

## ESTUDO DA SENSITIZAÇÃO CAUSADA PELO CICLO TÉRMICO DE SOLDAGEM NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO AISI 444

Cleiton Carvalho Silva<sup>1</sup>, João Paulo Sampaio Eufrásio Machado<sup>1</sup>, Hosiberto Batista de Sant'Ana<sup>2</sup>, Jesualdo Pereira Farias<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> ENGESOLDA/DEMP/UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 715, Fortaleza, Ceará. [cleitonufc@yahoo.com.br](mailto:cleitonufc@yahoo.com.br), [jpeufrasio@yahoo.com.br](mailto:jpeufrasio@yahoo.com.br), [jpf@secrel.com.br](mailto:jpf@secrel.com.br),

<sup>2</sup> LCL/DEQ/UFC – Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 709, Fortaleza, Ceará, [hbs@ufc.br](mailto:hbs@ufc.br)

Resumo – Neste trabalho foi avaliado o efeito do ciclo térmico de soldagem sobre a microestrutura e resistência à corrosão do aço inoxidável superferrítico AISI 444, o qual está sendo estudado com alternativa em aplicações de revestimento de equipamentos da indústria do petróleo. Chapas de aço inoxidável superferrítico AISI 444 foram soldadas em simples deposição na posição plana, aplicando três níveis de energia de soldagem. Empregaram-se as técnicas EPR-DL (*Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation*) para avaliar a perda de passivação e microscopia ótica e eletrônica para avaliação da microestrutura. Conclui-se que as alterações metalúrgicas ocorridas na zona afetada pelo calor (ZAC) do aço AISI 444, foram suficientes para causar a suscetibilidade à corrosão do material, principalmente quando soldado com as energias de 6 e 8 kJ/cm e que ciclo térmico de soldagem foi capaz de promover a formação de precipitados, possivelmente carbonetos e/ou carbonitretos de cromo, tanto nos contornos de grão quanto na matriz ferrítica. A técnica de EPR-DL foi capaz de detectar a perda de passivação na região da ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444. Entretanto, a divergência na classificação do grau de sensitização entre as técnicas de EPR-DL e por microscopia ótica, sugere um maior aprofundamento quanto ao estudo do tema.

Palavras-Chave: aço inoxidável superferrítico AISI 444, sensitização, EPR-DL.

**Abstract** – In this work, the effect of welding heat cycle on microstructure and corrosion resistance of the AISI 444 superferritic stainless steel was evaluated. Plates were welded in single pass in the flat position, employing SMAW process. The Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation (EPR-DL) technique was employed to evaluate the passivation. The optical microscopy and scanning electronic microscopy was used to microstructural characterization. The results indicated that the welding heat cycle was enough to cause the corrosion susceptibility. The precipitation of particles occurred in the matrix and grain boundary. The EPR-DL technique was efficient to determinate the loss of passivity in the HAZ. The difference between microstructural and EPR-DL results indicate the necessity of further studies on this matter.

Keywords: AISI 444 superferritic stainless steel, sensitization, EPR-DL

## 1. Introdução

A aplicação de novos aços inoxidáveis como alternativa de revestimento para torres de destilação de petróleo vem sendo estudada com o objetivo de aumentar a vida útil deste equipamento, uma vez que a corrosividade dos óleos pesados tem aumentado ao longo dos anos e as perspectivas futuras são de contínuo crescimento. Uma alternativa é o emprego do aço inoxidável superferrítico AISI 444 em aplicações de revestimento. Entretanto, estes aços podem apresentar diversos problemas quando submetidos ao ciclo térmico de soldagem. Na zona afetada pelo calor (ZAC), alguns fenômenos de caráter metalúrgico podem ocorrer como a precipitação de carbonetos e a nucleação de fases fragilizantes, ocasionando problemas de queda de resistência à corrosão, fragilização e conseqüente falha do equipamento (MODENESI, MARQUES, SANTOS, 1992).

