UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

"METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 439 SOLDADO"

LUCIANA IGLÉSIAS LOURENÇO LIMA Belo Horizonte, 15 de Fevereiro de 2007

"METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA DE AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 439 SOLDADO"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial a obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos de Fabricação/Soldagem. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Queiroz Bracarense. Departamento de Engenharia Mecânica, UFMG. Co-Orientador: Prof. Dra Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN.

> Belo Horizonte Escola de Engenharia da UFMG 2007

iii

Ao Rodrigo,

aos meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Rodrigo pelo carinho e paciência.

Aos meus pais e irmãos, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me incentivando.

A Mônica pela orientação, apoio e toda a atenção dedicada durante a realização da dissertação.

Ao professor Alexandre Queiroz Bracarense pela orientação e apoio durante a elaboração da dissertação.

Aos profissionais do CDTN/CNEN pelo apoio e amizade oferecidos, em especial:

Wagner, Marco Antônio, Edicleto, Célia, Geraldo Scoralick, Toninho, Edílson, Nelson, Vlamir, Geraldo Martins, Dênis, Paulo de Tarso, Pio, Marcílio, Santiago, Emerson, José Lúcio, Tanius.

Aos colegas de trabalho do CDTN Gastón, Lorena, André, Rafael, Leonardo e aos colegas do laboratório de soldagem Zanata, Leonardo Horta, Hélio, Eduardo, Alexandre e Patrícia pela boa convivência e contribuição para realização deste trabalho.

A ACESITA pela doação do material.

Ao CDTN pela colaboração na utilização de seus laboratórios.

A CAPES pelo auxílio concedido mediante a bolsa de mestrado.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

AGR	ADECIMENTOS	V
SUM	ÁRIO	VI
NOM	IENCLATURAV	Ш
LIST	A DE FIGURAS	IX
LIST	A DE GRÁFICOS	XI
LIST	A DE QUADROS E TABELAS	КП
RESU	UMOX	VI
ABS	ГКАСТХ	VII
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	AÇOS INOXIDAVEIS	4
2.1.1	CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	6
2.1.1.	1 AÇOS INOXIDÂVEIS AUSTENÍTICOS	6
2.1.1.	2 AÇOS INOXIDAVEIS FERRITICOS	7
2.1.1.	3 AÇOS INOXIDAVEIS MARTENSITICOS	10
2.1.1.	4 AÇOS INOXIDAVEIS DUPLEX	11
2.1.1.	5 AÇOS INOXIDAVEIS ENDURECIDOS POR PRECIPITAÇÃO	12
2.1.1.	6 AÇOS INOXIDAVEIS TRIP - TRANSFORMATION INDUCED PLASTICITY	12
2.2	SOLDAGEM	12
2.2.1	PROCESSOS DE SOLDAGEM	14
2.2.1.	1 PROCESSOS DE SOLDAGEM POR FUSAO	15
2.2.1.	1.1 PROCESSO DE SOLDAGEM SMAW (SHIELDED METAL ARC WELDING)	16
2.2.1.	1.2 PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW (GAS TUNGSTEN ARC WELDING)	18
2.2.1.	1.3 PROCESSO DE SOLDAGEM FCAW (FLUX CORED ARC WELDING)	19
2.2.1.	1.4 PROCESSO DE SOLDAGEM SAW (SUBMERGED ARC WELDING)	19
2.2.1.	1.5 PROCESSO DE SOLDAGEM GMAW (GAS METAL ARC WELDING)	20
2.3	FUNDAMENTOS DE CORROSAO	27
2.3.1		28
2.3.2	PILHAS ELETROQUIMICAS	31
2.3.3		33
2.3.4	PASSIVAÇAU	34
2.3.3		33
2.3.0	$1 \qquad CODDOG \tilde{\lambda} O DOD DITE$	27
2.3.0.	1 CORROSAO POR PITE	31
2.5.0.	2 CORROSAO GALVANICA	20
2.3.0.	4 CORROSAO INTERORANOLAR	30
2.5.0.	COPDOSÃO FM CONTINUTOS SOL DADOS	39 10
2.4	CORPOSÃO INTERGRANIJI AR EM CONJUNITOS SOLDADOS	40
2.4.1	SOLDACEM DE ACOS INOVIDÁVEIS FERRÍTICOS	74 16
2.6	ENSAIOS DE CORROSÃO	40 47
261	ENSAIOS DE CORROSÃO EM LABORATÓRIO	48
2.0.1	ENSAIOS EL ETRODUÍMICOS	4 0 4 9
2.0.2	1 FNSAIOS DE POLARIZAÇÃO	4 9
2.6.2	2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	52
2.6.2	3 ENSAIOS DE REATIVAÇÃO ELETROOUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR)	54
2.7	ATAQUE EM ÁCIDO OXÁLICO PARA AVALIAR A CORROSÃO INTERGRANULAR	56
2.8	TÉCNICAS METALOGRÁFICAS	57
2.8.1	O PROGRAMA QUANTIKOV	62
2.8.2	MÉTODO DE INTERCEPTAÇÃO LINEAR DE HEYN	<u>64</u>
3	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1	MATERIAIS	66

3.2	PROCESSO DE SOLDAGEM	67
3.3	MÉTODOS	68
3.3.1	ANÁLISES METALOGRÁFICAS	68
3.3.2	. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA POTENCIODINÂMICA	69
3.3.3	. ENSAIOS DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA DE DUPLO	
CICL	LO - DL-EPR	71
3.3.4	. ENSAIO POR IMERSÃO	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	SOLDAGEM DO MATE RIAL	73
4.2	METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	
INTE	ERGRANULAR EM JUNTAS SOLDADAS	74
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO CONJUNTO SOLDADO	74
4.3.2	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE GRÃO DO METAL BASE	76
4.3.3	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DA ZTA	77
4.3	PRÁTICA W – NORMA ASTM A 763	81
4.4	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR	83
4.3.5	ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA POTENCIODINÂMICA	84
4.3.6	ENSAIOS DE REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA - DL-EPR	85
5	CONCLUSÃO	88
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7	TRABALHOS PUBLICADOS	90
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

NOMENCLATURA

a	Comprimento da Linha (mm)
Α	Área do Contorno de Grão (μm^2)
b	Número de Vezes que a Linha Intercepta o Contorno de Grão(adimensional)
$B \ e \ R_0$	Parâmetros de Ajuste da Equação (adimensional)
G	Tamanho de Grão ASTM (adimensional)
HR_B	Dureza (Rockwell B)
Ia	Densidade de Corrente Máxima na Ativação (A/cm ²)
I_r	Densidade de Corrente Máxima na Reativação (A/cm ²)
$LE_{0,2\%}$	Limite de Escoamento (MPa)
LR	Limite de Resistência (MPa)
P_a	Carga Normalizada (C/cm ²)
Q	Carga (Coulomb)
X	Distância entre a Linha de Interceptos e a Linha de Fusão (mm)
Y	Tamanho de Grão (µm)
Y_0	Tamanho de Grão do Metal Base (µm)
?	Sobrepotencial (V)
#	Granulometria da Lixa (mesh)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão atmosférica de aços ao cromo (expo	ostos 5
EICUDA 2.2 A co inovidável sustenítico AISI 316 Microsstruture típice	5 7
FIGURA 2.2 - Aço moxidavei adsteiniteo Alsi 510. Microssi didia upica.	0
FICURA 2.5 - Fainina dos aços inoxidaveis femicos.	0
FIGURA 2.4 - Microestrutura tipica de aço moxidavel territico.	9
FIGURA 2.5 - Temperatura de transição ductil-fragil para aços moxidaveis fertucos aumenta co	лп a
espessura. EICUDA 2.6 Microsoftrutura tínica da um aca inavidával dunlay (liga 255)	9
FICURA 2.0 - Inicioestrutura tipica de una aço moxidaver duplex (liga 255).	11
FIGURA 2.7 - Esqueina de uma solda de topo por fusão.	13
FIGURA 2.8 - Soldagem por pressao ou deformação.	14
FIGURA 2.9 - (a) Representação esquemática da soldagem por fusão. (b) Macrografia de uma j	unta
solution.	15
FIGURA 2.10 - Desenho esquemático de uma soldagem com eletrodo revesido.	1/
FIGURA 2.11 - Desenho esquemático de uma soldagem GAW.	10
FIGURA 2.12 - Desenno esquematico de uma soldagem SAW.	20
FIGURA 2.13 - Desenho esquematico de uma soldagem GMAW.	21
FIGURA 2.14 - Equipamento basico para soldagem GMAW.	23
FIGURA 2.15 - Tocha para soldagem GMAW.	24
FIGURA 2.16 - (a) Alimentador de arame, (b) sistema com um par de roletes de alimentação, (c) sist	ema
com dois pares de roletes de alimentação.	24
FIGURA 2.17 - Efeito da mistura dos gases de proteção no perfil de solda, usando corrente dire	eta e
eletrodo positivo.	26
FIGURA 2.18 - Inverso do processo metalurgico.	27
FIGURA 2.19 - Sistema metal solução eletrolítica para o cobre.	29
FIGURA 2.20 - Esquema de pilha eletroquímica.	31
FIGURA 2.21 - Curva esquemática de polarização para um metal que exibe uma transição ativa-passiv	va.
	34
FIGURA 2.22 - Zonas empobrecidas adjacentes ao precipitado. Estas regiões causam um poten	icial
eletroquímico (E) diferente que podem promover corrosão localizada no nivel microestrutural.	39
FIGURA 2.23 - Fluxograma do mecanismo de corrosão intergranular por sensitização.	42
FIGURA 2.24 - Corrosão intercristalina em aços inoxidáveis soldados, FZ - zona fundida.	43
FIGURA 2.25 - Curva tempo-temperatura - sensitização para aço inoxidavel austenítico em uma mis	stura
de CuSO ₄ e H_2SO_4 contendo cobre. Curvas A e B indicam alta e media taxas de restriame	ento,
respectivamente.	44
FIGURA 2.26 – (a) Precipitação intergranular de partículas de carboneto de cromo em um aço inoxid	ável
austenítico sensitizado e a consequente zona adjacente empobrecida em cromo nos contornos	s de
grãos, (b) Variação do conteúdo de cromo através do contorno de grão de um aço inoxid	avel
austenitico sensitizado.	45
FIGURA 2.27 - Célula eletroquímica usada para ensaios de polarização.	50
FIGURA 2.28 - Esquema de sistema de medições com potenciostato.	51
FIGURA 2.29 - Arranjo experimental para a aplicação de ensaios eletroquímicos em laboratório.	52
FIGURA 2.30 - Curvas de polarização potenciodinâmica – diagrama hipotético para um sistema	que
apresenta passivação com as regiões anódica e catódica.	54
FIGURA 2.31 - Esquema das curvas de polarização potenciodinâmica – (a) ciclo simples e (b) c	ciclo
duplo.	55
FIGURA 2.32 - Seção transversal da estrutura gerada após ataque em ácido oxálico.	57
FIGURA 2.33 - Método de interceptação linear de Heyn para determinação do tamanho de grão.	65
FIGURA 2.34 - Tipos de interseção: tangente (+0,5), interseção de dois grãos (+1), intercessão de	três
grãos (+1,5).	65
FIGURA 3.1 - Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 439. Ataque reativo Villela (100x).	67
FIGURA 3.2 - Sistema utilizado para a soldagem robotizada.	68
FIGURA 3.3 - Equipamentos utilizados na caracterização metalográfica.	69

FIGURA 3.4 - Sistema utilizado para ensaios eletroquímicos.	70
FIGURA 3.5 -Detalhe do sistema utilizado – Controlador de temperatura e célula eletroquímica.	70
FIGURA 4.1 - Fotografia dos conjuntos soldados, menor (a) e maior (b) aporte térmico respectivament	e.
	73
FIGURA 4.2 - Microanálises realizadas em amostras do material como recebido. (a) matriz, (b) contor	rno
de grão.	75
FIGURA 4.3 - Micrografias obtidas da ZTA dos dois aportes estudados, (a) menor aporte térmico e	(b)
maior aporte térmico.	76
FIGURA 4.4 - Microestrutura trabalhada pelo programa Quantikov [®] para medida do tamanho de grão	da
amostra aço AISI 439 como recebido.	76
FIGURA 4.5 - Tela de resultados do programa Quantikov.	77
FIGURA 4.6 - Linhas paralelas à linha de fusão utilizadas para determinação do tamanho de grão	ao
longo da ZTA.	78
FIGURA 4.7 - Evidência de solução por baixo da máscara, (a) resina de poliuretano, (b) fita adesiva	de
poli-imida.	80
FIGURA 4.8 -Equipamento para corte ISOMET.	81
FIGURA 4.9 - Micrografia obtida após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W) da amostra	do
metal base (MB), as setas indicam as valas (a) e os degraus (b).	81
FIGURA 4.10 - Micrografias obtidas após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W) da amostra	ı da
ZTA de menor aporte térmico (a) de maior aporte térmico (b).	82
FIGURA 4.11 - Fotografia dos corpos de prova para ensaio eletroquímico.	83

LISTA DE GRÁFICOS

- GRÁFICO 4.1 Gráfico da variação do tamanho de grão em relação à distância da linha de fusão amostra menor aporte térmico. 79
- GRÁFICO 4.2 Gráfico da variação do tamanho de grão em relação à distância da linha de fusão amostra maior aporte térmico.
 79
- GRÁFICO 4.3 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as regiões de MB e ZTA das amostras estudadas, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura. 84
- GRÁFICO 4.4 Curva de DL-EPR para a região do MB, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura. 85
- GRÁFICO 4.5 Curva de DL-EPR para a região da ZTA de menor aporte térmico, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura. 86
- GRÁFICO 4.6 Curva de DL-EPR para a região da ZTA de maior aporte térmico, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura.
- GRÁFICO 4.7 Curvas de DL-EPR para as regiões de MB e ZTA das amostras estudadas, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura. 87

LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 2.1 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo SMAW	17
QUADRO 2.2 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo GTAW.	18
QUADRO 2.3 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo FCAW.	19
QUADRO 2.4 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo SAW	20
QUADRO 2.5 - Gases e misturas usados na soldagem GMAW	26
QUADRO 2.6 - Quadro de potenciais de eletrodo padrão (ASM Handbook, 1994)	
TABELA III.3.1 - Composição química do aço inoxidável ferrítico - AISI 439	66
TABELA III.3.2 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável ferrítico - AISI 439	66
TABELA III.3.3 - Composição química do consumível AISI 308 L Si	67
TABELA IV.1 - Parâmetros de Soldagem. Soldagem GMAW robotizada	73
TABELA IV.2 - Razão Ir /Ia.	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Α	Ampère
ABM	Associação Brasileria de Metalurgia e Materiais
Acesita	Aços Especiais Itabira
Ag/AgCl	Prata/Cloreto de Prata
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Alumínio
AOD	Argon Oxygen Decarburization
aq	Aquoso
Ar	Argônio
ASM	American Society of Metals
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Alongamento Percentual
AWS	American Welding Society
Br^{-1}	Íons de Boro
С	Carbono
°C	Grau Celsius
CC+	Corrente Contínua Pólo Positivo
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CFC	Cúbica de Face Centrada
Cl^{-1}	Íons de Cloro
ст	Centímetro
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CO_2	Gás Carbônico
CONSOLDA	Congresso Nacional de Soldagem
Cr	Cromo
$Cr_{23}C_6$	Carboneto de Cromo
Cr_2N	Nitreto de Cromo
CrO3	Óxido de Cromo
CST	Corrosão sob Tensão
Си	Cobre
DL	Ciclo Duplo
е	Elétrons
Ε	Potencial

E.C.S	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
EPR	Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica
E_{pp}	Potencial de Passivação
f	Função
FCAW	Flux Cored Arc Welding
Fe	Ferro
GMAW	Gás Metal Arc Welding
$H^{^+}$	Íons de Hidrogênio
Не	Hélio
Ι	Corrente
in	Polegada
i_p	Corrente de Passivação
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
L	Low Carbon
l	Litros
LF	Linha de Fusão
kJ	KiloJoules
Log	Logaritmo
IDCC	Laboratório da Dobótica Soldagom o Simulação
LKSS	Laboratorio de Robolica Soldageni e Sindiação
LRSS M	Molar
M M^{2+}	Molar Íons de Metal
LRSS M M ²⁺ MAG	Molar Íons de Metal Metal Active Gas
LRSS M M ²⁺ MAG MB	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base Manganês
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base Manganês Metal Inert Gas
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base Manganês Metal Inert Gas Minuto
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base Manganês Metal Inert Gas Minuto Milímetro
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base Manganês Metal Inert Gas Minuto Milímetro Molibdênio
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV	Molar Íons de Metal Metal Active Gas Metal Base Manganês Metal Inert Gas Minuto Milímetro Molibdênio Milivolt
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênio
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N N N b	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênioNióbio
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N N Nb Nb	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênioNióbioNanômetro
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N Nb nm O ₂	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênioNióbioNanômetroOxigênio
LRSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N Nb nm O ₂ p/p	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênioNióbioNanômetroOxigênioPorcentagem em Peso
LKSS M M^{2+} MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N Nb nm O_2 p/p Pt	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênioNióbioNanômetroOxigênioPorcentagem em PesoPlatina
LKSS M M ²⁺ MAG MB Mg MIG min mm Mo mV N Nb nm O ₂ p/p Pt S	Laboratorio de Robolica Soldageni e SinulaçãoMolarÍons de MetalMetal Active GasMetal BaseManganêsMetal Inert GasMinutoMilímetroMolibdênioMilivoltNitrogênioNióbioNanômetroOxigênioPorcentagem em PesoPlatinaSimplificado

SiC	Carbeto de Silício
SL	Ciclo Simples
SMAW	Submerged Arc Welding
Ti	Titânio
TRIP	Trasformation Induced Plasticity
TTDF	Temperatura de Transição Dúctil-Frágil
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USP	Universidade de São Paulo
V	Volt
VS.	Versus
ZF	Zona Fundida
ZTA	Zona Termicamente Afetada
a	Ferrita
mn	Micrometro

RESUMO

Aços inoxidáveis são empregados nas indústrias química, alimentícia, petrolífera, etc. onde a resistência à corrosão é um fator preponderante. Em diversas destas aplicações é necessário a utilização das operações de soldagem que afetam mecânica, térmica e metalurgicamente o material. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada à presença de um filme óxido protetor formado em sua superfície. A soldagem pode causar variação local na composição do material, alterando a estabilidade deste filme e o comportamento do material frente à corrosão. Apesar da grande utilização do processo Gas Metal Arc Welding (GMAW) em operações de união de aços inoxidáveis não há muitos estudos da influência de seus parâmetros na resistência à corrosão. Uma otimização deste processo que introduza ganhos na qualidade e uma melhora na resistência à corrosão torna-se muito importante para sua melhor utilização. Este trabalho tem como objetivo contribuir para o estabelecimento de uma metodologia de caracterização e determinação da zona termicamente afetada (ZTA), através da variação do tamanho de grão, medido pelo método de Heyn, visando determinar a resistência à corrosão por meio de ensaios eletroquímicos potenciodinâmicos e pela Prática W da norma ASTM A763.

