

Copyright 2012, ABRACO

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

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

Efeito da temperatura de pré-aquecimento sobre a resistência à corrosão da liga Al-Mn (AA3003), em meio de HNO₃

Raphael F. Rezende^a, João G. O. Júnior^b, Sérgio R. Barra^c

Abstract

In 3XXX aluminum alloy series (Al-Mn), failures due corrosion in weld region (heat affect zone – HAZ and fusion zone – FZ) are associated with Fe_xAl_y intermetallic precipitation. Thus, this work target evaluates the relationship between the preheating temperature (T₀) and the appearance of corrosion regions preferences heat zone (HAZ), the alloy AA3003. Thus, the study evaluates the relationship between the preheating temperature (T₀) and the formation of the regions prone to corrosion, in AA3003 aluminum alloy. In the experiments, different values of the T₀ (25 to 650 °C) and air cooled (simulation of welding condition) were employed. Optical microscopy and X-ray diffraction (XRD) was used for sample characterization. To accelerate corrosion testing, immersion in HNO₃ media and systematic measuring of the roughness surface profile (Ra) were adapted. The results show that, between 500 °C and 600 °C, the T₀ has a detrimental effect on corrosion resistance and, probably, this phenomenon is governed by FeAl₃ intermetallic precipitation. However, for T₀ values above 600 °C, the corrosion mechanism is governed by the grain growth (recrystallization).

Keywords: Corrosion, intermetallic, preheating, welding, AA3003, HAZ.

Resumo

As ligas de alumínio da serie 3XXX caracterizam-se por uma ampla gama de aplicações industriais, principalmente em ambientes que requerem especial proteção contra corrosão. Neste caso, para as indústrias que produzem e/ou utilizam como insumo o HNO₃, o armazenamento e o transporte requerem cuidados especiais na etapa de construção, por soldagem, de tanques e dutovias, empregando a liga AA3003 como material de base. Na soldagem desta liga, observa-se na região da soldagem que a falha prematura em serviço, normalmente, está associada a precipitação do intermetálico Fe_xAl_y. Assim, o trabalho avalia o efeito do pré-aquecimento (T₀) sobre o surgimento de regiões preferências à corrosão na zona termicamente afetada. Como procedimento experimental, os corpos de prova foram submetidos a diferentes valores de T₀ (25 a 650 °C) e resfriados ao ar. Para a caracterização microestrutural das amostras empregou-se difração de raios-X e microscopia ótica. Como etapa final, as amostras foram submetidas a ensaio acelerado de corrosão por imersão, em meio de HNO₃, e periodicamente medida a evolução do perfil de rugosidade (R_a). Os resultados mostram que T₀ tem efeito deletério sobre resistência à corrosão na faixa de 500 °C a 600 °C, fenômeno governado pela precipitação de FeAl₃. No entanto, para valores superiores a 600 °C, o mecanismo de corrosão é governado pelo crescimento de grão.

Palavras-chave: Corrosão, intermetálico, pré-aquecimento, Soldagem, AA3003, HNO₃.

^a Especialista em Soldagem, Laboratório de Corrosão do SENAI CIMATEC

^b Graduando de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

^c Professor do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Introdução

As ligas de alumínio são consideradas, em determinadas aplicações, potenciais substitutas para o aço, por associarem características relevantes, tais como elevada resistência mecânica, algumas vezes comparável a do aço (relação peso/resistência), excelente resistência à corrosão (camada protetora de óxido – Al_2O_3) e elevadas condutividades térmica e elétrica.

No Brasil, as indústrias que produzem ou utilizam o ácido nítrico (HNO_3) como insumo no seu processo produtivo convivem com o problema do surgimento de corrosão localizada, nas ligas da série 3XXX, em uniões por soldagem de tanques de armazenamento e tubovias (Barra, 2009). Considerando que as empresas dos setores químicos e petroquímicos adotam paradas programadas de suas plantas (inspeção/manutenção), a possibilidade da ocorrência de falha prematura nas uniões (junta soldada) pode impactar em uma simples manutenção corretiva da região perfurada (corroída) ou, em caso extremo, até provocar a necessidade de uma parada não programada da planta. Assim, impactando diretamente o meio ambiente (vazamento do HNO_3) e/ou sobre a produção (parada do equipamento/planta).