Após a soldagem é possível também a ocorrência de processos de corrosão intergranular, no qual o mecanismo atuante é semelhante ao que ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos. O fenômeno responsável pela queda da resistência à corrosão neste caso é a sensitização, que consiste na precipitação de carbonetos de cromo (em geral  $Cr_7C_3$  e  $Cr_{23}C_6$ ) nos contornos de grão, reduzindo os teores de cromo das regiões adjacentes ao contorno de grão. Esta redução na quantidade de cromo da matriz torna o material susceptível à corrosão (FOLKHARD, 1988). Entretanto, ainda existe na literatura carência de informações relacionando os parâmetros de soldagem com a queda na resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos. Este trabalho tem por objetivo, avaliar os efeitos da energia de soldagem sobre a perda da passividade do aço inoxidável superferrítico AISI 444 empregando a técnica *Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation*.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Caracterização do metal base e do metal de adição

Como metal de base foi empregado o aço inoxidável ferrítico AISI 444 cuja composição química é apresentada na Tabela 1. O metal de adição utilizado foi o eletrodo inoxidável austenítico AWS E 309MoL-16 com diâmetro de 4 mm. A composição química do metal de adição, segundo o fabricante é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Composição química do aço AISI 444 (% em massa).

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,015	0,12	0,54	0,02	0,001	17,55	0,20	1,85
Al	Cu	Co	V	Nb	Ti	N	O
0,01	0,03	0,02	0,045	0,16	0,13	0,123	0,023

Tabela 2. Composição química do metal de solda do eletrodo AWS E309MoL-16, segundo o fabricante (% em massa).

C	Cr	Ni	Mo
< 0,03	23	13	2,5

### 2.2 Procedimento de Soldagem

As soldagens de simples deposição na posição plana foram realizadas sobre chapas de aço AISI 444 com dimensões de 50 x 150 mm e espessura de 3 mm, empregando-se o processo com eletrodo revestido. O procedimento foi realizado manualmente, com o auxílio de um marcador com deslocamento regulável para controle da velocidade de soldagem. Utilizou-se uma fonte de soldagem multiprocesso INVERSAL 450, e sistema de aquisição de dados. Foram empregados neste trabalho três níveis de energia de soldagem, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de soldagem utilizados em CC<sup>+</sup>.

Corrente eficaz (A)	Tensão eficaz (V)	Velocidade de soldagem (cm/min)	Diâmetro do eletrodo (mm)	Energia de soldagem (kJ/cm)
100	25,0	35,0	4,0	4,0
100	25,0	25,0	4,0	6,0
100	26,0	20,0	4,0	8,0

### 2.3 Análise Metalográfica

Foram preparadas amostras para análise metalográfica da seção transversal das chapas soldadas. As amostras foram analisadas empregando-se as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

análise de energia dispersiva de raio-X (EDX). As amostras foram atacadas com reagente Vilela (1g de ácido pícrico, 100 ml de álcool etílico e 5 ml de ácido clorídrico).

### 2.3 Ensaio Eletroquímico

Para avaliar a ocorrência de regiões sensitizadas na ZAC do aço AISI 444, provocada pelo ciclo térmico de soldagem foi utilizado o método eletroquímico de reativação potenciocinética cíclica – EPR-DL (*Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation Method*). Este método é baseado na estabilidade de um estado passivo que depende do cromo contido na solução sólida, detectando assim a principal causa da corrosão intergranular, ou seja, o empobrecimento de cromo na matriz, que ocorre através da precipitação de complexos carbonetos de cromo. O resultado deste ensaio é apresentado na forma de duas curvas levantadas em um gráfico. Uma curva é referente à polarização anódica e a outra à polarização reversa. Os picos de cada curva correspondem aos valores máximos de corrente ( $I$ ) alcançados. A razão  $I_r/I_a$  é utilizada para medir o nível de sensitização (LUZ, FARIAS, LIMA NETO, 2003).