Palavras-chave: aços inoxidáveis ferríticos, gas metal arc welding, zona termicamente afetada, polarização potenciodinâmico, Prática W, resistência à corrosão.

ABSTRACT

Stainless steels are employed in chemical, food and petroleum industries, in which the corrosion resistance of materials is very important. In several of these application it is necessary the utilization of welding operations that affect the mechanical, thermal and metallurgical properties of the material. The stainless steel corrosion resistance is obtained with the presence of an oxide protect film in its surface. The welding can cause a local composition variation, altering the film stability and the corrosion behavior. In spite of the large utilization of Gas Metal Arc Welding (GMAW) process in stainless steel welding operations there is not much studies about the influence of its parameters on corrosion resistance. The optimization of this process, inserting quality gains and corrosion improvement, becomes important for its better utilization. This work presents a methodology used to set up heat affected zone (HAZ) characterization and determination, through grain size measured by Heyn's method. The corrosion resistance was characterized by potentiodynamic electrochemical tests and Pratice W of ASTM A763 standard.

Key words: *ferritic stainless steel, gas metal arc welding; heat affected zone, potenciodinamic polarization, Pratice W, corrosion resitance.*

1 INTRODUÇÃO

Um aspecto importante na escolha de um aço inoxidável para uma determinada aplicação é a resistência à corrosão, acrescida da resistência mecânica, ductilidade, soldabilidade, custo, entre outros fatores. Os aços inoxidáveis austeníticos, com teor de cromo entre 16 e 20%, carbono com teor inferior a 0,15% e com adição de níquel no teor entre 6 e 14%, apresentam a melhor combinação entre propriedades mecânicas e resistência a corrosão, mas o custo de fabricação, especialmente pelo preço do níquel, levou ao desenvolvimento e a utilização dos aços inoxidáveis ferríticos (Campbell, 1992; Pickering, 1976,1985).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas binárias de ferro-cromo, estruturalmente simples, com teor de cromo entre 11 e 30%, carbono com teor inferior a 0,12% e sem adição de níquel. São empregados na fabricação de eletrodomésticos, utensílios para cozinha e laboratórios, em aplicações a altas temperaturas, tais como sistema de exaustão e descarga de fumos provenientes da combustão de derivados do petróleo, indústria nuclear, etc. Em diversas destas aplicações, é necessário o uso de operações de soldagem.

A soldagem é o principal processo industrial de união de metais. Processos de soldagem e processos afins são também largamente utilizados na recuperação de peças desgastadas e para aplicação de revestimentos de características especiais, freqüentemente de aço inoxidável, sobre superfícies metálicas. Esta grande utilização deve-se a diversos fatores e, em particular, à sua relativa simplicidade operacional. Dos processos de soldagem, o *GMAW (Gas Metal Arc Welding)*, tem se revelado como aquele de maior ascensão no ambiente industrial, decorrente da sua alta produtividade e qualidade dos cordões de solda. Apesar da ampla utilização, processos de soldagem afetam mecânica, térmica e metalurgicamente, em geral de forma intensa, a solda e as regiões vizinhas a esta. Como resultado, as propriedades mecânicas podem variar de forma mais ou menos significativa ao longo da junta. Além disso, a resistência à diferentes formas de corrosão pode ser afetada, tanto a zona termicamente afetada

(ZTA) como a zona fundida (ZF) podem ser seletivamente atacadas pelo ambiente em contato com a junta (Modenesi, 2001; Bracarense, 2005).

Nos aços inoxidáveis ocorre, na grande maioria das vezes, a corrosão intergranular. Esta é um tipo de corrosão localizada que pode causar, algumas vezes, falhas catastróficas e inesperadas, enquanto o restante da estrutura permanece inalterada; tais fatores são portanto cuidadosamente considerados no projeto e seleção da liga. O mecanismo de corrosão mais aceito é a teoria de empobrecimento no teor de cromo, produzido por precipitados ricos em cromo nos contornos de grão, o qual reduz localmente o teor de cromo nas regiões adjacentes a estes precipitados, fenômeno denominado sensitização. Esta redução, geralmente a teores menores que 10,5% de cromo, impede a formação da película passiva e por conseguinte, o estabelecimento da propriedade de resistência à corrosão dos aço inoxidáveis (Serna-Giraldo, 2006).

Os métodos de avaliação da sensitização podem ser de imersão, como estão descritos, por exemplo, nas normas ASTM A262, para aços austeníticos e ASTM A763, para aços ferríticos. A Prática W da ASTM A763 apresenta o procedimento para a realização do ataque metalográfico em ácido oxálico, o qual é capaz de revelar a presença de fases ricas em cromo, tais como carbonetos de cromo. Esta prática é utilizada para a aceitação do material, mas a sua rejeição deve ser decidida em conjunto com métodos mais precisos (Pires, 2002).

Nos últimos anos, tem-se desenvolvido amplamente o emprego de técnicas eletroquímicas, como alternativas aos ensaios de imersão para avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis e ligas de níquel. Este método denominado de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR), tem três versões: o *Single Loop* (SL: ciclo simples), *Double Loop* (DL: ciclo duplo) e o *Simplified* (S: simplificado). As vantagens destes métodos em relação ao de imersão são principalmente o menor tempo de execução, serem mais econômicos e mais precisos (Sedriks, 1996; Streicher, 1995).

Para avaliar o comportamento frente à corrosão de aços inoxidáveis soldados utilizandose técnicas eletroquímicas é necessário fazer uma separação das regiões de solda (metal base (MB), zona termicamente afetada (ZTA) e zona fundida (ZF)), pois as diferenças entre elas no que diz respeito à composição e a microestrutura podem criar um potencial eletroquímico entre elas e causar corrosão galvânica – grande parte da dissolução anódica está na zona termicamente afetada. Deve-se ressaltar que não existem muitos trabalhos na literatura que relatam a metodologia para a separação da ZTA para uma avaliação eletroquímica da corrosão em conjuntos soldados.

Com o avanço industrial mundialmente alcançado, os custos da corrosão tornaram-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de instalações industriais. Evidentemente, através da escolha do melhor projeto, seleção de materiais e emprego de técnicas de proteção, é possível minimizar a deterioração dos materiais em uso. A potencialidade de pesquisa em corrosão é grande, tendo em vista os problemas de corrosão freqüentes que ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo nas indústrias química, petrolífera, de construção civil, automobilística, na medicina, na odontologia, em obras de arte como monumentos e esculturas, etc.

O objetivo deste trabalho é apresentar a metodologia desenvolvida para avaliar a corrosão na zona termicamente afetada (ZTA) em juntas soldadas de aços inoxidáveis ferríticos AISI 439. Empregou-se o processo de soldagem a arco elétrico, com proteção gasosa *GMAW* (*Gas Metal Arc Welding*) com metal de adição de aço inoxidável austenítico do tipo AISI 308L-Si. Utilizou-se o método de Heyn para medir a variação do tamanho de grão da ZTA. A resistência frente á corrosão em 0,5M de H₂SO₄ foi avaliada por meio de ensaios eletroquímicos potenciodinâmicos e pela Prática W da norma ASTM A763.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será apresentada uma revisão bibliográfica de alguns fundamentos relacionados aos aços inoxidáveis, corrosão, ensaios eletroquímicos, processos de soldagem e técnicas metalográficas, os quais são temas que dizem respeito ao escopo deste trabalho.

2.1 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contém no mínimo 10,5% (p/p) de cromo, máximo de 1,2% (p/p) de carbono e outros metais que atuam como elementos de liga. A produção de aço inoxidável representa aproximadamente 2% da produção mundial de aço bruto, sendo os aços inoxidáveis austeníticos os mais amplamente usados, chegando a somar mais de 70% da produção de aços inoxidáveis. (Acesita; Chawla, 1995, Núcleo Inox, 2006).

O cromo é o principal responsável pela resistência frente à corrosão destes aços. A formação de uma fina camada de óxido de cromo em sua superfície confere a estes materiais uma elevada resistência a vários tipos de corrosão. Contudo, alto conteúdo de cromo pode afetar adversamente as propriedades mecânicas, soldabilidade e a adequação para aplicações envolvendo exposição térmica. Como indicado na FIG. 2.1, um mínimo de 10,5% de cromo é necessário para que as ligas ferro-cromo sejam resistentes à corrosão atmosférica (Acesita; Modenesi, 2001; ASM Handbook, 1992).

Além de seus componentes principais, ferro (Fe) e cromo (Cr), os aços inoxidáveis contêm teores de carbono. Quanto maior for o teor de carbono mais cromo deve estar presente, devido ao fato do carbono consumir cromo para a formação de carbonetos (Acesita; ASM Handbook, 1992).



FIGURA 2.1 - Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão atmosférica de aços ao cromo (expostos durante 10 anos em atmosfera industrial). Fonte: Modenesi, 2001, p.4.

Outros elementos de liga estão presentes na composição dos aços inoxidáveis. Eles são adicionados com objetivos específicos de acordo com a aplicação do material, podendose citar:

 Silício e Cobre: são adicionados para aumentar a resistência à oxidação e à corrosão em meios contendo ácido sulfúrico. Usualmente são adicionados a aços inoxidáveis austeníticos.

• Níquel: além de aumentar a resistência frente à corrosão do aço nas soluções ácidas redutoras, nas quais o cromo não tem condições de formar o filme protetor, promove a estabilização da estrutura austenítica, por meio da mudança da estrutura cristalina do material. Esta mudança melhora as propriedades mecânicas e as características de fabricação. Aumentando-se o conteúdo de níquel acima de 10% (p/p) tem-se uma melhor resistência frente à corrosão sob tensão (CST) (Acesita; ASM Handbook, 1992).

• Manganês: em quantidades moderadas e associado com a adição de níquel poderá executar muitas das funções atribuídas ao níquel. Contudo, a substituição total do níquel pelo manganês não é prático. Nos aços inoxidáveis interage com o enxofre para formar inclusões de sulfeto de manganês, que podem causar problemas de trincamento a quente (ASM Handbook, 1992).

• Molibdênio: em combinação com o cromo ajuda a estabilizar o filme protetor na presença de cloretos. Aumenta a resistência frente à corrosão por pite e por *crevice* (ASM Handbook, 1992).

• Nióbio e Titânio: reduzem a atividade do carbono e nitrogênio. Ao reagirem com o carbono ajudam a prevenir a formação de carbonetos de cromo (ASM Handbook, 1992).

A resistência frente à corrosão dos aços inoxidáveis é atribuída a formação de um filme de óxido de cromo (Cr_2O_3) formado na superfície do metal, processo denominado passivação. A faixa de condições sobre a qual a passividade pode ser mantida depende do meio, do tipo e da composição dos aços inoxidáveis. A passivação é a propriedade de resistência à corrosão devido a uma película passiva, superficial, fina, com espessura típica de 3 a 5nm, aderente, invisível e estável de óxido de cromo (Cr_2O_3), que se forma instantaneamente na presença de oxigênio, responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (Chawla, 1995; ASM Handbook, 1992).

2.1.1 Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias com suas próprias características gerais, em termos de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Essas são descritas a seguir.

2.1.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Estas ligas possuem na composição cromo e níquel para estabilizar e assegurar a estrutura austenítica na temperatura ambiente e abaixo dela. São classificados na série AISI 200, ligas estabilizadas ao manganês e/ou nitrogênio, ou AISI 300, ligas estabilizadas ao níquel (Lula, 1986; Chawla, 1995).

O conteúdo de carbono é controlado para prevenir a precipitação de carbonetos de cromo, ocasionando regiões locais de empobrecimento de cromo após a soldagem ou conformação a quente. Molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio podem ser adicionados para melhorar certas características, tais como resistência à corrosão e à

oxidação. Enxofre ou selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada – CFC e não são magnéticos. Possuem elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica e boa soldabilidade. Encontram aplicações na indústria química, alimentícia, refino de petróleo e em diversas outras aplicações em que a boa resistência frente à corrosão e a facilidade de limpeza são necessárias (Chawla, 1995; Modenesi, 2001).

A microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico, com grãos equiaxiais de austenita e a presença de maclas, pode ser observada na FIG. 2.2.



FIGURA 2.2 - Aço inoxidável austenítico AISI 316. Microestrutura típica. Fonte: ASM Handbook, 2004, p. 1603.

2.1.1.2 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem um teor de cromo na faixa de 11-30% e teor de carbono de no máximo de 0,2% de carbono. São classificados na série AISI 400. Apresentam uma estrutura predominantemente ferrítica (estrutura cúbica de corpo centrado – CCC) e são magnéticos (Bottrel, 1992; Chawla, 1995). Os principais elementos de liga presentes nesses aços são (Bottrel, 1992):

- Mo, Si e Al: fortes elementos estabilizadores de ferrita alfagêneos (α);
- C, N: estabilizadores de austenita;

• Nb e Ti: também são alfagêneos e formadores de carbonetos e nitretos, removendo carbono e nitrogênio da austenita.

A FIG. 2.3 apresenta a família dos aços inoxidáveis ferríticos.



FIGURA 2.3 - Família dos aços inoxidáveis feríticos. Fonte: Chawla, 1995, p. 120 - modificada.

Os aços inoxidáveis ferríticos são estruturalmente simples. À temperatura ambiente são formados por uma matriz de ferrita (α), uma solução sólida de cromo e outros elementos de liga em ferro. Normalmente são usados no estado recozido e raramente na condição laminado a frio. Podem ser facilmente forjados e possuem boa usinabilidade. A ductilidade e a tenacidade são menores que nos aços inoxidáveis austeníticos. De um modo geral, possuem resistência à corrosão menor em relação aos aços inoxidáveis austeníticos. A principal vantagem destes aços é resistência à corrosão sob tensão em meios contendo cloreto, corrosão atmosférica e a oxidação a um custo baixo (Serna-Giraldo, 2006).

Na FIG. 2.4 observa-se a microestrutura típica dos aços inoxidáveis ferríticos com grãos equiaxiais de ferrita.



FIGURA 2.4 - Microestrutura típica de aço inoxidável ferrítico. Fonte: ASM Handbook, 2004, p. 1630.

A estrutura ferrítica exibe uma transição dúctil-frágil, que ocorre a uma temperatura denominada temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF). Com alto conteúdo de carbono, nitrogênio e cromo esta transição pode ocorrer acima da temperatura ambiente. Com o advento do processo AOD (*Argon Oxygen Decarburization*) foi possível diminuir o conteúdo de carbono e nitrogênio e suas atividades reduzidas pelo uso de estabilizadores, que são elementos altamente reativos, como o titânio e o nióbio, diminuindo os elementos intersticiais, aumentando a ductilidade e tenacidade (ASM Handbook, 2003). A FIG. 2.5 mostra a TTDF para alguns aços inoxidáveis ferríticos. É importante notar que a TTDF é uma função da espessura do material.



FIGURA 2.5 - Temperatura de transição dúctil-frágil para aços inoxidáveis ferríticos aumenta com a espessura.

Fonte: Lula, 1985, p. 60 - modificada.

Os aços inoxidáveis ferríticos AISI 439 possuem boa resistência frente à corrosão sob tensão (CST), alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. Estas características fazem esta liga ideal para muitas aplicações em sistemas de exaustão de automóveis, refinamento de petróleo, geração de energia, tubos de trocadores de calor, indústria de processos químicos, etc. (Allegheny Ludlum, 2005).

O aço inoxidável ferrítico AISI 439 possui uma estrutura cristalina CCC em toda temperatura abaixo do ponto de fusão. Partículas angulares de carbonitretos de titânio podem ocorrer na matriz ferrítica. Pode ser usado recozido, conformado a frio ou soldado em muitas aplicações onde outras ligas de aço inoxidável como o AISI 304, 410, 409 e 430 são usados. Também pode ser utilizado em ambientes oxidantes onde o AISI 304 é adequado em termos de resistência frente à corrosão generalizada, mas está sujeito à corrosão sob tensão em meio contendo cloretos. Apresentam boa soldabilidade e ductilidade.

2.1.1.3 Aços inoxidáveis martensíticos

São ligas de cromo e carbono que possuem uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (martensítica) na condição temperada. Também possuem designação na série AISI 400, mas com conteúdo de carbono mais elevado, entre 0,11 a aproximadamente 1% e contendo de 12 a 20% de cromo. A aparência da martensita varia com o conteúdo de carbono. Com o aumento do conteúdo de carbono a martensita torna-se fina, mudando da forma de ripas para placas (Chawla, 1995; ASM Handbook, 1993).

Além de ferro, cromo e carbono outros elementos de liga podem ser adicionados como o molibdênio, tungstênio, vanádio ou nióbio, usados para melhorar a resistência à fluência a alta temperatura. Níquel, nitrogênio e molibdênio são adicionados para aumentar a tenacidade e a resistência frente à corrosão. São normalmente utilizados na condição temperada e revenida ou na condição recozida. Apresentam, dependendo do conteúdo de carbono, alta dureza, são magnéticos e endurecidos por tratamento térmico. São úteis para aplicações que requerem resistência à abrasão e arestas de corte, tais como, rotores de bomba e cutelos (Modenesi, 2001; Chawla, 1995).

2.1.1.4 Aços inoxidáveis duplex

São aços inoxidáveis com uma composição química balanceada entre os elementos gamagênios e alfagênios (estabilizadores de austenita e ferrita, respectivamente), de tal forma a se ter uma estrutura de austenita e ferrita à temperatura ambiente. Possuem em sua composição maiores teores de cromo (entre 18 e 28%) e menores de níquel (3,5 a 8%) e apresentam adições de molibdênio e de nitrogênio. O molibdênio, juntamente com o cromo, é forte estabilizador da ferrita e auxilia na melhoria da resistência frente à corrosão uniforme e localizada. O nitrogênio favorece e acelera a formação da austenita e a endurece fortemente.

Apresentam resistência mecânica maior do que a dos aços inoxidáveis convencionais. Podem possuir boa tenacidade e ductilidade quando a quantidade de ferrita e austenita é balanceada. São mais resistentes à corrosão sob tensão quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos. São usados em componentes de equipamentos expostos à água do mar, trocadores de calor, bombas e tubos nas indústrias química, petroquímica, de papel e celulose (Chawla, 1995; Modenesi, 2001).

A microestrutura típica de um aço inoxidável duplex é mostrada na FIG. 2.6. Pode-se observar os grãos alongados devido ao processo de laminação e alternados com duas fases, clara: austenita e escura: ferrita.



FIGURA 2.6 - Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex (liga 255). Fonte: ASM Handbook, 2004, p. 1657.

2.1.1.5 Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação

Possuem designação AISI 600, endurecidos pela precipitação de elementos de liga como alumínio, titânio e tântalo. O endurecimento por precipitação destas ligas também pode ser chamado de envelhecimento. Esta classe pode ter estrutura cristalina austenítica, semiaustenítica ou martensítica.

2.1.1.6 Aços inoxidáveis TRIP - Transformation Induced Plasticity

São ligas originalmente austeníticas, mas quando passam por uma deformação na temperatura de serviço, parte da austenita transforma-se em martensita. De um modo geral, possuem resistência frente à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos correspondentes, combinado com alta resistência e ductilidade.

