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

PABLO ALTOÉ AMORIM

ANÁLISE DOS EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO E PARÂMETROS DE SOLDAGEM GTAW NA SENSITIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 11%Cr

VITÓRIA – ES JAN/2013

ANÁLISE DOS EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO E PARÂMETROS DE SOLDAGEM GTAW NA SENSITIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO 11%Cr

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 – ES

JAN/2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Setorial Tecnológica, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Amorim, Pablo Altoé, 1987-

A524a Análise dos efeitos da composição do eletrólito e parâmetros de soldagem GTAW na sensitização do aço inoxidável ferrítico 11%cr / Pablo Altoé Amorim. – 2013. 132 f. : il.

> Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macêdo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Soldagem. 2. Corrosão. 3. Eletrólitos. 4. Aço inoxidável ferrítico. 5. Sensitização. I. Macêdo, Marcelo Camargo Severo de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

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

"Análise dos efeitos da composição do eletrólito e parâmetros de soldagem GTAW na sensitização do aço inoxidável ferrítico 11%Cr"

Pablo Altoé Amorim

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo - Orientador UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares - Examinador Interno UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

> Prof. Dr. Juan Manuel Pardal - Examinador Externo UFF - Universidade Federal Fluminense

> > Vitória - ES, 10 de janeiro de 2013

DEDICATÓRIA

Ao meu ídolo, amigo e pai, José Amorim Filho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, por mostrar os caminhos e sempre me dar oportunidades, acompanhando-me em minha vida.

Aos meus pais, José Amorim Filho e Elizabete Altoé Amorim. Pela educação, carinho, amor e paciência.

À minha irmã, Paola, que está sempre ao meu lado como confidente e ajudante.

À Brunna, pelo suporte, motivação e companherismo.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo Macêdo pela oportunidade que me ofereceu, pela orientação, amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Temístocles Luz, pelo suporte no decorrer da graduação e mestrado, e pela amizade.

Aos meus amigos Bruno, Christiano, Vinícius, Igor, Marco Aurélio, Luiz Rafael, Ramon, Marco Antônio e Emília, pelo companheirismo e auxílio no mestrado.

A Vitor Cometti pela força e grande ajuda na realização dos experimentos.

Ao Prof. Dr. Cherlio Scandian e a equipe do Laboratório TRICORRMAT, Abraão e Laiz, pela grande ajuda, paciência e principalmente amizade.

EPÍGRAFE

"Quanto mais aprendemos, mais percebemos que menos sabemos."

Sócrates

RESUMO

Este trabalho estuda o efeito da composição do eletrólito, do tratamento térmico pós fabricação e da variação da frequência de pulso do processo GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) na sensitização do aço inoxidável ferrítico 11 %Cr. Foram realizados ensaios pelo método DL-EPR (Double-loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation), os quais mostraram que os compostos H₂SO₄ e KSCN interferem diretamente nas curvas de ativação e reativação, respectivamente. Além disso, a análise microestrutural indica que, apesar de valores baixos do grau de sensitização medidos em algumas soluções, as amostras foram mais atacadas guando comparadas a resultados de soluções que apresentaram maiores valores. O tratamento térmico em forno tipo Box, do aço em estudo, produziu grãos mais equiaxiais, dureza e susceptibilidade à corrosão ligeiramente maior que o tratamento em forno contínuo. Através dos experimentos e levantamento da área atacada, foi possível perceber que, a relação das áreas das curvas (Ar/Aa), é o melhor modo de representação do grau de sensitização para o material estudado. As amostras foram soldadas com diferentes frequências de pulso, para obter resultados referentes apenas deste parâmetro, foi mantida constante a energia imposta no sistema. A análise de microdureza revela que há um aumento significativo desta propriedade guando comparada ao material como recebido. Com a escolha das soluções adequadas, os resultados DL-EPR indicam que, a variação da frequência não influenciou no grau de sensitização, porém, ao comparar com o material como recebido, as amostras soldadas possuem menor susceptibilidade à corrosão intergranular.

Palavras-chave: Métodos de reativação eletroquímica potenciodinâmica. Sensitização. Corrosão intergranular. Composição do eletrólito. Soldagem. Aço inoxidável ferrítico.

ABSTRACT

This work studies the effect of the electrolyte composition, heat treatment after fabrication and frequency variation of pulsed GTAW process (Gas Tungsten Arc Welding) in the sensitization of ferritic stainless steel with 11% Cr. Experiments were performed by the method DL-EPR (Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation), which showed that the compounds H2SO4 and KSCN interfere directly in the activation and reactivation curves, respectively. Moreover, microstructural analysis indicates that, despite the low values of the degree of sensitization measured in some solutions, samples were more attacked when compared to results of solutions that had higher values. The heat treatment in Box furnace, of the steel study, produced more equiaxed grains, hardness and susceptibility to corrosion slightly larger than the heat treatment in continuous furnace. Through the experiments and survey the area attacked, it was revealed that the ratio of the areas of the curves (Ar / Aa) is the best way of representing the sensitization for the material studied. The samples were welded at different pulse frequencies, to obtain results referring to only this parameter, was kept constant the energy imposed on the system. The microhardness analysis reveals that there is a significant increase for this property as compared to the material as received. With the choice of the appropriate solutions, DL-EPR results indicate that, the frequency variation did not influence the sensitization, however, when comparing with the material as received, the welded samples have less susceptibility to intergranular corrosion.

Keywords: electrochemical potentiodynamic reactivation test. Sensitization. Intergranular corrosion. Electrolyte composition. Welding. Ferritic stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Composição e propriedades relacionadas com as famílias de aços inoxidáveis (METALS HANDBOOK, 1994)
Figura 3.2: Diagrama de fases de um aço ferrítico contendo 17% Cr (LIPPOLD e KOTECK, 2005, adaptada pelo autor)27
Figura 3.3: Diagrama Fe-Cr-C para aços inoxidáveis feríticos contendo 13% Cr (LIPPOLD e KOTECKI, 2005, adaptada pelo autor)
Figura 3.4: Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis soldados, região da ZF (adaptado pelo autor, LIPPOLD e KOTECKI, 2005)
Figura 3.5: Diagrama de Balmforth para aços inoxidáveis ferríticos e martensiticos (adaptado pelo autor, LIPPOLD e KOTECKI, 2005)
Figura 3.6: Perfil de cromo para o material sensitizado (LEE ET AL., 1985)31
Figura 3.7: Microestrutura do material tratado em forno contínuo (a e b) e forno tipo Box (c e d), forno contínuo utilizando ataque eletrolítico de anodização (e e f), mostrando a presença de precipitados nos contornos e no interior dos grãos. (LUZ, 2009)
Figura 3.8: Microestrutura do aço de grade ferrítica-martesítica com a precipitação de finos carbonetos (TOTEMEIER ET AL, 2006)
Figura 3.9: Desenho esquemático enfatizando o ensaio eletroquímico (adaptada pelo autor, ZANETIC e FALLEIROS, 2001)
Figura 3.10: Densidade de Corrente x Concentração de KSCN (TSUNG ET. AL., 2003; adaptado pelo autor)
Figura 3.11: Região do arco e equipamento básico para soldagem GTAW (MODENESI, 2000, adaptado pelo autor)

Figura 4.1: Diagrama de Balmforth, indicação da estrutura esperada após soldagem
Figura 4.2: Representação da posição e dimensão dos cordões de solda 48
Figura 4.3: Marcação do Corpo de Prova e início do processo
Figura 4.4: Fonte utilizada no processo de soldagem 49
Figura 4.5: Carro de translação e sistema de fixação da pistola de soldagem.50
Figura 4.6: Controle remoto e fonte de alimentação do sistema de translação.50
Figura 4.7: Variáveis de corrente pulsada. Ip = corrente de pulso, Ib = corrente de base, tp = tempo de pulso, tb = tempo de base, Im = corrente média
Figura 4.8: Sistema de aquisição de dados portátil 54
Figura 4.9: Sensores de aquisição de tensão fixado na pistola de soldagem 55
Figura 4.10: Sensor de aquisição de tensão (em destaque) e de corrente (à direita)
Figura 4.11: Curvas de tensão e corrente no início da soldagem da amostra S2.0
Figura 4.12: Valores medidos no intervalo selecionado da amostra S2.0 57
Figura 4.13: Microdurômetro Pantec HXD 58
Figura 4.14: Esquema do ensaio de microdureza a) perfis transversais b) perfis seção longitudinal
Figura 4.15: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab (Autolab Brochure, 2012)59
Figura 4.16: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador 59
Figura 4.17: Corpo de prova para ensaio DL-EPR

Figura 4.18: Célula utilizada no ensaio61
Figura 4.19: Gráfico OCP 62
Figura 4.20: Curva DL-EPR. Amostra Metal Base com tratamento em forno contínuo. Solução 0,14%H ₂ SO ₄ + 0,0025%pKSCN
Figura 4.21: Sistema de medição do tamanho de grão (Programa GSA) 64
Figura 4.22: Sistema de quantificação de percentual de área atacada (Programa GSA)
Figura 4.23: Microscópio Ótico 65
Figura 4.24: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 66
Figura 5.1: Grau de sensitização x XM H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN 69
Figura 5.2: Grau de sensitização x XM H ₂ SO ₄ + 0,0025M KSCN 69
Figura 5.3: Graus de Sensitização X H ₂ SO ₄ /KSCN71
Figura 5.4: Curvas DL-EPR para diferentes composições do eletrólito e relação H ₂ SO ₄ /KSCN. Aço com tratamento em forno tipo box
Figura 5.5: Solução X Corrente de Pico de Ativação (Ia)
Figura 5.6: Solução X Corrente de Pico de Reativação (Ir)
Figura 5.7: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,075M H ₂ SO ₄ + 0,0025M KSCN; aumento 1000x
Figura 5.8: Detalhe da Figura 5.7, Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,075M H ₂ SO ₄ + 0,0025M KSCN; aumento 2000x
Figura 5.9: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,075M H_2SO_4 + 0,01M KSCN; aumento 800x

Figura 5.13: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: $0,14M H_2SO_4 + 0,0025M KSCN$; aumento $1000x \dots 79$

Figura 5.16: Metal base tratamento forno box após ataque Vilella, tempo 20s.83

 Figura 5.22: Material Base tratado em forno box após ensaio DL-EPR, solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, aumento 1000x. Ataque generalizado90

Figura 5.26: ZF da Amostra S1.1 após ataque com Vilella tempo 20s (MO)..96

Figura 5.27: ZF da Amostra S1.1 após ataque com Vilella tempo 20s (MEV).97

Figura 5.28: ZF e ZTA da Amostra S3.0 após ataque Vilella tempo 20s (MO).97

Figura 5.34: ZF da amostra S1.1 após ensaio DL-EPR, solução 0,14%
H2SO4 + 0,0025%p KSCN, corrosão localizada em uma das fases e
contorno de grão 105
Figura 5.35: ZF da amostra S3.0 após ensaio DL-EPR, solução 0,14%
H2SO4 + 0,0025%p KSCN, corrosão localizada em uma das fases 106
Figura 5.36: Curvas DL-EPR, amostras soldadas, solução 0,14% H2SO4 +
0,0025%p KSCN
Figura 5.37: Grau de Sensitização das Amostras soldadas, solução 0,075M
H2SO4 + 0,01M KSCN 110
Figura 5.38: ZF da amostra S1.1 após ensaio DL-EPR, solução 0,075M
H2SO4 + 0,01M KSCN 111
Figura 5.39: Curvas DL-EPR, amostras SCC e S2.5, solução 0,14% H2SO4 +
0,0025%p KSCN

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química básica dos aços (dados do fornecedor) 46
Tabela 2: Parâmetros para fins de ajuste da máquina e os valores de Energia
de Soldagem Imposta 52
Tabela 3: Faixas de medição do equipamento SAP 54
Tabela 4: Grau de Sensitização do Metal Base com tratamento Forno Box,
para diferentes composições do eletrólito, razões entre picos (Ir/la) e área
(Ar/Aa)
Tabela 5: Relação de H ₂ SO ₄ /KSCN no grau de sensitização para diferentes
composições do eletrólito70
Tabela 6: Dados de soldagem: ajustados x adquiridos
Tabela 7: Dimensões das zonas fundidas e termicamente afetadas
Tabela 8: Grau de Sensitização das Amostras Soldadas, Solução 0,14%
H ₂ SO ₄ + 0,0025%p KSCN, razões entre picos (Ir/Ia) e área (Ar/Aa) 102
Tabela 9: Grau de Sensitização das Amostras Soldadas, Solução 0,075M
H2SO4 + 0,01M KSCN, razões entre picos (Ir/Ia) e área (Ar/Aa) 109
Tabela 10: Parâmetros de soldagem adotados por ASSUMPÇÃO (2009) 125

SIIMBOLOGIA

- CCC Cúbico de Corpo Centrado
- CFC Cúbico de Faces Centradas
- DL-EPR Double-loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
- GTAW Gas Tungsten Arc Welding
- MB Metal Base
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- MO Microscópio Ótico
- OCP Open Circuit Potencial
- PCTIG Pulsed Current Tungsten Inert Gas
- SCE Saturated Calomel Electrode
- SL-EPR Single-loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
- TIG Tungsten Inert Gas
- ZF Zona Fundida
- ZTA Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	. 19
2	OBJETIVOS	. 21
3	REVISÃO DE LITERATURA	. 22
	3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS 3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	. 22 . 25
	3.2.1 Metalurgia da Soldagem dos Aços Inoxidáveis Ferríticos	. 26
	3.2.2 Sensitização	. 30
	3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO	. 34
	3.3.1 Normas para Ensaios em Aços Inoxidáveis Ferríticos	. 34
	3.3.2 Métodos Eletroquímicos	. 34
	3.3.2.1 DL-EPR	. 35
	3.3.3 Efeito da Composição do Eletrólito	. 37
3.4 SOLDAGEM GTAW		. 40
	3.4.1 Características e Aplicações	. 40
	3.4.2 Soldagem GTAW com Corrente Pulsada	. 41
	3.4.2.1 Características do arco	. 42
	3.4.2.2 Influência da Frequência	. 43
	3.4.2.3 Parâmetros de Soldagem	. 44
	3.4.3 Energia de Soldagem Imposta	. 44

4	MATERIAIS E MÉTODOS	. 46
	4.1 MATERIAL COMO RECEBIDO	. 46
	4.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	. 47
	4.3 PROCESSO DE SOLDAGEM	. 49
	4.3.1 Aquisição e Tratamento de Dados	. 53
	4.3.1.1 Dados do Equipamento	. 53
	4.3.1.2 Aquisição de dados	. 54
	4.3.1.3 Tratamento dos dados	. 55
4.4 MICRODUREZA		. 57
	4.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	. 58
	4.5.1 Dados do Equipamento	. 58
	4.5.2 Ensaios DL-EPR	. 59
	4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	. 63
	4.6.1 Avaliação do Tamanho de Grão e Percentual de Área Atacada	63
	4.6.2 Microscopia ótica	. 65
	4.6.3 Microscópio Eletrônico de Varredura	. 66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	. 67
	5.1 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO	. 67
5.1.1 Grau de Sensitização		. 67
	5.1.2 Avaliação das Curvas Obtidas	. 70
	5.1.3 Análise Microestrutural	. 75
	5.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE TRATAMENT	Ю
	TÉRMICO NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ACE P410D	. 82
	5.2.1 Caracterização Microestrutural	. 82

	5.2.2 Dureza	84
	5.2.3 Grau de Sensitização	85
	5.2.3.1 Solução 0,14% H ₂ SO ₄ + 0,0025%p KSCN	85
	5.2.3.2 Solução 0,075M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN	89
5.3	3 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLDADAS	92
	5.3.1 Processo de Soldagem	92
	5.3.1.1 Cordões de solda	92
	5.3.1.2 Avaliação dos dados adquiridos	93
	5.3.2 Microestrutura	95
	5.3.3 Microdureza	99
	5.3.4 Grau de Sensitização	. 101
	5.3.4.1 Solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN	. 102
	5.3.4.2 Solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN	. 109
6	CONCLUSÕES	. 113
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	. 117
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 118
ANEX	XO A	. 125
APÊN	NDICE A	. 126
APÊN	NDICE B	. 129

1 INTRODUÇÃO

A utilização crescente dos aços inoxidáveis no campo industrial proporcionou o desenvolvimento tecnológico destas ligas e consequentemente melhora nas técnicas e processos de fabricação e operação.

Os aços inoxidáveis ferríticos têm recebido grande atenção devido ao seu baixo custo em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e excelente resistência a corrossão sob tensão (HUNTER e EAGAR, 1980; MOHANDAS, MADHUSUDHAN REDDYA e NAVEEDB, 1999).

A utilização dos aços inoxidáveis ferríticos abrange um campo muito extenso, como a indústria automobilística, indústria de aparelhos eletrodomésticos e indústria química (CHIAVERINI, 2002).

