extremamente agressivos, entretanto, o processo de soldagem assim como a deformação sofrida e o histórico térmico a qual esses materiais são submetidos levam a sensitização da zona afetada pelo calor (ZAC), correspondendo o empobrecimento de cromo pela precipitação principalmente de carbonetos ricos neste elemento (Cr_{23}C_6) tornando a região susceptível à corrosão intergranular. Na ZAC o material experimenta temperaturas a níveis de sensitização por tempos maiores causando nessas regiões as maiores precipitações de carbonetos nos contornos de grão que em regiões mais afastadas (1).

Em busca da análise da perda de passividade dos aços inoxidáveis, que é a quebra do filme protetor e aderente de óxido de cromo pela sensitização do material, (2) a técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica (EPR-DL) surge como um ensaio eficiente, que pode ser não destrutivo e com elevada sensibilidade à corrosão intergranular, sendo possível varrer a superfície do tubo em estudo com a habilidade de distinguir os diferentes níveis de sensitização encontrados na zona termicamente afetada pelo calor na soldagem (3).

O ensaio consiste em uma curva potenciocinética, onde a amostra é passivada sendo submetida a uma solução ácida oxidante (ativação), quando então a direção de varredura é revertida até o potencial de corrosão, entretanto se durante a reativação o filme passivo entra em colapso gerando um aumento de corrente no gráfico E versus I formando um segundo “loop” determinamos a amostra como sensitizada apresentando grãos pobres em cromo e insuficientes a formação de uma camada passiva estável. (4).

A faixa de temperatura de formação dos carbonetos de cromo, um dos responsáveis pela sensitização, situa-se entre 400 °C e 800 °C, por esse motivo durante a soldagem dos aços inoxidáveis um melhor controle do aporte térmico pode minimizar a sensitização e o comprometimento da resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis (1).

Dentro deste cenário, o presente trabalho tem como objetivo quantificar e avaliar os diferentes níveis de sensitização decorrente do processo de soldagem do tubo AISI 304 através de uma célula eletroquímica portátil mostrando a sua eficiência na identificação da perda de resistência a corrosão e permitindo a realização do ensaio EPR-DL de forma não destrutivo.

Metodologia

Nesse estudo foi utilizado um tubo soldado de aço inoxidável austenítico AISI 304, apresentando as seguintes dimensões: comprimento 30,6 cm; diâmetro interno 5 cm; diâmetro externo 8,85 cm; circunferência 28 cm e metal de base com espessura de 3,85 cm, que teve sua superfície lixada até a granulometria de 400 μm tendo a região de análise (ZAC) dividida em 28 regiões separadas por 10 mm uma da outra. Cada região foi subdividida em quatro pontos de análise separados por 2 mm conforme mostrado na Figura 1.

O tubo em análise teve sua resistência à corrosão intergranular avaliada por ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL), através de uma célula eletroquímica portátil (Figura 2) desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem

(ENGESOLDA-UFC) capaz de realizar ensaios em campo de forma não destrutível para avaliação qualitativa da sensitização em aços inoxidáveis.

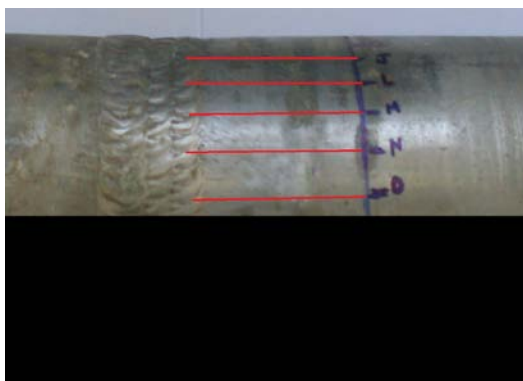


Figura 1 - Marcação de divisão das 28 regiões de análise.



Figura 2 - Ensaio EPR-DL realizado de forma não destrutível.

A célula eletroquímica é constituída por um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência, constituído de um fio de prata imerso em solução de KCl, fazendo o uso de uma solução com uma concentração de 0,5 mol/L H_2SO_4 e 0,01 mol/L KSCN. No ensaio a célula é colocada em contato com a superfície do tubo nos quatro diferentes pontos de análise a cada 2 mm à partir do início da ZAC do tubo, possibilitando uma varredura do mesmo. A curva corrente versus potencial foi adquirida com o programa PalmSensPc carregado com parâmetros seguindo o potencial de estabilização e utilizando uma velocidade de varredura constante de 3 mV/s.