Escolheu-se este método de análise porque a norma tradicionalmente empregada, além de ser uma técnica destrutiva, é mais demorada e não quantifica o grau de sensitização, a exceção da prática A da norma ASTM A262. Desta forma a técnica EPR-DL torna-se uma alternativa à norma ASTM A262 (LUZ, FARIAS, LIMA NETO, 2003).

No presente ensaio foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado – ECS ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) como eletrodo de referência, empregando capilar de Luggin, contendo solução saturada de KCl como ponte salina. Como contra-eletrodo utilizou-se o eletrodo de platina e a solução de 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M KSCN a 25°C e 6V/h de velocidade de varredura. Para obter uma maior confiabilidade dos resultados, todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A região submetida ao ensaio eletroquímico para análise da perda da passividade, compreendeu uma faixa ao longo de toda a extensão do cordão de solda da amostra, e com uma largura de 1,5 mm, partindo da zona de ligação adjacente ao cordão de solda e se estendendo ao longo da ZAC, conforme mostrado na Figura 1. A escolha desta região deve-se à faixa de temperatura atingida, variando em torno de 1200°C, que é justamente a temperatura na qual é provável a precipitação de carbonetos de cromo nos aços inoxidáveis ferríticos (FOLKHARD, 1988).

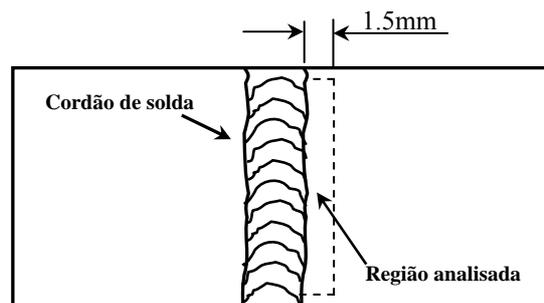


Figura 1. Região analisada pelo ensaio de EPR-DL

### 3. Resultados e Discussão

A análise microestrutural na região da ZAC revelou a presença de precipitados finamente dispersos tanto na matriz quanto nos contornos de grão da ferrita. Em muitos casos, observou-se a presença destas partículas precipitadas nos contornos de sub-grão no interior da ferrita, conforme apresentado na Figura 2. Nesta região as temperaturas atingidas são superiores a 900°C, a qual confere condições favoráveis para uma possível precipitação de carbonetos de cromo (FOLKHARD, 1988).

Utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar os precipitados na ZAC. As Figuras 3a e 3b apresentam os precipitados na amostra soldada com 6 kJ/cm. Eles precipitam tanto nos contornos de sub-grão quanto no interior da ferrita. Verifica-se que o tamanho dos precipitados é bastante pequeno, inviabilizando a análise de EDX para determinar se as partículas são carbonetos, nitretos ou carbonitretos de cromo.

Nos contornos de grão da ferrita também foram observados precipitados. As Figuras 4a e 4b apresentam uma região na ZAC do corpo de prova soldado com 9 kJ/cm na qual é possível observar a formação de uma vala no contorno de grão. A ocorrência de valas é característica da precipitação de carbonetos de cromo.

A ocorrência de carbonetos, nitretos e carbonitretos de cromo pode acarretar no empobrecimento de cromo da matriz, tornando o material susceptível à corrosão. Quantificar estes precipitados por microscopia ótica é bastante complicado, principalmente por que em muitos casos os precipitados ocorrem em grande quantidade nos contornos de sub-grãos e também nos seus interiores. Outra alteração metalúrgica que não foi avaliada neste trabalho, mas que pode conduzir a problemas de corrosão é a formação de fase  $\alpha'$ , que é formada através da decomposição spinoidal da ferrita em duas fases, uma rica em cromo (fase  $\alpha'$ ), e outra pobre em cromo. Enquanto a fase rica em cromo causa o fenômeno da fragilização dos 475°C, a fase pobre em cromo pode ser atacada mais facilmente, sofrendo um processo de corrosão.