Por esses fatores, surgiu o interesse de se conhecer melhor o comportamento destes aços inoxidáveis, principalmente no que diz respeito a sua resistência a corrosão. Segundo SEDRIKS (1996), as ligas com baixo teor de cromo possuem melhor soldabilidade e resistência ao impacto, porém menor resistência a corrosão.

Em fevereiro de 2004, o Comitê Internacional de Aços Inoxidáveis (ISSF) discutiu um projeto para promover os aços inoxidáveis ferríticos. Durante o projeto houve um aumento drástico do preço do níquel, elevando o custo dos aços inoxidáveis, o que aumentou o interesse do desenvolvimento da série dos ferríticos, apresentando novas aplicações para esses aços na indústria petroquímica, automobilística, fabricação de containers, tubulações, eletrodomésticos, entre outras áreas (ISSF, 2012).

Semelhante aos mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, os ferríticos estão sujeitos a corrosões localizadas, como corrosão intergranular (FOLKHARD, 1988). Isto ocorre devido a processos de soldagem ou tratamentos térmicos inadequados.

Um estudo realizado por BALASUBRAMANIAN ET AL. (2008) analisa o comportamento da corrosão pós soldagem GTAW em uma liga de titânio Ti-6AI-4V, onde foi possível determinar, para essas características específicas de processo e ensaio, uma frequência de soldagem ideal onde a mesma apresenta maior resistência à corrosão. No entanto, ainda existe na literatura carência de informações relacionando os parâmetros de soldagem e variação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos.

A fim de avaliar os aspectos operacionais e metalúrgicos do aço inoxidável ferrítico fabricado por uma indústria brasileira do ramo, LUZ (2009) realizou ensaios no aço ACE P410D. Foram avaliados os aços com dois tipos de tratamento térmico: forno Contínuo e forno tipo Box ou Caixa.

Em seus estudos, LUZ (2009) apresenta resultados para os aços quanto à transferência metálica no processo de soldagem e a caracterização do metal base (MB), zona fundida (ZF) e a zona termicamente afetada (ZTA). ASSUMPÇÃO (2009), dando continuidade aos estudos de LUZ (2009), avaliou o efeito de parâmetros de soldagem do aço com tratamento em forno contínuo sobre a resistência a corrosão intergranular e resistência mecânica.

Este trabalho avalia o efeito da frequência de soldagem GTAW de na corrosão intergranular e resistência mecânica conforme realizado por ASSUMPÇÃO (2009), porém no aço com tratamento no forno tipo Box. Além das análises com o metal base e os cordões de solda, foi realizado um estudo a fim de identificar a melhor composição do eletrólito, para o ensaio DL-EPR, e sua influência no comportamento da corrosão do aço em específico.

Para definição da composição do eletrólito utilizado, composta por ácido sulfúrico e tiocianato de potássio, foram ensaiadas amostras de metal base com diferentes concentrações dos mesmos. Baseando na literatura (KIM ET AL, 2009; ALLONSO-FALLEIROS, MAGRI, FALLEIROS, 1999; MAJIDI, STREICHER, 1984b; TSEUNG ET AL,2003) essas concentrações interferem na estabilidade das densidades de corrente e dos potenciais de corrosão, influenciando nas curvas de ativação e reativação.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

- Avaliar o efeito da composição do eletrólito (% H₂SO₄ e KSCN) nos resultados dos ensaios DL-EPR do aço inoxidável ferrítico 11%Cr;
- Relacionar os resultados obtidos no item 1 com as microestrutura e curvas após ensaios;
- Avaliar a microestrutura e a susceptibilidade a corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico ACE 410D para os tratamentos térmicos pósfabricação em forno contínuo e forno tipo Box;
- Avaliar as características mecânicas e a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico, com tratamento em forno Box, após processo de soldagem GTAW pulsado, utilizando nos ensaios DL-EPR a solução selecionada através dos ensaios dos itens 1 e 2;
- 5. Relacionar os resultados obtidos no item 4 com as microestrutura e curvas de após ensaios.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Em 1912, Harry Brearley, diretor do *Brown Firth Research Laboratories*, em Sheffield, enquanto investigava o desenvolvimento de novas ligas para a indústria bélica, observou que os reagentes habituais que atacavam os aços carbono não agrediam os aços contendo alto teor de cromo. Ele concluiu que um aço com teor de cromo superior a 10% teria vantagens em algumas aplicações (COBB, 2010; TEBECHER, 2004; LEFFLER, 1998).

Em 1909, Eduard Maurer iniciou seus estudos no laboratório de pesquisa *A. Friedrich Krupp Works* em *Essen*, na Alemanha, como seu primeiro funcionário metalúrgico. Em 1912, ao mesmo tempo à procura de ligas adequadas para uso em tubos utilizados em pirômetros, Maurer descobre que algumas ligas de ferro-cromo com aproximadamente 20% de cromo e 8% de níquel, que o Dr. Benno Strauss havia desenvolvido, são resistentes ao ataque após meses de exposição a vapores ácido em seu laboratório (COBB, 2010; TEBECHER, 2004).

Um trabalho apresentado por Strauss em 1912, antes de uma reunião de químicos em Bonn, em 1914, identificou e patenteou estas ligas contendo cromo, compreendendo os seguintes tipos COBB (2010):

- Cromo 7,0-25%, 1% de carbono no máximo, e de 0,5 a 20% de níquel (Patente Alemã 304126);
- Cromo 15 a 40%, no máximo 1,0% de carbono, e de 4 a 20% de níquel (Patente Alemã 304159).

Ainda COBB (2010), a primeira liga de aço inoxidável foi lançada em 20 de agosto de 1913, em Sheffield, na Inglaterra, por Harry Brearley. A sua composição era 12,86% cromo e 0,24% de carbono, um aço martensítico que foi o precursor do tipo 420, produzida para canos de rifles, no entanto não apresentou bons resultados e a partir do mesmo elenco de aços, acabou sendo transformado em lâminas para talheres.

O aço inoxidável é uma liga Fe-Cr que contem no mínimo 10,5%Cr, não mais que 1,5%C, e mais ferro que qualquer outro elemento, podendo conter níquel e molibdênio. Estes apresentam propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a alta resistência à corrosão sua principal característica (TEBECHER, 2004).

De acordo com METALS handbook (1990), descrito por GIRALDO (2006), os aços inoxidáveis são classificados em cinco famílias distintas, definidas pela estrutura cristalográfica e presença de precipitados endurecedores. Em cada família, há uma variedade de graus que se difere em composição, resistência à corrosão e custo. São elas:

- aços inoxidáveis austeníticos
- aços inoxidáveis ferríticos
- aços inoxidáveis martensíticos
- aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação
- aços inoxidáveis duplex

A Figura 3.1 apresenta a classificação taxonômica de várias famílias de aços inoxidáveis conforme METALS HANDBOOK (1994).



Figura 3.1: Composição e propriedades relacionadas com as famílias de aços inoxidáveis (METALS HANDBOOK, 1994).

A grande evolução do aço inoxidável desde a sua descoberta até os dias atuais pode ser atribuída às demandas da indústria petrolífera, aeronáutica e criogênica, sem deixar de citar a indústria bélica que por ocasião da 2ª guerra mundial impulsionou grande avanço tecnológico na sua produção (GIRALDO, 2006).

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem alta resistência à corrosão e são compostos essencialmente por ligas de Fe-Cr (11 a 30% de Cr). Apesar de apresentarem uma resistência à corrosão inferior aos dos aços inoxidáveis austeníticos, custam menos por não apresentarem níquel em sua composição. A fase predominante é a ferrita Fe- α (CCC) e são passíveis de endurecimento por deformação plástica a frio (encruamento), uma vez que não podem ser tratados termicamente, como no caso dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação ou martensíticos (CALLISTER, 2002).

Os aços inoxidáveis ferríticos recebem esse nome por apresentar em uma estrutura CCC, mesmo após tratamentos térmicos usuais. O Cr, que também apresenta uma estrutura CCC, é responsável por ampliar o campo da fase α e reduzir a região da fase γ (austenita CFC). São ferromagnéticos, apresentam boa ductilidade e conformabilidade, no entanto, apresentam baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas, se comparado aos austeníticos. Não são endurecíveis por tratamento térmico e encruam pouco por meio de trabalho a frio.

Segundo KRYSIAC ET AL (1993) os aços inoxidáveis ferríticos podem ser classificados em três grupos: Grupo I ligas que são o padrão dos aços inoxidáveis ferríticos (tipo 429, 430, 434, etc.); Grupo II ligas, que são versões modificadas das ligas padrão, com níveis mais baixos de cromo e de carbono, juntamente com adições de estabilizadores ferríticos (tipo 405, 409, 439, etc.); e Grupo III, as ligas que contêm muito baixo elemento intersticial (carbono, nitrogênio e oxigênio) conteúdo ou elementos estabilizadores para melhor resistência à corrosão e ductibilidade no estado como soldadas (UNS S44726, S44800, etc.).

Estes tipos de aço são basicamente utilizados na condição recozida. Segundo KRYSIAC ET AL (1993), na condição de granulometria fina, os aços ferríticos

apresentam condições satisfatórias de ductilidade e tenacidade em temperatura ambiente.

Segundo LAKSHMINARAYANAN ET AL (2009) esses aços apresentam excelente resistência à corrosão sob tensão, pitting e corrosão por fresta em ambientes com íons cloreto.

3.2.1 Metalurgia da Soldagem dos Aços Inoxidáveis Ferríticos

Segundo LIPPOLD e KOTECKI (2005), os aços inoxidáveis ferríticos apresentam baixa soldabilidade quando comparados aos austeníticos. A solda dos ferríticos apresenta baixa ductilidade e tenacidade, além da susceptibilidade à corrosão intergranular. Esta é mais intensa nos aços com baixos teores de cromo e altos teores de elementos intersticiais. A baixa soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos está associada com a formação de fases frágeis e precipitação de carbonetos. (BUDINSK, 2002).

A abordagem feita por LIPPOLD e KOTECKI (2005), mostra que num aço inoxidável ferrítico, contendo 17 %Cr, as transformações alotrópicas são divididas em três rotas principais, dependendo da quantidade de carbono. Como se pode observar na Figura 3.2, para um aço com teor de carbono inferior a 0,05 %C sob resfriamento desde a fusão é: líquido, líquido + ferrita delta, ferrita delta.

Conforme LIPPOLD e KOTECKI (2005), para essas ligas com teor de carbono inferior a 0,05 %C a possibilidade de ocorrência de martensita é praticamente nula, exceto se houvessem outros elementos de liga austenitizantes (gamagenos). Assim, o risco por fragilização da solda pela formação da martensita é descartado.

Durante o resfriamento surgem precipitados, no caso de ligas não estabilizadas, essas precipitações ocorrem devido à saturação de carbono e ou nitrogênio na ferrita (BAILEY, 1994 e FERRANTE, 2002).



Figura 3.2: Diagrama de fases de um aço ferrítico contendo 17% Cr (LIPPOLD e KOTECK, 2005, adaptada pelo autor).

Segundo DOIG e FLEWITT (1980) a estrutura mais comum para os aços com 12%Cr é a martensita com a formação de ferrita δ e austenita retida. Conforme OÑORO (2006), para aços inoxidáveis ferríticos com teores na ordem de 12%Cr, durante o resfriamento há possibilidade de formação de martensita e ferrita delta tanto na ZF quanto na ZTA. LIPPOLD e KOTECKI (2005) apresentaram que para aços com teores de cromo próximo a 13%, é verificado que em temperaturas entre 1000°C e 1200°C, há formação de austenita (Figura 3.3), o que, durante o resfriamento, pode haver formação de estruturas grosseiras (crescimento de grão) e/ou formação de estruturas frágeis (martensita) dependendo da composição química (%C e %N).

Como pode ser observado em ambas as Figuras 3.2 e 3.3, é inevitável a existência de precipitados de carbonetos na ZF quando o aço não possui

elementos estabilizadores, da mesma forma pode ocorrer na ZTA (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis ferríticos podem apresentar finos precipitados dispersos, tanto nos grãos quanto nos contornos da ferrita e da martensita, dependendo do teor de carbono e dos teores de Ni e Cr equivalentes a estrutura esperada pode formar austenita, martensita e ou ferrita (Diagrama de Schaeffler). No caso das ligas estabilizadas, os precipitados são ricos em cromo (carbonetos de cromo ou nitretos de cromo).



Figura 3.3: Diagrama Fe-Cr-C para aços inoxidáveis feríticos contendo 13% Cr (LIPPOLD e KOTECKI, 2005, adaptada pelo autor).

A Figura 3.4 apresenta o Diagrama de Schaeffler, onde é possível relacionar a microestrutura esperada no metal de solda de um aço inoxidável, de acordo com a composição química (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).



Figura 3.4: Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis soldados, região da ZF (adaptado pelo autor, LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

BALMFORTH e LIPPOLD (1998) desenvolveram o Diagrama de Balmforth (Figura 3.5), que apresenta, com grande eficiência, a previsão da microestrutura, tanto para aços inoxidáveis ferríticos, como para martensíticos, desde que a faixa composicional esteja dentro do limite recomendável para aplicação do diagrama.



Figura 3.5: Diagrama de Balmforth para aços inoxidáveis ferríticos e martensiticos (adaptado pelo autor, LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Hoje, outros modelos de diagramas para aços inoxidáveis também fazem a correlação entre a composição da liga e a microestrutura resultante na zona de fusão. Porém, estes diagramas apresentam limitações de aplicação com exatidão quanto ao tipo de aço inoxidável e, até mesmo, a certo tipo de faixas de composição dentro de um mesmo tipo de aço (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

LAKSHMINARAYANAN et al. (2009) mencionam que os aços inoxidáveis ferríticos são úteis em condições trabalhadas, pois nas condições soldadas aumentam a dureza, reduzem a ductilidade e resistência à corrosão, devido ao aumento do grão e formação de martensita, limitando o uso desses aços.

3.2.2 Sensitização

Conforme SEDRIKS (1996) vários estudos apontam a ideia de que a sensitização é o mecanismo do ataque intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. O ataque deriva 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.

Conforme descrito no tópico anterior, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam precipitados no contorno de grão. Isto acontece, pois a quantidade máxima que a ferrita admite de C e N, para ser imune a precipitação, é de 0,00015% em peso a 20°C (HONEYCOMBE, 1982). Porém, este tipo de material apresenta valor superior desses elementos.

Desta forma, durante um resfriamento do metal de forma lenta ocorre a formação de carbonetos $Cr_{23}C_6$ devido à diminuição da solubilidade do carbono na ferrita, assim, a microestrutura final do aço inoxidável ferrítico sob resfriamento em condições de equilíbrio, será uma mistura de ferrita e carbonetos $Cr_{23}C_6$ (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

A sensitização pode ser reduzida com elementos estabilizadores. WARMELO et al. (2007) em seus estudos concluíram que a sensitização só poderia ser totalmente eliminada pela estabilização eficaz com titânio ou adições de nióbio, e através do controle adequado da formação da ferrita.

A Figura 3.6 mostra o perfil de cromo obtido próximo do contorno de grão para o material sensitizado (1093°C e resfriado ao ar). Durante o tratamento térmico os carbonetos de Cr são dissolvidos na matriz, mas o resfriamento lento não é suficientemente rápido para prevenir a precipitação de carbonetos de Cr nos contornos de grão.

Nos aços inoxidáveis ferríticos, a faixa de temperatura em que ocorre a precipitação das fases que provocam o empobrecimento em cromo é de 427°C a 927°C. O aquecimento acima destas temperaturas provoca dissolução dos carbonetos e nitretos e consequentemente supersaturação da matriz. Com o resfriamento, a solubilidade do carbono e nitrogênio é muito diminuída, provocando precipitação de carbonetos e nitretos. (HENTHORNE, 1972).



Figura 3.6: Perfil de cromo para o material sensitizado (LEE ET AL., 1985).

Nos estudos de LUZ (2009) é apresentado a ocorrência de diversos precipitados nos contornos de grão e outros pontos de maior energia para o aço neste trabalho estudado com tratamento em forno Box e Contínuo (Figura 3.7). Esses precipitados evidenciam um metal base já sensitizado e sujeito a sofrer corrosão intergranular dependendo de sua aplicação. onde a



Figura 3.7: Microestrutura do material tratado em forno contínuo (a e b) e forno tipo Box (c e d), forno contínuo utilizando ataque eletrolítico de anodização (e e f), mostrando a presença de precipitados nos contornos e no interior dos grãos. (LUZ, 2009).

Conforme apresentado no tópico anterior, o material em estudo após soldagem pode formar martensita além da ferrita. MAGRI (1995) apresenta em seus estudos que os aços contendo martensita podem ser mais resistentes à corrosão que um aço completamente ferrítico.

