



UFES - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CT - CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO

**ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS DO PROCESSO GTAW
PULSADO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR E
POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32304**

VITÓRIA

2011

FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO

**ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS DO PROCESSO GTAW
PULSADO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR E
POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32304**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração:

Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

VITÓRIA

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS DO PROCESSO GTAW
PULSADO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO INTERGRANULAR E
POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32304**

FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo - orientador

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares - examinador interno

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva - examinador externo

Universidade Federal do Ceará - UFC

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 21 de dezembro de 2011.

Dedicado à Vanessa Pereira Vassoler

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força e pelo amor incondicional que me deu durante essa jornada do Mestrado.

Aos meus pais, Darci e Lígia, responsáveis pela minha educação. Acreditaram e incentivaram mesmo nos momentos mais difíceis. Serei sempre grato a vocês.

À minha esposa Vanessa pela compreensão, amor e incentivo.

Aos meus irmãos, Wagner e Murilo pelo incentivo e pela compreensão da minha ausência.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo pela orientação, dedicação e comprometimento prestado durante todo o trabalho. Obrigado pelos conhecimentos repassados que serão importantíssimos para o meu crescimento profissional e pessoal. Grande amigo.

Ao professor Dr. Sérgio Tavares, pela disponibilidade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo José Gomes da Silva, por aceitar o convite contribuindo de forma positiva a este trabalho.

Ao professor Dr. Temístocles Luz pela total atenção prestada, que foi extremamente importante para realização do trabalho.

Ao professor Dr. Flávio José da Silva pela atenção e total disposição para manuseio de alguns equipamentos utilizados neste trabalho.

Ao professor e Dr. Cherlio Scandian pelos caminhos sugeridos. Pela total força durante todos os experimentos no Laboratório Tricorrmat – UFES.

Aos amigos Heiter, Carla, Pablo e Luis Raphael que foram grandes incentivadores. Valeu galera!

Aos alunos de graduação Victor Prado e Vitor que também foram grandes incentivadores e colaboradores nos experimentos.

Aos professores do PPGEM pelos ensinamentos.

À secretária Zezé do PPGEM, pelos conselhos e pela amizade.

Aos amigos e familiares por torcerem pelo meu sucesso.

Ao amigo Leandro Bitti pelo incentivo e apoio.

À diretoria do Ifes campus Aracruz, professores e funcionários pelo incentivo e compreensão.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex, assim como os austeníticos e ferríticos, são susceptíveis à corrosão intergranular. O empobrecimento em cromo de regiões adjacentes aos precipitados que podem ser formados nesses aços é o mecanismo mais aceito para descrever tal fenômeno. Processos de soldagem e tratamentos térmicos podem causar tal mecanismo e costuma-se dizer que o material se encontra sensibilizado.

Os processos de soldagem geram ciclos térmicos não homogêneos e isso faz com que o material passe por transformações microestruturais muitas vezes indesejadas. Regiões próximas à zona fundida (ZF) são consideradas como críticas devido ao favorecimento da precipitação de microconstituintes e novas fases. A chamada zona termicamente afetada (ZTA) pode sofrer ciclo térmico numa faixa de temperatura que favoreça a cinética de formação de novas fases. Vários processos industriais adotam um tratamento térmico posterior à soldagem, para minimizar ou até extinguir tais efeitos.

Neste trabalho buscou-se avaliar o efeito de parâmetros do processo de soldagem GTAW (*Gas Tungsten Arc Weld*) pulsado sobre as resistências à corrosão por pites e intergranular de um aço inoxidável duplex UNS S32304. Para isso, foram realizadas curvas de polarização e empregou-se o método de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR). Foram obtidos dez cordões de solda, por meio de fusão, sem deposição de material sobre chapas do aço estudado. Uma condição estudada foi o GTAW convencional, e os parâmetros avaliados no processo pulsado foram as frequências, entre 1 e 4 Hz, e a relação do tempo de pulso no tempo (*pulse on time*). As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo ensaio de microdureza e a caracterização microestrutural do material foi efetuada por microscopia óptica e eletrônica de varredura. As regiões soldadas apresentaram menor susceptibilidade à corrosão intergranular quando comparadas ao metal base (MB). E esse por sua vez apresentou um potencial de pite superior às demais. A formação de precipitados na ZTA não causou um efeito drástico na resistência à corrosão intergranular, mas por outro lado, a resistência à corrosão por pite foi prejudicada.

Palavras-chave: Aço inoxidável. Corrosão. Eletroquímica. Soldagem.

ABSTRACT

The duplex stainless steels, as well as austenitic and ferritic, are susceptible to intergranular corrosion. The chromium depleted regions adjacent to precipitates that can be formed in these steels is the most accepted mechanism for describing this phenomenon. Welding processes and heat treatments can cause such a mechanism and it is said that the material is sensitized.

The welding processes generate inhomogeneous thermal cycles and this makes the material undergoes microstructural changes often unwanted. Regions near the fusion zone (FZ) are considered critical due to favoring the precipitation of new phases and microconstituents. The called heat affected zone (HAZ) can suffer a thermal cycling over a temperature range that favors the kinetics of formation of new phases. Several industrial processes adopt a post-weld heat treatment to minimize or even abolish these effects.

This study aims evaluate the effect of welding process parameters GTAW (Gas Tungsten Arc Weld) pulsed on the resistance to pitting and intergranular corrosion of a duplex stainless steel UNS S32304. For this reason, polarization curves were performed and the method of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation version (DL-EPR) was also employed. It were obtained ten fillets weld without deposition of material on steel plates studied. A condition studied was conventional GTAW, and the parameters evaluated in the process pulsed were frequencies between 1 and 4 Hz, and the pulse on time. The mechanical properties were evaluated by microhardness testing and microstructural characterization of the material was performed by optical microscopy and scanning electron microscopy. The welded regions showed less susceptibility to intergranular corrosion when compared to the metal base (MB). And this in turn presented a higher pitting potential to others. The formation of precipitates in the HAZ did not cause a drastic effect on intergranular corrosion resistance, but on the other hand, the resistance to pitting corrosion was affected.

Keywords: Stainless steel. Corrosion. Electrochemistry. Welding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Precipitação de carbonetos nos contornos de grão.....	21
Figura 2.2- Diagrama de Schaeffler. Regiões de composição química das diferentes famílias indicadas (COLPAERT, 2008).....	26
Figura 2.3- Diagrama de fase pseudo-binário do Fe–Cr–Ni em seção com 70% Fe (adaptação de STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007)	27
Figura 2.4- Diagrama de fase pseudo-binário de alguns aços inoxidáveis duplex comerciais em elevada temperatura (adaptação de LIPPOLD, 2005).....	28
Figura 2.5- Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (COLPAERT, 2008).....	29
Figura 2.6- Microestrutura da ZTA de um aço inoxidável duplex: (a) Ferrita em elevada proporção; (b) Ferrita em moderada proporção (adaptação de LIPPOLD, 2005).....	30
Figura 2.7- Efeito dos elementos de liga na precipitação de fases (adaptação de LIPPOLD, 2005).....	31
Figura 2.8- Diagrama TTP do aço AID UNS S32205 (adaptação de HERBSLED apud SEDRIKS).....	32
Figura 2.9- Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIKS, 1996).....	38
Figura 2.10- Curva de polarização de um aço que sofre passivação (adaptação SEDRIKS, 1996).....	42
Figura 2.11- Esquema da curva EPR para um aço AISI 304 sensitizado e não sensitizado (adaptação da norma ASTM G 108 – 94, 2004).....	43
Figura 2.12- Esquema da curva de polarização do ensaio DL-EPR em um material sensitizado (adaptação de AYDOĞDU E AYDINOL, 2006).....	45
Figura 3.1- Fluxograma do trabalho.....	46
Figura 3.2- Representação de alguns parâmetros de soldagem pelo processo GTAW pulsado (adaptação de YOUSEFIEH et al, 2011).....	47
Figura 3.3- Esquema de uma chapa soldada.....	48

Figura 3.4- Gráficos obtidos pelo programa SAP; (a) corrente x tempo; (b) tensão x tempo.....	51
Figura 3.5- Esquema do processo de soldagem.....	53
Figura 3.6 - Região do arco e equipamento básico para soldagem GTAW (adaptação de MODENESI 2000).....	53
Figura 3.7- Imagem do programa GSA realizando a de medição do tamanho médio de grão.....	54
Figura 3.8- Potenciostato Omnimetra PG 39, célula e computador.....	55
Figura 3.9- Desenho esquemático de um ensaio eletroquímico enfatizando a célula eletroquímica (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).....	55
Figura 3.10- Microscópio óptico.....	57
Figura 3.11- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	57
Figura 3.12- Imagem do programa <i>Image Tool</i>	58
Figura 3.13- Microdurômetro Pantec HXD.....	59
Figura 4.1- Micrografia da amostra CR; reagente de Behara.....	60
Figura 4.2- Micrografia da amostra CR atacada eletroliticamente em 10% de ácido oxálico.....	61
Figura 4.3- Fração volumétrica de Cr ₂ N precipitada no aço UNS S32550 em função da energia de soldagem simulada (RAMÍREZ, 1997).....	62
Figura 4.4- Ataque em ácido oxálico (10%) mostrando MB-ZTA-ZF; (a) Amostra A0 100x; (b) Amostra A0 200x; (c) Amostra A4 100x; (d) Amostra A4 200x.....	63
Figura 4.5- Zona fundida: ataque eletrolítico em 10% ácido oxálico; (a) Amostra A4 200x; (b) Amostra A3 200x.....	63
Figura 4.6- Austenita de Widmanstätten, amostra A1 com aumento de 100x, ZF, ataque eletrolítico em 10% ácido oxálico.....	64
Figura 4.7- Amostra A1 atacada com reagente Behara destacando a Austenita de Widmanstätten.....	64
Figura 4.8- Ataque em ácido oxálico (10%) mostrando MB-ZTA-ZF; (a) Amostra D0 50x; (b) Amostra D0 100x; (c) Amostra D1 50x; (d) Amostra D1 100x.....	65

Figura 4.9- Amostra D4 atacada com reagente Behara destacando a Austenita de Widmanstätten.....	66
Figura 4.10- Perfil da amostra D2 mostrando MB, ZTA e ZF atacado com reagente de Behara	66
Figura 4.11- Amostra D3, crescimento de grão na ZTA, atacada em 10% ácido oxálico.....	67
Figura 4.12- (a) Amostra D4, ataque 10% de ácido oxálico, a ZTA apresenta nitretos concentrados nos grãos de ferrita; (b) a ZF apresenta nitretos nos contornos de grão junto à austenita.....	68
Figura 4.13- Variação da fração volumétrica de ferrita com a frequência de pulso...	69
Figura 4.14- Tamanho médio de grão.....	69
Figura 4.15- Microdureza, (a) série A e (b) série D.....	70
Figura 4.16- Material como recebido após ensaio DL-EPR; (a-b) solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN; (c-d) solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M KSCN.....	71
Figura 4.17- Amostra A0 após ensaio DL-EPR, mostrando contornos dos grãos corroídos.....	72
Figura 4.18- (a) Amostra A2; (b) Amostra A4, após ensaio DL-EPR.....	73
Figura 4.19- Amostra D3 após ensaio DL-EPR: (a) solução 1, (b) solução 2.....	74
Figura 4.20- Amostra D1 após ensaio DL-EPR: (a) solução 1, (b) solução 2.....	75
Figura 4.21- Amostra D3 após ensaio DL-EPR: (a) solução 1, (b) solução 2.....	76
Figura 4.22- Aço UNS S32304 ensaiado em solução de 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN pelo método DL-EPR com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹	78
Figura 4.23- Aço UNS S32304 ensaiado em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,1M KSCN pelo método DL-EPR com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹	79
Figura 4.24- Curvas do teste DL-EPR do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : a) A0; b) A1; c) A2; d) A3; e) A4.....	80
Figura 4.25- Graus de sensitização: Solução 1 (2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN).....	81
Figura 4.26- Curvas do teste DL-EPR do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : a) D0; b) D1; c) D2; d) D3; e) D4.....	82

Figura 4.27- Curvas do teste DL-EPR do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,1M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : a) D0; b) D1; c) D2; d) D3 ;e) D4.....	84
Figura 4.28- Comparação dos graus de sensitização: Solução 1 (2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN) e Solução 2 (2 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M KSCN).....	85
Figura 4.29- Comparação do GDS para as duas séries ensaiadas em solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN.....	86
Figura 4.30- Solução 1, série D: (a) Razão entre áreas; (b) Razão entre correntes.....	87
Figura 4.31- Solução 2, série D: (a) Razão entre áreas; (b) Razão entre correntes..	87
Figura 4.32- Solução 1, série A: (a) Razão entre áreas; (b) Razão entre correntes..	88
Figura 4.33- Relação entre GDS e percentual de ferrita: (a) GDS calculado por razão entre correntes máximas; (b) GDS calculado por razão entre áreas.....	88
Figura 4.34- Potenciais de pite e de corrosão em solução de 3,5% NaCl a 25 °C....	89
Figura 4.35- Relação entre potencial de pite e fração volumétrica de ferrita.....	89
Figura 4.36- Curva de polarização do aço UNS S32304 (CR) em solução de 3,5% NaCl a 25 °C.....	90
Figura 4.37- Curvas de polarização em solução de 3,5% NaCl a 25 °C: (a) D0; (b) D1; (c) D2; (d) D3; (e) D4.....	91
Figura 4.38- Pite em um aço UNS S32304, ataque 15% HCl; a) amostra D1; b) Pite formado na ZTA, amostra D3.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição química do material como recebido (% em massa).....	46
Tabela 3.2: Parâmetros de soldagem utilizados (GTAW pulsado).....	49
Tabela 3.3: Comparação entre energia experimental e real.....	52

LISTA DE SIGLAS

AI – Aço Inoxidável

AIA – Aço Inoxidável Austenítico

AID – Aço Inoxidável Duplex

AIF – Aço Inoxidável Ferrítico

AISD – Aço Inoxidável Superduplex

AISI- *“American Iron and Steel Institute”*

ASTM – *“American Society for Testing and Materials”*

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

CCGTAW – *“Continuous Current Gas Tungsten Arc Welding”*

CFC - Cúbica de Face Centrada

DL-EPR – *“Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation”*

EPR – *“Electrochemical Potentiodynamic Reactivation”*

GDS – Grau de Sensitização

GSA - Granulômetro Semi-automático

GTAW – *“Gas Tungsten Arc Welding”*

MO – Microscópio Óptico

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

PCGTAW – *“Pulsed Current Gas Tungsten Arc Welding”*

SL-EPR – *“Simple Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation”*

TTP – Tempo-Temperatura-Precipitação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	19
2.1.1	<i>História dos Aços Inoxidáveis.....</i>	19
2.1.2	<i>Aços Inoxidáveis Austeníticos</i>	20
2.1.3	<i>Aços Inoxidáveis Ferríticos.....</i>	22
2.1.4	<i>Aços Inoxidáveis Duplex.....</i>	23
2.2	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX: SOLDABILIDADE E ASPECTOS METALÚRGICOS	24
2.2.1	<i>Precipitação de fases deletérias.....</i>	30
2.3	CORROSÃO.....	36
2.3.1	<i>Corrosão por pite.....</i>	37
2.3.2	<i>Sensitização</i>	38
2.4	TÉCNICAS PARA AVALIAR A CORROSÃO INTERGRANULAR	39
2.4.1	<i>Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR) ...</i>	40
2.4.1.1	<i>SL-EPR.....</i>	42
2.4.1.2	<i>DL-EPR.....</i>	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	MATERIAL COMO RECEBIDO	46
3.2	PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW PULSADO	47
3.3	TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS	53
3.4	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	54
3.4.1	<i>ENSAIOS DL-EPR.....</i>	55
3.4.2	<i>POTENCIAL DE PITE.....</i>	56
3.5	AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	56

3.5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	56
3.5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	57
3.6	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES	58
3.7	MICRODUREZA.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	60
4.2	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES	
4.3	TAMANHO MÉDIO DE GRÃO.....	69
4.4	MICRODUREZA.....	70
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
4.5	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	77
4.5.1	Ensaio DL-EPR.....	77
4.5.2	Potencial de Pite.....	88
5	CONCLUSÃO.....	93
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis Duplex (AID's) são materiais estruturais que exibem uma combinação de alto limite de escoamento e tenacidade, e uma excelente resistência a corrosão localizada. Devido a tais características, eles estão sendo amplamente utilizados na indústria química, petroquímica, naval, nuclear e na indústria de papel. Melhores propriedades são obtidas com quantidades de fases aproximadamente iguais para austenita (γ) e ferrita (α), e alta proporção de elementos de liga. Ambos os fatores são responsáveis pela combinação atraente de propriedades mecânicas e resistência à corrosão (HAN et al, 2011).

Os aços inoxidáveis estão sujeitos a vários tipos de corrosão localizada, dentre os quais podem ser citados a corrosão por pites, a corrosão sob tensão e a corrosão intergranular. Normalmente estes tipos de corrosão localizada são causados em materiais sensibilizados que sofreram algum tipo de ciclo térmico, seja ele um processo de soldagem ou um tratamento térmico inadequado.

Após a soldagem dos aços inoxidáveis duplex a proporção de austenita e ferrita normalmente fica desequilibrada. Um tratamento térmico posterior seria favorável ao equilíbrio entre estas fases, por outro lado fases deletérias podem ser formadas com o processo de soldagem ou até mesmo no tratamento térmico.

Com a mudança microestrutural do metal após soldado, a resistência á corrosão e mecânica podem ficar comprometidas. Com as diferentes taxas de resfriamento o material pode se tornar sensibilizado, ou seja, poderá haver um empobrecimento em cromo de regiões adjacentes aos precipitados formados devido ao processo de soldagem. Nitretos, carbonitretos de cromo formam-se comumente nos contornos de grão, reduzindo o teor de cromo em regiões de sua vizinhança deixando o material mais susceptível a corrosão intergranular.

Não existem métodos normatizados de ensaios de corrosão para avaliação da sensibilização para os aços inoxidáveis duplex. Muitas técnicas têm sido reformuladas especificamente para esses aços tomando como base as normas ASTM A262 (1988), para aços austeníticos e ASTM A763 (1988), para aços ferríticos.

O emprego da técnica eletroquímica tem sido feita com sucesso nos últimos anos. Estes ensaios tornam-se mais simples e rápidos quando comparados aos de imersão (ASTM A262 e ASTM A763). Além de trazer uma análise quantitativa, os ensaios eletroquímicos têm sido largamente utilizados para avaliação da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis e ligas de níquel. Este método foi denominado de reativação eletroquímica potenciodinâmica (EPR) e possui algumas versões como: o *Single Loop* (SL: ciclo simples), *Double Loop* (DL: ciclo duplo) e *Simplified* (S: simplificado) que é o menos utilizado.

No presente trabalho procurou-se avaliar parâmetros de soldagem do processo *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW) pulsado sobre a resistência intergranular e por pite do aço inoxidável duplex UNS S32304. Aplicaram-se as técnicas de ciclo duplo para avaliação da corrosão intergranular e a curvas de polarização anódica para ensaios de corrosão por pites. Para análise das propriedades mecânicas utilizou-se o teste de microdureza Vickers.

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar o efeito da variação da frequência de pulso e do *pulse on time* do processo de soldagem GTAW pulsado na resistência à corrosão intergranular e por pite do aço UNS S32304.
- Correlacionar os parâmetros de soldagem com o grau de sensitização ou com o potencial de pite.

Para atingir tais objetivos foram empregados:

- Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica na versão ciclo duplo (DL-EPR).
- Ensaios de potencial de pite
- Ensaios de Microdureza.
- Exames das microestruturas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

2.1.1 *História dos Aços Inoxidáveis*

Devido à busca de materiais que resistam à corrosão e a oxidação, a siderurgia deu um grande salto quando fez a descoberta dos aços inoxidáveis. A descoberta destes aços ocorreu aproximadamente no início do século passado, quando pesquisadores de alguns países, em seus laboratórios, conseguiram obter uma liga ferro-cromo altamente resistente à corrosão.

O Aço inoxidável (AI) é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel e outros elementos de liga. Por definição os AI's devem apresentar porcentagem mínima de 11% do elemento cromo para obterem características físico-químicas superiores aos aços comuns, fazendo com que esses aços apresentem melhor resistência à corrosão atmosférica.

Os elementos de ligas são adicionados com a finalidade de se obter boas características de resistência à corrosão e mecânica. O cromo é um elemento típico para se obter tais finalidades.

Alguns elementos de liga, em particular o cromo, conferem uma excelente resistência à corrosão quando comparados com os aços carbono (MODENESI, 2009). As principais famílias dos aços inoxidáveis, classificados segundo a sua microestrutura, são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex.

Nos Estados Unidos, Christiam Dantsizen, em 1911, obteve aços ferríticos com cerca de 14 a 16% de cromo e com carbono entre 0,007 a 0,015%. Mais tarde, uma siderúrgica alemã chamada Krupp, através de seus pesquisadores desenvolveu, entre 1908 e 1910, diversos aços austeníticos, onde a Krupp veio à entrar com um pedido de patente em Berlim, no final de 1912. Tal patente se tratava de um aço inoxidável contendo 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono (MOREAU, 1998).

Em 1912 na Inglaterra, ao acaso, o inglês Harry Brearley, quando tentava produzir uma liga altamente resistente ao desgaste para ser usada em armas, obteve uma liga metálica altamente resistente à corrosão.

Estes aços são na verdade aços oxidáveis. O cromo da liga oxida-se em contato com um meio oxidante, formando uma camada passiva fina e estável em condições atmosféricas, camada esta constituída, principalmente, de óxido de cromo (Cr_2O_3), que apresenta como características a aderência, continuidade, alta resistividade elétrica e praticamente ausência de porosidade. Esses óxidos são responsáveis pela resistência dos aços inoxidáveis a diferentes meios corrosivos. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Para que a película de óxido seja efetiva, o teor mínimo de cromo no aço deve estar ao redor de 11%. Assim, deve-se tomar cuidado para não reduzir localmente o teor de cromo dos aços inoxidáveis durante o processamento (DIAS, 2009).

Essa camada tende a se tornar mais estável e uniforme como aumento do teor de cromo em solução sólida. Por ser muito fina, a película tem pouca interação com a luz e permite que o material continue a apresentar o seu brilho característico. Esse fenômeno é conhecido na metalurgia como passivação.

2.1.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Segundo Silva e Mei, os aços inoxidáveis auteníticos (AIA) podem ser classificados em dois subgrupos, os estáveis e os metaestáveis. São considerados estáveis, os aços austeníticos que mesmo após uma considerável deformação a frio, permanecem com a estrutura austenítica. Já os metaestáveis podem apresentar uma transformação martensítica induzida por deformação a frio.

A ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se a uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. Não é somente a matriz austenítica que determina as propriedades destes materiais. Numerosas fases, tais como ferrita delta, carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensitas induzidas por deformação podem estar presentes na microestrutura desses aços. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma

dessas fases têm influência marcante nas propriedades do material (PADILHA e GUEDES, 2004).

A estrutura austenítica (CFC) é estabilizada à temperatura ambiente pela adição de níquel e/ou outros estabilizadores desta estrutura, como manganês e nitrogênio, por exemplo. A estrutura austenítica os torna especialmente interessantes tanto para aplicações criogênicas (por não sofrerem transição dúctil-frágil) como para aplicações à temperatura elevada, em função da resistência ao amolecimento e resistência à deformação a quente. (SILVA e MEI, 2006)

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados em indústria alimentícia, automobilística, aeronáutica, em indústrias de papel entre outras, devido, principalmente, a sua alta resistência a corrosão em meios altamente severos e por terem alta resistência mecânica em altas temperaturas.

Os aços inoxidáveis austeníticos, não são resistentes à corrosão em meios contendo cloretos e há uma grande preocupação com relação a estes aços. É que, quando submetidos a temperaturas entre 400 e 900°C por um determinado tempo, podem sofrer um processo chamado de sensitização, que é um processo de precipitação de carbonetos de cromo (M_6C_3 , $M_{23}C_6$) nos contornos dos grãos deixando regiões adjacentes a esses contornos empobrecidas do elemento cromo, figura 2.1. E com isso estas regiões ficam com resistência à corrosão drasticamente comprometida, tornando o material suscetível à corrosão intergranular em determinados meios.

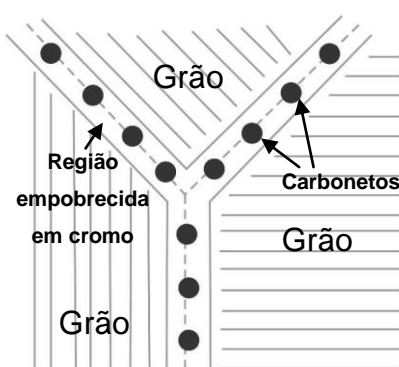


Figura 2.1- Precipitação de carbonetos nos contornos de grão

Pode-se citar o caso das zonas termicamente afetadas (ZTA) geradas pelas soldagens, que são susceptíveis a este tipo de corrosão já que no processo de

soldagem, o metal passa pela faixa de temperatura de precipitação de carbonetos. Tem-se então, a destruição da passividade do aço nessa região adjacente ao contorno de grão, com conseqüente formação de uma pilha ativa-passiva, onde os grãos constituem áreas catódicas relativamente grandes em relação às pequenas áreas anódicas que são os contornos dos grãos (GENTIL, 1996).

Pesquisadores desenvolveram o aço Tipo 347 com uma adição de nióbio e o Tipo 321 com uma adição de titânio. Esses elementos combinados com carbono impediram a formação de carbonetos de cromo e o empobrecimento em cromo durante a soldagem. Os Tipos 347 e 321 são chamados de aços "estabilizados" (TUTHILL, 2005). Esses elementos de liga possuem uma maior afinidade pelo carbono e precipitam-se primeiro quando comparados ao carboneto de cromo.

Dentre as mais importantes modificações de composição que melhoram a resistência à corrosão são: a adição de molibdênio, ou molibdênio mais nitrogênio, para melhorar a resistência a corrosão por pites e a corrosão em frestas. Reduzindo o teor de carbono ou estabilizando-o com titânio ou nióbio mais tântalo, reduz-se a corrosão intergranular em materiais soldados. A adição de níquel e cromo melhora a resistência a oxidação em altas temperaturas e a resistência mecânica. Já a adição de níquel é utilizada para melhorar a resistência a corrosão sob tensão (SEDRICKS, 1996).

2.1.3 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Aços Inoxidáveis Ferríticos (AIF), são classificados desta forma devido à predominância da fase ferrita (α) em sua microestrutura.

Esses aços possuem boa resistência a corrosão sob tensão, corrosão por pites, e corrosão por frestas (principalmente em ambientes contendo cloretos). Eles são usados em uma gama de aplicações onde a resistência a corrosão, ao invés de propriedades mecânicas (resistência, tenacidade e ductilidade), é o requisito principal de serviço (LIPPOLD, 2005).

Uma de suas limitações é que esses aços possuem soldabilidade inferior quando comparados aos austeníticos. A principal causa dessa limitação é devido à presença do elemento carbono nesta liga. Teores de 0,01% C são suficientes para produzir a

sensitização nesses aços (FOLKHARD, 1988). Neste sentido pode-se pensar que diminuindo o teor de carbono, o aço apresente maior resistência à corrosão intergranular.