2.2 Soldagem

Um grande número de diferentes processos utilizados na fabricação e recuperação de peças, equipamentos e estruturas são abrangidos pelo termo SOLDAGEM. Classicamente, a soldagem é considerada como um método de união, porém, muitos processos de soldagem ou variações destes, são usados para a deposição de material sobre uma superfície, visando à recuperação de peças desgastadas ou a formação de um revestimento com características especiais (Marques, 2005).

Algumas definições de soldagem são (Marques, 2005):

• "Processo de junção de metais por fusão". (Deve-se ressaltar que não só metais são soldáveis e que é possível soldar metais sem fusão).

• "Operação que visa obter a união de duas ou mais peças, assegurando, na junta soldada, a continuidade de propriedades físicas, químicas e metalúrgicas."

• "Operação que visa obter a coalescência localizada produzida pelo aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem a aplicação de pressão e de metal de adição."

(Esta definição adotada pela AWS, *American Welding Society*, é meramente operacional, não contribuindo com o aspecto conceitual) (AWS, 1992).

• "Processo de união de materiais baseado no estabelecimento, na região de contato entre os materiais sendo unidos, de forças de ligação química de natureza similar às atuantes no interior dos próprios materiais." (Definição baseada no tipo de forças responsáveis pela união dos materiais).

O conjunto soldado consiste em uma transição do metal base para uma zona termicamente afetada e uma parte fundida e solidificada, incluindo três regiões distintas identificadas como zona fundida, a zona termicamente afetada (ZTA) e o metal base. Esta transição microestrutural é ilustrada na FIG. 2.7.



FIGURA 2.7 - Esquema de uma solda de topo por fusão. Fonte: Marques, 2005, p. 33.

A zona fundida (ZF) é resultado da fusão do metal base com o metal de adição produzindo uma zona com composição freqüentemente diferente do metal base. Este par de metais dissimilares pode ser suscetível à corrosão galvânica macroscópica (ASM Handbook, 1993). A região do metal base que tem sua estrutura e/ou suas propriedades alteradas pelo calor de soldagem é chamada zona termicamente afetada (ZTA). Toda posição na zona termicamente afetada relativa à linha de fusão possui uma única experiência térmica durante a soldagem, em termos de temperatura máxima e taxa de resfriamento, sendo que cada posição possui suas próprias características microestruturais e suscetibilidade à corrosão (ASM Handbook, 2003).

De acordo com a forma que é executada, a soldagem pode ser classificada em manual, semi-automática, mecanizada e automática. Na soldagem manual toda operação é realizada e controlada manualmente pelo soldador. Na semi-automática o controle da

alimentação do arame do metal de adição é automático, mas com controle manual pelo soldador do posicionamento da tocha e de seu deslocamento. Na soldagem mecanizada o controle da alimentação do metal de adição é automático e o controle do deslocamento do cabeçote é feito pelo equipamento, mas com posicionamento e acionamento do equipamento e supervisão da operação sob controle do operador de soldagem. Na soldagem automática existe o controle de praticamente de todas as operações necessárias. Os sistemas de soldagem automática podem ser divididos em duas classes: (a) sistemas dedicados, projetados para executar uma operação específica de soldagem, sem flexibilidade para mudanças no processo, (b) sistemas com robôs, programáveis e apresentando uma flexibilidade relativamente grande para alterações no processo (Marques, 2005).

2.2.1 Processos de soldagem

Uma forma de classificação dos processos de soldagem consiste em agrupá-los em dois grandes grupos baseando-se no método dominante para produzir a solda: (a) processos de soldagem por pressão (ou por deformação) e (b) processos de soldagem por fusão. O primeiro método consiste em deformar a superfície de contato, permitindo a aproximação dos átomos (FIG. 2.8). As peças podem ser aquecidas localmente de modo a facilitar a deformação da superfície de contato. O segundo método se baseia na aplicação localizada de calor na região de união até a sua fusão e do metal de adição (quando este é utilizado), destruindo as superfícies de contato e produzindo a união pela solidificação do metal fundido (FIG. 2.9) (Marques, 2005).



FIGURA 2.8 - Soldagem por pressão ou deformação. Fonte: Marques, 2005, p. 20.



FIGURA 2.9 - (a) Representação esquemática da soldagem por fusão. (b) Macrografia de uma junta soldada. Fonte: Marques, 2005, p. 21.

2.2.1.1 Processos de soldagem por fusão

Os processos de soldagem por fusão podem ser separados em subgrupos de acordo com o tipo de fonte de energia usada para fundir as peças. Dentre estes, os processos de soldagem a arco (fonte de energia arco elétrico) são os de maior importância. Todos estes processos utilizam, como fonte de calor para a fusão localizada, o arco que é uma descarga elétrica em um meio gasoso parcialmente ionizado. Na maioria dos casos, o arco elétrico é mantido entre um eletrodo cilíndrico e o metal base, existindo, contudo, processos em que o metal base não faz parte do circuito elétrico ou que utilizam eletrodos de diferentes formas ou diversos eletrodos simultaneamente. Em geral, o eletrodo é fundido pelo arco e fornece metal de adição para a solda (soldagem com eletrodos consumíveis), existindo, porém, processos em que o eletrodo (em geral, de tungstênio ou grafite) não se funde de forma apreciável (soldagem com eletrodos não consumíveis).

Nos processos de soldagem a arco, a quantidade de calor fornecida à junta e, portanto, as dimensões e o formato do cordão de solda dependem da corrente e tensão elétricas fornecidas ao arco e, na grande maioria dos processos, da velocidade de soldagem (isto é, a velocidade com que o arco é deslocado ao longo da junta).

A corrente de soldagem pode variar de valores inferiores a 1A (na soldagem microplasma) a valores superiores a 1000 ou 2000A (em processos como a soldagem ao

arco submerso). Esta variável afeta, de forma importante, a penetração do cordão de solda e a velocidade de fusão do eletrodo (e, portanto, a taxa de deposição).

A tensão de soldagem varia tipicamente de menos de 10V a valores que podem superar 100V (na soldagem a plasma). Esta, em geral, controla o comprimento do arco (isto é, a separação entre o eletrodo e o metal base ou entre os eletrodos que mantêm o arco) e a largura do cordão de solda.

Por fim, quando a fonte de calor se desloca ao longo da junta, a velocidade de soldagem controla a quantidade de calor que é fornecida. Quanto maior for a velocidade de soldagem, menor será a quantidade de energia recebida por unidade de comprimento da junta e, em geral, menores serão as dimensões do cordão.

Finalmente, deve-se deixar claro que, para se garantir uma estabilidade e controle adequado do processo e se obter um cordão de solda com um formato adequado, não se pode selecionar valores de corrente, tensão e velocidade de soldagem de forma independente. Cada processo de soldagem a arco possui uma extensa lista de variáveis adicionais que devem ser levadas em consideração ao se determinar as condições de soldagem para uma dada aplicação (Marques, 2005).

Os principais processos de soldagem a arco serão apresentados com uma descrição sucinta de suas características. Uma ênfase maior será dada ao processo de soldagem a arco *GMAW* (*Gas Metal Arc Welding*), por ser o processo utilizado neste trabalho.

2.2.1.1.1 Processo de soldagem SMAW (Shielded Metal Arc Welding)

A soldagem a arco com eletrodos revestidos (*SMAW*) é um processo no qual a união dos metais é obtida pelo aquecimento destes com um arco estabelecido entre um eletrodo especial revestido e a peça que está sendo soldada. O eletrodo é formado por um núcleo metálico ("alma"), com 250 a 500mm de comprimento, revestido por uma camada de minerais (argila, fluoretos, carbonatos, etc) e/ou outros materiais (celulose, ferro ligas, etc), com um diâmetro total típico entre 2 e 8mm. A alma do eletrodo conduz a corrente

elétrica e serve como metal de adição. O revestimento gera escória e gases que protegem da atmosfera a região que está sendo soldada e estabilizam o arco. O revestimento pode ainda conter elementos que são incorporados à solda, influenciando sua composição química e características metalúrgicas. O processo é mostrado esquematicamente na FIG. 2.10 e o QUADRO 2.1 apresenta as suas vantagens, limitações e aplicações principais (Marques, 2005).



FIGURA 2.10 - Desenho esquemático de uma soldagem com eletrodo revestido. Fonte: Marques, 2005, p. 181.

Vantagens e Limitações	Aplicações
Pouco sensível à presença de correntes de ar (trabalho no campo).	Soldagem de produção, manutenção e em montagens no campo.
Não necessita fluxos ou gases externos.	Soldagem de aços carbono e ligado.
Equipamento simples, portátil e barato.	Soldagem de ferro fundido.
Processo muito versátil em termos de materiais soldáveis.	Soldagem de alumínio, níquel e suas ligas.
Facilidade para atingir áreas de acesso restrito.	
Aplicação difícil para materiais reativos.	
Produtividade relativamente baixa.	
Exige limpeza após cada passe.	

QUADRO 2.1 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo SMAW.

2.2.1.1.2 Processo de soldagem *GTAW* (*Gas Tungsten Arc Welding*)

A soldagem a arco gás-tungstênio (*GTAW*) é um processo no qual a união de peças metálicas é obtida pelo aquecimento e fusão destas por um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e as peças a unir. A proteção do eletrodo e da zona da solda é feita por um gás inerte, normalmente o argônio, ou mistura de gases inertes (Ar e He). O metal de adição pode ser utilizado ou não. A soldagem *GTAW* pode ser usada na forma manual ou mecanizada e é considerada como um dos processos de soldagem a arco que permite um melhor controle das condições operacionais. Permite a execução de soldas de alta qualidade e excelente acabamento, particularmente em juntas de pequena espessura (inferior a 10mm e mais comumente entre 0,2 e 3mm). A FIG. 2.11 mostra esquematicamente o processo e o QUADRO 2.2 apresenta as vantagens, limitações e aplicações principais (Marques, 2005).



FIGURA 2.11 - Desenho esquemático de uma soldagem *GTAW*. Fonte: Marques, 2005, p. 205.

Vantagens e Limitações	Aplicações
Permite soldagem sem o uso de metal de adição.	Soldagem de precisão ou de elevada qualidade.
Permite mecanização e automação do processo.	Execução do passe de raiz em tubulações.
Produz soldas de alta qualidade e excelente acabamento.	Soldagem de ligas especiais, não ferrosas e materiais exóticos.
Exige pouca ou nenhuma limpeza após a soldagem.	Soldagem de peças de pequena espessura e tubulações de pequeno diâmetro.

QUADRO 2.2 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo GTAW.

2.2.1.1.3 Processo de Soldagem FCAW (Flux Cored Arc Welding)

A soldagem a arco com eletrodo tubular (*FCAW*) é um processo no qual a coalescência dos metais é obtida pelo aquecimento destes por um arco entre um eletrodo tubular contínuo e a peça. O eletrodo tubular apresenta internamente um fluxo que desempenha funções similares ao revestimento do eletrodo em *SMAW*, isto é, estabilização do arco, ajuste de composição da solda, proteção, etc. O processo apresenta duas variações principais: soldagem auto-protegida, em que o fluxo fornece toda a proteção necessária na região do arco, e soldagem com proteção gasosa, em que parte da proteção é fornecida por um gás, de forma semelhante ao processo *GMAW*. Em ambas as formas, ele é operado, na maioria das aplicações, na forma semi-automática, utilizando basicamente o mesmo equipamento do processo *GMAW*. O QUADRO 2.3 mostra as principais vantagens, limitações e aplicações do processo (Marques, 2005).

Vantagens e Limitações	Aplicações
Elevada produtividade e eficiência.	Soldagem de aços carbono e ligados.
Soldagem em todas as posições.	Soldagem de partes de veículos.
Produz soldas de boa qualidade e aparência.	Soldagem em fabricação, manutenção e em montagem no campo.
Equipamento relativamente caro.	
Pode gerar elevada quantidade de fumos.	
Necessita limpeza após soldagem.	
Custo relativamente baixo.	

QUADRO 2.3 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo FCAW.

2.2.1.1.4 Processo de Soldagem SAW (Submerged Arc Welding)

A soldagem ao arco submerso (*SAW*) é um processo em que a união entre metais é obtida pelo aquecimento e fusão destes com um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo metálico contínuo e a peça de trabalho. O arco é protegido por uma camada de material fusível granulado (fluxo) que é colocado sobre a peça enquanto o eletrodo, na forma de arame, é alimentado continuamente. O fluxo na região próxima ao arco é fundido, protegendo o arco e a poça de fusão e formando, posteriormente, uma camada
sólida de escória sobre o cordão. A FIG. 2.12 ilustra o processo e o QUADRO 2.4 apresenta as principais vantagens, limitações e aplicações do processo (Marques, 2005).



FIGURA 2.12 - Desenho esquemático de uma soldagem *SAW*. Fonte: Marques, 2005, p. 263.

Commence 2: Commence, mining con e upriori good principais de processo principais		
Vantagens e Limitações	Aplicações	
Ausência de respingos e fumos.	Soldagem de aços carbono e ligados.	
Facilmente mecanizado.	Soldagem de níquel e suas ligas.	
Elevada produtividade.	Recobrimento, manutenção e reparo.	
Altas velocidades de soldagem e taxas de deposição.	Soldagem de membros estruturais e tubos de grande diâmetro.	
Necessário retirar a escória entre passes.	Soldagem em fabricação de peças pesadas de aço.	
Produz soldas uniformes e de bom acabamento superficial.		
Dispensa proteção contra radiação devido ao arco não visível.		
Aporte térmico elevado pode prejudicar propriedades da junta em alguns casos.		

QUADRO 2.4 - Vantagens, limitações e aplicações principais do processo SAW.

2.2.1.1.5 Processo de soldagem GMAW (Gas Metal Arc Welding)

O processo de soldagem *GMAW* é um processo de soldagem a arco em que a união é obtida pelo aquecimento destas com um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo metálico contínuo, consumível e a peça de trabalho. O metal de solda e o arco são

protegidos da atmosfera por meio de um fluxo de gás, ou mistura de gases inertes ou ativos. Se este gás é inerte (Ar/He), o processo é também chamado *MIG* (*Metal Inert Gas*). Por outro lado, se o gás for ativo (CO₂ ou misturas $Ar/O_2/CO_2$), o processo é chamado *MAG* (*Metal Active Gas*) (ASM Handbook, 1993; Marques, 2005). A FIG. 2.13 ilustra o processo.



FIGURA 2.13 - Desenho esquemático de uma soldagem *GMAW*. Fonte: Kou, 2003, p. 31 - modificada.

O processo *GMAW* é normalmente um processo semi-automático, mas pode ser operado também no modo automático. No processo semi-automático a alimentação de arame é feita mecanicamente e o soldador é responsável pela interrupção da soldagem, além de mover a tocha ao longo da junta. A manutenção do arco é garantida pela alimentação contínua do arame eletrodo, e o comprimento do arco são mantidos aproximadamente constantes pelo próprio sistema. O calor gerado pelo arco funde continuamente o arame eletrodo, que é transferido para a junta, à medida que esta é alimentada a poça de fusão, e constitui o metal de adição. Todas as ligas comercialmente importantes, como aço carbono, aços inoxidáveis, alumínio, cobre e ligas de níquel podem ser soldadas em todas as posições por esse processo, se o gás de proteção, os eletrodos e os parâmetros de soldagem apropriados são escolhidos (ASM Handbook, 1993).

As principais vantagens deste processo quando comparadas à soldagem com eletrodo revestido, arco submerso e *GTAW* são: a soldagem pode ser feita em todas as posições (quando parâmetros apropriados são usados), alta taxa de deposição, não há necessidade de remoção de escória, alta velocidade de soldagem, menos distorção nas peças,

versatilidade quanto ao tipo de material e espessura aplicável, não há perdas de pontas como no eletrodo revestido e exigência de menor habilidade do soldador (ESAB, 2004; Marques, 2005). Essas vantagens fazem deste processo o mais adequado à soldagem automática e, com o advento dos robôs, à soldagem robotizada (ASM Handbook, 1993).

Na soldagem com eletrodos consumíveis, o metal fundido na ponta do eletrodo tem que ser transferido para a poça de fusão. O modo de ocorrência desta transferência afeta as características do processo, como: estabilidade do arco, a quantidade de gás absorvida pelo metal fundido e o nível de respingos gerados. Os fatores que mais influenciam o tipo de transferência são: magnitude e tipo de corrente de soldagem, diâmetro, extensão e composição do eletrodo e gás de proteção (ASM Handbook, 1993; Marques, 2005).

Existem quatro formas básicas de transferência metálica:

• Curto-circuito: ocorre quando se usam baixos valores de corrente e tensão e eletrodos com diâmetros pequenos. Usado na união de peças de pequena espessura e na soldagem fora de posição, por produzir uma poça de fusão pequena e com rápido resfriamento. O metal fundido na ponta do eletrodo é transferido do eletrodo para a poça de fusão quando este toca a superfície da poça, como conseqüência da ação da tensão superficial.

• Globular: ocorre com valores intermediários de corrente e tensão. O diâmetro médio das gotas é geralmente maior que o diâmetro do eletrodo. As gotas de metal fundido são transferidas do eletrodo para a poça de fusão principalmente pela ação da gravidade.

• *Spray* (aerosol): ocorre com valores de corrente acima do valor crítico, denominada corrente de transição. A transferência do metal fundido para a poça de fusão ocorre na forma de pequenas gotas, com diâmetros menores que o diâmetro do eletrodo, e em número elevado, pela ação de várias forças de origem eletromagnética.

• Pulsada: ocorre com a introdução de perturbações controladas na corrente de soldagem e/ou na alimentação de arame, possível na soldagem com fontes eletrônicas. A transferência é conseguida pela pulsação da corrente de soldagem em dois patamares, um inferior a corrente de transição (faixa de valores de corrente onde há uma mudança brusca no modo de transferência, passando de globular para *spray*) e outro superior a

esta, a gota se forma quando o valor de corrente é baixo e é transferida quando o valor da corrente se eleva.

O equipamento básico para a soldagem *GMAW* é composto por uma fonte de energia, tocha de soldagem, fonte de gás protetor, alimentador de arame, além de cabos e mangueiras, como apresentado na FIG. 2.14 (Marques, 2005).



FIGURA 2.14 - Equipamento básico para soldagem *GMAW*. Fonte: Marques, 2005, p. 244.

A fonte de energia possui, em geral, uma saída de tensão constante, regulável entre 15 e 50V, que é usada em conjunto com um alimentador de arame de velocidade regulável entre cerca de 1 e 20m/min. Este sistema ajusta automaticamente o comprimento do arco através de variações da corrente. Na soldagem *GMAW*, utiliza-se em praticamente todas as aplicações corrente contínua com o eletrodo ligado ao pólo positivo (CC+).

A tocha possui um contato elétrico deslizante (bico de contato), orifícios para passagem de gás de proteção, bocal para dirigir o fluxo de gás e interruptor para acionamento do processo. O alimentador de arame é composto basicamente de um motor, sistema de controle da velocidade do motor e rolos para impulsão do arame A FIG. 2.15 ilustra uma tocha de soldagem do processo *GMAW* e a FIG. 2.16 apresenta alimentadores de arame típicos do processo. A fonte de gás consiste normalmente em um cilindro de gás ou mistura de gases a serem usados na proteção do cordão de solda e reguladores de pressão e/ou de vazão. (Marques, 2005).