TOTEMEIER ET AL (2006), avaliando a temperatura de interpasse para o material dessa classe, observaram a presença de algumas fases, ao que o

mesmo indica como precipitados à base de carbono. A Figura 3.8 exemplifica essas precipitações. O aço estudado por tal pesquisador apresenta características químicas similares ao material aqui estudado. Embora seja constatado a presença de muito pouco carbono na matriz do material aqui em estudo, essa pequena quantidade ainda poderá atuar de forma a gerar novas estruturas mais estáveis quimicamente, uma vez que a matriz ferrítica detém muito pouco carbono dissolvido à baixas temperaturas.



Figura 3.8: Microestrutura do aço de grade ferrítica-martesítica com a precipitação de finos carbonetos (TOTEMEIER ET AL, 2006).

3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

3.3.1 Normas para Ensaios em Aços Inoxidáveis Ferríticos

Segundo SEDRIKS (1996) a susceptibilidade a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos era avaliada de forma semelhante aos aços inoxidáveis austeníticos conforme norma ASTM A262 (1988a) através das práticas A, B, E e F. Em 1979 a ASTM aprovou um nova norma, A763, designada a avaliação deste aço em específico através das práticas W, X, Y e Z.

Esses ensaios normalizados são demorados, destrutivos (exceto ataque com ácido oxálico) e são apenas qualitativos, por não determinar a perda de massa. Por isso neste trabalho foi adotado o ensaio eletroquímico descrito no tópico seguinte.

3.3.2 Métodos Eletroquímicos

Os métodos eletroquímicos são alternativas interessantes por causa da rapidez com que podem ser executados e pela quantidade de informações que podem ser extraídas de cada ensaio. A essência do método de polarização eletroquímica é a representação da dependência funcional da densidade da corrente em resposta a alterações de potencial aplicado (CÍHAL, 2001).

As técnicas de Reativação Potenciodinâmica são rápidas, não destrutivas e respondem a efeitos combinados de um certo número de fatores que influenciam nas propriedades do material, além de serem suficientemente sensíveis para detectar mudanças na estrutura pós tratamento térmico (CÍHAL, 2001).
Dentre as técnicas de reativação podem ser citadas:

- SL-EPR: Single-loop electrochemical potentiodynamic reactivation
- DL-EPR: Double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation

O desenvolvimento desta técnica SL-EPR 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.

As desvantagens do método SL-EPR (necessidade de polimento do corpo-deprova até 1µm, medição do tamanho de grão, efeitos de inclusões não metálicas e dos pites formados na superfície do corpo-de-prova que aumentam o grau de sensitização), são atenuadas pelo método DL-EPR, que é insensível a estas variáveis, uma vez que a etapa de ativação provoca a limpeza da superfície. Consequentemente, não há necessidade de observar o corpo-deprova no microscópio óptico e basta lixar até a granulometria #100.

O método DL-EPR também apresenta melhor reprodutividade que o SL e é mais sensível na determinação de baixos graus de sensitização, apresentando boa correlação com as estruturas "mistas" e "degraus", obtidas após ataque com ácido oxálico (prática A) para o caso dos aços austeníticos.

Neste trabalho será utilizada a técnica DL-EPR, conforme descrito abaixo.

3.3.2.1 DL-EPR

Esta técnica foi desenvolvida para diminuir o tempo de preparação da amostra. Na técnica SL-EPR a superfície da amostra polida até 1 µm, neste método podem ser empregados acabamentos até lixa #100. O ensaio consiste em polarizar anodicamente, a partir do potencial de corrosão, a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo. Uma vez atingindo este potencial a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão. Neste teste, a reativação a partir de um potencial de passivação é precedida por uma polarização anódica. Como resultado, se o material estiver sensitizado, dois picos de densidade de corrente anódica podem ser obtidos: um de ativação, la, e outro de reativação, lr.

Segundo MAGRI (1995), o sistema opera com três eletrodos ligados a um potenciostato emitindo os sinais ao software no computador, o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova), um eletrodo de referência/trabalho (eletrodo de calomelano saturado, SCE) e um contra-eletrodo/auxiliar (eletrodo de platina), como pode ser visto na Figura 3.9.



Figura 3.9: Desenho esquemático enfatizando o ensaio eletroquímico (adaptada pelo autor, ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

3.3.3 Efeito da Composição do Eletrólito

Na literatura, vários ensaios foram realizados a fim de se determinar a melhor composição do eletrólito no estudo a susceptibilidade a corrosão intergranular para cada aço em específico, por exemplo: CIHAL (2001); KIM ET AL (2009); MAJIDI e STREICHER (1984); ALLONSO-FALLEIROS, MAGRI, FALLEIROS, (1999) entre outros.

Neste trabalho, as soluções utilizadas nos ensaios de corrosão são compostas por ácido sulfúrico e tiocianato de potássio, a fim de comparação com a literatura descrita neste tópico.

Conforme estudos de MAJIDI e STREICHER (1984), quando não se utiliza KSCN a estrutura resultante praticamente não apresenta ataque, indicando ser o KSCN essencial para que seja feita diferenciação entre corpos-de-prova que foram e não sensitizados. ALLONSO-FALLEIROS, MAGRI, FALLEIROS, (1999) obteve resultados parecidos, quando avaliaram a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável martensítico, o KSCN gerou instabilidades nas densidades de corrente e nos potenciais de corrosão.

Ainda, MAJIDI e STREICHER (1984) avaliaram o efeito da concentração do KSCN na susceptibilidade da corrosão intergranular, através do ensaio DL-EPR, em aço inoxidável austenítico, obtendo resultados onde aumento da concentração de tiocianato de potássio há um aumento na corrosão generalizada tanto na ativação quanto na reativação, e aumentando a corrosão nos contornos de grão na reativação (citado por ASUMPÇÃO, 2009). Desta forma, o KSCN é utilizado como ativador do contorno de grão, influenciando na corrente de reativação. Assim a função do tiocianato de potássio é a de aumentar as correntes de reativação, logo se espera que o parâmetro Ir/la aumente com a concentração deste. Porém em alguns casos não foi obtido esse resultado, conforme descrito abaixo. Em estudos realizados por TSUNG et. al. (2003) referente ao efeito do KSCN e sua concentração na composição do eletrólito, mantendo o H₂SO₄ constante, em ligas 600 (ligas austeníticas) através do método EPR na versão SL, foi verificado que com o aumento da concentração de KSCN há um aumento do pico de reativação, consequentemente aumentando a densidade de corrente até um valor onde há saturação do sal na superfície da liga diminuindo a corrosão (Figura 3.10). Os mesmos afirmam que a extensão da corrosão intergranular aumenta com o aumento da concentração de KSCN durante o teste.



Figura 3.10: Densidade de Corrente x Concentração de KSCN (TSUNG ET. AL., 2003; adaptado pelo autor).

TSUNG ET. AL. (2001) estudou o efeito da concentração do eletrólito no comportamento da liga 600, através de ensaios SL-EPR, identificando dois picos de reativação para ligas não sensitizadas e três picos de reativação para ligas sensitizadas. Os ensaios foram realizados com três relações de $H_2SO_4/KSCN$ com os componentes na faixa de 0,05 a 0,5M.

Para uma relação da concentração $H_2SO_4/KSCN = 100$, o pico de corrente associado com a corrosão da matriz se tornou muito maior que o da corrosão

intergranular, e o pico referente ao contorno de grão e ao pitting não foram distinguidos. Para a relação da concentração de H₂SO₄/KSCN igual a um, o pico de corrente relacionado à corrosão da matriz diminuiu, porém não houve distinção significativa entre o pico de corrente da corrosão por pitting e intergranular. Para a relação de H₂SO₄/KSCN igual a dez, a susceptibilidade a corrosão intergranular foi facilmente identificada. Baseado nestes resultados, o teste EPR deve ser aplicado para detectar o grau de sensitização para ligas 600 apenas se a composição do eletrólito for corretamente escolhida.

Neste trabalho foram estudadas as relações H₂SO₄/KSCN das soluções dos experimentos, a fim de auxiliar na determinação da solução a ser utilizada.

ASSUMPÇÃO (2009) realizou ensaios em amostras soldadas, com o mesmo aço inoxidável utilizado neste trabalho, porém com tratamento em forno contínuo, utilizando diferentes composições do eletrólito e obtendo diferentes resultados da relação Ir/la para as mesmas condições de soldagem:

- 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN Ir/Ia = 0,62 e 0,67
- 0,25M H₂SO₄ + 0,005M KSCN Ir/Ia = 0,52 e 0,47
- 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN Ir/Ia = 0,33 e 0,33, solução utilizada por KIM ET AL(2009)

Embora a solução mais fraca não tenha apresentado maior diferenciação entre o grau de sensitização das amostras, ASSUMPÇÃO (2009) selecionou a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN por ser considerada menos agressiva ao material utilizado (KIM ET AL, 2009).

Desta forma a composição do eletrólito é fator importante nos ensaios. Neste trabalho são apresentados resultados obtidos através de ensaios no metal base com eletrólito de diferentes concentrações desses componentes.

3.4 SOLDAGEM GTAW

3.4.1 Características e Aplicações

A Soldagem a Arco Gás-Tungstênio (Gas Tungsten Arc Welding - GTAW) ou, como é mais conhecida no Brasil, TIG (Tungsten Inert Gas) é um processo no qual a união é obtida pelo aquecimento dos materiais por um arco estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

A proteção do eletrodo e da zona da solda é feita por um gás inerte, normalmente o argônio, ou mistura de gases inertes (Ar e He). Metal de adição pode ser utilizado ou não. (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005). A Figura 3.11 mostra esquematicamente o processo.



Figura 3.11: Região do arco e equipamento básico para soldagem GTAW (MODENESI, 2000, adaptado pelo autor).

Para o início do processo faz-se necessário a abertura do arco elétrico, podendo ser feita por um ignitor de alta frequência ou por curto-circuito. Neste experimento, foi utilizada a técnica por curto-circuito, gerado com auxílio de um eletrodo externo fazendo o contato entre a chapa soldada e o eletrodo de trabalho (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

A soldagem GTAW pode ser usada na forma manual ou mecanizada e é considerada como um dos processos de soldagem a arco que permite um melhor controle das condições operacionais. Contudo, é relativamente caro e lento, logo com baixa produtividade (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

Segundo LUZ (2009), o processo GTAW permite a execução de soldas de alta qualidade e excelente acabamento, particularmente em juntas de pequena espessura (inferior a 10mm e mais comumente entre 0,2 e 3mm). Seções de maior espessura podem ser soldadas, mas, neste caso, considerações econômicas tendem a favorecer processos com eletrodo consumível.

O GTAW é usado principalmente na união de metais de difícil soldagem por outros processos, em situações em que é necessário um controle rigoroso do calor cedido a peça e, principalmente, em situações em que a qualidade da junta produzida é mais importante que seu custo de produção. (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

Segundo MARQUES, MODENESI e BRACARENSE (2005), a soldagem GTAW é mais utilizada para aço carbono, aços inoxidáveis e ligas não ferrosas. Suas principais aplicações industriais são: costura e união de topo de tubos de aço inoxidável, soldagem de alumínio, magnésio e titânio, particularmente de peças leves ou de precisão, como as usadas na indústria aeroespacial, e passe de raiz em tubulações de aço carbono e outros materiais.

3.4.2 Soldagem GTAW com Corrente Pulsada

O método de Soldagem GTAW com corrente pulsada (Pulsed current tungsten inert gás - PCTIG) é uma variação do TIG (tungsten inert gás) envolvendo ciclos de corrente de pulso, com alto valor, e de correntes de base, com valor inferior sendo estabelecida uma freqüência para o seu ciclo. A elevada corrente

de pulso é geralmente selecionada para permitir uma penetração adequada enquanto a corrente de base é selecionada para permitir e manter o arco estável. (KUMAR, BALASUBRAMANIAN e SANAVULLAH, 2006)

Essa condição permite que a energia do arco seja utilizada de forma eficiente para fundir uma zona com dimensões controladas em um curto período de tempo, produzindo o cordão de solda com séries de perturbações na poça de fusão. Em comparação com o método de soldagem com constante, o calor necessário para fundir o metal base é fornecido apenas pela corrente de pulso em pequenos intervalos de tempo, permitindo com que o calor se dissipe no material base, tornando assim menor a zona afetada pelo calor (ZTA).

Pesquisas foram feitas sobre esse processo e suas vantagens como a necessidade de menor energia imposta e redução de tensões residuais foram constatadas. Vantagens metalúrgicas da soldagem TIG com corrente pulsada reportadas na literatura (KUMAR, BALASUBRAMANIAN e SANAVULLAH, 2006; SUNDARESAN ET AL, 1999) incluem refino de tamanho de grão da zona fundida, redução da ZTA, controle de segregação, etc. Todos esses fatores ajudam a melhorar as propriedades mecânicas da solda.

3.4.2.1 Características do arco

Conforme MARQUES, MODENESI e BRACARENSE (2005) a fonte de calor mais utilizada na soldagem por fusão de materiais metálicos é o arco elétrico, devido a uma ótima combinação de características como: energia de fusão localizada do metal de base, facilidade de controle, baixo custo relativo do equipamento e um nível aceitável de riscos à saúde dos seus operadores. Sendo assim, o processo de soldagem a arco tem grande importância industrial. O arco elétrico consiste de uma descarga elétrica, sustentada através de um gás ionizado, a alta temperatura, conhecido como plasma. O plasma é constituído por moléculas, átomos, íons e elétrons, sendo que os dois últimos são responsáveis pela passagem da corrente elétrica no arco. Assim, as condições de produção de elétrons são responsáveis pela estabilidade do arco. (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

A estabilidade do arco é importante, tanto do ponto de vista operacional quanto da qualidade da solda. Isso ocorre devido ao controle do arco pelo operador, quando instável mais difícil de ser controlado pelo soldador e executar a solda de maneira mais adequada. Além disso, o arco instável gera um cordão de solda de baixa qualidade apresentando forma irregular com dimensões variáveis e porosidade, sendo muitas vezes inaceitável. (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

3.4.2.2 Influência da Frequência

Segundo JEFFUS (2004), a soldagem com baixa corrente resulta em uma pobre fusão e uma baixa estabilidade do arco, baixa ou nenhuma penetração no metal base e pequeno comprimento do arco. Já com a alta corrente têm-se um arco mais comprido e maior penetração, entretanto, pode-se ter elevados salpicos durante o processo gerando também, porosidade na zona fundida. Além disso, a alta corrente também possui baixa estabilidade de arco.

De modo a aproveitar as características positivas de alta e de baixa corrente utiliza-se de ciclos de corrente, de forma a variar essas correntes em intervalos pré-estabelecidos. Desta forma a corrente pulsada permite uma boa estabilidade do arco e boa penetração.

O Processo Pulsado produz um máximo de penetração enquanto minimiza a quantidade de energia aplicada à zona fundida. Auxilia também o tempo de

movimentação em caso de soldagem manual e permite que a poça de fusão possa se resfriar durante os pulsos melhorando as propriedades mecânicas do cordão devido ao refino de grão. (METALS HANDBOOK, 1998).

3.4.2.3 Parâmetros de Soldagem

Segundo KUMAR, BALASUBRAMANIAN e SANAVULLAH (2006) os fatores predominantes que exercem grande influência no refino de grão da zona fundida no Processo GTAW com corrente pulsada são: corrente de pulso, corrente de base, frequência e a relação entre tempo de pulso e tempo de base.

3.4.3 Energia de Soldagem Imposta

Um parâmetro de grande importância metalúrgica é a Energia de Soldagem, pois juntamente com as características geométricas da junta e com um nível de pré-aquecimento, é determinante nos ciclos térmicos impostos ao material e portanto nas possíveis transformações microestruturais e no comportamento da junta. (ZEEMANN, 2003).

Conforme MARQUES, MODENESI e BRACARENSE (2005), o arco de soldagem apresenta uma elevada eficiência para transformar energia elétrica em térmica e transferi-la para a peça. O calor gerado num arco elétrico é estimado a partir de seus parâmetros elétricos, conforme a equação abaixo:

$$Q = U \times I \times t$$
 Eq. 3.1

Onde Q é a energia térmica gerada [Joules], U é a queda de potencial no arco [Volts], I é a corrente elétrica no arco [Ampéres] e t é o tempo de operação em segundos.

Desta forma, tendo o comprimento do cordão (d), em centímetros, e uma velocidade de soldagem constante (V), a energia imposta na soldagem é:

$$H = \frac{Q}{d} = \frac{I \times U \times t}{d} = I \times U \times V^{-1}$$
 Eq. 3.2

$$H = \frac{I \times U}{V} [J/cm]$$
Eq. 3.3

A eficiência da soldagem GTAW varia entre 67 e 80%, com interferencia de fatores como: velocidade de soldagem, corrente de soldagem, vazão do gás, entre outros parâmetros (COLLINGS ET AL, 1979; SMARTT ET AL, 1985; FUERSCHBACH and KNOROVSKY, 1991).