Nesses materiais, resfriamentos rápidos até a temperatura ambiente, a partir de 900°C, não impedem a precipitação de carbonetos e/ou nitretos ricos em cromo nos contornos de grão. Ao redor desses precipitados, são formadas regiões pobres em cromo, as quais, se não atingem o teor mínimo de cromo (12%) para produzir passividade, podem ser atacadas por meios agressivos e produzir corrosão intergranular. Essa condição pode ocorrer durante processamentos termomecânicos ou por soldagem (GIRALDO, 2001).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam baixa solubilidade para certos elementos intersticiais como carbono e nitrogênio. Também exibem uma transição brusca de comportamento dúctil para frágil (PIRES, 2002).

2.1.4 Aços Inoxidáveis Duplex

Aços inoxidáveis duplex dependem de um equilíbrio de austenita (γ) e ferrita (δ) na microestrutura para fornecer uma combinação única de propriedades. O balanço ótimo das fases é normalmente considerado cerca de 1/1. Inúmeros problemas podem surgir quando a razão austenita/ferrita não estiver balanceada. Por exemplo, pouca austenita pode levar relativamente à perda da tenacidade e de resistência à corrosão uniforme, enquanto excessiva austenita vai diminuir a tenacidade e pode prejudicar a resistência à corrosão sob tensão (CANADIAN WELDING BUREAU).

Os aços inoxidáveis tradicionais não apresentam a combinação adequada de resistências mecânica e à corrosão por pite, necessárias em uma série de aplicações, principalmente na presença de água do mar, como é o caso de equipamentos utilizados nas plataformas *offshore*.

Uma categoria de aços inoxidáveis, relativamente nova, denominada duplex e superduplex reúnem essas características de forma satisfatória. Esses materiais surgiram na década de 70 nos Estados Unidos e na Europa e somente a partir da década de 90 vem sendo utilizada fortemente no Brasil.

O aço UNS S32304 tem sido comumente usado para fabricação de tanques na indústria de papel e celulose, em muros de proteção em plataformas *offshore* e na indústria de alimentos e bebidas (OLSSON e SNIS, 2007). Esse aço tem baixo teor de Mo, e por isso é chamado de *lean duplex*. Possuem resistência à corrosão similar a do aço UNS S316L, sendo mais resistente mecanicamente, fato que justifica sua utilização crescente em relação aos austeníticos.

O nitrogênio é usualmente adicionado como elemento de liga para acelerar a formação da fase austenita e estabilizá-la, e também para promover a resistência à corrosão por pite. Molibdênio, tungstênio e/ou cobre são adicionados em algumas ligas para promover resistência à corrosão (LIPPOLD, 2005).

Os aços inoxidáveis duplex (AID's) são largamente utilizados por possuírem boas propriedades mecânicas e resistência ao pite. A alta resistência à corrosão destes aços é devido à presença dos elementos de liga como Cr, Mo e N, a qual também depende da microestrutura (SILVA, 2010). A microestrutura e combinação de propriedades são obtidas, em geral, pelo aumento dos teores de cromo e molibdênio e nitrogênio. Enquanto os três elementos aumentam a resistência à corrosão, o nitrogênio, como soluto intersticial, tem efeito muito favorável sobre a resistência mecânica (SILVA e MEI, 2006).

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, uma vez que a estrutura estável em altas temperaturas passou a ser metaestável à temperatura ambiente, e para qualquer insumo de energia na forma de calor que receberem, sempre haverá uma forte tendência termodinâmica de "buscar" uma condição de equilíbrio mais estável, e isso implica em precipitações de fases secundárias (MARTINS e CASTELETTI).

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX: SOLDABILIDADE E ASPECTOS METALÚRGICOS

Soldagem é um inevitável processo de fabricação para uma larga aplicação industrial do aço inoxidável duplex. Durante a fusão da soldagem, o metal a ser soldado (metal base, MB) dos AID's está sujeito a uma série de ciclos térmicos, com desfavorável transformação microestrutural na zona termicamente afetada (ZTA) e

na zona fundida (ZF). Na ZTA especialmente próximo à linha de fusão, a liga é aquecida para uma elevada temperatura próxima de 1300 °C em um curto intervalo de tempo, permanecendo nesta temperatura por aproximadamente 5 segundos, e isso leva o material a um processo chamado de ferritização, e então é resfriada para 800 °C em uma taxa muito elevada (TAN et al, 2011). O resultado da transformação nesta região será da austenita primária, do metal base se espalhando em pequenas ilhas de austenita dentro de grãos de ferrita. Devido à taxa elevada de resfriamento, novas fases podem ser formadas, por exemplo, os nitretos de cromo que são precipitados comuns encontrados nestes aços durante o processo de soldagem. Alguns elementos de liga ou até mesmo o gás de proteção, utilizado na soldagem, podem ser benéficos, reduzindo ou até extinguindo a formação de fases indesejáveis no processo.

Na solidificação da zona fundida o balanço entre as fases austenita e ferrita é desequilibrado. Normalmente a ferrita aparece em maiores proporções circundadas pela austenita, que vem aparecer nos contornos dos grãos. A adição de nitrogênio pode provocar um equilíbrio entre estas fases na zona fundida, pois este elemento é um estabilizante da austenita em temperatura ambiente. Por isso uma maneira de se diminuir o teor de ferrita na ZF, seria utilizar o nitrogênio como gás de proteção no processo de soldagem.

Os efeitos do desequilíbrio entre as fases são mudanças nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão intergranular e por pites.

A microestrutura tem efeito dominante sobre o desempenho dos aços inoxidáveis e depende diretamente da composição química e do tratamento térmico realizado. Em vista da complexidade dos sistemas envolvidos (em geral, no mínimo, os efeitos dos elementos cromo, carbono e níquel precisam ser considerados), representações simplificadas das relações de fases em função da composição química são empregadas. Uma das representações é o diagrama de Schaeffler e Delong, figura 2.2. Todos os elementos estabilizadores da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) são computados em um valor de “cromo equivalente ($Cr_{\text{equivalente}}$)” e os estabilizadores da estrutura cúbica de face centrada (CFC) em um valor de “níquel equivalente ($Ni_{\text{equivalente}}$)”, equações 2.1 e 2.2 respectivamente (COLPAERT, 2008):

$$Cr_{\text{equivalente}} = \%Cr + 1,5\%Si + \%Mo \quad (2.1)$$

$$Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + 30 \times (\%C + \%N) + 0,5 \times (\%Mn + \%Cu + \%Co) \quad (2.2)$$

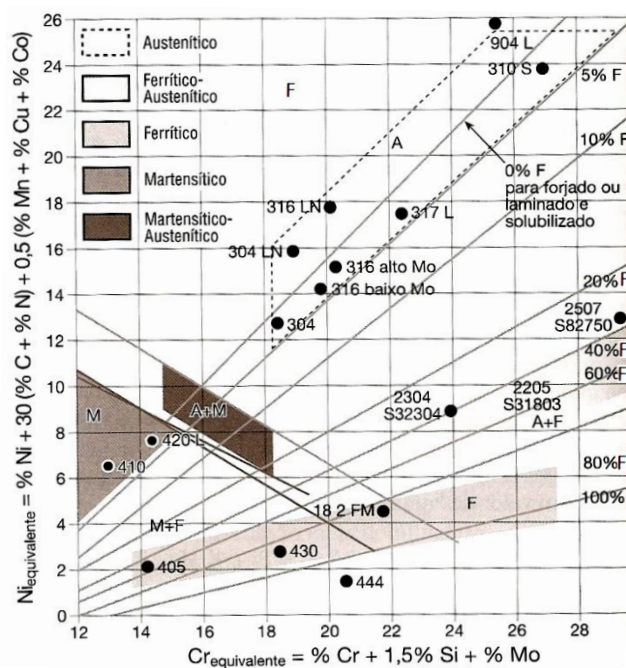


Figura 2.2- Diagrama de Schaeffler. Regiões de composição química das diferentes famílias indicadas (COLPAERT, 2008)

Pelo diagrama de Schaeffler é possível prever a microestrutura que será formada ao final da solidificação.

Os AID's são baseados nos diagramas de fase ternários Fe-Cr-Ni. A figura 2.3 mostra um diagrama pseudo-binário com 70% de ferro (STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007).

Devido à grande quantidade de elementos de liga, os aços inoxidáveis duplex apresentam um comportamento de precipitação bastante complexo. Isto é reforçado por uma distribuição diferencial destes elementos na fase ferrítica e austenítica. As precipitações intermetálicas são de grande interesse, pois além de sua influência sobre as propriedades mecânicas, as propriedades corrosivas são fortemente influenciadas (STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007).

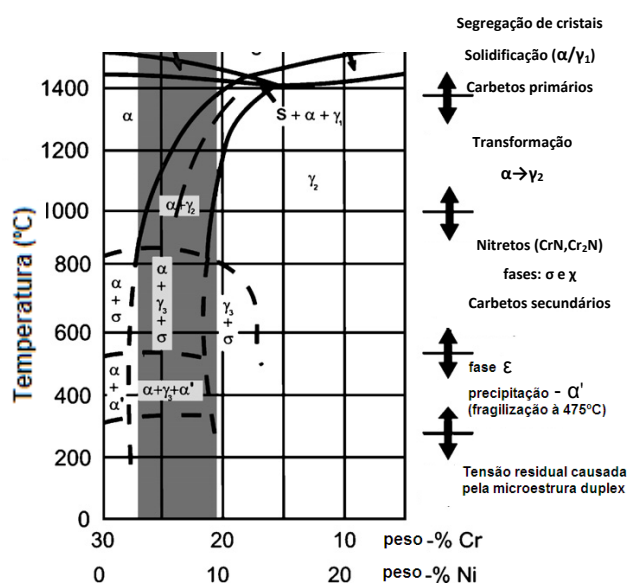


Figura 2.3- Diagrama de fase pseudo-binário do Fe–Cr–Ni em seção com 70% Fe (adaptação de STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007)

O processo de solidificação do aço inoxidável duplex é muito difícil de ser estudado. Inicialmente solidifica-se como ferrita. A transformação subsequente da ferrita em austenita ocorre no estado sólido em temperaturas na faixa de 1100 °C a 1300 °C. Em um material forjado o efeito é conseguido com tratamento térmico controlado e apropriado. No caso da soldagem, entretanto, a rápida taxa de resfriamento pode suprimir a transformação da ferrita para austenita no metal de solda, de tal forma que pode conter valores significativamente maiores de ferrita quando comparado ao metal base. Precipitados, tais como carbonetos e nitretos também são fatores que podem influenciar nas propriedades dos aços inoxidáveis duplex durante a soldagem (CANADIAN WELDING BUREAU).

O estudo de precipitações de fases intermetálicas nos AID e AISD têm sido baseados geralmente em tratamentos isotérmicos, e tem-se constatado precipitação suficiente para deteriorar as propriedades, para tempos maiores que 100 segundos, em temperaturas entre 850 e 950 °C. A diferença entre os ciclos térmicos dos tratamentos isotérmicos e os ciclos térmicos experimentados na soldagem está no fato de que na soldagem apresentam-se aquecimentos e resfriamentos consecutivos, as velocidade e temperaturas de pico que dependem dos parâmetros de soldagem e das propriedades físicas do material. Os tamanhos dos precipitados obtidos a partir de tratamentos isotérmicos são maiores, enquanto os precipitados

resultantes de ciclos de soldagem são mais finos e se encontram bem mais distribuídos (GIRALDO, 2001).

A figura 2.4 mostra um diagrama de fase pseudo-binário de alguns aços inoxidáveis duplex comerciais em elevada temperatura em função da razão $Cr_{equivalente}/Ni_{equivalente}$.

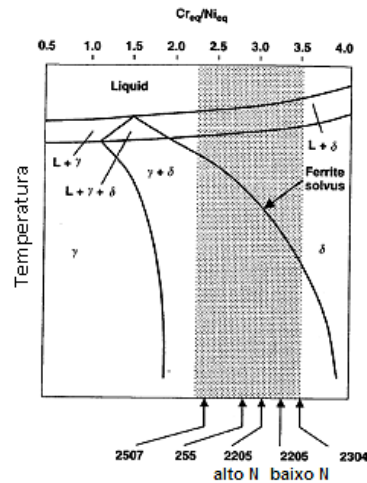


Figura 2.4- Diagrama de fase pseudo-binário de alguns aços inoxidáveis duplex comerciais em elevada temperatura (adaptação de LIPPOLD, 2005)

A solda dos AID's contém uma mistura de austenita e ferrita em diferentes proporções quando comparada ao metal base. A proporção de cada fase vai depender dos elementos de liga contido neste aço e da forma do resfriamento. A cinética de resfriamento da zona fundida contribui para a formação da fase ferrita em maiores proporções.

A figura 2.5 mostra um diagrama de equilíbrio Fe-Cr. O campo austenítico pode ser aumentado ou diminuído com a adição de certos elementos de liga. O que se observa é que o cromo “abre” o campo ferrítico e o níquel “abre” o campo austenítico. Esta alteração na microestrutura que os elementos citados introduzem no aço também ocorre com outros elementos de liga. De uma maneira geral, elementos que provocam um comportamento semelhante ao cromo são denominados “elementos ferritizantes” (alfagênos), como Si e Mo, e os que se assemelham ao níquel são “elementos austenitizantes” (gamagênos), como o Cu, C, Mn e N (MOREAU, 1998; SILVA, 2010).

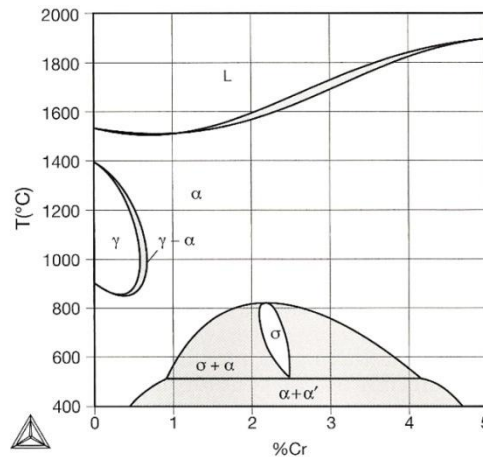


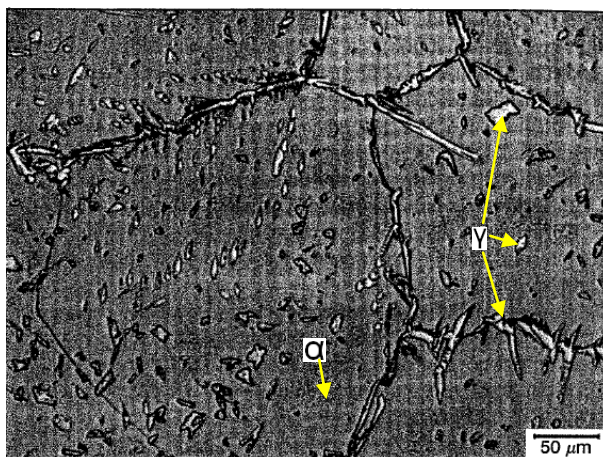
Figura 2.5- Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (COLPAERT, 2008)

A adição de 1-10% em volume de nitrogênio ao gás de proteção durante um processo de soldagem tem a finalidade de aumentar o teor de austenita na ZF e manter o seu teor original na ZTA. Como o nitrogênio é um elemento austenitizante, o seu aumento acarreta em uma fração volumétrica maior de austenita na ZF (RAMÍREZ, 1997). Assim podem ser obtidas proporções de austenita e ferrita próximas ao do metal base.

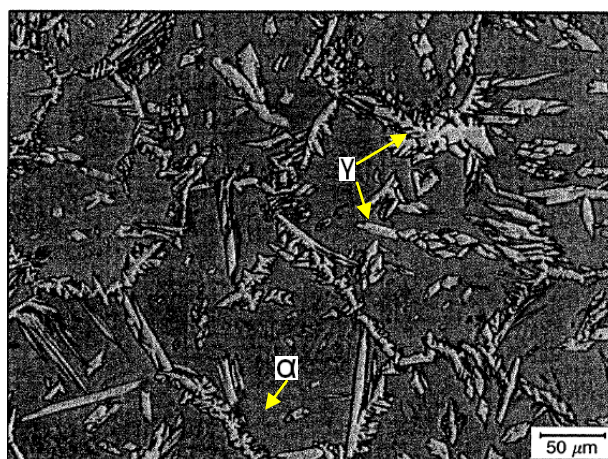
A adição de Mo aumenta a resistência à corrosão por pite. Esse elemento possui uma maior afinidade com alguns elementos que seriam ligados com o cromo, fazendo com que regiões empobrecidas em cromo sejam reduzidas. Mas por outro lado pode haver precipitação indesejável de fases intermetálicas ricas em molibdênio.

A figura 2.6 mostra diferentes proporções de fases obtidas em soldas. A austenita (γ) é a fase mais clara e a ferrita (α) em cinza escuro.

Para evitar tais efeitos são adicionados elementos de liga ou um tratamento pós-soldagem, com a finalidade de equilibrar os teores de ferrita e de austenita.



(a)



(b)

Figura 2.6- Microestrutura da ZTA de um aço inoxidável duplex: (a) Ferrita em elevada proporção; (b) Ferrita em moderada proporção (adaptação de LIPPOLD, 2005)

2.2.1 Precipitação de fases deletérias

A precipitação de fases nos AID é fortemente dependente da temperatura e do tempo de permanência na faixa de precipitação. Assim sendo, muitos fatores podem influenciar o grau de precipitação nesses aços, podendo-se destacar os parâmetros de soldagem, mais especificamente a energia de soldagem, composição química do aço e geometria da junta (MENEZES, 2005).

Para evitar precipitação de outras fases na ZTA, recomenda-se a limitação do tempo de resfriamento próximo de 20 segundos, principalmente quando se solda materiais de espessura fina (FOLKHARD apud GIRALDO, 2001).

Apesar de boas propriedades mecânicas no estado solubilizado, os aços inoxidáveis duplex podem ser fragilizados quando aquecidos em determinadas faixas de temperatura, devido à precipitação de outras fases. Pode-se dizer que a temperatura de serviço dos aços inoxidáveis duplex não deve ultrapassar os 300°C (TAVARES, 2001).

Inevitavelmente, uma grande quantidade de componentes de aço inoxidável é utilizada em elevadas temperaturas. Em exposição à altíssima temperatura, uma variedade de fases pode precipitar nas diferentes classes dos Al's, essa precipitação tem profundas repercussões sobre as propriedades do material. A fase mais comum de aparecer em todas as classes é o carboneto $M_{23}C_6$ (LO, SHEK e LAI, 2009).

A figura 2.7 mostra as fases propensas a aparecerem nos aços inoxidáveis. A adição de certos elementos de liga pode modificar a posição destas curvas.

Já a figura 2.8 representa um diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) do aço inoxidável duplex UNS S32205. Percebe-se que um minuto é o tempo necessário para que precipitações de nitretos, carbonetos e novas fases aconteçam. Tal fato pode ocorrer quando esse aço estiver exposto a uma faixa de temperatura entre 700 °C e 900 °C.

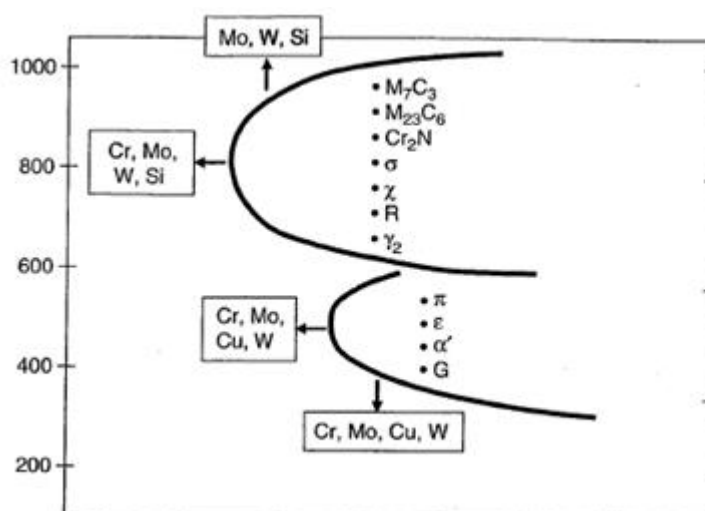


Figura 2.7- Efeito dos elementos de liga na precipitação de fases (adaptação de LIPPOLD, 2005)

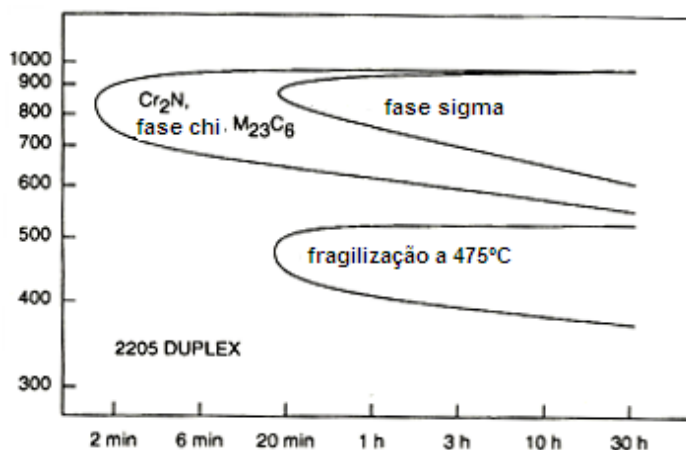


Figura 2.8- Diagrama TTP do aço UNS S32205 (adaptação de HERBSLED apud SEDRIKS)

Evitar a precipitação destes compostos é um desafio importante, especialmente no desenvolvimento de procedimentos de soldagem para estes materiais (COLPAERT, 2008).

- **Fase α'**

A fase α' forma-se em uma faixa de temperatura entre 350 e 550 °C. Precipitações tais como, as fases sigma, chi, α' e nitretos de cromo devem ser evitadas. Percebe-se claramente na figura 2.7 que a adição de elementos como Cr, Mo e W aceleram a formação destes precipitados.

Vários estudos têm mostrado que o surgimento desta fase acontece devido a uma decomposição espinodal da ferrita. O resultado desta decomposição é a formação de duas fases, a ferrita com menor teor em cromo e a fase α' com um teor de cromo mais elevado deixando regiões ao seu entorno mais susceptível à corrosão.

- **Austenita secundária (γ_2)**

A formação da austenita secundária é mais prevalente no metal de solda e na zona termicamente afetada (ZTA) em soldagem multipasse, e pode significativamente alterar o balanço da ferrita e austenita da microestrutura (FOLKHARD, 1988). A γ_2 pode se formar pelo crescimento de ilhas de γ pré-existentes. Partículas de Cr_2N podem ser pontos de nucleação de γ_2 na ZTA em soldas multipasse (SILVA, 2010).

O empobrecimento em cromo causado pela formação de algumas fases tais como: a precipitação de nitretos, carbonetos e fases χ , π e R, pode levar o surgimento da austenita secundária, visto que o cromo é um elemento estabilizador da ferrita.

- **Fase sigma (σ)**

A fase sigma é intermetálica e não magnética. Quanto ao sistema ternário do níquel-ferro-cromo, a fase sigma é uma fase termodinamicamente estável que se forma em locais ricos em cromo do diagrama de fases pseudo-binário Fe-Cr-Ni. Tipicamente, a fase sigma precipita entre 600 °C e 1000 °C. O mecanismo de precipitação é uma transformação eutetóide da ferrita em fase austenita e sigma (STORZ, POHL e GLOGOWSKI, 2007). É uma estrutura tetragonal e é basicamente um composto intermetálico Fe-Cr-Mo (GIRALDO, 2001).

A interface ferrita/austenita possui energia interfacial alta e é considerado o local mais favorável para a precipitação deste intermetálico (MARTINS e CASTELETTI, 2009). As partículas de fase sigma nucleiam normalmente nas interfaces ferrita/austenita e crescem para o centro dos grãos de ferrita (MARTINS e CASTELETTI, 2005).

A presença da fase sigma, 55%Fe-29%Cr-5%Ni-11%Mo, aumenta a dureza, mas reduz a ductilidade, a tenacidade e a resistência à corrosão localizada (SEDRIKS, 1996). Essa fase pode ser novamente dissolvida na matriz em temperaturas acima de 1050 °C, que é a temperatura comumente utilizada para a solubilização dos aços inoxidáveis duplex.

A precipitação da fase sigma é facilitada pela adição do tungstênio na faixa entre 0 a 1% e é um pouco reprimida por adições de tungstênio na faixa entre 1 a 3% (SEDRIKS, 1996).

Storz também afirma que há morfologias desta fase para diferentes temperaturas. Portanto, menor velocidade de difusão provoca maior supersaturação local e leva a uma maior densidade de precipitações.

- **Fase Chi (χ)**

A fase χ pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex e sua precipitação também está associada com efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas e de corrosão (ESCRIBA et al, 2009).

A fase χ tem sido menos estudada do que a fase σ . Nos AID, essa fase ocorre em menor quantidade quando comparada a fase sigma. Mesmo em pequenas proporções, causam danos à resistência desses aços. A fase chi normalmente aparece primeira do que a sigma, comumente na interface ferrita/ferrita, podendo aparecer entre grãos de ferrita/austenita (ESCRIBA et al, 2009).

Esta fase é caracterizada por 52%Fe-21%Cr-22%Mo-5%Ni. Devido ao enriquecimento de molibdênio, regiões adjacentes a esta fase ficam empobrecidas deste elemento. A fase chi, embora muito parecida com a fase sigma nas observações de microscópio óptico, diferencia-se desta por ser mais rica em Mo (SILVA, 2010). Aços com baixo teor de Mo, portanto, são menos propensos a formarem essa fase. Isso faz com que a resistência ao pite seja prejudicada. Assim como a fase sigma, esta fase pode ser novamente dissolvida por tratamentos térmicos acima de 1050 °C. É considerada uma fase metaestável, pois a fase sigma se forma posteriormente.

Estudos recentes descobriram que o tungstênio melhora a formação da fase chi, mas tem um efeito oposto sobre a fase sigma em determinadas quantidades (LO, SHEK e LAI, 2009).

- **Fase R e π**

Vários estudos recentes têm se dedicado à fase R que se forma em aços inoxidáveis duplex. Sua formação acontece entre as temperaturas de 550 °C e 700 °C. É uma fase intermetálica rica em molibdênio formada na ferrita e na interface ferrita/austenita dos AID's, podendo levar a uma perda rápida e grave da tenacidade. A dimensão desta fase está próxima de 0,1 μm (LO, SHEK e LAI, 2009).

A fase π é um nitreto que foi encontrado precipitado dentro do grão da fase ferrita de um aço inoxidável duplex 22%Cr-3%Mo-8%Ni e Mn em uma liga de aço inoxidável austenítico (LO, SHEK e LAI, 2009).

- **Carbonetos de cromo (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)**

Nos aços inoxidáveis, diferentes tipos de carbonetos podem ser formados. Indiscutivelmente, entre os diversos precipitados, o carboneto $M_{23}C_6$, é o mais estudado, em razão da sua ocorrência quase sempre nos aços inoxidáveis (LO, SHEK e LAI, 2009).

Os aços inoxidáveis, quando aquecidos numa faixa de temperatura de 500 a 850 °C, o carbono contido nesses aços pode formar pequenos carbonetos juntando-se ao cromo. Esses carbonetos se formam preferencialmente nos contornos de grão e causam um empobrecimento em cromo em regiões ao seu entorno ou até mesmo na própria matriz. O baixo teor em cromo destas regiões resulta na perda de resistência à corrosão e pode-se dizer que este aço se encontra sensibilizado.

A adição de nitrogênio retarda a formação destes carbonetos. Já a adição de elementos como o V, Nb, Ti, Zr e Ta, o carboneto MC é formado preferencialmente quando comparado com o $M_{23}C_6$.

O tratamento de solubilização consiste em aquecer o material em uma faixa de temperatura entre 1000 a 1150 °C por um determinado tempo para que estes precipitados sejam dissolvidos pela matriz, seguido de um resfriamento brusco para que não haja tempo suficiente para a formação indesejada destes carbonetos.