FIGURA 2.15 - Tochas para soldagem *GMAW*. Fonte: Marques, 2005, p. 247.



FIGURA 2.16 - (a) Alimentador de arame, (b) sistema com um par de roletes de alimentação, (c) sistema com dois pares de roletes de alimentação. Fonte: Marques, 2005, p. 247.

Variáveis do processo

As variáveis importantes do processo *GMAW* que afetam a penetração da solda, a geometria do cordão e a qualidade geral da solda são: corrente, tensão e velocidade de soldagem, diâmetro do eletrodo, gás de proteção e ângulo da tocha.

O conhecimento e o controle dessas variáveis são essenciais para se obter uma solda de qualidade. Por não serem completamente independentes umas das outras, a modificação em uma variável geralmente requer mudança em uma ou mais outras variáveis para se alcançar os resultados desejados.

Consumíveis

Os dois elementos consumíveis essenciais do processo *GMAW* são o arame eletrodo e o gás de proteção.

Os arames para soldagem são constituídos de metais ou ligas que possuem composição química, dureza, condições superficiais e dimensões bem controladas. Os arames de aço

utilizados na soldagem *GMAW* são usualmente cobreados. A camada de cobre protege o arame contra a oxidação e melhora o contato elétrico entre este e o bico de contato na tocha de soldagem. Os arames para soldagem de aços podem ter seção inteiramente metálica, chamados de arames sólidos, ou ser do tipo tubular, preenchidos com fluxo ou uma mistura de pó metálico, em inglês são utilizadas as denominações *flux cored* e *metal cored*, respectivamente para os dois tipos de arame (Marques, 2005).

As características físicas dos eletrodos usados são importantes para o sucesso da soldagem, devendo possuir bobinagem uniforme sem voltas sobrepostas ou dobras, acabamento superficial liso, livre de lascas, riscos ou incrustações e diâmetro uniforme.

Os eletrodos usados para a soldagem de aços inoxidáveis ferríticos são geralmente de três tipos: (1) composição química próxima a do metal base, (2) aços inoxidáveis austeníticos, (3) ligas de níquel. A aplicação de aços inoxidáveis ferríticos como eletrodo para soldagem é ainda limitada por proporcionar uma baixa tenacidade na zona termicamente afetada. A dificuldade de transferir alumínio e titânio através do arco elétrico limita a utilização de eletrodos com fluxos e revestidos com metais de composição química similar a do metal base. Eletrodos de aços inoxidáveis austeníticos ou de ligas de níquel são freqüentemente selecionados na soldagem de aços inoxidáveis ferríticos ou destes com outro material por permitir obter uma zona fundida dúctil e tenaz, que não necessita de qualquer tratamento térmico pós soldagem. Pode-se considerar que as propriedades da junta como um todo são melhoradas, devido a pequena largura da zona termicamente afetada (ZTA) e da zona fundida (ZF) (AWS, 1982; Modenesi, 2001).

A função primária do gás de proteção é proteger a poça de fusão da contaminação e danos causados pela atmosfera e manter o arco elétrico. Os fatores que afetam a escolha do gás de proteção são as características do arco e da transferência metálica durante a soldagem, penetração, velocidade de soldagem, tendência à mordedura e o custo da operação (Marques, 2005).

Os gases utilizados podem ser inertes ou ativos ou misturas destes. Gases inertes puros são usados na soldagem de metais não ferrosos. Na soldagem de ferrosos a adição de pequenas quantidades de gases ativos melhora a estabilidade do arco e a transferência do metal. As misturas de gases, tanto ativos quanto inertes, permitem melhores condições de soldagem em determinadas situações. A FIG. 2.17 mostra o efeito das misturas de gases de proteção no perfil de solda.



FIGURA 2.17 - Efeito da mistura dos gases de proteção no perfil de solda, usando corrente direta e eletrodo positivo. Fonte: ASM Handbook, 2003, p. 170 - modificada.

Nos últimos anos, foi observado que misturas gasosas ternárias ou mesmo multicomponentes específicos apresentam melhores resultados em uma operação de soldagem em condições particulares. Misturas específicas tem sido propostas para a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos, filete vertical em aço carbono, soldagem robotizada, etc., resultando em menor consumo, melhor penetração, menor nível de respingos, perfil de cordão mais adequado, entre outros. O QUADRO 2.5 mostra os principais gases e misturas utilizados na soldagem *GMAW* (Marques, 2005).

Gás ou mistura	Comportamento Químico	Aplicações	
Argônio	Inerte	Todos os metais, exceto aço	
Hélio	Inerte	Al, Mg, Cu e suas ligas. Alta penetração.	
Ar + He (20-50%)	Inerte	Idem ao He, porém melhor que 100% de He.	
Nitrogênio	-	Cobre, maior energia de soldagem.	
$Ar + 20-30\% N_2$	-	Idem ao N_2 , porém melhor que 100% de N_2 .	
$Ar + 1-2\% O_2$	Ligeiramente oxidante	Aços inoxidáveis e algumas ligas de cobre	
$Ar + 3-5\% O_2$	Oxidante	Aços carbono e alguns aços de baixa liga	
CO_2	Oxidante	Aços carbono e alguns aços de baixa liga	
Ar + 20-50% CO ₂	Oxidante	Aços (transferência por curto cicuito)	
$Ar + CO_2 + O_2$	Oxidante	Aços	

QUADRO 2.5 - Gases e misturas usados na soldagem GMAW.

2.3 Fundamentos de corrosão

A corrosão pode ser definida como a destruição ou a deterioração de materiais por ação química, eletroquímica ou física do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Pode-se considerar também a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal, como indicado na FIG. 2.18 (Gentil, 2003; Fontana,1978). A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços e outras ligas metálicas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto.



FIGURA 2.18 - Inverso do processo metalúrgico.

Os processos de corrosão são considerados reações químicas (também denominada em meio não aquoso ou corrosão seca) ou reações eletroquímicas (também denominada corrosão em meio aquoso) que ocorrem geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Essa distinção entre os dois processos, corrosão aquosa e corrosão seca, justifica-se por algumas diferenças nos mecanismos da reação de natureza eletroquímica que ocorre em soluções aquosas, comparadas com a formação da fina camada de óxido em contato com o ar ou outra atmosfera oxidante a altas temperaturas (Gentil, 2003; ASM Handbook, 2003).

Os processos de corrosão química são, por vezes, denominados corrosão ou oxidação em altas temperaturas. Tais processos corrosivos se caracterizam basicamente por: ausência da água líquida; temperaturas, em geral, elevadas, interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Os processos de corrosão eletroquímica se caracterizam basicamente por ocorrerem na presença de água no estado líquido; grande maioria na temperatura ambiente; formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica. As reações eletroquímicas envolvem mudanças de valência, que é a oxidação ou a redução dos elementos. Oxidação é a retirada de elétrons, resultando em um aumento do número de valência, e redução é a adição de elétrons, diminuindo assim a valência. Essas reações são definidas como reações catódicas que resultam na redução, e reações anódicas, resultando na oxidação, descritas nas equações EQ. 2.1 e EQ. 2.2 (ASM Handbook, 2003):

$$M^{2+}(aq) + 2e^{-?} M(s)$$
 (EQ. 2.1)

$$M(s)$$
? $M^{2+}(aq) + 2e^{-1}$ (EQ. 2.2)

Como nessas reações estão envolvidos conhecimentos de eletroquímica, serão apresentadas algumas considerações básicas sobre potencial de eletrodo, polarização e passivação.

2.3.1 Potencial de eletrodo

Eletrodo é o sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha ao metal. Para o caso do cobre, por exemplo, pode se representar como se vê na FIG. 2.19, átomos de cobre sendo oxidados a íons de cobre e, em outras áreas íons de cobre sendo reduzidos a cobre metálico (Gentil, 2003).



FIGURA 2.19 - Sistema metal solução eletrolítica para o cobre. Fonte: ASM Handbook, 2003, p. 31.

O potencial de eletrodo mostra a tendência de uma reação se passar no eletrodo e a medida da facilidade com que os átomos do eletrodo perdem elétrons ou a facilidade com que os íons recebem elétrons. O potencial de eletrodo é um importante parâmetro do processo de corrosão. Este potencial é usado nos cálculos de corrosão e pode ser medido tanto em laboratório, quanto em campo (Gentil 2003; ASM Handbook 2003).

O potencial de um eletrodo pode ser determinado pela medida do potencial em uma célula eletroquímica entre este eletrodo e um eletrodo de potencial constante, denominado eletrodo de referência. Assim os valores relativos de potenciais podem ser determinados experimentalmente usando-se o eletrodo padrão de hidrogênio que foi escolhido como referência e, arbitrariamente fixado como tendo potencial zero. O potencial de eletrodo padrão de um elemento é a diferença de potencial, expressa em volt, entre o elemento e uma solução 1M (molar) de seus íons em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. O QUADRO 2.6 representa as tendências de corrosão de vários metais; aqueles na parte superior são mais nobres ou quimicamente inertes, ao mover para baixo na tabela, os metais tornam-se cada vez mais ativos, mais suscetíveis a sofrer oxidação (corrosão) (Callister, 2002).

Reação do Eletrodo	Potencial Padrão de Redução (25°) E (V)
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,50
$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd$	0,987
$\mathrm{Hg}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Hg}$	0,854
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,800
$\mathrm{Hg_2}^{2+} + 2e^- \rightarrow 2 \mathrm{Hg}$	0,789
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,521
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,337
$2\mathbf{H}^+ + 2\mathbf{e}^- \otimes \mathbf{H}_2$	0,000 (Referência)
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0,126
$\mathrm{Sn}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Sn}$	-0,136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,250
$\mathrm{Co}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Co}$	-0,277
$\mathrm{TI}^{+}+\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{TI}$	-0,336
$\mathrm{In}^{3+} + 3\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{In}$	-0,342
$\mathrm{Cd}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Cd}$	-0,403
$\mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Fe}$	-0,440
$\mathrm{Ga}^{3+} + 3\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Ga}$	-0,530
$\mathrm{Cr}^{3+} + 3\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Cr}$	-0,740
$\mathrm{Cr}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Cr}$	-0,910
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763
$\mathrm{Mn}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Mn}$	-1,180
$Zr^{4+} + 4e^{-} \rightarrow Zr$	-1,530
${\rm Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow {\rm Ti}$	-1,630
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,660
$\mathrm{Hf}^{4+} + 4\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Hf}$	-1,700
$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	-1,800
$\operatorname{Be}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Be}$	-1,850
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,370
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,710
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ca$	-2,870
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,930
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,050

QUADRO 2.6 - Quadro de potenciais de eletrodo padrão (ASM Handbook, 1994).

2.3.2 Pilhas eletroquímicas

Basicamente a pilha de corrosão eletroquímica é constituída de quatro elementos fundamentais (FIG. 2.20):

- Área anódica: superfície onde verifica-se a corrosão (reações de oxidação).
- Área catódica: superfície protegida onde não há corrosão (reações de redução).
- Eletrólito: solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas.
- Ligação elétrica entre as áreas anódicas e catódicas.



FIGURA 2.20 - Esquema de pilha eletroquímica. Fonte: Gentil, 2003, p. 30.

O aparecimento das pilhas de corrosão é conseqüência da diferença de potencial entre seus eletrodos. Um conceito importante, aplicável às pilhas de corrosão, é o da reação de oxidação e redução. As reações da corrosão eletroquímica envolvem sempre reações de oxi-redução. Na área anódica onde se processa a corrosão ocorrem reações de oxidação, sendo a principal a de passagem do metal da forma reduzida para a forma iônica. Na área catódica, que é uma área protegida (não ocorre corrosão), as reações são de redução de íons do meio corrosivo. Entre as pilhas eletroquímicas podemos destacar: pilhas galvânicas, pilha de concentração, e pilha de temperaturas diferentes (Gentil, 2003).

A pilha galvânica surge sempre que dois metais ou ligas metálicas diferentes são colocados em contato elétrico na presença de um eletrólito. A diferença de potencial da pilha será mais acentuada quanto mais distante estiverem os materiais na tabela de potenciais no eletrólito considerado. Pode-se considerar como exemplos particulares de pilhas de eletrodos metálicos diferentes as chamadas pilhas ativa-passiva (ocorre nos materiais formadores de película) e de ação local (aparece em um metal devido a heterogeneidades diversas, decorrentes de composição química, textura do material, tensões internas, dentre outras) (Gentil, 2003).

A pilha de concentração surge quando se tem materiais metálicos de mesma natureza, mas que podem originar uma diferença de potencial, ocasionando processos de corrosão. Ocorre quando o mesmo material metálico é exposto a concentrações diferentes de um mesmo eletrólito, pilha de concentração iônica, ou em contato com o mesmo eletrólito, porém em locais em que os teores de gases dissolvidos são diferentes, pilha de aeração diferencial. A pilha de concentração iônica ocorre porque o eletrodo torna-se mais ativo quando decresce a concentração de seus íons no eletrólito. Esta pilha é muito freqüente em frestas quando o meio corrosivo é líquido. Neste caso, o interior da fresta recebe pouca movimentação de eletrólito, tendendo a ficar mais concentrado em íons de metal (área catódica), enquanto que a parte externa da fresta fica menos concentrada (área anódica), com conseqüente corrosão das bordas da fresta. A pilha de aeração diferencial ocorre porque a diferença de concentração de oxigênio origina uma diferença de potencial, funcionando o eletrodo mais aerado como catodo e o menos aerado como anodo (Gentil, 2003).

A pilha de temperaturas diferentes é constituída de eletrodos do mesmo material metálico, porém os eletrodos estão em diferentes temperaturas. È chamado também de pilha termogalvânica e é responsável pela corrosão termogalvânica (Gentil, 2003).

A polarização pode ser definida como o deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu valor de equilíbrio, e a magnitude deste deslocamento é o sobrepotencial, como mostrado na EQ. 2.3 (Callister, 2002).

 $\eta = E' - E$ (EQ. 2.3)

Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Devido a existência destes fenômenos as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores àquelas que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos. A polarização pode ocorrer pela presença de meio oxidante, diferenças de concentração iônica, diferença de temperatura e aeração e pela presença de uma fonte externa. A polarização eletroquímica pode ser dividida em três tipos principais (Gentil, 2003):

• Polarização por concentração refere-se às reações eletroquímicas controladas pelo processo de difusão de íons no eletrólito. Este tipo de polarização ocorre freqüentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento. O efeito de polarização resulta do aumento de concentração de íons do metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial na tabela de potenciais) e a diminuição de concentração de íons H⁺ no entorno da área catódica. Caso o eletrólito possua movimento, ambas as situações não devem acontecer.

• Polarização por ativação refere-se ao processo eletroquímico controlado por uma seqüência de reações na interface metal-eletrólito. Este tipo de polarização ocorre devido ao sobrepotencial de gases no entorno dos eletrodos.

 Polarização ôhmica corresponde a queda ôhmica de potencial através de uma porção do eletrólito ao redor do eletrodo ou filme formado como produto de corrosão. A polarização ôhmica ocorre devido a precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH no entorno das áreas catódicas.

2.3.4 Passivação

O fenômeno de passividade metálica se refere à perda de reatividade química que alguns metais e ligas apresentam em determinados meios. Ou seja, alguns sistemas metálicos se comportam como metais nobres. A passivação é um processo que depende do material e do meio. Geralmente admite-se que o comportamento de passivação seja resultado da formação de um filme óxido aderente e muito fino na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impede o contato entre o metal e o meio corrosivo (Bottrel, 1992; Callister, 2002; Gentil, 2003).

O fenômeno de passivação pode ser explicado em termos de curvas do potencial de polarização em função do logaritmo da densidade de corrente. A FIG. 2.21 ilustra a curva de polarização para um metal que se passiva em um determinado meio Em valores de potencial relativamente baixos, dentro da região ativa, o comportamento é linear. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, que permanece independente do potencial, é a região passiva. Assim podemos definir a passivação como um estado da superfície do metal caracterizado pela baixa taxa de corrosão em uma região que é fortemente oxidante para o metal (Callister, 2002; ASM Handbook, 2003).



FIGURA 2.21 - Curva esquemática de polarização para um metal que exibe uma transição ativa-passiva. Fonte: Roberge, 1999, p. 527 - modificada.

2.3.5 Meios Corrosivos

A corrosão envolve a interação (reação) entre o material e o meio. Deve-se destacar a importância do meio em contato com a superfície metálica, pois a corrosão é afetada pelas propriedades do material e do meio.

Os principais meios corrosivos mais encontrados são (Gentil, 2003):

• Atmosfera: A ação corrosiva da atmosfera depende da umidade relativa, das substâncias poluentes – particulados e gases – e da temperatura. O eletrólito constitui-se da água que condensa na superfície metálica, na presença de sais ou gases presentes no ambiente;

• Solo: a corrosão do solo é influenciada pela natureza do solo e essa pode ser influenciada por variáveis como pH, presença de água, gases e sais solúveis, resistividade elétrica, condições climáticas, emprego de fertilizantes, aeração, condições microbiológicas, etc. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos;

• Águas naturais: A ação corrosiva irá depender de substâncias que podem estar contaminando a mesma, como gases e sais dissolvidos, matéria orgânica, sólidos suspensos, bactérias, fungos e limos. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos;

• Produtos químicos: os produtos químicos, desde que em contato com água ou com umidade e formem um eletrólito, podem provocar corrosão eletroquímica. Os fatores que influenciam são vários e complexos, entre eles podemos citar a pureza do metal, natureza da superfície metálica, pureza do produto químico, concentração, aeração e temperatura;

• Água do mar: A água do mar em virtude da presença acentuada de sais, é um eletrólito por excelência. Outros constituintes como gases dissolvidos e matéria orgânica podem acelerar os processos corrosivos. Os materiais ficam expostos a variáveis como a presença de diferentes concentrações de sais, temperatura variável, crescimento de vida biológica, presença de agentes poluentes e áreas de exposição diferentes.

• Metal líquido: A corrosão pode ocorrer devido a formação de ligas, formação de compostos intermetálicos, penetração do metal líquido intergranularmente no metal sólido e por transferência de massa. Ocorre devido ao material metálico ser solúvel no composto ou no metal fundido.

As variáveis nos meios corrosivos, as quais incluem velocidade do fluido, temperatura e composição (concentração e pH), podem ter uma influência decisiva no comportamento frente à corrosão dos materiais que estão em contato com ele. Na maioria das vezes um aumento da velocidade do fluido eleva a taxa de corrosão devido ao processo erosivo. A taxa da maioria das reações eletroquímicas aumenta com o aumento da temperatura; isto também domina na maioria das situações de corrosão. Aumentando-se a concentração das espécies corrosivas, como por exemplo, íons de hidrogênio em soluções ácidas, em muitas situações produz uma maior taxa de corrosão.