Os calculos da energia de soldagem foram realizados conforme ASSUMPÇÃO (2009). A eficiencia do processo é realizada através da comparação entre os valores calculados conforme programado na máquina de soldagem e os adquiridos.

Durante a soldagem o metal base ao ser resfriado rapidamente forma uma zona de grãos grosseiros de ferríta e martensita reduzindo a ductilidade. O excesso de zonas grosseiras pode ser evitado durante o processo de soldagem utilizando baixa energia imposta (LAKSHMINARAYANAN ET AL, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL COMO RECEBIDO

Neste trabalho foram chapas de aço inoxidável ferrítico, fornecidas pela Acesita, que conforme descreve, as chapas foram submetidas a tratamento térmico em forno contínuo e tipo Box. A composição química de cada chapa esta descrita na Tabela 1, conforme apresentada pelo fornecedor para o lote fabricado.

Tratamento Térmico	Composição (%)							
	С	Со	Cr	Mn	Ν	Ni	0	Si
Box	0,014	0,012	10,91	0,60	0,013	0,38	0,003	0,47
Contínuo	0,013	0,020	11,00	0,62	0,014	0,37	0,002	0,45

Tabela 1: Composição química básica dos aços (dados do fornecedor)

Embora não se tenha conhecimento dos parâmetros do processo de tratamento termomecanico, estima-se que tais processos tenham acontecido por etapas de recozimento com interpasses de laminação (encruamento) (LUZ, 2009). O processo utilizando, passes intermediários de encruamento, posibilita a formação de granulação mais fina, permitindo dessa maneira a geração de um material com melhores características mecânicas.

Observando as coordenadas de Ni e Cr equivalente referentes à composição do material em estudo, no diagrama de Balmforth (Figura 4.1), conforme tópico 3.2.1, é previsto formação de martensita na microestrutura da região de Zona Fundida, na ordem de 70% e 30% respectivamente. Desta forma, é esperada uma maior concentração de martensita, e consequentemente a influência desta nos resultados dos testes.



Figura 4.1: Diagrama de Balmforth, indicação da estrutura esperada após soldagem.

4.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

ASSUMPÇÃO (2009) determinou o grau de sensitização em cordões de solda realizados no metal base com tratamento contínuo. Neste tópico é apresentado a preparação do metal com tratamento térmico em forno Box para realização do processo de soldagem TIG.

A chapa de aço inoxidável ferrítico tratado em forno contínuo foi cortada em duas chapas menores retangulares de 125 x 50 x 6,3 mm³ com a utilização de

Serra-Fita. O procedimento foi efetuado para minimizar a deformação da chapa em virtude da variação térmica do processo de soldagem.

Devido ao efeito de borda, e respeitando a distancia mínima entre os centros dos cordões de solda de 1", cada chapa teve condições de receber 4 cordões, conforme segue o esquema da Figura 4.2 e sua aplicação no início do processo de soldagem (Figura 4.3). Ao todo foram feitos 8 cordões de solda autógenos.



Figura 4.2: Representação da posição e dimensão dos cordões de solda.



Figura 4.3: Marcação do Corpo de Prova e início do processo.

4.3 PROCESSO DE SOLDAGEM

O material foi soldado utilizando o processo de soldagem GTAW, autógeno, sem metal de adição (bead-on-plate), automático, com o cordão realizado sobre a chapa, portanto não existindo junta, apenas fusão de material e deposição sobre a chapa.

Segundo a literatura (LUZ, 2002; ZEEMANN, 2010; MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005) o processo e a energia de soldagem influem consideravelmente na estrutura e propriedades mecânicas e eletroquímicas. Desta forma o controle do processo de soldagem é fundamental para garantir que os cordões de solda, apesar de diferentes frequências, possuam a mesma energia impostas.

Para o processo de soldagem foi utilizada a Fonte IMC STA-20D, modelo Inversal 450, conforme Figura 4.4.



Figura 4.4: Fonte utilizada no processo de soldagem

Para a soldagem também foi utilizada a máquina Tartílope V1. Esse sistema consiste em um carro automático acionado por meio de um controle remoto e guiado por um trilho conforme as Figura 4.5 e Figura 4.6. A pistola de soldagem está conectada por um braço ao sistema sendo o seu movimento feito de forma solidária ao carro de soldagem. Os valores da posição de início e fim do cordão, velocidade e o acionamento e término da translação do carro são ajustados no controle remoto e operados de forma manual.



Figura 4.5: Carro de translação e sistema de fixação da pistola de soldagem.



Figura 4.6: Controle remoto e fonte de alimentação do sistema de translação.

O sistema Tartílope V1 proporciona uma soldagem com mínimo de vibração (menores variações de comprimento de arco), velocidade de soldagem

constante e exatidão no comprimento do cordão garantindo assim diminuição de variação de aporte térmico ao longo da solda.

O processo de soldagem GTAW utiliza um arco elétrico mantido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça a soldar. A proteção de soldagem foi feita pelo gás de proteção (Argônio), com uma vazão de 10 l/min.

A fim de realizar posteriores comparações, foram mantidas as características do processo de soldagem adotadas por ASSUMPÇÃO (2009). A velocidade (V) foi de 3,6 mm/s e a tensão de 14,0 V. Foram utilizadas duas condições de soldagem: corrente contínua e corrente pulsada, com corrente de pulso e base fixadas em 300A e 70A respectivamente.

De acordo com os parâmetros de entradas, descritos acima, foi possível ajustar os valores de tempo de pulso e de base, obtendo-se assim variações de frequências mantendo-se a corrente média constante em 201 A. Para tal, foram utilizadas equações 4.1, 4.2 e 4.3 com representação das grandezas na Figura 4.7.



Figura 4.7: Variáveis de corrente pulsada. Ip = corrente de pulso, Ib = corrente de base, tp = tempo de pulso, tb = tempo de base, Im = corrente média.

O cálculo da corrente média (Im), corrente eficaz (Ief) e frequência (f) estão descritos nas equações abaixo (LUZ, 2009):

$$I_m = \frac{I_p \times t_p + I_b \times t_b}{t_p + t_b}$$
Eq. 4.1

$$I_{ef} = \sqrt{\frac{\left(I_p\right)^2 \times t_p + \left(I_b\right)^2 \times t_b}{t_p + t_b}}$$
 Eq. 4.2

$$f = \frac{1}{t_p + t_b}$$
 Eq. 4.3

Desta forma, de acordo com as equações apresentadas acima e a Eq. 3.3, obteve-se a Tabela 2 com os valores dos parâmetros de soldagem e Energia de Soldagem Imposta calculada para cada Amostra. ASSUMPÇÃO (2009) adotou mesmos valores de energia (ANEXO A).

Tabela 2: Parâmetros para fins de ajuste da máquina e os valores de Energia de Soldagem Imposta.

	Frequência	Temp	oo (s)	Corrente	Energia de Soldagem Imposta (KJ/cm)	
Amostra	(Hz)	Pulso	Base	Média (A)		
SCC	Corrente Contínua	-	-	200	7,78	
S1.1	1,11	0,50 ± 0,01	$0,40 \pm 0,01$	198,00	7,70	
S1.4	1,43	$0,40 \pm 0,01$	0,30 ± 0,01	201,00	7,82	
S2.0	2,00	0,29 ± 0,01	0,21 ± 0,01	201,43	7,83	
S2.5	2,50	0,23 ± 0,01	0,17 ± 0,01	201,43	7,83	
S3.0	3,00	0,19 ± 0,01	0,14 ± 0,01	201,43	7,83	
S3.5	3,50	0,16 ± 0,01	0,12 ± 0,01	201,43	7,83	
S4.0	4,00	$0,14 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	201,43	7,83	

Para as amostras de S1.4 a S4.0 foi estabelecida uma razão entre o tempo de base e o tempo de pico de 0,75, garantindo os mesmos resultados teóricos de corrente média e energia de soldagem imposta. Desta forma, estes parâmetros tem a mesma influência em todos os cordões, variando apenas a frequência.

A soldagem foi realizada com intervalo de 5 minutos entre os cordões de solda na mesma chapa, deste modo evita-se a influência do calor do processo anterior. Com o mesmo intuito, foram soldados os cordões em sequência alternada.

4.3.1 Aquisição e Tratamento de Dados

4.3.1.1 Dados do Equipamento

Para o registro dos dados das soldas foi utilizado o programa de aquisição de sinais de soldagem SAP. Esse programa é uma ferramenta para análise do processo tanto para o ensino e a pesquisa, como para acompanhamento dos processos produtivos da indústria.

O SAP (Figura 4.8) é composto por sensores para medir os sinais de corrente, tensão, velocidade de arame e vazão de gás de soldagem e por um software de aquisição de sinais, para a corrente, o programa possui uma taxa de aquisição é de 0,05 l/s. O software foi projetado para ser conectado a um LAPTOP, fornecendo maior flexibilidade ao usuário para a análise. Porém neste processo não há eletrodo consumível. A Tabela 3 apresenta os intervalos dessas variáveis onde o software trabalha.



Figura 4.8: Sistema de aquisição de dados portátil

Variável	Faixa	Resolução	Erro Al.
Corrente	-600 a 600 A	0,8 A	2 %
Tensão	-100,0 a 100,0 V	0,1 V	1 %
Vazão de Gás	0 a 20,0 l/min.	0,1 l/min	2 %
Vel. Arame 500p Distância m.	0 a 500,0 m/min	0.1 m/min 0.0003 m	2 % 2 %
Taxa de Amostragem. Sinais Instântaneos	5000	Hz	0,1 %

Tabela 3: Faixas de medição do equipamento SAP.

Fonte: Catálogo do fabricante.

4.3.1.2 Aquisição de dados

Para cada cordão de solda efetuado, foi feita uma gravação, sendo que, para minimizar as perdas de energia e melhorar a confiabilidade dos dados, algumas medidas foram tomadas em relação à colocação dos sensores.

A aquisição de tensão foi feita entre os bicos de contato (eletrodo e cabo de aterramento), conforme as Figura 4.9 eFigura 4.10. Em relação à aquisição dos

valores de corrente, um sensor foi locado no cabo de aterramento conforme Figura 4.10.



Figura 4.9: Sensores de aquisição de tensão fixado na pistola de soldagem



Figura 4.10: Sensor de aquisição de tensão (em destaque) e de corrente (à direita)

4.3.1.3 Tratamento dos dados

Após aquisição e gravação dos dados de todos os cordões de solda efetuados, teve início a etapa de tratamento dos mesmos. Esta etapa foi feita utilizando-se

o próprio software da SAP, onde, por meio dele, é possível ver as curvas das variáveis de tensão, corrente, resistência e potência durante o processo de soldagem.

É possível também, filtrar a visualização, mostrando somente as variáveis desejadas pelo usuário, como é o caso da amostra S2.0, no início da soldagem, onde se tem a curva da corrente em formato de rampa para abertura e estabilização do arco(Figura 4.11).



Figura 4.11: Curvas de tensão e corrente no início da soldagem da amostra S2.0

Além disso, pode-se calcular o valor médio e eficaz das variáveis para qualquer intervalo selecionado conforme mostrado na Figura 4.12. Desta forma foi avaliado somente o período em que o regime ajustado na máquina já estivesse estabelecido, logo, sendo desconsideradas as zonas de rampa de corrente para abertura e fechamento do arco.



Figura 4.12: Valores medidos no intervalo selecionado da amostra S2.0

4.4 MICRODUREZA

O ensaio de microdureza foi realizado no microdurômetro marca Pantec modelo HXD – 1000TM (Figura 4.13) do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Foram feitos três linhas de microdureza transversais à solda (Figura 4.14a) com início no metal base passando pela ZTA e ZF em cada amostra. Foram também realizados ensaios na seção longitudinal das amostras (Figura 4.14b). Para ambos os casos foi utilizada a carga de 100g por 30s e distância de 0,2mm entre ponto.



Figura 4.13: Microdurômetro Pantec HXD



Figura 4.14: Esquema do ensaio de microdureza a) perfis transversais b) perfis seção longitudinal.

4.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.5.1 Dados do Equipamento

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o procedimento de reativação eletroquímica potenciodinâmica, na versão ciclo duplo (DL-EPR), conforme tópico 3.3.2. Utilizou-se um potenciostato digital Autolab do modelo PGSTAT 302N do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Figura 4.15. O software utilizado foi Nova 1.8, fornecido pelo mesmo fabricante do potenciostato.



Figura 4.15: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab (Autolab Brochure, 2012)

4.5.2 Ensaios DL-EPR

O equipamento foi instalado e operado seguindo as mesmas especificações do fabricante (Figura 4.16).



Figura 4.16: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.

Para os ensaios de corrosão DL-EPR, as amostras foram embutidas em resina polimérica deixando aparente o metal no extremo a parte ensaiada para fechar circuito com o potenciostato quando instalado no porta eletrodo, e lixadas até #500. A área ensaiada manteve-se aproximadamente 30 mm², conforme adotada por ASSUMPÇÃO (2009), a qual foi limitada com esmalte incolor para evitar a corrosão por frestas. A Figura 4.17 apresenta o corpo de prova apto para ensaio.



Figura 4.17: Corpo de prova para ensaio DL-EPR

O sistema opera com três eletrodos, o eletrodo de trabalho (metal a ser testado), um eletrodo auxiliar (eletrodo de platina) e um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado - SCE), conforme Figura 4.18. A corrente imposta pelo potenciostato circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina através do eletrólito.

O eletrólito é composto por ácido sulfúrico e tiocianato de potássio, as concentrações baseado nas literaturas apresentada no tópico 3.3.3. As soluções utilizadas nos testes são:

- 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN
- 0,14M H H₂SO₄ + 0,005M KSCN
- 0,14M H₂SO₄ + 0,0025M KSCN
- 0,1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN
- 0,1M H₂SO₄ + 0,0025M KSCN
- 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN

- 0,075M H₂SO₄ + + 0,0025M KSCN
- 0,026M H₂SO₄ + + 0,00026M KSCN



Figura 4.18: Célula utilizada no ensaio

A fim de se obter boa reprodutibilidade nos ensaios, as amostras foram dispostas na célula com a solução por 30min para se obter valores aproximados entre amostras do potencial de circuito aberto (*Open Current Potencial* - OCP) para cada série de ensaios. A Figura 4.19 apresenta curvas do OCP obtidas nos experimentos, é possível observar a variação do potencial ao longo do tempo, por isso, o tempo para determinação do OCP é de suma importância.



Figura 4.19: Gráfico OCP

Após determinação do OCP, as amostras foram anodicamente polarizadas com potencial de corrosão varrendo entre 1,2V a 2V (*Upper Vertex Potencia* – UVP) dependendo de casa solução adotada, com uma velocidade de varredura de 1,67 mV/s. Nesta polarização ocorreu a dissolução ativa formando a camada passiva. Atingindo o valor do potencial de varredura determinado (UPV) a polarização é revertida com mesma taxa e o teste foi finalizado no potencial de corrosão. A varredura reversa induziu a quebra da camada passiva nas regiões empobrecidas de cromo.

Cada amostra foi ensaiada no mínimo três vezes. Após ensaios, foram levantados os dados obtidos pelo programa e calculado o grau de sensitização através das relações:

Ir/la – pico corrente de reativação (Ir) e de anódica (Ia);

Ar/Aa – area da curva de reativação (Ar) e de anódica (Aa).

A Figura 4.20 mostra a curva de polarização para uma das amostras, exemplificando o procedimento.



Figura 4.20: Curva DL-EPR. Amostra Metal Base com tratamento em forno contínuo. Solução 0,14%H₂SO₄ + 0,0025%pKSCN

4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.6.1 Avaliação do Tamanho de Grão e Percentual de Área Atacada

A determinação do tamanho de grão foi feita de acordo com a norma NBR 6000 (ABNT, 1980) através da técnica de interceptação. Para isso, foi utilizando o programa GSA (1999) desenvolvido por estudantes da Universidade Federal do Espírito Santo.

A principal vantagem na utilização do método de interseção se encontra no menor tempo despendido no tratamento da imagem a ser analisada. Ao segmentar a imagem, não existe a necessidade de se definir com precisão o limite do grão, basta conseguir segmentar a maior parte do contorno de grão

sem a necessidade de fechá-lo completamente. Desta maneira se obtém um resultado mais preciso.

A Figura 4.21 apresenta um exemplo para a amostra de aço tratado em forno Box. Para determinação do tamanho de grão foram utilizados 20 segmentos de reta em ambos os eixos, sobre as quais são marcadas semi-retas delimitadas pelo contorno de grão. Foram avaliadas imagens da microestrutura com tratamento em forno contínuo e Box, e contínuo após ataque com Vilella (1g acido picrico, 5 ml HCl, 100 ml etanol) por 20 segundos.



Figura 4.21: Sistema de medição do tamanho de grão (Programa GSA).

Apesar de o programa ser utilizado para determinar a média do tamanho de grão e porcentagem de microconstituinte, o mesmo foi utilizado para determinar o percentual da área atacada nos ensaios. Da mesma forma para determinação do percentual de microconstituinte, as áreas que sofreram ataque foram demarcadas.