Pequenas partículas de carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$, com cerca de 0,1 μm também pode ser encontrado associado com a fase sigma em interfaces ferrita/austenita. A precipitação interfacial de $M_{23}C_6$ está associada com a partição de carbono e cromo nas fases austenita e ferrita, respectivamente. Partículas do carboneto $M_{23}C_6$ são às vezes, encontrados completamente cercados por partículas de fase sigma em forma de bastões (MARTINS e CASTELETTI, 2009). A sua formação também precede a fase sigma.

- **Nitretos de cromo (Cr_2N)**

A formação desta fase é favorecida pelo aumento de N como elemento de liga nos AID e AISD. A precipitação de Cr_2N acontece no intervalo de temperaturas de 700 °C a 900 °C, ocasionado pelo rápido resfriamento que ocorre no processo de

solubilização. Como consequência de uma supersaturação de nitrogênio na ferrita (GIRALDO, 2001).

A solubilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis é relativamente baixa, particularmente na ferrita. A adição de manganês nos aços inoxidáveis austeníticos aumenta a solubilidade do nitrogênio. Nos aços inoxidáveis ferríticos e duplex, Cr_2N vai ser precipitado na fase ferrita se o limite de solubilidade for excedido, como pode ser observado em metais soldados e nas ZTA's dessas ligas se apreciável austenita não se formar durante o resfriamento acima da temperatura 1100 °C (CANADIAN WELDING BUREAU).

Nitrogênio geralmente está presente como uma impureza nos aços inoxidáveis, mas existe uma adição intencional para alguns aços inoxidáveis austeníticos e quase todos os duplex. Para os aços inoxidáveis duplex, o nitrogênio é adicionado para melhorar a sua resistência, mas o mais importante, para melhorar a resistência à corrosão por pite e por frestas. Alguns AID's contêm até 0,3% em peso de nitrogênio.

A precipitação dos nitretos é preferencial nos contornos de grão ferrita/ferrita, mas também pode ocorrer no interior dos grãos. Tem um forte efeito na resistência à corrosão, pois sua precipitação produz o empobrecimento de cromo no grão e nos seus contornos (JOSEFSSON et al, apud GIRALDO, 2001).

2.3 CORROSÃO

Os problemas causados pela corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades. Um projeto mal dimensionado, ou seja, quando não são considerados os aspectos corrosivos, pode levar o material à fratura sem que seja notória sua perda de massa. A corrosão por pite é um caso típico dos aços inoxidáveis e pode trazer várias perdas como: vidas humanas e econômicas.

A corrosão é definida como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL,1996).

Quase sempre a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água,

juntamente como gás oxigênio ou íons de hidrogênio, num meio condutor. (SILVA, 2010).

O uso de ensaios laboratoriais para averiguação da qualidade do produto acabado é de suma importância, pois, muitas vezes simulam as condições que alguns equipamentos estarão submetidos. Condições tais como temperatura de operação e meios agressivos.

2.3.1 Corrosão por pite

O filme de óxido fino aderente e passivo, que protege contra a corrosão do aço inoxidável também introduz novos problemas na avaliação do comportamento de corrosão. Quando ocorre corrosão em aços inoxidáveis, o filme de óxido protetor é tão forte e aderente que a corrosão é geralmente localizada, que normalmente acontece em alguns defeitos locais no filme (TUTHILL, 2005).

Devido à corrosão por pites ser localizada, é um equívoco supor que a perda de massa é relativamente uniforme sobre a área total da amostra, já que essa é quase imperceptível.

Em determinados meios, notadamente aqueles que contêm cloretos, os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos mostram propensão a sofrer a corrosão por pites.

Esse tipo de corrosão possui dois estágios, iniciação e crescimento. O último é um processo auto-sustentável, isto é, cresce continuamente independente da necessidade de novos ataques agressivos. Embora a corrosão por pites, é uma forma muito grave, já que muitas vezes um único pite é suficiente para paralisar um equipamento.

Corrosão por pite é um problema muito comum para os aços inoxidáveis e uma das principais causas para esse fenômeno indesejável pode ser atribuída à presença de impurezas. Vários estudos foram dedicados sobre os efeitos nocivos de inclusões contendo várias impurezas. Apesar do grande número de pesquisas, controvérsias ainda existem (LO, SHEK e LAI, 2009).

2.3.2 Sensitização

Vários estudos sobre a sensitização nos aços inoxidáveis apontam a ideia de que o mecanismo do ataque intergranular em ambos os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos derivam de um mesmo fenômeno básico. O empobrecimento em cromo da matriz em regiões adjacentes aos precipitados formados nos contornos de grão como, por exemplo, carbonetos e nitretos (SEDRIKS, 1996).

A sensitização nos AID's pode ser entendida pela figura 2.9, que mostra um contorno de grão entre austenita/ferrita. A figura ilustra o teor de cromo ao longo dos grãos. Percebe-se que o teor de cromo entre o carboneto ($M_{23}C_6$) e a ferrita é menos acentuado. Isso ocorre devido à difusão do cromo ser 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita, e isso faz com que o carboneto cresça mais rápido dentro da ferrita (SEDRIKS, 1996).

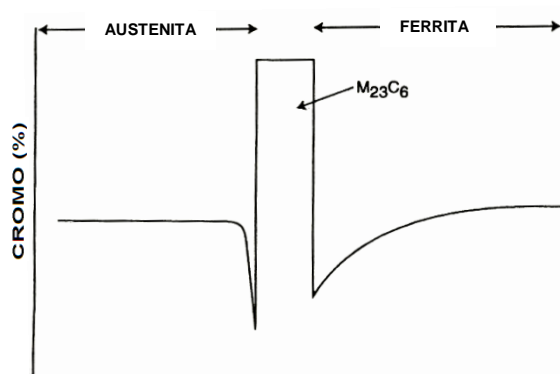


Figura 2.9- Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIKS, 1996)

Devido aos efeitos térmicos que o material é submetido durante o processo de fabricação, ou até mesmo em um processo de soldagem, o material pode sofrer algumas modificações microestruturais locais. No processo de soldagem o aquecimento local resulta na modificação da natureza das fases ou de suas composições, que é o caso da formação das fases deletérias dos aços inoxidáveis.

A corrosão intergranular de aços inoxidáveis deve ser sempre considerada quando esses materiais passam por um tratamento térmico prolongado em temperatura inferior a 500 °C, ou aquecimentos em temperaturas entre 500 °C a 900 °C, como por exemplo, na soldagem (GENTIL, 1996).

A sensibilização pode resultar de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento através da faixa de temperatura de sensibilização ou de condições de trabalho nesta mesma faixa (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

2.4 TÉCNICAS PARA AVALIAR A CORROSÃO INTERGRANULAR

Os testes de corrosão em sua maioria são acelerados, por isso o meio em que o teste é realizado tem pouca ou nenhuma relação com o meio em que o equipamento irá trabalhar. Apesar disso os ensaios permitem detectar as causas da corrosão. Uma das formas de se detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos, é o uso dos ensaios de imersão, especificados pela norma ASTM A262 (prática A), pela observação da microestrutura devido ao ataque eletrolítico em ácido oxálico (SILVA, 2010).

A norma ASTM A763 é utilizada para os aços inoxidáveis ferríticos. A principal diferença entre estas duas normas são os tempos dos ensaios. Ambas as normas são de suma importância para se criar uma norma para os aços inoxidáveis duplex e superduplex. A adaptação destas normas para testes em AID tem sido feita com sucesso e são bem aceitas pelos pesquisadores.

A prática A da norma ASTM A 262 é um método rápido de analisar se um determinado material está susceptível ou não a sofrer corrosão intergranular. O teste de ácido oxálico é utilizado para aceitação ou não do material. Este teste de corrosão consiste num ataque eletrolítico em uma solução de 10% de ácido oxálico por 1,5 min submetido a uma corrente de 1 A.cm^{-2} . A análise é visual e qualitativa e obedecem as estruturas vista em um microscópio óptico, que são:

- Degrau: onde são observados degraus entre os grãos, não apresentado valas;
- Dupla ou mista: onde possui algumas valas, além dos degraus, circundando partes dos grãos;
- Vala: um ou mais grãos são completamente circundados por valas.

A estrutura do tipo degrau significa que o material não está sensibilizado, pois os contornos de grãos estão livres de precipitados de carboneto de cromo. Enquanto a

estrutura tipo vala é obtida pela presença destes carbonetos, os quais são dissolvidos durante o ataque (ASSUMPÇÃO, 2009).

Para avaliação da perda de massa, a norma ASTM A763 (prática Z) é comumente utilizada para aços inoxidáveis ferríticos. O grau de sensitização é obtido pela perda de peso devido à dissolução das áreas empobrecida em cromo, e é expresso como a taxa de penetração (mm por mês). A perda de massa é quase que imperceptível, visto que pequenas regiões do material foram atacadas. A equação 2.3 exemplifica como é calculada a perda de massa.

$$Mpm = \frac{7290 \times W}{(A \times t \times d)} \quad (2.3)$$

Onde: W = perda de massa (g);

t = tempo de imersão (72 h);

A = área da amostra (cm²)

d = densidade do aço (7,7 ou 7,6 g.cm⁻³, dependendo do teor de cromo)

Nota-se que o ensaio de imersão é demorado, com duração de três dias cada ensaio. Por isso as técnicas eletroquímicas vêm sendo aplicadas, por serem de fácil aplicação, rápidas e por apresentarem uma análise quantitativa dos resultados.

2.4.1 Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR)

O teste EPR tem sido aplicado a uma variedade de materiais - aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex), à base de níquel, aços inoxidáveis de alta liga e aços ao carbono de baixa liga (ČÍHAL et al, 2007).

O levantamento de curvas de polarização anódica é um método eletroquímico que tem sido utilizado para distinguir materiais sensitizados de não sensitizados assim como para quantificar o grau de sensitização (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

Uma de suas inúmeras vantagens é que ela se presta a análise não destrutiva no local do ensaio. Medições EPR tendem a se concentrar nos modos de ciclo duplo (*Double loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation DL-EPR*) e/ou simples

(*Single loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation SL-EPR*) como técnica utilizada para estabelecer a resistência dos aços inoxidáveis e ligas a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão, e os estudos de precipitação nos contornos de grãos e outras alterações locais da estrutura e composição da liga. Pelo teste EPR, a amostra e/ou o objeto de campo a ser estudado (eletrodo de trabalho) é testado em soluções ácidas, na maioria das vezes constituídos por uma mistura de ácido sulfúrico (0,01-5 M H_2SO_4) e tiocianato de potássio (0,001-0,1M KSCN) (ČÍHAL et al, 2007).

Os testes eletroquímicos potenciodinâmicos são suficientemente sensíveis para detectar mudanças estruturais nos materiais tratados termicamente que vão muito além dos aços inoxidáveis somente, e podem ser usado como ensaios não-destrutivos que visam elucidar as propriedades e o comportamento dos materiais (ČÍHAL e ŠTEFEC, 2001).

O ensaio DL-EPR tem a vantagem de ser independente do acabamento superficial. Este teste foi usado pela primeira vez para aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a melhor vantagem desta técnica é que ela obtém um valor quantitativo do grau de sensitização ao invés de apenas uma apreciação qualitativa com ataques metalográficos (LOPEZ et al, 1997).

Devido à rapidez e aos resultados satisfatórios, estes ensaios tornaram-se comuns em pesquisas. Os ensaios eletroquímicos são realizados com ajuda de um potenciostato, o qual permite impor e/ou medir potencial e corrente no sistema metal/eletrólito de interesse. Tal sistema proporciona uma curva de polarização, cuja relação entre potencial e corrente, é uma representação prática muito usada.

Um metal em contato com um determinado meio adquire um potencial, conhecido como potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (E_{corr}). A figura 2.10 ilustra uma curva de polarização anódica típica que seria obtida em potenciostatos para um aço não sensitizado em um meio ácido. Nota-se que a densidade de corrente aumenta rapidamente até que seja atingido o potencial de equilíbrio da reação que acontece na superfície do material em contato com o eletrólito, ocorrendo à formação de óxidos insolúveis. Acima deste potencial haverá a formação de uma película superficial, que funciona como barreira entre o material e

o meio, ocasionando uma diminuição considerável da velocidade de corrosão. Esta condição é denominada passivação e o potencial onde isto ocorre é chamado de potencial de passivação (E_{pp}). Este potencial delimita duas regiões da curva de polarização: a ativa ($E_{corr} < E < E_{pp}$) e a passiva ($E > E_{pp}$). A densidade de corrente crítica (Δi_{crit}) se encontra no eixo das abscissas (GIRALDO, 2006).

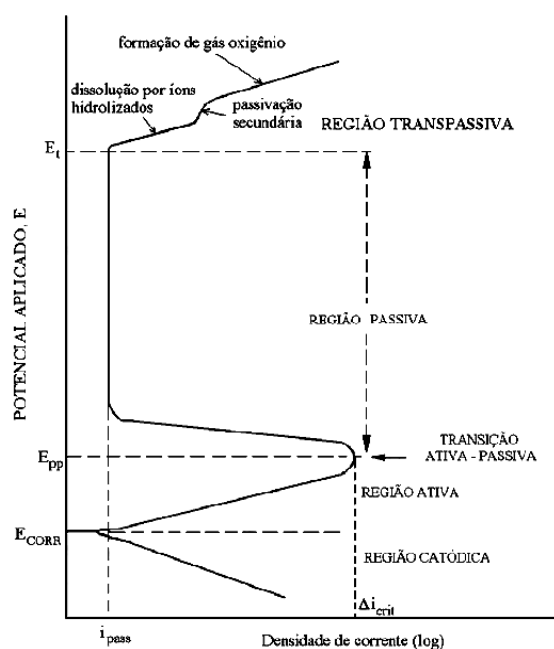


Figura 2.10- Curva de polarização de um aço que sofre passivação (adaptação SEDRIKS, 1996)

2.4.1.1 SL-EPR

O desenvolvimento desta técnica surgiu por volta de 1974 por Clarke e pesquisadores (ČÍHAL e ŠTEFEC, 2001).

O procedimento para realização deste teste, o qual tem sido referenciado pela norma ASTM G108. Trata-se dos aços inoxidáveis austeníticos 304 ou 304L. Esta norma tem sido utilizada para ensaios de outros aços inoxidáveis com sucesso. O preparo do ensaio consiste no polimento da superfície do material com pasta de diamante de 1 μm , é utilizada como eletrólito a solução contendo 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN a 30 $^\circ\text{C}$. Depois de estabilizado o potencial de corrosão, E_{corr} (~ -400 mV_{SCE} , em relação ao eletrodo de calomelano (SCE)), permanecendo por dois minutos, o potencial da amostra é levantado para 200 mV_{SCE} , o qual se encontra passivado, por dois minutos. Após este estágio de passivação, o potencial é varrido até o E_{corr} em uma taxa de 6 $\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ ($1,67$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Essa varredura do potencial resulta

em uma reativação da amostra, envolvendo a quebra do filme passivo preferencialmente em regiões empobrecidas em cromo do material.

Como consequência desta varredura do potencial, é possível obter um gráfico da potencial x log.corrente que pode ser visto na figura 2.11. A área sombreada na curva é proporcional a carga, Q (em *Coulomb*, normalizada pelo tamanho da amostra e pelos tamanhos dos grãos) despendida da reativação, é usada para medir a sensitização. Num material não sensitizado o filme passivo permanece essencialmente intacto, e o tamanho da curva de reativação é relativamente pequeno.

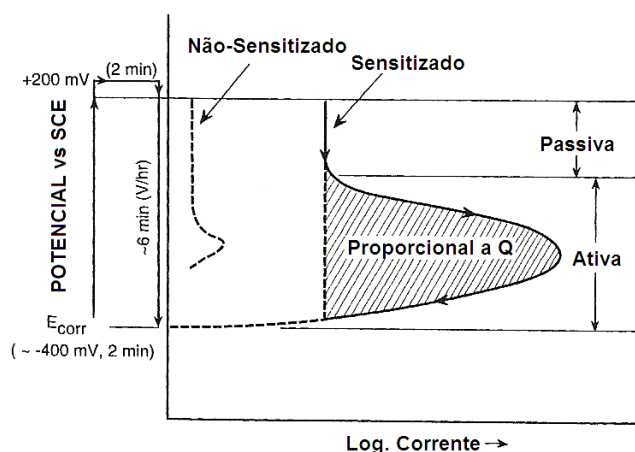


Figura 2.11- Esquema da curva EPR para um aço AISI 304 sensitizado e não sensitizado (adaptação da norma ASTM G 108 – 94, 2004)

Uma vez que a carga medida, Q , é gerada por regiões empobrecidas em cromo, sua medida vai depender desta área. Segundo Sedriks, no desenvolvimento do teste SL-EPR foi assumido que:

- o ataque corrosivo foi restringido aos contornos de grãos;
- o ataque é distribuído uniformemente sobre toda área do contorno de grão;
- a largura do contorno de grão atacado é de 1×10^{-4} cm.

Assumindo essas condições, a área total dos contornos de grão, X , é dada pela equação 2.4.

$$X = A_s(5.1 \times 10^{-3} e^{0.35.G}) \quad (2.4)$$

Onde A_s é a área superficial do corpo de prova (cm^2) e G é o tamanho do grão ASTM visualizado com aumento de 100 vezes (ASTM E112). Tendo o valor da área dos contornos de grão, permite que a carga medida, Q , seja normalizada, usando a equação 2.5, a um valor que é aproximadamente independente do tamanho do grão.

$$Pa = \frac{Q}{X} \quad (2.5)$$

Onde Pa é a carga normalizada em Coulomb/ cm^2 . Um valor de Pa pode ser selecionado para um determinado nível de sensitização para uma determinada aplicação correlacionando o conhecimento de serviço do material (SEDRIS, 1996).

As maiores dificuldades em se utilizar este tipo de teste em campo são a necessidade de se medir o tamanho de grão e de polir a área do material a ser testada até $1 \mu\text{m}$. O teste de ciclo duplo, foi desenvolvido para superar estas dificuldades, descartando a medida do tamanho de grão e a relevância do polimento da superfície a ser ensaiada.

2.4.1.2 DL-EPR

O desenvolvimento desta técnica surgiu dois anos antes da SL-EPR por Desestret e pesquisadores (ČÍHAL e ŠTEFEC, 2001). O ensaio foi desenvolvido para diminuir o tempo de preparação da amostra em campo, não sendo necessário o polimento da superfície até $1 \mu\text{m}$; neste método podem ser empregados acabamentos com lixa #100 (ASSUMPÇÃO, 2009).

Por outro lado, o teste de duplo ciclo é uma curva cíclica composta por uma curva anódica seguida de uma verificação reversa.

O ensaio consiste em polarizar a amostra anodicamente, a partir do potencial de corrosão, até um potencial onde o material encontra-se passivo. Depois de atingido este potencial começa-se a varredura reversa até que o potencial de corrosão seja atingido novamente. A figura 2.12 apresenta um desenho esquemático do ensaio. O grau de sensitização (GDS) é obtido pela razão entre o pico de corrente reversa (I_r), pelo pico de corrente anódica (I_a).

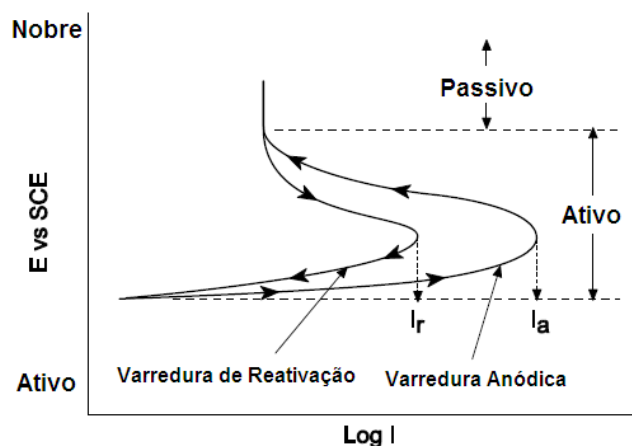


Figura 2.12- Esquema da curva de polarização do ensaio DL-EPR em um material sensibilizado (adaptação de AYDOĞDU E AYDINOL, 2006)

Ao contrário do SL-EPR onde seria necessário calcular a área abaixo da curva, um trabalho mais demorado e cuidadoso, o ensaio DL-EPR é mais simples e fácil de ser realizado. A composição da solução, a temperatura de teste, e a taxa de varredura são iguais ao do SL-EPR.

As desvantagens do método SL-EPR (necessidade de um polimento do corpo de prova até 1 μm , medição do tamanho de grão, efeitos de inclusões não metálicas e dos pites formados na superfície do metal que aumentam o grau de sensibilização), são atenuadas pelo método DL-EPR, que é insensível a estas variáveis, uma vez que a etapa de ativação provoca a limpeza da superfície (ASSUMPÇÃO, 2009). Conseqüentemente, não há necessidade de um polimento, um lixamento mínimo até #100 é suficiente.

A utilização deste ensaio tem sido cada vez mais estudada e empregada. Modificações na solução de teste, na taxa de varredura e na temperatura têm sido praticadas por vários autores. Ainda não foi criada uma norma para a prática do ciclo duplo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos utilizados para avaliar a resistência mecânica e à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32304 (SAF 2304). A figura 3.1 mostra as etapas realizadas neste trabalho.

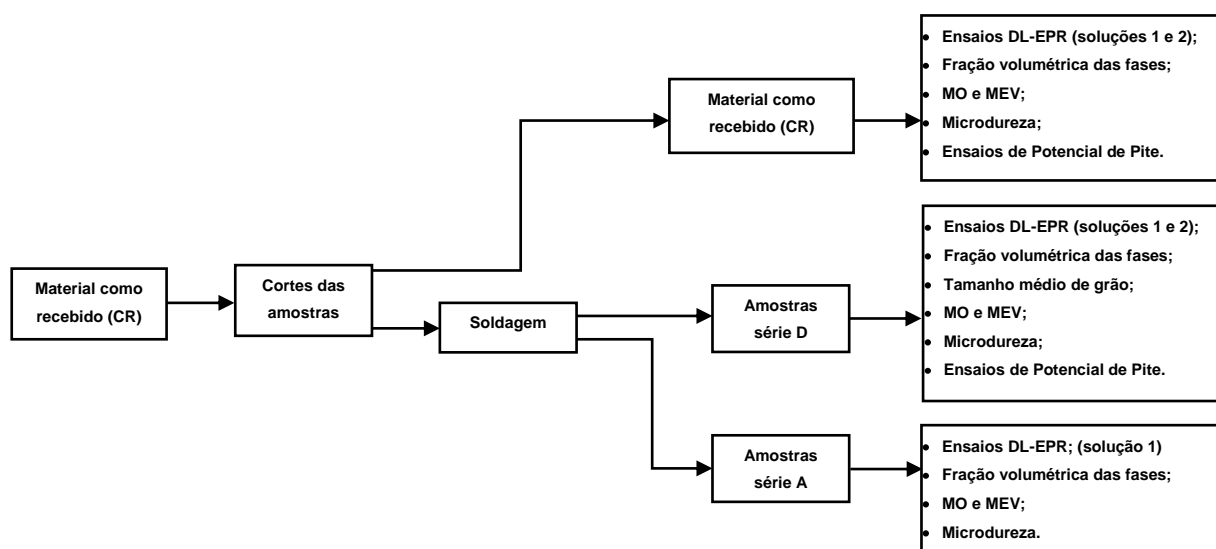


Figura 3.1- Fluxograma do trabalho

3.1 MATERIAL COMO RECEBIDO (CR)

Utilizou-se neste trabalho um aço inoxidável duplex UNS S32304 em formas de fitas laminadas, com largura de 72 mm e espessura de 1,8 mm. As fitas foram cortadas com comprimento de 62 mm para se obter as amostras desejadas. A dimensão de cada uma foi de 62 mm x 72 mm x 1,8 mm. Segundo o fabricante, a composição química do material como recebido encontra-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Composição química do material como recebido (% em massa)

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Ti	%N	%Cu	PRE
0,028	0,34	1,38	0,029	0,001	22,34	0,15	3,92	0,01	0,13	0,5	24,92

No processo de fabricação do material utilizou-se a laminação a quente e um tratamento térmico posterior a 1050° C seguido de resfriamento ao ar, segundo o fabricante. Tal processo tem a finalidade de reduzir ou acabar com as tensões internas e até mesmo extinguir precipitados formados em processos anteriores.

O aço UNS S32304 possui resistência mecânica e à corrosão melhor ou igual aos melhores aços austeníticos, por exemplo, o 316L, nos meios ao qual são empregados. Isso resulta em uma significativa redução da espessura de paredes e vasos e trocadores de calor, com redução de peso e conseqüentemente, economia na fabricação de plataformas (SILVA e MEI, 2006).

Atualmente este material é largamente utilizado na indústria petrolífera, principalmente na fabricação de camadas internas de tubos flexíveis que são usados como condutores de petróleo nas plataformas marítimas (SILVA, 2010).

3.2 PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW PULSADO

Chapas com dimensões 62 mm x 72 mm x 1,8 mm, foram submetidas ao processo de soldagem. Cada chapa foi fundida de forma semelhante a um cordão de solda. No processo de soldagem não houve metal de adição e nem união entre duas chapas. Adotou-se o processo com polaridade direta, onde a chapa permanece negativa em relação ao eletrodo de tungstênio.

A figura 3.2 mostra os parâmetros de soldagem que podem ser impostos no processo de soldagem GTAW pulsado.

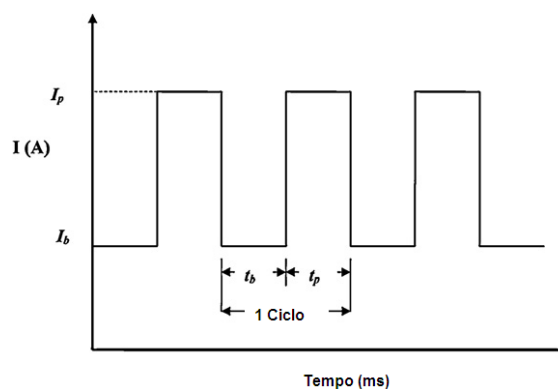


Figura 3.2- Representação de alguns parâmetros de soldagem pelo processo GTAW pulsado (adaptação de YOUSEFIEH et al, 2011)

Onde:

- I_p = corrente de pulso, (A);

- I_b = corrente de base, (A);

- t_p = tempo de pulso, (ms);
- t_b = tempo de base, (ms);
- $F = 1/(t_p+t_b)$: frequência de pulso, (Hz);
- % no tempo: duração da corrente de pulso em um ciclo (*pulse on time*).

Os comprimentos dos cordões de solda aproximaram-se a 50 mm. A figura 3.3 mostra um esquema de como foram efetuados os cordões de solda.

