

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW NA MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32760

Raphael Oliveira dos Santos, raphael.santos@fieb.org.br^{1,2}
Matheus Rian da Silva Almeida, matheus.rian@hotmail.com²
Rodrigo Santiago Coelho, rodrigo.coelho@fieb.org.br^{1,2}
Lilian Lefol Nani Guarieiro, lilian.guarieiro@fieb.org.br^{2,3}

¹ SENAI CIMATEC, Instituto SENAI de Inovação em Conformação e União de Materiais, Salvador-BA, Brasil

² SENAI CIMATEC, Faculdade de Tecnologia, Salvador-BA, Brasil

³ INCT de Energia e Ambiente, UFBA, 40170-290 Salvador, BA, Brasil

Resumo: A utilização de ligas de aço Superduplex, nos equipamentos e tubulações do processo produtivo da indústria Oil&Gas, atendem a necessidade de alta resistência a corrosão, por apresentarem elevado PREN (Pitting Resistance Equivalent Index) e excelentes propriedades mecânicas. Porém, estes aços podem sofrer perda de resistência à corrosão e fragilização quando submetidos a aquecimentos localizados. Isto ocorre devido ao desbalanceamento das fases ferrita (δ) e austenita (γ); formação de fases deletérias - Sigma (σ), Chi (χ), austenita secundária (γ_2) e precipitados de Nitreto de Cromo (Cr_2N). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar a influência do processo de soldagem em um corpo de prova, do aço Superduplex UNS S32760, submetido ao calor do arco do processo GTAW. Este foi submetido a um aporte térmico de 1.116 J/mm. Foram realizados ensaios de microdureza e corrosão. A amostra foi analisada por microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), antes e depois dos ensaios. Determinou-se: (a) as porcentagens de cada fase presente na amostra – antes do processamento; (b) o perfil de microdureza – após a soldagem; (c) a possível precipitação de fases deletérias; (d) as regiões e fases preferencialmente atacadas no ensaio de corrosão; e (e) as morfologias de pites encontradas após o ensaio.

Palavras-chave: Superduplex, Soldagem, Corrosão, Microestrutura, UNS S32760

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o petróleo tem experimentado um aumento de valor no mercado internacional (Instituto Brasileiro De Petróleo Gás E Biocombustíveis, 2014), o que justificou a busca por novos poços de exploração. Assim, nos últimos 30 anos houve um aumento da porcentagem da produção total de *offshore* (10% a 37%) e uma redução da produção *onshore* (Barbosa, 2009).

A exploração *offshore* representa um desafio para o desenvolvimento e utilização de materiais cada vez mais resistentes à corrosão, especialmente quando se trata da exploração da camada Pré-Sal. O material precisa resistir a maiores esforços mecânicos e a presença de ambientes extremamente agressivos, com altas concentrações de H_2S e Cloretos (Barbosa, 2009 e Pardal et al, 2010).

Aços inoxidáveis duplex tem sido a solução apresentada para este tipo de serviço, na medida em que possuem excelentes propriedades mecânicas aliadas a uma resistência à corrosão igual ou superior aos aços inoxidáveis austeníticos, sendo, inclusive, menos custosos. No entanto, o processamento térmico das ligas duplex, especialmente as altamente ligadas, pode prejudicar as propriedades de alta resistência à corrosão e mecânica.

As ligas de aços inoxidáveis duplex altamente ligadas foram desenvolvidas no intuito de melhorar as já boas características das ligas duplex convencionais. Com a adição de mais elementos de liga foi possível a criação de aços com PRE (Pitting Resistance Equivalent Number) com valores acima de 40 e elevada resistência mecânica, o que permite a redução de peso dos equipamentos. Entretanto, esse maior número de elementos de liga facilita a formação de intermetálicos quando o material é submetido a aquecimentos localizados (Gunn, 1997; Londoño, 2001; Nilsson, 1992 e Souza et al., 2011).

Para a soldagem deste tipo de aço são recomendados aportes térmicos na faixa de 0,5 a 1,5 KJ/mm (Nilsson, 1992). No entanto, tal recomendação não leva em conta os fatores de forma e dimensões da peça, bem como o ambiente em que essa se encontra – estes impactam principalmente na taxa de resfriamento da peça. A cinética de formação de precipitados intermetálicos que venham a comprometer as características mecânicas e de resistência à corrosão, chamadas de fases deletérias, está, no caso da soldagem, mais fortemente ligada à taxa de resfriamento. Neste sentido, Gunn (1997) relata que é mais importante para esses aços o controle do tempo de resfriamento entre as temperaturas de 1200°C e 800°C, devendo ser mantidos entre os valores de 4 a 15 segundos.

