

ANÁLISE QUALITATIVA DE CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS TIG COM GÁS DE PROTEÇÃO CONTENDO ARGÔNIO E NITROGÊNIO DE AÇO SUPERDUPLEX UNS S32760¹

Natasha Dester Lemos²
 Áureo Pires Pinheiro Ruffier²
 Lílian Ferreira de Senna³
 Marília Garcia Diniz⁴
 André Rocha Pimenta⁵
 Samuel Amora Alves Neto⁶

Resumo

Os aços inoxidáveis superduplex vêm ganhando campo de aplicação na indústria, pois apresentam grande resistência mecânica e resistência à corrosão. Este trabalho objetivou a avaliação qualitativa da resistência à corrosão de juntas soldadas com diferentes parâmetros de soldagem autógena (TIG) do aço superduplex UNS S32760. Foram avaliados dois grupos de amostras. No primeiro grupo as amostras foram soldadas com argônio puro e correntes de 25 A e 40 A; no segundo grupo foram soldadas com argônio e adição de 2,5% de nitrogênio com correntes de 25 A e 40 A. Um terceiro grupo de amostras não soldadas foi utilizado como grupo de controle. Foram realizados ensaios de potencial em circuito aberto em todas as amostras testadas. Após a análise qualitativa dos resultados obtidos foi possível concluir que o comportamento quanto à cinética inicial do processo de corrosão (para alcançar estado passivo) das amostras soldadas foi inferior ao comportamento do metal de base e que a variação dos parâmetros de soldagem não causaram diferença significativa na resistência à corrosão das amostras soldadas. Através da análise de Diagramas de Pourbaix para os testes realizados foi possível concluir que o molibdênio desempenha papel fundamental, sendo o provável principal responsável pela proteção desse aço.

Palavras-chave: Aço superduplex; Soldagem TIG; Corrosão.

QUALITATIVE ANALYSIS OF CORROSION IN TIG WELDED JOINTS WITH SHIELDING GAS CONTAINING ARGON AND NITROGEN OF THE SUPERDUPLEX STEEL UNS S327601

Abstract

Superduplex stainless steels are expanding their application in industry, since they have great mechanical strength and corrosion resistance. The objective of this study was the qualitative evaluation of the corrosion resistance of welded joints with different parameters of autogenous welding (TIG) for superduplex steel UNS S32760. Two groups of samples were analyzed: the first group were welded with pure argon and currents from 25 and 40 A; the second group were welded with argon in addition with 2.5% of nitrogen with currents from 25 and 40 A. A third group of samples of the same material not welded was used as a control group. Potential tests in opened circuit were performed in all the tested samples. The qualitative analysis of the results enabled the conclusion that the behavior related to the initial kinetic of the corrosion process of the welded samples was inferior in relation to the behavior related to the base metal and that the variation of parameters of welding caused no significant difference in the corrosion resistance of welded samples. Through the Pourbaix's Diagrams it was possible to conclude that the molybdenum works as a main role, probably the principal responsible for the protection of this steel.

Keywords: Superduplex steel; TIG welding technique; Corrosion.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Alunos de Graduação de Eng. Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

³ DSc, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

⁴ DSc, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

⁵ MSc, Departamento de Mecânica, Instituto Federal do Rio de Janeiro, IFRJ.

⁶ Mestrando em Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

1 INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, o aço inoxidável é amplamente aplicado na indústria em geral, pois é um material que apresenta alta resistência à corrosão, já que o cromo contido em sua composição, ao entrar em contato com o ar, forma uma fina camada de óxido que protege o metal em ambientes agressivos. Com o surgimento das indústrias de exploração de recursos minerais, mais especificamente a indústria do petróleo, o aço inoxidável para as aplicações mais comuns passou a falhar, já que sofria desgaste muito acentuado. O material passou a não atender às necessidades de suas aplicações quando utilizado em serviços marítimos, sendo necessárias novas pesquisas de forma a adequar as propriedades desses aços às novas necessidades, principalmente de resistência à corrosão. Desde sua descoberta, na década de 1970, os aços inoxidáveis superduplex vêm ganhando campo de aplicação na indústria, principalmente *offshore*. Apresentam grande resistência mecânica e resistência à corrosão, principalmente em se tratando de resistência à corrosão pela água do mar, por isso ele vem sendo tão aplicado em navios extratores de petróleo, plataformas, etc. Esses aços apresentam em sua microestrutura duas fases igualmente distribuídas: ferrita e austenita, estas são as responsáveis por garantirem a esses aços suas excelentes características mecânicas.⁽¹⁾