Tabela 1 - Parâmetros de ensaio utilizados em três diferentes pontos.

Parâmetros	Ensaio		
	1	2	3
Potencial de Estabilização (E vtx1)	-0.35V	0.2V	0.3V
Potencial de retorno (E vtx2)	0.15V	0.8V	1.0V
Velocidade de varredura	3mV/s	3mV/s	3mV/s

Os parâmetros mostrados na Tabela 1 são para ensaios aleatórios ao longo da circunferência do tubo mostrando a variação do potencial de retorno (E vtx2) de acordo com o seu respectivo potencial de estabilização (E vtx1) mantendo a região do gráfico correspondente ao fim do pico de ativação com a mesma distância até o potencial de retorno, pois estudos anteriores mostram a interferência negativa no pico de reativação para (E vtx2) muito distantes do potencial de término da ativação. Para todos os ensaios a velocidade foi mantida constante 3 mV/s.

Após os ensaios de EPR-DL o tubo foi convencionalmente preparado para análise metalográfica por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com ataque eletroquímico com ácido oxálico 10% mantendo um potencial de 4 V com uma corrente de 0.2 A por um tempo de 1 min e 13 s com o objetivo de revelar a precipitação de carbonetos de

romo nos contornos da austenita para posterior comparação com a intensidade do pico de reativação nos gráficos do ensaio (EPR-DL).

Resultados e discussão

Os quatro pontos de análise de uma mesma região apresentaram picos de reativação diferentes conforme o distanciamento da ZF (zona fundida). Segundo a norma ASTM A262-02a os diferentes níveis de sensitização podem ser classificados em *Ditch*, apresentando um ou mais grãos completamente circundados, mostrando sensitização no gráfico EPR-DL com relação I_r/I_a maior que 0,05. *Dual* quando há o início da precipitação de carbonetos ricos em cromo na região de contorno de grão, mas não é suficiente para circundar completamente os grãos com relação I_r/I_a entre 0,001 e 0,05 ou *Step* quando existem apenas desníveis entre os grãos com relação I_r/I_a menor que 0,001, conforme os diferentes níveis de reativação.

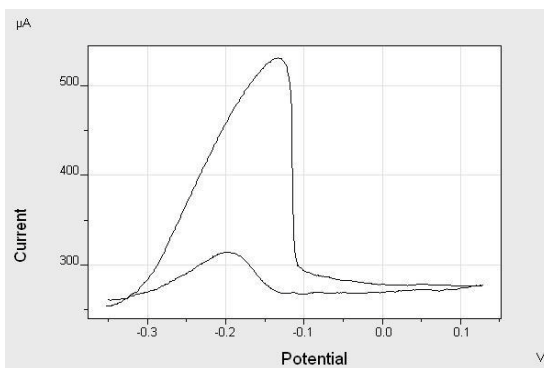


Figura 3 – Ponto 1 (0mm a 2mm)

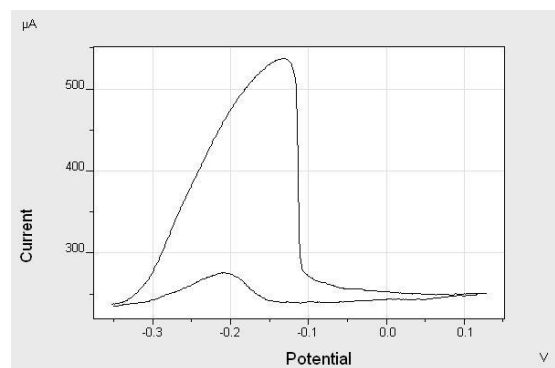


Figura 4 - Ponto 2 (2mm a 4mm)

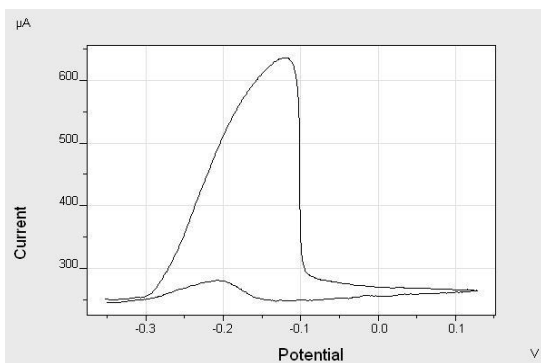


Figura 5 – Ponto 3 (4mm a 6mm)

