



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

# AVALIAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO DO AÇO AISI 304 PELO MÉTODO DL-EPR DE UMA JUNTA SOLDADA COM O PROCESSO TANDEM GMAW

Carlos Henrique Louback Carneiro

Projeto de Graduação apresentado ao  
Curso de Engenharia Metalúrgica da  
Escola Politécnica, Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, como parte  
dos requisitos necessários a obtenção  
do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos  
Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Co-orientador: Kioshy Santos de Assis

Rio de Janeiro  
Fevereiro/2014

AVALIAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO DO AÇO AISI 304 PELO MÉTODO  
DL-EPR DE UMA JUNTA SOLDADA COM O PROCESSO TANDEM GMAW

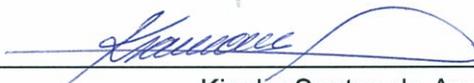
Carlos Henrique Louback Carneiro

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

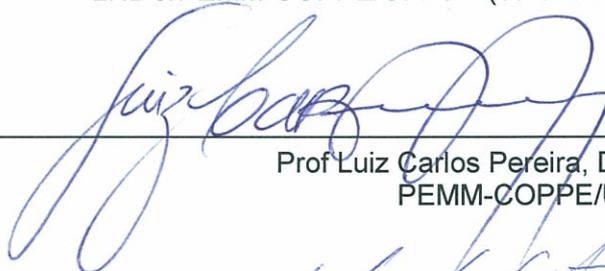
Examinada por:



Prof Oscar Rosa Mattos, D. Sc.  
PEMM-COPPE/UFRJ - (Orientador)



Kioshy Santos de Assis, M.Sc.  
LNDC/PEMM-COPPE/UFRJ – (co-orientador)



Prof Luiz Carlos Pereira, D. Sc.  
PEMM-COPPE/UFRJ



Jeferson Frederico Costa. M.Sc.  
Engenheiro consultor da White Martins

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
FEVEREIRO de 2014

Carneiro, Carlos Henrique Louback

Avaliação do Grau de Sensitização do Aço AISI 304 pelo Método DL-EPR de uma Junta Soldada com o Processo Tandem GMAW / Carlos Henrique Louback Carneiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

XI, 100 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Co-Orientador: Kioshy Santos de Assis

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p.3-50.

1.DL-EPR. 2. Sensitização. 3.Aço inoxidável austenítico. 4. Ferrita Delta. 5.Martensita indizada por deformação. 6.Tandem GMAW.

I. Mattos, Oscar Rosa *et al*, Mattos, Margarit-Mattos, Isabel Cristina Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Avaliação do Grau de Sensitização do Aço AISI 304 pelo Método DL-EPR de uma Junta Soldada com o Processo Tandem GMAW.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

AVALIAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO DO AÇO AISI 304 PELO MÉTODO DL-EPR DE UMA JUNTA SOLDADA COM O PROCESSO TANDEM GMAW

Carlos Henrique Louback Carneiro

Fevereiro/2013

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Co-Orientador: Kioshy Santos de Assis

Curso: Engenharia Metalúrgica

Os aços inoxidáveis austeníticos estão se tornando indispensáveis nos mais diversos setores industriais. O aço AISI 304 é capaz de proporcionar excelente compromisso entre preço, resistência à corrosão e soldabilidade. O fenômeno da sensitização, precipitação de carboneto de cromo nos contornos de grão, submete os aços inoxidáveis austeníticos a um dos tipos mais danosos de corrosão, a corrosão intergranular. O grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos tem grande influência no comportamento dessas ligas, quando submetidas a ambientes agressivos.

O principal objetivo deste trabalho é analisar o uso técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (DL-EPR) como ferramenta para análise quantitativa do grau de sensitização, sua sensibilidade à microestrutura, assim como os cuidados necessários na interpretação dos resultados.

Os corpos de prova do aço AISI 304 foram soldados pelo processo Tandem GMAW. Chapas com 7,93 mm de espessura foram soldadas em um único passe, com o metal de base sob duas condições diferentes, no estado de “como recebido” e solubilizado. Cada estado do metal de base foi soldado com aporte térmico de 1,20 KJ/mm e 2,56 KJ/mm. Em seguida foi realizado um estudo relacionando a variação do grau de sensitização com os diferentes aportes térmicos, aplicando a técnica DL-EPR conforme a Norma ISO 12732. Através do ensaio DL-EPR, a relação entre o pico de corrente de reativação e pico de corrente anódica é o grau de sensitização do material. A caracterização microestrutural do metal de base como recebido foi encontrada forte indícios de martensita induzida por deformação. O metal de solda foi atacado e realizado quantificação de Ferrita delta.

Por fim, as amostras foram submetidas ao ensaio de susceptibilidade a corrosão por pite conforme a Norma ASTM G48 método A. Os resultados dos ensaios ASTM G48 e DL-EPR apresentaram uma forte correlação, com isso esses resultados obtidos com a técnica DL-EPR, podem ser interpretados como aumento na susceptibilidade ao pite. A técnica eletroquímica DL-EPR se mostrou eficiente e pode ser usada para qualificação do material. Entretanto, a interpretação desses resultados necessita de uma análise microestrutural prévia, visto que a técnica se mostrou sensível a mudanças microestruturais, não somente a precipitados. Com efeito, a presença de martensita no metal de base como recebido gerou resultados com elevado grau de sensitização, mesmo sem haver a presença de carbonetos de cromo no material. Este aspecto será discutido no decorrer do trabalho.

Palavras-chave: DL-EPR, sensitização, aço inoxidável austenítico, ferrita delta, martensita induzida por deformação, Tandem GMAW.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

SENSITIZATION DEGREE EVALUATION OF A JOINT WELDED WITH THE TANDEM  
GMAW OF AISI 304 STEEL PROCESS BY DL-EPR METHOD

Carlos Henrique Louback Carneiro

February /2013

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Co-Advisor: Kioshy Santos de Assis

Course: Metallurgical Engineer

Austenitic Stainless Steels are becoming indispensable on various industrial sectors. The AISI 304 steel is able to provide excellent corrosion resistance and weldability. The sensitization phenomenon submits austenitic stainless steels to one of the most detrimental type of corrosion, the intergranular corrosion. The sensitization degree of austenitic stainless steels has great influence on these alloys behavior when submitted to environments which cause intergranular attack.

The main goal of this work is to analyze the use of Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (DL-EPR) technique as a tool for the quantitative analysis of the sensitization degree, its microstructural sensitivity, as well as its accuracy on the results interpretation.

The AISI 304 steel samples were welded with Tandem GMAW process. Plates with 7.93 mm thick were welded in a single pass with the base metal under two different

conditions, in the “as-received” and solubilized state. For each base metal state welds were made with heat inputs of 1.20 KJ/mm and 2.56 KJ/mm. Then a study was made relating the various sensitization degrees with different heat inputs, applying the DL-EPR technique according to Norm ISO 12732. Through the DL-EPR test, it is obtained the relationship between the picks of the reactivation and anodic currents, which is the material sensitization degree.

It was found strong evidences of strain-induced martensite in the microstructural characterization of the “as-received” base metal. The weld metal was etched and delta ferrite quantification was made.

Lastly, the samples were submitted to pitting corrosion susceptibility test according to Norm ASTM G48 Method A. The results from ASTM G48 and DL-EPR tests presented a strong correlation, thus the results from DL-EPR tests can be interpreted as an increase in pitting susceptibility.

The electrochemical technique DL-EPR shows itself to be efficient and can be used as a powerful tool for material qualification, however its results require to be compared with microstructural analysis, since it showed itself to be microstructural sensitive. The presence of martensite in the “as-received” base metal produced results with elevated sensitization degree even in the absence of chromium carbonates. This aspect will be discussed in this work.

*Keywords:* DL-EPR, sensitization, austenitic stainless steel, delta ferrite, strain-induced martensite, Tandem GMAW.

## **Agradecimentos**

Agradeço a toda equipe do Centro de Tecnologia Rio (CTR) da White Martins pela cooperação e ajuda na realização deste trabalho, em especial ao Jeferson Costa que me deu a oportunidade de estagiar na empresa e com quem aprendi muito. Ao pessoal da oficina de soldagem e laboratório de corrosão do LNDC, ao Kioshy de Assis por encerrar junto este desafio.

Agradeço Katarina Fernandes pelo companheirismo, amizade e pelo exemplo de dedicação durante a faculdade. Ao amigo Matheus Zuliani pela ajuda, discussão e pelo espírito cooperativo.

A Laila Gonçalves pela inspiração e exemplo de pessoa, que me contagiou e contagia até hoje, mostrando como a dedicação pode gerar bons frutos. A todos os meus amigos e familiares que me ajudaram de forma direta e indireta, sendo a minha base para que fosse possível a elaboração deste trabalho, em especial a minha irmã Ludmila Louback.

A Deus por me dar grandes desafios na vida e força para vencê-los.

## Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe Cremilda Louback pelo exemplo de perseverança e luta pela vida, ao meu pai Amaro Carlos, em memória, pelo exemplo de homem, sendo ético e com princípios sólidos, certamente hoje ele teria muito orgulho de mim. Aos meus pais que me deram a educação e principalmente exemplos, minha herança mais preciosa que ninguém pode tirar de mim.

# Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução .....   | 1  |
| 1.1. Aços inoxidáveis austeníticos .....                                | 3  |
| 1.1.1. Efeito do cromo .....  | 4  |
| 1.1.2. Efeito do níquel .....   | 7  |
| 1.1.3. Efeito de outros elementos de liga .....                         | 8  |
| 1.1.4. Tratamento térmico em aços inoxidáveis austeníticos .....        | 9  |
| 1.1.5. Ferrita Delta .....  | 10 |
| 1.1.6. Formação e reversão da martensita .....                          | 11 |
| 1.1.6.1. Martensita formada termicamente .....                          | 12 |
| 1.1.6.2. Martensita formada por deformação a frio .....                 | 13 |
| 1.1.6.3. Reversão da martensita .....                                   | 16 |
| 1.2. Processo de soldagem Tandem GMAW .....                             | 16 |
| 1.2.1. Características gerais do processo Tandem GMAW .....             | 16 |
| 1.2.2. Configurações do processo GMAW Duplo Arame .....                 | 17 |
| 1.2.3. Deflexão magnética .....   | 19 |
| 1.2.4. Processo GMAW Duplo Arame com Potencial Único (DAPU) .....       | 20 |
| 1.2.5. Processo GMAW Duplo Arame com Potencial independente (DAPI)..... | 22 |
| 1.2.6. Tocha de soldagem e consumíveis .....                            | 23 |
| 1.2.7. Aplicações do processo Tandem GMAW .....                         | 25 |
| 1.3. Corrosão .....   | 25 |
| 1.3.1. Aspectos químicos e eletroquímicos da corrosão .....             | 26 |
| 1.3.2. Passivação de aços inoxidáveis .....                             | 29 |
| 1.3.3. Corrosão por pite .....  | 37 |
| 1.3.3.1. Fatores que promovem a corrosão por pite .....                 | 38 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 1.3.4.   | Corrosão intercrystalina .....  | 39 |
| 1.3.4.1. | Corrosão intercrystalina em componentes soldados .....  | 40 |
| 1.3.4.2. | Métodos de prevenção .....  | 42 |
| 1.4.     | Técnicas eletroquímicas na avaliação do grau de sensibilização .....                          | 43 |
| 1.4.1.   | Ensaio de Ciclo Duplo (DL-EPR) .....  | 44 |
| 1.4.1.1. | Levantamento de Curva Padrão para classificação dos resultados obtidos no ensaio DL-EPR ..... | 47 |
| 2.       | Materiais e Métodos .....   | 51 |
| 2.1.     | Material .....  | 51 |
| 2.2.     | Preparação metalográfica .....  | 51 |
| 2.3.     | Microscopia óptica .....  | 53 |
| 2.4.     | Dureza Vickers .....  | 54 |
| 2.5.     | Soldagem Tandem GMAW .....  | 56 |
| 2.5.1.   | Materiais utilizados na soldagem Tandem GMAW .....  | 57 |
| 2.5.2.   | Parâmetros utilizados na soldagem Tandem GMAW .....   | 58 |
| 2.6.     | Ensaio de corrosão localizada .....   | 59 |
| 2.6.1.   | Corrosão intergranular .....  | 59 |
| 2.6.2.   | Corrosão por pite .....   | 61 |
| 2.7.     | Ensaio de tração .....  | 63 |
| 3.       | Resultados e Discursões .....   | 64 |
| 3.1.     | Caracterização do Metal de Base .....   | 64 |
| 3.2.     | Microdureza Vickers .....   | 67 |
| 3.3.     | Quantificação de Ferrita Delta no Metal de Solda .....  | 70 |
| 3.4.     | Ensaio DL-EPR segundo a Norma ISO 2723 .....  | 72 |
| 3.4.1.   | Resultado do ensaio DL-EPR no Metal de Base .....   | 73 |
| 3.4.2.   | Resultado do ensaio DL-EPR em amostras tracionadas .....                                      | 74 |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.3. Resultado do ensaio DL-EPR no Metal de solda .....   | 76 |
| 3.5. Aporte térmico e a zona afetada termicamente (ZTA) .....                                       | 80 |
| 3.6. Levantamento da Curva Padrão para Junta Soldada.....   | 87 |
| 3.7. Ensaio de Resistência à Corrosão por Pite – Norma ASTM G48 (método A)...                       | 89 |
| 3.8. Comparação entre os Resultados dos Ensaios DL – EPR e Resistência à corrosão<br>por Pite ..... | 91 |
| 4. Conclusão .....  | 93 |
| 5. Proposta para trabalhos futuros .....  | 94 |
| 6. Referências .....  | 95 |

# 1. Introdução

Os aços inoxidáveis devido à boa resistência a corrosão e propriedades mecânicas, além de boa soldabilidade, vêm sendo utilizado em diversos campos, desde utensílios domésticos a câmaras nucleares de alta pressão. Um filme passivo muito estável e aderente à superfície do material é responsável pela resistência à corrosão deste aço. A estabilidade desse filme passivo depende do meio em que o aço está sendo utilizado.

O principal elemento para a formação do filme passivo é o cromo. Esse elemento é determinante no caráter inoxidável do aço e o comportamento passivo manifesta-se a partir de um teor mínimo de aproximadamente 11% de cromo, e a partir deste há o aumento da estabilidade do filme passivo. Entretanto, sob algumas condições esse filme se torna instável, levando o aço à corrosão localizada.

São basicamente quatro tipos de corrosão localizada que o aço inoxidável austenítico pode sofrer: corrosão por pite, em frestas, intergranular e sob tensão. O aquecimento do aço inoxidável austenítico numa faixa de temperatura entre 450°C e 850°C torna o aço susceptível à corrosão intergranular, devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos e por consequência o empobrecimento no teor de cromo numa região adjacente ao contorno. Este fenômeno denominado sensitização ocorre comumente em produtos soldados, principalmente, na região termicamente afetada pelo calor.

O estado de sensitização pode ser avaliado por espectrometria de raio-X, por técnicas eletroquímicas ou por observações metalográficas. O monitoramento do grau de

sensitização é uma necessidade não só para prever o comportamento a corrosão do aço, mas também possibilita uma previsão da vida útil do material.

Do ponto de vista eletroquímico a técnica Reativação Eletroquímica com Dupla Varredura (DL-EPR) apresenta a possibilidade de monitoramento do processo de sensitização em campo, é normalizada internacionalmente (ISO 12732), não é destrutível e é ainda considerada uma análise quantitativa. No presente trabalho será estudado o uso da técnica eletroquímica DL-EPR na avaliação do grau de sensitização em juntas soldadas com o processo de soldagem Tandem GMAW, com aportes térmicos distintos. Este trabalho faz uma análise crítica quanto ao uso da técnica DL-EPR e classificação do grau de sensitização, segundo a Norma ISO 12732. Avalia a sensibilidade do ensaio DL-EPR a alterações microestruturais e propõe uma nova metodologia, baseado no trabalho de Muri e seus colaboradores [23], a partir do levantamento da curva padrão, adaptada para juntas soldadas. Por fim é feito uma análise entre os resultados do ensaio DL-EPR e a susceptibilidade à corrosão localizada segundo a norma ASTM G48-03, método A.

## 1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são selecionados para resistirem às condições atmosféricas normais e àquelas contendo água do mar, bem como uma variedade de ambientes químicos. Além da resistência à corrosão, os aços inoxidáveis austeníticos evoluíram de acordo com os seguintes princípios de metalurgia física: estabilidade da austenita em relação à formação da martensita durante o trabalho a frio (AISI 301, 302 e 304); redução do teor de carbono e adição de elementos de liga para eliminar a formação de carbonetos de cromo (AISI 304L, 316L, 321 e 347); adição de molibdênio para aumentar a resistência à corrosão por pites (AISI 316); e grandes adições de cromo e níquel para aumentar a resistência mecânica e à oxidação em altas temperaturas (AISI 309 e 310) [1]. A figura 1 exemplifica os aços inoxidáveis da série 300 e algumas de suas aplicações.

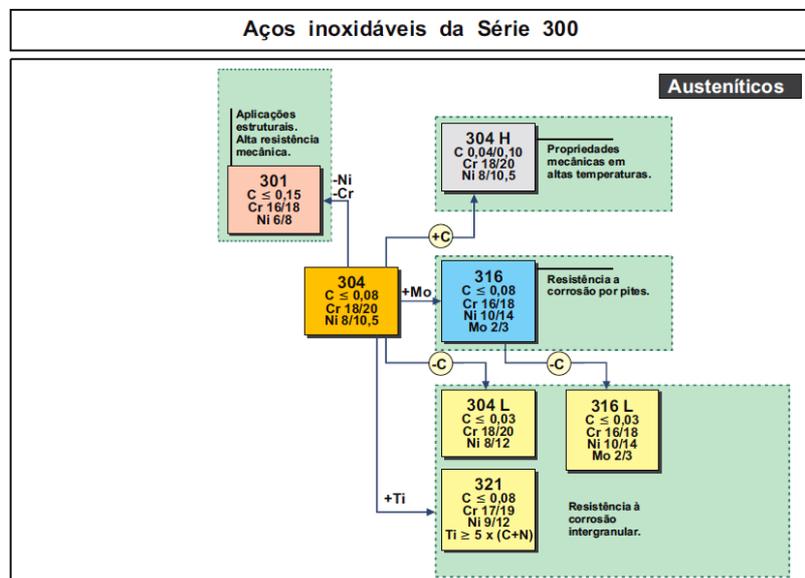


Fig.1 – Aços inoxidáveis da série 300 e suas principais aplicações [2].

A microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos é composta exclusivamente por grãos equiaxiais de austenita, contendo algumas maclas. Os aços inoxidáveis austeníticos são usualmente recozidos em altas temperaturas a fim de se produzir recristalização e dissolução de carbonetos. Do resfriamento em água segue o recozimento para prevenir a precipitação de carbonetos. Propriedades mecânicas mínimas típicas de aços inoxidáveis austeníticos são: Resistência ao escoamento de 205 MPa; Resistência máxima de 515 MPa; e alongamento de 40%. Processados apropriadamente, os aços inoxidáveis austeníticos são verdadeiramente monofásicos, sem carbonetos, ferrita ou outras fases, com todos os elementos de liga em solução sólida, o que garante máxima resistência à corrosão [1]. O efeito de alguns dos principais elementos de liga serão apresentados a seguir.

#### 1.1.1 Efeito do Cromo

O cromo é o elemento principal: entre 10-11% de cromo, no mínimo são necessários para formação de uma camada de óxido passiva. Além da resistência à corrosão, o Cr é um elemento “alfagênico”, isto é, amplia a faixa de estabilidade da ferrita [2]. As adições de Cr têm influência significativa nas propriedades mecânicas promovendo o endurecimento por solução sólida. Na presença de C, o Cr pode vir a formar carbonetos do tipo  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ .

O diagrama da figura 2 apresenta o diagrama de equilíbrio da liga Fe-Cr, isenta de qualquer carbono. Nele podemos notar que:

- ligas com composição à direita da “lupa austenítica”, mais ou menos além de 12% ou 13% de cromo, solidificam na forma de ferrita, permanecendo ferrítico até a temperatura ambiente [3].
- a presença de uma fase quebradiça Fe-Cr, denominada “fase sigma ( $\sigma$ )”, entre 42% e 48% de Cr. Assim sendo, os aços inoxidáveis ferríticos ou austeno-ferríticos com teor de cromo acima de 21% são susceptíveis a precipitação de fase  $\sigma$  dependendo do tempo de exposição em faixas de temperaturas específicas, conforme exemplificado na figura 3 para um aço com 25% Cr [4].
- na observação do diagrama Fe-C da figura 4 é apresentado o efeito da introdução do cromo em teores crescentes. À medida que o teor aumenta, a faixa austenítica diminui, até praticamente desaparecer para cerca de 20% de cromo.