Sua microestrutura ideal é aquela que possui aproximadamente 50% da fase austenita, 50% da fase ferrita e ausência de compostos intermetálicos. Estes aços são mais suscetíveis à precipitação de fases intermetálicas, pois possuem maiores teores de elementos de liga, como Cr, Mo, W, que contribuem para a formação destas fases indesejadas, que causam a perda da resistência mecânica e a tornam mais suscetíveis à corrosão. Apesar de suas excelentes propriedades mecânicas, esses aços, quando submetidos a operações de aquecimento e resfriamento podem sofrer transformações de fases e gerar precipitados que prejudicam suas propriedades mecânicas, podendo, ainda, sofrer processo de corrosão localizada (por pites). Um dos desafios para os aços superduplex é submetê-los a operações de soldagem (operações de aquecimento e resfriamento) e obter na junta soldada a mesma resistência à corrosão que no metal de base. Sendo os aços inoxidáveis em geral tão importantes por sua elevada resistência à corrosão é muito importante que o material soldado mantenha as propriedades metalúrgicas, microestruturais e corrosivas do metal de base. O grande número de processos de soldagem existentes e as variadas situações envolvendo aços superduplex, justificam a pesquisa científica, uma vez que a soldagem para a família destes aços ainda não está normalizada.⁽²⁾

O objetivo deste trabalho foi a avaliação qualitativa da resistência à corrosão de juntas soldadas com diferentes parâmetros de soldagem pelo processo TIG (*Tungsten Inert Gás*) do aço superduplex UNS S32760. A avaliação da resistência à corrosão se deu através do ensaio de potencial em circuito aberto e foram analisadas amostras obtidas através das variações de parâmetros de soldagem segundo dois grupos distintos: Um grupo utilizou gás de proteção de argônio puro, com a variação do parâmetro corrente de soldagem (25 A e 40 A). O outro grupo utilizou gás de proteção argônio com adição de 2,5% de nitrogênio, também com a variação do parâmetro corrente de soldagem (25 A e 40 A). Foi utilizado como controle amostras do material não soldado para avaliação do comportamento à corrosão das amostras soldadas em relação ao metal de base.

A avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas contribui na adequação do método de soldagem TIG para aços inoxidáveis do tipo superduplex, onde se busca parâmetros de soldagem que permitam a obtenção de juntas soldadas com características mecânicas, metalúrgicas e químicas as mais parecidas possíveis com o metal de base. A compreensão dos mecanismos da corrosão nas juntas soldadas contribui também na adequação do método de soldagem.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi uma liga de aço inoxidável da família duplex, denominado UNS S32760, classificado pela norma ASTM como ASTM A276, que apresenta composição química conforme a Tabela 1 e resistência equivalente por pites (PRE) de 41,840%.⁽³⁾

Tabela 1 - Composição química do aço UNS S32760⁽³⁾

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	V	Ti	Al	N ₂	W
0,017	0,38	0,58	0,024	0,01	25,80	3,60	6,10	0,87	0,002	0,073	0,003	0,005	0,26	0,555

Os corpos de prova foram soldados pelo processo TIG, solda autógena, utilizando a máquina de solda Fronius modelo Transtig 1600*, arco pulsado, alta frequência, grau de proteção IP 23, tensão de 220V. As amostras soldadas foram divididas em dois grandes grupos (1 e 2), o primeiro que utilizou argônio puro como gás inerte de proteção e o segundo, em que foi adicionado 2,5% de nitrogênio (como estabilizador da fase austenita) ao argônio. Para cada um destes dois grupos, foram utilizadas duas correntes distintas, de 25 A e 40 A, gerando os subgrupos a e b, conforme Tabela 2. As juntas soldadas foram resfriadas 1 minuto ao ar tranquilo e em seguida imersas em água.