2.3.6 Tipos de corrosão

Podem-se classificar as formas de corrosão como (ASM Handbook, 2003):

• Corrosão generalizada: caracterizada pelo ataque uniforme. Dentro deste grupo estão a corrosão atmosférica, corrosão induzida por microorganismos, a corrosão galvânica, corrosão em metal líquido, corrosão a altas temperaturas, oxidação, etc.

- Corrosão localizada: compreende a corrosão por pite, crevice e filiforme.
- Corrosão associada a efeitos metalúrgicos: classificação baseada na influência dos efeitos metalúrgicos na forma de ataque. Compreende a corrosão intergranular.

 Corrosão associada a solicitações mecânicas: são as formas de corrosão que contém a associação do meio corrosivo com solicitações mecânicas. Incluem nesse grupo a corrosão sob tensão (CST), a corrosão por atrito, corrosão erosão, cavitação, corrosão fadiga, fragilização por hidrogênio e fragilização por metal líquido.

2.3.6.1 Corrosão por pite

A corrosão por pite é definida como uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades na superfície de pequena extensão e razoável profundidade. Este tipo de corrosão é característica de materiais que formam a camada passiva e resulta da atuação da pilha ativa-passiva nos pontos nos quais esta camada passiva é rompida. É freqüentemente difícil de detectar devido ao pequeno tamanho das cavidades e por estarem normalmente cobertos com produtos de corrosão (Fontana, 1978; ASM Handbook, 2003).

A corrosão por pite ocorre nos metais e ligas mais comuns. Em ambientes contendo concentrações apreciáveis de íons halogenetos (Cl⁻¹, Br⁻¹) a maioria dos materiais passiváveis tende a corroer em áreas específicas e formar pites profundos. Os pites podem ocorrer devido a heterogeneidades diversas que ocorrem no metal como, composição química, textura do material, tensões internas, inclusões, dentre outras (Gentil, 2003; ASM Handbook, 2003).

Como a corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, testes convencionais de perda de massa não devem ser utilizados para propostas de avaliação e comparação. A perda de metal é muito pequena e não indica a profundidade de penetração. Medidas da profundidade de pite podem ser realizadas por exames metalográficos, pelo uso de micrômetros e microscópios.

A suscetibilidade a corrosão por pite pode ser avaliada por meio de ensaios eletroquímicos. As técnicas eletroquímicas utilizadas incluem: simples monitoramento da variação do potencial com o tempo devido ao ataque por pite, testes potenciostáticos, potenciodinâmicos, técnicas de polarização galvanostática, técnicas de potencial constante, polarização cíclica, etc. Com os dados gerados por meio desses ensaios podese avaliar o efeito do potencial, da temperatura, pH, concentração de cloretos, tratamento térmico e dos elementos de liga na suscetibilidade à corrosão (Fontana, 1978; ASM Handbook, 2003).

2.3.6.2 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica pode ocorrer quando dois metais diferentes, em contato, são expostos a uma solução condutora. Durante a união galvânica, a corrosão do metal menos resistente à corrosão aumenta e a superfície se torna anódica, enquanto que a corrosão do metal mais resistente à corrosão diminui e a superfície se torna catódica. A relação entre a área catódica e anódica possui grande influência na corrosão galvânica. Deve-se obter uma relação menor possível para ter uma baixa densidade de corrente na parte do metal, anodo, que está sendo corroída e consequentemente um desgaste menor e mais uniforme.

2.3.6.3 Corrosão intergranular

Corrosão ou ataque intergranular é a dissolução seletiva de contornos de grão ou regiões adjacentes sem que o grão como um todo sofra dissolução apreciável. A principal causa da ocorrência deste fenômeno é que os contornos de grão são locais favoráveis a precipitação e segregação, o que torna suas características muito diferentes do restante do grão. A diferença de potencial eletroquímico entre as diferentes regiões constituídas por precipitados, impurezas e/ou partículas de segunda fase é a responsável por este fenômeno. (Bottrel, 1992; ASM Handbook, 2003).

Essa forma de corrosão pode ser causada por impurezas nos contornos de grãos, enriquecimento em um dos elementos de liga ou esgotamento desses elementos em regiões próximas aos contornos de grãos.

Os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como conseqüência da precipitação, neste local, de carbonitretos, nitretos (Cr_2N) e carbonetos de cromo (principalmente $Cr_{23}C_6$). Este empobrecimento de cromo produz muitas células galvânicas localizadas (FIG. 2.22). Átomos de cromo desta região, que se encontravam em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos e nitretos, diminuindo a resistência à corrosão. A formação desta zona empobrecida em

cromo chama-se sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular (Wolynec, 2003).



FIGURA 2.22 - Zonas empobrecidas adjacentes ao precipitado. Estas regiões causam um potencial eletroquímico (E) diferente que podem promover corrosão localizada no nível microestrutural. Fonte: ASM Handbook, 1993. p. 2593 - modificada.

2.3.6.4 Corrosão sob tensão

Na corrosão sob tensão (CST) tem-se a deterioração de materiais devido a ação combinada de tensões residuais de tração ou aplicadas e meios corrosivos. De acordo com Gentil (2003), existe uma ação sinergética da tensão e o meio corrosivo, ocasionando a fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e da corrosão.

O termo corrosão sob tensão é usado para descrever falhas em ligas metálicas e metais puros. Contudo outras classes de materiais também exibem este tipo de falha, como os materiais cerâmicos e poliméricos (ASM Handbook, 2003).

O tempo necessário para ocorrer CST fraturante de um dado material depende da (Gentil, 2003):

- tensão;
- concentração ou natureza do meio corrosivo;
- temperatura;
- estrutura e composição do material.

2.4 Corrosão em conjuntos soldados

Os principais fatores a considerar na seleção de um material para resistir à corrosão são suas taxas de corrosão na condição de trabalho, suas propriedades mecânicas e físicas, a possibilidade de fabricação por métodos como soldagem, rebitamento, etc, sem criar suscetibilidade à corrosão, disponibilidade e custo do material (Bottrel, 1992).

A soldagem, principalmente pelo processo de fusão, possui um papel importante na fabricação de produtos de aço inoxidável. Contudo, operações de soldagem necessariamente envolvem ciclos térmicos com aquecimento e resfriamento localizados, expansão e contração, que introduzirão mudanças de propriedades na junta e no seu entorno (Gooch, 1996).

O estudo do comportamento frente à corrosão de juntas soldadas é de relevante importância. A natureza dos materiais envolvidos e a geometria da junta podem permitir situações nas quais um dos metais fica sujeito a um ataque corrosivo acelerado e localizado. Há situações em que a solda exibe resistência à corrosão superior ao metal não soldado e também há situações que a solda se comporta de maneira inferior, mostrando elevada suscetibilidade à corrosão. Falhas por corrosão em solda ocorrem mesmo que o metal de adição e o metal base sejam escolhidos adequadamente, que normas e códigos industriais tenham sido seguidos e que a soldagem tenha máxima penetração e tenha os contornos e formas apropriados (Shreir, 2000b; ASM Handbook;1992).

Às vezes é difícil determinar porque conjuntos soldados corroem, um ou mais dos seguintes fatores podem estar relacionados:

- Projeto da solda.
- Técnica de fabricação.
- Prática de soldagem.
- Seqüência de soldagem.
- Contaminação de umidade.

- Espécies orgânicas ou inorgânicas.
- Filmes óxidos.
- Penetração e fusão incompleta.
- Escolha imprópria do metal de adição.
- Acabamento superficial final.
- Tensão residual.
- Trincas.
- Porosidades.
- Escórias.

Os fatores metalúrgicos relacionados com a corrosão de conjuntos soldados são:

- Microsegregação.
- Precipitação de segunda fase.
- Formação de zonas não misturadas.
- Recristalização e crescimento de grão da zona termicamente afetada (ZTA).
- Volatização de elementos de liga da poça de fusão.
- Contaminação da poça de fusão.

Durante o processo de soldagem, ocorrem importantes mudanças que afetam significativamente o comportamento frente à corrosão de conjuntos soldados. O modo como a solda solidifica é igualmente importante para entender como se comportará em meios corrosivos (ASM Handbook, 1992). Conjuntos soldados podem apresentar todas as formas clássicas de corrosão, mas são particularmente susceptíveis às que são afetadas pela variação na microestrutura e composição. Especificamente, corrosão galvânica, por pite, corrosão sob tensão, intergranular e trincamento induzido por hidrogênio, devem ser consideradas ao se projetar estruturas soldadas (ASM Handbook, 1993).

2.4.1 Corrosão intergranular em conjuntos soldados

A maior parte dos casos de corrosão intergranular verificados em juntas soldadas está associada ao fenômeno de sensitização, ocorrendo freqüentemente na ZTA.

O mecanismo da sensitização em conjuntos soldados pode ser melhor entendido através da análise do fluxograma apresentado na FIG. 2.23.



FIGURA 2.23 - Fluxograma do mecanismo de corrosão intergranular por sensitização. Fonte: Fedele, 2005

O calor gerado na soldagem é responsável por promover uma sequência de aquecimentos e resfriamentos na zona afetada pelo calor da solda. Este ciclo térmico pode contribuir para a formação de fases secundárias na microestrutura do componente soldado. A precipitação destas fases depende basicamente da composição química do material, das temperaturas atingidas pela ZTA durante a soldagem e do tempo de permanência nestas temperaturas. Além da temperatura e da composição química, o

tempo é uma variável fundamental, assim, a velocidade de resfriamento da ZTA é extremamente importante e está relacionada à espessura, condutividade térmica, densidade e calor específico do metal de base, bem como à temperatura de préaquecimento e à energia de soldagem utilizadas (Fedele, 2005).

A precipitação das fases secundárias tende a ocorrer preferencialmente nos contornos de grão das ligas metálicas devido à elevada energia interna destas regiões. Contudo, somente as fases precipitadas, ricas em elementos formadores da camada passiva do metal, contribuem para a sensitização da ZTA, como a formação de carbonetos de cromo ao longo dos contornos de grão de juntas soldadas de aços inoxidáveis, resultando em regiões empobrecidas em cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grão. Se o empobrecimento permite a diminuição do conteúdo de cromo abaixo dos necessários 10,5 p/p que é requerido para manter o filme protetor passivo, a região tornará suscetível à corrosão, resultando em um ataque intergranular. Corrosão intergranular (corrosão intercristalina) causa a perda de material paralela a zona fundida (FIG. 2.24) (ASM Handbook, 1993).



FIGURA 2.24 - Corrosão intercristalina em aços inoxidáveis soldados, FZ - zona fundida. Fonte: ASM Handbook, 1993, p. 2593 - modificada.

A quantidade suficiente de carbonetos de cromo no aço inoxidável austenítico para causar sensitização pode ser descrita pela curva mostrada na FIG. 2.25.



FIGURA 2.25 - Curva tempo-temperatura - sensitização para aço inoxidável austenítico em uma mistura de CuSO₄ e H_2SO_4 contendo cobre. Curvas A e B indicam alta e média taxas de resfriamento, respectivamente. Fonte: ASM Handbook, 1993, p. 2594.

A Figura 2.25 apresenta a suscetibilidade a sensitização como uma função da temperatura, tempo e conteúdo de carbono. Se a taxa de resfriamento é suficientemente alta (curva A - FIG. 2.25), a curva de resfriamento não irá interceptar a curva para carboneto de cromo e o aço inoxidável não estará sensitizado. Diminuindo a taxa de resfriamento, a curva de resfriamento (curva B - FIG. 2.25) eventualmente interceptará a curva de nucleação indicando que a sensitização ocorrerá. A taxas de resfriamento muito baixas, a formação de carboneto de cromo ocorrerá mesmo a altas temperaturas e permitirá mais nucleação e crescimento, resultando em uma região empobrecida em cromo mais extensa. A Figura 2.26 apresenta a caracterização esquemática do empobrecimento de cromo.



FIGURA 2.26 – (a) Precipitação intergranular de partículas de carboneto de cromo em um aço inoxidável austenítico sensitizado e a conseqüente zona adjacente empobrecida em cromo nos contornos de grãos, (b) Variação do conteúdo de cromo através do contorno de grão de um aço inoxidável austenítico sensitizado.

Fonte: Shreir, 2000a, pag.142 - modificada.

Em alguns casos, embora ocorra a precipitação de novas fases nos contornos de grão da ZTA, o fenômeno da sensitização não é observado. Isto se deve aos elevados teores de elementos passivadores presentes na liga. Assim, mesmo com o empobrecimento decorrente das possíveis precipitações, as regiões adjacentes aos contornos de grão ainda possuem teores de elementos químicos suficientes para manter a estabilidade da camada passiva. Os aços inoxidáveis super duplex são exemplos destes materiais (Fedele, 2005).

2.5 Soldagem de aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam, em geral, uma baixa soldabilidade quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos. Sua solda é caracterizada por dutilidade e tenacidade baixas além de sensibilidade à corrosão intergranular, devido à formação de uma estrutura de granulação grosseira, à precipitação de carbonetos e nitretos e à formação de uma rede de martensita ao longo dos contornos dos grãos de ferrita (Bottrel, 1992; Modenesi, 2001).

Em temperaturas muito elevadas, acima de 1200°C, o material tende a apresentar uma estrutura completamente ferrítica. Nestas condições, a elevada mobilidade atômica da estrutura ferrítica a altas temperaturas e a ausência de partículas capazes de ancorar os contornos de grãos possibilitam um crescimento de grão extremamente rápido. Devido à estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) dos aços inoxidáveis ferríticos, um aumento do tamanho de grão aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil, diminuindo a tenacidade do aço. Durante a soldagem, como o tempo de permanência a alta temperatura depende fortemente da energia de soldagem, o tamanho de grão final da zona termicamente afetada aumenta fortemente com esta energia (Modenesi, 2001).

Os aços inoxidáveis ferríticos podem sofrer problemas de corrosão intergranular da mesma forma que os aços inoxidáveis austeníticos, sendo o mecanismo similar para estes dois materiais, a sensitização (Modenesi, 2001).

O fenômeno de sensitização nos aços inoxidáveis ferríticos é um pouco diferente do que ocorre em aços inoxidáveis austeníticos. A diferença consiste na baixa solubilidade de nitrogênio na estrutura ferrítica, que resulta na precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) em adição à precipitação de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6 \ e \ Cr_7C_3$). Ambos precipitados podem causar sensitização e perda da resistência frente à corrosão em aços inoxidáveis ferríticos (Fritz, 2005).

A sensitização nesses aços é produzida pela precipitação durante o resfriamento após aquecimento acima da temperatura de cerca de 925°C, pois são necessárias maiores

temperaturas para solubilizar elementos interticiais. Devido à alta faixa de temperatura de sensitização, a corrosão intercristalina em aços inoxidáveis ferríticos ocorre nas regiões da ZTA mais próximas da zona fundida e também nessa região (Modenesi, 2001; Kou, 2003).

Pelo fato das taxas de difusão de carbono (C) e cromo (Cr) serem muito maiores na ferrita do que na austenita, grades ferríticas não estabilizadas não podem ser resfriadas rapidamente usando-se processos típicos industriais para evitar precipitações de nitretos e carbonetos. Também, com processos de produção normalizados, não é efetivo reduzir os níveis C e N para prevenir a formação de carbonetos e nitretos. Devido a isso, muitas grades de aços inoxidáveis ferríticos contam com uma combinação de redução dos conteúdos de C e de N e adição de titânio e/ou nióbio para prevenir a sensitização (Fritz, 2005; Kou, 2003).

Fases intermetálicas de elementos de liga como cromo e molidênio podem ser formadas durante a soldagem de aços inoxidáveis. As fases mais comuns possíveis de ocorrer são as fases *sigma* e *chi*. Fases intermetálicas *sigma* e *chi* podem precipitar na zona termicamente afetada de aços inoxidáveis ferríticos, reduzindo a tenacidade e a resistência à corrosão desses (Fritz, 2005).

2.6 Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão são uma ferramenta importante para selecionar materiais adequados para aplicações em processos industriais, construção de equipamentos e engenharia.

Os principais objetivos para a realização de ensaios de corrosão são (Fontana, 1978; ASM Handbook, 2003):

- avaliação ou seleção de materiais para um meio específico ou aplicação definida;
- determinar a vida em serviço de um produto ou estrutura;

 avaliação de materiais novos ou já conhecidos para determinação das condições as quais são susceptíveis a corrosão;

 determinação do meio mais econômico para reduzir o fenômeno de corrosão avaliação de métodos de prevenção;

- estudo dos mecanismos de corrosão;
- controle da resistência dos materiais à corrosão e do grau de agressividade do meio.

Os ensaios de corrosão podem ser classificados em:

- testes em laboratório;
- teste de campo;
- teste em condições reais de serviço.

2.6.1 Ensaios de corrosão em laboratório

Os testes em laboratório são caracterizados por pequenos corpos-de-prova e volumes de solução, nas quais as condições reais são simuladas. Pode-se manter constante, bem definidas e controladas as condições de ensaio. Por esta razão, é possível identificar separadamente a influência dos efeitos de fatores como condição superficial do metal, composição do meio, temperatura, pressão e tempo de exposição no comportamento frente à corrosão. Os testes de corrosão em laboratório podem ser subdivididos em quatro categorias: testes de imersão, testes a alta temperatura e alta pressão, teste em sistemas fechados e testes eletroquímicos, representando diferentes conjuntos de condições de processos acelerados de corrosão (Gentil, 2003; Shreir, 2000b).

Os testes em sistemas fechados são conduzidos em gabinetes fechados onde as condições de exposição são controladas. Sendo utilizados principalmente para determinar a suscetibilidade à corrosão em materiais expostos a atmosfera natural. São divididos em três tipos: névoa salina, ensaios com umidade controlada e em gases corrosivos (Gentil, 2003; Shreir, 2000b).

Os testes a alta pressão e temperatura são realizados em autoclaves, simulando as condições de meios corrosivos e reproduzindo a temperatura e pressão que comumente ocorrem em processos comerciais e industriais (Shreir, 2000b).

Os testes de imersão consistem na imersão do material em estudo em meio corrosivo. As condições do meio devem ser simuladas e o grau de aceleração que é requerido determina a escolha do teste. Nos ensaios de imersão, a aceleração é alcançada principalmente pelo tempo de exposição da amostra a condições críticas que possivelmente causam danos por corrosão e pela intensidade das condições com o objetivo de aumentar a taxa de corrosão (Shreir, 2000b; Roberge, 1999).

Para uma apropriada realização e interpretação dos testes, as influências específicas de variáveis como composição da solução, temperatura, aeração, volume, velocidade, superfície da amostra, agitação da solução, método de fixação dos corpos de prova e condições do ensaio, devem ser consideradas (Roberge, 1999; ASM Handbook, 1992).

2.6.2 Ensaios eletroquímicos

Muitas técnicas eletroquímicas são usadas em estudo de fenômenos e monitoramento da corrosão em laboratório. Possuem uma vantagem em relação aos testes de imersão por poder estudar quantitativamente a cinética de corrosão. Muitas formas típicas de corrosão podem ser estudadas por técnicas eletroquímicas, como corrosão uniforme, localizada, galvânica, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio (Roberge, 1999; ASM Handbook, 1992).