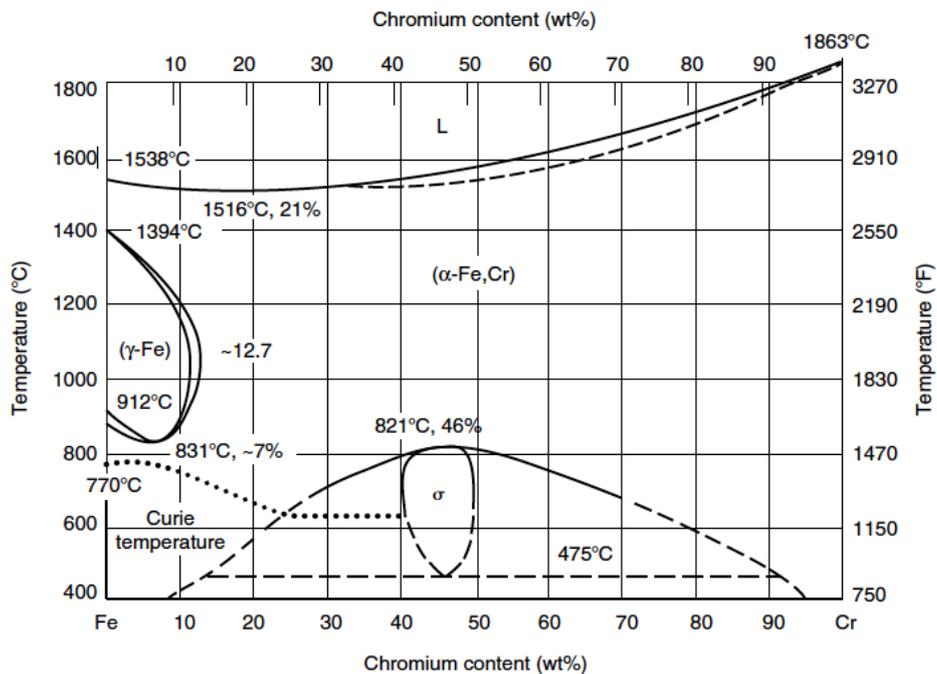


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico para o sistema Fe-Cr [6].

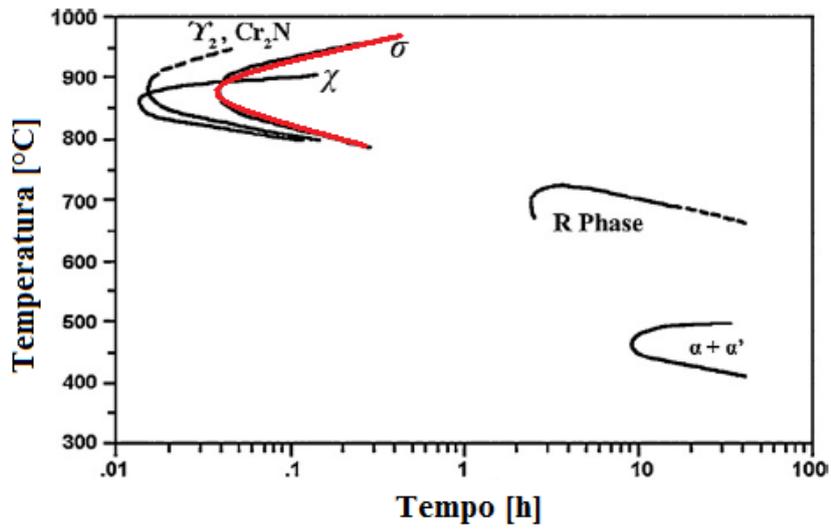


Figura 3 – Diagrama de resfriamento contínuo para um aço com 25% Cr, mostrando a cinética de precipitação de algumas fases intermetálicas (destaque em vermelho a da fase  $\sigma$ ) [4]

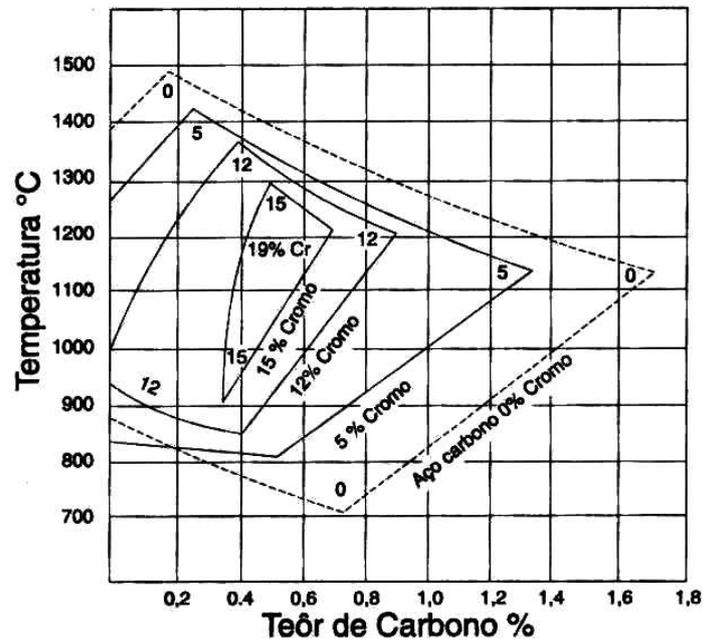


Figura 4 – Efeito do teor de carbono sobre o campo austenítico [3].

### 1.1.2 Efeito do Níquel

Este elemento é considerado “gamagênico”, isto é, sua adição amplia a faixa de estabilidade da austenita. É um elemento endurecedor por solução sólida. Também pode auxiliar na formação da camada passiva (óxido de Cr-Ni) aumentando a resistência à corrosão e a resistência ao calor.

A figura 5 ilustra o efeito do níquel e do cromo na transformação alotrópica do ferro ( $\delta$ ,  $\alpha$  e  $\gamma$ ). Estão colocados lado a lado os diagramas de constituição aproximados dos sistemas Fe-Ni e Fe-Cr. O níquel estabiliza a austenita, ao passo que o cromo estabiliza a ferrita como já mencionado anteriormente. Assim, quando ambos estão presentes, resulta uma situação de competição e ambas as formas alotrópicas podem se desenvolver nas suas temperaturas apropriadas. Aparentemente o níquel exerce uma influência mais decisiva do que o cromo, no que diz respeito às formas alotrópicas do ferro, visto que com teor baixo de níquel, já é possível a solidificação com a fase totalmente austenítica. Aproximadamente 8% de Ni e 92% de Fe o aço já apresenta solidificação completa como  $\gamma$  (observando a reta vermelha em destaque no sistema Fe-Ni) [3]. Já quando observamos à reta em destaque no sistema Fe-Cr a solidificação completa como  $\alpha$  será possível somente para % Cr acima de, aproximadamente 18%, sem passar pelo campo austenítico [3].

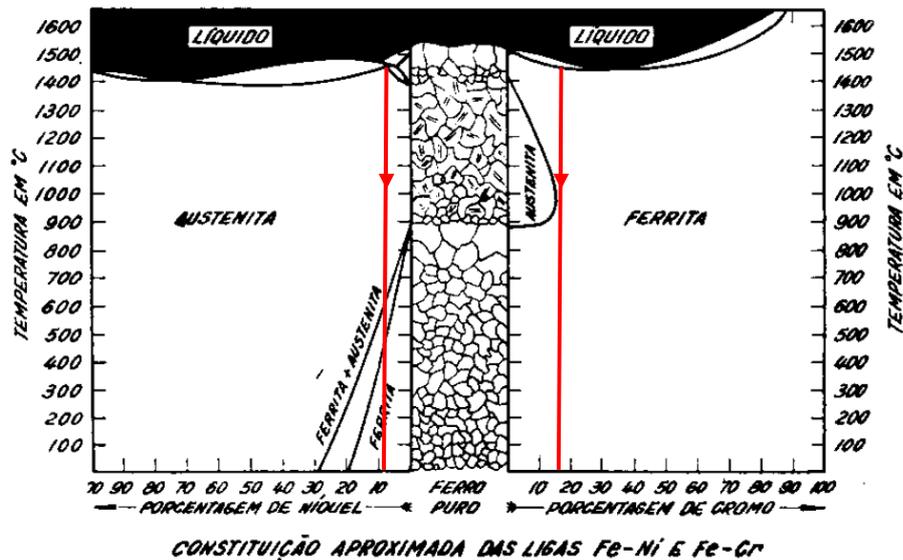


Figura 5 – Comparação do sistema Fe-Ni e Fe-Cr sobre o ponto de vista de influência na transformação alotrópica do ferro [3].

### 1.1.3 Efeito de outros elementos de liga

Manganês – a adição de pequenas quantidades de Mn, associadas à presença de Ni, melhoram significativamente as funções atribuídas ao Ni (estabilidade do campo austenítico).

Molibdênio - aumenta a estabilidade da camada passiva e a resistência à corrosão em ácido sulfúrico e na água do mar (resistência à corrosão por pite) [5].

Titânio, tântalo e nióbio – São elementos formadores de carbonetos. Sua presença minimiza a corrosão intergranular [5].

Nitrogênio - melhora a ductilidade (0,5 a 1%) e a dureza (0,3 a 0,4%). Estabiliza a austenita podendo ser empregado como um substituto de níquel [5].

Carbono – a adição de C está relacionada com o tipo de aço inoxidável. Nos aços martensíticos, a adição visa aumentar a dureza da martensita e a precipitação de carbonetos, aumentando a resistência mecânica e a resistência ao desgaste. Nos aços austeníticos e ferríticos, o teor de C é limitado devido ao fenômeno de sensitização e corrosão intergranular [5]

Enxofre – é normalmente considerado como impureza e mantido em teores inferiores a 0,040%. Sua adição intencional, em conjunto com o Mn, visa a formação de inclusões de MnS e consequente melhoria da usinabilidade (aços inoxidáveis de corte-fácil) [5].

#### 1.1.4 Tratamentos térmicos em aços inoxidáveis austeníticos.

Pode-se afirmar que os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico, como a têmpera para formar martensita ou por algum mecanismo que envolva precipitação. O aumento de resistência mecânica, portanto, somente será obtido com a adição de elementos de liga (endurecimento por solução sólida) e/ou tratamentos termomecânicos (encruamento). Este último mecanismo pode gerar transformação martensítica induzida por deformação [6].

Os tratamentos térmicos aplicados aos aços inoxidáveis austeníticos, portanto, incluem o recozimento, tratamentos para prevenir a precipitação de carbonetos de cromo e alívio de tensões. Visto que os aços inoxidáveis austeníticos são muito dúcteis, estes são prontamente conformados para chapas finas ou tubos e arames de pequeno diâmetro, através de ciclos sequenciais de trabalho a frio e recozimento. O recozimento para estes casos causa a recristalização da microestrutura encruada e a restauração da

ductilidade para subseqüentes operações. Tratamentos térmicos para prevenir a sensitização podem incluir a solubilização, que envolve a dissolução de carbonetos de cromo, ou a estabilização para promover a precipitação de outras formas de carbonetos (principalmente o Titânio, Nióbio e o Vanádio), reduzindo assim o carbono disponível para a precipitação de carboneto de cromo. Finalmente, o alívio de tensões pode ser aplicado em juntas soldadas, tendo-se o cuidado de não submeter ligas sensíveis a temperaturas de faixa crítica de sensitização [6].

#### 1.1.5 Ferrita Delta ( $\delta$ )

Idealmente, os aços inoxidáveis austeníticos têm microestruturas que consistem exclusivamente de austenita policristalina. Contudo, devido à segregação durante a solidificação, a ferrita pode vir a ser formada, sendo, comumente, encontrada em fundidos e soldas de aços inoxidáveis austeníticos [6]. A formação de ferrita  $\delta$  ocorre na presença de elementos estabilizadores de ferrita ou por meio de tratamentos térmicos. Esta última formação ocorre quando o aço é aquecido na faixa de temperatura de aproximadamente 1350° a 1500°C, seguido de têmpera [7].