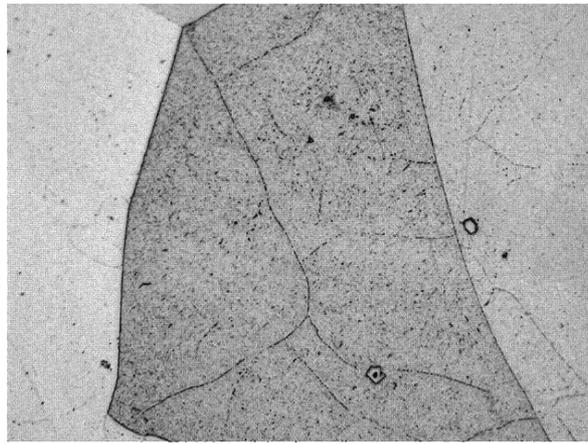


Figura 2. Microestrutura da ZAC-GG do aço AISI 444 soldado com 6 kJ/cm. Ataque: Vilela. Aumento: 500X.

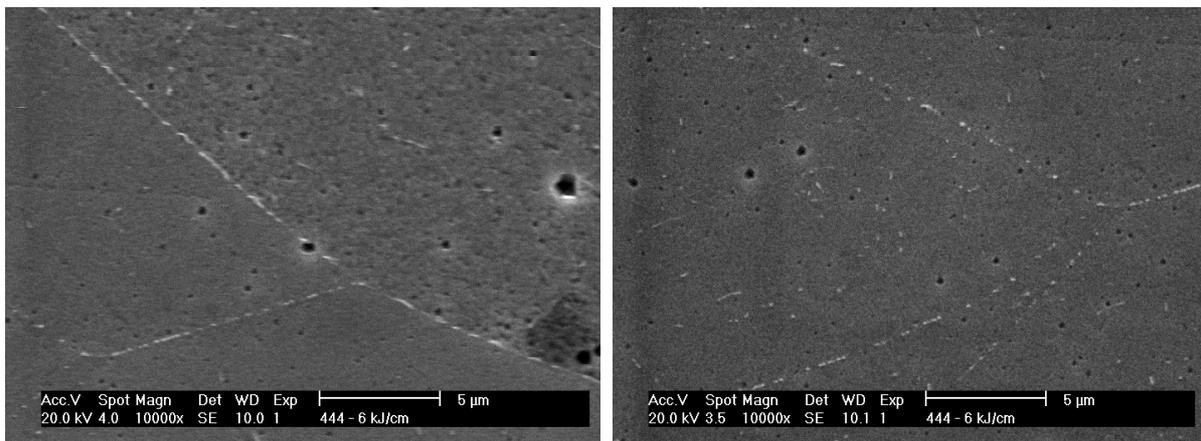


Figura 3. MEV das partículas precipitadas nos contornos de sub-grão da ferrita no aço AISI 444. Amostra soldada com 6 kJ/cm. Ataque: Vilela.