2.6.2.1 Ensaios de polarização

As modificações no potencial de eletrodo resultante da polarização provocam mudanças no valor deste potencial alterando o ponto de equilíbrio, fazendo com que o potencial anódico desloque no sentido catódico e vice-versa. O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de equilíbrio (potencial de corrosão) apresenta interesse tanto prático como teórico. Entre os numerosos métodos de estudo da corrosão eletroquímica, a polarização é fundamental (Wolynec, 2003; Gentil, 2003).

Para a realização desses ensaios é necessário o uso de uma célula eletroquímica e um potenciostato.

A célula eletroquímica, ilustrada na FIG. 2.27, é composta de um eletrodo de trabalho que é o material a ser estudado, um eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, geralmente de platina ou grafite. Um borbulhador de gás é incorporado para o controle atmosférico, por exemplo, para desaerar a solução ou saturar a solução com algum gás específico.



FIGURA 2.27 - Célula eletroquímica usada para ensaios de polarização. Fonte: ASM Handbook, 1992 – modificada.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Um eletrodo auxiliar fornece a corrente ao eletrodo de trabalho (amostra testada) a fim de polarizá-lo. Por meio de um potenciostato consegue-se o controle adequado do potencial de eletrodo (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou o controle da corrente (valores de potencial em função da corrente). Obtêm-se as curvas de polarização – representação

gráfica da relação de potencial em função da corrente ou da corrente em função do potencial. Essas curvas são representações globais de todas as reações que ocorrem em um eletrodo (Gentil, 2003; ASM Handbook, 2003).

O esquema de medições com um potenciostato é ilustrado na FIG. 2.28. Supondo que se quer o potencial do eletrodo de trabalho (1), medido pelo eletrodo de referência (2), num determinado valor E constante. O potenciostato (5) é conectado, segundo o circuito esquematizado, e ajustado à fonte de tensão variável (4) de modo que seu potencial atinja um valor E desejado. Uma corrente começa a circular a partir de (5) pelo contra eletrodo (3) em direção a (1), aumentando até que não haja mais diferença entre os pólos positivo e negativo do potenciostato (5) (Gentil, 2003).



1 – Eletrodo de Trabalho
2 – Eletrodo de Referência
3 – Contra-Eletrodo
4- Fonte de Tensão Variável
5 – Potenciostato
6- Amperímetro

FIGURA 2.28 - Esquema de sistema de medições com potenciostato. Fonte: Gentil, 2003.

À medida que o eletrodo de trabalho (1) sofre variações de potencial, a diferença gerada em relação ao potencial fixado em (4) será detectada em (5) que fará circular uma corrente entre o contra eletrodo (3) e o eletrodo de trabalho (1). Com o amperímetro (6) mede-se a corrente alcançada em determinado potencial.

O potenciostato conectado à célula de teste pode ser controlado por um computador com *software* adequado para fornecer os dados e gráficos gerados durante o ensaio, permitindo a análise dos resultados. A FIG. 2.29 representa o arranjo experimental para a aplicação de ensaios eletroquímicos em laboratório.



FIGURA 2.29 - Arranjo experimental para a aplicação de ensaios eletroquímicos em laboratório. Fonte: ASM Handbook, 2003, p.1150 - modificada.

A determinação experimental da curva de polarização de um certo material, num dado eletrólito, pode ser de dois tipos:

• Método Galvanostático: é o método mais simples, que é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência. Apresenta como variante o método galvanocinético no qual a corrente varia continuamente ou em degraus e registra-se o potencial (Gentil, 2003).

• Método potenciocinético ou potenciodinâmico: é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente, como no modo galvanostático. Tem-se uma variação contínua do potencial de eletrodo, em função do tempo, t, e registra-se a variação de corrente Δi , que também varia de uma forma contínua. Apresenta como variante o método potenciostático no qual se tem a variação descontínua do potencial de eletrodo, E, em cada potencial, determina-se o valor da variação de corrente Δi (Gentil, 2003; Wolynec, 2003).

2.6.2.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica

Este ensaio consiste em realizar uma eletrólise, em que se utilizam como eletrodo e eletrólito, respectivamente, o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio é conduzido a potenciais de eletrodo controlado, corrente medida em função do potencial,

a uma velocidade de varredura padronizada. Representa-se graficamente a relação I = f(E), obtendo-se a curva de polarização potenciodinâmica (Gentil, 2003).

A FIG. 2.30 ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica hipotética de um material que sofre passivação. Pode-se dividir a curva de polarização potenciodinâmica em três regiões, ativa, passiva e transpassiva. Na região ativa ocorrem duas reações, catódica (oxidação) e anódica (redução). Na reação catódica o metal oxida de seu estado metálico M para ións M^{2+} . Nesta reação, estado +2 de oxidação do metal, indica que 2 elétrons foram tirados de cada átomo do metal. Para manter a neutralidade eletrônica estes elétrons devem ser adquiridos. Em uma solução ácida, as cargas positivas de ións de hidrogênio são provavelmente os mais apropriados para cumprir esta função, ocorre a reação anódica. Nesta reação os íons de hidrogênio H^{2+} em solução ganham os elétrons perdidos pelos átomos do metal para formar a molécula neutra de H_2 . A corrente resultante da oxidação é a corrente anódica e é apresentada com uma polaridade negativa. Devido ao grande fluxo de elétrons decorrente destas reações, pequenos aumentos no potencial causam um aumento rápido correspondente na corrente.

No potencial de corrosão a taxa do processo de oxidação é exatamente igual a do processo de redução, o sistema se encontra em equilíbrio. A partir de um certo ponto na curva, um aumento no potencial mostra um rápido decréscimo na corrente. Este corresponde ao começo da região passiva, na qual a corrente se mantém muito pequena, numa faixa de potencial. O ponto que a corrente passiva permanece constante independente da variação de potencial depende das propriedades passivas em relação a solução eletrolítica. O filme óxido formado anodicamente cria uma barreira entre o metal e o meio ocasionando uma menor oxidação.

Em um determinado, potencial a corrente começa a aumentar novamente, esta é a região transpassiva, onde a barreira criada pelo filme óxido é quebrada, em soluções de concentrações suficientemente agressivas, há a formação de pites. Baixas correntes na região passiva indicam um alto grau de passivação. A região passiva a potenciais mais

positivos indicam um filme passivo mais estável. Depois dessa região, em um determinado potencial, o eletrólito começa a se oxidar. Em soluções aquosas é a oxidação da água em oxigênio. O aumento da corrente com o aumento do potencial nesta região descreve o aumento da taxa da evolução do oxigênio – formação de oxigênio (*Princeton applied research*, 2006; Shreir, 2000a; Gentil, 2003).



Log (densidade de corrente)

FIGURA 2.30 - Curvas de polarização potenciodinâmica – diagrama hipotético para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica. Fonte: Roberge, 1999, p.527 - modificada.

Uma variação deste método é o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica, freqüentemente usado para avaliação da corrosão por pite. Este teste consiste no mesmo procedimento descrito acima e quando a densidade de corrente, após um aumento brusco, atinge um determinado valor, faz-se a reversão da direção de varredura do potencial. A densidade de corrente volta a diminuir e a varredura continua até obter-se o cruzamento das curvas ou passar a assumir valores negativos. A resistência frente à corrosão é avaliada em relação ao formato da curva (Wolynec, 2003; Roberge, 1999).

2.6.2.3 Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR)

Este ensaio foi inicialmente desenvolvido para se determinar o grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304 e 304L. A técnica de reativação potenciodinâmica (EPR) consiste no levantamento de uma curva eletroquímica a partir

da região passiva para a região ativa até o potencial de corrosão de uma dada liga em um meio específico (ASM Handbook, 1992, Shreir, 2000b). Três diferentes formas deste ensaio podem ser empregadas, designadas como ciclo simples (*single loop*), ciclo duplo (*double loop*) e simplicada (Wolynec, 2003). A FIG. 2.31 ilustra as duas primeiras curvas.



FIGURA 2.31 - Esquema das curvas de polarização potenciodinâmica – (a) ciclo simples e (b) ciclo duplo. Fonte: ASM Handbook, 1992, p. 1200 - modificada.

Na técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de ciclo simples pode-se utilizar dois critérios para medir o grau de sensitização. No primeiro critério utiliza-se a própria densidade de corrente de pico Ir. O valor desta corrente seria o grau de sensitização (Wolynec, 2003). No segundo critério, a quantidade de carga (Q) gerada durante a polarização do material desde a faixa de passivação até o potencial de corrosão ativo é utilizada para o cálculo da carga normalizada P_a, obtendo assim o grau de sensitização. A área sobre a curva E vs. Log I é proporcional à carga Q, medida durante o processo de reativação. O processo de reativação resulta da quebra preferencial do filme protetor nas regiões de contorno de grão empobrecidas em cromo de materiais sensitizados e há um aumento de corrente através da célula. Este cálculo é feito através da equação EQ. 2.4, descrita a seguir (Shreir, 2000b).

$$P_{a} (C/cm^{2}) = Q/A$$
 (EQ. 2.4)

Onde:
Q: Integral da carga durante o processo de reativação;

A: área do contorno de grão $[5,1 \times 10^{-3} \times e^{0.35} \times G$, onde G é o tamanho de grão ASTM].

O ensaio de polarização eletroquímica de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo envolve a polarização da superfície metálica desde o potencial de circuito aberto na região ativa até o potencial na faixa de passivação, seguido da polarização reversa na direção oposta voltando para o potencial de circuito aberto. A razão entre a corrente máxima gerada na reativação e a corrente máxima gerada na varredura anódica (*Ir/Ia*) determina o grau de sensitização neste método. Materiais sensitizados apresentam maiores valores de *Ir* do que aqueles solubilizados.

O ensaio simplificado de polarização eletroquímica de reativação potenciodinâmica é um ciclo simples, porém inclui um polimento eletrolítico prévio no potencial de pico da polarização anódica por aproximadamente 2 minutos. Durante a varredura de reativação, o máximo de corrente I_r, é medido e divido pela superfície da área indicando o grau de sensitização (Wolynec, 2003; Shreir, 2000b).

2.7 Ataque em ácido oxálico para avaliar a corrosão intergranular

A prática W da norma ASTM A763 descreve os procedimentos para a verificação da suscetibilidade à corrosão intergranular, a qual é realizada por exame metalográfico após ataque eletrolítico a temperatura ambiente por 90 segundos em uma solução 10% de $H_2C_2O_4.2H_2O$ (ácido oxálico)e uma densidade de corrente de $1A/cm^2$. A FIG. 2.32 mostra a representação esquemática de uma seção transversal da morfologia do ataque gerado. A diferença nas velocidades de dissolução dos grãos devido a orientação cristalográfica gera a estrutura do tipo degrau, enquanto que a estrutura tipo de vala é obtida pela presença de carbonetos de cromo, os quais são dissolvidos durante o ataque em potenciais de $2V_{EH}$ (Serna-Giraldo, 2006).



FIGURA 2.32 - Seção transversal da estrutura gerada após ataque em ácido oxálico. Fonte: Serna-Giraldo, 2006, p 49.

A estrutura "degrau" é onde são observados degraus entre os grãos sem valas. Essa estrutura significa que o material não está sensitizado, pois os contornos de grão estão livres de precipitados de carbonetos de Cr. A estrutura "vala" é onde um ou mais grãos são completamente circundados por valas. Essa estrutura indica a presença de carbonetos ricos em Cr nos contornos dos grãos. A estrutura "mista" contém algumas valas além dos degraus, mas sem contornar completamente um único grão (Serna-Giraldo, 2006).

Recomenda-se a realização da Prática W somente para os aços estabilizados e quando se deseja uma avaliação do tratamento térmico ou soldagem sobre a microestrutura (Serna-Giraldo, 2006).

2.8 Técnicas metalográficas

A metalografia consiste da análise dos aspectos estruturais e de superfície, de metais, descrita para todas as ampliações, desde a macrografia, com observações de até 50 vezes de aumento feita desde a olho nu até observações com lupas, até a micrografia com observação de 50 até cerca de 1000 vezes de aumento, que se obtém através de microscópio ótico (Colpaert, 1974).

As técnicas utilizadas para análise macrográfica e micrográfica são geralmente diferentes (Colpaert, 1974).

Macrografia: para exame de características em larga escala como, estrutura de grãos de fundidos, grãos grosseiros em produtos forjados, porosidade em fundidos, ou distorções em elementos de liga e impurezas em uma larga escala (segregação) é necessário preparar grandes superfícies livres de distorções, mas não requer uma superfície extremamente plana e estruturalmente perfeita. A seção requerida é serrada ou usinada com adequada refrigeração e lubrificação, e é preparada por usinagem fina, lixamento e/ou polimento, seguido de um ataque químico, dependendo da necessidade.

Micrografia: os corpos de prova são normalmente preparados para exame sob microscópio, cortados da peça a ser examinada (diâmetro não maior que 3 cm). Os distúrbios ocorridos na superfície devido ao corte devem ser totalmente removidos e então a superfície deve ser lixada e polida com abrasivos de granulação cada vez mais finos, assim a superfície plana, limpa, livre de distorções é então atacada quimicamente com reagentes e técnicas adequadas para revelar a microestrutura do material.

A escolha da seção a ser analisada depende dos dados a serem obtidos da amostra, podendo-se efetuar um corte longitudinal ou transversal. O corte transversal é normalmente indicado nos casos em que se deseja verificar a natureza do material, homogeneidade da amostra, a existência de segregações, forma e dimensões de bolhas e vazios, grãos e outros constituintes de interesse, profundidade de tratamentos térmicos superficiais e detalhes em soldas (zona termicamente afetada). O corte longitudinal é recomendado quando se deseja verificar o trabalho mecânico (se a amostra foi laminada, forjada, fundida), a extensão de tratamentos térmicos e detalhes de soldas (Colpaert, 1974).

A preparação de amostras para análise metalográfica, utilizadas na caracterização dos materiais, requer que se siga um rígido procedimento. Este procedimento consiste de cinco principais operações: corte com identificação, embutimento com identificação, lixamento, polimento e ataque para revelar a microestrutura (ASM Handbook, 2004).

Muitas vezes o seccionamento de um corpo de prova se torna necessário para obter-se amostras para análise metalográfica. A dimensão mais apropriada para o preparo de uma amostra metalográfica está entre 15 e 25mm² de área e espessura entre 7 e 10mm. Operações mecânicas, como torneamento, plainamento e outras, impõem severas alterações microestruturais devido ao trabalho mecânico a frio. O corte abrasivo apesar de provocar aquecimento do corpo de prova, quando refrigerado adequadamente oferece a melhor solução para esse seccionamento, pois elimina por completo o trabalho mecânico a frio, resultando superfícies planas e com baixa rugosidade, de modo rápido e seguro.

O equipamento utilizado para o corte, conhecido como *cut-off*, com discos abrasivos intensamente refrigerados (água ou solução aquosa de um óleo refrigerante, sem aquecimento), a baixas rotações é largamente utilizado em laboratórios metalográficos. Os cortes realizados por este processo podem produzir danos por deformações a uma profundidade da ordem de 1mm, que podem ser minimizados utilizando discos de corte mais finos. Discos duros (feitos com abrasivos mais duros) são utilizados para cortar materiais macios, enquanto discos macios são preferíveis para materiais duros. Em geral são utilizados discos de carbeto de silício de média dureza.

O principal propósito do embutimento de uma amostra metalográfica é permitir manipulação de amostras de formas difíceis e de pequeno tamanho e proteger as mãos do operador durante os passos de preparação. O propósito secundário é proteger e preservar as quinas ou defeitos da superfície das amostras durante a sua preparação, o que impediria a observação ao microscópio dessa região.

Os materiais mais utilizados no embutimento de amostras são:

- Baquelite: de baixo custo e de dureza relativamente alta, este polímero é talvez o mais comumente utilizado.
- Acrílico: são utilizados quando a transparência é requerida.

• Epóxi: apesar da sua qualidade inferior, relativamente ao baquelite e acrílico, as resinas epóxi são o meio mais barato e prático de embutimento e são curadas à temperatura ambiente para amostras que não podem ser aquecidas.

• Resina plástica sintética: apesar da necessidade de serem curadas à quente, sob pressão, muitos laboratórios preferem essa resina devido à sua estabilidade dimensional.

• Em alguns casos onde se necessita de análise eletroquímica da amostra (polimento e ataque eletrolítico), são utilizadas resinas condutoras, com adição de pó de cobre ou de ferro.

Os materiais utilizados nos embutimentos e o material das amostras devem ser compatíveis com relação a dureza ou resistência à abrasão, pois grandes diferenças entre eles podem promover polimento diferencial, desnível e má preservação das quinas. O material do embutimento deve ser quimicamente resistente às soluções de polimento e de ataque requeridos para revelar a microestrutura das amostras.

O lixamento é a mais importante das operações de preparação de uma amostra metalográfica. Durante o lixamento, o operador tem a oportunidade de minimizar os danos mecânicos causados na superfície durante o processo de corte, que podem ser removidos pelos passos seguintes das operações de polimento. Entretanto, polimentos prolongados podem causar pequenos danos à amostra.

Os abrasivos comumente utilizados em metalografia são o carbeto de silício (SiC), oxido de alumínio (Al₂O₃), pó de esmeril (Al₂O₃ – Fe₃O₄) e partículas de diamante.

Um fator importante durante a fase de lixamento manual é que os riscos causados pelas lixas, no final de cada lixamento, estejam todos paralelos entre si e para o lixamento automático estejam uniformemente distribuídos. Para que o lixamento esteja correto, é necessário que a amostra seja girada de 90° entre cada estágio do processo de lixamento. É necessário, ainda, que se mantenha constante o ângulo de lixamento até que os riscos deixados pela lixa sejam visivelmente paralelos, eliminando-se os vestígios do estágio de lixamento anterior.

O polimento é o passo final na produção de uma superfície plana, livre de riscos de lixamento, devendo parecer espelhada e com rugosidade mínima. Tal superfície é necessária para uma subsequente interpretação metalográfica precisa, tanto qualitativa quanto quantitativa. A técnica de polimento não deve introduzir distúrbios no metal, pite, arrastes de retirada de inclusões, cometas e manchas. O polimento é realizado com abrasivos de granulometria muito pequena, 6μ m, 3μ m, 1μ m e $1/4\mu$ m, utilizando-se como lubrificante preferencialmente uma solução a base de glicerina e álcool absoluto, sobre um disco recoberto por tecido macio especial.

O exame ao microscópio da superfície polida de uma amostra revela somente algumas características estruturais como inclusões, trincas e outras imperfeições físicas (incluindo-se defeitos no polimento propriamente dito). O ataque químico é utilizado para destacar e algumas vezes identificar características microestruturais ou fases presentes nas amostras. Os reagentes utilizados no ataque químico são em geral ácidos ou álcalis diluídos em água, álcool ou outro tipo de solvente. O processo de ataque químico consiste no contato entre a face preparada da amostra com o reagente apropriado por alguns segundos até alguns minutos. Quando o reagente entra em contato com a amostra ocorre um ataque químico diferencial devido a diferentes taxas de corrosão dos diversos microconstituintes e sua orientação.