É importante que o resfriamento do aço seja lento o suficiente para permitir a nucleação e crescimento da austenita (γ) na matriz ferrítica (δ). Porém, não tão lento para que sejam evitadas as formações de fases deletérias Sigma (σ), Chi (χ), austenita secundária (γ_2) e precipitados de Nitretos de Cromo (Cr_2N).

Neste contexto, este trabalho avaliou as alterações microestruturais, a resistência à corrosão e microdureza do metal de solda (MS), da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal de base (MB) de uma peça soldada, pelo processo TIG (GTAW), do aço UNS S32760.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Processo de soldagem

No estudo da influência do processo de soldagem foi utilizada uma amostra de aço UNS S32760 (doada pela Villares Metals), cuja composição química, obtida por análise de espectrometria de emissão óptica, utilizando o equipamento Foundry Master Pro da Oxford Instruments, está apresentada na Tab. (1). O valor da concentração do elemento nitrogênio adotado na Tab. (1) é igual ao encontrado por Barbosa et al (2013) para esse mesmo material, por conta da limitação da técnica em determinar a concentração deste elemento com precisão.

Tabela 1 - Composição química do aço UNS S32760.

Concentração dos Elementos Químicos (%peso)											Fases (%)		
Fe	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W	Si	Mn	P	S	C	Ferrita	Austenita
61,7	26,1	6,03	3,82	0,583	0,25 ¹	0,779	0,177	0,532	<0,0007	<0,0007	0,0712	55,38	44,62

Fonte :¹(Barbosa et al, 2013)

Para a soldagem deste material foi preparado um corpo de prova de dimensões 80 mm x 50 mm e 7,5 mm de espessura, Fig. (1).

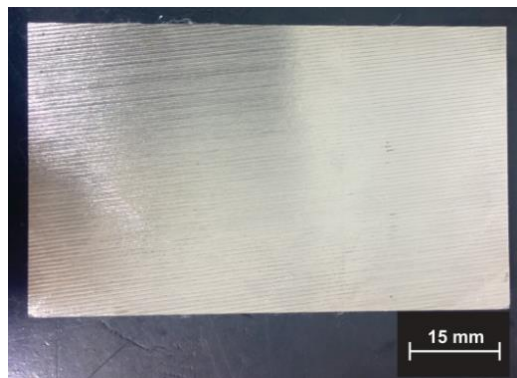


Figura 1. Corpo de prova utilizado no processo de soldagem.

O corpo de prova foi soldado utilizando os parâmetros apresentados na Tab. (2) através do processo TIG (GTAW) sem adição de material (autógena). Foram utilizados no processo uma fonte de soldagem modelo Inversal 450 da IMC, com tocha acoplada ao robô S430i W da FANUC, para controle de trajetória e velocidade. A corrente e tensão de soldagem foram acompanhadas e registradas no decorrer do processo através da utilização do sistema de aquisição SAP4.28s. Além disso, foram realizadas medidas de temperaturas durante o processo com termopares tipo K posicionados a 8 e 12 mm da linha de centro da zona de fusão. Para aquisição de dados de temperatura foram utilizados o driver NI cDAQ – 9172 e software Lab-View.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados no processo de soldagem

Parâmetros	
Amostras	CP3
Corrente (A)	150
Tensão	12,4
Velocidade de Soldagem (mm/s)	1
Aporte térmico (KJ/mm)	1,116
Vazão de gás (L/min)	15

Para o cálculo de aporte térmico foi adotada a Eq. (1), assumindo um valor de 60% para o rendimento do arco, conforme literatura (Kou, 1987; Londoño, 2001).

$$H = \eta \frac{V \times I}{v_s} \quad (1)$$

Onde:

H = Aporte de calor (KJ/mm)

η = Eficiência do processo de soldagem

I = Intensidade da Corrente (A)

V = Tensão de Soldagem (V)

v_s = Velocidade de Soldagem (mm/s)

2.2. Avaliação do processo de soldagem

Após o processo de soldagem do corpo de prova, este foi avaliado seguindo as etapas da análise da influência do processo de soldagem, descritas resumidamente no fluxograma da Fig. (2). Para as análises microestruturais foram utilizados microscópio óptico Zeiss Scope A1, equipado com câmera Zeiss Axiocam ERc5s, e microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6510 LV. A porcentagem de fases foi determinada com auxílio do software AxioVision V4.8.2.0.