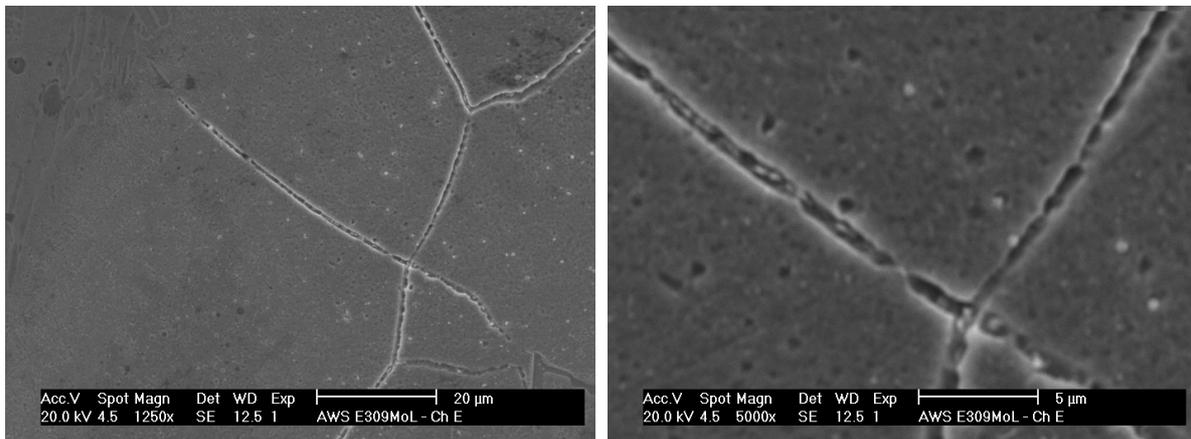


Figura 4. (a) MEV do aço AISI 444 na qual são observadas valas e precipitados nos contornos de grão. (b) Detalhe ampliado da Figura 4a. Ataque : Vilela.

### 3.2 Ensaio Eletroquímico

Através da análise na zona afetada pelo calor (ZAC) pode-se observar, para a amostra soldada com 6 kJ/cm, um pequeno pico na varredura reversa do material (Figura 5a), que representa a camada de passivação provocada pela varredura anódica e identifica falhas nessa região. Essas falhas darão início a migração de elétrons das áreas anódicas para as regiões catódicas do material dando início ao processo de corrosão. O valor de  $I_r/I_a$  foi de 0,05, que caracterizaria uma estrutura do tipo “dual”. Para a amostra soldada com energia de 8 kJ/cm, o pico na varredura reversa foi maior e a relação  $I_r/I_a$  foi de 0,14 (Figura 6a), o que indica uma estrutura do tipo “ditch”. Em ambos os casos, seria

de se esperar a presença de grande quantidade de precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Entretanto, na análise da microestrutura foram observadas algumas partículas precipitadas no contorno e na matriz ferrítica, para o corpo de prova soldado com 6 kJ/cm, como mostrado na Figura 5b. Para o corpo de prova soldado com 8kJ/cm, pode-se verificar uma maior precipitação destes carbonetos nos contornos de grãos ferríticos e finamente dispersos na matriz (Figura 6b).

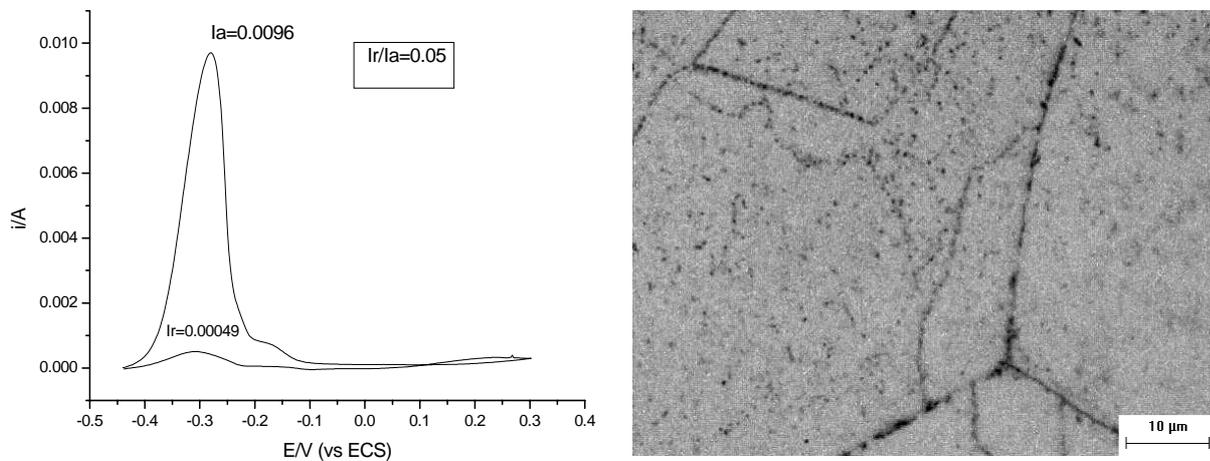


Figura 5. Amostra soldada com energia de 6 kJ/cm. (a) Curvas do ensaio de EPR-DL. (b) Micrografia da região da ZAC. Aumento: 500X. Ataque: reagente Vilela.