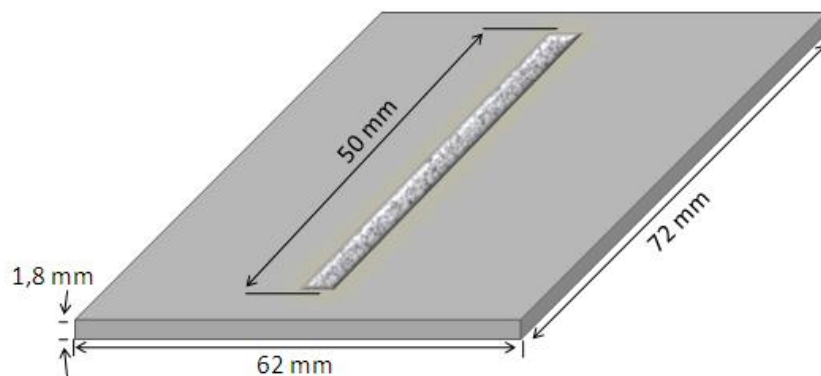


Figura 3.3- Esquema de uma chapa soldada

Soldagem a arco com corrente pulsada com proteção gasosa e eletrodo de tungstênio (PCGTAW), desenvolvido na década de 1950, é uma variação da Soldagem a arco com corrente contínua com proteção gasosa e eletrodo de tungstênio (CCGTAW), que envolve ciclos da corrente de soldagem de um alto nível (corrente de pulso, I_p) para um nível baixo (corrente de base, I_b) em uma selecionada frequência regular. O alto nível da corrente de pulso é geralmente selecionado para dar uma penetração adequada da solda, enquanto o baixo nível da corrente de base é fixado em um nível suficiente para manter o arco estável. A energia do arco permite ser usada de forma eficiente para fundir localmente com dimensões controladas em um curto intervalo de tempo produzindo a solda em uma série de pontos sobrepostos e limita o desperdício de calor por condução para o metal de base adjacente a solda, como acontece na soldagem com corrente constante. Em contraste com a corrente de soldagem constante, o fato de que a energia térmica necessária para fundir o metal base é fornecida somente durante o pico de pulsos de corrente por breves intervalos de tempo permite que o calor se dissipe para o material de base levando a uma estreita ZTA. (YOUSEFIEH et al, 2011).

Os parâmetros de soldagem utilizados neste trabalho foram baseados nos trabalhos de Kumar (2007) e Wang (2006), onde algumas limitações como as correntes de pulso e o *pulse on time* foram verificados para não ocorrer perfurações nas chapas soldadas. Os parâmetros utilizados neste trabalho estão descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2- Parâmetros de soldagem utilizados (GTAW pulsado)

Amostras	F (Hz)	t _p (s)	t _b (s)	I _p (A)	I _b (A)	Corrente média (A)	Velocidade de soldagem (mm/s)	Energia de Soldagem Experimental (J/mm)
CR	-	-	-	-	-	-	-	-
A0	0	-	-	-	-	72,85	2,0 ± 0,1	388,02
A1	1	0,67 ± 0,01	0,33 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	61,52	2,0 ± 0,1	326,16
A2	2	0,33 ± 0,01	0,17 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	61,30	2,0 ± 0,1	320,07
A3	3	0,22 ± 0,01	0,11 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	61,33	2,0 ± 0,1	331,50
A4	4	0,17 ± 0,01	0,08 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	61,33	2,0 ± 0,1	334,27
D0	0	-	-	-	-	64,05	1,8 ± 0,1	383,94
D1	1	0,50 ± 0,01	0,50 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	52,00	1,8 ± 0,1	323,52
D2	2	0,25 ± 0,01	0,25 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	52,00	1,8 ± 0,1	323,66
D3	3	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	52,00	1,8 ± 0,1	328,40
D4	4	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01	80,0 ± 1,5	24,0 ± 1,5	52,00	1,8 ± 0,1	319,87

Os ensaios foram realizados em duas condições distintas. Formaram-se dois grupos de amostras: amostras da série A e amostras da série D. Não se realizaram

soldagem na amostra CR (material como recebido). Utilizou-se esta amostra para dados comparativos na microestrutura e ensaios de corrosão.

Utilizou-se o Argônio como gás inerte, com uma vazão de aproximadamente 15 l/min. A distância entre o eletrodo de Tungstênio e a chapa a ser soldada manteve-se a 3 mm.

Os tempos de pulso e de base das amostras da série A e D foram selecionados mantendo-se as relações de 0,67 e 0,5 entre o tempo de pulso e o tempo de cada ciclo (t_p+t_b), respectivamente. Foram obtidas frequências de pulso entre 1 e 4 Hz. Foram realizadas quatro condições de soldagem com corrente pulsada e uma com corrente contínua para cada série de amostras (tabela 3.2). As amostras A0 e D0 foram soldadas com corrente contínua de 72,85 A e 64,05 A respectivamente.

As correntes médias (I_m) foram calculadas segundo a equação 3.1, para cada operação de soldagem, exceto as amostras A0 e D0, pois foram soldadas com corrente contínua (CORNU apud GIRIDHARAN e MURUGAN, 2009).

$$I_m = \frac{I_p \times T_p + I_b \times T_b}{T_p + T_b} \quad (A) \quad (3.1)$$

A energia de soldagem experimental imposta (E) foi calculada segundo a equação 3.2 (CORNU apud GIRIDHARAN e MURUGAN, 2009).

$$E = \frac{I_m \times V}{S} \times \eta \quad (J/mm) \quad (3.2)$$

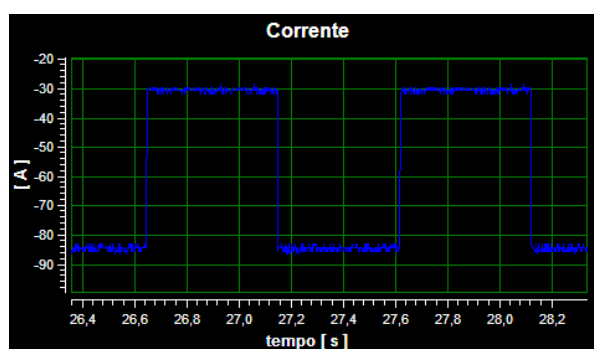
Onde:

- V = tensão média da soldagem (V);
- E = energia de soldagem imposta, (J/mm);
- S = velocidade de soldagem, (mm/s);
- η = eficiência do processo de soldagem;

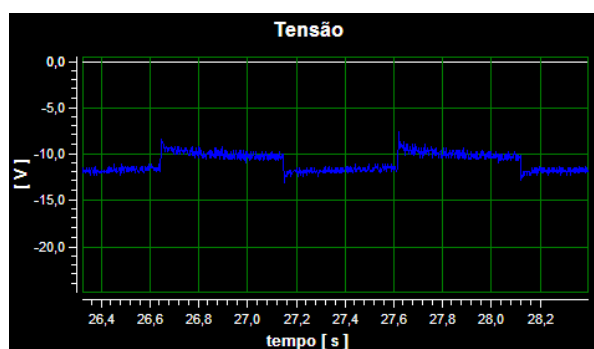
Para um controle mais preciso, um programa chamado SAP foi utilizado para obter dados reais do processo de soldagem. Um computador esteve interligado durante os

processos de soldagem para obter dados instantâneos dos experimentos. A figura 3.4 (a-b) mostra um gráfico da corrente x tempo e tensão x tempo, obtidos pelo programa *SAP*, em um processo de soldagem.

Através deste programa pôde-se visualizar onde se iniciou e onde se terminou a estabilidade do arco no processo de soldagem. Sabendo onde o arco se encontrou estável, foi possível obter as partes úteis para análise de cada amostra.



(a)



(b)

Figura 3.4: Gráficos obtidos pelo programa *SAP*; (a) corrente x tempo; (b) tensão x tempo.

Adotou-se que a energia de soldagem real, obtida pelo programa, foi de 100%. Os dados experimentais (equação 3.2) foram comparados com o real. Assim valores das eficiências (rendimentos) do processo de soldagem foram calculados. A tabela 3.3 mostra os valores reais e experimentais com os seus respectivos rendimentos.

Tabela 3.3: Comparação entre energia experimental e real.

Amostras	Energia de Soldagem Experimental (J/mm)	Energia de Soldagem Real (J/mm)	Rendimento (η)
A0	388,02	388,52	1,00
A1	326,16	370,91	0,88
A2	320,07	354,08	0,90
A3	331,50	355,52	0,93
A4	334,27	344,98	0,97
D0	383,94	384,14	1,00
D1	323,52	363,15	0,89
D2	323,66	356,71	0,91
D3	328,40	345,76	0,95
D4	319,87	321,30	1,00

A figura 3.5 mostra o esquema de como foram realizadas as soldagens. A tocha esteve presa ao carro de soldagem que se manteve com velocidade constante. Dois valores de velocidades foram regulados através do controlador de velocidade antes de se iniciar a soldagem. O intuito dessa mudança de velocidade foi manter a energia de soldagem constante entre as duas séries de amostras (A e D). Todos os processos de soldagem foram realizados na Universidade Federal do Espírito Santo.

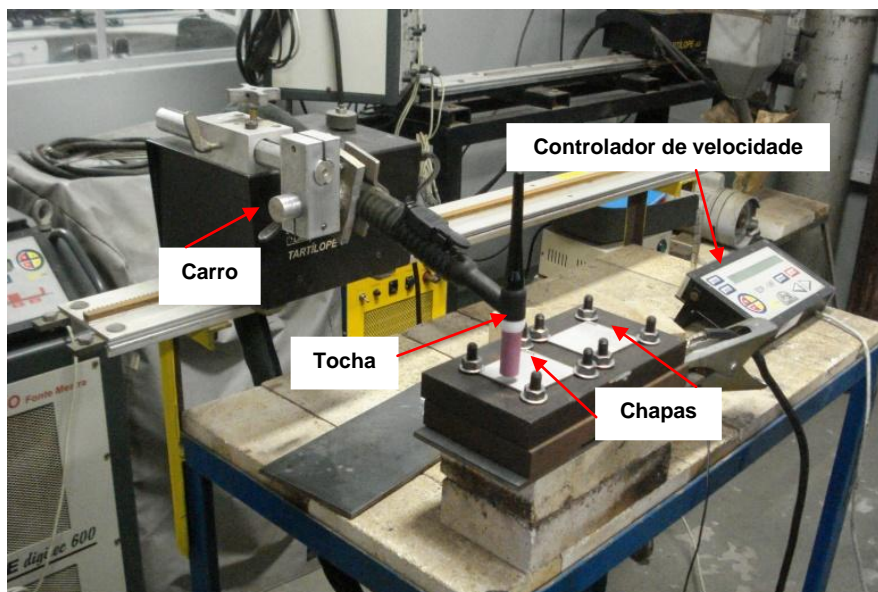


Figura 3.5 - Esquema do processo de soldagem

O princípio de funcionamento do processo de soldagem GTAW está ilustrado na figura 3.6. A tocha pode ser operada manualmente ou mecanicamente através de um carro de soldagem. No presente trabalho foi adotada a segunda opção.

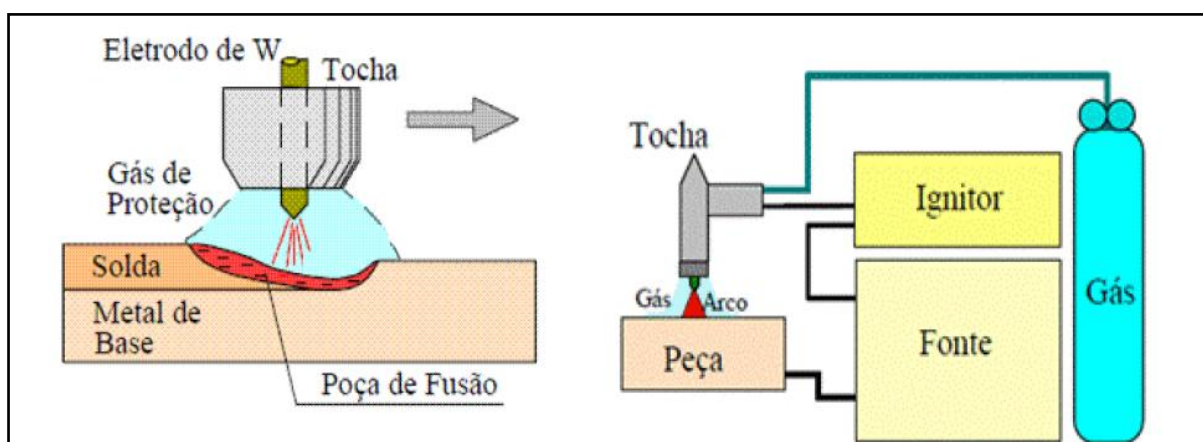


Figura 3.6- Região do arco e equipamento básico para soldagem GTAW (adaptação de MODENESI 2000)

3.3 TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS

O tamanho médio dos grãos foi obtido através de um programa chamado GSA (Granulômetro Semi-automático) criado na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). As médias foram feitas em cinco fotos distintas, situadas no centro da zona fundida (ZF), obtidas em microscópio óptico após ataque eletrolítico em ácido oxálico

(10%). O aumento utilizado foi de 100 vezes. Esse programa toma a média das interseções entre os contornos de grão e as retas definidas pela malha escolhida pelo usuário. A malha utilizada para se fazer as medições foi de 20x20. A figura 3.7 mostra uma imagem do *software* GSA, usado na medição do tamanho médio de grãos.

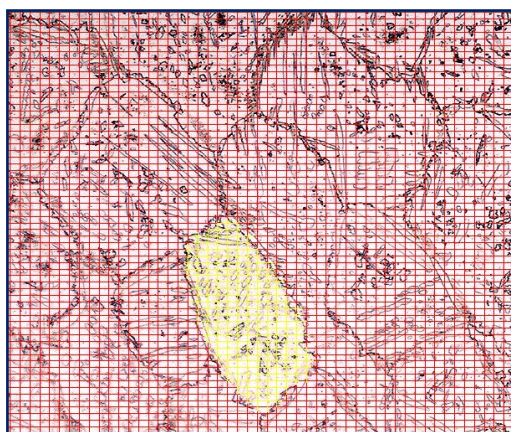


Figura 3.7- Imagem do programa GSA realizando a medição do tamanho médio de grãos

As amostras da série D foram submetidas ao cálculo do tamanho médio de grão. Já as amostras da série A e o CR não foram submetidos a esta etapa. O material como recebido apresentou grãos alongados, de difícil medição, devido ao processo de laminação. Esse fato impossibilitou de fazer tais medidas.

3.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular foi realizado o ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica, na versão ciclo duplo (DL-EPR). Utilizou-se um potenciostato digital Omnimetra do modelo PG-39 do laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), figura 3.8. Para os ensaios de corrosão por pite utilizou-se o mesmo equipamento. O sistema opera com três eletrodos, o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova), um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado, SCE) e um contra-eletrodo (eletrodo de platina). O esquema de arranjo experimental se encontra na figura 3.9. A corrente imposta pelo potenciostato circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina.

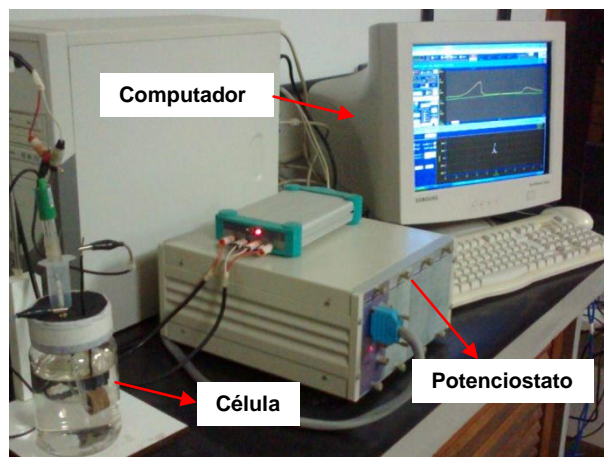


Figura 3.8- Potenciostato Omnimetra PG 39, célula e computador

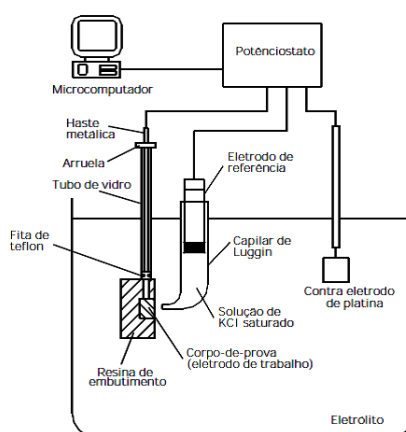


Figura 3.9- Desenho esquemático de um ensaio eletroquímico enfatizando a célula eletroquímica (ZANETIC e FALLEIROS, 2001)

3.4.1 ENSAIOS DL-EPR

Para os ensaios de corrosão DL-EPR, as amostras foram embutidas em resina polimérica ligadas a um fio para fechar circuito com o potenciostato, e lixadas até #600. A área ensaiada manteve-se próximo de $0,2 \text{ cm}^2$, a qual foi limitada com esmalte incolor para evitar a corrosão por frestas.

Os ensaios de corrosão foram repetidos pelo menos três vezes em cada amostra. Os ensaios DL-EPR foram iniciados após o potencial de circuito aberto ter atingido um estado estacionário próximo ao tempo de 30 min. Após estabilização do potencial, foi iniciada a varredura na direção anódica a uma taxa de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até um potencial de $0 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ (zero). E então a varredura foi invertida na direção catódica, mantendo-se a mesma taxa de varredura, até o potencial de circuito aberto.

Os ensaios foram realizados em duas soluções distintas. Utilizando-se na primeira, uma solução contendo 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN e para a segunda 2 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN. Esta segunda solução foi testada apenas nas amostras da série D. A resistência à corrosão intergranular foi avaliada a partir da razão I_r/I_a (GDS) onde I_a é a máxima corrente atingida na varredura anódica e I_r é a máxima corrente atingida na varredura no sentido catódico. A solução 1 foi a mesma utilizada por Silva em seu trabalho (SILVA, 2010).

Após os ensaios DL-EPR as amostras foram levadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de análise de Superfícies da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), para se fazer análise da superfície ensaiada.

3.4.2 POTENCIAL DE PITE

Para a avaliação de corrosão por pite, a norma ASTM G-61 (1988) foi consultada. Delimitou-se a área desejada com 0,2 cm^2 . A taxa de varredura utilizada neste ensaio foi a mesma utilizada no ensaio DL-EPR (1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). A varredura foi efetuada somente no sentido anódico, partindo-se do potencial de equilíbrio (potencial de circuito aberto) até ser atingida uma densidade de corrente de 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A solução de 3,5% NaCl foi utilizada como eletrólito. Apenas as amostras da série D e o MB foram ensaiados nesta solução para verificar se a solda apresentou uma redução ou um aumento em seu potencial de pite. As amostras foram lixadas até a lixa com grana 1200.

3.5 AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

As amostras foram cortadas e embutidas em baquelite seguidas de lixamento até grana 1200 e polidas com pasta de alumina com granulometria média das partículas de 3 μm .

Ataques eletrolíticos foram realizados em solução a 10% de ácido oxálico. Para se executar os ensaios, as amostras foram ligadas em uma fonte de tensão e imersa nesta solução durante 30 s sob um potencial de 7 V em temperatura ambiente. As fotos obtidas no microscópio óptico (MO) foram utilizadas para se fazer a medição do tamanho médio de grãos e análises de precipitados como nitretos de cromo.

Para uma análise dos pites, as amostras foram polidas da mesma forma explicitada anteriormente e atacadas por imersão em reagente químico com 85 ml de etanol + 15 ml de HCl por 20 minutos a 25 °C. Após ataque, as amostras foram levadas ao microscópio óptico.

Para tais observações foi utilizado o microscópio óptico do Laboratório TRICORRMAT da UFES, figura 3.10.



Figura 3.10- Microscópio óptico

3.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Realizou-se observação com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV marca ZEISS, modelo EVO 40- UFES, figura 3.11), operando em uma tensão de 20 kV para a observação da superfície de cada corpo-de-prova.



Figura 3.11- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Pequenas regiões da zona fundida e do material como recebido foram selecionadas. Imagens foram geradas por elétrons secundários que são utilizados para fazer análises de superfícies. Todas as amostras foram vistas após ensaios de corrosão DL-EPR.

3.6 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

Para avaliação do percentual de fases foi utilizado o *software Image Tool*, figura 3.12. Uma ferramenta muito utilizada e facilmente encontrada na internet.

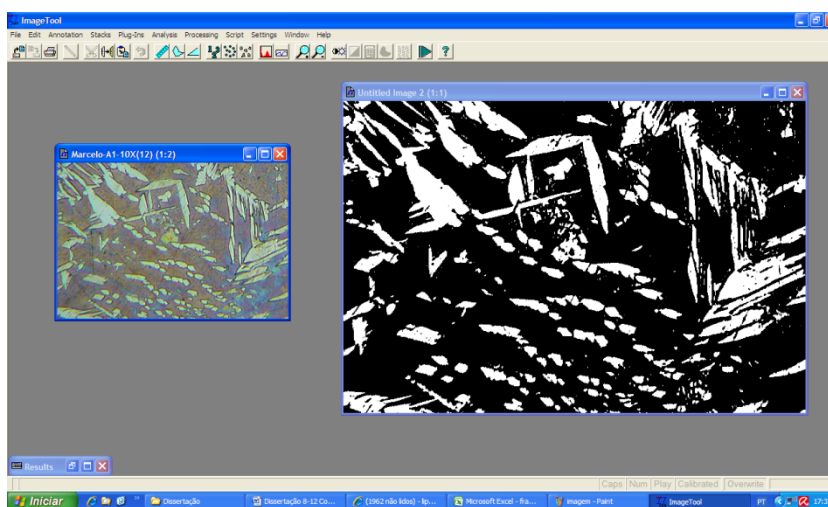


Figura 3.12- Imagem do programa *Image Tool*

3.7 MICRODUREZA

Para avaliação das propriedades mecânica a Norma ABNT NBR NM 188-1 foi consultada e o ensaio de microdureza foi selecionado. Para tal foi utilizado um microdurômetro, marca Pantec modelo HXD – 1000TM. (Laboratório TRICORRMAT - UFES), figura 3.13.



Figura 3.13- Microdurômetro Pantec HXD

Foram feitos três perfis de microdureza transversais a solda em cada amostra. Todos os perfis tiveram início no centro da zona fundida com finalização no metal base, com carga de 100g por 20s.

Microdureza de fases também foram realizadas com carga de 10g por 20s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ÓTICA

- **Material como recebido (CR)**

Inicialmente são apresentadas as microestruturas do aço como recebido (CR). O reagente utilizado para revelar a microestrutura foi o de Behara, figura 4.1. Com o ataque, a ferrita (α) apresentou uma cor marrom e a austenita (γ) ficou imune ao ataque, apresentando a coloração clara.

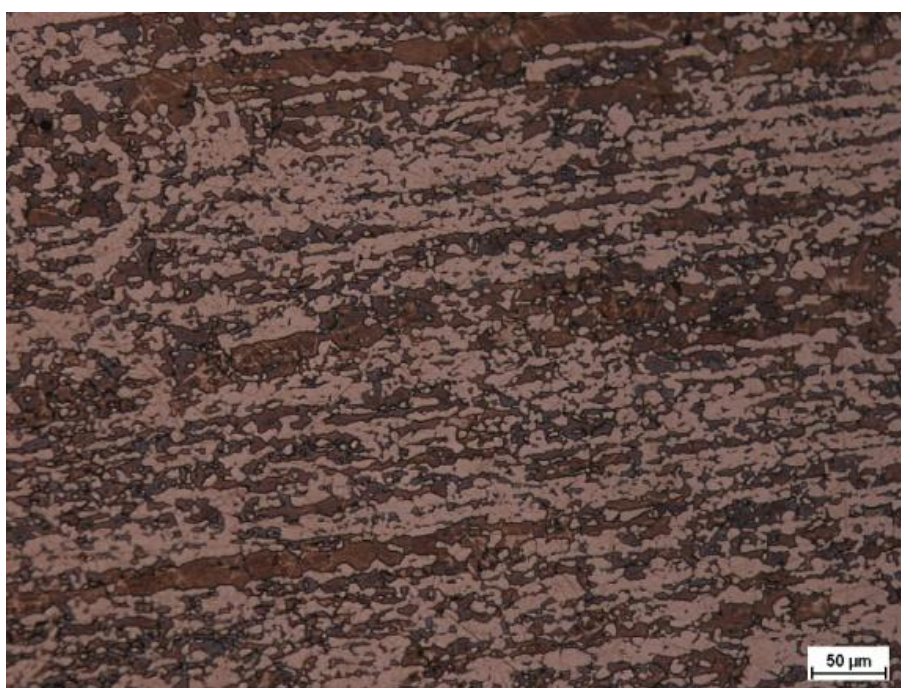


Figura 4.1- Micrografia da amostra CR; reagente de Behara

Apesar da não detecção de fases deletérias no aço como recebido, ele apresentou um grau de sensitização superior aos da zona fundida. Por outro lado apresentou um potencial de pite superior aos demais. Fato o qual foi observado por Silva (2010), para o mesmo material sob o efeito do tratamento térmico pós-soldagem. Detalhes da avaliação da sensitização e do potencial de pite serão discutidos mais adiante.

A figura 4.2 apresenta a micrografia da amostra CR atacada eletroliticamente em solução de 10% de ácido oxálico. Neste ataque foi possível observar nos contornos de grão, os nitretos de cromo e/ou carbonetos eventualmente presentes.

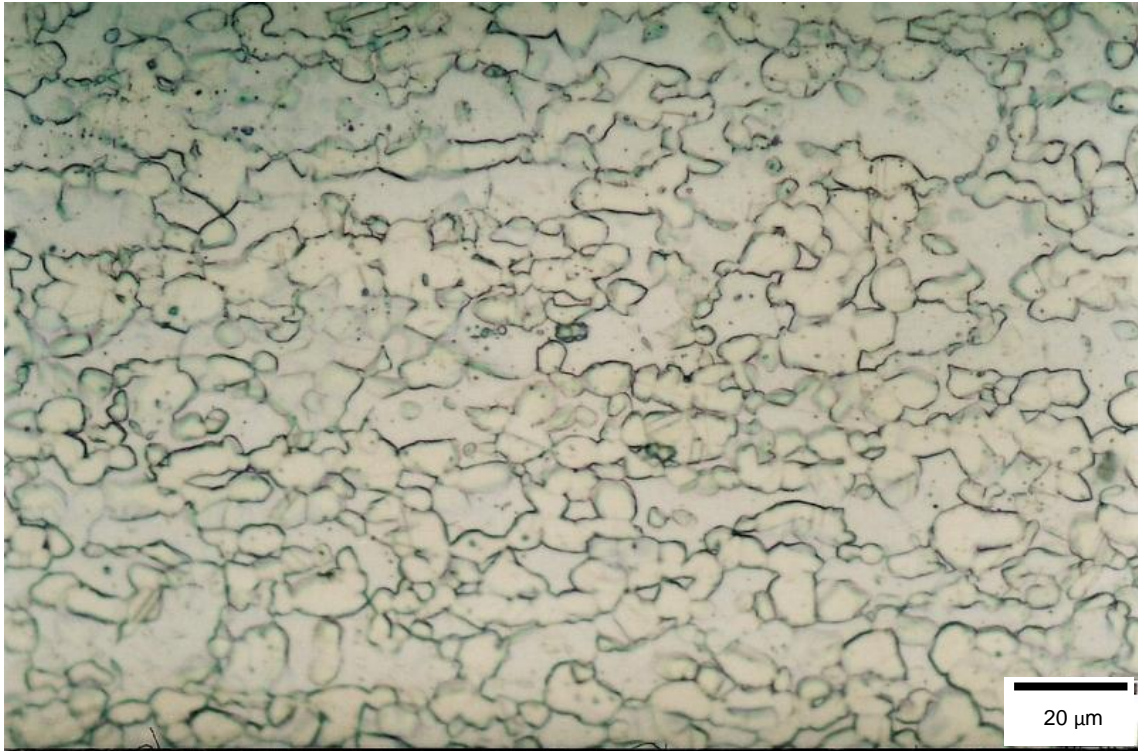


Figura 4.2- Micrografia da amostra CR atacada eletroliticamente em 10% de ácido oxálico

A amostra CR apresentou porcentagens volumétricas de ferrita e austenita próximas. Isso favorece as propriedades mecânicas do material. Quando a microestrutura é balanceada (50% ferrita, 50% austenita obtidas através de processos de fabricação), as partições de nitrogênio entre a ferrita e austenita permanecem predominantemente em solução sólida (LIPPOLD, 2005).