Foram utilizados 20 segmentos de reta em ambos os eixos, sobre as quais são marcadas semi-retas (amarelo) delimitadas apenas a área a ser quantificada (Figura 4.22). Foram avaliadas imagens da microestrutura com tratamento em forno contínuo e Box e contínuo após ataque com Vilella por 20 segundos.



Figura 4.22: Sistema de quantificação de percentual de área atacada (Programa GSA).

4.6.2 Microscopia ótica

As amostras foram cortadas e embutidas em baquelite, seguidas de lixamento até #1200, e polidas com pasta de alumina com granulometria média das partículas de 1 µm.

As amostras foram atacadas com Vilella por 20 segundos para destacamento dos carbonetos e fases da estrutura. Para tais observações foi utilizado o microscópio óptico do Laboratório TRICORRMAT da UFES (Figura 4.23).



Figura 4.23: Microscópio Ótico

4.6.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

Realizou-se observação com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca ZEISS, modelo EVO 40- UFES, Figura 4.24, operando em uma tensão de 20 kV para a observação da superfície de cada corpo-de-prova. Foram tiradas fotos (imagens geradas por elétrons secundários) de algumas amostras após ataque com vilella, e todas as amostras após ensaios DL-EPR.



Figura 4.24: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO

5.1.1 Grau de Sensitização

A fim de se determinar a melhor solução para avaliar o material estudado, e melhor compreender a influência da composição do eletrólito nas curvas de Corrente por Potencial, ensaios foram realizados no aço na condição como recebido, com tratamento térmico em forno tipo Box, em diferentes concentrações de H₂SO₄ e KSCN.

A Tabela 4 apresenta os valores do grau de sensitização (Ir/Ia e Ar/Aa) e dos respectivos desvios padrão, obtidos através dos ensaios para diferentes soluções, descritos no tópico 4.5. Para fins de comparação com as demais, a solução utilizada por ASSUMPÇÃO (2009) e KIM ET AL (2009), 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%wt KSCN, também pode ser descrita da seguinte forma: 0,026M H₂SO₄ + 0,00026M KSCN (solução 8 da Tabela 4).

Média	Desvio	Média	Desvio
Ir/la	Padrão	Ar/Aa	Padrão
0,80	0,12	0,57	0,23
0,68	0,07	0,30	0,02
0,60	0,09	0,47	0,10
0,44	0,08	0,15	0,06
0,73	0,09	0,33	0,06
0,36	0,06	0,09	0,02
0,53	0,06	0,25	0,09
0,53	0,05	0,23	0,06
	Média Ir/Ia 0,80 0,68 0,60 0,44 0,73 0,36 0,53 0,53	Média Desvio Ir/la Padrão 0,80 0,12 0,68 0,07 0,60 0,09 0,44 0,08 0,73 0,09 0,36 0,06 0,53 0,06 0,53 0,05	MédiaDesvioMédiaIr/laPadrãoAr/Aa0,800,120,570,680,070,300,600,090,470,440,080,150,730,090,330,360,060,090,530,060,250,530,050,23

Tabela 4: Grau de Sensitização do Metal Base com tratamento Forno Box, para diferentes composições do eletrólito, razões entre picos (Ir/Ia) e área (Ar/Aa)

Conforme citado por TSUNG ET. AL. (2001), o Annual Book of JIS Standards (1993) indica que, para o ensaio DL-EPR, a razão entre os picos de corrente (Ir/Ia) é usada como critério de avaliação do grau de sensitização. Porém esse método é ideal para quando as curvas de ativação e reativação se apresentam com formatos semelhantes, isto é, os valores dos picos são proporcionais respectivamente às áreas das curvas, que representam a energia liberada.

Na Tabela 4, é possível observar que, para valores entre 0,14M e 0,15M de H₂SO₄, o grau de sensitização obtido através dos picos de corrente (Ir/Ia) tende a diminuir proporcionalmente com a concentração dos componentes do eletrólito. Porém, para valores menores que 0,14M H₂SO₄ de o mesmo comportamento não se repete, para esses resultados há semelhanças com os resultados obtidos por TSUNG ET. AL. (2003), quando avaliou a influência da concentração de KSCN no comportamento da corrosão da Liga 600.

A solução 0,1M H₂SO₄ + 0,0025M KSCN produziu um valor médio de Ir/Ia = 0,73 \pm 0,09, superior à solução 0,1M H₂SO₄ + 0,01M KSCN Ir/Ia = 0,36 \pm 0,06 que possui uma concentração de tiocianato de potássio quatro vezes maior.

Diferente do apresentado na Figura 3.10 (TSUNG ET. AL. 2003), outra forma de comparação pode ser realizada ao manter constante a concentração de KSCN, variando apenas o ácido sulfúrico (Figura 5.1 e Figura 5.2).

Conforme apresentado na Figura 5.1, é possível perceber que, para o valor de 0,01M KSCN, o grau de sensitização aumenta com a variação de ácido sulfúrico, entre o intervalo de 0,075M a 0,5M, para avaliação da razão tanto dos picos de corrente, quanto das áreas das curvas.

Para 0,0025M KSCN, a curva Grau de Sensitização X Variação de Ácido Sulfúrico (Figura 5.2) apresenta um pico com maior valor de Ir/la = $0,73 \pm 0,09$ em 0,1M H₂SO₄, para o intervalo de 0,075M e 0,14M. Neste caso, diferente do que se esperava, o aumento do teor de ácido sulfúrico na solução apresentou diminuição do grau de sensitização. Porém, quando avaliado pela razão Ar/Aa

a tendência permanece a mesma da Figura 5.1, onde o aumento de ácido sulfúrico tende a aumentar o grau de sensitização.



Figura 5.1: Grau de sensitização x XM H₂SO₄ + 0,01M KSCN



Figura 5.2: Grau de sensitização x XM H₂SO₄ + 0,0025M KSCN

5.1.2 Avaliação das Curvas Obtidas

PALÁCIO (2011) estudando os resultados obtidos através dos ensaios DL-EPR no aço inoxidável DUPLEX UNS S32304, percebeu que, para diferentes concentrações do tiocianato, as curvas possuem comportamentos distintos. Para a solução 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, por exemplo, a passivação ocorreu de forma suave, porém, quando a concentração de tiocianato passou para 0,1M, a passivação ocorreu de forma abrupta. Além disto, as correntes de ativação e reativação foram superiores em solução contendo maior teor de tiocianato de potássio.

Conforme estudos de TSUNG ET. AL. (2001), a relação H₂SO₄/KSCN influencia nas correntes das curvas de ativação e reativação. Desta forma, a fim de comparar a diferença entre as razões dos compostos com a forma das curvas de potencial, foram levantados os valores destas razões e apresentadas na Tabela 5, onde são organizadas do menor para o maior valor desta razão.

Solução	Média Ir/la	Média Ar/Aa	H₂SO₄/ KSCN
0,075M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN	0,36	0,09	7,5
0,1M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN	0,44	0,15	10
0,14M H ₂ SO ₄ + 0,005M KSCN	0,68	0,3	28
0,075M H ₂ SO ₄ + 0,0025M KSCN	0,53	0,25	30
0,1M H ₂ SO ₄ + 0,0025M KSCN	0,73	0,33	40
0,5M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN	0,80	0,57	50
0,14M H ₂ SO ₄ + 0,0025M KSCN	0,60	0,47	56
0,026M H ₂ SO ₄ + 0,00026M KSCN	0,53	0,23	100

Tabela 5: Relação de H₂SO₄/KSCN no grau de sensitização para diferentes composições do eletrólito

Para os valores apresentados da relação $H_2SO_4/KSCN$, é possível perceber que, para valores entre 10 e 50, há o aumento do grau de sensitização, porém, para valores entre 50 e 100, o mesmo tende a diminuir (Figura 5.3).


Figura 5.3: Graus de Sensitização X H₂SO₄/KSCN

A Figura 5.4 apresenta curvas obtidas através dos ensaios de DL-EPR do aço com tratamento em forno Box para as diferentes composições do eletrólito.

Como pode ser observado nas curvas da Figura 5.4, para baixos valores da relação $H_2SO_4/KSCN$, no caso 7,5 e 10, a curva de ativação é prolongada e a passivação ocorre de forma abrupta, com valores acima de 0,7 V_{SCE} . Além disso, para essas soluções, foram obtidos os menores graus de sensitização.

A solução 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN, a qual apresenta o maior grau de sensitização, possui o maior valor de pico das correntes de ativação e reativação (Ir e Ia), na ordem de 0,04A a 0,05A, enquanto as demais soluções apresentaram valores na ordem de 0,015 a 0,03A, exceto a solução 0,026M H_2SO_4 + 0,00026M KSCN, com maior relação H_2SO_4 /KSCN = 100, onde Ir = 0,005A.

Assim como os resultados obtidos por PALÁCIO (2011) em aços duplex, para as soluções com maiores concentrações de tiocianato de potássio (0,005 a 0,01M) a passivação ocorreu de forma abrupta, porém, quando a concentração do mesmo diminui para 0,0025M é possível observar que a passivação ocorre de forma mais suave, com destaque para a última solução, onde possui a menor concentração do mesmo, apresentando um pico da curva de ativação mais suave.



Figura 5.4: Curvas DL-EPR para diferentes composições do eletrólito e relação H₂SO₄/KSCN. Aço com tratamento em forno tipo box.

Não foi possível identificar um efeito da variação da relação H₂SO₄/KSCN na altura dos picos das curvas e potenciais de passivação. Entretanto, é possível observar que as concentrações do ácido sulfúrico e tiocianato de potássio influenciam nas curvas de ativação e reativação.

Como observado na Figura 5.4, o aumento da concentração de ácido sulfúrico provoca um aumento da corrente de pico da curva de ativação, o gráfico da Figura 5.5 apresenta esses valores conforme concentração do componente. Também, é possível observar que para um valor fixo de H₂SO₄, o aumento da concentração de KSCN tende a aumentar la.



Figura 5.5: Solução X Corrente de Pico de Ativação (Ia)

Entretanto, quando avaliada a curva de reativação, o tiocianato de potássio é o principal elemento influenciador no comportamento da mesma. A Figura 5.6 mostra que, quanto maior a concentração do sal, maior é a corrente de pico da curva de reativação. O ácido sulfúrico influencia a curva de ativação, como pode ser visto que para 0,0025M KSCN constante, onde a variação da concentração do mesmo afetou o valor da corrente de pico (Ir), porém, não é o elemento determinante no comportamento da mesma.

Assim o ácido sulfúrico influencia diretamente na corrente de ativação e o tiocianato de potássio atua também no comportamento da curva, porém com menor intensidade.



Figura 5.6: Solução X Corrente de Pico de Reativação (Ir)

MAJIDI e STREICHER (1984) apresentam em seus estudos que o KSCN é o fator essencial na determinação de corpos de prova sensitizados e não sensitizados, por este ser ativador do contorno de grão influenciando nas curvas de reativação. TSUNG ET. AL. (2001) obteve resultados semelhantes, onde o aumento da concentração de KSCN, para um valor fixo de H₂SO₄, influenciou diretamente na curva de reativação.

Ainda, TSUNG ET. AL. (2001) observaram que o aumento da concentração de ácido sulfúrico provoca um aumento na densidade de corrente de ativação, influenciando a corrosão no interior do grão.

Desta forma, os resultados dos experimentos confirmaram os relatos que a concentração de ácido sulfúrico é o principal elemento influenciador no comportamento da curva de ativação, e que o tiocianato de potássio é responsável pelo comportamento da curva de reativação. Esses resultados cabem para o material nas condições ensaiadas, pois o efeito da quebra da

camada passiva, influenciado pela concentração dos elementos do eletrólito, depende das propriedades da camada passiva (TSUNG ET. AL., 2001).

5.1.3 Análise Microestrutural

Imagens foram obtidas através do MEV, a fim de realizar a análise microestrutural das amostras após ensaios DL-EPR.

Comparação pode ser feita entre as soluções com 0,075M H_2SO_4 e concentrações de 0,0025M e 0,01M de KSCN, onde foram obtidos os respectivos valores de Ir/la: 0,53 ± 0,09 e 0,36 ± 0,06. O eletrólito com menor teor de KSCN apresentou maior grau de sensitização. Porém ao analisar as imagens obtidas pelo MEV é possível perceber que, apesar do menor grau de sensitização, a segunda solução aparenta ter sofrido maior ataque (Figura 5.7, Figura 5.8, Figura 5.9 e Figura 5.10).

Como é possível observar no experimento, onde a solução apresentou menor concentração de tiocianato de potássio, o contorno de grão sofreu maior ataque de forma a destacar os grãos (Figura 5.7). Com uma aproximação maior observa-se que a corrosão ocorreu do contorno ao interior do grão, muitas vezes atacando o grão por completo (Figura 5.8).

No entanto, apesar do grau de sensitização ser menor, a solução com maior concentração de tiocianato de potássio apresentou poucas regiões onde há destacemento do grão (Figura 5.9), isto é, a corrosão ocorreu de forma generalizada na estrutura, tanto no contorno como no interior do grão (Figura 5.10).

A avaliação do grau de sensitização pode ser feita também pelos valores obtidos das áreas da curva. Entretanto, devido ao ataque ocorrer de forma generalizada, não é possível determinar a melhor forma de representação do grau de sensitização, pois não se sabe ao certo o percentual da área atacada.



Figura 5.7: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,075M $H_2SO_4 + 0,0025M$ KSCN; aumento 1000x.



Figura 5.8: Detalhe da Figura 5.7, Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,075M H_2SO_4 + 0,0025M KSCN; aumento 2000x.



Figura 5.9: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,075M H_2SO_4 + 0,01M KSCN; aumento 800x.



Figura 5.10: Detalhe da Figura 5.9, Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: $0,075M H_2SO_4 + 0,01M KSCN$; aumento 2000x.

As Figura 5.11 e Figura 5.12 são imagens obtidas após ensaio DL-EPR com solução 0,1M H₂SO₄ + 0,0025M KSCN, e ilustram a corrosão ocorrendo principalmente nos contornos de grão, no interior do grão há ataque em pontos devido a precipitados. Para este ensaio foi obtido o valor de la/lr igual a $0,73 \pm 0,09$.

No entanto, é de se esperar que com o aumento da concentração de ácido sulfúrico o grau de sensitização aumente (MAJIDI e STREICHER, 1984). Porém com o aumento de 40% da concentração de H_2SO_4 em relação à solução destacada acima o grau de sensitização foi inferior, diminuindo de 0,73 \pm 0,09 para 0,60 \pm 0,09.

Ao analisar a estrutura resultante do ataque com a solução $0,14M H_2SO_4 + 0,0025M$ KSCN, observa-se que a corrosão ocorre também no contorno e interior do grão (Figura 5.13 e Figura 5.14), porém com maior intensidade no interior do grão quando comparado à solução de menor concentração de ácido e $0,1M H_2SO_4 + 0,0025M$ KSCN (Figura 5.12).



Figura 5.11: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,1M H₂SO₄ + 0,0025M KSCN; aumento 1000x.



Figura 5.12: Detalhe da Figura 5.11, Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,1M H₂SO₄ + 0,0025M KSCN; aumento 3000x.



Figura 5.13: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,14M H_2SO_4 + 0,0025M KSCN; aumento 1000x



Figura 5.14: Detalhe da Figura 5.13, Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: $0,14M H_2SO_4 + 0,0025M KSCN$; aumento 2000x.



Figura 5.15: Metal Base (tratamento forno tipo Box) após ensaio DLEPR, eletrólito: 0,14% H_2SO_4 + 0,0025%p KSCN; aumento 1500x

A solução 0,14% H_2SO_4 + 0,0025% KSCN (ASSUMPÇÃO, 2009; e KIM ET AL, 2009) apresentou ataque preferencialmente no contorno de grão (Figura 5.15). A solução em destaque possui menores concentrações de ácido sulfúrico e tiocianato de potássio, além de apresentar maior valor da relação $H_2SO_4/KSCN$.

Desta forma, a fim de avaliar as amostras soldadas, serão utilizadas as seguintes soluções:

- 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%wt KSCN: apresentou melhor ataque localizado, diferentemente das demais soluções, atacou apenas o contorno de grão, além disso, foi utilizada por ASSUMPÇÃO (2009) e KIM ET AL (2009).
- 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN: produziu menor grau de sensitização, apesar de gerar um ataque generalizado na superfície ensaiada das amostras, porém, será estudado seu efeito na estrutura soldada. Conforme é esperado, tópico 3.2.1, as amostras soldadas apresentam estrutura formada por ferrita δ e martensita, desta forma, pode-se obter diferentes resultados, tanto no grau de sensitização, quanto à forma de ataque da superfície. Além disso, a mesma apresenta menor razão entre H₂SO₄/KSCN = 7,5.