Para o alumínio e suas ligas, em especial às ligas da série 3XXX, as informações sobre o mecanismo de formação dos compostos intermetálicos (Fe_xAl_y), decorrente da presença de Fe e Si e das condições impostas pelo processo de fabricação, são interessantes, por exemplo, quando se pensa nos efeitos indesejáveis que um inadequado procedimento de soldagem (histórico térmico e mudança química) poderá ocasionar sobre a vida em serviço da união soldada. Pois, como previsto nos diagramas de transformações, a partir de uma determinada temperatura há a um aumento considerável no volume de compostos intermetálicos “precipitados” deletérios à liga (matriz), os quais aceleram o processo de corrosão localizada “ataque seletivo” (Barra, 2009; Wolyneć, 2002; Vergel et al., 2004).

Com base na representação esquemática apresentada na figura 1, Barra e Rezende (2009), Svenningsen (2003), Nisancioglu (2002) e Marcus (2002) enfatizam que, para série 3XXX, há o surgimento de duas regiões eletro-quimicamente diferenciadas em relação ao restante do meio. A primeira região, referente ao ambiente do pite, apresentando característica ácida “redução local do pH” (ocorrência de hidrólise do metal) e, por sua vez, uma segunda região, adjacente às partículas intermetálicas (Fe_xAl_y) “pontos catódicos”, demonstrando caráter alcalino (ocorrência do processo de redução).

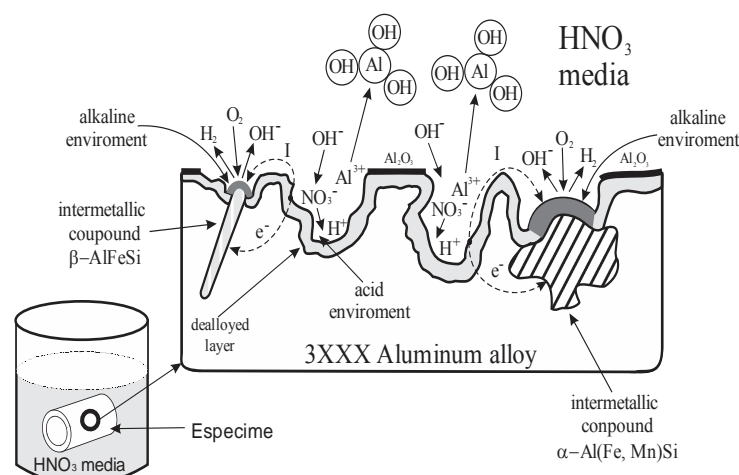


Figura 1. Representação esquemática do processo de formação do pite (corrosão) nas ligas da série 3XXX, quando imersas em HNO_3 (Barra e Rezende, 2009).

Martin et al. (2011) citam que o equilíbrio das fases em sistemas “diagramas” binários são bem conhecidos. Por exemplo, no sistema binário Al-Fe as seguintes fases “intermetálicos” são factíveis de observação: Al_2Fe , Al_5Fe_2 e $Al_{13}Fe_4$ (denominado por alguns autores como Al_3Fe ou $FeAl_3$).

Por sua vez, Mukhopadhyay et al. (1995) relatam que a presença de ferro na matriz de alumínio eleva a resistência da liga para condições de trabalho a elevadas temperaturas, devido a dispersão de partículas de segunda fase “intermetálico” com elevado ponto de fusão. Os autores também citam que a solubilidade do Fe, em temperatura ambiente, na matriz de alumínio, é de apenas a 0,0025% em peso (vide digrama de equilíbrio Al-Fe apresentado na figurada figura 2). No entanto, Mukhopadhyay et al. (1995) não discutem a consequência deletéria do par galvânico $FeAl_3$ *x* matriz, o qual é induzido pela presença não controlada de Fe (impureza) na matriz de alumínio.