- **Amostras série A**

Durante o resfriamento da zona fundida, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Como a quantidade de austenita formada está distante do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio aparece em forma de precipitado, devido ao baixo limite de solubilidade deste elemento na ferrita.

A austenita começa a precipitar nucleando no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e temperatura, produzindo-se uma maior fração volumétrica de austenita nas velocidades de resfriamento menores (GIRALDO, 2001).

Ramírez (1997) correlacionou a formação de nitretos com a energia de soldagem. Segundo o autor o tempo de permanência entre a faixa de temperatura de 700 °C a

950 °C a precipitação de nitretos aumenta com a energia de soldagem. Observou-se então uma quantidade maior de nitretos na amostra A0 onde a energia de soldagem foi superior as demais desta série (388 J/mm). A figura 4.3 apresenta uma simulação proposta por Ramírez (1997) em um aço UNS S32550, ilustrando o aumento da energia de soldagem com a porcentagem de nitretos de cromo precipitado.

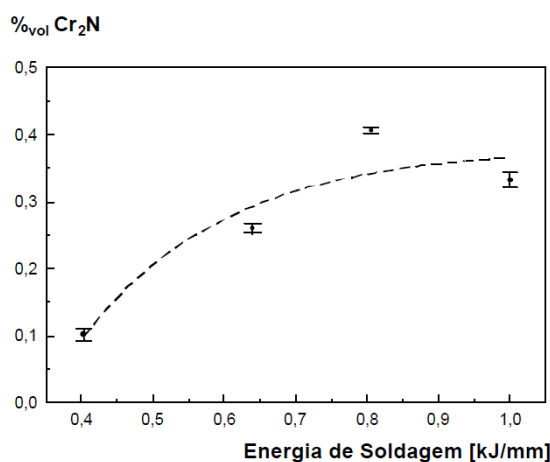
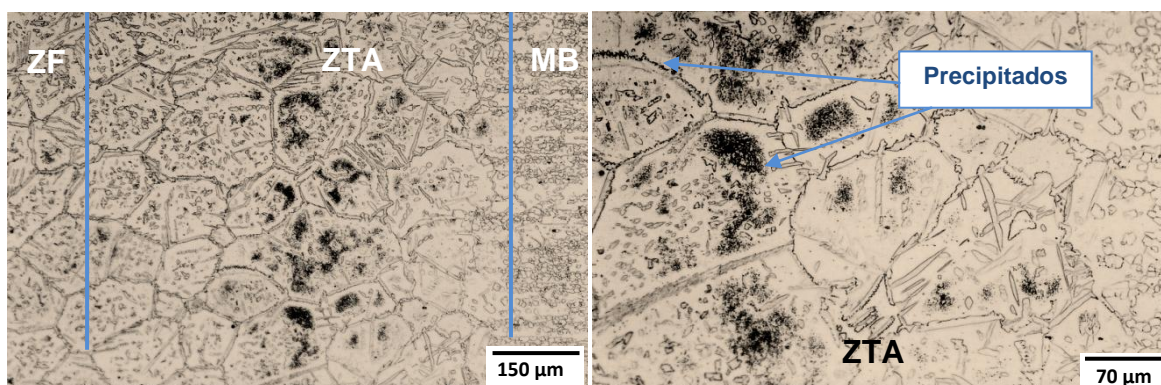


Figura 4.3- Fração volumétrica de Cr₂N precipitada no aço UNS S32550 em função da energia de soldagem simulada (RAMÍREZ, 1997)

Foi possível visualizar que as amostras soldadas com corrente contínua pulsada apresentaram menor concentração de precipitados na ZTA. A figura 4.4 (a-d) mostra a precipitação de nitretos nesta região nas amostras A0 e A4. A formação destes precipitados ocorreu principalmente no interior dos grãos ferríticos. Esse fato pode ter ocorrido devido à solubilidade do nitrogênio na ferrita ser muito inferior ao da austenita. Outro fator pode estar ligado com a taxa de resfriamento nesta região, onde a precipitação foi favorecida. Outro ponto a ser colocado é a energia de soldagem que se manteve próxima de 325 J/mm para as amostras soldadas com corrente contínua pulsada e de 388 J/mm para a amostra soldada com corrente contínua (A0). Um fato que corrobora com Ramírez. A quantidade de precipitados em todas as amostras soldadas se mostrou em maior proporção em toda a extensão da ZTA.

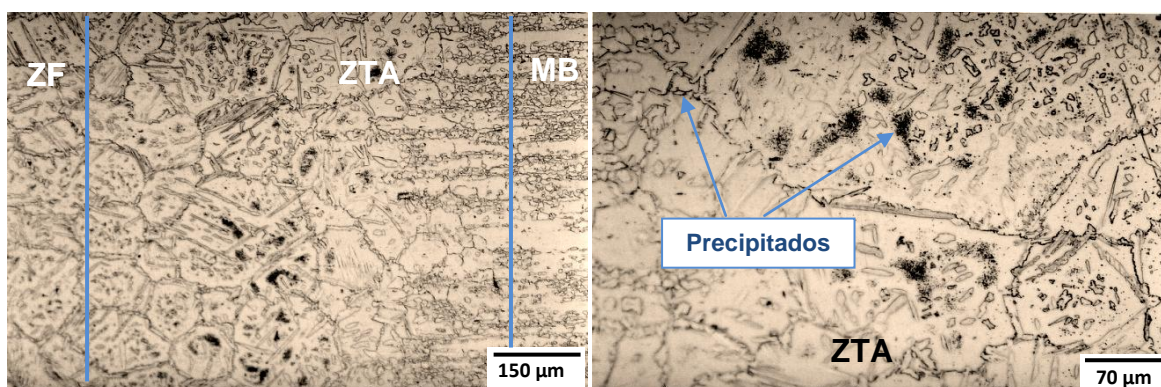
Percebe-se que na ZF a precipitação ocorreu nos contornos de grãos onde a austenita esteve presente. A razão para este efeito, é que houve tempo suficiente para que o nitrogênio se difundisse na matriz ferrítica e se concentrasse próximo a

austenita que foi formada nos contornos e no interior dos grãos. A interface ferrita/austenita favoreceu a formação destes precipitados, figura 4.5.



(a)

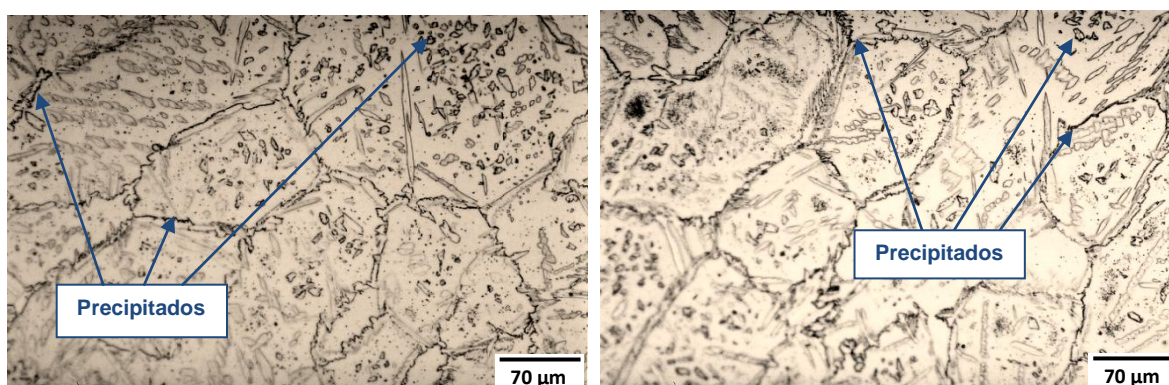
(b)



(c)

(d)

Figura 4.4- Ataque em ácido oxálico (10%) mostrando MB-ZTA-ZF; (a) Amostra A0 100x; (b) Amostra A0 200x; (c) Amostra A4 100x; (d) Amostra A4 200x



(a)

(b)

Figura 4.5- Zona fundida: ataque eletrolítico em 10% ácido oxálico; (a) Amostra A4 200x; (b) Amostra A3 200x

A formação da Austenita de Widmanstätten foi observada em todas as condições de soldagem. Esta formação foi visualizada claramente nas figuras 4.6 e 4.7.

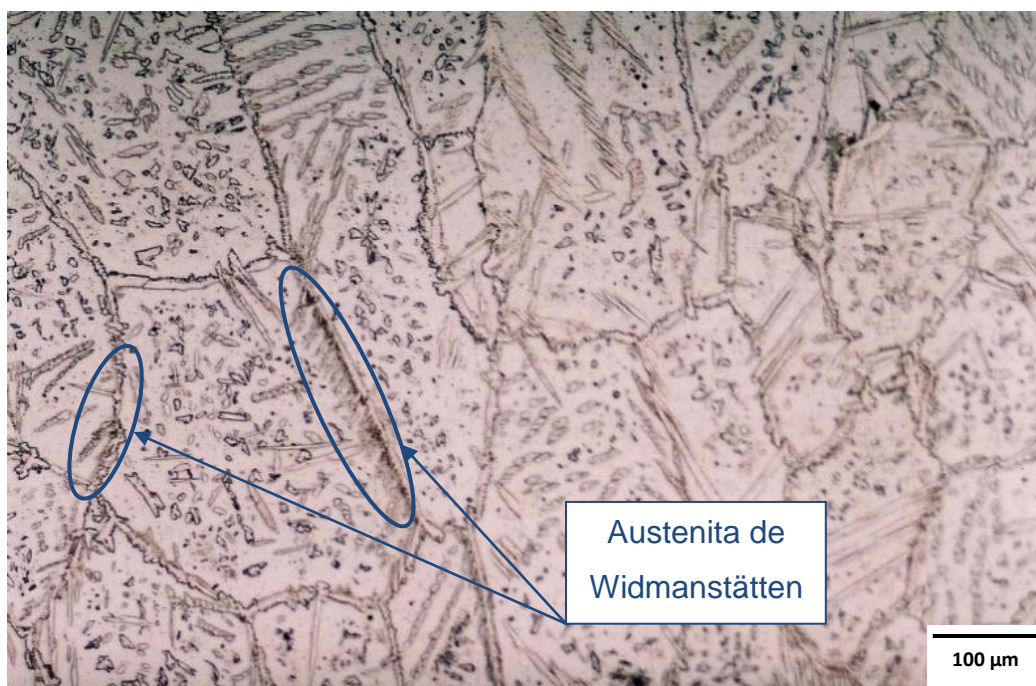


Figura 4.6- Austenita de Widmanstätten, amostra A1 com aumento de 100x, ZF, ataque eletrolítico em 10% ácido oxálico

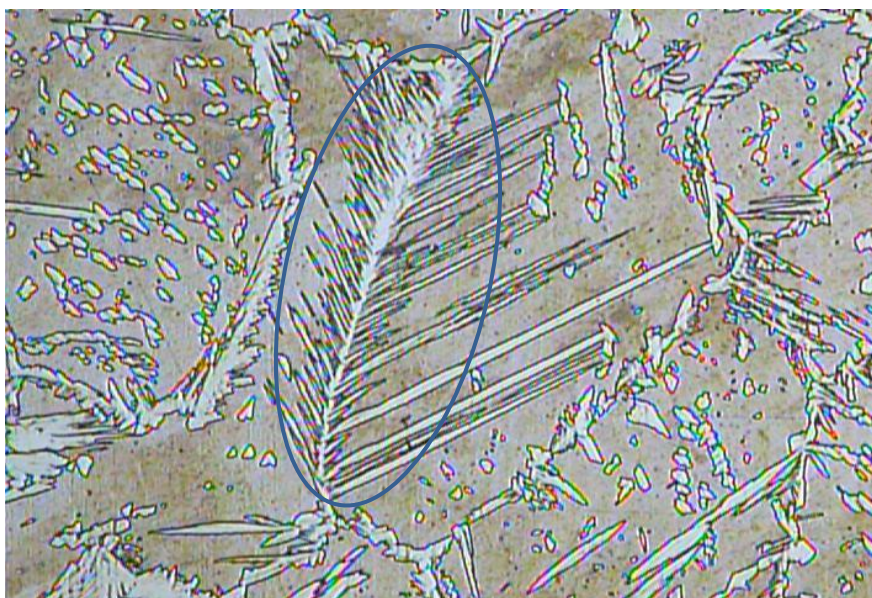


Figura 4.7- Amostra A1 atacada com reagente Behara destacando a Austenita de Widmanstätten

Esse tipo de formação da austenita normalmente é encontrado em soldas de aços inoxidáveis duplex (MOURA, 2008; SILVA, 2010; TAN, 2011).

- **Amostras série D**

A formação de nitretos também foi observada em maior destaque na zona termicamente afetada (ZTA). Houve uma maior quantidade desses precipitados na amostra soldada com corrente contínua (D0) que por sua vez obteve maior energia de soldagem, corroborando novamente com Ramírez. A figura 4.8 (a-d) ilustra uma comparação feita entre as amostras D0 e D1 atacadas em ácido oxálico. Os precipitados na ZTA se encontram concentrados no interior dos grãos ferríticos. Os precipitados aparecem como manchas pretas.

O grau de precipitação também é uma função da taxa de resfriamento. Em altas taxas de resfriamento, a precipitação de carbeto e nitreto na fase ferrita é muito mais pronunciada (LIPPOLD, 2005).

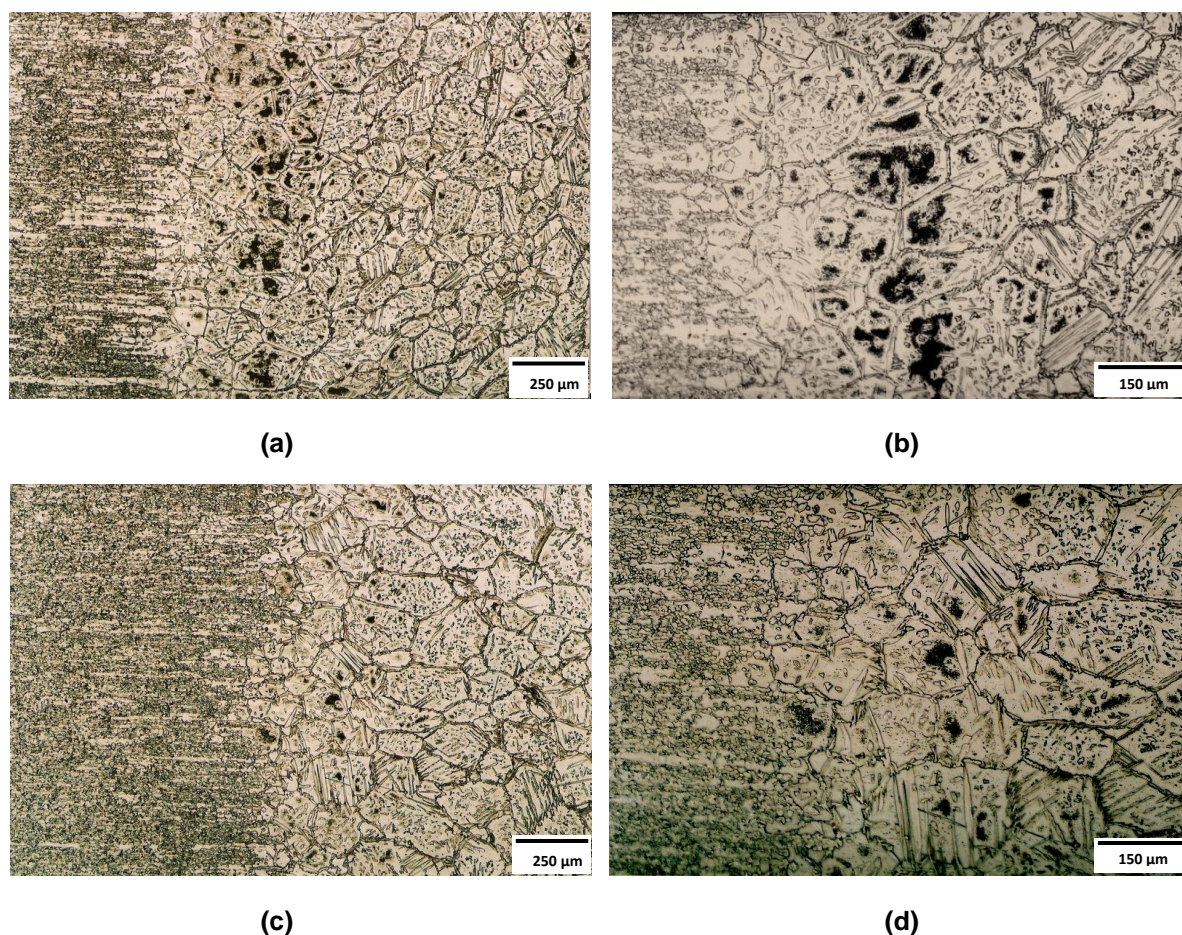


Figura 4.8- Ataque em ácido oxálico (10%) mostrando MB-ZTA-ZF; (a) Amostra D0 50x; (b) Amostra D0 100x; (c) Amostra D1 50x; (d) Amostra D1 100x

Os grãos formados na amostra D0 apresentaram formatos arredondados. Já os grãos das amostras soldadas com pulsos de corrente apresentaram grãos mais alongados em direção ao centro da solda.

Houve um desequilíbrio entre as fases presentes na zona fundida, figura 4.9. A ferrita parte mais escura, se encontra em maior volume. Novamente foi visualizada a formação da austenita de Widmanstätten, circulado em vermelho.

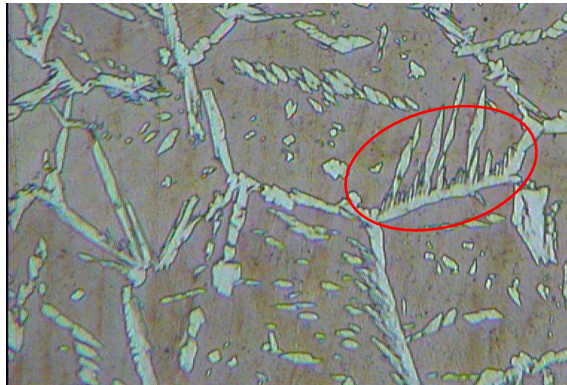


Figura 4.9- Amostra D4 atacada com reagente Behara destacando a Austenita de Widmanstätten

A figura 4.10 ilustra o perfil da amostra D2. Percebe-se um crescimento de grãos na ZTA. Esse fenômeno foi observado em todas as amostras soldadas.

Tan e colaboradores (2011) apresentaram a ZTA dividida em três partes, uma próxima ao metal base (MB), outra no centro da ZTA, e a outra localizada próxima a ZF. Essa por sua vez é a região onde acontece o pico de temperatura e um significativo crescimento de grãos. Segundo o mesmo autor, esta parte da ZTA possui uma faixa de temperatura de 1250 a 1400 °C. Com o reagente Behara não foi possível destacar os nitretos formados nesta região.



Figura 4.10- Perfil da amostra D2 mostrando MB, ZTA e ZF atacado com reagente Behara

Nota-se na ZTA (figura 4.11), o crescimento de grão e a concentração de nitretos (manchas em preto) formados no interior do grão ferrítico e a austenita se formando nos contornos dos grãos ferríticos. Essa transformação pode ser explicada pela alta temperatura atingida nesta região e a ferrita se manteve predominante neste estado. Com a posterior diminuição da temperatura parte da ferrita transformou-se em austenita e devido ao nitrogênio presente precipitaram-se nitretos de cromo no interior do grão ferrítico.

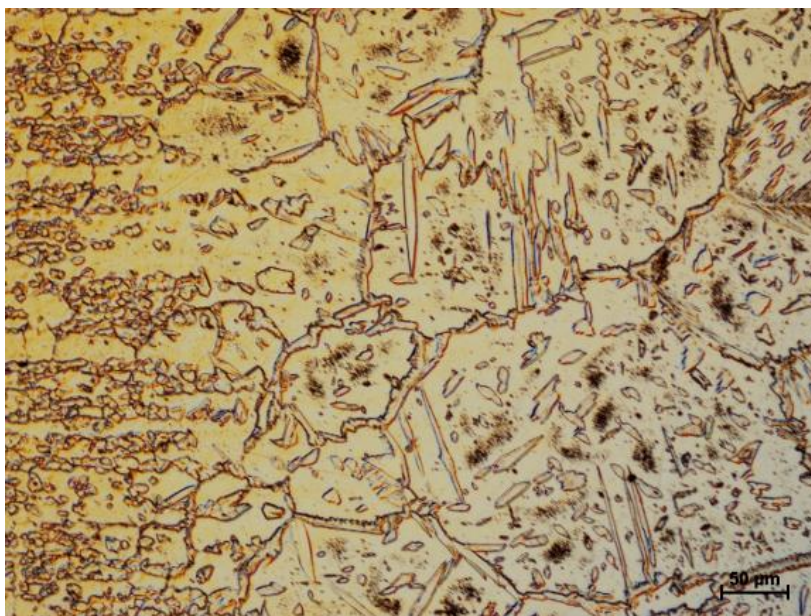
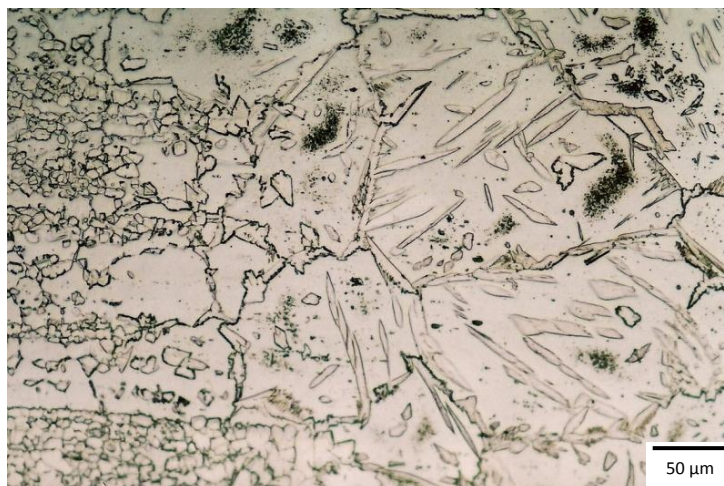


Figura 4.11- Amostra D3, crescimento de grão na ZTA, atacada em 10% ácido oxálico

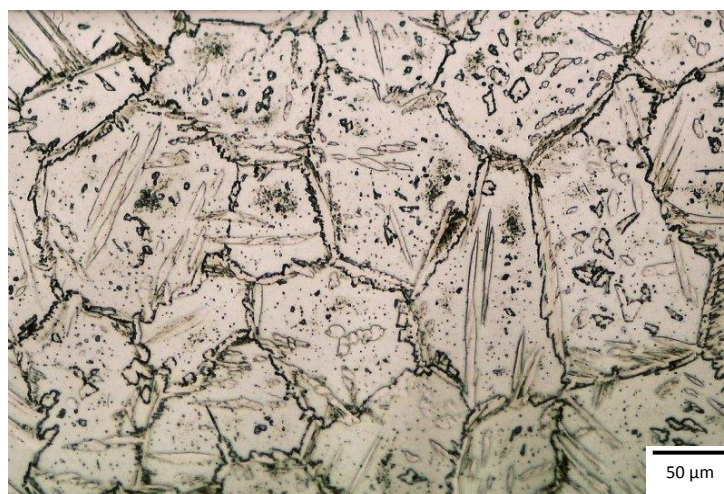
A figura 4.12(a) mostra claramente a formação de nitretos concentrados nos grãos de ferrita e precipitações nos contornos de grão ou até mesmo ao redor da austenita situada no interior dos grãos ferríticos.

Se o resfriamento for muito rápido não haverá tempo suficiente para o nitrogênio se solubilizar na austenita e como consequência se precipitarão na ferrita formando nitretos de cromo. Esse fenômeno é favorecido na zona termicamente afetada, cuja faixa de temperatura favorece a precipitação indesejada desses precipitados. Uma das formas para reduzir tal fenômeno é a utilização de nitrogênio como gás de proteção no processo de soldagem, fazendo com que a fração volumétrica de austenita seja equilibrada, visto que o nitrogênio é um elemento estabilizador da austenita.

Na região da zona fundida (figura 4.12(b)), houve tempo suficiente para os nitretos se precipitarem em maiores quantidades nos contornos dos grãos onde se encontra a austenita. Comparando as figuras 4.12(a) com a 4.12(b), foi possível perceber a diferença entre os tamanhos dos grãos na ZTA e na ZF.



(a)



(b)

Figura 4.12- (a) Amostra D4, ataque 10% de ácido oxálico, a ZTA apresenta nitretos concentrados nos grãos de ferrita; (b) a ZF apresenta nitretos nos contornos de grão junto à austenita

4.2 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

Foram calculadas as frações volumétricas de cada amostra. A figura 4.13 indica o percentual volumétrico da fase ferrita contida no material como recebido (CR) e nas regiões da zona fundida em função da condição do processo de soldagem. Foi observado um aumento no valor da ferrita após soldagem.

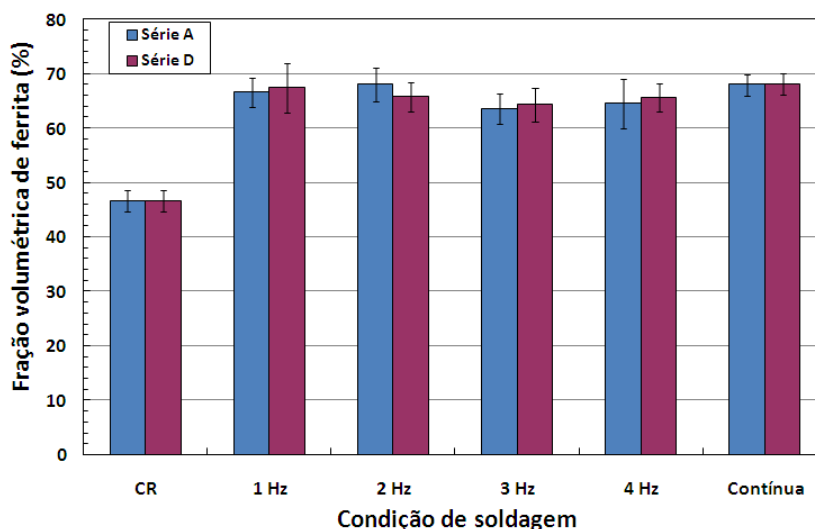


Figura 4.13- Variação da fração volumétrica de ferrita com a frequência de pulso

4.3 TAMANHO MÉDIO DE GRÃO

A amostra D1 apresentou o maior tamanho médio de grão. Enquanto as outras amostras permaneceram com um mesmo tamanho médio de grãos considerando os seus desvios. As condições de soldagem das amostras D1, D2, D3 e D4 foram de 1 Hz, 2 Hz, 3 Hz e 4 Hz respectivamente, já a amostra D0 foi soldada com corrente contínua. Soldagem com frequências de pulso maiores ou iguais a cinco não foram possíveis de serem realizadas devido às limitações da máquina. A figura 4.14 mostra o tamanho médio dos grãos das amostras soldadas.

É possível obter tamanhos de grãos iguais com aplicação de energia de soldagem menores (amostra D4). Isso foi visto nas amostras D0 e D4 que obtiveram o mesmo tamanho médio de grãos, porém soldadas com energias de soldagem diferentes.