Para as soluções com maiores valores da relação H₂SO₄/KSCN, o ataque ocorreu de forma localizada, preferencialmente nos contornos de grão, quando o valor da relação diminui o ataque apresenta-se de forma generalizada.

5.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE TRATAMENTO TÉRMICO NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ACE P410D

A fim de avaliar os efeitos produzidos pelos diferentes tratamentos térmicos no material base, ensaios foram realizados no metal base com tratamento em forno tipo Box e Contínuo, com ambas as soluções apresentadas no tópico 5.1. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados de ASSUMPÇÃO (2009), trabalho realizado sobre aço com tratamento em forno contínuo, e LUZ (2009), que estudou com ambos os tratamentos.

5.2.1 Caracterização Microestrutural

Baseado nas informações da empresa espera-se que o material tratado em forno Box apresente um melhor controle microestrutural, ou seja, com maior grau de equiaxialidade. Além disso, conforme descrito por LUZ (2009), o menor tamanho de grão, relacionado aos materiais comerciais de classe similar, é mais procurado por ser possível à obtenção de melhores características mecânicas (TURAZI, OLIVEIRA, 2007; BERBENNI, FAVIER, BERVEILLER; 2007).

As amostras do aço submetidas aos 2 tratamentos térmicos foram avaliadas. As Figura 5.16 e Figura 5.17 apresentam as microestruturas características após ataque Vilella's durante 20 segundos.

A avaliação do tamanho do grão do aço tratado em forno Box, através da técnica de interceptação, revela grãos na ordem de 5 μm. Conforme Padrão ASTM 12 (ASTM, 1996) a estrutura é classificada como bastante refinada.



Figura 5.16: Metal base tratamento forno box após ataque Vilella, tempo 20s.



Figura 5.17: Metal base tratamento forno contínuo após ataque Vilella, tempo 20s.

Conforme a Figura 5.17, a microestrutura do metal base com tratamento em forno contínuo apresenta uma tendência ao alinhamento de grãos (bamboo shape), influênciado pela direção da laminação, tendo mesmos resultados obtidos por ASSUMPÇÃO (2009). A avaliação do tamanho de grão revela um aumento de aproximadamente 70% no tamanho do grão comparado ao metal tratado em forno Box, neste caso a média do tamanho do grão de 8,6 µm (Padrão ASTM 10). Além disso, é possível perceber a presença de grãos com diferentes tamanhos, o que indica menor equiaxialidade.

Resultados similares foram obtidos por LUZ (2009). Além disso, segundo seus estudos, a microestrutura do metal com tratamento forno Box apresenta mesmo tamanho médio de grão em todas as direções observadas, não sendo influenciada pela direção da laminação, tendo boa equiaxialidade. Diferentemente, o metal com tratamento em forno contínuo apresenta menor equiaxialidade e, como apresentado, alinhamento dos grãos (bamboo shape).

5.2.2 Dureza

Os Ensaios de Microdureza foram realizados conforme os procedimentos descritos no tópico 4.4, através deles foram obtidos os seguintes resultados:

Aço com tratamento térmico em forno tipo Box – 180 ± 18 HV

Aço com tratamento térmico em forno contínuo – 167 ± 12HV

Os resultados para o aço com tratamento em forno contínuo são semelhantes aos de ASSUMPÇÃO (2009), para este aço a dureza foi ligeiramente menor que para o aço com tratamento em forno tipo Box. Isto era esperado devido ao processo de fabricação,que influencia no tamanho de grão, e informações do Fabricante.

5.2.3 Grau de Sensitização

Como apresentado na Figura 3.7, é possível observar a ocorrência de diversos precipitados nos contornos de grão e pontos de maior energia. Esses precipitados evidenciam um metal base já sensitizado e sujeito a sofrer corrosão intergranular dependendo de sua aplicação.

A fim de confirmar os resultados obtidos por ASSUMPÇÃO (2009), foram realizados ensaios DL-EPR para determinar se o tratamento térmico afeta o grau de sensitização dos aços com mesma composição química. Para isto, foram utilizadas duas composições do eletrólito:

- Solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN utilizada por ASSUMPÇÃO (2009) em seus estudos e apresentado no tópico 5.1 com o melhor ataque localizado, ataque no contorno de grão;
- Solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN solução que apresentou menor grau de sensitização no metal base, apesar da corrosão ocorrer de forma generalizada, porém, foi selecionada para observar os efeitos sobre a estrutura soldada, analisada e determinada no tópico 5.1.

5.2.3.1 Solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN

Assim como utilizada por KIM ET AL (2009), ASSUMPÇÃO (2009) adota a mesma composição do eletrólito no ensaio DL-EPR. KIM ET AL (2009) obteve valores baixos de Ir/la, porém o aço inoxidável estudado apresentava quantidade significativa de elementos estabilizadores e baixo percentual de carbono comparado ao metal base deste trabalho. ASSUMPÇÃO (2009) obteve grau de sensitização com valor de 0,43 \pm 0,09 para o metal tratado em forno contínuo.

Foram realizados ensaio DL-EPR nos dois aços com diferentes tratamentos térmicos. Para o aço tratado em forno contínuo foi obtido o resultado de Ir/la igual a $0,46 \pm 0,05$ de acordo com os resultados obtidos por ASSUMPÇÃO (2009). Além disso, a microestrutura após ensaio (Figura 5.18) é semelhante à relatada pelo mesmo.

Para a liga tratada em forno Box os resultados apresentam que esta possui maior grau de sensitização que para mesmo material tratado em forno contínuo, com Ir/Ia = $0,53 \pm 0,05$. O ataque à microestrutura é semelhante para ambos os aços (Figura 5.18 e Figura 5.19).

Conforme as Figura 5.18 e Figura 5.19 o ataque ocorreu apenas no contorno de grão, onde ocorreu maior formação de precipitados. Além disso, é possível perceber a diferença entre os tamanhos de grão, onde o metal com tratamento em forno contínuo apresenta grão com maiores dimensões que o tratado em forno Box, conforme apresentado no tópico 5.2.1.



Figura 5.18: Metal Base tratado em forno contínuo após ensaio DL-EPR, solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN, aumento 1000x.



Figura 5.19: Metal Base tratado em forno box após ensaio DL-EPR, solução 0,14% H_2SO_4 + 0,0025% p KSCN, aumento 1000x.

Conforme estudo realizado por LI et al (2013) na liga 316L, o tamanho de grão afeta o tempo para iniciar a sensitização e para atingir a sensitização completa. O aumento do tamanho de grão pode drasticamente retardar o aparecimento da sensitização, assim como, grãos maiores tem menor precipitação de carbonetos de cromo.

Apesar deste trabalho o fabricante não indicar melhores detalhes do processo de tratamento térmico a fim de se comparar com o processo apresentado por LI et al. (2013), a diferença do grau de sensitização pode estar relacionada com o tamanho de grão.

A Figura 5.20 apresenta os gráficos do ensaio DL-EPR de ambos os metais em estudo. Os gráficos apresentam mesmo comportamento em ambas as curvas. A curva de ativação apresenta picos próximos de 0,0043A e queda brusca da corrente em um potencial próximo de 1,5 V_{SCE} . A curva de reativação inicia-se em -0,3 V_{SCE} em ambos os casos.



Figura 5.20: Curvas de teste DL-EPR do metal base, solução: 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN a) forno contínuo b) forno box

Quando comparado pela razão Ar/Aa, o grau de sensitização são semelhantes dentro das faixas do desvio padrão, o aço com tratamento em forno contínuo apresenta valor médio de $0,13 \pm 0,06$ e com tratamento em Box, $0,23 \pm 0,06$.

Esses valores são menores que os calculados pela razão dos picos de corrente (Ir/Ia). De forma geral o grau de sensitização representa o quanto o material foi atacado, porém os valores são distintos entre as formas de avaliação. Conforme as Figura 5.18 e Figura 5.19, é possível perceber que a superfície não foi sensitizada em 46% ou 50% da sua área, resultado do grau de sensitização pela razão entre picos. Porém, aparenta, visualmente, ter sido atacada uma área aproximada aos valores obtidos pela razão das áreas das curvas, entre 12% e 22%.

A fim de avaliar o quanto da superfície foi sensitizada, foi determinado o percentual da área do contorno de grão atacada em ambos os materiais. Utilizando a técnica apresentada no tópico 4.6.1, foram obtidos os seguintes valores de percentual de contorno de grão atacado:

- Metal Base com trat. em forno contínuo 16,5% área atacada
- Metal Base com trat. em forno Box 24,6% área atacada

Conforme apresentado acima, os valores das áreas atacadas são mais próximos aos valores do grau de sensitização quando calculados pelas áreas das curvas. Até mesmo pela avaliação da área atacada o metal base com tratamento em forno Box apresentou maior sensitização.

Assim, conforme discussões dos resultados, para o aço estudado, o grau de sensitização é melhor representado pela razão entre áreas (Ar/Aa), pois o valor se aproxima da real área atacada.

5.2.3.2 Solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN

Ensaios foram realizados com solução, 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN, a fim de avaliar as características da corrosão para cada material base. A solução em destaque foi selecionada por apresentar menor valor do grau de sensitização tanto quando calculado pela relação de picos de corrente, quando pela área das curvas de ativação e reativação.

Os valores obtidos de Ar/Aa para o aço tratado em forno contínuo e o forno Box foram respectivamente $0,13 \pm 0,06 = 0,249 \pm 0,090$. Apesar do resultado para o aço tratado em forno Box apresentar maior valor do grau de sensitização, não é possível dizer que sofreu maior sensitização devido os valores estarem na faixa determinada pelo desvio padrão. Da mesma forma ocorreu um ataque generalizado, como pode ser vistos nas imagens das microestruturas após ensaios (Figura 5.21 e Figura 5.22).



Figura 5.21: Material Base tratado em forno contínuo após ensaio DL-EPR, solução 0,075M H_2SO_4 + 0,01M KSCN, aumento 1000x. Ataque generalizado.



Figura 5.22: Material Base tratado em forno box após ensaio DL-EPR, solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, aumento 1000x. Ataque generalizado

Em ambos os ensaios a corrosão ocorreu de forma generalizada, atingindo não apenas os contornos, mas também o interior o grão. Esses resultados foram discutidos no tópico 5.1. Desta forma, não foi possível quantificar a área atacada no ensaio, porém é possível observar que esta solução atacou com maior intensidade que a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025% pKSCN, não sendo adequado comparar os ensaios para as diferentes soluções.

A Figura 5.23 apresenta os gráficos DL-EPR para os diferentes tratamentos térmicos na solução estudada. Os gráficos apresentam mesmo comportamento em ambos tratamentos. A curva de ativação apresenta picos próximos de 0,03A e queda brusca da corrente em um potencial próximo de $0,75V_{SCE}$. A curva de reativação inicia-se em $-0,2V_{SCE}$ em ambos os casos.

Diferentemente quando exposto a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN, as curvas apresentam valores superiores de pico da corrente de ativação na ordem de 7 vezes maior, o mesmo vale para a corrente de reativação.

Isto mostra que a composição da solução influencia tanto na curva de ativação quanto na curva de reativação, além da forma do ataque.



Figura 5.23: Curvas do ensaio DL-EPR do material base, solução: 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN a) forno contínuo b) forno box

5.3 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS SOLDADAS

Neste tópico são apresentados os resultados referentes às amostras soldadas, inicialmente são discutidos os resultados obtidos do processo de soldagem pelo sistema de aquisição de dados, além de suas microdurezas, e posteriormente as amostras são analisadas quanto ao grau de sensitização e comparadas com o material base.

5.3.1 Processo de Soldagem

5.3.1.1 Cordões de solda

A Figura 5.24 apresenta os cordões de solda conforme procedimentos apresentados no tópico 4.3.

Com o aumento da frequência, tem-se um aumento dos distúrbios provocados pelo arco no metal fundido, onde a instabilidade da poça fundida gera falhas superficiais. Como pode ser observado na Figura 5.24, descrito no tópico 3.4.2.2, onde a alta frequência pode gerar falhas no cordão de solda e instabilidade (JEFFUS, 2004). Para o material e processo adotados, quando os valores de frequência são superiores a 3,5 Hz, é possível observar as consequências dessa instabilidade.



Figura 5.24: Cordões de Solda

5.3.1.2 Avaliação dos dados adquiridos

Os dados foram coletados conforme os métodos apresentados no tópico 4.3.1, agrupados e comparados na Tabela 6 com seus respectivos valores ajustados na fonte.

Conforme os dados da Tabela 6, é possível analisar separadamente cada parâmetro de soldagem para melhor visualização e entendimento das discrepâncias obtidas. Essas variações de valores são justificadas pelas perdas de energia durante o processo, sendo através da radiação e condutividade térmica entre os materiais.

Uma grande variação dos valores de tensão teórica/ajustada em relação ao valores reais de tensão adquirida se deve ao retardo da resposta dos comandos e as perdas de energia do equipamento, já que os pontos de aquisição foram fixados nos bicos de contato, conforme apresentado no tópico 4.3.1 (Figura 4.9 e Figura 4.10).

Amostra	Tensao (V)			Corrente		Corrente		Energia SI		Energia SI	
	Ajus- tada	Média adq.	Eficaz adq.	Média (A)		Eficaz (A)		Média (KJ/cm)		Eficaz (KJ/cm)	
				Teórica	Adq.	Teórica	Adq.	Teórica	Adq.	Teórica	Adq.
SCC	14	11,4	11,4	200,00	193	200,00	193	7,78	6,11	7,78	6,11
S1.1	14	11	11,2	198,00	187	228,42	218	7,70	5,71	8,88	6,78
S1.4	14	10,5	10,8	201,00	190	231,36	221	7,82	5,54	9,00	6,63
S2.0	14	10,6	10,9	199,58	188	232,93	220	7,83	5,54	9,06	6,66
S2.5	14	9,9	10,3	199,58	185	232,02	217	7,83	5,09	9,02	6,21
S3.0	14	10,3	10,7	199,58	179	232,16	211	7,83	5,12	9,03	6,27
S3.5	14	10,6	10,9	199,58	171	231,36	205	7,83	5,04	9,00	6,21
S4.0	14	10,6	11	199,58	167	233,54	201	7,83	4,92	9,08	6,14

Tabela 6: Dados de soldagem: ajustados x adquiridos.

Outro fator relevante para a variação da tensão é a diferença do comprimento do arco, que ocorre devido a ampliação dos vórtices da poça de fusão, sendo que, com o aumento da frequência, tem-se um aumento dos distúrbios provocados pelo arco no metal fundido, onde a instabilidade da poça fundida gera falhas superficiais (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2005).

A Tabela 6 apresenta uma defasagem de aproximadamente 30 amperes entre a corrente eficaz e média adquirida nas amostras 2 a 8, isso é justificado pelo modo como foram feitos os cálculos. Foram fixadas as correntes média, de pulso e de base de forma a variar os tempos de base pulso mantendo próximas as energias de soldagem impostas, com isso, dado a Eq. 4.2, de corrente eficaz, o seu valor será maior que o da corrente média (Eq. 4.1).

Conforme apresentado no tópico 3.4.3, o cálculo da Energia Imposta de Soldagem depende da tensão, corrente e velocidade (Equação 3.3). Sendo a

velocidade constante e igual em todas as amostras, a variação da energia ocorreu em função da corrente e tensão, conforme apresentado na Tabela 6. Mesmo os valores de Energia Imposta tendo variado, a discrepância não é significativa quando avaliadas as microestruturas e propriedades das amostras.

A eficiência de soldagem calculada através da Tabela 6 varia entre 67,6 e 78,5% para os valores da Energia de Soldagem Imposta Eficaz, compatível com valores apresentados no tópico 3.4.3.

5.3.2 Microestrutura

A fim de avaliar a microestrutura das amostras soldadas foram realizados ensaios conforme apresentado no tópico 4.5. Após 20s de ataque com reagente Vilella, foi possível perceber que todas as amostras apresentaram as mesmas características microestrutural das zonas fundida e termicamente afetada. A Figura 5.25 apresenta as 2 zonas características após o processo de soldagem e o material base da amostra S2.0. As demais microestruturas são apresentas no APÊNDICE A.

As Figura 5.26 e Figura 5.27 apresentam a microestrutura da ZF da Amostra S1.1. A análise microestrutural das amostras de topo da zona fundida (Figura 5.26) mostra a presença de martensita (grãos escuros) e ferrita δ (grãos claros), mesmo resultado apresentado por LUZ (2009). Conforme apresentado no tópico 3.2.1, pelo Diagrama de Balmforth (LIPPOLD e KOTECKI, 2005), já era previsto formação e de martensita na microestrutura da ZF.

A ferrita da ZF apresenta uma morfologia do tipo Widmanstäten, Figura 5.27, além disso é possível perceber a presença de carbonetos entre as fases de martensita e ferrita (TOTEMEIER ET AL, 2006). Na zona termicamente afetada (ZTA), grãos grosseiros foram formados com fases múltiplas, apresentando formação de martensita e ferrita (Figura 5.28), esses resultados também foram obtidos por ASSUMPÇÃO (2009) e LUZ (2009).