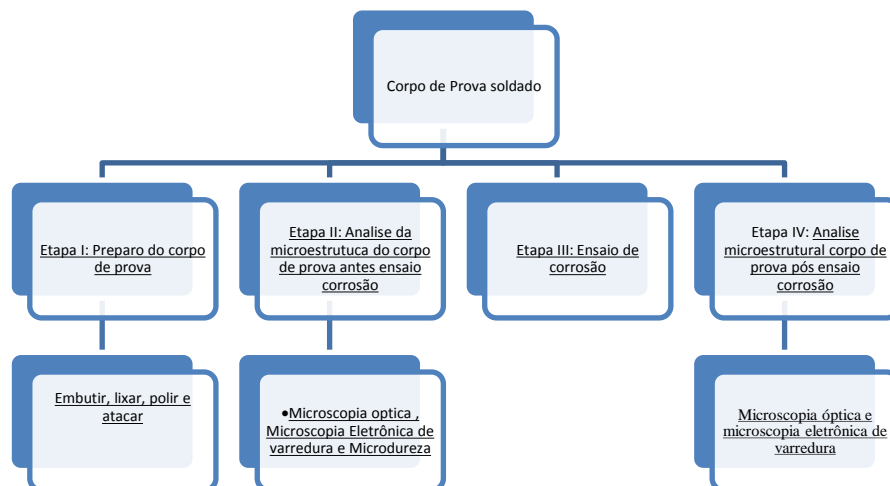


Figura 2. Fluxograma de etapas para análise do material

O aço foi analisado nas condições como recebido e após a soldagem, antes e após o ensaio de corrosão. A amostra foi inicialmente lixada mecanicamente utilizando lixas com granulometrias: P220, P320, P400, P600, P800 e P1200; e em seguida, polida mecanicamente com solução de partículas de alumina em suspensão com granulometrias de 1 μm e 0,3 μm , respectivamente, e submetidas aos ataques apresentados na Tab. (3).

Tabela 3. Reagentes utilizados na caracterização microscópica do aço UNS S32760

Ataque	Composição	Objetivo
Vilela ¹	5 ml HCl + 2gr Ácido Pícrico + 100 ml Álcool Etilíco . Ataque de imersão, tempo de ataque 20 min.	Revelar as fases ferrita (δ) e austenita (γ) e a presença de fases deletérias : σ , χ , γ_2 e Cr_2N .
Hidróxido de potássio (KOH) ²	Solução 30% em peso de KOH. Ataque eletrolítico: Amostra no anodo, 3V por 12s.	Revelar as fases ferrita (δ) e austenita (γ) com maior contraste.

Fonte: ¹(Dias, 2011); ²(Souza; et al., 2011)

A análise por microscopia óptica foi realizada para avaliação de presença de precipitados e medida da porcentagem de fases, utilizando software de tratamento de imagem do próprio microscópio - seguidos de análises por microscopia eletrônica de varredura e ensaio de microdureza Vickers. Este último foi realizado na seção transversal da peça soldada – utilizando o equipamento Shimadzu, modelo HMV-2T E – com força de endentação de 2,942 N (HV0,3), a uma

profundidade de 1,76 mm abaixo da superfície, e a partir da linha do centro da peça com um espaçamento de 0,25 mm entre os pontos, representada pela linha tracejada vermelha na Fig. (5).

Para realização dos ensaios de corrosão por pites foi produzido um corpo de prova com dimensões de 25 mm x 50 mm. O ensaio foi realizado de acordo com o método A da norma ASTM G48-03, que consiste na imersão da amostra do aço em uma solução com concentração de 6% em peso de Cloreto férrico (de FeCl_3), a uma temperatura de 50 ± 2 °C por um período de 72 horas, pelo menos. Após o ensaio foi avaliada a perda de massa ocasionada pela corrosão e os pites foram avaliados de acordo com a norma ASTM G46-06, e esta foi realizada com auxílio do microscópio óptico. A amostra foi analisada através da observação no microscópio eletrônico de varredura para análises mais detalhadas, como a de fase e região preferencialmente atacada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise microscópica, Fig (3), da seção transversal da amostra antes do processo de soldagem demonstrou a estrutura condizente com literatura: formas alongadas de austenita (γ) na matriz ferrítica (δ), e livre de precipitados intermetálicos (Barbosa;et al, 2013).

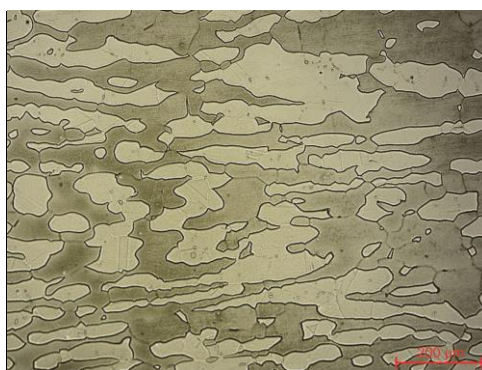


Figura 3. Microscopia Óptica do aço UNS S 32760, mostrando as formas alongadas de austenita(fase clara) na matriz ferrita (fase escura), ataque Villela

O processo de soldagem foi estável, como observado pela pouca oscilação da corrente e tensão durante o processo exibidos no gráfico de médias eficazes, apresentado na Fig. (4).