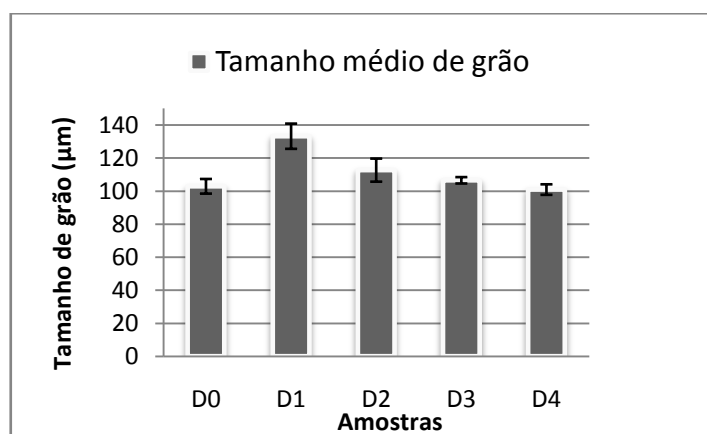
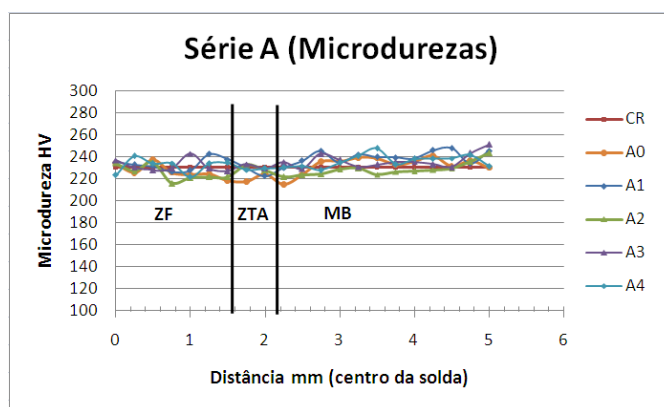


Figura 4.14- Tamanho médio de grão

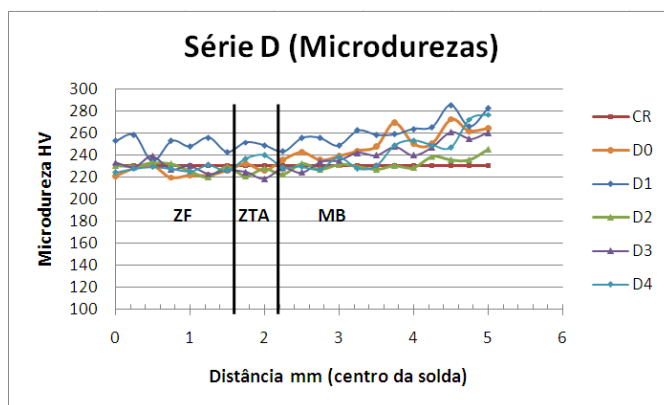
Talvez maiores tempos de pulso e de base contribuíram para o crescimento de grãos da amostra D1.

4.4 MICRODUREZA

Observou-se nos ensaios de microdureza Vickers que, tanto as amostras da série A quanto as da série D não apresentaram mudanças significativas nos valores da microdureza. O desbalanceamento da relação austenita/ferrita provocada pela soldagem não afetou a microdureza. A figura 4.15(a-b) mostra o perfil transversal realizado no topo da solda, partindo do centro da zona fundida até o metal base.



(a)



(b)

Figura 4.15- Microdureza, (a) série A e (b) série D

Microdurezas também foram realizadas nas fases ferrita e austenita presentes no material como recebido. As médias dos valores obtidos para as fases ferrita e austenita foram de $(228,92 \pm 11,14)$ MHV e $(257,97 \pm 7,17)$ MHV, respectivamente.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

- **Material como recebido (CR)**

As figuras 4.16(a-d) mostram parte da superfície do material como recebido (CR) após ensaios de corrosão pelo método DL-EPR. As figuras 4.16(a-b) ilustram o metal quando ensaiado em solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN, e as figuras 4.16(c-d) em solução contendo 2M H_2SO_4 + 0,1M KSCN.

Foi observado que a segunda solução produziu uma maior agressividade. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da concentração de tiocianato de potássio (KSCN).

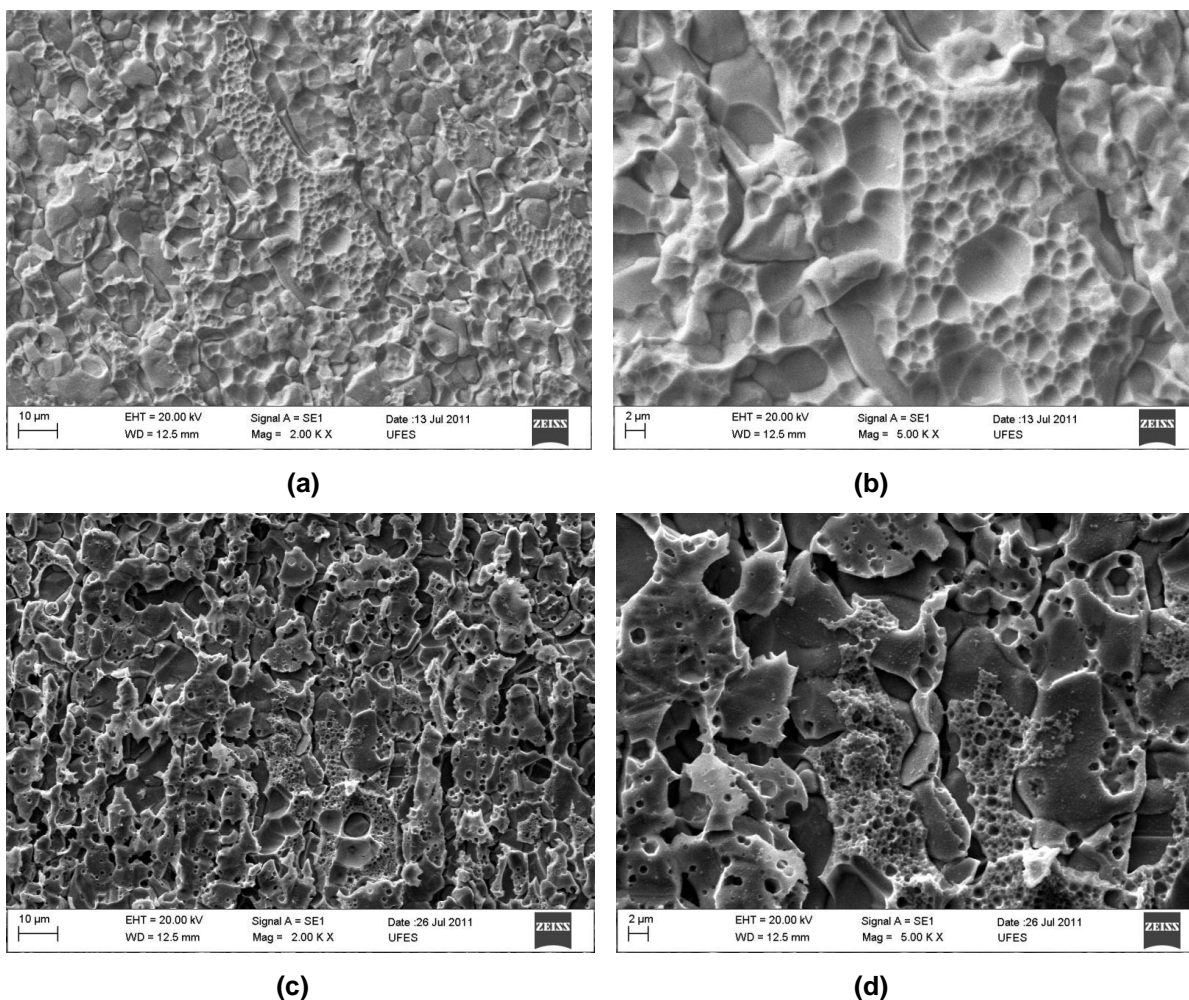


Figura 4.16- Material como recebido após ensaio DL-EPR; (a-b) solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN; (c-d) solução 2 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN

- **Amostras série A**

Após os ensaios de corrosão pelo método DL-EPR as amostras foram levadas ao MEV para análise da superfície.

Nesta série e amostras apenas a primeira solução com 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN foi utilizada nos ensaios de corrosão pelo método DL-EPR.

A corrosão localizada pode ser vista pela figura 4.17, que mostra a amostra A0 após ensaio de corrosão pelo método DL-EPR. Verificou-se que houve um desprendimento dos precipitados (nitretos) que foram formados nos contornos dos grãos durante a solidificação da poça de fusão ou até mesmo o desprendimento da austenita situada no interior dos grãos ferríticos. A localização desses precipitados também foi observada na figura 4.5.

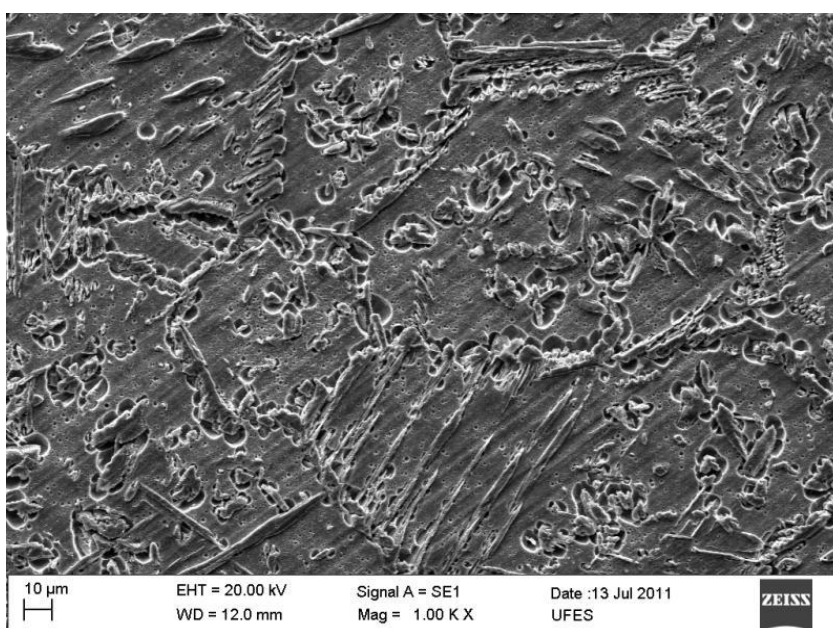
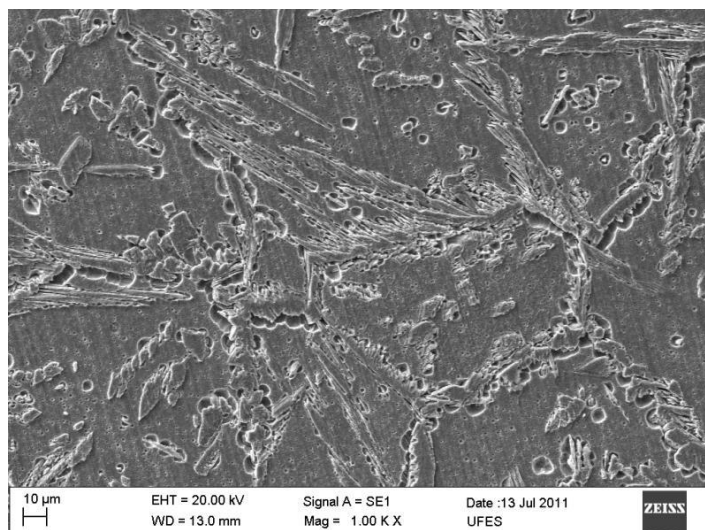
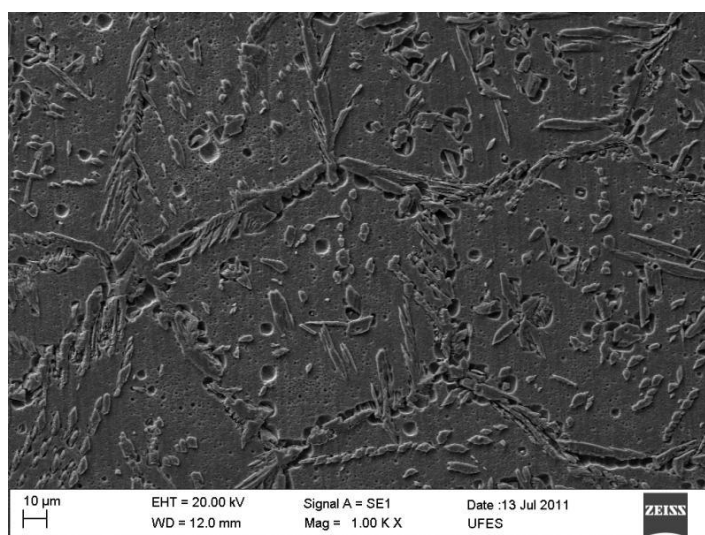


Figura 4.17- Amostra A0 após ensaio DL-EPR, mostrando contornos dos grãos corroídos

Em todas as amostras desta série foi observado o mesmo efeito causado pelo ensaio. As figuras 4.18(a) e 4.18(b) mostram a corrosão localizada nas amostras A2 e A4 respectivamente. Os contornos de grão foram corroídos e apresentaram-se em formas de “crateras”.



(a)

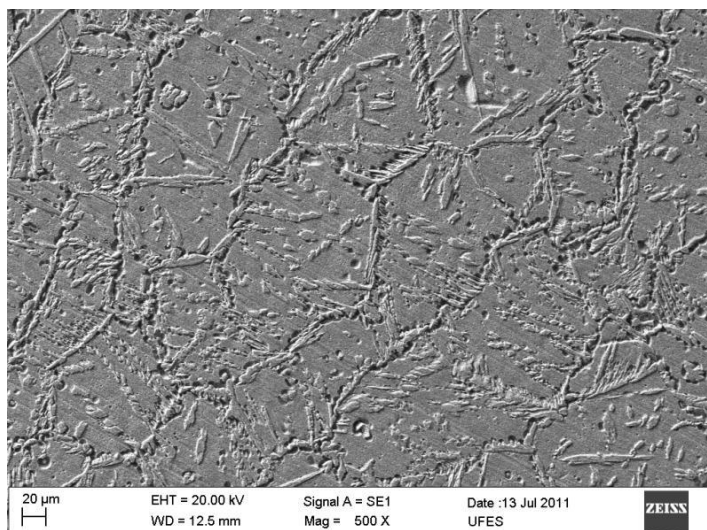


(b)

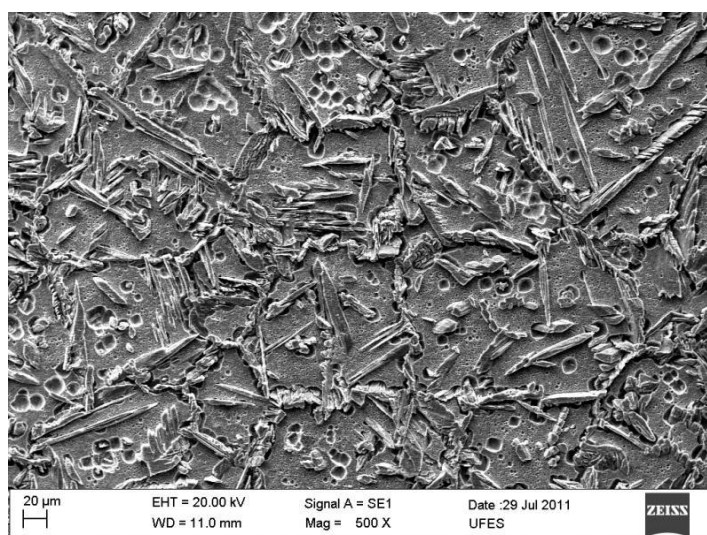
Figura 4.18- (a) Amostra A2; (b) Amostra A4, após ensaio DL-EPR

- **Amostras série D**

Os ensaios efetuados com a segunda solução (figura 4.19(b)) atacaram tanto a interface ferrita/austenita de Widmanstätten quanto à interface ferrita/austenita alotriomorfa. Já a solução 1 (figura 4.19(a)), parece que o ataque foi menor na interface ferrita/austenita alotriomorfa. Observou-se também que o ataque na interface Austenita Widmanstätten/ferrita foi menos profundo.



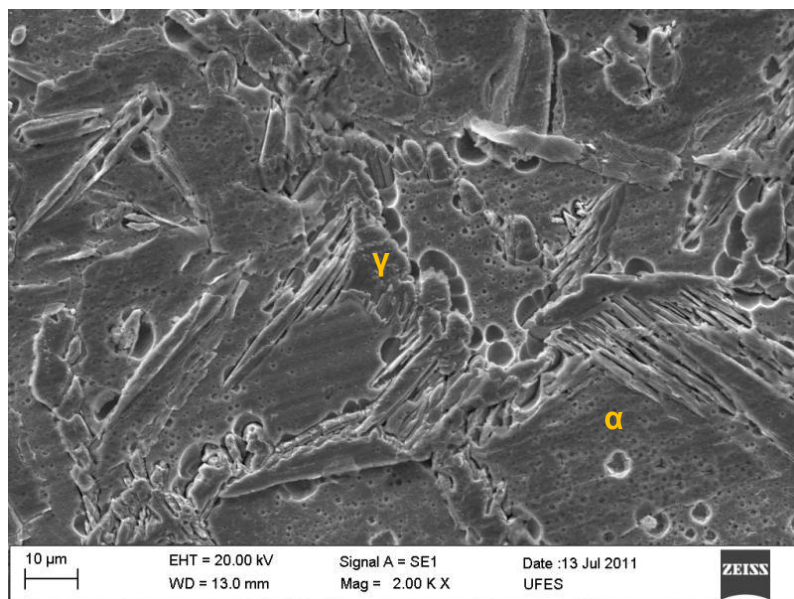
(a)



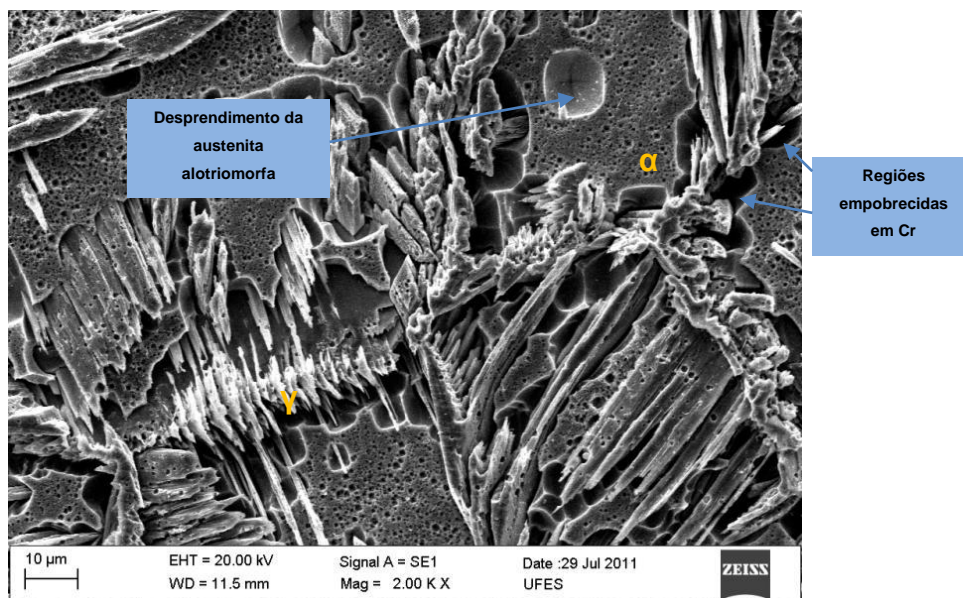
(b)

Figura 4.19- Amostra D3 após ensaio DL-EPR: (a) solução 1, (b) solução 2

A figura 4.20(a) apresenta a amostra D1 ensaiada em solução 1. Percebe-se claramente uma menor corrosão localizada quando comparada com o ensaio em solução 2, figura 4.20(b). O ataque da primeira solução foi pouco acentuado na matriz. Já a segunda solução atacou tanto o interior dos grãos quanto as regiões adjacentes as interfaces ferrita/austenita de Widmanstätten. O ataque desta solução na matriz foi tão intenso que a austenita ficou parcialmente destacada.



(a)



(b)

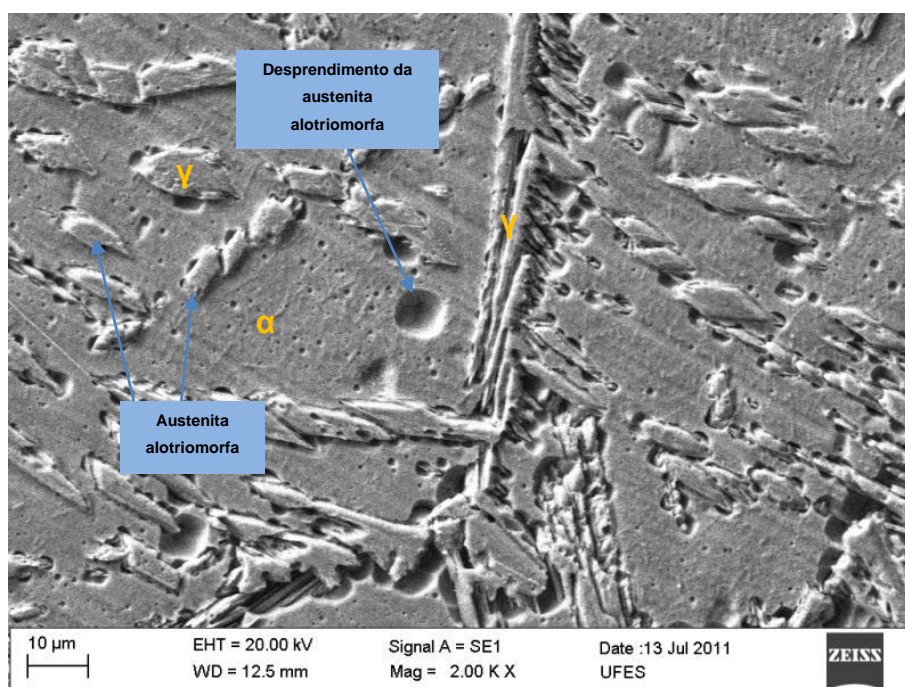
Figura 4.20- Amostra D1 após ensaio DL-EPR: (a) solução 1, (b) solução 2

Nota-se pela figura 4.20(b), uma maior agressividade da solução 2 (2 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN). Essa agressividade pode ter sido causada pelo fato do tiocianato de potássio ter se comportado como um elemento ativador de regiões empobrecidas em cromo.

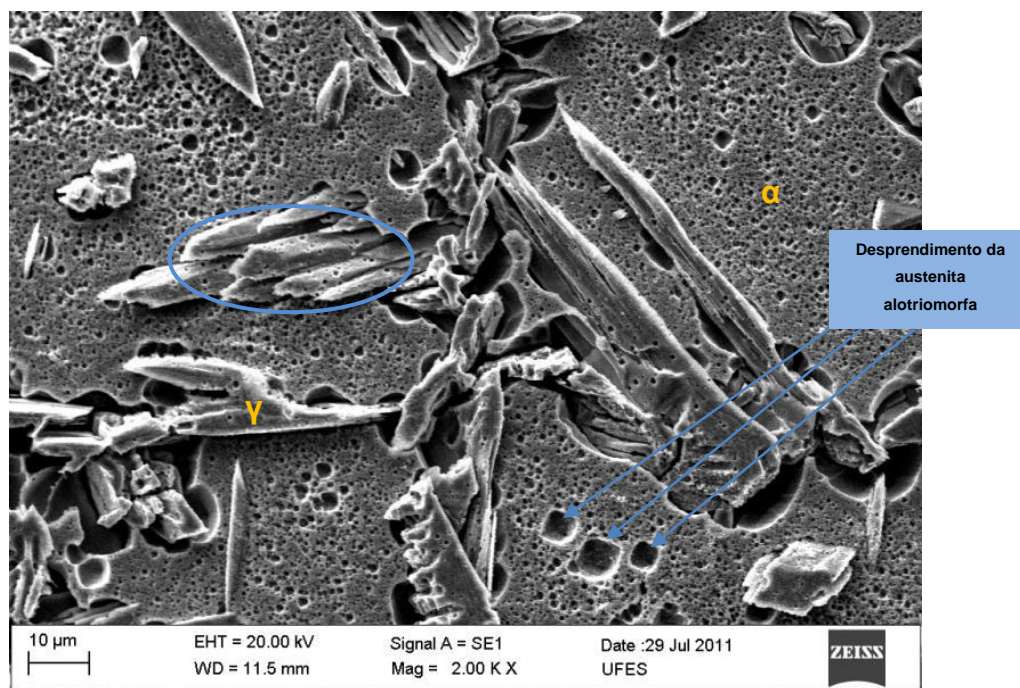
Precipitações de nitretos ricos em cromo deixam regiões ao seu entorno empobrecidas em cromo, regiões as quais foram atacadas fortemente. O desprendimento desses precipitados após o ensaio DL-EPR enfatizou a austenita

presente na microestrutura, que apresentou em grande parte a forma de Widmanstätten, figura 4.20(b).

Foi observado nos grãos ferríticos regiões onde o ataque pode ter causado o desprendimento da austenita alotriomorfa, figura 4.21(a-b). Novamente foi observada uma maior agressão quando ensaiado com a segunda solução, figura 4.21(b). A elipse em destaque na mesma figura mostra a austenita com possíveis ataques localizados o que talvez tal fato possa ser explicado pelo desprendimento de nitretos e/ou possível ataque da própria austenita durante ensaio eletroquímico.



(a)



(b)

Figura 4.21- Amostra D3 após ensaio DL-EPR: (a) solução 1, (b) solução 2

4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.5.1 Ensaio DL-EPR

- **Material como recebido (CR)**

A figura 4.22 ilustra o ensaio de ciclo duplo do material como recebido (CR) em solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN. Todos os ensaios realizados nesta solução apresentaram um “ombro” em um potencial próximo de $-400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ indicado pela seta vermelha, figura 4.22. A corrente máxima de reativação (I_r) esteve próxima de um potencial de $-350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. As setas em preto indicam o sentido da varredura.

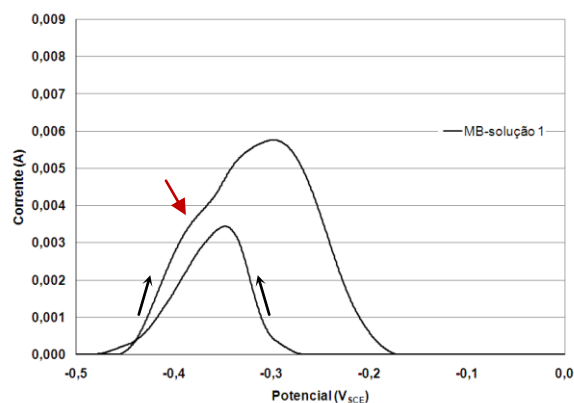


Figura 4.22- Aço UNS S32304 ensaiado em solução de 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN pelo método DL-EPR com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹

A figura 4.23 mostra a curva obtida em um ensaio com a solução de 2 M H₂SO₄ + 0,1 M KSCN. Percebe-se uma passivação abrupta próxima ao potencial de -150 mV_{SCE}. O KSCN, em uma maior concentração, funcionou como um elemento passivador. O potencial de corrosão do metal base observado na primeira e na segunda solução foram de -480,95 mV_{SCE} e -469,77 mV_{SCE} respectivamente. Houve uma queda do potencial de corrosão de aproximadamente 10 mV_{SCE} quando comparado a primeira solução. Uma maior concentração de tiocianato de potássio fez com que o material ficasse menos nobre.