Figura 5.25: ZF, ZTA e MB da Amostra S2.0 após ataque Vilella tempo 20s (MO).



Figura 5.26: ZF da Amostra S1.1 após ataque com Vilella tempo 20s (MO).



Figura 5.27: ZF da Amostra S1.1 após ataque com Vilella tempo 20s (MEV).



Figura 5.28: ZF e ZTA da Amostra S3.0 após ataque Vilella tempo 20s (MO).

Na Figura 5.29 são apresentadas a zonas características do aço para cada condição de soldagem. As dimensões das zonas fundidas e termicamente afetadas são apresentadas na Tabela 7.



S3.5

S4.0



A inc. o otro	ZF		ZTA		
Amostra	Largura (mm)	Prof. (mm)	Largura (mm)	Prof. (mm)	
SCC	7,5	1,4	9,1	2,6	
S1.1	8,9	2,8	11,0	2,8	
S1.4	10,3	2,1	11,8	3,6	
S2.0	7,8	1,8	10,3	3,6	
S2.5	7,2	1,6	9,1	2,7	
S3.0	8,5	1,7	10,0	3,1	
S3.5	8,4	1,8	9,8	2,7	
S4.0	8,0	2,0	9,8	2,9	

Tabela 7: Dimensões das zonas fundidas e termicamente afetadas.

As condições de soldagem com maior frequência, amostras S3.5 e S4.0, apresentaram instabilidade no processo, consequentemente a formação do cordão de solda foi insatisfatória, apresentando locais com alto relevo e outros com vazios, apresentado também na Figura 5.24.

As amostras produzidas com menores frequências de pulso, S1.1 e S.1.4, apresentam uma profundidade e largura maiores da ZF quando comparado com frequencias maiores. Porém, as medidas apresentadas na Tabela 7 mostram que as amostras apresentaram semelhantes dimensões.

5.3.3 Microdureza

Conforme a literatura (KOU, 1986; TSENG 1971; MADUSUDHAN, 1997) os processos de soldagem pulsados aumenta a dureza através do refino da microestrutura na ZF, além de reduzirem a largura da ZTA e os problemas com distorção, controle da segregação e diminuir a sensibilidade à trinca a quente e de tensão residual.

KUMAR (2006) obteve, quando estudou uma liga de alumínio, uma estrutura de grão refinado para soldas realizadas com corrente pulsada quando comparadas com corrente contínua. MADUSUDHAN (1998) obteve uma dureza superior em juntas soldas com corrente pulsada, em comparação quando utilizadas correntes contínuas. Ele sugeriu que a possível causa do fenômeno é refinamento da estrutura de grãos e baixa segregação de fases.

LAKSHMINARAYANAN ET AL (2009) obteve em seus estudos valores de resistência mecânica de juntas soldadas com processo de soldagem autógeno com corrente pulsada 5% maior que para o contínuo, mesmo este último apresentando energia imposta 17% maior que a pulsada. Isso deve-se ao fato de que a utilização do TIG pulsado melhora as propriedades mecânicas da

solda, devido ao refinamento de grão, quando comparado com a soldagem com corrente contínua.

A Figura 5.30 apresenta os resultados da microdureza (HV100) de topo de cada amostra soldada e do material base. Os gráficos dos ensaios das seções transversais e longitudinais se encontram no APÊNDICE B.

Conforme os resultados há uma tendência de aumento da média da microdureza com o aumento da frequência de pulso. Resultados semelhantes foram obtidos por ASSUMPÇÃO (2009) com microdurezas na ordem de 300 HV na região da ZF e ZTA. Além disso, como esperado a ZF apresentou dureza superior ao material base, isto se deve à formação da martensita.



Figura 5.30: Média e desvio padrão de microdureza da seção transversal (topo) das ZFs das amostras. O valor médio da dureza do MB é representado para fins de comparação.

ASSUMPÇÃO (2009) indica que a utilização do TIG pulsado apresentou melhores resultados de dureza quando comparado com a soldagem de corrente contínua. Porém, para o material deste trabalho, utilizando as mesmas características de soldagem utilizada por ASSUMPÇÃO (2009), as amostras SCC, S1.1 e S1.4 não apresentaram diferenças significativas, além disso,

quando avaliados pelo desvio padrão, as amostras apresentaram mesma dureza.

Com relação a microdureza da ZTA, os valores obtidos são semelhantes ao da ZF devido ao fato da formação de martensita na região de grão grosseiros. Esses valores são da mesma ordem obtidos por ASSUMPÇÃO (2009) apesar do ultimo ter utilizado o processo TIG com alimentação contínua e a energia imposta pelo processo ser de 14kJ/cm.

Desta forma, as amostras soldadas apresentaram maior dureza quando relacionadas ao material base. Porém, não é possível afirmar que com o aumento da frequência há um aumento da dureza para a mesma energia imposta, devido ao fato das amostras apresentarem valores variando dentro da faixa de desvio padrão.

5.3.4 Grau de Sensitização

A Figura 5.27 apresenta precipitados entre as ripas de ferrita e martensita no interior dos grãos, desta forma é de se esperar ataque nessas regiões quando em ambientes corrosivos.

ASSUMPÇÃO (2009) realizou ensaios, DL-EPR, nas amostras soldadas com frequência de 1,1Hz e 1,4Hz, a fim de comparação com seus resultados serão utilizadas as mesmas soluções selecionas no tópico anterior (tóp.5.2).

- Solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN;
- Solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN.

Os ensaios foram realizados conforme os mesmos procedimentos utilizados para avaliação do metal base. A **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**8 apresenta os resultados obtidos através dos ensaios, avaliando o grau de sensitização pela razão entre picos de corrente e entre áreas, gerando o gráfico da Figura 5.31.

Amostra	Ir/la Média	Desvio Padrão	Ar/Aa Média	Desvio Padrão
SCC	0,21	0,02	0,07	0,01
S1.1	0,24	0,07	0,08	0,03
S1.4	0,30	0,07	0,11	0,04
S2.0	0,19	0,01	0,06	0,01
S2.5	0,21	0,02	0,07	0,01
S3.0	0,20	0,04	0,06	0,01
S3.5	0,25	0,05	0,08	0,02
MB	0,53	0,05	0,23	0,06

Tabela 8: Grau de Sensitização das Amostras Soldadas, Solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN, razões entre picos (Ir/Ia) e área (Ar/Aa)

As amostras submetidas à soldagem apresentaram uma melhora significativa na resistência à corrosão para a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN quando comparadas ao material como recebido. Tanto quando avaliados pela razão entre picos de corrente ou das áreas das curvas, as amostras soldadas apresentaram um redução considerável do grau de sensitização.

A diminuição do grau de sensitização das amostras soldadas é, provavelmente, proveniente da maior resistência à corrosão da estrutura formada, martensita e ferrita, pois, como descrito anteriormente, a martensita apresenta em sua

estrutura uma quantidade maior de carbono que a ferrita, consequentemente aumentando o carbono diluído na estrutura, diminuindo os precipitados de cromo, gerando uma melhora na resistência à corrosão quando comparada a estrutura formada apenas por ferrita.



Figura 5.31: Grau de Sensitização das Amostras soldadas, Solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN. O valor médio da dureza do MB é representado para fins de comparação.

A amostra S1.4 apresentou maior valor médio do grau de sensitização, porém, seu desvio padrão se mantém próximo às médias obtidas das demais soluções. Conforme resultados as amostras possuem valores do grau de sensitização equivalentes, possivelmente devido a ZF apresentarem mesma microestrutura.

A Figura 5.32 apresenta a estrutura atacada da amostra SCC, a representação vale para as demais amostras soldadas. É possível perceber um ataque homogêneo com destacamento do contorno de grão, em alguns pontos o ataque ocorreu preferencialmente entre as ripas de martensita e ferrita (Figura 5.33) e em algumas regiões o ataque também ocorreu em apenas uma das fases (Figura 5.34 e Figura 5.35).

Os ataques entre as ripas de martensita e ferrita ocorrem devido aos precipitados formados durante o resfriamento após processo de soldagem tornando a região próxima ao local empobrecida de cromo (TOTEMEIER ET AL, 2006). Durante os ensaios DL-EPR esses carbonetos de cromo são destacados, devido à região em torno do mesmo ser vulnerável ao ataque, apresentando características conforme a Figura 5.33.

As Figura 5.34 e Figura 5.35 indicam que o material sofreu sensitização no interior das fases, destacando as mesmas devido ao empobrecimento de cromo diminuindo a resistências à corrosão nessas regiões.



Figura 5.32: ZF da amostra SCC após ensaio DL-EPR, solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN.



Figura 5.33: ZF da amostra SCC após ensaio DL-EPR, solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN, corrosão localizada no contorno de grão e entre as ripas de ferrita e martensita.



Figura 5.34: ZF da amostra S1.1 após ensaio DL-EPR, solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN, corrosão localizada em uma das fases e contorno de grão.



Figura 5.35: ZF da amostra S3.0 após ensaio DL-EPR, solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN, corrosão localizada em uma das fases.

Os ataques à microestrutura das amostras soldadas do metal com tratamento em forno contínuo, observadas por ASSUMPÇÃO (2009), apresentam mesmas características desses resultados, porém quando comparados os valores médios do grau de sensitização obtidas por ele com amostras deste trabalho com mesmos parâmetros, é possível perceber uma melhora da resistência à corrosão para as amostras soldadas do metal base com tratamento em forno Box. ASSUMPÇÃO (2009) obteve valores entre 0,3 e 0,4 para Ir/la para amostras com mesmas características de soldagem das amostras SCC, S1.1 e S1.4, que apresentaram valores menores.

Para as amostras do material como recebido ensaiadas com a mesma solução foi possível concluir que a melhor forma de cálculo do grau de sensitização é através da relação entre as áreas da curva. O mesmo ocorre para as amostras soldadas. Assim, foi levantado o percentual de área atacada. Utilizando a
técnica apresentada no tópico 4.6.1, foram analisadas as amostras S1.1 e S3.0, esta última por apresentar maior desvio padrão:

- Amostra S1.1 9,2% área atacada
- Amostra S3.0 13,6% área atacada

Conforme apresentado acima, os valores das áreas atacadas são próximos aos valores do grau de sensitização quando calculados pela razão das áreas das curvas.

Desta forma, é possível concluir que, tanto para avaliação do material como recebido, quanto das amostras soldadas, o grau de sensitização é melhor representado pela razão entre áreas (Ar/Aa).

A Figura 5.36 apresenta os gráficos das curvas formadas pelo ensaio DL-EPR das amostras soldadas. As curvas apresentam semelhantes características das obtidas nos experimentos do material como recebido (Figura 5.20a).

É possível perceber que os picos da curva de ativação varia entre 0,0035A a 0,004A e próximo a 0,2 V_{SCE} há a passivação do metal. Neste ponto a curva se apresenta de forma mais suave quando comparada as outras soluções ensaiadas no material como recebido. A curva de reativação inicia-se em aproximadamente -0,3A.

Assim é possível concluir que as amostras soldadas apresentaram mesmos valores do grau de sensitização e características do ataque, tanto microestrutural quanto a apresentação das curvas Corrente X Potencial, para os parâmetros de soldagem e do características do ensaio DL-EPR adotados. Além de apresentar melhora significativa da resistência à corrosão quando comparadas com o material como recebido.



Figura 5.36: Curvas DL-EPR, amostras soldadas, solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN

5.3.4.2 Solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN

Os ensaios das amostras soldadas foram realizados, também, com a solução que no metal base apresentou menor grau de sensitização. A **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** apresenta os resultados obtidos através dos ensaios, avaliando o grau de sensitização pela razão dos picos de corrente e área, gerando o gráfico da Figura 5.37.

Conforme os resultados as amostras soldadas apresentam uma resistência a corrosão para estas características melhor que o metal base. O grau de sensitização foi avaliado de duas maneiras: razão entre picos e razão entre áreas. Para ambas as maneiras, as amostras soldadas apresentam semelhantes valores do grau de sensitização e menor que a média do metal base.

Para esta solução a amostra S2.0 apresentou maior média e desvio padrão do grau de sensitização, da mesma forma que a amostra S1.4 se comportou com a solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN. Entretanto, seu desvio padrão se mantém próximo às médias obtidas das demais soluções.

Amostra	Ir/la Média	Desvio Padrão	Ar/Aa Média	Desvio Padrão
SCC	0,18	0,02	0,02 0,04	
S1.1	0,20	0,05	0,05	0,01
S1.4	0,23	0,05	0,05	0,02
S2.0	0,26	0,05	0,07	0,03
S2.5	0,25	0,01	0,07	0,01
S3.0	0,21	0,04	0,04	0,01
S3.5	0,22	0,04	0,05	0,02
MB	0,36	0,06	0,09	0,02

Tabela 9: Grau de Sensitização das Amostras Soldadas, Solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN, razões entre picos (Ir/Ia) e área (Ar/Aa)



Figura 5.37: Grau de Sensitização das Amostras soldadas, solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN.

A Figura 5.38 apresenta a estrutura atacada da ZF, amostra S1.1, após ensaio DL-EPR. Nas demais amostras o ataque ocorreu da mesma maneira. Como é possível perceber, a amostra foi atacada de forma homogênea sem destacar fases ou contorno de grão, diferente do que ocorreu com as amostras soldadas para a solução 0,14% H2SO4 + 0,0025% pKSCN.

Quando comparado com a solução 0,14% H2SO4 + 0,0025% KSCN, o grau de sensitização das amostras tendem a reduzir. Porém quando a Figura 5.38 é comparada com a Figura 5.32 é possível perceber que, aparentemente, a solução que apresentou menor grau de sensitização foi mais atacada.



Figura 5.38: ZF da amostra S1.1 após ensaio DL-EPR, solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN.

Assim, a fim de comparar as microestruturas, foi levantado o percentual da área atacada, foram analisadas as amostras S1.1 e S3.0:

- Amostra S1.1 21,3% área atacada
- Amostra S3.0 30,2% área atacada

Conforme apresentado acima, os valores das áreas atacadas são próximos aos valores do grau de sensitização quando calculados pela razão dos picos de corrente.

Nos demais ensaios foi determinado que a razão entre áreas das curvas representa melhor o valor do grau de sensitização, porém para esta solução a razão entre picos se aproximou mais da real área atacada, conforme análise da superfície.

Quando os resultados para esta solução são comparados com os da solução anterior o grau de sensitização é menor, porém quando avaliadas as áreas atacadas, a solução em destaque, apesar de menor grau de sensitização apresentou maior percentual de área atacada.

Assim como avaliado no metal base para diferentes composições do eletrólito se tem diferentes formas de ataque. Da mesma forma, apesar de ter apresentado menor grau de sensitização, a solução 0,075M H2SO4 + 0,01M KSCN não é adequada para análise das amostras em destaque com os mesmos materiais e procedimentos, pois a solução pode enganar nos resultados do grau de sensitização. Por isso a importância de checar a microestrutura após os ensaios.

A Figura 5.39 apresenta o gráfico das curvas formadas pelo ensaio DL-EPR das amostras SCC e S2.5, representativa para as demais amostras soldadas. É possível perceber que os picos da curva de ativação varia entre 0,025A a 0,033A e próximo a 1 V_{SCE} a uma queda brusca da corrente. A curva de reativação inicia-se em aproximadamente -0,3A.

Diferente da solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN, a solução em destaque elevou o pico das curvas de ativação e reativação em 10 vezes, de 0,003A para 0,03A e de 0,00005A para 0,0005A, respectivamente. Isso se deve ao fato da composição do eletrólito, da forma como ataca a estrutura e influência nas correntes e potenciais nos ensaios.