A ferrita  $\delta$  é rica em cromo e outros elementos estabilizadores da ferrita e pobre em níquel e elementos estabilizadores da austenita. A presença de ferrita delta em quantidades significantes aumenta a resistência à corrosão sob tensão, à corrosão por pite, e à corrosão intergranular [8]. A presença de 15% de ferrita em aços inoxidáveis austeníticos introduzida por meio de tratamento térmico resulta a melhoria da resistência à corrosão por pite e intergranular [9]. Percentuais acima de 15% de ferrita  $\delta$  e/ou longos períodos de exposição da ferrita delta a temperaturas elevadas pode levá-la a transformar-se em sigma, que representa uma fase dura e frágil, reduzindo a ductilidade

do aço [10]. A resistência ao desgaste do aço pode ser melhorada através de tratamentos térmicos, durante os quais a ferrita delta é propositalmente transformada na fase sigma [7].

#### 1.1.6 Formação e reversão da martensita

A transformação da austenita para martensita em sistema ferrosos pode ser feita ou por tratamento térmico ou por deformação. Dois tipos diferentes de martensita podem ser obtidos por esse método. A martensita formada através de tratamento térmico tem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) e a resultante da deformação que pode ser ou cúbica de corpo centrado (CCC) ou hexagonal compacta (HC). A primeira, de estrutura CCC, é conhecida como martensita  $\alpha'$  e a segunda, martensita  $\epsilon$ . [11,12].

A transformação martensítica é do tipo adifusional. Isso quer dizer que o produto da transformação tem a mesma composição química que a matriz e que o movimento dos átomos é menor que um espaço interatômico [13].

A martensita  $\alpha'$  pode ocorrer por transformação espontânea em temperaturas abaixo de  $M_s$ , temperatura correspondente ao surgimento da martensita térmica, como consequência da força motriz química (supersaturação de carbono no reticulado da austenita). Acima de  $M_s$ , a transformação pode ser induzida por deformação plástica até uma temperatura limite denominada  $M_d$ , temperatura acima da qual qualquer que o seja o nível de deformação aplicado, não ocorre transformação martensítica [14].

Os aços inoxidáveis austeníticos do tipo ABNT 304 possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC) e, quando deformados podem apresentar martensita  $\alpha'$  ao longo da microestrutura, o que pode aumentar sua resistência mecânica quando trabalhados a frio.

O limite de escoamento de um aço inoxidável austenítico no estado recozido é relativamente baixo, cerca de 200 MPa. Após tratamento termomecânico um aço do tipo ABNT 304 pode ter seu limite de escoamento aumentado para cerca de 1400 MPa, com um alongamento acima de 10% [12]. Entretanto, do ponto de vista da resistência à corrosão, ainda não se sabe a influência da martensita.

#### 1.1.6.1 Martensita formada termicamente

Foi desenvolvida uma expressão para o cálculo da temperatura  $M_s$ , que é a temperatura de início de formação de martensita em aços inoxidáveis austeníticos, esta expressão é apresentada na equação 1 [6].

$$M_s (^{\circ}F) = 75(14,6 - Cr) + 110(8,9 - Ni) + 60(1,33 - Mn) + 50(0,47 - Si) + 3000[0,068 - (C + N)] \text{ Eq. 1.}$$

A equação 1, mostra que os elementos de liga substitucionais cromo e níquel têm um efeito moderado sobre  $M_s$ , se comparados aos elementos intersticiais carbono e nitrogênio. Teores residuais de nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos são de 300 a 700 ppm. Somado ao carbono, estes dois elementos podem ter um efeito importante na estabilização da austenita, mas apresentam efeito também significativo com respeito à formação de martensita. Quando os carbonetos  $M_{23}C_6$  se formam adjacentes nos contornos de grão da austenita a  $M_s$  localmente sobe, devido à facilitação do cisalhamento dos planos de hábito, em função da saída do carbono intersticial e cromo substitucional, e a fase martensita pode se formar nos contornos de grão [6].

### 1.1.6.2 Martensita formada por trabalho a frio

A transformação martensítica induzida por deformação plástica é outra característica dos aços inoxidáveis austeníticos. Martensita induzida por deformação se forma a temperaturas maiores do que a martensita que se forma por tratamento térmico. O parâmetro  $M_d$  define a maior temperatura na qual certa quantidade de martensita se transforma em condições que são definidas pelo processo de deformação. Inclusive, este parâmetro, ou melhor, esta temperatura pode ser calculada através do emprego de expressões que aparecem na literatura, como apresentada na Equação 2 [6].

$$M_{D30} = 413 - 462(C + N) - 9,2(Si) - 8,1(Mn) - 13,7(Cr) - 9,5(Ni) - 18,5(Mo) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde  $M_{D30}$  é definida como a temperatura a qual 50% de martensita é formada por 30% de deformação verdadeira em tração. Novamente, o carbono e o nitrogênio tem um efeito muito importante sobre a estabilidade da austenita, de tal forma que as classes de aço inoxidável austeníticos com carbono extra baixos, como AISI 304L, são muito sensíveis à transformação martensítica induzida por deformação plástica. A transformação martensítica induzida por deformação plástica, contudo, aumenta significativamente a resistência mecânica, de forma que os aços inoxidáveis AISI 301 e 302 são produzidos com teores mais baixos de cromo e níquel a fim de explorar este mecanismo de endurecimento. A eficiência desta abordagem está demonstrada na comparação das curvas tensão-deformação de engenharia dos aços inoxidáveis AISI 301 e 304, apresentadas na figura 6. O aço AISI 304 sendo mais estável não encrua tanto quanto o AISI 301 [1].

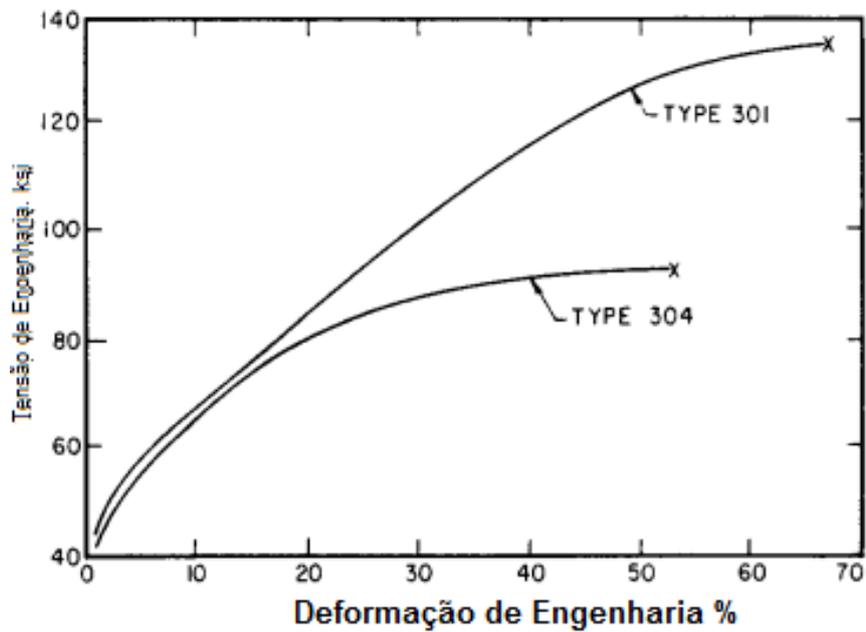


Figura 6 – Curvas tensão-deformação de engenharia dos aços AISI 301 e 304 [1]

A extensão da transformação da austenita para martensita por deformação plástica é dependente da temperatura, taxa de deformação, quantidade total de deformação, além da composição química do aço. A Figura 7 mostra o efeito da temperatura e quantidade de deformação na formação de martensita induzida por deformação plástica no aço inoxidável AISI 304 [1].

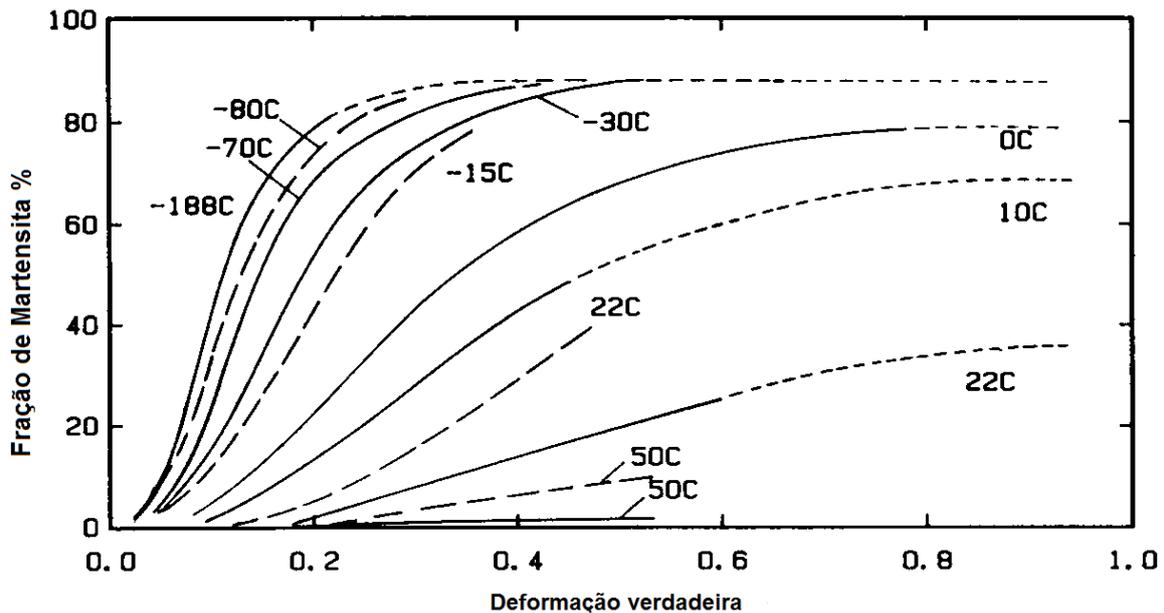


Figura 7 – Efeito do grau de deformação na temperatura da  $M_s$  [1].

A figura 7 mostra o efeito da temperatura e quantidade de deformação na formação de martensita induzida por deformação plástica no aço inoxidável AISI 304. Grandes quantidades de martensita somente se formam, em baixos níveis de deformação, em baixas temperaturas, sendo a quantidade de martensita formada por deformação plástica desprezível para deformações realizadas a partir da temperatura ambiente [1].

Logo, as fases martensíticas que surgem nesse aço são  $\epsilon$  e  $\alpha'$ , de estruturas cristalinas hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (TCC), respectivamente. A quantidade e o tipo de fase que aparecem nesse aço dependem da temperatura, quantidade de deformação e composição química. A quantidade de martensita  $\epsilon$  em um aço tipo AISI 304 atinge um máximo em 0,05 de deformação. Por outro lado, a quantidade de martensita  $\alpha'$  aumenta de forma contínua com a deformação [12].