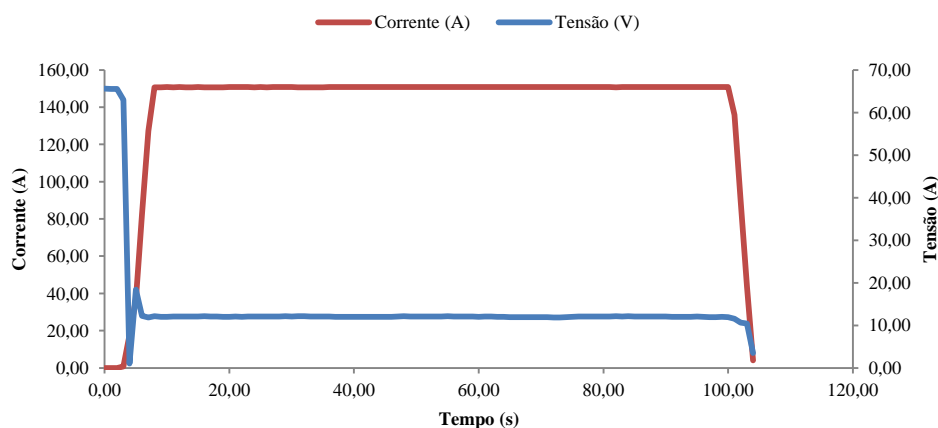
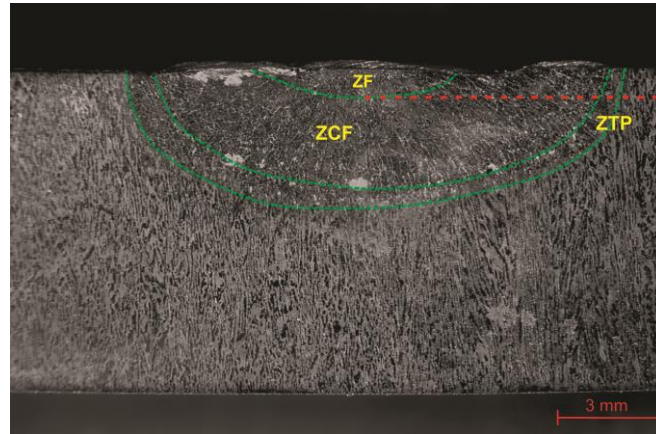


Figura 4. Gráfico de médias eficazes do processo de soldagem do CP3.

Análises com termopares posicionados acima e abaixo do corpo de prova mostraram que o corpo de prova experimentou um aquecimento acima de 1350° C, o que garante uma ferritização completa do metal, segundo cálculo termodinâmico do software Thermo-Calc® apresentado no trabalho de Londoño (2001). Este efeito pode ser observado na macrografia, Fig. (5), com as zonas: fundida (ZF), de crescimento de grão ferrítico (ZCF), e de transformação parcial (ZTP), estas últimas mostradas em detalhes na Fig (6).



ZF: zona fundida, ZCF: zona de crescimento do grão ferrítico, ZTP: zona de transformação parcial

Figura 5. Macrografia da seção transversal do corpo de prova (CP3) soldado

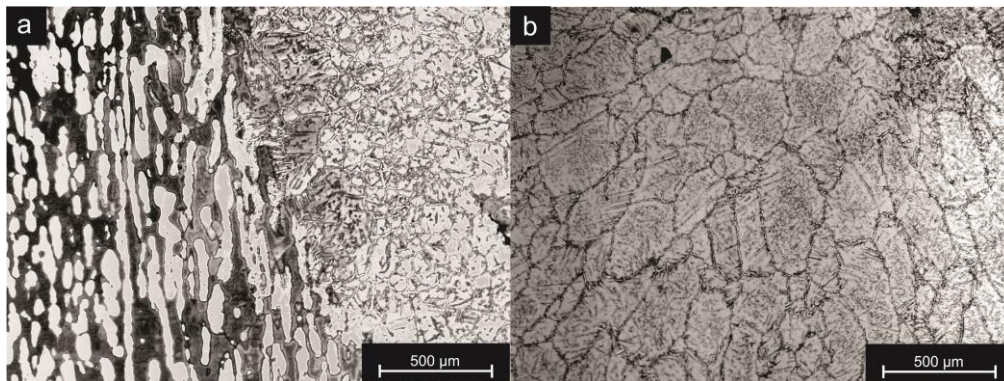


Figura 6. Microscopia óptica das zonas (a) de transformação parcial; (b) zona de crescimento ferrítico (Ataque KOH com aumento de 50X)

Dentro dos grãos de ferrita é possível observar alta concentração de precipitados, porém a resolução alcançada nos aparelhos de microscopia óptica e eletrônica de varredura não foi suficiente para identificação dos mesmos.