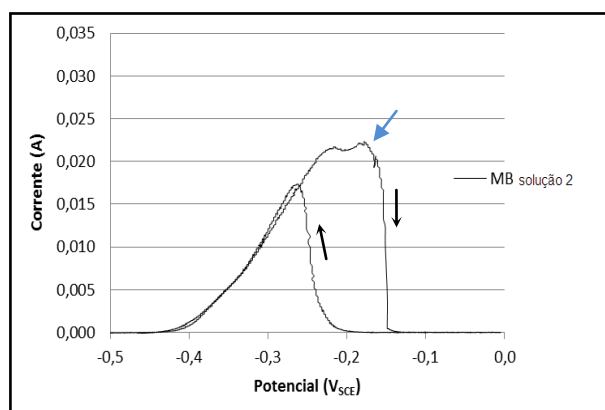


Figura 4.23- Aço UNS S32304 ensaiado em solução de 2 M H₂SO₄ + 0,1 M KSCN pelo método DL-EPR com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹

Han e colaboradores (2011) encontraram um duplo pico de corrente em uma curva de polarização anódica do aço UNS S32304. O autor apontou que os dois picos de correntes da curva de polarização estavam associados com as fases ferrita e austenita.

Na segunda solução dois picos de corrente de ativação ficaram evidentes. Talvez esses picos possam estar relacionados com a dissolução da ferrita e austenita. Os picos possuem a mesma ordem de grandeza de corrente. Acredita-se que o segundo pico, em um potencial mais nobre possa estar relacionado com a austenita. A austenita contém mais níquel e o pico relacionado a esta fase encontra-se em um potencial mais elevado (LASEK et al, 2010). Číhal e colaboradores (2007) correlacionaram à dissolução de uma fase rica em níquel (austenita) ou produto desta em um potencial mais positivo.

Tavares e colaboradores (2005) sugeriram que os dois picos de corrente de ativação formados em um ensaio DL-EPR de um aço UNS S31803 tratado isotermicamente a 550°C por 300 horas podem estar associados à presença de duas fases ricas em cromo formadas nesta condição.

As correntes de ativação e reativação foram superiores em solução contendo maior teor de tiocianato de potássio.

Nas micrografias em MEV foi observado que a austenita possuiu maior resistência ao ataque quando ensaiada em solução com menor concentração de KSCN. O contrário foi observado em uma solução mais concentrada. Esse segundo pico de corrente indicado pela seta azul na figura 4.23, talvez possa ser explicado com o possível ataque da austenita que pode ser conferido pelas figuras 4.16(b) e 4.16 (d). Como se trata do material como recebido, a igualdade da corrente nos picos pode ter ocorrido devido ao equilíbrio de porções entre as fases ferrita e austenita. Resultados de Aldykiewicz (1998) sugerem que a taxa de dissolução das duas fases em potenciais mais negativos são aproximadamente iguais.

- **Amostras série A**

Todos os ensaios foram realizados na zona fundida. As amostras desta série apresentaram picos de corrente de reativação em um potencial próximo de -350 mV_{SCE} e um potencial de corrosão de -462,50 mV_{SCE}. Quando comparadas com a amostra CR, a redução do potencial de corrosão esteve próximo de 18,5 mV_{SCE}, o que tornou o a solda menos nobre.

Os picos de corrente de ativação estiveram na ordem de 9 mA situados em um potencial de $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Concluiu-se que a área delimitada de ensaio foi isolada corretamente e que o tempo necessário para alcançar o potencial de equilíbrio foi adequado. Com isso os ensaios de corrosão DL-EPR tiveram uma boa reprodutibilidade. Para efeito comparativo a figura 4.24 ilustra as curvas de polarização obtidas após ensaios em solução de $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$.

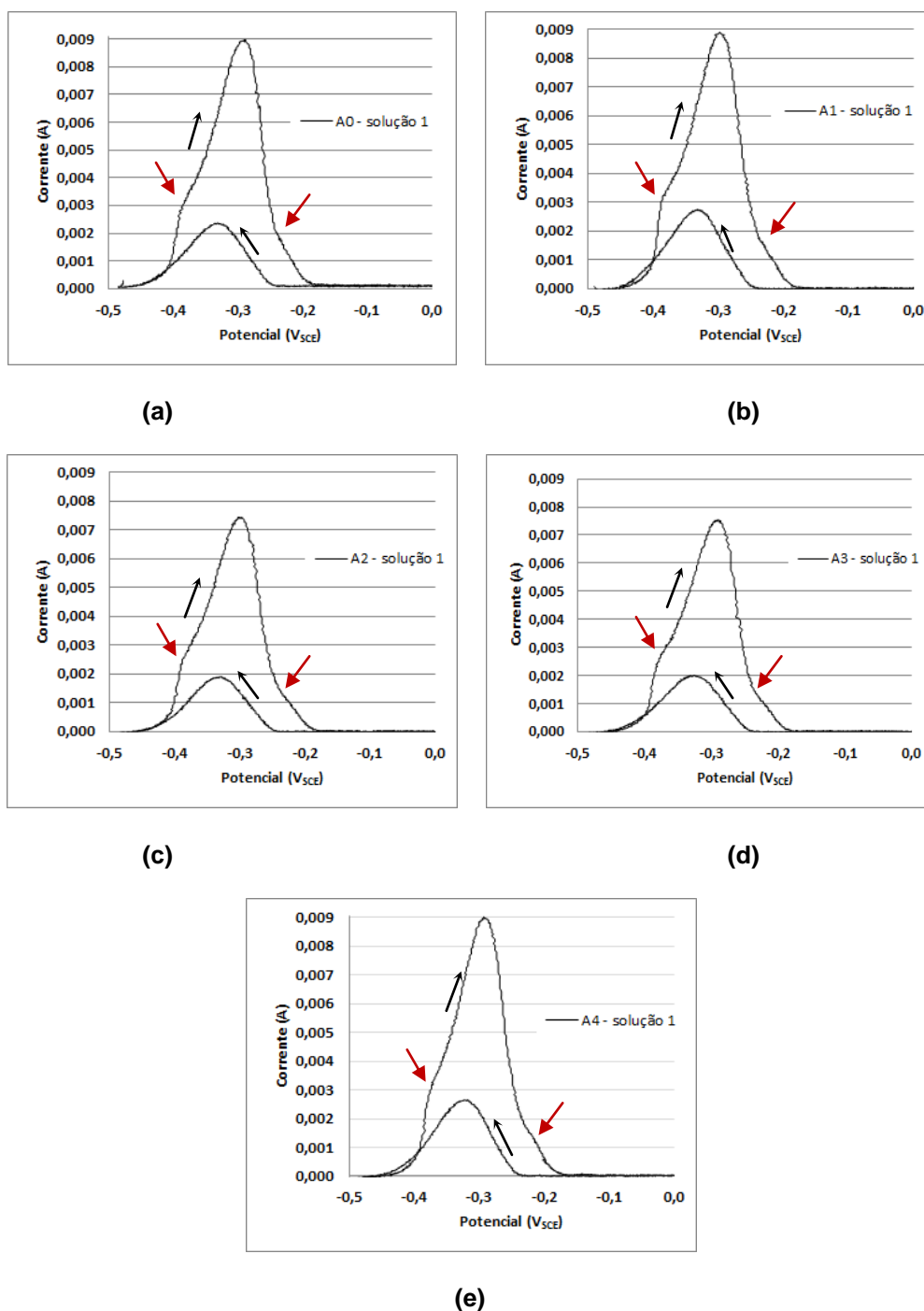
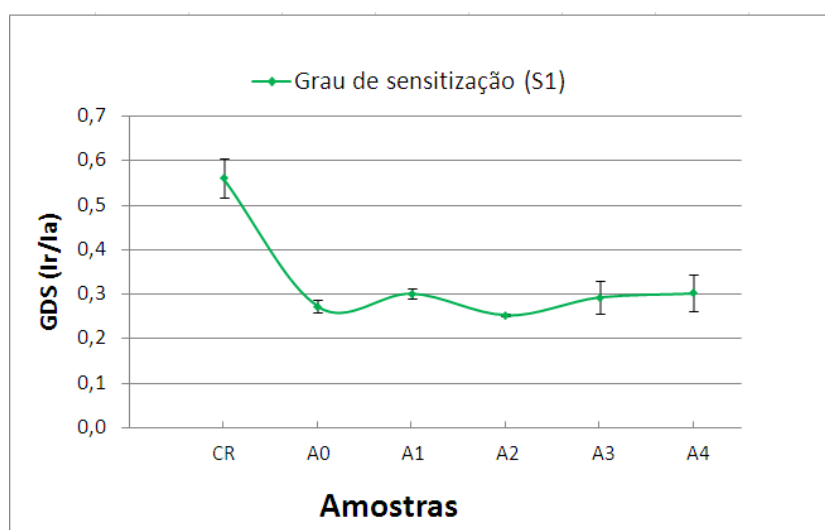


Figura 4.24- Curvas do teste DL-EPR do aço UNS S32304 em solução de $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$ com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) A0; b) A1; c) A2; d) A3; e) A4

Verificou-se em todas as amostras um pequeno “ombro” formado próximo do potencial de $-400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Este “ombro” sugere uma pequena diferença de composição química. Um segundo “ombro” posicionado mais a direita, próximo ao potencial de $-220 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ também foi observado. Percebe-se então que a passivação não foi abrupta devido à formação deste segundo “ombro”.

Todas as amostras obtiveram menor grau de sensitização quando comparadas ao material como recebido. A figura 4.25 mostra os valores obtidos nos ensaios DL-EPR desta série de amostras. Também foi possível observar que não houve diferença no grau de sensitização (GDS) entre as amostras soldadas.

Apesar da amostra A0 ter apresentado uma maior precipitação de nitretos na ZTA, obteve um mesmo grau de sensitização quando comparada às demais de sua série.



AMOSTRA	CR	A0	A1	A2	A3	A4
GDS	0,56	0,27	0,30	0,25	0,29	0,30

Figura 4.25- Grau de sensitização: Solução (1) - $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$

- **Amostras série D**

Estas amostras foram submetidas a dois ensaios de corrosão em duas soluções distintas. A primeira que corresponde a $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KSCN}$ e a segunda contendo $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KSCN}$.

Todos os ensaios foram realizados na região da zona fundida (ZF). Todas as amostras soldadas apresentaram um menor grau de sensitização quando comparadas a amostra CR. As amostras D0, D1, D2 e D3 apresentaram um mesmo grau de sensitização, já a amostra D4 apresentou menor susceptibilidade à corrosão intergranular quando comparada as demais desta série ensaiadas na solução 1. Os ensaios relacionados a esta solução estão demonstrados na figura 4.26.

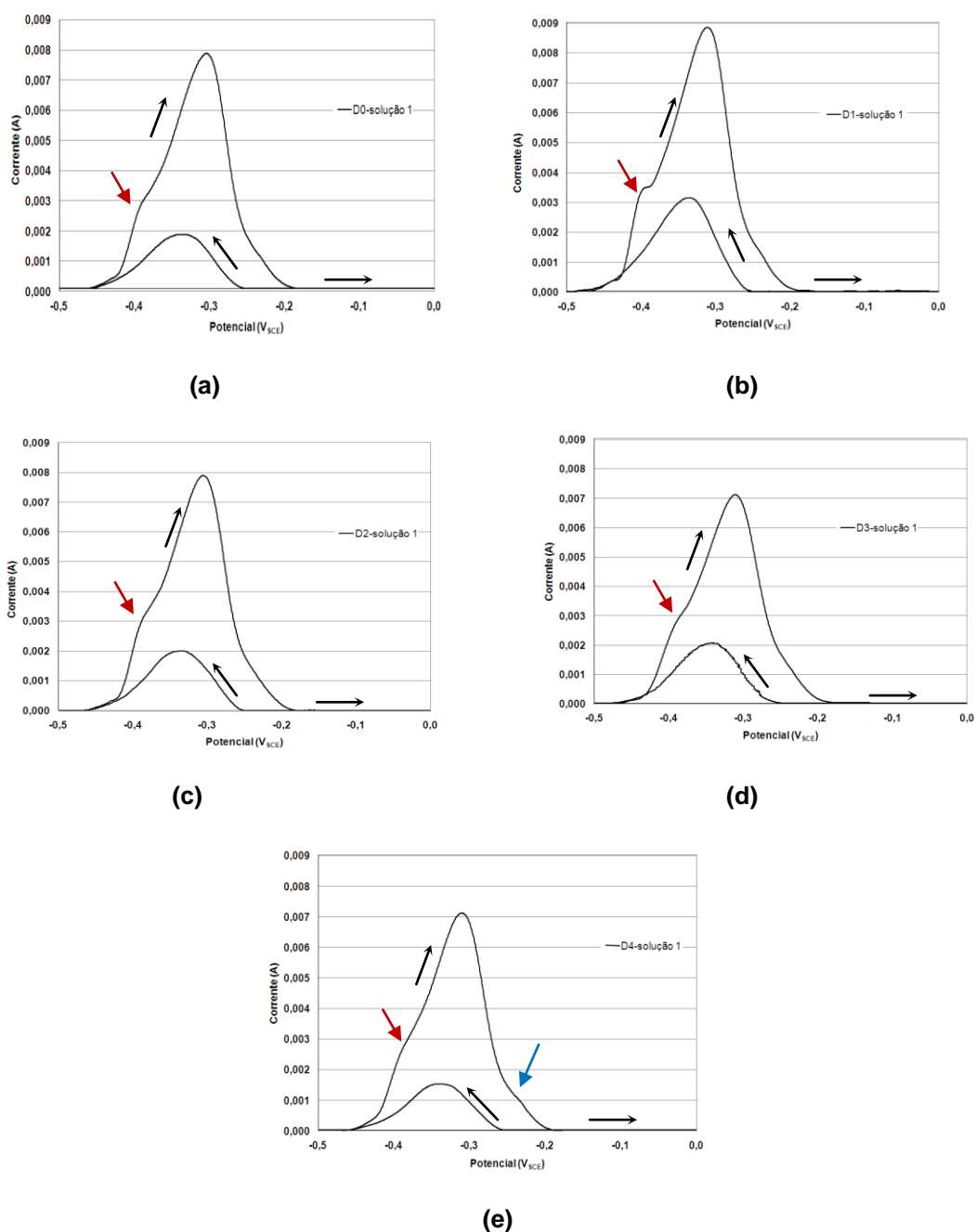


Figura 4.26- Curvas do teste DL-EPR do aço UNS S32304 em solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) D0; b) D1; c) D2; d) D3; e) D4

Os picos da corrente de reativação para os ensaios realizados em solução 1 apareceram próximos ao potencial de $-350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Isso indica que as medidas dos ensaios foram bem sucedidas, com boa reprodutibilidade e que o tempo para que potencial de equilíbrio fosse alcançado foi adequado (30 minutos). Os potenciais de corrosão para essas amostras nesta solução estiveram próximos de $-473,26 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

Foi possível verificar um “ombro”, indicado pela seta vermelha, formado próximo ao potencial de $-400 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, figura 4.26. Esse acontecimento pode estar relacionado a uma deconvolução entre curvas que são causadas por diferentes fases do material. Devido a sensibilidade do ensaio notou-se um leve aparecimento de um novo ombro no potencial próximo de $-230 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ indicado com uma seta azul na figura 4.26(e). Devido a este fato, uma segunda solução foi criada com o intuito de tentar elucidar o fenômeno.

Já os ensaios realizados com a segunda solução foram possíveis observar os picos de corrente de reativação próximos a um potencial de $-275 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e um potencial de corrosão próximo de $-466,97 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, caracterizando também uma ótima reprodutibilidade.

Os ensaios nesta solução apresentaram um segundo pico de corrente em um potencial próximo de $-175 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, figura 4.27. Tal fato também foi observado por Silva (2010). A presença deste segundo pico de corrente (seta azul), segundo pesquisadores (CÍHAL e STEFEC, 2001), está relacionada pela diferença de composição química das fases dos aços inoxidáveis duplex, ou até mesmo uma fase deletéria.

A segunda solução foi mais agressiva devido a maior concentração de KSCN. A função do KSCN é ativar a região empobrecida em cromo (quebra preferencial da passividade) favorecendo o ataque eletroquímico e permitindo a quantificação do grau de sensitização (LOPES, 2004). A extensão da corrosão intergranular aumenta com o aumento da concentração de KSCN durante o teste EPR (TSUNG e WEN, 2003).

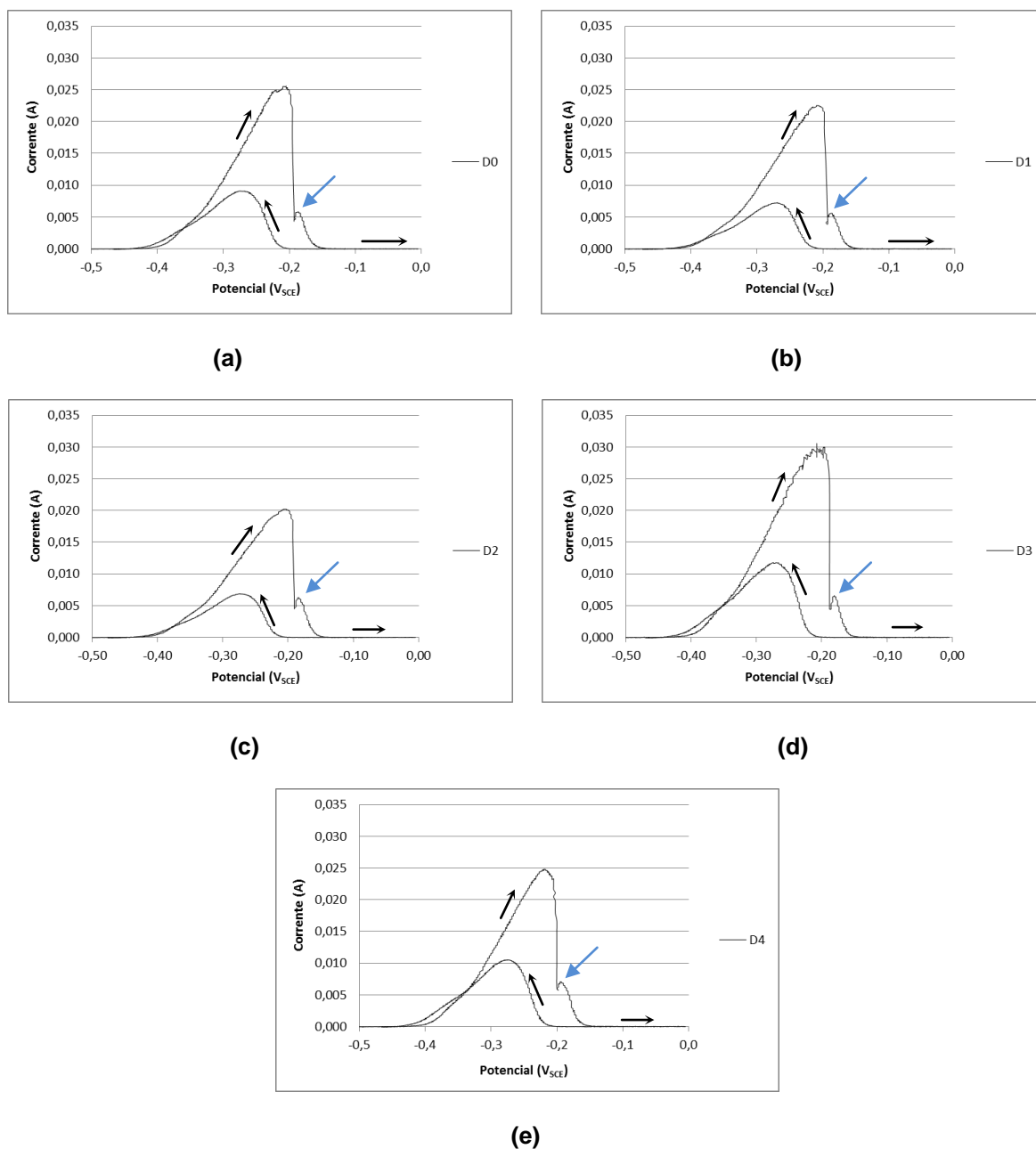


Figura 4.27- Curvas do teste DL-EPR do aço UNS S32304 em solução de 2M H₂SO₄ + 0,1M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹: a) D0; b) D1; c) D2; d) D3 ;e) D4

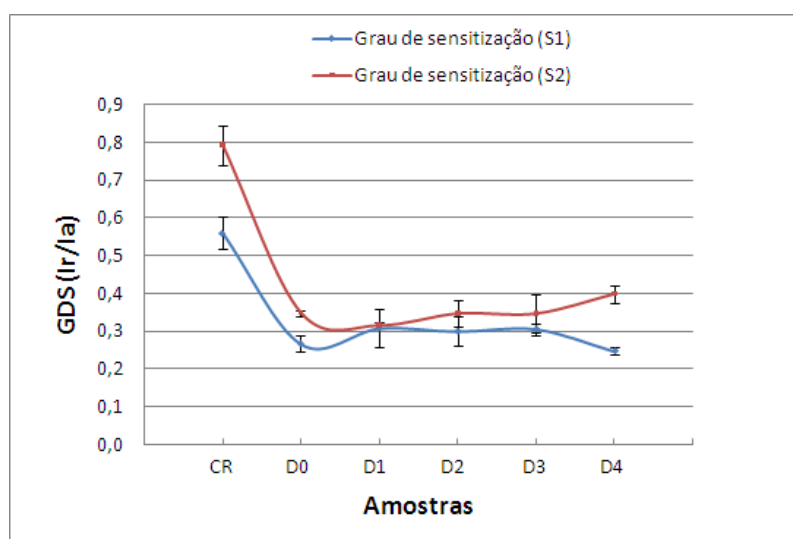
Tanto os picos de corrente de ativação e de reativação da segunda solução foram triplicados com o aumento da concentração de tiocianato de potássio (KSCN). O efeito do KSCN contribuiu para uma passivação mais repentina, ou seja, houve uma queda muito acentuada da corrente de ativação em um curto intervalo de tempo. Também foi possível notar esta passivação em um potencial mais elevado.

Verificou-se que o CR apresentou um segundo pico de corrente muito superior as demais amostras quando ensaiado na segunda solução. Tal fenômeno aconteceu

em um mesmo potencial ($-175 \text{ mV}_{\text{SCE}}$). Talvez este pico esteja relacionado com austenita e sua proporção no material. Sabe-se que no material como recebido as proporções de ferrita e austenita são próximas e em uma soldagem a proporção de austenita costuma ser inferior, no caso 30% contra 70% de ferrita aproximadamente.

Observou-se que as amostras D0, D1, D2, D3 e D4 também apresentaram um segundo pico de corrente em um mesmo potencial ($-175 \text{ mV}_{\text{SCE}}$), e que tais picos possuem valores próximos de correntes. Talvez tais valores possam estar relacionados com percentuais próximos de austenita destas amostras.

A figura 4.28 ilustra os graus de sensitização das amostras da série D e do material como recebido ensaiados nas duas soluções. Percebe-se que a amostra CR obteve maiores graus de sensitização do que as outras amostras em ambas as soluções. Foi verificado que a solução 2 foi mais agressiva e causou diferença significativa nos respectivos valores do GDS. As amostras D1, D2 e D3 apresentaram um mesmo GDS nas duas soluções.



	CR	D0	D1	D2	D3	D4	
GDS	0,56	0,27	0,31	0,30	0,31	0,25	Solução 1
	0,79	0,35	0,32	0,35	0,35	0,40	Solução 2

Figura 4.28- Comparação dos graus de sensitização: Solução 1 (2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN) e Solução 2 (2 M H_2SO_4 + 0,1 M KSCN)

Comparando a amostra D4 nas duas soluções observa-se que na solução 1 apresentou um menor grau de sensibilização. O mesmo fenômeno também é visto na amostra D0. A ocorrência deste fato pode estar relacionada com o isolamento da área ensaiada. Uma possível parte do metal base (MB), quando ensaiadas na segunda solução, talvez tenha ficado exposta, fazendo com que as amostra D0 e D4 ficassem com o GDS um pouco mais elevado.

As duas soluções se mostraram eficientes e os ensaios DL-EPR evidenciaram que a resistência à corrosão intergranular das soldas foram superiores ao do material como recebido (CR).

A opção da solução 1 seria mais adequada pois apresentou menor agressividade quando comparada a solução 2. Por isso optou-se em ensaiar as amostras da série A somente em solução 1.

Comparando-se as séries A e D ensaiadas em solução 1 percebe-se que os diferentes parâmetros de soldagem não modificaram os valores do GDS, figura 4.29. As frequências de pulso no tempo, apesar de valores diferentes, também não causaram modificações na resistência à corrosão intergranular.

As amostras A0 e D0 mesmo contendo porcentagens de precipitados superiores na ZTA, devido à maior energia de soldagem, apresentaram resistência à corrosão intergranular semelhante às demais.

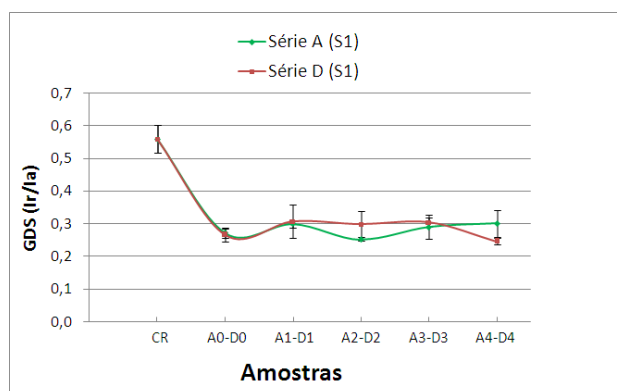
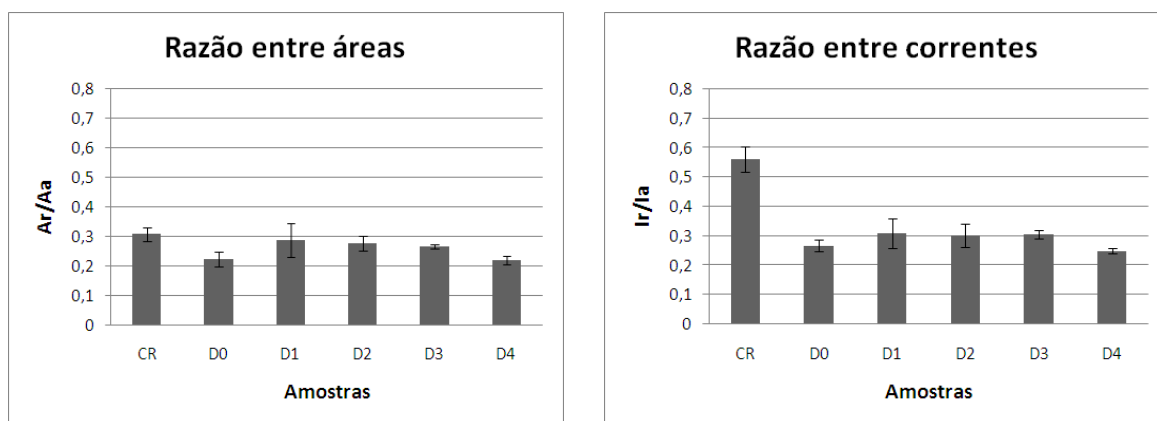


Figura 4.29- Comparação do GDS para as duas séries ensaiadas em solução de 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN

Através dos resultados dos ensaios DL-EPR feitos na solução 1 foram calculadas as áreas abaixo das curvas de ativação e reativação. Sendo a carga diretamente

proporcional a área atacada durante o ensaio. Foram calculadas as razões entre as áreas de reativação e ativação de cada amostra. A figura 4.30(a) mostra que as razões entre as áreas apresentam valores ligeiramente menores do GDS quando comparados com as razões entre as alturas dos picos de reativação e ativação (I_r/I_a), figura 4.30(b). O resultado mais notório foi o apresentado pelo material como recebido, cujo valor do GDS é bem menor quando medido pela razão entre áreas.