Figura 5.39: Curvas DL-EPR, amostras SCC e S2.5, solução 0,14% H2SO4 + 0,0025%p KSCN

6 CONCLUSÕES

Com relação à composição do eletrólito, as diferentes soluções apresentaram efeitos distintos nas amostras do material com tratamento em forno Box, podendo ser listadas algumas conclusões:

- As concentrações de KSCN e H₂SO₄ interferem nas correntes de ativação e reativação, e na forma do ataque à superfície;
- Para valores constantes de KSCN na solução, 0,1M e 0,0025M, o aumento da concentração de H₂SO₄, nos intervalos 0,075M a 0,5M e 0,075M e 0,14M respectivamente, tende a aumentar o grau de sensitização;
- Quanto estudada a relação H₂SO₄/KSCN, é possível perceber que para valores entre 10 e 50 há o aumento do grau de sensitização, porém para valores entre 50 e 100 o mesmo tende a diminuir;
- Para valores baixos de relação H₂SO₄/KSCN, 7,5 e 10, a curva de ativação é prolongada e a passivação ocorre de forma abrupta, com valores acima de 0,7 V_{SCE}. Além de apresentarem menores graus de sensitização. Entretanto, com a diminuição da concentração do mesmo, a passivação tende a ocorrer de forma mais suave;
- A solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, a qual apresenta o maior grau de sensitização, possui o maior valor de pico das correntes de ativação e reativação (Ir e Ia);
- Ambos compostos influenciam as curvas do ensaio, contudo, a concentração de ácido sulfúrico é o principal elemento influenciador no comportamento da curva de ativação, e o tiocianato de potássio é responsável pelo comportamento da curva de reativação;

- A menor concentração de tiocianato de potássio nas soluções apresentou ataque preferencialmente no contorno de grão, porém, quando a concentração aumenta, o interior do grão tende a ser atacado com maior intensidade;
- Para as soluções com maiores valores da relação H₂SO₄/KSCN, o ataque ocorreu de forma localizada, preferencialmente nos contornos de grão. Quando o valor da relação diminui o ataque apresenta-se forma generalizada;
- Algumas soluções, apesar de produzirem baixo grau de sensitização, apresentaram maior ataque na superfície, não sendo adequados para avaliar este tipo de corrosão. Por isso, é importante a visualização da estrutura resultante após ensaios de corrosão, a fim de se determinar a melhor solução a ser utilizada.

Em relação à influência do tratamento térmico, forno contínuo e tipo Box, nas características microestruturais, de dureza e resistência à corrosão do aço:

- As ligas com tratamento em forno tipo Box e contínuo apresentaram tamanho médio de grãos na ordem de 5 µm e 8,6 µm, além disso, para o último caso, a estrutura apresenta menor equiaxialidade e alinhamento dos grãos (bamboo shape). Esses fatores são decorrentes do processo de fabricação e tratamento da liga;
- A dureza do aço com tratamento em forno tipo Box é superior que para o em forno contínuo, 180 HV e 167 HV, respectivamente, devido ao processo de tratamento térmico devido ao refinamento de grão;
- Para ambas as soluções estudadas, 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN e 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN, o aço com tratamento em forno Box apresentou maior grau de sensitização que para o aço com tratamento em forno contínuo;

- Os valores do grau de sensitização mostraram que o material como recebido, para ambos os tratamentos térmicos, já estava sensitizado;
- A solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN produziu baixo grau de sensitização, porém, apresentou maior ataque na superfície, quando comparada com a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN. Desta forma, esta solução ilude os resultados, assim como outras soluções avaliadas anteriormente;
- O grau de sensitização é melhor representado pela razão entre as áreas das curvas de ativação e reativação (Ar/Aa), pois o valor do mesmo se aproxima da real área atacada, isto para a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN.

Com relação à avaliação das amostras soldadas, é possível concluir que:

- Com o aumento da frequência houve aumento dos distúrbios, provados pelos fortes vórtices gerados pelo arco. Para as amostras com frequência acima de 3,5 Hz estes distúrbios geraram vazios, desqualificando os cordões de solda;
- A diferença dos dados adquiridos em relação aos ajustados na fonte é considerável, e isso varia entre máquinas. Este estudo é importante quando realizado em processos de fabricação em alta escala e automatizados, onde poderia ser feito uma análise inicial dos resultados com a máquina utilizada e o material da peça fabricada, ajustando assim o valor na fonte para que o processo seja ideal para o que foi projetado;
- A análise microestrutural das amostras de topo da ZF mostra a presença de martensita e ferrita δ, com morfologia de Widmanstäten;
- Na ZTA houve a formação de grãos grosseiros com duas fases: martensita e ferrita;

- As amostras com maior frequência atingiram maior profundidade da ZF e menor largura da ZTA e ZF, diferentemente das amostras com menor frequência, onde apresentaram larguras maiores da ZTA e ZF, entretanto, menor profundidade da ZF;
- As condições soldadas apresentaram maior dureza nas ZF e ZTA, com valores na ordem de 300 HV contra 180 HV do material como recebido.
 Esta diferença está ligada a formação de martensita, em algumas regiões e de ferrita de Widmanstätten. Além do refino da microestrutura;
- Com o aumento da frequência de pulso há um ligeiro aumento da microdureza das ZF e ZTA. Este fato é atribuído ao provável refinamento de grão da microestrutura;
- Quanto à resistência à corrosão da ZF, as amostras soldadas apresentaram melhora significativa quando comparadas ao material como recebido, este fato está relacionado com a formação da martensita na ZF, consequentemente a maior solubilização do carbono, diminuindo, desta forma, os precipitados de cromo;
- Através da análise da microestrutura das amostras após ensaio DL-EPR, foi possível observar que os ataques ocorreram nos contornos de grão, entre as ripas de martensita e ferrita, e em alguns casos, apenas umas das fases;
- Assim como para análise do metal base, a relação entre áreas das curvas (Ar/Aa) é a melhor forma de representação do grau de sensitização para as amostras soldadas;
- Quando comparados os resultados da solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN, o grau de sensitização é menor que para a solução 0,14% H₂SO₄ + 0,0025%p KSCN, porém apresentou maior percentual da área atacada. Logo a solução 0,075M H₂SO₄ + 0,01M KSCN não é adequada na avaliação do grau de sensitização, tanto para o metal base quanto para as amostras soldadas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Essas avaliações abriram diversas possibilidades de extensão de estudos futuros. Em virtude da extensão dos campos que o material estudado é aplicado, os ensaios podem ser realizados para diversas circunstâncias, como por exemplo:

- Diferentes composições do eletrólito, a fim se aproximar ao real ambiente de atuação do material;
- Avaliação das amostras com diferente tempos de permanência na yona passiva (variação do UPV);
- Realização de ensaios em meios CO₂ e H₂S, importante para as indústrias petroquímicas;
- Avaliação da resistência à corrosão por pitting.

Nas discussões relacionadas a composição dos eletrólitos, há carência de ensaios com valores da razão H₂SO₄/KSCN entre 50 e 100, até mesmo superior a 100, a fim de verificar os efeitos dos compostos na corrosão para esses valores de razão.

A Energia Imposta, utilizada neste trabalho, foi mantida constante, 7,8 KJ/cm², porém, é interessante verificar a variação da mesma comparada a susceptibilidade à corrosão intergranular e por pitting.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. Corrosion, v.55, n.8, 769-778, August 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), 1996. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM: E 112, Philadephia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 1988a Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. A 262-86. Philadephia. Section 3, v. 03.02. p. 1-18.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 1988b. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels. A 763-86. Philadelphia. Section 1, v. 01.03. p.463-445.

Annual Book of JIS Standards G 0580, JIS, Tokyo, Japan 1993.

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. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

BAILEY, N. Weldability of Ferritic Steels. Cambridge, England: Abington Publishing, 1994.

BALASUBRAMANIAN, M.; JAYABALAN, V.; BALASUBRAMANIAN, V. Effect of pulsed gás tungsten arc welding on corrosion behavior of Ti-6AI-4V titanium alloy. Índia, 13 jul. 2007. BALMFORTH, M. C., and LIPPOLD, J. C. 1998. **A preliminary ferriticmartensitic stainless steel constitution diagram**, Welding Journal, 77(1): 1s-7s.

BERBENNI, S.; FAVIER, V.; BERVEILLER, M.; Impact of the grain size distribution on the yield stress of heterogeneous materials. International Journal of Plasticity, 23, 2007, pp.114–142.

BUDINSK K. G. e BUDINSK M. K. Engineering Materials. 7^aed. USA: ASM International, 1993. v. 6, p.1170-1205.

CALLISTER JR., W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5^a edição, LCT Editora, 2002.

CAMPBELL, R.D. Ferritic stainless stell welding metallurgy. Key Engineering Materials, v.69&70, p.167-216, 1992.

CHIAVERINI, V., 2002, **Aços e Ferros Fundidos**, 7^a Edição, ABM, São Paulo, Brasil.

CÍHAL V., STEFEC R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. Electrochimica Acta 46 (2001) 3867–3877.

COBB, Harold M. The History of Stainless Steel. ASM International: 2010.

COLLINGS, N.; WONG, K. Y.; GUILE, A. E.. Efficiency of Tungsten -Inert Gas Arcs in Very High Speed Welding. Proc. Inst. Electr. Engr., vol. 126, pp. 276-280, 1979.

DOIG P., FLEWITT P. E. J. The Influence of Microstructure on the Localized Corrosion Behaviour of a 12%Cr-I%Mo Ferritic Stainless Steel. Materials Science and Engineering, 43 (1980) 77 – 84.

FERRANTE, M. Seleção de Materiais. 2ª Ed. São Carlos: UFSCAR, 2002.

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

FUERSCHBACH, P. W.; KNOROVSKY, G. A.. A Study of Melting Efficiency in Plasma Arc and Gas Tungsten Arc Welding. Welding Journal, vol. 70, pp. 287s-297s, 1991.

GIRALDO, C.A.S. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação da sensitização por método de reativação eletroquímica, efeito de ratamento térmico e mecanismo de sensitização. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

HONEYCOMBE, R. W. K. Aços: **Microestruturas e propriedades.** Fundação Calouste Culbenkian. p. 16-18. 1982.

HENTHORNE, M. Intergranular corrosion in iron and nickel base alloys. In: Localized Corrosion – Cause of Metal Failure. ASTM, 1972. p. 66-119. (ASTM STP 516).

HUNTER, G. B.; EAGAR, T. W.: **Ductility of stabilized ferritic stainless steel welds.** Metallurgical Transactions A, Volume 11, 1980.

ISSF. The Ferritic Solution. International Stainless Steel Forum, 2012

JEFFUS, L.: Welding Principles and Applications, 5ª Edição, USA, 2004.

LEFFLER, Béla. **STAINLESS – stainless steels ant their properties.** 1998, Disponível em: http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2011.

KIM J.K. ET AL., Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11 %p Cr ferritic stainless steel for automotive exhaust systems, Corros. Sci. (2009), doi:10.1016/j.corsci.2009.07.008.

KOU S, LE Y. Nucleation mechanism and grain refining of weld metal. Weld J 1986;65(4):65–70.

KRYSIAK, H. F.; GRUBB, J. F.; POLLARD, B. e CAMPBELL, R. D. Selection of Wrought Ferritic Stainless Steels. In: Metal Handbook, Welding, Brazing and Soldering.USA: ASM International, 6 (1993) 1139-1169.

KUMAR, T. S.; BALASUBRAMANIAN V.; SANAVULLAH M. Y. Influences of pulsed current tungsten inert gás welding parameters on the tensile properties of AA 6061 aluminium alloy. Tamil Nadu, Índia, 4 ago. 2006.

LAKSHINARAYANAN, A. K., SHANMUGAM, K., BALASUBRAMANIAN, V. Effect of Autogenous Arc Welding Processes on Tensile and Impact Properties of Ferritic Stainless Steel Joints. Journal of iron and Steel Research, International. Pag. 66-72, 2009.

LEE, J.B.; SMITH, J.F.; GEIGER, A.L.; KAH, D. H. An analytical electron microscope examination of sensitezed AISI 430 stainless steel. Corrosion, v.41, n.2. p.76-80, February 1985.

Li S. X., He Y.N., Yu S. R. Zhang P.Y. Evaluation of the effect of grain size on chromium carbide precipitation and intergranular corrosion of 316L stainless steel. Corrosion Science 66 211–216, 2013.

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

LUZ, T.S. Influência das variáveis e do processo de soldagem na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2002.

LUZ, T.S. Aspectos operacionais e metalúrgicos da soldagem do aço inoxidável ferrítico com 11% de cromo. Tese Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009.

MADUSUDHAN REDDY G, GOKHALE AA, PRASAD RAO K. Weld microstructure refinement in a 1441 grade Al–Lithium alloy. J Mater Sci 1997;32: 4117–21.

MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steel. Corrosion, Houston, v. 40, n. 11, p. 584-593, nov.1948.

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

METALS handbook. **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys.** 1. ed. ASM, 1990. pg 2006-2007. v. 1.

METALS handbook. **Wrought Stainless Steel**: Selection an Application. 2. ed. ASM, 1998.

METALS handbook. Wrought Stainless Steel: Selection an Application. 2. ed. ASM, 1994. Pg 362.

MODENESI, 2000. **Técnica operatória da soldagem TIG**. Disponível em: < http://www.infosolda.com.br/download/61dpm.pdf >. acesso em: 15 jun. 2010.

MOHANDASA, T.; MADHUSUDHAN REDDYA, G.; NAVEEDB, M. A comparative evaluation of gas tungsten and shielded metal arc welds of a ferritic stainless steel. Journal of Materials Processing Technology, 94, 1999.

OÑORO, J.: Martensite microstructure of 9-12%Cr steels weld metals. Journal of Materials Processing Technology, v.180, pp.137-142, 2006.

PADILHA, A.F. **Aços Inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento**. Ivani Bott Editor. Aços: perspectivas para os próximos 10 anos. 1^a. Edição. Rio de Janeiro, novembro 2001. p. 129 -138.

PALÁCIO, Felipe O. Estudo do Efeito de Parâmetros do Processo GTAW Pulsado na Resistência à Corrosão Intergranular e por Pite do Aço Inoxidável Duplex UNS S32304. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011. PONOMAREV, V.; SCOTTI, A., Soldagem MIG/MAG: Melhor entendimento/Melhor desempenho. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

RALPH, M.; DeBOLD, T.; JOHNSON, M.J. **Corrosion of stainless steels.** In: METALS handbook. Metals Park: ASM, 1987. p. 145-163. v. 13: Corrosion.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel.** Second Edition. Princeton. New Jersey. 1996.

SMARTT, H. B.; STEWRT, J. A.; EINERSON, C. J.. Heat Transfer in Gas Tungsten Arc Welding. Presented at ASM I nternational Welding Congress, Toronto, Canada, 1985.

SUNDARESAN, S., JANAKI Ram, G. D.; MADHUSUDHAN REDDY, G. Microstructural refinement of weld fusion zones in a-b titanium alloys using pulsed current welding. Materials Science and Engineering A262 (1999) 88–100

TEBECHER, C. T. P. **Aços Inoxidáveis**, 2004. Disponível em : http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/aco_inox.html. Acesso em 02/12/2010.

TOTEMEIER, T.C.; SIMPSON, J. A.; TIAN, H.: Effect of weld intercooling temperature on the structure and impact strength of ferritic–martensitic steels. Materials Science and Engineering A, v. 426, pp.323–331, 2006.

TSENG CF, SAVAGE WF. The effect of arc oscillation in either transverse or longitudinal direction has beneficial effect on the fusion zone microstructure and tends to reduce sensitivity in hot cracking. Weld J 1971;50(11):777–86.

TSUNG-FENG WU, TZU-PING CHENG, WEN-TA TSAI. Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of alloy 600. Journal of Nuclear Materials 295 (2001) 233-243.

TSUNG-FENG WU, WEN-TA TSAI. Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution. Corrosion Science 45 (2003) 267–280

TURAZI, A.; OLIVEIRA, C. A. S.: **Refino de grão de aços C-Mn e ARBL através de processamento termomecânico.** 8º Congresso iberoamericano de engenharia mecânica. Cusco, Peru, 2007.

WARMELO, Martin; NOLAN, David; NORRISH, John. **Mitigation of sensitisation effects in unstabilised 12%Cr ferritic stainless steel welds.** Materials Science and Engineering A 464 (2007) 157–169

WON, J. B.; KWI, S. Y.; CHAN, J. P.; HAN, J. R.; YOUNG, H. K. Comparison of influences of NaCl and CaCl2 on the corrosion of 11% and 17% Cr ferritic stainless steels during cyclic corrosion test. Corrosion Science 52 (2010) 734–739

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

ZEEMANN, Annelise. **Energia de Soldagem.** PEMM – COPPE/UFRJ, 2003. Disponível em: http://www.infosolda.com.br/artigos/metso105.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2010.

ANEXO A

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros de soldagem admitidos por ASSUMPÇÃO (2009) em seus estudos.

Condição de soldagem	Corrente de pulso (A)	Corrente de base (A)	Tempo de pulso (s)	Tempo de base (s)	Frequência (Hz)	Corrente média (A)	Energia de soldagem (KJ/cm)
1	300,0 ± 1,5	70,0 ± 1,5	$0,50 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	1,11	198	7,69
2	300,0± 1,5	70,0± 1,5	0,40 ± 0,01	0,30 ± 0,01	1,43	201	8,06
3	-	-	-	-	-	200	7,78

Tabela 10: Parâmetros de soldagem adotados por ASSUMPÇÃO (2009)

APÊNDICE A

Abaixo são apresentadas as microestruturas das amostras soldadas após ataque Vilella por 20s obtidas pelo MO, vista de topo.



S1.1



S1.4



S2.0



S2.5



S3.0



S3.5



S4.0

APÊNDICE B

Gráficos de Microdureza

Nas figuras são apresentados os gráficos obtidos no processo de microdureza, são apresentadas as microdurezas (topo e perfil) conforme apresentado no tópico 4.4.