Como a energia de soldagem foi elevada, a temperatura atingida permitiu uma taxa de resfriamento suficiente para a austenita se precipitar, no entanto não suficiente para atingir uma característica mais homogênea. Assim, predominaram na amostra: austenita alotrimórfica, precipitada nos contornos de grão da ferrita; austenita com morfologia do tipo Widmanstätten e; também, austenita intragranular, Fig. (7) e Fig. (8) – estas também encontradas por Londoño (2001) depois de tratamento térmico de ferritização do aço.

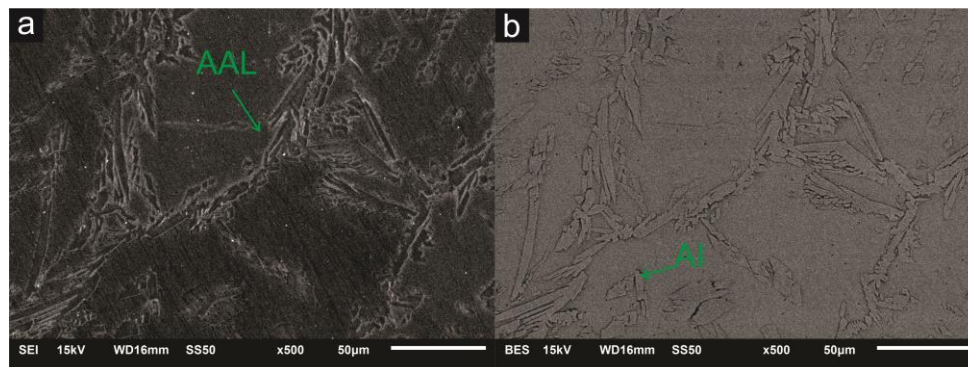


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura com indicações da austenita alotrimórfica (AAL) e austenita intragranular (AI) (a) imagem do detector de elétrons secundários (b) Imagem do detector de elétrons retroespalhados (composição e topografia).

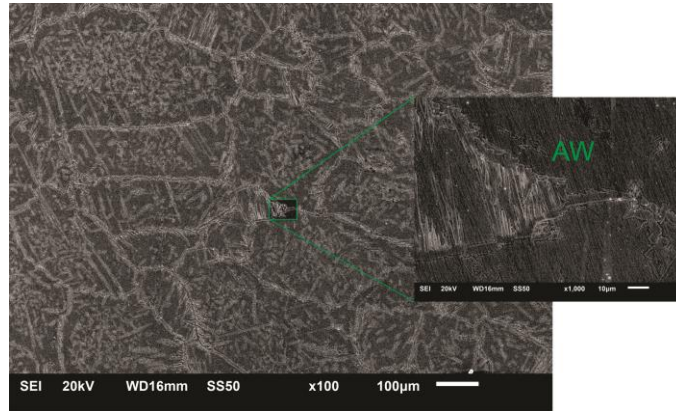


Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura com detalhe da austenita do tipo Widmanstätten.

O ensaio de microdureza, Fig. (9), mostrou um aumento de dureza na zona termicamente afetada em comparação com metal base, sendo que alguns pontos apresentaram desvio em comparação aos pontos adjacentes. Esse desvio pode ser indício da precipitação de intermetálicos nessas regiões, no entanto as microscopias óptica e de varredura não apresentaram resolução necessária para identificação precisa de tais precipitados. As menores oscilações, tanto na zona afetada pelo calor (ZAC) quanto no metal de base (MB) podem ser justificadas pela ligeira diferença de dureza entre as fases.