Tabela 2 – Grupos 1 e 2 e seus subgrupos a e b de amostras estudadas, onde foram variados os parâmetros do gás de proteção e a corrente de soldagem. Foram confeccionadas duas amostras para cada subgrupo, totalizando 8 amostras soldadas

GRUPO 1	Argônio puro	(a) 25 A
		(b) 40 A
GRUPO 2	Argônio + N ₂	(a) 25 A
		(b) 40 A

Com os grupos 1 e 2 de amostras foram realizados ensaios de potencial em circuito aberto com solução de cloreto férrico (FeCl₃) conforme solução da norma ASTM G-68 e eletrodo de referência de calomelano saturado. Os corpos de prova foram cobertos com uma resina epóxi a prova d'água comercialmente conhecida como SOS, deixando somente o cordão de solda exposto. Foram confeccionados mais dois corpos de prova (P1 e P2) não soldados para comparar a resistência à corrosão do metal de base com a dos grupos 1 e 2. As áreas expostas ao cloreto férrico de todos os corpos de prova foram medidas e foram as efetivamente consideradas em análises posteriores.

A Figura 1 exemplifica os dispositivos montados para os ensaios de circuito aberto.

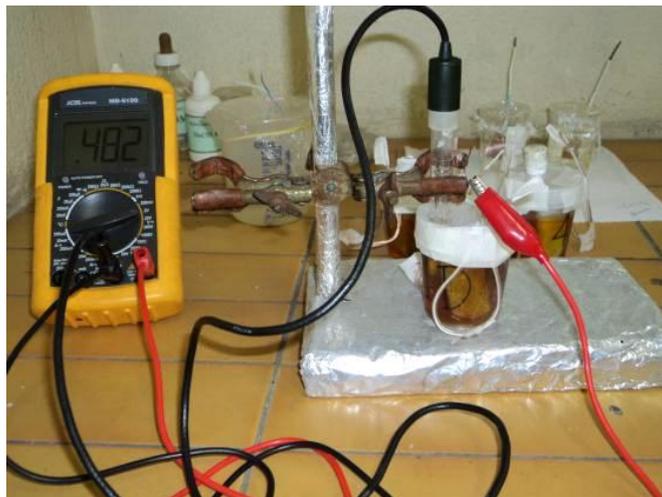


Figura 1 - Dispositivo montado para as medições do ensaio de potencial em circuito aberto.

Cada par de amostras do mesmo tipo foi colocado em um mesmo recipiente com 70 ml de solução de cloreto férrico, quantidade suficiente para preencher totalmente o recipiente e cobrir completamente o cordão de solda. O experimento consistiu na ligação de um eletrodo de calomelano saturado a um multímetro digital posicionado na escala de 2V. Cada medição era realizada posicionando a outra garra do multímetro num fio que passava pelo corpo de prova. Após a ligação completa, o visor do multímetro era lido e os corpos de prova eram medidos um a um.

Os corpos de prova soldados foram mantidos por 32 dias em solução e os corpos de prova não soldados permaneceram por 18 dias em solução, com o objetivo de permitir a estabilização da camada passiva. As medições do potencial foram feitas em intervalos de tempo progressivos: no primeiro dia foram feitas cinco medições, onde a segunda medição foi realizada com intervalo de quinze minutos da primeira, a terceira e a quarta foram feitas com intervalo de uma hora e a última medição com intervalo de duas horas. Esses intervalos foram determinados de acordo com a velocidade de estabilização do potencial, isto é, quanto mais instável, menor o intervalo de medição. As medições seguintes foram realizadas a cada 24 horas aproximadamente, totalizando, para os corpos de prova soldados, 21 medições e para os corpos de prova não soldados, seis medições, já que inicialmente não ocorreu para estes últimos a mesma instabilidade observada nos corpos de prova soldados. Foram feitas medições semanais de pH em todos os recipientes, totalizando quatro semanas de medidas realizadas.

Ao término do ensaio todos os corpos de prova foram imediatamente levados para estufa por uma hora à temperatura de 80°C para secar a solução e possibilitar a retirada da massa epóxi. Após a retirada da massa epóxi, as superfícies dos cordões de solda foram observadas através do microscópio estereoscópico de bancada Olympus modelo SZ61. Foram obtidas imagens digitais com aumentos de quatro vezes para cada superfície exposta ao teste de corrosão.

Para a normalização das medidas obtidas, todos os potenciais de circuito aberto medidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado (E_{ECS}) foram divididos pela área exposta e convertidos em potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_{EPH}) através da equação $E_{EHS} = E_{ECS} + 0,241$ (mv).⁽⁴⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas da Figura 2 foram geradas a partir dos resultados obtidos no ensaio de potencial de circuito aberto, para todas as amostras testadas. As medidas foram normalizadas para que os resultados fossem apresentados como medidas de potencial E (Volts/mm²) X tempo (dias).