### 1.1.6.3 Reversão da martensita

A martensita é uma fase metaestável e reverte para austenita quando o aço é encruado e aquecido, este fenômeno é denominado “reversão da martensita”. A reversão da martensita  $\epsilon$  ocorre na faixa de temperatura entre 150°C e 400°C, já a reversão da martensita  $\alpha$  situa-se entre 400°C e 800°C [15]. Quando o material é aquecido, a martensita começa a transformar-se para austenita e a temperatura na qual este fenômeno começa a acontecer é chamado de  $A_s$  (*austenite start*) e a temperatura na qual este fenômeno se completa é chamado  $A_f$  (*austenite finished*) [15].

## 1.2 Processo de Soldagem Tandem GMAW

A alta competitividade que caracteriza o perfil da indústria mundial vem exigindo dos processos de fabricação uma maior produtividade, baixo impacto ambiental e custo operacional competitivo. Através do desenvolvimento e adoção de novas tecnologias, é possível inovar processos convencionais, de tal forma a reduzir tempos de produção, obtendo melhores desempenhos sem detrimento da qualidade. É neste contexto que está inserida a aplicação do processo GMAW duplo arame.

### 1.2.1 Características gerais do processo GMAW Duplo Arame

Em forma analógica ao processo convencional, no processo duplo arame, a poça de fusão é protegida por um fluxo de gás inerte, ativo ou uma mistura de ambos. O metal de base determina a composição dos eletrodos e o tipo de gás de proteção a ser utilizado.

O tipo de gás e as características dos eletrodos tem muita influência no tipo de transferência metálica durante a soldagem. O processo atualmente não conta com uma versão semi-automática, portanto ele está classificado como um processo mecanizado ou automatizado. O processo não é recente. Algumas tentativas de se empregar a técnica do duplo arame com a soldagem GMAW foram feitas na década de 50 [16]. Porém, foi nas últimas décadas do século XX, utilizando-se fontes controladas eletronicamente, que o processo ganhou novo impulso. Essas fontes permitiram controlar melhor a estabilidade dos arcos, aumentando a eficiência do processo [16].

#### 1.2.2 Configurações do processo GMAW Duplo Arame

A soldagem com duplo arame pode ser realizada nas configurações arcos TANDEM e TWIN. Na configuração TWIN os dois arames são dispostos paralelos um ao outro e transversalmente ao sentido de deslocamento das tochas ou dispostos em série, em uma só tocha. Na configuração TANDEM os dois arcos são colocados em série (um atrás do outro) no sentido de deslocamento das juntas, as duas configurações são apresentadas na figura 8, abaixo [17].

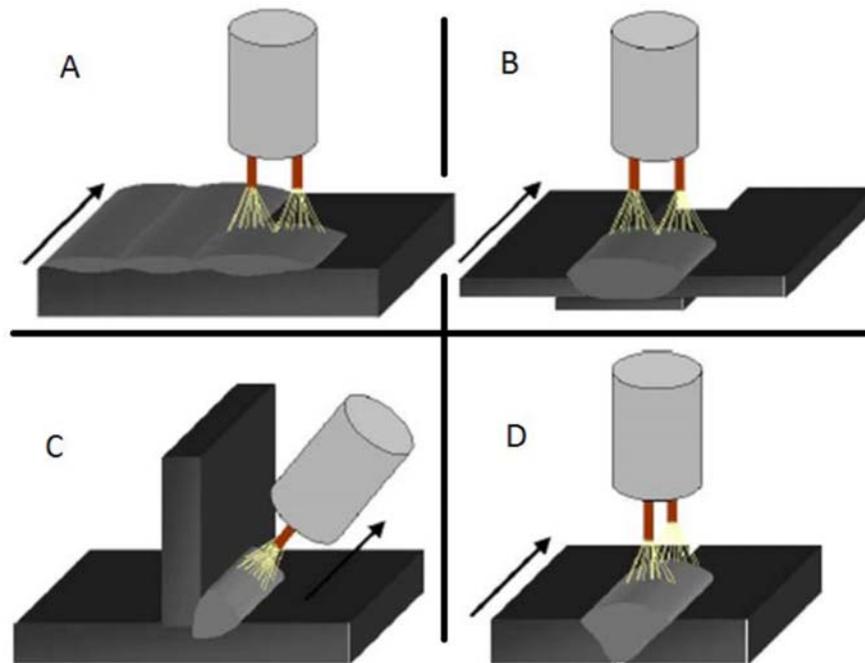


Figura 8 – As figuras A e B apresentam a configuração TWIN. As figuras C e D mostra a configuração TANDEM [17].

Algumas características da soldagem GMAW TWIN:

- ✓ Maior concentração de calor nas bordas da junta do que no centro do cordão;
- ✓ Menor penetração do que no processo de um único arame, devido à modificação na transferência de calor na peça;
- ✓ Processo indicado principalmente para soldagem de revestimento por fusão.

Algumas características da soldagem GMAW TANDEM:

- ✓ Alta taxa de deposição e penetração;

- ✓ O arco que vai a frente desempenha as funções de penetração com alta taxa de deposição (a amperagem, dependendo da aplicação, fica na faixa de 350 A a 400 A);
- ✓ O arco de trás desempenha as funções de realizar o acabamento e alargamento do cordão (a amperagem, dependendo da aplicação, fica na faixa de 200 A a 250 A);
- ✓ A amperagem do arco que vem de atrás deve ser regulada de tal forma que este não provoque respingos do metal fundido;
- ✓ Indicado para soldas de alta velocidade com grande penetração.

### 1.2.3 Deflexão Magnética

Um dos problemas que afeta a estabilidade do arco em sistemas com duplo arame é a deflexão magnética, também chamada de “sopro magnético”. Esta instabilidade é originada pelos campos magnéticos gerados quando dois arcos operam um próximo do outro e os campos magnéticos gerados interagem entre si formando o sopro magnético em ambos os arcos [16]. Dependendo da intensidade, a deflexão magnética pode ocasionar sérios defeitos na solda. Este inconveniente é contornado de várias formas, dependendo da configuração do sistema e o tipo de corrente utilizada [16].

A figura 9 mostra a interação entre campos magnéticos na soldagem em duplo arame em função da polaridade da corrente.

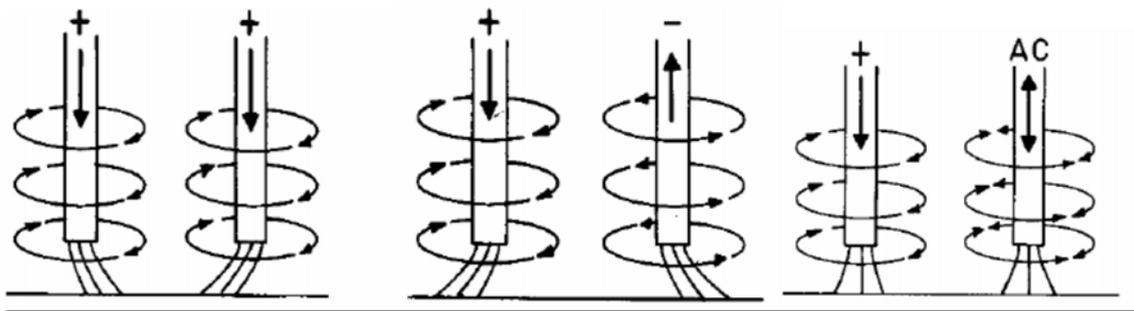


Figura 9 – Efeito da polaridade da corrente nos campos magnéticos gerados entre os arames [17].

#### 1.2.4 Processo GMAW Duplo Arame com Potencial Único (DAPU)

Nesta configuração os dois eletrodos devem estar em contato elétrico no bico de contato e os terminais dos mesmos estão conectados a uma mesma fonte de tensão, como mostra a figura 10. Assim, são necessários dois alimentadores de arame e uma fonte de soldagem que deve ser capaz de fornecer a corrente necessária para atingir as taxas de deposição absolutas desejadas, apresenta uma configuração na versão GMAW com corrente pulsada gerada a partir de uma fonte de energia única. Pela variação do afastamento entre os eletrodos é possível operar com os arcos incidindo sobre uma poça de fusão única ou independente, produzindo variações na geometria dos depósitos.

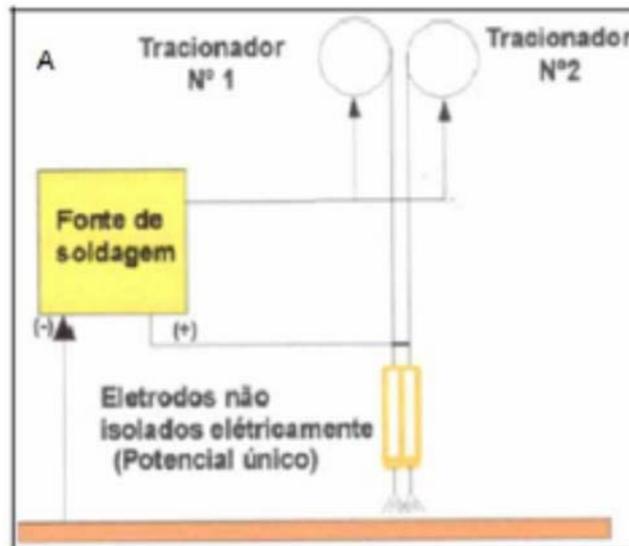


Figura 10 – Representação esquemática da configuração do processo GMAW duplo arame com potencial único (DAPU) [18].

Uma vantagem desta configuração é que só é necessária uma fonte de energia para sua aplicação, o que em certa forma minimiza o custo de sua aplicação. Porém, a mesma deve ter a capacidade para fornecer as altas densidades de corrente que são necessárias para aplicação do processo. Um aspecto negativo desta configuração é que o sopro magnético não pode ser evitado nem minimizado já que ambos eletrodos estão submetidos ao mesmo potencial. Mas, o processo admite ainda estabelecer velocidades de alimentação de arame diferentes em cada tracionador. Conseqüentemente, o comprimento livre do eletrodo pode ser ajustado de forma independente. Uma variante do processo com potencial único é a denominada “MIG-Twisted-Wires”, que utiliza dois eletrodos trançados, alimentados por uma única fonte de energia. Neste processo os arcos se superpõem e criam uma única poça de fusão [16].

### 1.2.5 Processo GMAW Duplo Arame com Potencial Independente (DAPI)

O processo GMAW Duplo Arame com Potenciais Isolados (DAPI) pode ser considerado como uma evolução do processo com potencial único. O mesmo é constituído basicamente por duas fontes de potência independentes e dois alimentadores de arame com eletrodos atuando na mesma poça de fusão. Na figura 11 está representado um esquema da configuração do processo [18].