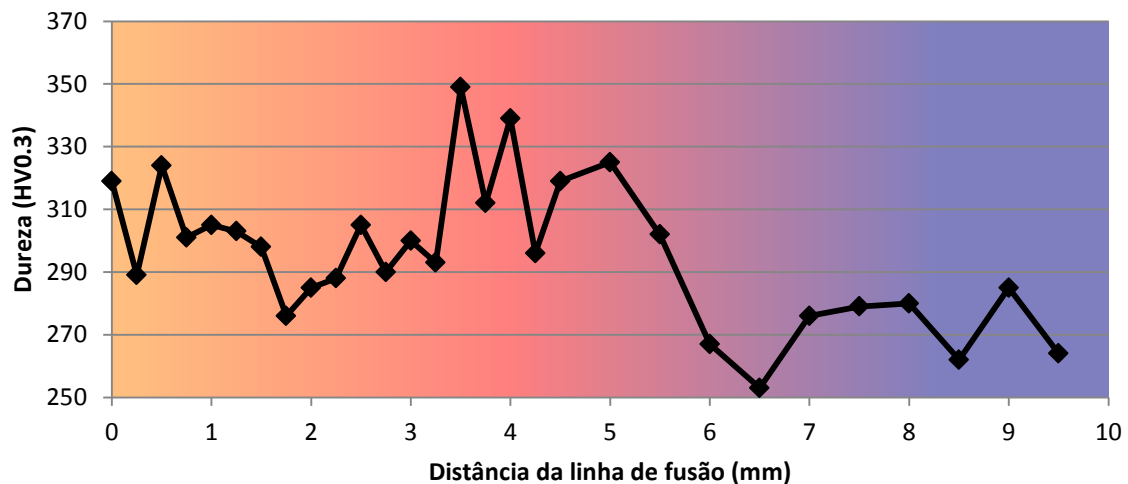


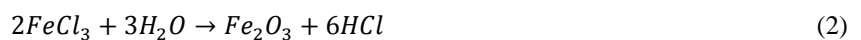
Figura 9. Perfil de microdureza da seção transversal da solda do CP3, o gradiente de cores, representa o gradiente de temperaturas ao qual a região foi submetida, indo do laranja (Zona fundida) ao azul (metal base)

No ensaio de corrosão as reações químicas são aceleradas pelo aumento da temperatura. De modo que o cloreto férrico se hidrolisa formando ácido clorídrico de acordo com a Eq. (2).

Assim, o ácido clorídrico se dissocia formando íons cloreto que, segundo Gentil (2011) podem agir de duas formas:

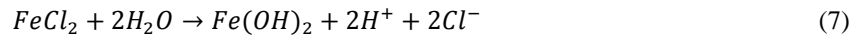
- Os íons de cloreto penetram na película de passivação do aço e ocasionam ataque anódico localizado com formação de pite;
- O íon é adsorvido na interface camada passivada–solução, o que faz com que a energia interfacial se reduza, quebrando a camada de passivação.

É criada, então, uma região anódica localizada liberando íons metálicos, conforme Eq. (3), (4) e (5).



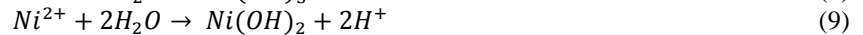
Este processo aumenta a concentração de íons com carga positiva e esta carga atrai os íons cloretos, pois estes possuem maior mobilidade, se juntando principalmente com os íons de Fe^{2+} (metal mais abundante na liga) aumentando

a concentração do sal $FeCl_2$, conforme Eq. (6). Este sal sofre hidrólise, produzindo os íons e hidróxido descritos na Eq. (7).



O decréscimo do pH acelera o processo corrosivo, com o ácido clorídrico atacando o aço com consequente formação de $FeCl_2$, que voltará a sofrer hidrólise e assim sucessivamente.

Ainda segundo Gentil (2011) o processo de hidrólise ainda ocorre para os íons Cr^{3+} e Ni^{2+} da seguinte forma:



Todo este processo pode ser constatado através da formação dos pites na amostra estudada.

O resultado do ensaio de corrosão está apresentado de maneira resumida na Tab. (4).

Tabela 4. Resumo do ensaio de corrosão

Características da amostra	Antes do ensaio	Após o ensaio de corrosão de 91 horas
Peso (g)	75,4202	74,7082

O corpo de prova apresentou uma perda de peso de 0,7120 g. As regiões preferencialmente atacadas foram: a zona de transformação parcial, apresentando maior densidade de pites rasos, seguida da zona fundida com uma pequena densidade de pites, porém estes do tipo subsuperficial horizontal (conforme observado depois de polimento da superfície). A análise superficial é exibida na Fig. (10) com indicação das áreas com formação de pites. Este resultado corrobora com as suspeitas levantadas a partir da análise da curva de dureza. A análise superficial do metal de base não havia apresentado pites de diâmetros observáveis pelo microscópio óptico nessa região. Uma seção paralela à analisada na macroscopia da Fig. (10) revelou que os pites nessa região são subsuperficiais.