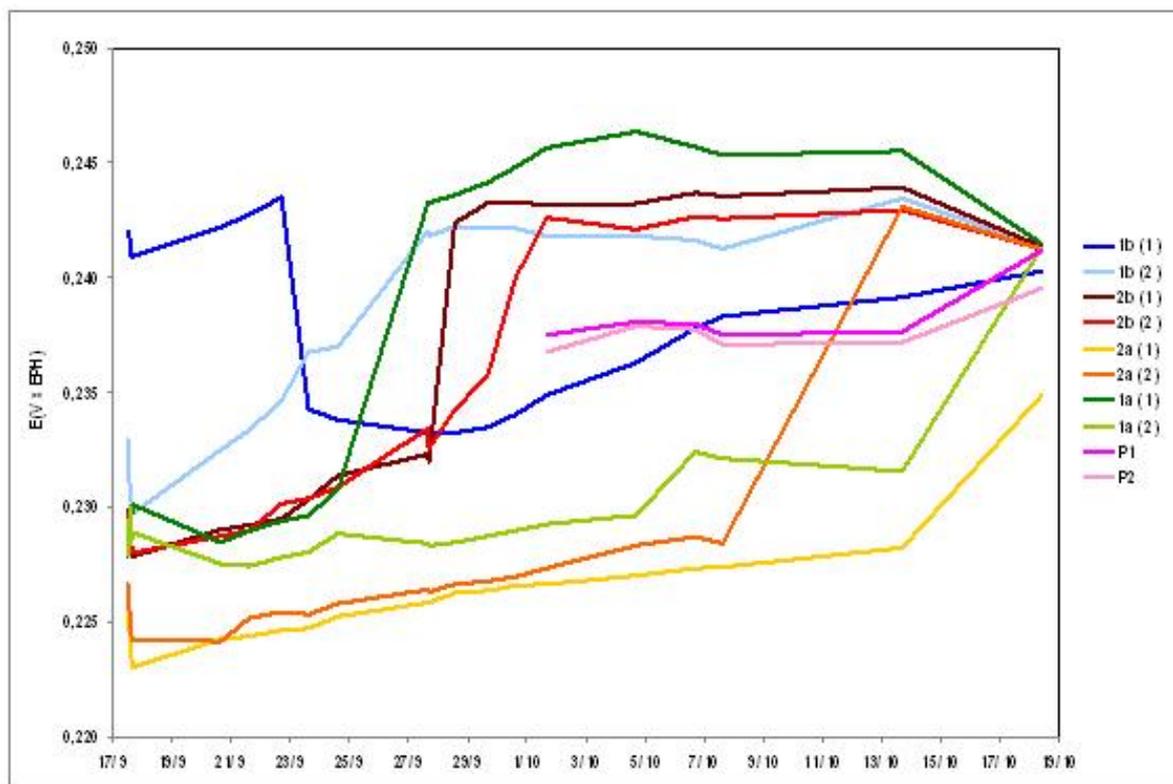


Figura 2 – Potencial E normalizado de todas as amostras testadas ao longo do tempo (dias). Cada grupo e subgrupo da amostra é identificado pela legenda à direita. Os números entre parênteses referem-se a número de amostras testadas para cada subgrupo (a ou b).

Os resultados mostraram que todas as amostras soldadas apresentaram uma cinética para estabilização do potencial E com um comportamento considerado inferior ao metal de base (amostras P1 e P2), já que iniciaram com medidas em potenciais inferiores e demoraram mais tempo para passivar, isto é, alcançarem valores de medidas relativamente constantes e mais positivas do E , correspondendo à formação de um óxido estável. Um comportamento diferenciado entre os cordões de solda e o metal de base já era esperado devido às diferenças metalúrgicas e microestruturais entre o metal de base e as juntas soldadas e que foram causadas pelo processo de soldagem TIG, como constatado anteriormente na caracterização metalúrgica das amostras soldadas.⁽⁵⁾ Entretanto, esse comportamento diferenciado pode não ter sido causado somente pelas diferenças metalúrgicas e microestruturais, mas também pela diferença entre o acabamento superficial do metal de base em relação ao acabamento superficial das amostras soldadas, gerado na fabricação das amostras. Trabalho anterior já mostrou que, para o mesmo material, quanto melhor o acabamento superficial, melhor a resistência à corrosão por pites.⁽⁶⁾ Todas as amostras soldadas mostraram uma cinética de passivação com derivadas positivas, desde as medições iniciais, com exceção da amostra 1b (1). O comportamento anômalo desta amostra em relação aos demais corpos de prova, até