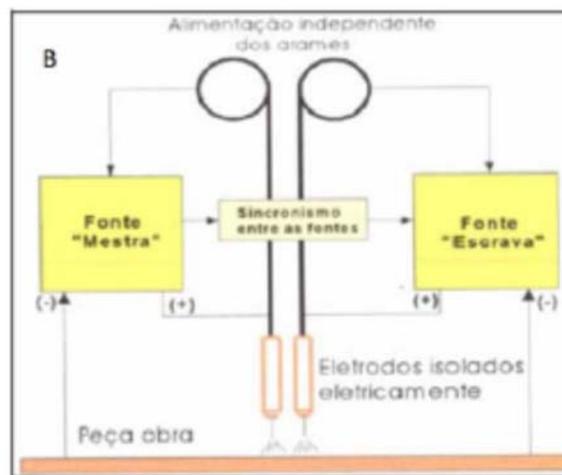


Figura 11 - Representação esquemática da configuração do processo GMAW duplo arame com potencial isolado (DAPI) [18].

Um sistema com potenciais isolados tem, como grande vantagem, a capacidade de controlar as variáveis de cada arco. Consequentemente, surgem várias possibilidades de alimentação para cada eletrodo, como está mostrado na tabela 1.

Tabela 1 – Alternativa de alimentação dos eletrodos na configuração com potenciais isolados.

| <b>Eletrodo Líder</b> | <b>Eletrodo Seguidor</b> |
|-----------------------|--------------------------|
| CC                    | CC                       |
| Pulsado               | CC                       |
| CC                    | Pulsado                  |
| Pulsado               | Pulsado                  |

Uma configuração bastante utilizada é aquela onde o eletrodo líder é alimentado com CC e o segundo, o seguidor, com corrente pulsada. Este modo de operação permite o primeiro eletrodo determinar a penetração necessária, enquanto o segundo define a geometria do cordão e proporciona a quantidade extra de material para atingir altas velocidades de soldagem e um bom acabamento superficial [17].

#### 1.2.6 Tocha de Soldagem e Consumíveis

As tochas de soldagem aplicáveis ao processo estão disponíveis no mercado em modelos de bocal único com potenciais isolados ou não, bem como em configurações adaptadas com tochas de soldagem GMAW convencionais montadas num suporte especial.

A utilização de tochas de bocal único pressupõe uma maior economia no consumo do gás de proteção, já que os bicos de contato para ambos os eletrodos se encontram alojados no mesmo bocal. O sistema de tochas adaptadas oferece maior versatilidade ao processo, pois permite a utilização de tochas convencionais com a consequente vantagem na facilidade de obtenção de peças de reposição. As tochas em geral são refrigeradas a água, tendo em vista as faixas de corrente utilizadas normalmente serem

muito elevadas [16]. A figura 12 apresenta um dos modelos de tochas disponíveis no mercado.

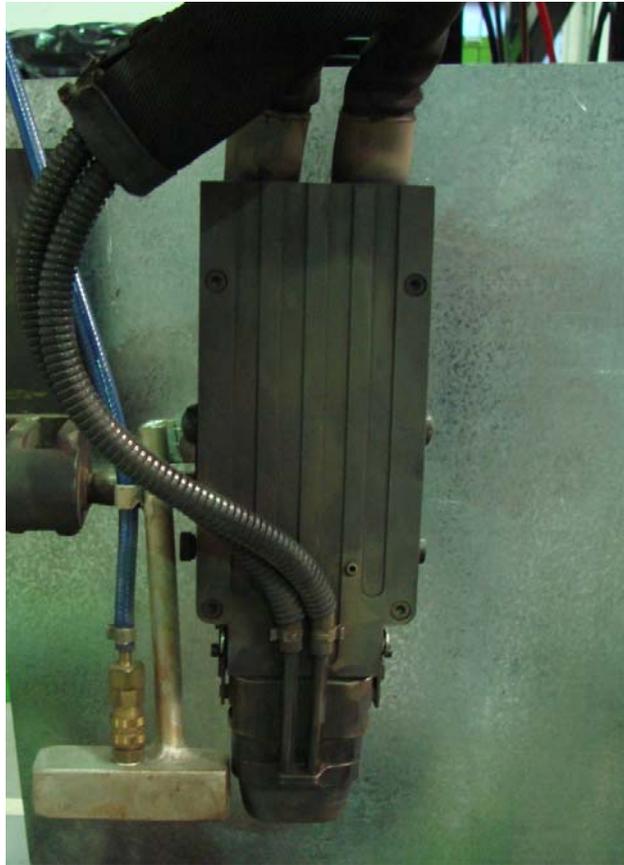


Figura 12 – Tocha GMAW Praxair Tandem com dispositivo auxiliar de gás de purga.

Os consumíveis e gases utilizados no processo são os mesmos do processo convencional, o que possibilita sua aplicação na soldagem dos principais materiais como aço carbono, aços inoxidáveis e alumínio [16].

### 1.2.7 Aplicações do processo Tandem GMAW.

Devido a sua versatilidade o processo é utilizado tanto em chapas finas como em componentes de grandes dimensões, algumas aplicações são citadas abaixo:

- ✓ Fabricação de automóveis e seus componentes;
- ✓ Componentes estruturais de máquinas de movimentação de terra;
- ✓ Soldagem de equipamentos de ar condicionado;
- ✓ Soldagem de tanques;
- ✓ Fabricação de cilindros de armazenamento de gás GLP.
- ✓ Fabricação de compressor refrigerador.

## 1.3 Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [19].

Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o material. Assim, muitas vezes o produto da corrosão de um metal é bem semelhante ao minério do qual é originalmente extraído, isto é, o material tende a retornar à sua condição de estabilidade

[19]. A corrosão dos metais, considerada como o reverso da metalurgia extrativa é ilustrado na Figura 13.

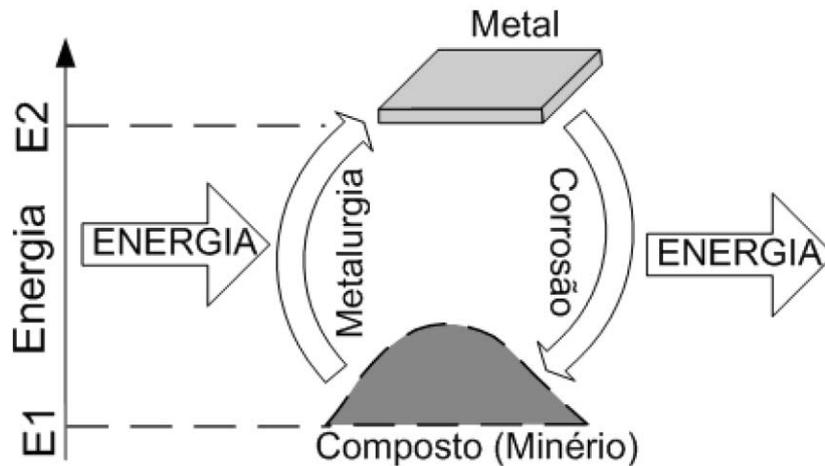
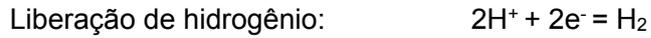


Figura 13 – Ciclo dos materiais [20]

### 1.3.1 Aspectos químicos e eletroquímicos da corrosão

Embora corrosão de materiais metálicos constitua-se num processo complexo, as reações fundamentais podem ser explicadas com princípios químicos elementares. Os processos corrosivos podem ser agrupados em três categorias gerais; corrosão em ácidos, corrosão em soluções alcalinas ou neutras, e corrosão em situações mais específicas e particulares (como corrosão sob esforços mecânicos por exemplo). As características comuns a cada um destes grupos são associadas à reação de redução necessariamente complementares a reação de oxidação do metal. As reações de redução associadas a cada meio citado são [10]:

Meios ácidos:



Meios Neutros ou Alcalinos:



Outras Condições:



A característica particular presente em todas estas reações é a troca de elétrons que caracteriza uma reação eletroquímica. Corrosão é, portanto um fenômeno basicamente eletroquímico. Reações de oxidação implicam num aumento da valência do íon devido a liberação de elétrons enquanto reações de redução consomem os elétrons gerados, diminuindo valência do elemento envolvido. Nestes processos as reações de oxidação são chamadas anódicas e as de redução são chamadas catódicas [10].

Para os casos em que a reação anódica é a oxidação do metal, geralmente ( $M = M^{n+} + ne^-$ ) que deve necessariamente ser completada por uma das reações de redução acima citadas, que consomem os elétrons produzidos na dissolução do metal. Associado a estes processos, existe um potencial eletroquímico que tem relação com a energia liberada pela dissolução do metal [10].

A todo sistema metal/meio corrosivo corresponde um valor de potencial eletroquímico específico e particular. Este valor pode ser medido submetendo-se o metal e um eletrodo de referência e a um meio e em seguida registrando-se o potencial eletroquímico que se desenvolve entre o metal e o eletrodo em condição de estabilidade. Interferências externas que promovam variações deste valor podem retardar ou acelerar a reação. A aplicação dos potenciais externos (sobrevoltagem) que provocam o desequilíbrio eletroquímico do sistema e a medição das modificações resultantes constitui a base para uma grande gama de ensaios, conhecidos genericamente como ensaios de polarização. Ensaios de polarização permitem medidas de taxas de corrosão para sistemas metal/meio de maneira relativamente confiável e em tempos normalmente curtos quando comparados a outras categorias de ensaio de corrosão. Geralmente a aplicação de potenciais crescentes (polarização anódica) corresponde um aumento na taxa de dissolução do metal (corrosão) implicando num aumento da corrente elétrica constituída pelos elétrons liberados na dissolução do metal [20]. O registro sistematizado dessas variações permite inferir-se o valor da densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente a taxa de corrosão do material naquele meio. No entanto, alguns materiais não apresentam esta relação crescente entre potencial eletroquímico e corrente. Para certos sistemas material/meio, após um aumento inicial de densidade de corrente de corrosão (etapa de ativação) ocorre uma queda significativa deste valor, chegando a valores de ordem de 1 a 10  $\mu A/cm^2$ , com o aumento do potencial. Este fenômeno é

conhecido como passivação, e é particularmente utilizado com grandes benefícios em várias situações práticas [10].

### 1.3.2 Passivação de aços inoxidáveis

Muitos metais, que, em dados meios aquosos, se corroem ativamente, quando ultrapassam um certo valor de potencial, passam a apresentar uma corrente anódica reduzida, que corresponde a uma corrosão pequena ou desprezível. Diz-se, então que o metal está passivo. Este comportamento pode ser apreciado de forma ilustrativa através da curva de polarização anódica, representada esquematicamente na figura 14 [21].