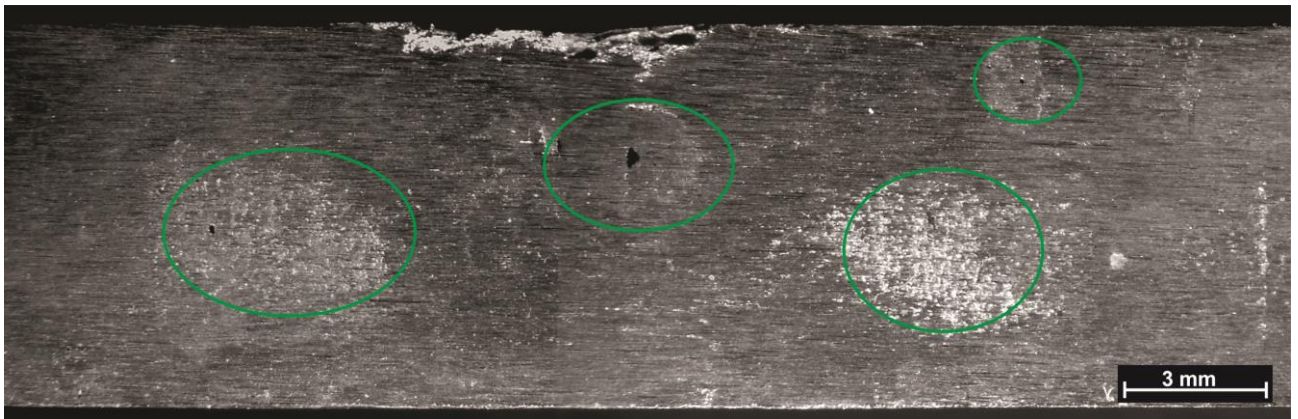


Figura 10. Macroscopia do corpo de prova com destaque das regiões de pites primeiramente observadas

A fase preferencialmente atacada nas zonas afetadas pelo calor foi a ferrita como mostra a microscopia eletrônica de varredura na Fig. (11). Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Bastos, Tavares, Dalard, et al.(2007). Enquanto que na região do metal base não foi possível observar uma fase preferencialmente atacada, Fig. (12).

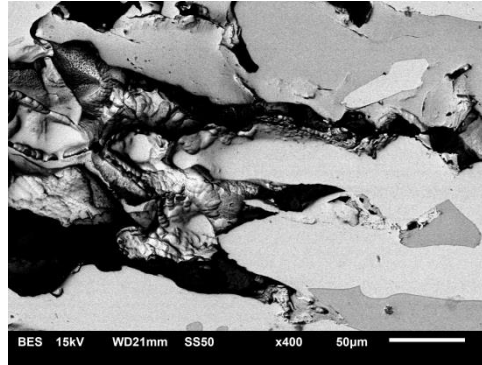


Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura mostrando a corrosão se propagando pela ferrita, com a região de transformação parcial como ponto de início do pite (mais atacada).

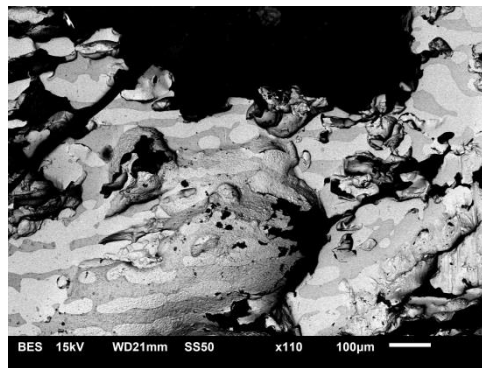


Figura 12. Corrosão no metal de base evidenciando a falta de fase preferencial para corrosão.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do estudo realizado pôde ser observado uma considerável mudança microestrutural na zona afetada pelo calor do arco no processo de soldagem, devido a característica desse aço de resfriamento ferrítico. O alto aporte térmico, apesar de ter proporcionado uma taxa de resfriamento capaz de causar a nucleação e crescimento da austenita, pode ter causado a precipitação de finas fases intermetálicas que provocaram aumento localizado de dureza, principalmente no centro da zona fundida e no fim da zona de transformação parcial.

A instrumentação para análise térmica não permitiu a obtenção de dados conclusivos a respeito do ciclo térmico experimentado pela chapa durante o processo.

Os resultados do ensaio de corrosão favorecem a suposição de regiões de precipitação de intermetálicos. Isto porque a precipitação destes nessas regiões causa o empobrecimento de cromo nas adjacências do precipitado, onde a corrosão se iniciaria.

Dessa forma, sugere-se a realização de futuros estudos com intuito de analisar aportes térmicos diferentes para determinação de parâmetros mais eficazes de soldagem deste tipo de aço, inclusive com adição de material. Sendo importante um estudo mais aprofundado sobre os precipitados intermetálicos, que causaram o aumento da dureza e diminuição da resistência à corrosão localizada em regiões específicas da zona afetada pelo calor – com auxílio de análises por microscopia eletrônica de transmissão e EBSD – e investigação mais profunda sobre a falta de fase preferencial para corrosão no metal de base. Além de nova montagem experimental para medição segura do ciclo térmico a que a peça é submetida durante o processo.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço à Villares Metals pela doação de material para realização deste estudo. A toda equipe de materiais do SENAI CIMATEC, nas pessoas de Carlos e Everton, pelo compartilhamento dos conhecimentos e compreensão. E aos colegas do Instituto SENAI de Inovação pelo apoio.