mesmo em relação ao seu par correspondente 1b (2), pode ser também atribuído a alguma falha superficial no cordão de solda, tal como inclusões superficiais, rugosidades, ou riscos provocados durante o preparo / manuseio do mesmo.

Durante todo o ensaio o pH variou de 1,13 a 1,38, o que caracteriza uma solução ácida e considerada extremamente agressiva, o que já era esperado em se tratando de uma solução rica em cloretos. Essa agressividade da solução utilizada pode também ter sido responsável pela relativa demora na passivação; é esperado que em água aços inoxidáveis se passivem mais rapidamente.⁽⁷⁾ A instabilidade apresentada pelo metal de base (P1 e P2) foi visivelmente menor que a apresentada pelas amostras soldadas.

As Figuras 3 até 7 mostram cada par de amostras logo após o ensaio de potencial de circuito aberto, secagem em estufa e retirada do material epóxi que embutia o corpo de prova isolando o cordão de solda.

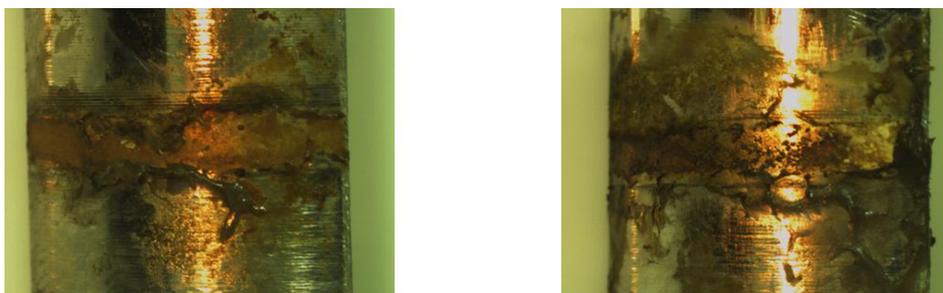


Figura 3 - Cordão de solda dos corpos de prova 1b (1) e (2), respectivamente.



Figura 4 - Cordão de solda dos corpos de prova 2b (1) e (2), respectivamente.



Figura 5 - Cordão de solda dos corpos de prova 2a (1) e (2), respectivamente.

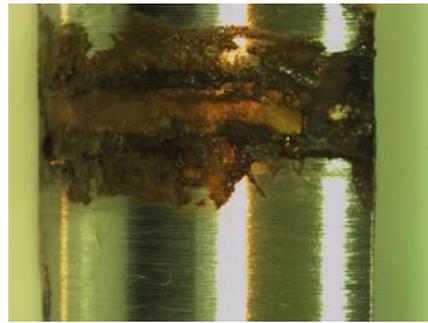


Figura 6 - Cordão de solda dos corpos de prova 1a (1) e (2), respectivamente.

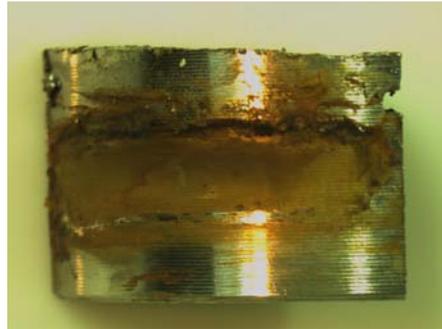
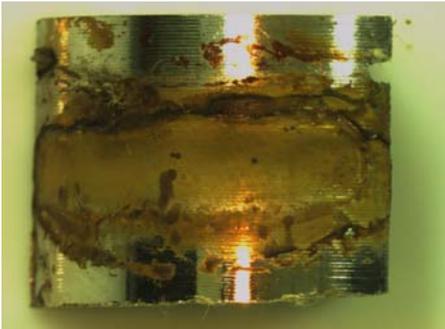


Figura 7 - Cordão de solda dos corpos de prova P1 e P2, respectivamente.