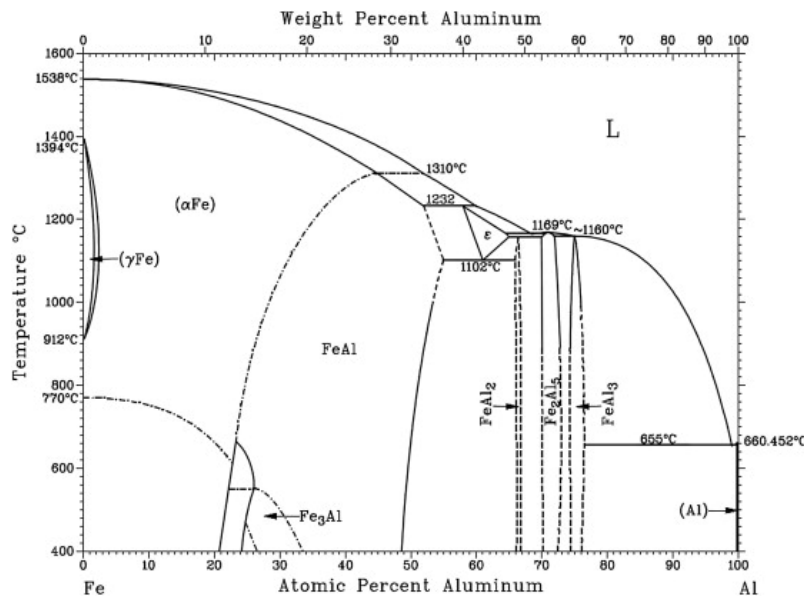


Figura 2. Diagrama de equilíbrio da liga Al-Fe mostrando a região de formação dos diferentes intermetálicos, como o precipitado $FeAl_3$ (Haidara et al., 2012).

Para o processo de soldagem das ligas de alumínio, a necessidade da imposição de valores significativos de T_o (pré-aquecimento do metal de base) é justificada pela elevada condutividade térmica do alumínio. Neste caso, há dificuldade na formação e manutenção da poça de fusão, nos instantes iniciais da soldagem, é compensada pelo incremento “controlado” de T_o (feito tanto sobre a partição térmica – *temperatura x distância* – quanto sobre o ciclo térmico – *temperatura x tempo*).

Portanto, considerando os mecanismos associados com a relação *meio x* Fe_xAl_y , este trabalho, a partir da determinação das diferentes fases presentes na matriz, objetiva analisar os fenômenos apresentados e direcionar para soluções técnico-científicas que permitirão o entendimento da falha e, por consequência, a adoção de medidas para o controle das condições impostas pelo processo de fabricação, por soldagem, das ligas da série 3XXX (por exemplo, os efeitos do pré-aquecimento sobre a resistência à corrosão da ZTA).

Procedimento experimental

Para a realização dos experimentos, 24 corpos de prova (amostras principais e replicações), nas dimensões 13 x 13 x 4 mm, foram extraídos de tubos AA3003 (diâmetro nominal de 3” e espessura de parede de 4 mm), foram extraídos utilizando corte mecânico (cut-off). Em

seguida, as amostras foram preparadas (lixamento e polimento) para a obtenção de superfícies planas e com rugosidade máxima de 1 μm (Ra), vide figura 3.



Figura 3. Detalhe dos corpos de prova após as etapas de extração, preparação metalográfica e simulação do efeito do pré-aquecimento.

Por sua vez, a tabela 1 apresenta a composição química, em peso, padrão para a liga AA3003. Para a simulação do processo de pré-aquecimento “ T_o ” (condições de soldagem), os corpos de prova foram submetidos a diferentes valores de aquecimento em forno tipo “mufla” (25, 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 650 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e, posteriormente, resfriados ao ar. O tempo de “encharcamento” adotado foi de 6 minutos ($t = 1,5 \times$ espessura da amostra). Após este procedimento, os corpos de prova foram analisados através de técnica de difração de raios-X (DRX) e microscopia ótica, visando a determinação da relação $T_o \times$ fases presentes – evolução da precipitação de intermetálicos.

Tabela 1. Composição química da liga AA 3003 (ASM Handbook, 1998).