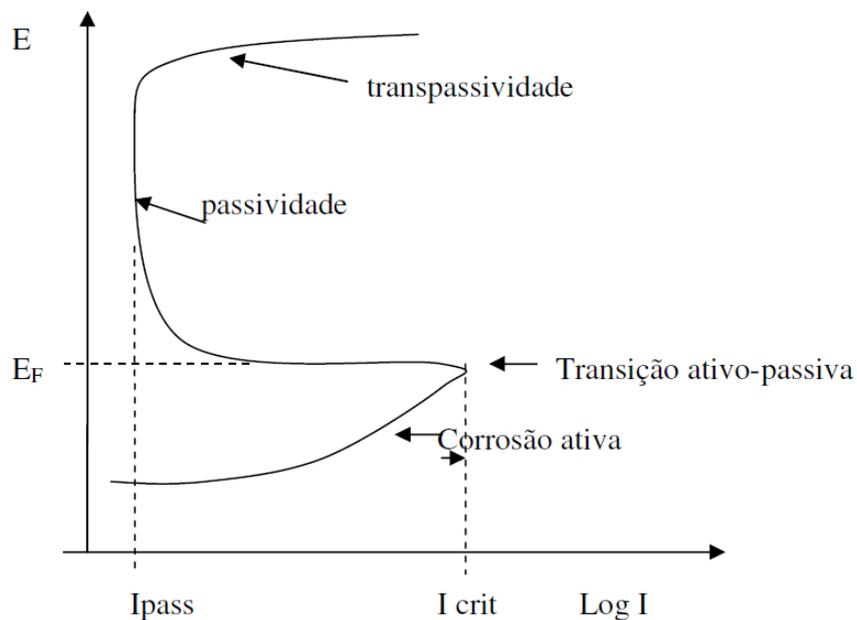


Figura 14 – Curva de polarização anódica esquemática de um metal que é capaz de passivar-se em dado meio [21].

Nessa curva se observa que em potenciais relativamente baixos o metal sofre uma dissolução crescente com o valor do potencial. A partir de dado valor de potencial, conhecido como potencial de Flade,  $E_F$ , a corrente passa por um máximo (corrente crítica,  $I_{crit}$ ) e depois há uma diminuição considerável do valor da densidade de corrente, região de passivação (representada no gráfico como passividade). A partir daí, a corrente se mantém praticamente constante, (corrente passiva,  $I_{pass}$ ), independentemente do potencial. Em potenciais mais elevados, em geral acontece um novo aumento de corrente, que pode ser devido a vários fenômenos: estabelecimento de corrosão localizada, início de uma nova reação anódica como a liberação de  $O_2$  (oxidação da água), ou a transpassividade propriamente dita que corresponde à transformação de um óxido que foi formado sobre o metal durante a passividade e que se transforma em um íon solúvel ou em outro óxido, por sua vez solúvel. O cromo bem como as ligas que o contém apresentam um problema em altos potenciais, pois aí o filme de óxido de cromo se dissolve resultando em íon cromato ou bicromato. A este fenômeno se chama de transpassividade. Também acontece com outros metais como o molibdênio, tungstênio, vanádio [21].

A curva esquemática anódica apresentada pode ter modificações em cada caso. Por exemplo, na região do potencial de  $E_F$ , costumam aparecer fortes oscilações de corrente, antes que se estabilize seu valor a partir de um dado potencial. O valor da densidade de corrente passiva pode ser bastante variado nos diversos casos, mas valores de 0,1 a 10  $\mu A/cm^2$  são comuns de serem encontrados em termos práticos. Se forem valores muito maiores do que estes pode-se falar em pseudo-passividade, já que a corrosão deixa de ser desprezível. A capacidade que muitos metais e ligas têm de se passivarem em vários meios aquosos é responsável pelo uso extenso dos mesmos. Assim, aços inoxidáveis, ligas de alumínio, de níquel e de titânio tem sua utilização facilitada por causa das características protetoras dos filmes de óxido que estão

praticamente sempre presentes sobre a superfície desses materiais. Basta ver que os potenciais de equilíbrio destes metais são valores bastante negativos o que faria esperar que eles se dissolvessem com grande facilidade. Porém, o próprio meio atmosférico já possibilita a formação dos filmes [21].

A possibilidade de se formar um ou mais óxidos para os diversos metais em água pode ser percebida, de forma termodinâmica, dos diagramas de Pourbaix. Nestes diagramas termodinâmicos se pode encontrar as condições, em função do potencial e do pH, em que é de se esperar a existência do metal sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso: estado metálico, iônico (dissolvido), ou ainda sob forma de óxidos ou hidróxidos [21].

Pelo fato de serem diagramas termodinâmicos, não estão contempladas as condições cinéticas para que se encontrem as situações de mais baixa energia previstas pelo diagrama. Ou seja, se uma determinada região assinala a presença de um óxido não se sabe quanto tempo será necessário para que este óxido se forme. No entanto, são muito úteis para se ter uma primeira ideia do possível comportamento do metal em dadas condições: imunidade, corrosão, passividade. Na figura 15 se apresenta um esquema simplificado do diagrama de Pourbaix para o ferro [21].

Domínio do comportamento à corrosão do Fe

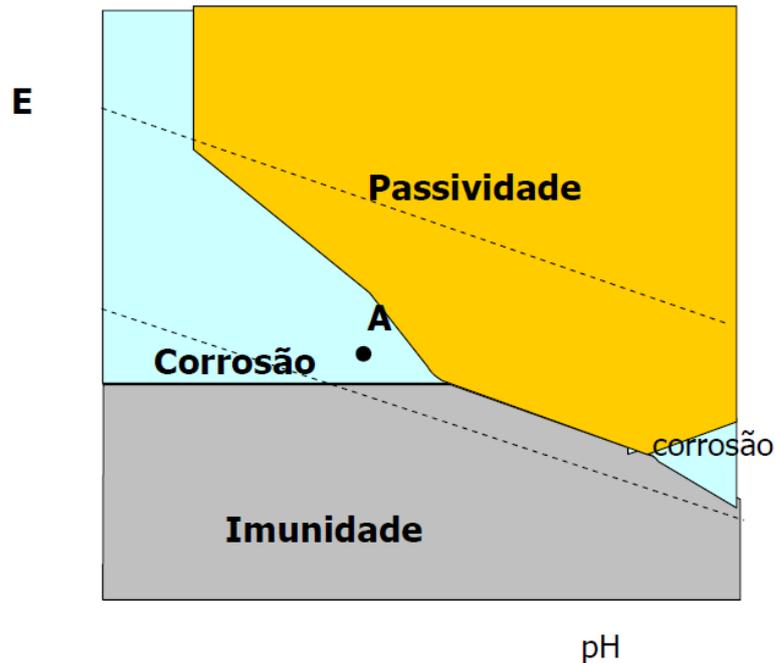


Figura 15 - Comportamento do ferro em soluções aquosas. Ponto A, condições mais frequentemente encontradas em corrosão atmosférica e em águas naturais [21].

Na figura 16 há um esquema do diagrama do cromo. Existem algumas semelhanças com o do ferro, ou seja, o fato de se dissolver em meios fortemente ácidos e fortemente alcalinos e de possuir uma zona de formação de óxidos. Contrariamente ao ferro, porém, possui para altos potenciais uma região de dissolução onde o óxido crômico deixa de ser estável e tende a se dissolver formando íons de cromo hexavalente. Este fenômeno é conhecido por transpassividade e é típico das ligas de cromo, nas quais o filme de óxido protetor é, devido à estequiometria, primordialmente constituído de óxido de cromo, como nos aço inoxidáveis. O normal para ligas com um teor mínimo de cromo (ao redor de 12%) em meios aquosos não demasiadamente ácidos é a formação espontânea de película protetora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou de um óxido misto contendo Cr. Este óxido em geral é muito estável e, mesmo em condições redutoras (baixos potenciais), custa a se dissolver [21].

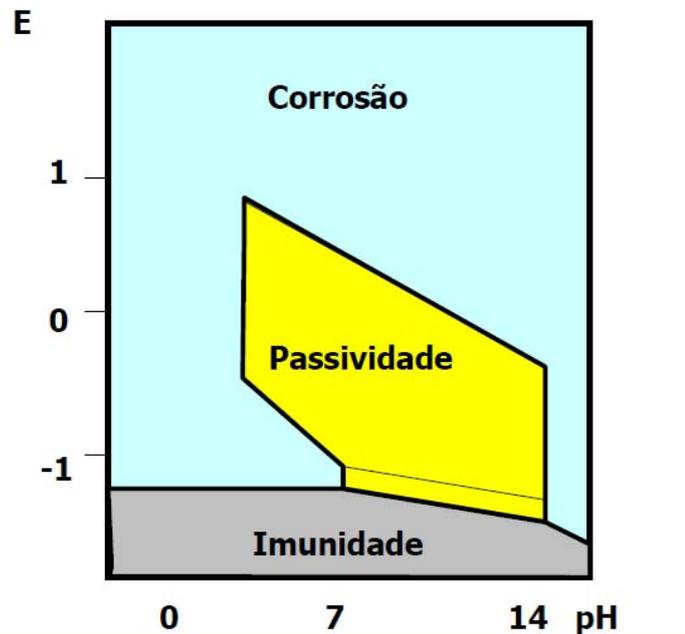


Figura 16 - Diagrama de Pourbaix esquemático para o Cr em soluções aquosas [21].

Na figura 17 são sobrepostos os diagramas do ferro e do cromo para se visualizar suas diferenças. Observa-se que o Cr na verdade dissolve a partir de potenciais mais baixos que o ferro, porém seu âmbito de formação de filmes é mais amplo. Portanto, sua principal vantagem em relação ao ferro é a facilidade de se passivar mesmo em meios ácidos (região hachurada, entre pH 3 e pH 9 e em pHs mais elevados, aproximadamente 13, em que o óxido de cromo se sobrepõe à região de dissolução do ferro). Esta característica explica o desempenho anticorrosivo do cromo mesmo quando participa em ligas em teores relativamente reduzido, como nos aços inoxidáveis onde uma quantidade mínima de 12% é suficiente para manter um filme protetor adequado para resistir a meios aquosos diversos. Os aços inoxidáveis possuem um teor suficiente de cromo para poderem ser passivados com facilidade nos meios comumente encontrados (aquosos

com pHs não extremamente ácidos ou alcalinos.). No caso de aços contendo níquel, este elemento também participa do filme [21].

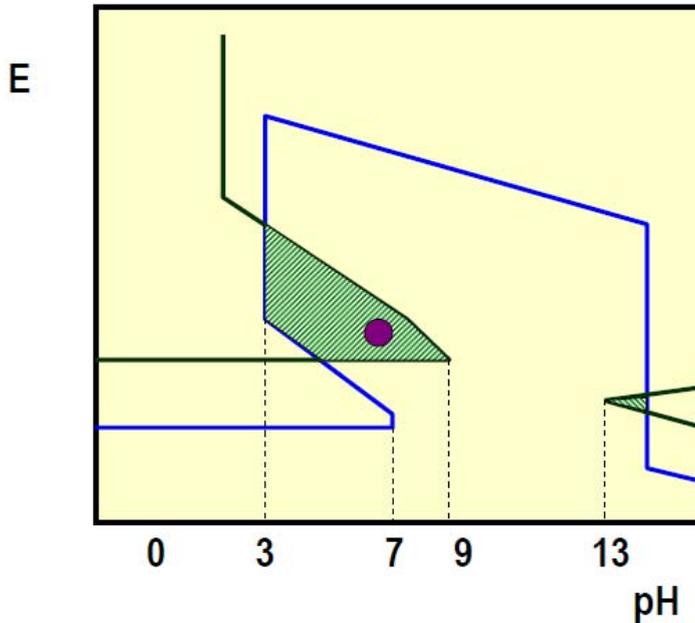


Figura 17 – Sobreposição esquemática de diagramas: Fe e Cr. O cromo protege o ferro na área hachurada [21].