As imagens das superfícies oxidadas corroboram os resultados obtidos no ensaio de potencial onde pôde ser visto que os corpos de prova do metal de base P1 e P2 apresentaram comportamento mais linear e constante; nas imagens da Figura 7 verificam-se camadas de óxido mais homogêneas e contínuas. Apesar da visível presença do contaminante epóxi e de descontinuidades nas cascas oxidadas, todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante e alcançaram a estabilidade na medida de potencial tal como as amostras do metal de base, com exceção da amostra 1b (1) (Figura 3a), conforme observado anteriormente.

A Figura 8 apresenta os Diagramas de Pourbaix⁽²⁾ dos sistemas Fe, Cr, Mo e do Ni, respectivamente. Estes elementos são os principais componentes do aço superduplex deste estudo. O valor considerado médio e marcados nos diagramas da Figura 8 foi o valor mais freqüentemente obtido para todas as amostras, tanto para o potencial como para o pH. Verifica-se que para o pH médio da solução de teste utilizada e para o valor do potencial médio obtido para todas as amostras testadas na solução ao longo do tempo, todos os elementos encontram-se em região que caracteriza a oxidação, com exceção do Molibdênio, que se encontra na região de formação de óxidos. Essa avaliação indica que a passivação que ocorreu em todos os corpos de prova foi causada, muito provavelmente, pela presença do Mo e conseqüente formação de óxido de Molibdênio (MoO_3).

É importante ressaltar que os diagramas do Ni, Cr e Mo são sistemas que mostram o equilíbrio em meio aquoso, em solução isenta de íons cloreto e por esse motivo o comportamento indicado por eles é, teoricamente, mais “brando” que o real, já que a solução utilizada possui grande concentração de íons cloreto, o que torna a solução bastante agressiva como mencionado anteriormente. Apesar disto, a utilização desses diagramas não prejudica a avaliação para um sistema rico em íons cloreto, uma vez que, mesmo em água, para o pH medido o Cr, o Ni, e o Fe já se encontram em oxidação e para o Mo potenciais maiores ou pHs menores, muito provavelmente, continuariam formando óxido como fase estável.