Elemento químico	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)	Ti (%)	Outros Total (%)
% (peso)	Balanço	0,60	0,70	0,05 - 0,20	1,00 - 1,50	-	-	0,10	-	0,15

Para o ensaio de corrosão foi utilizando o método experimental adotado por Barra et al. (2007/2008), onde as etapas seguiram a sequência básica descrita a seguir.

- Seleção e preparação da amostra a ser analisada;
- Aplicação de ensaio acelerado de corrosão por imersão (vide figura 4, item “a”), sob condições específicas de execução (solução contendo, em volume, 80% H_2O destilada e deionizada + 20% HNO_3 , temperatura da solução igual a 65 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e homogeneização da temperatura do eletrólito a partir da agitação mecânica – frequência e amplitude de agitação iguais a 40 Hz e 3 μm respectivamente);
- Medição da evolução do perfil da rugosidade superficial a cada 4 horas de ensaio acelerado de corrosão, via rugosímetro portátil – variação desvio médio aritmético “Ra” (vide figura 4, item “b”).

Como apresentado por Kinzie (2003), é importante ressaltar que os métodos experimentais, aplicados na medição da evolução do processo de corrosão, sob determinadas condições, têm caráter apenas qualitativo (comparativo), uma vez que as condições laboratoriais raramente podem ser equiparadas em tempo (projetadas) com as condições reais de operação do componente ensaiado.

No entanto, dados confiáveis obtidos experimentalmente, em conjunto com vivência de “chão de fábrica”, podem auxiliar o setor industrial na estimativa/tomada de decisão do quanto a(s) variável(is) alterará a condição de fabricação e, por conseguinte, a vida em serviço.



Figura 4. Detalhamento do método de ensaio acelerado de corrosão adota no experimento. Em (a) bancada experimental para ensaio acelerado de corrosão por imersão e (b) apresentação da forma de medição da evolução da rugosidade superficial via rugosímetro portátil (Barra e Rezende, 2009; Barra et al., 2008).

Resultados e discussão

Precipitação de intermetálicos x T_0

Os difratogramas apresentados na figura 5 (itens de “a” a “d”) mostram que é possível detectar os efeitos do pré-aquecimento controlado do metal de base (imposição de T_0) sobre a evolução de partículas intermetálicas, na zona termicamente afetada (ZTA), durante a soldagem da liga AA 3003. Desta forma, observando os picos de intensidade da figura 4, verifica-se que, inicialmente ($25\text{ °C} < T_0 < 500\text{ °C}$), o difratograma (item “a”) mostra a presença apenas da matriz Al (alumínio α) e de precipitados Al_6Mn . Por sua vez, para valores superiores a 500 °C , a medida que T_0 se eleva, a fração de FeAl_3 , transformadas a partir da decomposição de parte do volume de Al_6Mn , tem tendência de crescimento (vide difratogramas dos itens “b” a “c”). Finalmente, acima de 600 °C o volume de FeAl_3 apresenta um leve decréscimo e a fração da fase Al_6Mn permanece constante até 650 °C . (vide difratogramas dos itens “c” e “d”).

Levando-se em conta a análise dos difratogramas da figura 5 e considerando que intermetálicos, com diferença de potencial superior a $0,25\text{ V}$ em relação à matriz ($\Delta V > 0,25\text{ V}$), induzem a formação de pites, é de se esperar que a resistência à corrosão da ZTA dependerá, em parte, da presença de partículas intermetálicas “catódicas” (presença de Fe e T_0 induzindo a formação de FeAl_3) decorrente da impossibilidade da neutralização do efeito deletério Fe por parte do Mn.

Portanto, como resultado dessa precipitação, haverá a uma elevação no número de pontos com caráter catódico em relação à matriz, os quais induzirão formação de pilha (*matriz x intermetálicos*) e, conseqüentemente, tendo um importante papel no mecanismo de corrosão localizada “ataque seletivo” (vide novamente a representação proposta na figura1).