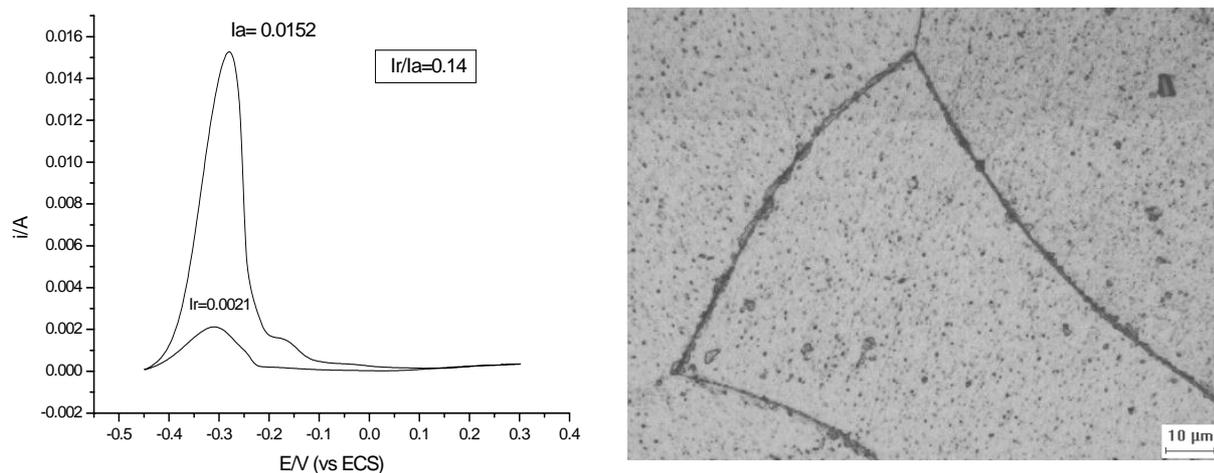


Figura 6. (a) Resultado do ensaio de EPR-DL para a amostra soldada com energia de 8 kJ/cm. (b) Micrografia da região da ZAC. Aumento: 500X. Ataque: reagente Vilela..

Segundo Majidi e Streicher (1986), taxas de corrente ( $I_r/I_a$ ) com valores menores que 0,001 correspondem à estrutura “step” isentas de precipitação. Taxas entre 0,001 e 0,05 indicam uma estrutura do tipo “dual”, na qual alguns precipitados são observados, mas não circundam completamente o grão. Taxas maiores que 0,05 correspondem a uma estrutura “ditches”, com os grãos completamente circundados por carbonetos de cromo. Contudo, esta relação aplica-se para materiais austeníticos com tamanho de grão ASTM em torno de 3,5.

Embora os níveis de precipitação identificada por microscopia ótica não se assemelhem a estruturas “dual” ou “ditches”, típicas de aços inoxidáveis austeníticos, os resultados de EPR-DL (Figuras 5a e 6a) indicam que o processo de soldagem é capaz de alterar as características metalúrgicas da ZAC do aço inoxidável AISI 444, tornando à susceptível à corrosão pela perda da capacidade de passivação da superfície do aço. Deve-se ressaltar ainda que uma relação entre  $I_r/I_a$  e a microestrutura de aços inoxidáveis ferríticos não deve necessariamente seguir os mesmos níveis estabelecidos para os aços austeníticos. A Figura 7 apresenta a variação de  $I_r/I_a$  com a energia de soldagem, na qual se observa que quanto maior a energia de soldagem, maior será sua influência na perda da passividade na região da ZAC e conseqüente suscetibilidade à corrosão do material.