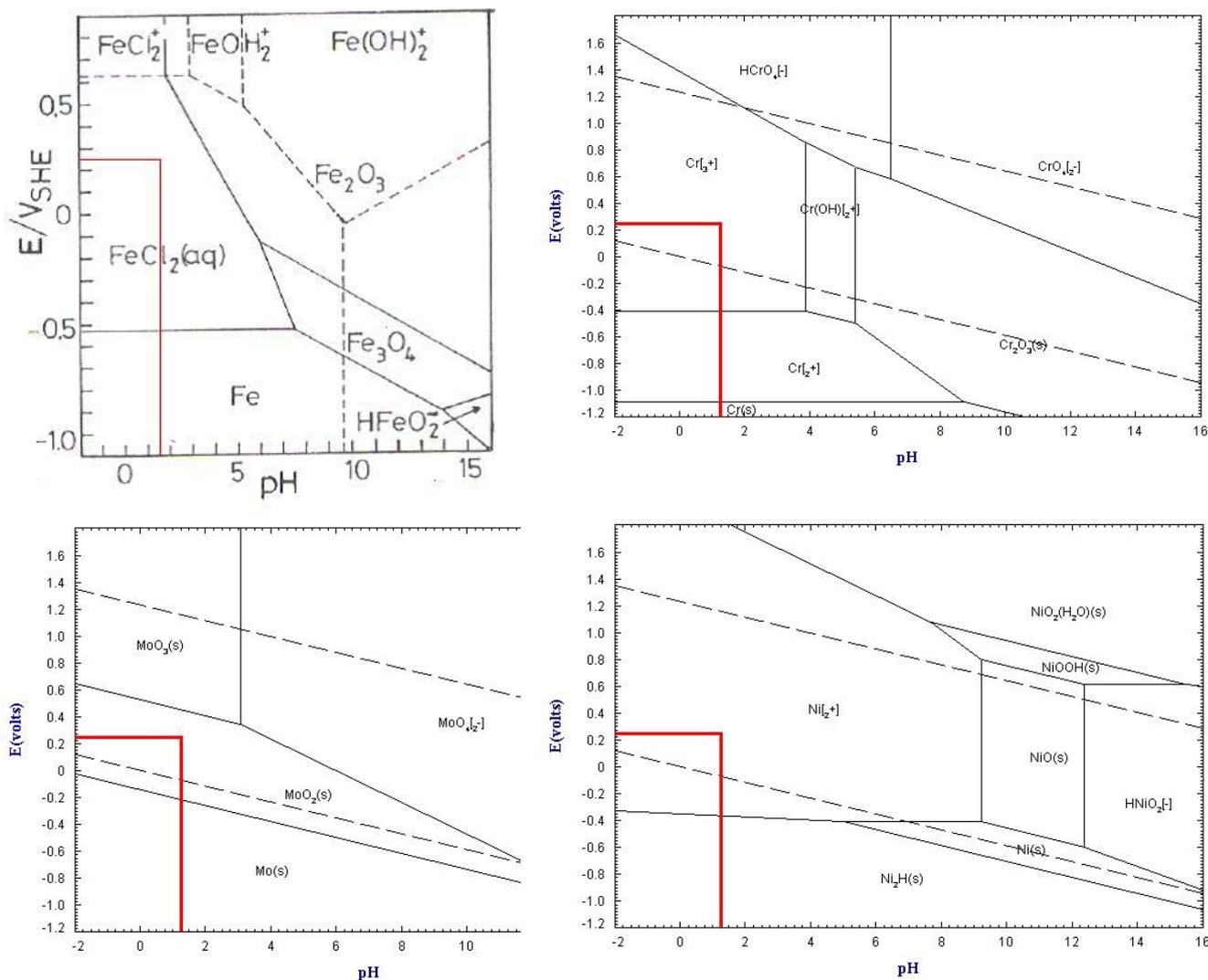


Figura 8 - Diagramas de Pourbaix dos sistemas Fe-Cl-H₂O a 25°C, Cr- H₂O a 25°C, Mo - H₂O a 25°C e Ni - H₂O a 25°C.^(8,9)

5 CONCLUSÕES

Através do ensaio de potencial de circuito aberto pôde-se concluir que a variação de parâmetros na soldagem para o aço superduplex UNS S32760 parece não ter provocado variações significativas na resistência à corrosão das juntas soldadas do material.

Todos os corpos de prova soldados apresentaram uma cinética ou velocidade inicial de passivação inferior ao metal de base.

O tempo utilizado para o ensaio de potencial em circuito aberto permitiu uma boa avaliação qualitativa do comportamento das amostras ao longo do tempo.

Através de uma análise dos Diagramas de Pourbaix, o molibdênio mostrou-se o provável e principal elemento atuante na proteção dos cordões de solda. Os resultados obtidos estão restritos às amostras testadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Faperj pelo apoio financeiro, a Transcoltrol pelo material utilizado e aos técnicos Antonio Vitor de Castro Braga e Camila Vianna Gomes do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Instituto de Química da UERJ.



REFERÊNCIAS

- 1 MARTINS, Marcelo; CASTELETTI, Luiz Carlos. Aços inoxidáveis duplex e superduplex – obtenção e caracterização. Revista Fundição e Serviços, Rio de Janeiro, ano 17, n.169, 2007.
- 2 ASM METALS HANDBOOK. V. 13A, Corrosion: Fundamentals, testing and protection. USA: ASM international (American Society for Metals), 2003.
- 3 SANDVIK do Brasil S.A. Ind. e Com.; Quality Certificate. Aprovado pelo Controle de Qualidade TRANSCONTROL; Engenheiro Rodrigo F. Rodrigues; Emitido 10 de Junho de 2008.
- 4 [http://www.quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/2000/vol23n4/v23_n4\(13\).pd](http://www.quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/2000/vol23n4/v23_n4(13).pd) (consulta realizada em 22 de Novembro de 2010).
- 5 ROCHA, Juliana Modesto; LÔBO, Natalia de Carvalho. Análise da influência de parâmetros de soldagem autógena em características metalúrgicas de juntas soldadas de aço superduplex. Projeto de graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, 2010. (Exemplo 8.11.4 ABNT 6023)
- 6 WILL, Cristhian Ramos. Comportamento à corrosão de juntas superduplex UNS S32760 soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 7 http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html (consulta realizada em 02 de Fevereiro de 2011).
- 8 FRANKENTHAL, R.P., KRUGER, J. Equilibrium diagrams: localized corrosion, p. 84-89, Corrosion division, 1984.