O exame microscópico deve ser iniciado utilizando-se preferencialmente um microscópio estereoscópico, que revelará imagem geral e tridimensional da amostra, com a menor ampliação disponível, até 50 vezes de aumento. O exame detalhado da amostra, com ampliações entre 50x e 1000x é realizado para a caracterização da amostra. Microscópios Eletrônicos de Varredura (*Scanning Electron Microscope, SEM*), têm capacidade de ampliação de até 200.000x e os Microscópios Eletrônicos de Transmissão (*Transmission Electron Microscopes, TEM*), são capazes de ampliação de até 100.000x.

A partir das fotomicrografias das amostras o tamanho médio, a distribuição de tamanho e o fator de forma dos constituintes presentes podem ser determinados com o uso de diversos programas de análise de imagem disponíveis no mercado. Nesse trabalho utilizou-se software de análise de imagem Quantikov[®]. A conceituação, as características principais e os resultados possíveis de serem obtidos com este programa são assuntos da próxima seção.

2.8.1 O programa Quantikov

O programa Quantikov foi desenvolvido por um pesquisador do CDTN/CNEN e apresentado em um trabalho de doutoramento no Ipen-USP (Pinto, 1996). Sua característica principal é a partir de distribuições planas de elementos microestruturais obter distribuições volumétricas, utilizando métodos estereométricos (estereologia é a interpretação tridimensional de imagens planas, seções ou projeções, com base nos princípios gerais da probabilidade geométrica). É amplamente empregada por geólogos, metalurgistas e biólogos na descrição de estruturas tridimensionais. È um programa processador digital de imagens que incorpora elementos do método *Saltykov* que permite a obtenção de parâmetros microestruturais em volume a partir de medições no plano.

Todo o sistema Quantikov foi projetado para integrar recursos da plataforma Windows[™], mundialmente usada e conhecida, de forma que o pesquisador possa ter neste sistema uma ferramenta útil, acessível e que reduza, ao mínimo, a necessidade de treinamento para a caracterização de elementos microestruturais e outros trabalhos correlatos, como medições de distâncias, larguras, áreas, perímetros. Para melhorar a qualidade das imagens microestruturais, funções baseadas em processamento digital foram implementadas, tais como funções para realce ou suavização de bordas, erosão, dilatação de contornos e outras operações derivadas (Pinto, 1996).

Uma das características principais do projeto do sistema Quantikov foi a modularização. Cada *grupo* é um módulo que por sua vez se subdivide em *itens* ou sub-programas pequenos independentes, os quais os principais serão mostrados a seguir.

Módulo Quantikov-Main

Este módulo oferece os recursos necessários para a quantificação de micropartículas com diversas funções comuns a outros softwares do gênero mas com implementação de alguns métodos não existentes em outros analisadores. Entre os recursos implementados encontram-se os algoritmos baseados em morfologia matemática, segmentação baseada em limiarização, afinamento de contornos, operadores lógicos e aritméticos entre imagens, suavização de imagens ruidosas, determinação de interceptos horizontal, vertical e médio (com base na norma ASTM-E112), eliminação de poros numa estrutura de grãos e poros, eliminação de grãos numa estrutura de grãos e poros, processamento unitário de elementos, processamento automático e global de elementos em imagens segmentadas, desprocessamento de elementos, etc. Este módulo permite ainda a utilização de métodos não implementados noutros sistemas como o método de Saltykov, o método da amostragem por pontos e um método próprio para determinação da distribuição plana de microelementos com subdivisão em 30 classes de tamanhos. O módulo principal Quantikov-Main oferece ainda um método especial denominado Xpert para obtenção da distribuição de tamanhos de grãos que apresentem os contornos descontínuos. Foram também implementadas facilidades para acesso ao Paint e WordPad do Windows95TM facilitando edições suplementares de imagens e textos sem a necessidade de abandonar o ambiente Quantikov (Pinto, 1996).

O módulo QtkIMPORT

O objetivo principal deste módulo é a importação e exportação de imagens que estejam gravadas noutros formatos diferentes do formato *bmp (bitmap)* que é o formato utilizado pelo módulo principal. Estão disponíveis os formatos mais utilizados atualmente, como *bmp, pcx, tif* e *jpg* de tal forma que o sistema *Quantikov* pode ser considerado bastante independente de *softwares* ou equipamentos de captura de imagens, como câmeras e *scanners*, os quais gravam as imagens nem sempre em formatos usuais.

O módulo QtkGRAF

Após a quantificação das micropartículas o módulo *QtkGRAF* deve ser chamado para que se possa realizar algum tipo de classificação das partículas. Esta classificação pode ser realizada segundo o tamanho, o fator de forma, o perímetro ou outro parâmetro geométrico.

Normalmente, os analisadores convencionais classificam os elementos conforme as áreas ou segundo o diâmetro equivalente das áreas obtidas, obtendo-se uma distribuição plana de tamanhos. Com base na quantificação realizada pelo módulo principal, o módulo *QtkGRAF* oferece ao usuário a possibilidade de obtenção da distribuição tridimensional de tamanhos com aplicação do método de *Saltykov*, frações volumétricas, relação Sv, intercepto linear médio $\overline{\lambda}$, volume médio, construção automatizada de gráficos de distribuição e estatística de medidas. Ainda no módulo *QtkGRAF* pode-se obter uma distribuição plana de tamanhos conforme classes determinadas pelo próprio sistema Quantikov ou obter-se o volume médio pelo método da amostragem por pontos, além de recursos de impressão de tabelas e dos gráficos de distribuição em impressoras compatíveis com a plataforma *Windows*TM.

2.8.2 Método de interceptação linear de Heyn

Nesse método estima-se o tamanho de grão médio contando o número de interseções existentes entre o contorno de grão e linhas retas com comprimento bem conhecido previamente traçadas sobre a imagem (FIG. 2.33). A precisão da medida de tamanho de grão está diretamente relacionada com a quantidade de interseções encontradas.



FIGURA 2.33 - Método de interceptação linear de Heyn para determinação do tamanho de grão. Fonte: Santana, 2006.

Uma interseção é a parte comum entre o contorno de grão e a linha de "teste" traçada sobre a imagem. A contagem do número de interseções e do tipo de interseção é relacionada com o tamanho de grão médio. Quando se utiliza interseções, o pedaço do final da linha de teste que não atravessa o grão é contada como meio. Quando o final da linha de teste toca o contorno de grão adiciona-se meio à contagem. Interseção tangente ao contorno de grão, também é contada como meio (0,5). Uma interseção que aparentemente coincide com o contorno de grão na interseção de três grãos é contada como um e meio (1,5), interseção com contorno de dois grãos vizinhos é contada como um (1). A representação destas diferentes intercessões bem como seus valores de contagem podem ser vistos na FIG. 2.34 (Santana, 2002).



FIGURA 2.34 - Tipos de interseção: tangente (+0,5), interseção de dois grãos (+1), intercessão de três grãos (+1,5). Fonte: Santana,2006.

A principal vantagem na utilização do método de intercessão se encontra no menor tempo despendido no tratamento da imagem a ser analisada. Ao segmentar a imagem não existe a necessidade de se definir com precisão os limites do grão, basta conseguir segmentar a maior parte do contorno de grão sem a necessidade de fechá-lo completamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição dos materiais e técnicas utilizadas para o desenvolvimento dessa dissertação.

3.1 Materiais

Utilizou-se o aço inoxidável ferrítico AISI 439 com a composição química descrita na TAB. III.1 e as propriedades mecânicas apresentadas na TAB. III.2, fornecidos pelo fabricante do material.

TABELA III.3.1 - Composição química do aço inoxidável ferrítico - AISI 439.

Composição Química (% peso)							
C	C Mn P Si Ni Cr Mo Ti						
0,0095	0,1434	0,0234	0,4032	0,1777	17,1283	0,0191	0,1984

Limite de Escoamento	Limite de Resistência	Alongamento	Dureza Rockwell B
LE _{0,2%} (MPa)	LR (MPa)	Percentual AT (%)	HR _B
282	455	34	75

TABELA III.3.2 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável ferrítico - AISI 439

A microestrutura do material revelada pelo reagente Villela, é mostrada na FIG. 3.1. Pode-se observar que o material possui grãos de ferrita com alguns carbonetos e perlitas distribuídos aleatoriamente.



FIGURA 3.1 - Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 439. Ataque reativo Villela (100x).

O material foi fornecido pela ACESITA (Aços Especiais Itabira) na forma de chapas, com dimensões de 300x100x1,5mm. Deste material foram retiradas amostras para a realização da Prática W da norma ASTM A763 e dos ensaios eletroquímicos.

3.2 Processo de soldagem

Para a soldagem das chapas de aço inoxidável ferrítico AISI 439 utilizou-se como consumível um arame de aço AISI 308L-Si, com diâmetro de 1,2mm. Como gás de proteção utilizou-se argônio puro, com vazão fixa e controlada de 151/min. A composição química do consumível é apresentada na TAB. III.3.

Composição Química (% peso)						
C Mn P máx. S máx. Si Ni Cr					Cr	
≤ 0,025	1,8	0,025	0,015	0,9	10,5	20

TABELA III.3.3 - Composição química do consumível AISI 308 L Si.

Cordões sobre chapa foram depositados empregando-se o processo de soldagem a arco GMAW robotizado. Para a soldagem utilizou-se o robô *Motoman*[®]. Trata-se de um robô com 6 graus de liberdade utilizado industrialmente. Acoplou-se a ele uma tocha de soldagem, de modo que a abertura e manutenção do arco elétrico, a alimentação do arame, a velocidade de soldagem e o comprimento do arco elétrico foram variáveis do

processo controladas pela máquina de soldagem *MotoArc*[®] 450 acoplada ao robô. A programação das diferentes condições de soldagem foi elaborada através do *teach pendant*, um controle com interface ligado ao robô. A FIG. 3.2 mostra o sistema utilizado para a soldagem robotizada.



FIGURA 3.2 - Sistema utilizado para a soldagem robotizada.

3.3 Métodos

3.3.1 Análises metalográficas

As amostras do material como recebido foram submetidas a corte, embutimento a quente, lixamento e polimento até 1µm para análise microestrutural. Os corpos-deprova soldados foram cortados em amostras transversalmente ao cordão de solda, que por sua vez também foram embutidas, lixadas e polidas até 1µm para análise metalográfica. Essas operações foram realizadas utilizando os equipamentos mostrados na FIG. 3.3.



FIGURA 3.3 - Equipamentos utilizados na caracterização metalográfica.

O embutimento a quente ocorreu a 180°C (8min.) seguido de resfriamento em água (8min.), utilizando-se resina baquelite. O lixamento e polimento foram realizados de acordo com a seqüência: #220, #320, #400, #600, #1000, #1200, #2000, 6µm, 3µm, 1µm, com os valores de pressão: 2,0 a 2,51bs, tempo: 2 a 4min., rotação: 300rpm.

O ataque metalográfico foi realizado com o reagente Villela (100ml álcool etílico, 1g ácido pícrico, 10ml de ácido clorídrico) durante 30 segundos, tempo este otimizado em laboratório. As amostras foram fotografadas em um microscópio marca *LEITZ*, modelo *ORTHOLUX II-POL-BK*, no qual foi adaptado uma câmara digital acoplada a um microcomputador.

Para verificar a presença dos elementos estabilizantes nióbio (Nb) e titânio (Ti) na mostra do material como recebido foi feita uma microanálise utilizando uma microssonda *GEOL* modelo *JXA 8900 RL*.

3.3.2. Ensaios de polarização anódica potenciodinâmica

Os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica foram conduzidos em uma célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, utilizando-se Ag/AgCl, com concentração de 1mol/l, como eletrodo de referência e um fio de platina (Pt) como

eletrodo auxiliar e foram realizados por meio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20. As FIG. 3.4 e FIG. 3.5 mostram o sistema utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos.



FIGURA 3.4 - Sistema utilizado para ensaios eletroquímicos.



FIGURA 3.5 -Detalhe do sistema utilizado - Controlador de temperatura e célula eletroquímica.

Os ensaios foram realizados em solução aquosa de 0,5M de H_2SO_4 , desaerada por 50 minutos com nitrogênio, à temperatura controlada de $30 \pm 1^{\circ}C$ e a uma velocidade de varredura de potencial de 0,167mV/s, sendo o acabamento superficial de lixa #600, imediatamente antes da imersão no eletrólito. A solução de 0,5M de H_2SO_4 foi preparada com reagente padrão analítico e água destilada.

A faixa de polarização foi de -200mV até o potencial de 2000mV em relação ao potencial de corrosão, medido após estabilização de 3600 segundos, antes de cada ensaio. Foram realizados três ensaios para cada amostra, metal como recebido e zona termicamente afetada.

Os resultados obtidos são apresentados por meio de curvas de polarização anódica potenciodinâmicas. A partir dessas curvas são analisados parâmetros do processo tais como: forma geral da curva, corrente crítica de passivação, potencial de corrosão, regiões e potenciais de passivação e transpassivação, etc.

3.3.3. Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo - DL-EPR

O ensaio DL-EPR foi realizado em solução aquosa de 0,5M de H_2SO_4 , desaerada por 50 minutos com nitrogênio, à temperatura controlada de 30 ± 1°C. A solução de 0,5M de H_2SO_4 foi preparada com reagente padrão analítico e água destilada. O material ficou imerso por 5 minutos, antes de cada ensaio, sem aplicação de potencial para permitir a estabilização do potencial de corrosão.

O corpo de prova foi polarizado anodicamente a partir do potencial de corrosão até o potencial de 500mV (zona de passivação). Este processo é denominado ativação. Em seguida o potencial foi diminuído até o potencial inicial, e este processo é denominado reativação. Tanto na ativação como na reativação a velocidade de varredura de potencial aplicada foi de 1,67mV/s, sendo o acabamento superficial de lixa #600, imediatamente antes da imersão no eletrólito. Para cada condição foram realizados três ensaios.

A partir da curva obtêm-se os valores de densidade de corrente anódica máxima I_a (processo de ativação), e a densidade de corrente anódica I_r (processo de reativação). O grau de sensitização é obtido pelo quociente entre os dois máximos de densidade de corrente, I_r/I_a .

3.3.4. Ensaio por imersão

Os ensaios em ácido oxálico foram realizados segundo procedimento da Prática W da Norma ASTM A763-93. As amostras foram lixadas até a lixa #600 e atacadas eletroliticamente em solução aquosa contendo 10% $H_2C_2O_4.2H_2O$ (ácido oxálico), a uma densidade de corrente de 1A/cm², durante aproximadamente 90 segundos.

Foi utilizado o potenciostato PGSTAT 12 acoplado a um microcomputador. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo Ag/AgCl, com concentração de 1mol/l, e um fio de platina (Pt) como eletrodo auxiliar. Após o ataque eletrolítico as amostras foram analisadas microestruturalmente em um microscópio marca *LEITZ*, modelo *ORTHOLUX II-POL-BK* e sua estrutura fotografada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Soldagem do material

Foram depositados diversos cordões sobre as chapas empregando-se o processo de soldagem a arco – GMAW robotizado, utilizando-se diferentes aportes térmicos. Após a soldagem os cordões de solda foram avaliados visualmente e escolhidos o de maior e menor aporte térmico que apresentaram melhor penetração e aspecto visual.

A TAB. IV.1 apresenta os parâmetros de soldagem que foram otimizados e utilizados neste trabalho. A FIG 4.1 mostra as fotografias dos conjuntos soldados com menor e maior aportes térmicos respectivamente.

Amostra	Corrente média (A)	Velocidade média (mm/s)	Tensão média (V)	StickOut médio (mm)	Aporte Témico (kJ)
1	105	8,33	20	25	252,1
2	57	8,33	13	25	88,9

TABELA IV.1 - Parâmetros de Soldagem. Soldagem GMAW robotizada.



FIGURA 4.1 - Fotografia dos conjuntos soldados, menor (a) e maior (b) aporte térmico respectivamente.

4.2 Metodologia desenvolvida para avaliação da corrosão intergranular em juntas soldadas

Para avaliar a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico AISI 439 após o processo de soldagem foi desenvolvida uma metodologia composta das seguintes etapas:

- caracterização microestrutural do metal base e da ZTA;
- determinação do tamanho médio de grão do metal base;
- determinação do tamanho da ZTA;
- separação das regiões de solda;
- realização dos ensaios de corrosão intergranular.

4.3.1 Caracterização estrutural do conjunto soldado

Foram feitas análises por *EDS* utilizando-se uma microssonda *GEOL* modelo *JXA* 8900 *RL*, com o objetivo de identificar com mais detalhes a presença dos elementos estabilizantes e a distribuição de carbonetos ao longo dos contornos de grão. A FIG. 4.2 apresenta o mapeamento de raios-X, feito na amostra do material como recebido. A FIG. 4.2 (a) apresenta o mapeamento dos precipitados presentes na matriz. Observa-se a maior presença de titânio, indicando que os precipitados distribuídos aleatoriamente na matriz são, em sua maioria, de titânio. A FIG. 4.2 (b) apresenta o mapeamento realizado no contorno de grão. Observa-se a presença, em sua maioria, de ferro, cromo e carbono, indicando possivelmente a presença de carbonetos de cromo nos contornos de grão.



FIGURA 4.2 - Microanálises realizadas em amostras do material como recebido. (a) matriz, (b) contorno de grão.

A FIG. 4.3 mostra as micrografias obtidas da ZTA dos dois aportes térmicos estudados. Pode-se observar um aumento no tamanho de grão na ZTA com o aumento do aporte térmico.



FIGURA 4.3 - Micrografias obtidas da ZTA dos dois aportes estudados, (a) menor aporte térmico e (b) maior aporte térmico.

4.3.2 Determinação do tamanho médio de grão do metal base

O tamanho médio de grão das amostras do material como recebido, foi obtido com a aplicação do programa de análise de imagens *Quantikov*[®]. Foram observados três campos para cada amostra fotografados com aumento de 100x. O aspecto final da foto após análise no *Quantikov*[®] é mostrado na FIG. 4.4.



FIGURA 4.4 - Microestrutura trabalhada pelo programa Quantikov[®] para medida do tamanho de grão da amostra aço AISI 439 como recebido.

O tamanho médio de grão medido pelo Quantikov[®]. foi de 21,3 μ m como mostra a FIG. 4.5.

			1/11/2006 Qu	iantikov
		2	Parâmetros geométricos	(micron)
<u>Dist</u>	ribuição	plana	largura média	26.6113
			desvio padrão da largura	13.2396
classe	<u>Diametros</u>	<u>freqüência</u>	área média	442.8933
1	60.000	0	desvio padrão da área	424,583
23	58.167 56.333	0 3	perímetro médio	94.7086
45	54.500 52.667	2 1	desvio padrão do perímetro	49.8499
67	50.833 49.000	0 2	maior área	2418,7667
8	47.167 45.333	7 3	menor área	20.1511
10 11	43.500 41.667	8 7	diâmetro médio	21.2614
12 13	39.833 38.000	13 13	desvio padrão do diâmetro(micron)	10.5853
14 15	36.167 34.333	14 18	total de elementos processados	595
16 17 18	32.500 30.667 28.833	27 19 30	Area processada/area total (%)	53.45
20 21 22	25.167 23.333 21.500	35 36 38	Parâmetros estereométricos	
23 24 25	19.667 17.833 16.000	37 41 41	<u>método de Saltykov (distribuição tridimension</u>	<u>ial)</u>
26 27 28	14.167 12.333 10.500	31 39 49	relação Sv	.0932
29 30	8.667 6,833	24 32	intercepto médio	21.4609
			Diâmetro Sauter	31.6548

Tabela de resultados do processamento

FIGURA 4.5 - Tela de resultados do programa Quantikov.