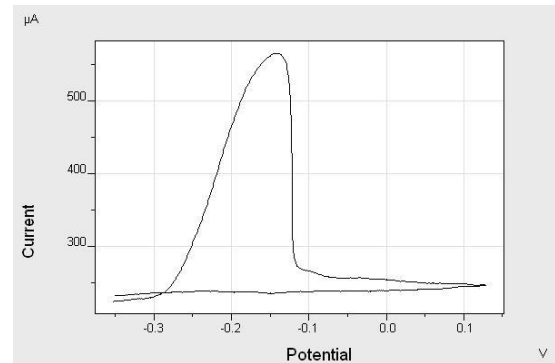


Figura 6 - Ponto 4 (6mm a 8mm)

Os pontos de análise situados entre 0 mm e 2 mm da ZF apresentaram os maiores picos de reativação e relação I_r/I_a superiores a 0,55 podendo ser classificados em alguns casos como *Ditch*, os pontos a 4 mm e 6 mm apresentaram picos menores variando ao longo da circunferência do tubo como *Ditch* ou *Dual* e para maioria dos pontos situados a 8 mm os gráficos analisados mostram os menores picos podendo ser classificados como *Step* com relação I_r/I_a menores que 0,35. Apesar dos valores I_r/I_a calculados não corresponderem à classificação da ASTM, pois os parâmetros de temperatura, velocidade e tamanho de grão usados neste experimento não correspondem aos utilizados pela norma, a relação I_r/I_a diminui à medida que ocorre a transição *Ditch*, *Dual*, *Step* assim como especificado nas diferentes

relações obtidas pela norma. Este fato pode ser facilmente observado através da Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Relação Ir/Ia para três diferentes regiões de análise.

Regiões	Relação Ir/Ia			
	(0mm a 2mm)	(2mm a 4mm)	(4mm a 6mm)	(6mm a 8mm)
Região 1 (0 mm a 10 mm)	0,59	0,51	0,44	0,32
Região 12 (110 mm a 120 mm)	0,56	0,47	0,35	0,31
Região 24 (230 mm a 240 mm)	0,67	0,54	0,48	0,34

Os diferentes níveis de sensitização mostrado nos gráficos EPR-DL (Figuras 3 a 6) foram confirmados pela análise metalográfica das distintas regiões do tubo. As microestruturas apresentaram maiores precipitações de carbonetos de cromo nas regiões próximas ao cordão de solda (Figura 7) confirmando os maiores picos de reativação ocorridos nos gráficos EPR-DL dessas áreas e as menores quantidades de precipitados sensitizantes foram encontrados à medida que ocorre um afastamento do cordão de solda (Figura 8), onde ocorre uma diminuição gradual de precipitados. Através da análise feita por microscopia eletrônica de varredura é possível verificar que os gráficos próximos ao cordão de solda mostraram uma maior sensitização devido às precipitações ocorrerem não só ao longo dos contornos de grão mais também nas regiões que apresentam defeitos de laminação (Figura 9) e (Figura 10).



Figura 7 - Microestrutura de uma região próxima ao cordão de solda apresentando uma maior quantidade de precipitados.

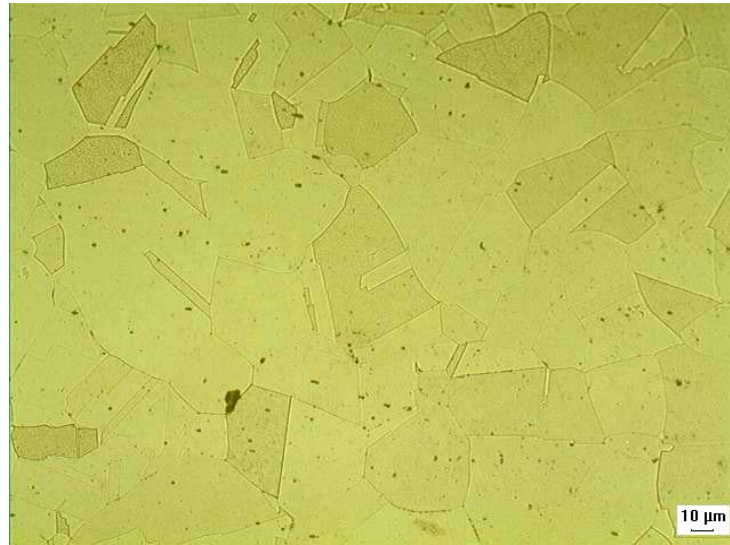


Figura 8 - Microestrutura da região mais afastada do cordão de solda de 6mm a 8mm.