Crescimento de grão

Considerado entendido do mecanismo básico da formação de pilha, os ensaios acelerados de corrosão por imersão foram adotados como ferramenta de comprovação do mecanismo pressuposto. Neste caso, os resultados da evolução do *perfil de rugosidade superficial x severidade do meio* são apresentados na figura 6. No gráfico é possível observar que, para

valores baixos de T_0 (<500 °C), o desempenho dos corpos de prova é superior em comparação às amostras impostas a valores de T_0 de 500, 600 e 650 °C, respectivamente.

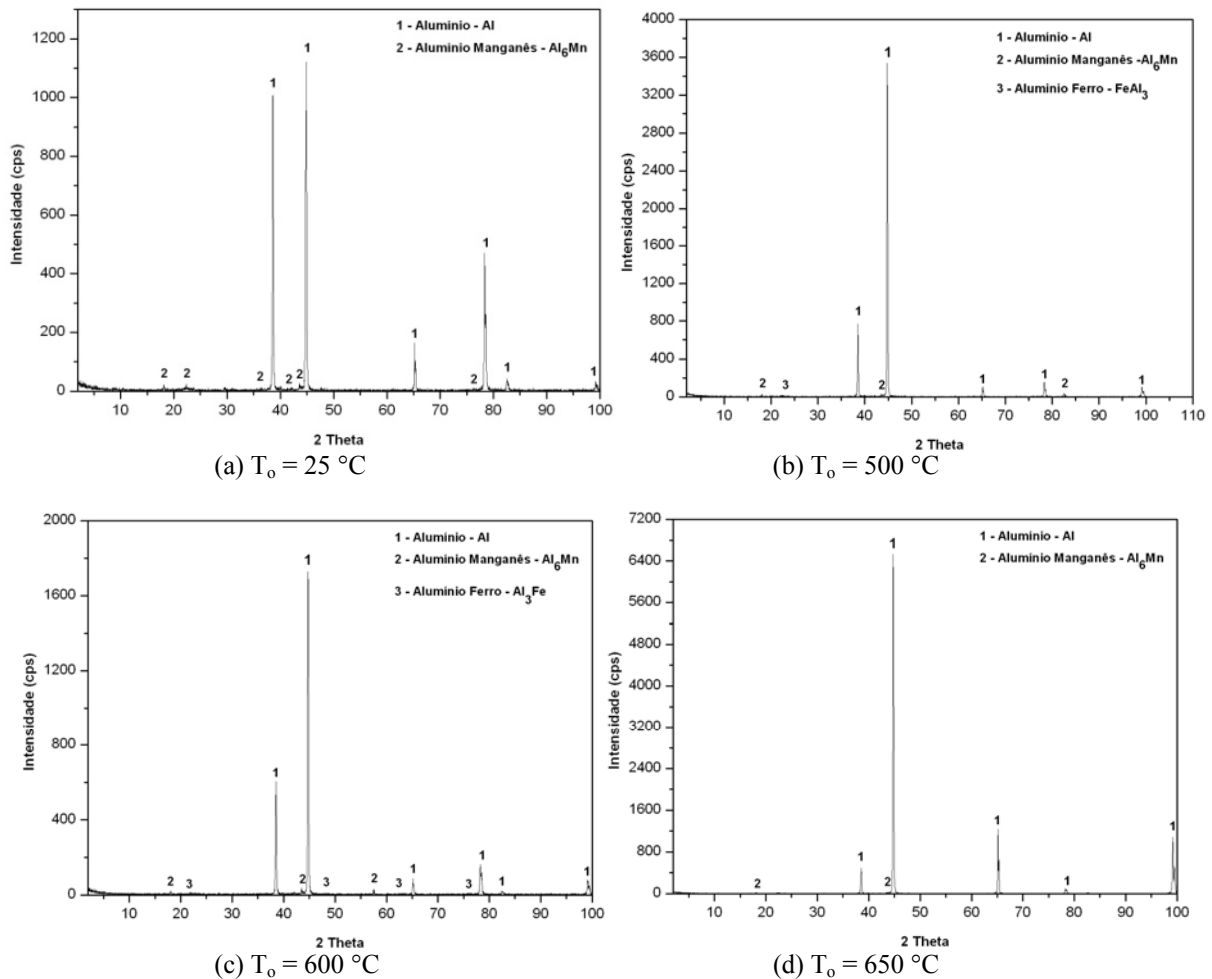


Figura 5. Difrátogramas mostrando a evolução da microestrutura em função da imposição de diferentes valores da temperatura de pré-aquecimento (T_0) ao metal de base (formação do intermetálico FeAl_3).