4.3.3 Determinação do tamanho da ZTA

Para determinação da ZTA a ser utilizada nos ensaios eletroquímicos, foi feito um perfil fotográfico a partir da linha de fusão (LF) em direção ao metal base (MB). Com este perfil fotográfico, traçaram-se linhas de referência paralelas a LF, como mostra a FIG. 4.6. A variação do tamanho de grão ao longo da ZTA foi determinada pelo método de Heyn, que consiste em estimar o tamanho de grão médio contando o número de interseções existentes entre o contorno de grão e as linhas retas com comprimento bem conhecido, previamente traçadas sobre a imagem. Para a medida do tamanho de grão foi tirada a média de cinco campos fotografados.



FIGURA 4.6 - Linhas paralelas à linha de fusão utilizadas para determinação do tamanho de grão ao longo da ZTA.

O tamanho de grão foi calculado pela equação EQ. 4.1:

$$\frac{a}{b} \times 1000 (\mathbf{m}m) \tag{EQ. 4.1}$$

a: comprimento da linha;

b: número de vezes que a linha intercepta o contorno de grão.

A ZTA foi determinada, para fins dos ensaios eletroquímicos, como sendo a região, entre a LF e o MB, cujo tamanho de grão medido fosse maior ou igual a 1/3 em relação ao tamanho médio de grão medido do MB.

As curvas que descrevem a variação do tamanho de grão em relação à distância até a linha de fusão apresentam um decaimento exponencial de primeira ordem e podem ser representadas pela equação (EQ. 4.2):

$$Y = Y_0 + B e^{R_0 \cdot X}$$
 (EQ. 4.2)

Onde:

Y: Tamanho de grão;

Y₀: Tamanho de grão do metal base (21,3 µm);

X: Distância entre a linha de interceptos e a linha de fusão;

B e R₀: parâmetros de ajuste da equação.

O GRA. 4.1 e GRA. 4.2 mostram as curvas que representam o tamanho dos grãos em relação à distância até a linha de fusão, obtidas para as amostras de menor e maior aporte térmico respectivamente. As curvas foram obtidas pelo software *OriginPro* 7.0° e ajustadas segundo o modelo exponencial.



GRÁFICO 4.1 - Gráfico da variação do tamanho de grão em relação à distância da linha de fusão – amostra menor aporte térmico.



GRÁFICO 4.2 - Gráfico da variação do tamanho de grão em relação à distância da linha de fusão – amostra maior aporte térmico.

Utilizando o critério descrito, foram determinadas as localizações da ZTA. Para a amostra de menor aporte térmico a ZTA se estendeu da linha de fusão até, aproximadamente, 2 mm em direção ao metal base. Para a amostra de maior aporte térmico este tamanho foi de cerca de 4 mm.

4.3.4 Separação das regiões da solda

Para a avaliação eletroquímica de conjuntos soldados é necessário fazer uma separação das regiões da solda, metal base (MB) e zona termicamente afetada (ZTA), pois as diferenças entre elas no que diz respeito à composição e a microestrutura podem criar um potencial eletroquímico entre elas e causar corrosão galvânica – grande parte da dissolução anódica está na zona termicamente afetada.

Inicialmente foram utilizados vários tipos de materiais como "máscaras" para isolar as diferentes regiões. Utilizou-se a resina para cobertura de poliuretano para proteção de umidade, utilizada para proteção de extensômetros (strain gage), fabricada pela *Vishay Micro Measurements* e tentou-se também a utilização de uma fita adesiva de poli-imida, utilizada em laboratórios como isolante térmico e elétrico, fabricada por *DeWAL Industries, Inc.* mas estes materiais não foram resistentes à solução utilizada nos ensaios eletroquímicos, conforme evidenciado na FIG. 4.7.



FIGURA 4.7 - Evidência de solução por baixo da máscara, (a) resina de poliuretano, (b) fita adesiva de poli-imida.

O procedimento mais adequado para realizar a separação das regiões do conjunto soldado foi a demarcação destas em microscópio ótico e o corte utilizando o equipamento para corte *ISOMET* (*Low Speed Saw – Buehler*) (FIG. 4.8). O equipamento possui discos abrasivos intensamente refrigerados (água, sem aquecimento), a relativamente baixas rotações. Os cortes realizados por este processo não produzem danos devido ao disco ser de corte muito fino, de 0,4mm.



FIGURA 4.8 -Equipamento para corte ISOMET.

4.3 Prática W – Norma ASTM A 763

A FIG. 4.9 mostra a micrografia obtida após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W) da amostra do metal base (MB).



FIGURA 4.9 - Micrografia obtida após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W) da amostra do metal base (MB), as setas indicam as valas (a) e os degraus (b).

Nota-se a estrutura de grãos de ferrita com carbonetos dispersos pela matriz. Observa-se pelas micrografias a estrutura mista com presença de valas e degraus. A estrutura tipo degrau caracteriza a ausência de precipitados nos contornos de grão e a vala significa presença de fase rica em cromo. Observa-se neste caso a maior presença da estrutura degrau do que a estrutura de valas.

A FIG. 4.10 mostra as micrografias após ataque eletrolítico em ácido oxálico 10% (Prática W), da ZTA, da amostra de menor e maior aporte térmico. Observa-se que os contornos de grão estão circundados por valas, indicando um maior grau de sensitização comparado com o MB.



FIGURA 4.10 - Micrografias obtidas após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Prática W) da amostra da ZTA de menor aporte térmico (a) de maior aporte térmico (b).

Todas as micrografias (FIG. 4.9 e 4.10) apresentadas mostram a estrutura completamente ferrítica do material, sendo que, para a amostra de menor aporte térmico e do MB ocorre a formação de degraus. Na amostra de maior aporte térmico a micrografia obtida revela a maior presença de valas, evidenciando os precipitados envolvendo totalmente os contornos de grão. O ataque eletrolítico em ácido oxálico dissolve fases ricas em cromo e o sistema Fe-Cr-C-N permite a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, tem-se que nos contornos de grão a causa da formação das valas é a dissolução de tais carbonetos e/ou nitretos (Cowan II, 1973).

4.4 Avaliação da resistência à corrosão intergranular

Os métodos eletroquímicos foram desenvolvidos e/ou adaptados para a determinação da suscetibilidade dos aços inoxidáveis à corrosão intergranular, distinguindo-se entre outros as seguintes técnicas:

- levantamento de curvas de polarização anódica;
- técnicas de reativação potenciodinâmica DL-EPR.

O levantamento de curvas de polarização anódica é um método eletroquímico que tem sido utilizado para distinguir materiais sensitizados de não sensitizados. O método DL-EPR é uma versão muito utilizada para quantificar o grau de sensitização (Zanetic, 2002).

Para a realização dos ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram embutidos em resina baquelite. O contato elétrico necessário para os ensaios foi realizado através de um pequeno orifício no embutimento de baquelite até a superfície da amostra e soldado um fio de cobre encapado. A medida da área superficial em contato com o meio corrosivo das amostras foi realizada utilizando o software Quantikov[®]. A FIG. 4.11 apresenta os corpos de prova ensaiados.



FIGURA 4.11 - Fotografia dos corpos de prova para ensaio eletroquímico.

Para obter um controle da camada passiva, os corpos de prova do material como recebido foram lixados nas lixas: #220, #320, #400, #600. E imediatamente antes do início da experiência o corpo de prova foi novamente lixado na lixa #600.

4.3.5 Ensaios de polarização anódica potenciodinâmica

O GRA. 4.3 mostra as curvas de polarização anódica obtidas para as três amostras estudadas.



GRÁFICO 4.3 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as regiões de MB e ZTA das amostras estudadas, em 0,5M de H_2SO_4 . As setas indicam o sentido de varredura.

Observa-se que as três amostras apresentaram comportamento similar em relação à corrosão, pois o potencial de corrosão, a corrente anódica crítica e o potencial de passivação primário obtidos foram aproximadamente da mesma ordem de grandeza, -0,520Vvs.Ag/AgCl, da ordem de 10⁻² A/cm², e cerca de -0,440Vvs.Ag/AgCl, respectivamente. Entretanto, a densidade de corrente na região de passivação apresentou valores diferenciados para as três amostras, indicando diferentes graus de passivação. Observa-se que, enquanto as densidades de correntes são da ordem de 10⁻⁶ A/cm² para a amostra do metal base, para a amostra da ZTA do menor térmico são da ordem de 10⁻⁵ A/cm². A amostra da ZTA de maior aporte térmico não exibe um comportamento típico de uma região passiva, uma vez que a corrente aumenta com o aumento do potencial.

Este comportamento é provavelmente o resultado da deficiência de cromo na região adjacente aos contornos de grão, levando a um menor grau de passivação das amostras da zona termicamente afetada do conjunto soldado de maior aporte térmico.

4.3.6 Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica - DL-EPR

A seguir são apresentadas as curvas após ensaios de DL-EPR em solução de 0,5M de H_2SO_4 . Foram realizados cinco ensaios para cada região (MB e ZTA). Com velocidade de varredura de 1,67mV/s sendo o acabamento superficial com lixa #600, imediatamente antes da imersão no eletrólito. No GRA. 4.4 é apresentada a curva característica obtida por meio do ensaio DL-EPR em solução de 0,5M de H_2SO_4 para o metal base.



GRÁFICO 4.4 - Curva de DL-EPR para a região do MB, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura.

O ensaio inicia-se no potencial de corrosão sendo a amostra polarizada anodicamente até o potencial de 0,500Vvs.Ag/AgCl (zona de passivação). Imediatamente foi realizada a reversão até o potencial de corrosão inicial. O grau de sensitização obtido para o MB foi de 0,44 = I_r/I_a .

O GRA. 4.5 mostra a curva típica obtida após ensaio de DL-EPR para a zona termicamente afetada de menor aporte térmico. O grau de sensitização foi de 1,08.



GRÁFICO 4.5 - Curva de DL-EPR para a região da ZTA de menor aporte térmico, em 0,5M de H₂SO₄. As setas indicam o sentido de varredura.

O GRA. 4.6 mostra a curva típica obtida após ensaio de DL-EPR para a zona termicamente afetada de maior aporte térmico. O grau de sensitização foi de 1,44.



GRÁFICO 4.6 - Curva de DL-EPR para a região da ZTA de maior aporte térmico, em 0,5M de H_2SO_4 . As setas indicam o sentido de varredura.

O GRA. 4.7 mostra uma comparação do grau de sensitização após os ensaios de DL-EPR para a ZTA das amostras com diferentes aportes térmicos em relação ao MB.



GRÁFICO 4.7 - Curvas de DL-EPR para as regiões de MB e ZTA das amostras estudadas, em 0,5M de H_2SO_4 . As setas indicam o sentido de varredura.

As curvas apresentaram na ativação picos com densidade de corrente da mesma ordem de grandeza, enquanto que na reativação, apresentaram valores diferenciados. Observase que as curvas que apresentaram maiores valores de i_r também apresentaram maiores densidades de corrente no trecho passivo.

É importante notar que as três curvas apresentadas no GRA. 4.7 mostram que quando um aço tem um grau de sensitização significativo, as densidades de corrente nos trechos do segundo máximo de corrente anódica e de reativação são bem maiores do que nas condições nas quais há pouca ou ausência de sensitização. A TAB. IV.2 mostra a razão *Ir /Ia* para as amostras estudadas.

Amostra	I _r	I _a	Ir/Ia
Material como recebido	6,33 x 10 ⁻³	1,43 x 10 ⁻²	0,44
ZTA - maior aporte térmico	1,15 x 10 ⁻²	1,01 x 10 ⁻²	1,14
ZTA - menor aporte térmico	7,88 x 10 ⁻³	7,29 x 10 ⁻³	1,08

TABELA IV.2 - Razão Ir/Ia.

5 CONCLUSÃO

• A metodologia apresentada mostrou-se adequada para avaliar a resistência à corrosão intergranular de conjuntos soldados do aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado com AISI 308L-Si por técnicas eletroquímicas.

• A técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica DL-EPR permitiu determinar o grau de sensitização sendo uma excelente alternativa para diferenciar materiais sensitizados de não sensitizados com elevada sensibilidade. Os resultados obtidos com este método foram compatíveis com a Prática W, comprovando que a metodologia de separação das regiões da solda empregada mostrou-se adequada.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

• Empregar a metodologia desenvolvida em outros tipos de aços inoxidáveis ferríticos para verificar a sua aplicação.

• Utilizar a metodologia desenvolvida para avaliar a resistência frente à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos AISI 439 com diferentes espessuras e aporte térmicos, com o objetivo de definir a melhor condição de soldagem.

- Avaliar a resistência à corrosão de AISI 439 utilizando outros metais de adição.
- Estudar diferentes soluções para avaliação da sensitização utilizando ensaios de reativação potenciodinâmica DL-EPR (ciclo duplo).

7 TRABALHOS PUBLICADOS

A partir desta dissertação foram publicados os seguintes trabalhos:

 Metodologia para avaliação da corrosão em aço inoxidável ferrítico soldado. In: 61° Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. 61° Congresso Anual da ABM. São Paulo: Associação Brasileria de Metalurgia e Materiais, 2006.

 Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado. In: XXXII CONSOLDA - CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM, 2006, Belo Horizonte. XXXII CONSOLDA. São Paulo: Associação Brasileira de Soldagem, 2006. v. 1. p. 1.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aços Especias Itabira - ACESITA S. A. Manual Técnico de Aços Inoxidáveis - Características Básicas e Cuidados.

ALLEGHENYLUDLUMAlleghenyTechnologies.http://www.alleghenyludlum.com/lundlum/documents/439.pdf.Acessoem:setembro,2005.

ASM – American Society for Metals - In: Corrosion, 1992, V.13.

ASM – American Society for Metals - In: Metallography and Microestructures, 2004, V.9.

ASM – American Society for Metals - In: Welding, Brazing and Soldering, 1993, V.6.

ASM – American Society for Metals - Metals Handbook – In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2003, V.13A.

ASTM E 112 – Standard Test Methods for Determining Average Grain Size - American Standards For Testing Materials, 2004.

ASTM A763 – Standard Pratices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steel - American Standards For Testing Materials, 1999.

AWS – American Welding Society - Welding Handook - In: Metals and their Weldability, 1982, V.4.

BOTTREL-COUTINHO, C. A. Materiais Metálicos para Engeharia. Fundação Christiano Ottoni, BH. 1992.

BRACARENSE, A. Q. Processo de soldagem – Gás Metal Arc Welding GMAW. Apostila curso Processos de Soldagem – Mestrado UFMG, 2005.

COWAN II, R. L.; TEDMON, C.S. Intergranular corrosion of Iron-Nickel-Chromium alloys. In: Fontana, M. G.; Staehle, R. W. Advances in corrosion Science and Techonolgy, V.3, 1973.

CAMPBELL, R. D. Ferritic Stainless steel Welding Metaluurgy. Key Engineering Materials, v. 69& 70, p 167-216, 1992.

CHAWLA, S. L.; GRUPTA. R. K. Materials Selection for corrosion control. Metals Park, O.H. American Society for Metals. 1995.
COLPAERT, H. Metalografia de produtos siderúrgicos comuns. Edgar Blucher, SP, 1974.

ESAB S.A. Indústria e Comércio. Apostila Eletrodo Inoxidáveis, 2004. Disponível em: http://www.esab.com.br/literatura/apostilas/Apostilas_Eletrodos_Inoxidaveis_rev0.pdf

FEDELE, R.A. Corrosão intergranular em juntas soldadas, parte I, II, III. In: Revista Soldagem Inspeção Ano 6 nº 3. Disponível em: http://www.btwr.com.br . Acesso em: setembro, 2005.

FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. Corrosion Engineering., New York. Materials Science and Engineering Series, 1978.

FRITZ, J. D., MEADOWS, C. Understanding Stainless Steel Heat-Affected Zones, 2005.

GOOCH, T.G. Corrosion behaviour of welded stainless steel. Welding Journal, V.75, n°5, 1996.

KOU, S. Welding Metallurgy. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.

LULA, R. A. Stainless Steel. Metals Park, O.H. American Society for Metals. 1986.

MARQUES P. V., MODENESI, P. J., BRACARENSE A. Q. Soldagem Fundamentos e Tecnologia. UFMG, BH. 2005.

MODENESI, P. J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. Coleção Tecnologia da Soldagem, v.1. Senai, SP. 2001.

PICKERING, F. B. International Metals Reviews, Rewiew 211, p 227-249, December,1976.

PICKERING, F. B. Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments. The Institute of Metals, London, p 1-28, 1985.

PINTO, L. C. M. Quantikov – Um analisador Microestrutural para um ambiente WindowsTM. / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP/IPEN. 1996.

PIRES, R. F.; ALONSO-FALLEIROS, N Corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico: Avaliação através de método eletroquímico. Produção em Iniciação Científica da Epusp, 2002. http://www.poli.usp.br. Acesso em 25 out 2005.

PRINCETON APPLIED RESEARCH — Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques - Application Note CORR-4. Electrochemical Instruments Division. Disponível em: http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/088.pdf.

ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. MacGraw Hill, 1999.

SANTANA, A. J.; AMORIN, D. S. C.; CUNHA, M.A.; CÔRTES, P. E. F. Automação da medida de tamanho de grão médio utilizando metodologia estatística para identificação de formas. Disponível em: http://www.npdi.dcc.ufmg.br/workshop/wti2002/pdf/santana.pdf. Acesso em: 13/08/2006.

SEDRICKS, A. J. Corrosion of Staniless Steel. Second Edition. Princeton, New Jersey. 1996.

SERNA-GIRALDO, C. A. Resistência à Corrosão IntergranularUNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensitização. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006.

SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion – In: Metals Enviroments Reactions, 2000, V.1 (a)

SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion – In: Corrosion Control, 2000, V.2 (b)

STREICHER, M. A. The role of carbon, nitrogen and heat treatment in the dissolution of iron- chromium alloys in acids. Corrosion, v.29. September, 1973.

Gentil, V. Corrosão, 4ª edição. 2003.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. In: Palestra "keynote" proferida no 59º Congresso Anual da ABM – Internacional, 2004, São Paulo. Anais...São Paulo: cd.1.

ZANETIC, S. T.; ALONSO-FALLEIROS, N. Determinação do grau de sensitização de aços inoxidáveis austeníticos pelo método DL-EPR. Produção em Iniciação Científica da Epusp, 2002. Disponível em: http://bt.fatecsp.br/arquivos/bt10/trabalho22.pdf.