Estes resultados indicam a necessidade de se avaliar o efeito destes níveis de precipitação sobre a resistência à corrosão da ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444. Silva et al. (2004) concluíram que o aumento da energia de soldagem intensifica os processos corrosivos na alta ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444 ( $T > 1.100^{\circ}\text{C}$ ) quando submetido a temperaturas na ordem de 300 a  $400^{\circ}\text{C}$  em meio contendo petróleo pesado. É possível que a precipitação de carbonetos e/ou carbonitretos esteja afetando sensivelmente a passivação desta região da junta soldada.

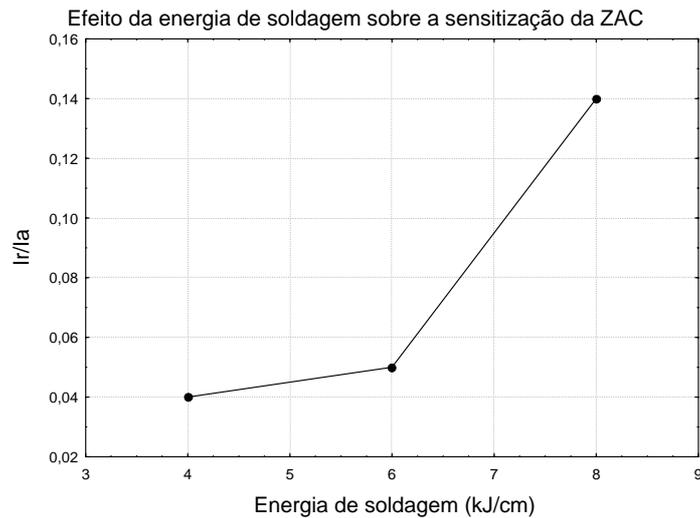


Figura 7. Resultado dos ensaios de EPR-DL para os três níveis de energia de soldagem empregados.

#### 4. Conclusão

Baseado nos resultados experimentais obtidos a partir dos parâmetros de soldagem e condições de ensaios eletroquímicos empregados neste trabalho, pode-se concluir que:

- as alterações metalúrgicas ocorridas na zona afetada pelo calor (ZAC) do aço AISI 444, foram suficientes para causar a suscetibilidade à corrosão do material quando soldado com as energias de 6 e 8 kJ/cm;
- O ciclo térmico de soldagem foi capaz de promover a formação de precipitados, possivelmente carbonetos e/ou carbonitretos de cromo, tanto nos contornos de grão quanto na matriz ferrítica;
- a perda de passivação e conseqüente queda na resistência à corrosão aumentou com o aumento da energia de soldagem empregada;
- A técnica de EPR-DL foi capaz de detectar a perda de passivação na região da ZAC do aço inoxidável ferrítico AISI 444;
- A divergência na classificação do grau de sensitização entre as técnicas de EPR-DL e por microscopia ótica, sugere um maior aprofundamento quanto ao estudo do fenômeno da sensitização nos aços inoxidáveis ferríticos.

#### 5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos laboratórios ENGESOLDA-UFC e LACAM-UFC. À ACESITA pelo fornecimento do aço e à FINEP e ANP pelo suporte financeiro.

#### 8. Referências

- FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag, 1988.
- LUZ, T. S., FARIAS, J. P., LIMA NETO, P., “Aplicação da Técnica REPC na Identificação de Sensitização na Soldagem dos Aços Inoxidáveis Austeníticos”. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia-MG, 2003.
- MAJIDI, A. P., STREICHER, M. A., “Four Nondestructive Electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L Stainless Steels”. *Nuclear Technology*. Vol. 75. 1986.
- MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B., “Curso de Metalurgia da Soldagem”. Laboratório de Soldagem e Ensaio Não Destrutivos / DEM / UFMG. Belo Horizonte, 1992.
- SILVA C. C., MACHADO J. P. S. E., SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C., SANT’ANA, H. B., FARIAS, J. P., 2004, “Estudo Comparativo Entre o Tipo de Corrosão Provocada por Petróleo Pesado Nacional e Venezuelano na Zona Afetada pelo Calor em Aços Inoxidáveis Ferríticos”. *Petro&Química*, v. 216, pp .