Duas hipóteses podem explicar o fenômeno da perda de resistência da ZTA à corrosão. A primeira explicação está associada a formação de FeAl_3 a medida que se incrementa T_0 (formação de par galvânico *intermetélico x matriz*). Por sua vez, para valores superiores a 600 °C, o fenômeno de corrosão passa a ser governado pelo crescimento de grão (recristalização), o qual, pelo aumento da energia livre dos contornos, terá efeito negativo sobre a resistência à corrosão da região (vide figura 7).

Avaliando novamente a figura 6, verifica-se que, para a amostra com T_0 entre 600 e 650 °C, uma maior perda de massa (mais rugosidade) e um dispersão em relação a média da rugosidade medida (efeito dos contornos de grão sobre a perda de massa – contornos mais corroídos produzirão valores maiores da rugosidade média aritmético Ra).

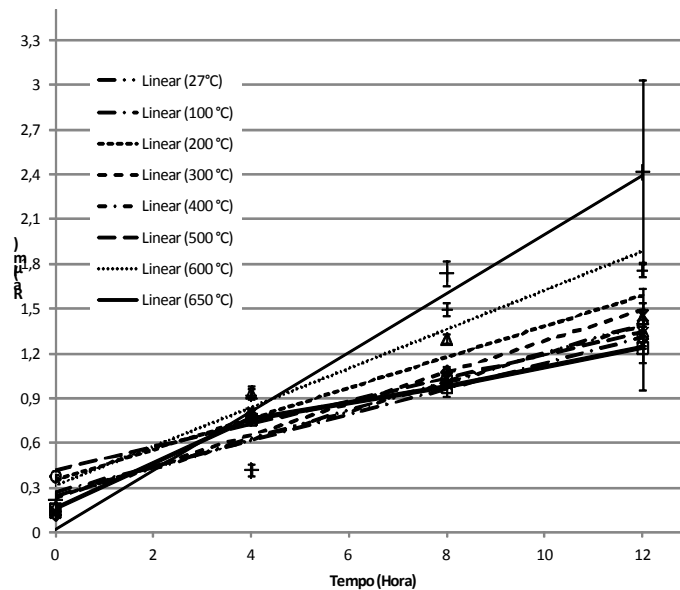


Figura 6. Apresentação dos resultados da evolução do perfil de rugosidade superficial (R_a), para os diferentes valores de T_0 , para diferentes tempos de ensaio acelerado de corrosão por imersão em meio de HNO_3 .