6. REFERÊNCIAS

- Barbosa, C. A. Revestimento De Poços - O Desafio da Exploração em Águas Profundas e a Contribuição das LRCs - Ligas Resistentes à Corrosão. *Inox 31 - Núcleo Inox*, N. 1, P. 1–9, 2009.
- Barbosa, C. A.; Sokolowski, A. Development of UNS S32760 Super-Duplex Stainless Steel Produced in Large Diameter Rolled Bars. *Metallurgy And Materials*, V. 66, N. 2, P. 201–208, 2013.
- Bastos, I. N.; Tavares, S. S. M.; Dalard, F.; Nogueira, R. P. Effect of Microstructure on Corrosion Behavior of Superduplex Stainless Steel At Critical Environment Conditions. *Scripta Materialia*, V. 57, N. 10, P. 913–916, Nov. 2007.
- Dias, A. R. De P. Avaliação de Transformações Microestruturais em um Aço Inoxidável Superdúplex UNS S32760 sob Diferentes Condições de Resfriamentos e Uso da Técnica do Ruído Barkhausen como Ferramenta de Inspeção. Porto Alegre: Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2011.
- Gentil, V. Corrosão. 6. Ed. [S.L.] Ltc, 2011.
- Gunn, R. Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications. Gunn, Robe Ed. Cambridge: Abington Publishing, 1997. P. 193
- Instituto Brasileiro De Petróleo Gás E Biocombustíveis. Informações e Estatísticas da Indústria. Disponível Em: <[Http://200.189.102.61/Siee/Dashboard/Precomediointernacionaldopetroleo](http://200.189.102.61/Siee/Dashboard/Precomediointernacionaldopetroleo)> 6 de Janeiro de 2015:.
- Kou, S. *Welding Metallurgy*. 2. Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1987.
- Londoño, A. J. R. Precipitação De Fases Intermetálicas e Austenita Secundária na ZAC de Soldagens Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. São Paulo: Universidade De São Paulo, 2001.
- Nilsson, J. Overview Super Duplex Stainless Steels. V. 8, N. August, 1992.
- Pardal, J.; Tavares, S. Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750: Characterization By Light Optical And Scanning Electron Microscopy. *Materials*, V. 13, N. 3, P. 401–407, 2010.
- Souza, J. P. De; Arias, A. De G.; Pardal, J. M.; Mainier, F. B.; Ferreira, M. L. R.; Tavares, S. S. M. Análise Da Resistência à Corrosão por Pite em Soldas de Reparo Pelo Processo Tig Em Aço Inoxidável. V. 16, N. 2, P. 104–113, 2011.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

ANALYSIS OF THE GTAW PROCESS INFLUENCE ON UNS S32760 SUPERDUPLEX STEEL MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE

Raphael Oliveira dos Santos, raphael.santos@fieb.org.br^{1,2}

Rodrigo Santiago Coelho, rodrigo.coelho@fieb.org.br^{1,2}

Lilian Lefol Nani Guarieiro, lilian.guarieiro@fieb.org.br²

¹ SENAI CIMATEC, Forming and Joining SENAI Institute of Innovation, Salvador-BA, Brazil

² SENAI CIMATEC, Faculdade de Tecnologia, Salvador-BA, Brazil

Abstract: *The use of Superduplex Stainless Steel, on Oil&Gas productive process equipment and piping, meet the requirements of high corrosion resistance, due to their high PREN (Pitting Resistance Equivalent Index), and excellent mechanical properties. However, these steels can suffer loss of corrosion resistance and embrittlement when subjected to localized heating. This occurs due to the unbalance of the ferrite (δ) and austenite (γ) phases; formation of deleterious phases - Sigma (σ), Chi (χ), secondary austenite (γ_2) and precipitates of Chromium Nitrides (Cr_2N). In this context, the objective of this paper was to analyze the welding process on a UNS S32760 Superduplex steel specimen, subjected to the arc heat of GTAW process. The specimen was produced with the heat input of 1.116J/mm and analyses of microhardness Vickers hardness and corrosion tests were performed. The sample was analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), before and after the tests. The study determined: (a) the percentage of each phase present in the sample - before process; (b) the Vickers hardness profile - after welded; (c) the possible precipitation of deleterious phases; (d) the zones and phases preferably attacked on corrosion test; and (e) Pitting morphology*

Key-words: *Superduplex, Welding, Corrosion, Microstructure, UNS S32760*