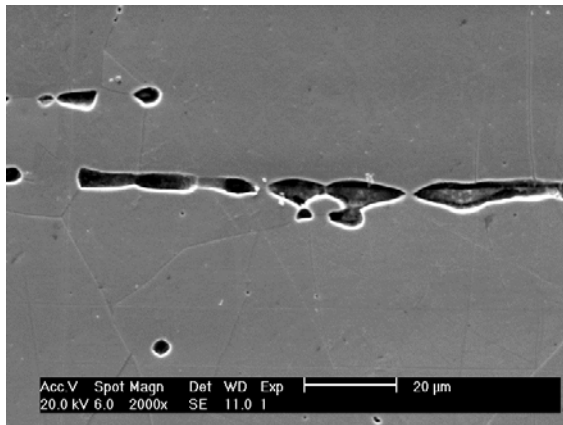


Figura 9 - Carbonetos de cromo nas regiões de contorno de grão da austenita (MEV).

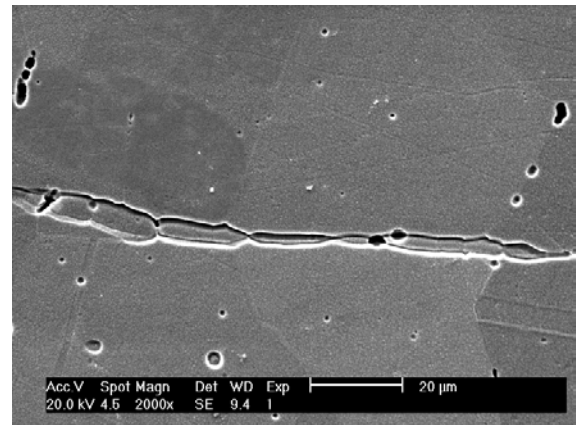


Figura 10 - Presença de ferrita Δ seguindo a direção de laminação do tubo (MEV).

Conclusões

Baseado nos resultados experimentais obtidos pela técnica (EPR-DL) pode-se concluir que:

- As alterações metalúrgicas ocorridas na zona afetada pelo calor (ZAC) do tubo de aço inoxidável austenítico AISI 304, foram suficientes para causar o empobrecimento de cromo necessário à estabilidade do filme protetor e aderente de óxido de cromo levando a susceptibilidade á corrosão do material.
- O ciclo térmico de soldagem foi capaz de promover a formação de precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão da austenita.

- A técnica EPR-DL com a célula eletroquímica portátil mostrou alta sensibilidade em detectar e quantificar a perda de passivação na região da ZAC do aço inoxidável AISI 304.
- A análise metalográfica mostrou diferentes níveis de precipitação de carbonetos de cromo confirmando as diferentes reativações dos gráficos EPR-DL ao longo de uma mesma região e à medida que ocorre um afastamento do cordão de solda.
- Pela análise por microscopia eletrônica de varredura fica evidente que a sensitização foi provocada não só pela precipitação de carbonetos, mas pela presença de outros precipitados contribuidores para redução da resistência a corrosão localizada do tubo como a ferrita Δ , seguindo a direção de laminação do tubo.

Referências bibliográficas

- (1) LUNDIN, C. D., LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., “Sensitization of austenitic stainless steels; effect of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347.”, WRC Bulletin 319, 1986.
- (2) METALS HANDBOOK, “V1: Properties and selection. Irons, Steels and high performance alloys.” 10^o ed, Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.
- (3) HONEYCOMBRE, R. W. K., “Aços: microestrutura e propriedades.”, 1^o ed, 1985.
- (4) MAJID, A. P., STREICCHER, M. A., “Four nondestructive eletrovhemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels.”, Nuclear technology, vol 75. DEC., 1986.