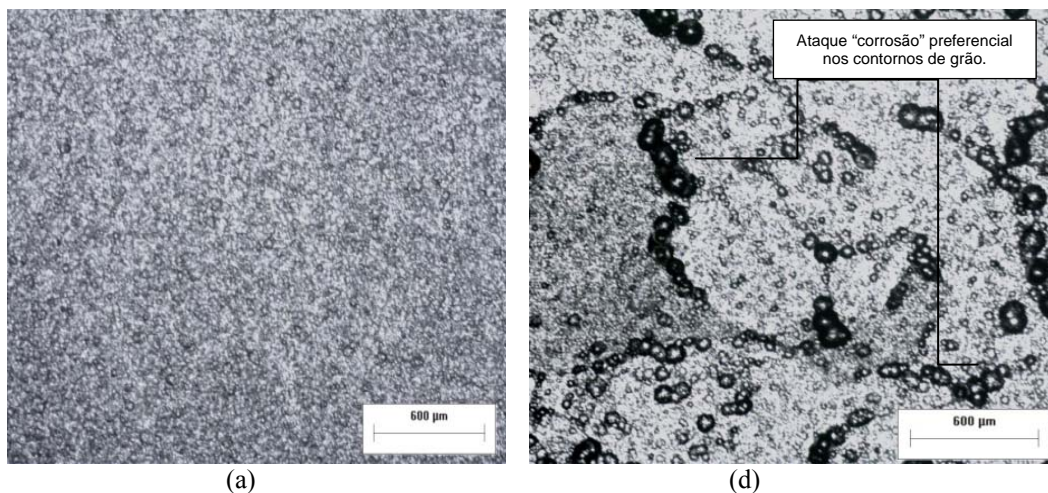


Figura 7. Micrografias, obtidas a partir de MEV, apresentando os aspectos superficiais dos corpos de prova $T_0 = 25\text{ °C}$ (a) e $T_0 = 650\text{ C}$ (b), após 12 h de ensaio acelerado de corrosão por imersão. Observa-se em (a) homogeneidade na rugosidade e a não visualização dos contornos de grão. Por sua vez, em (b), a ocorrência de regiões preferenciais de ataque seletivo “contornos de grão”.

Conclusões

Com base nas condições experimentais adotadas e nos dados levantados é possível inferir que:

- A formação “precipitação” do intermetélico $FeAl_3$ está associada ao incremento T_0 , para valores superiores a 500 C ;
- A presença de $FeAl_3$, oriunda da decomposição de Al_6Mn , induz a formação de par galvânico (*ilha matriz x intermetálico*), o que tem efeito deletério sobre a resistência à corrosão dos corpos durante o ensaio acelerado de corrosão por imersão em HNO_3 ;
- Para valores superiores a 600 °C , o fenômeno de corrosão “perda de resistência ao meio”, representada pela elevação da rugosidade superficial, passa a ser governado pelo mecanismo de crescimento de grão “recristalização do material”.

- d) As condições não controladas de aquecimento e resfriamento (partição térmica e ciclo térmico), influenciadas por T_0 , podem induzir precipitados de segunda fase e/ou mecanismo de recristalização dos grãos na ZTA.

Referências bibliográficas

- ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS, “Metals and Alloys in the Unified Numbering System”, 8th Edition, Ohio, USA, 1998. 475 p.
- BARRA, S. R., OLIVEIRA, T. P., PEREIRA, A.J., “Metodologia experimental para medição do perfil de corrosão em juntas soldadas da liga Al-Mn (AA 3003) imersas em HNO_3 ”, 59 Congresso da SBPC, 2007. Belém, Brazil.
- BARRA, S. R., OLIVEIRA, T. P., REZENDE, R. F., “Efeito da Geometria do Chanfro e da Composição Química do Metal de Adição sobre a Resistência à Corrosão na União da Liga AA3003, Imersa em HNO_3 ”, V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2009. Salvador, Brazil, 10 p.
- HAIDARA, F. et al., “Phase formation in Al-Fe thin film systems”, *Intermetallics*, Vol. 23, 2012, pp. 143–147.
- KINZIE, R. C., “Measuring the rates and impact of corrosion damage”, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, Vol. 75, 2003. No. 2, pp. 123-129.
- MARCUS, P., “Corrosion Mechanisms in Theory and Practice”, Marcel Dekker, Inc, New York, USA, 2002. 729 p.
- MARTIN C.J. MARKER et al., “Phase equilibria and structural investigations in the system Al-Fe-Si”, *Intermetallics*, No.19, 2011, pp. 1919-1929.
- MUKHOPADHYAY, D. et al., “Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powders”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, Number 8, 1995, pp. 1939-1946.
- NISANCIOGLU, K., “Understanding Corrosion Mechanisms of Impure Aluminum and Related Phenomena”, 201st Meeting of The Electrochemical Society, Philadelphia, USA, 2002. 8 p.
- SVENNINGSSEN, G., “Corrosion of Aluminium Alloys”, Poster, The NorLight Conference 2003, Trondheim, Norway.
- VARGEL, C., JACQUES, M., SCHIMID, M. P., “Corrosion of aluminium”, Elsevier Science, 2004, 626 p.
- WOLYNEC, S., “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”, Edusp, São Paulo, Brazil, 2003, 166 p.