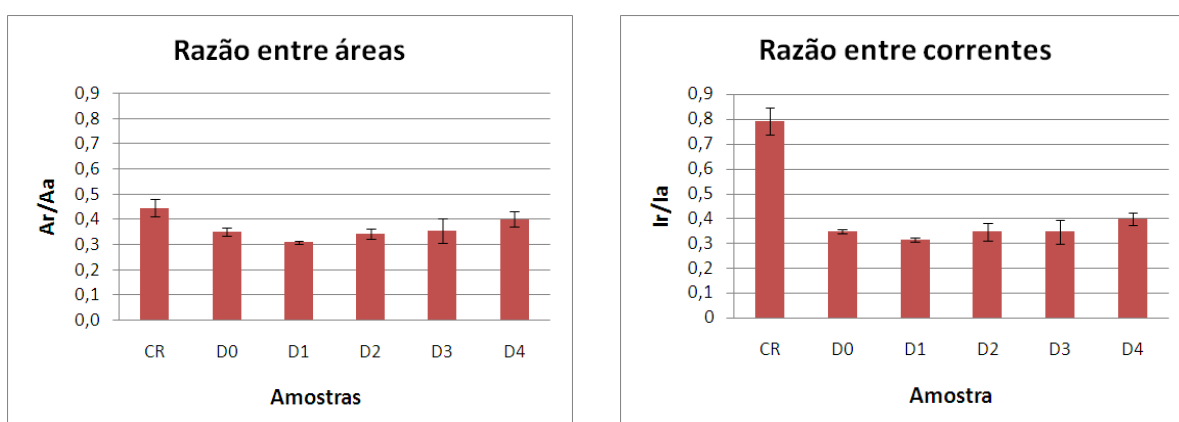


(a)

(b)

Figura 4.30- Solução 1, série D: (a) Razão entre áreas; (b) Razão entre correntes

Foi realizada a mesma análise para os resultados dos ensaios DL-EPR feitos na solução 2. Novamente a razão entre as áreas do material como recebido apresentou valor do GDS bem menor, figura 4.31(a), comparando com o obtido pela relação de altura dos picos de correntes, figura 4.31(b). No entanto as amostras soldadas não apresentaram nenhuma diferença entre os valores do GDS calculados pela razão entre áreas ou pela razão entre as correntes máximas.

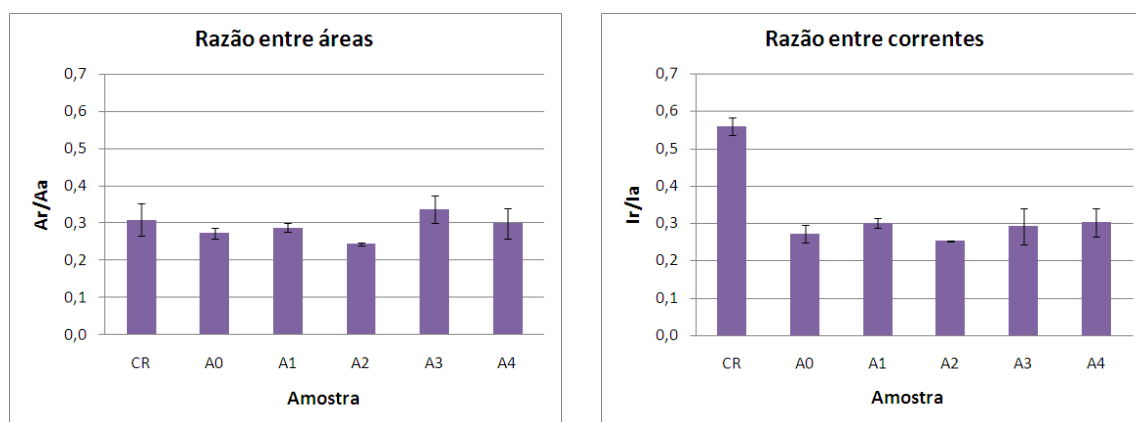


(a)

(b)

Figura 4.31- Solução 2, série D: (a) Razão entre áreas; (b) Razão entre correntes

As amostras da série A apresentaram o mesmo comportamento das amostras da série D. Houve uma redução da dispersão dos resultados, figura 4.32(a-b).

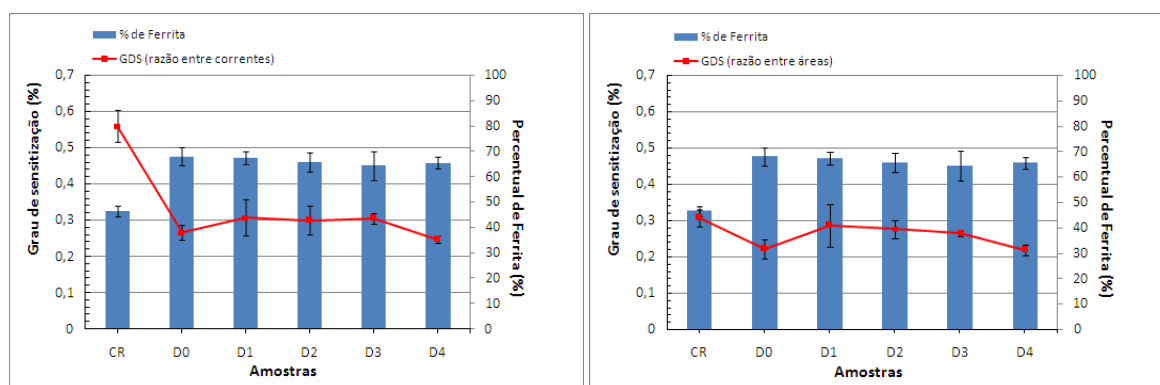


(a)

(b)

Figura 4.32- Solução 1, série A: (a) Razão entre áreas; (b) Razão entre correntes

Tentando relacionar o GDS obtido pela relação entre correntes máximas e a fração volumétrica de ferrita, figura 4.33(a), poderia se acreditar que um menor percentual de ferrita provocaria um maior grau de sensitização. Contudo ao realizar a mesma análise, mas agora com o GDS obtido pela relação entre áreas, figura 4.33(b), pode ser observado que não há uma relação direta entre o percentual de ferrita e o grau de sensitização. Isto se repete tanto para a solução 2 quanto para as amostras da série A.



(a)

(b)

Figura 4.33- Relação entre GDS e percentual de ferrita: (a) GDS calculado por razão entre correntes máximas; (b) GDS calculado por razão entre áreas

4.5.2 Potencial de Pite

A figura 4.34 mostra os valores dos potenciais de pite e de corrosão das amostras da série D em solução de 3,5% NaCl em temperatura ambiente. O material como

recebido (CR) apresentou um potencial de pite superior a todas as amostras. Ao contrário do que foi observado pelo ensaio DL-EPR, onde CR apresentou menor resistência à corrosão intergranular.

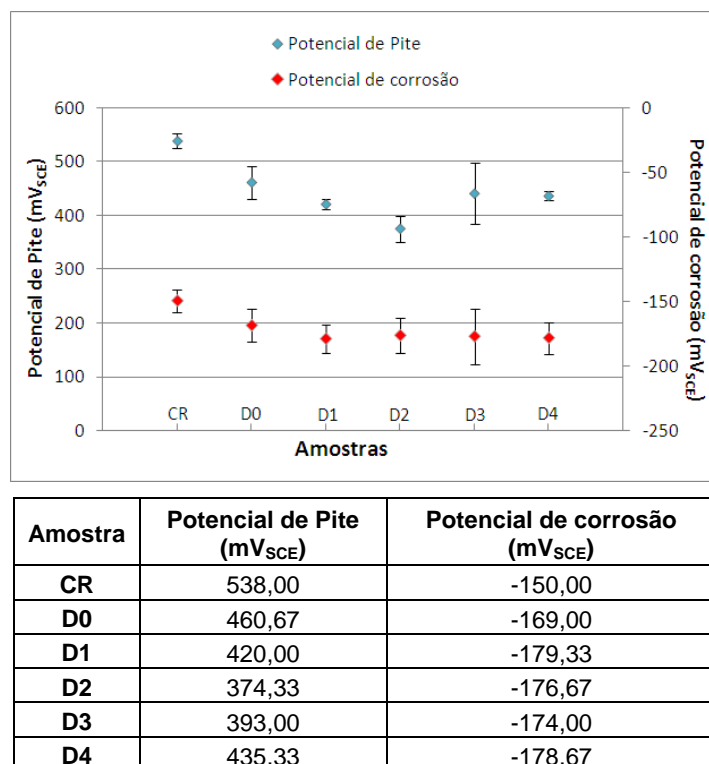


Figura 4.34- Potenciais de pite e de corrosão em solução de 3,5% NaCl a 25 °C

A presença da ferrita em maior proporção na ZF pode ter contribuído para a redução do potencial de pite nas amostras soldadas. Pode-se dizer que o desbalanceamento das fases ferrita/austenita influencia fortemente o potencial de pite. Uma diferença de 20% entre essas fases causou uma diferença no potencial de pite de aproximadamente 100 mV, figura 4.35. A maior fração de austenita elevou o potencial de pite.

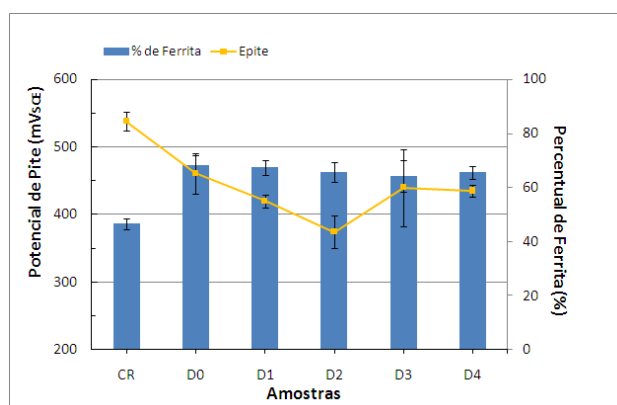


Figura 4.35- Relação entre potencial de pite e fração volumétrica de ferrita

A microestrutura pode influenciar a resistência à corrosão por pite, particularmente quando existe um alto teor de ferrita e uma vasta precipitação de nitretos (LIPPOLD, 2005). Na maioria dos casos a porcentagens de ferrita acima de 70% decresce a tenacidade e a resistência ao pite, e teores de ferrita abaixo de 25% reduz a corrosão sob tensão (OUTOKUMPU CORROSION HANDBOOK, 2009).

A figura 4.36 mostra a curva de polarização do aço UNS S32304 (CR) em solução de 3,5% NaCl. O potencial de pite (E_p) está indicado pela seta vermelha. A precipitação de nitretos e o desbalanceamento entre as fases ferrita/austenita nas amostras soldadas contribuíram para a perda de resistência à corrosão por pites. Os potenciais de pite foram calculados pelo método das tangentes, que é comumente utilizado neste tipo experimento.

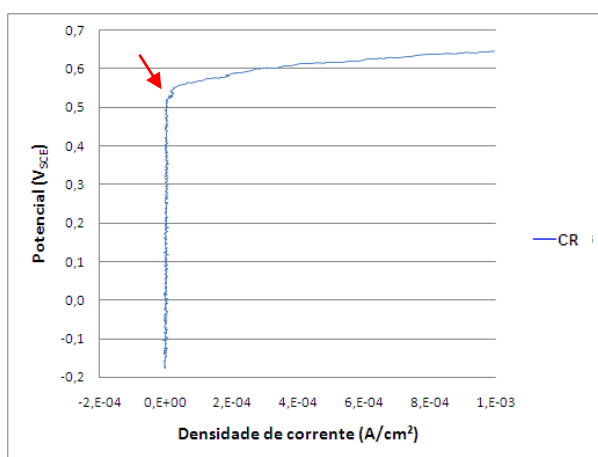


Figura 4.36- Curva de polarização do aço UNS S32304 (CR) em solução de 3,5% NaCl a 25 °C

As soldas apresentaram uma redução considerável em sua resistência à corrosão por pites, ou seja, apresentou uma queda nos seus potenciais de pite, isto em relação ao material como recebido. Já os potenciais de corrosão não apresentaram mudanças significativas.

Algumas das curvas de polarização obtidas no ensaio de corrosão por pite estão demonstradas na figura 4.37. As setas vermelhas representam a localização do potencial de pite.

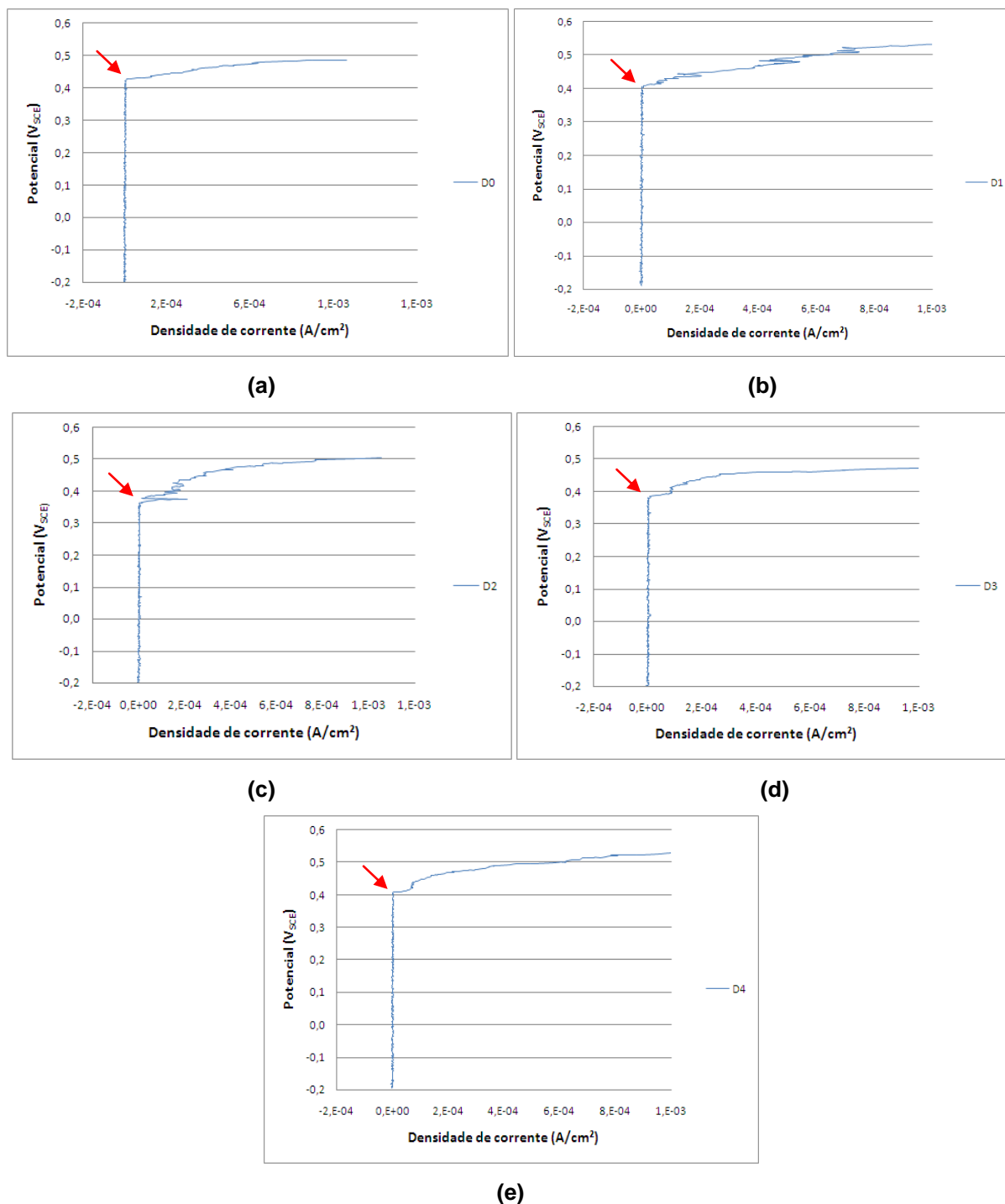


Figura 4.37- Curvas de polarização em solução de 3,5% NaCl a 25 °C: (a) D0; (b) D1; (c) D2; (d) D3; (e) D4

A amostra D2 apresentou um potencial de pite inferior às amostras CR, D0, D1 e D4.

A figura 4.38(a) mostra um pite formado na amostra D1 após ensaio de corrosão. Nota-se que a austenita não foi atacada, ao contrário da ferrita. Na mesma figura observa-se um pequeno pite formado ao redor da austenita que se encontra no

interior do grão ferrítico. A interface austenita/ferrita é propensa a precipitação de nitretos e formação de pites.

Observou-se em algumas amostras que os pites foram formados na ZTA onde se concentrou uma maior quantidade de nitretos. Segundo Lippold essa região é propensa a este tipo de corrosão devido à presença de precipitados. A figura 4.38(b) mostra um pite formado na ZTA.

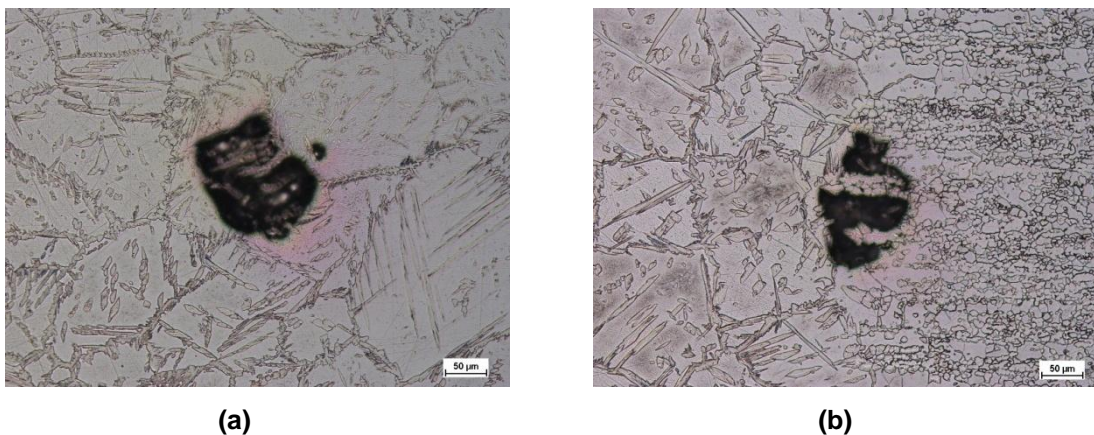


Figura 4.38- Pite em um aço UNS S32304, ataque 15% HCl; a) amostra D1; b) Pite formado na ZTA, amostra D3

Percebe-se que os pites se formam entre barreiras de austenita e ferrita. A austenita permanece intacta mesmo após iniciado o pite. O crescimento dos pites ocorreram da interface ferrita/austenita para o interior do grão ferrítico.

5 CONCLUSÕES

Pelas micrografias obtidas por MO e MEV, foi possível observar mudanças microestruturais na ZF e ZTA após soldagem, destacando-se a austenita que apresentou diferentes formas.

O processo de soldagem GTAW pulsado provocou um aumento do percentual de fração volumétrica de ferrita na ZTA e ZF.

Pelo ensaio DL-EPR foi possível observar que a ZF apresentou resistência à corrosão intergranular superior ao material como recebido, quando o grau de sensitização é medido pela relação entre correntes de picos. Já, quando o GDS é medido pela relação entre áreas, a diferença não é significativa.

A variação da relação do pulso no tempo (*pulse on time*) entre as séries A e D, 0,67 e 0,5 respectivamente, não apresentou influência na resistência à corrosão intergranular.

A variação da frequência de pulso não afetou o grau de sensitização quando medido pela razão entre as máximas correntes (I_r/I_a).

O processo de soldagem provocou uma perda da resistência à corrosão por pite em relação ao material como recebido.

A redução da resistência à corrosão por pite se deve principalmente a precipitação de Cr_2N , gerando regiões empobrecidas em cromo, o que dá origem a pequenas regiões anódicas com maior propensão a este tipo de corrosão localizada.

A amostra D2, com frequência de pulso de 2 Hz, apresentou a menor resistência à corrosão por pite.

Houve um refinamento de grãos com o aumento das frequências (1 a 4 Hz) da série D.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar ensaios mecânicos como o de tração para correlacionar com a frequência de pulso e o *pulse on time*.
- Utilizar como gás de proteção uma mistura de Argônio com Nitrogênio para tentar balancear a quantidade de austenita contida na zona fundida.
- Avaliar outros valores de energia de soldagem variando as correntes de pulso e/ou de base para possibilitar um possível balanceamento de austenita e ferrita na ZF.
- Utilizar ensaios de SL-EPR para verificar a possibilidade de distinção de picos de corrente de reativação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDYKIEWICZ, Jr, A.J.; ISAACS, H.S. *Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments*. Corrosion Science, Vol. 40, No. 10, p. 1627-1646, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Standard practices for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron, nickel or cobalt-based alloys*.; G 61-86. p. 1-5, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels*; A 262-02a. Philadelphia. p. 1-16, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels*. G 108 – 94, p.1-9, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Materiais Metálicos – Dureza Vickers. Parte 1 – Medição de Dureza Vickers*. NBR NM 188-1. Rio de Janeiro. Maio 1999.

ASSUMPÇÃO, G.A. *Efeito de parâmetros de soldagem na resistência à corrosão intergranular de aço inoxidável com 11%Cr avaliada pelo método de reativação eletroquímica*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

AYDOĞDU, G.H.; AYDINOL, M.K. *Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel*. Corrosion Science, 48, p. 3565–3583, 2006.

CANADIAN WELDING BUREAU. *Welding Metallurgy of Stainless Steel*. Modulo 22, p 42-43.

ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M.; KALABISOVÁ, E.; KRHUTOVÁ, Z.; LASEK, S. *Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test*. Journal of nuclear materials, 2007.

ČÍHAL, V.; ŠTEFEC, R. *On the development of the electrochemical potentiokinetic method*. *Electrochimica Acta*, 46, p. 3867–3877, 2001.

COLPAERT, HUMBERTUS. *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos comuns*, 4ª Edição, São Paulo, Editora Blucher. p 522-547, 2008.

DIAS, A.O. *Análise da Influência dos Parâmetros de Pulsção na Soldagem do Aço Inoxidável AISI 304 Através do Arame Tubular AWS E316LT1-4*, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, 2009.

ESCRIBA, D.M.; MORRIS E.M.; PLAUT R.L.; PADILHA, A.F. *Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel*. *Materials Characterization*, 60, p. 1214-1219, 2009.

FOLKHARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag, 1988.

GENTIL, V. *Corrosão*, Editora LTC, 3ª Edição, 1996.

GIRALDO, C.P.S. *Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aço inoxidável duplex*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo Escola Politécnica, 2001.

GIRALDO, C.A.S.; et al. *Investigação do Efeito do Teor de Intersticiais sobre o Grau de Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos a 600°C*. 2001.

GIRIDHARAN, P. K., MURUGAN, N. *Optimization of pulsed GTA welding process parameters for the welding of AISI 304L stainless steel sheets*. *Int J Adv Manuf Technol*, 40, p. 478–489, 2009.

HAN, D.; et al. *Influence of the microstructure and alloying element on the polarization behaviour within the crevice of UNS S32304 duplex stainless steel*. *Corrosion Science*, 53, p. 3796–3804, 2011.

KUMAR, T. S.; BALASUBRAMANIAN, V.; SANAVULLAH, M.Y. *Influences of pulsed current tungsten inert gas welding parameters on the tensile properties of AA 6061 aluminium alloy*. *Materials and Design*, 28, p. 2080–2092, 2007.

LASEK, S.; STRÍLKOVÁ, L.; ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M. *Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of Supermartensitic Stainless Steels*. METABK, 49(1), p. 23-27, 2010.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2005.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. *Recent developments in stainless steel*. Materials Science and Engineering, p. 39-104, 2009.

LOPES, J.A.M. Avaliação de Técnicas Eletroquímicas para quantificação de graus de sensibilização de um aço AISI 304. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.

LOPEZ, N.; CID M.; PUIGGATI, M.; AZKARATE, I.; PELAYO, A. *Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels*. Materials Science and Engineering, A229, p. 123-128, 1997.

MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, Q.A. Soldagem fundamentos e tecnologia. 3ª Edição, Editora UFMG, 2009.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex – Obtenção e Caracterização. Centro Universitário Salesiano de São Paulo (UNISAL). Apostila.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. *Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure*. Materials Characterization, 55, p. 225-233. 2005

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. *Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel*. Materials Characterization, 60, p 792-795, 2009.

MENEZES, J.W.A. Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável Duplex UNS S31803 na condição soldada. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.

MOREAU, F. Noções básicas de aços inoxidáveis para cursos de tecnologia. São Paulo: Apostila do CEFET-SP, 1998.

MOURA, V.S et al. *Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803*. *Materials Characterization*, 59, p.1127–1132, 2008.

NASCIMENTO, A. L. Mudanças microestruturais e resistência à corrosão de Aços Inoxidáveis Duplex após tratamentos superficiais por refusão a laser. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2005.

OLSSON, J.; SNIS, M. *Duplex – A new generation of stainless steels for desalination plants*. *Desalination* 205, p. 104-113, 2007.

OUTOKUMPU CORROSION HANDBOOK. *2304 - High Strength Duplex Welded Stainless Tubular Products*. Disponível em www.outokumpu.com: acesso em 17 de janeiro de 2011.

PADILHA, A.F; GUEDES, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos, Microestrutura e Propriedades. São Paulo, Editora Hemus, Universidade de São Paulo, p.16, 1994.

PIRES, R.F.; FALLEIROS, A.N. Corrosão Intergranular de Aço Inoxidável Ferrítico: Avaliação através de Método Eletroquímico, Escola Politécnica da USP, 2002.

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J. Estudo da Precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

SEDRIKS, A.J. *Corrosion of Stainless Steel*. Second Edition, Princeton. New Jersey. p 51-52. 240-241, 1996.

SILVA, S.D. Efeito do tratamento térmico pós-soldagem no comportamento em corrosão e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32304. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. Aços e Ligas Especiais. 2ª edição, Editora Blucher, 2006.

STORZ, O.; POHL M.; GLOGOWSKI T. *Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel*. *Materials Characterization*, 58, p 65-71, 2007.

TAN, H.; et al. *Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl*. Corrosion Science, p. 2191–2200, 2011.

TAVARES, S.S.M. *475°C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803*. Materials Research, p. 237-240, 2001.

TAVARES, S.S.M.; TERRA, V.F.; NETO, P. DE LIMA; MATOS, D.E. *Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DL-EPR tests*. Journal of Materials Science, p. 4025 – 4028, 2005.

TSUNG, F.W.; WEN, T.T. *Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution*. Corrosion Science, 45, p. 267–280, 2003.

TUTHILL, A.H. *Corrosion Testing of Austenitic Stainless Steel Weldments*. Welding Journal, número 84, 5 de maio de 2005.

TUTHILL, A. H. *Problems involved in testing for corrosion susceptibility in stainless steel welds are reviewed, and guidance is offered*. Corrosion Testing of Austenitic Stainless Steel Weldments, WELDING JOURNAL, p 36-40, 2005.

WANG, S. H.; CHIU, P. K.; YANG, J. R, FANG, J. *Gamma (γ) phase transformation in pulsed GTAW weld metal of duplex stainless steel*. Materials Science and Engineering A 420, p. 26–33, 2006.

YOUSEFIEH M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. *Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method*. Journal of Alloys and Compounds, 509, p. 782–788, 2011.

ZANETIC, S.T.; FALLEIROS N.A. *Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR*. FATEC-SP, 2001.