O pico ativo é tanto maior quanto menor a quantidade de cromo e também depende da temperatura e do pH. O percentual em peso de Ni e Mo também influem no tamanho do pico reduzindo-o e, portanto, facilitando mais ainda a passivação. Esse efeito é ilustrado na figura 18 [21].

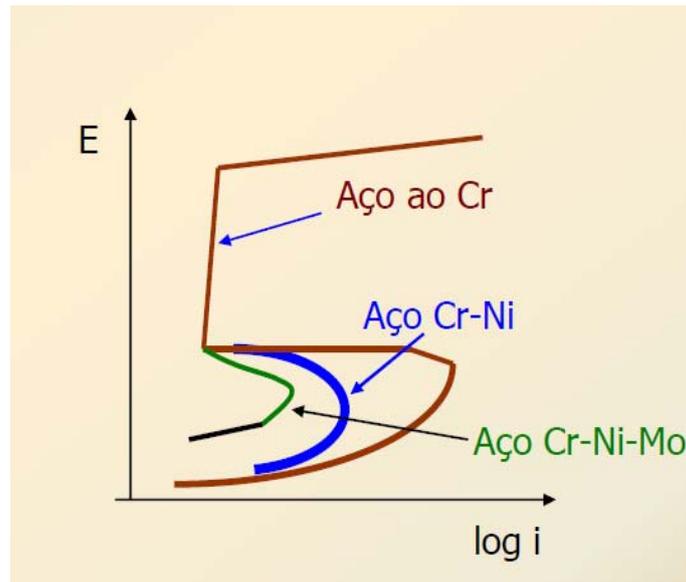


Figura 18 – Efeito da adição de elementos de liga [21].

Nas curvas da figura 19, é mostrado que esquematicamente o aumento da temperatura, o decréscimo do pH e o aumento de cloretos atuam no mesmo sentido: aumentam o pico ativo, aumentam a corrente na zona passiva e diminuem o potencial a partir de onde ocorre o fim da passividade (ou por transpassividade ou por ataque localizado como é o caso na presença de cloretos).

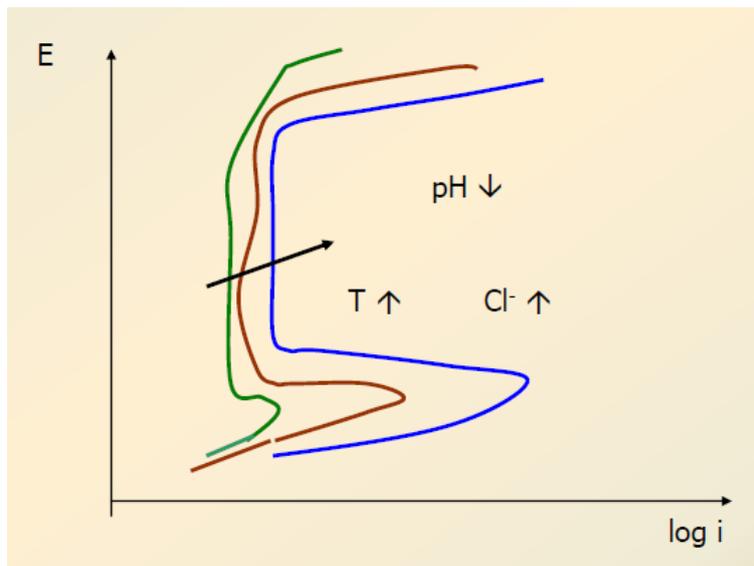


Figura 19 – Influência da temperatura, pH e concentração de cloreto na curva de polarização [21].

Conforme ilustrado na figura 20, o aço inoxidável (ou outra liga que possua curva de polarização anódica semelhante) pode ficar no estado ativo ou passivo dependendo da reação catódica. Qualquer reação catódica cuja curva de polarização consiga passar fora da região do pico ativo em geral facilita a passivação do material, pois cortará a curva anódica na região passiva. Logo o potencial de corrosão se estabilizará aí. Se a curva catódica corta a anódica em vários pontos a situação é de instabilidade e, em geral, o material acabará se despassivando e permanecendo na região ativa para diversos potenciais [21].

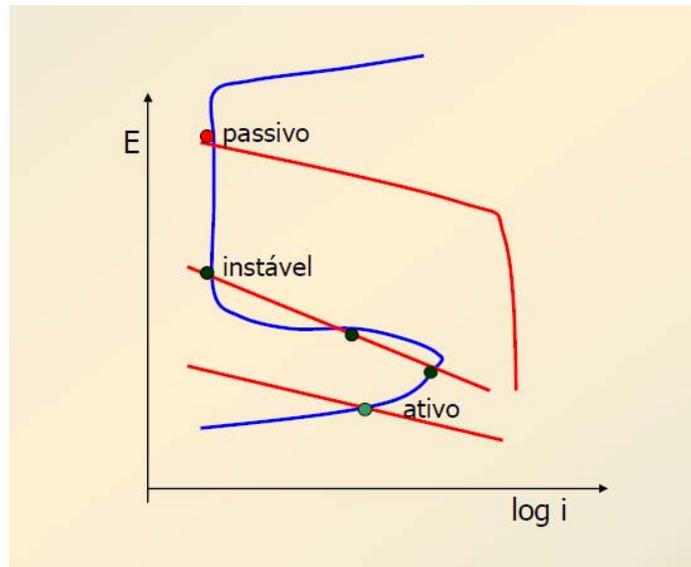


Figura 20 – Comportamento de um metal passivável em três condições diferentes [21].

### 1.3.3 Corrosão por Pite

A corrosão por pite ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, formando cavidades. Os produtos de corrosão podem aparecer sobre as cavidades na forma de nódulos ou tubérculos. Os pites podem ser profundos e estreitos ou extensos e superficiais, sendo os primeiros mais prejudiciais em termos de aspectos mecânicos [7]. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. Inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces [22]. Um fator que afeta a corrosão por pite é a relação entre pequena área do ânodo e grande área do cátodo. Quanto maior o número de pites ou quanto maior os pites sobre a superfície, menor será a velocidade de penetração. Isto ocorre porque pites adjacentes têm que partilhar o mesmo cátodo disponível, reduzindo, portanto, a corrente disponível para o crescimento de cada pite [9]. A corrosão por pite

dos aços inoxidáveis ocorre em solução contendo íons cloreto, brometo, hipoclorito, tiosulfato. Dessa forma, a suscetibilidade à corrosão por pite é função direta da presença do ânion agressivo no meio. Tanto para o aço inoxidável como para o alumínio, o íon cloreto é o mais agressivo dentre os citados [21].

#### 1.3.3.1 Fatores que promovem a corrosão por pite:

1. Soluções de cloreto e sais oxidantes.
2. Soluções neutras, aeradas, de cloreto.
3. Aumento de temperatura em soluções contendo cloreto.

São métodos usuais para evitar este tipo de corrosão:

- Evitar concentração de íons halogênicos, como cloreto.
- Manter as soluções agitadas, para evitar instabilidade no potencial de oxigênio.
- Manter a concentração de oxigênio alta, ou eliminar o oxigênio. No primeiro caso, aumenta-se a passividade e no segundo, evitam-se pilhas de concentração.
- Aumentar o pH, pois o íon (OH<sup>-</sup>) age como inibidor da corrosão por pites.
- Trabalhar à temperatura mais baixa possível.
- Empregar passivadores (inibidores de corrosão) ou proteção catódica.
- Presença de elementos que aumentem a estabilidade do filme passivo. Por exemplo os austeníticos que contêm molibdênio entre 2-4% apresentam mais elevada resistência à corrosão por pite.

#### 1.3.4 Corrosão Intercristalina

A quantidade máxima de carbono nos aços 304, 316 e 317 é de 0,08%. Quando estes materiais são submetidos a temperaturas entre 425 e 850 C, o carbono e o cromo podem se combinar e se precipitar como carboneto de cromo ( $\text{Cr}_23\text{C}_6$ ). Esta precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão do material, o que provoca um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes dos mesmos. O fenômeno é conhecido como sensitização e um material sensitizado (dependendo da intensidade da precipitação de carbonetos de cromo) pode ficar com quantidades de cromo em solução sólida, nas adjacências dos contornos de grão, tão baixas que essas regiões já não terão a mesma resistência à corrosão da matriz. A figura 21 exemplifica melhor o fenômeno. Os materiais sensitizados, quando estão em contato com determinados meios, em particular meios ácidos poderão apresentar dissolução preferencial nestas regiões. Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de corrosão, que acaba destacando os grãos do material, é conhecida como corrosão intergranular [2].

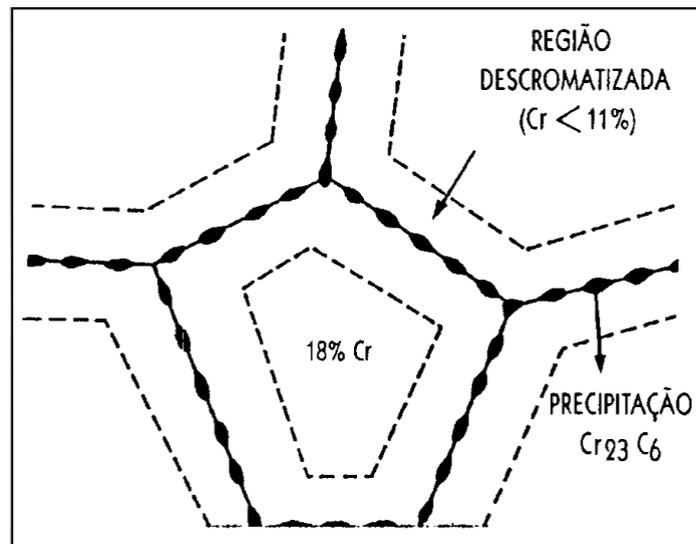


Figura 21 - Esquema mostrando um contorno de grão com precipitado de carboneto de cromo e, no entorno dos precipitados, uma região descromatizada [23].

A corrosão intergranular ocorre ao longo dos contornos de grão. Inicia-se sobre a superfície metálica, podendo se desenvolver em direção ao interior da liga. Os contornos de grão são regiões desordenadas, com alta densidade de defeitos, que separam grãos de diferentes orientações cristalográficas e, por isso, são locais favoráveis para a precipitação de compostos do metal (tais como carbonetos e/ou outras fases indesejadas) ou para a segregação de impurezas [7].

#### 1.3.4.1 Corrosão intercristalina em componentes soldados.

Geralmente, aços inoxidáveis austeníticos são comercializados no estado solubilizado, de modo que a sua utilização não deveria causar problemas de corrosão intergranular. No entanto, na prática, vários são os casos de falhas de equipamentos confeccionados com este tipo de aço, sendo a grande maioria associada a peças

submetidas a processos de soldagem. Este fenômeno, denominado popularmente “envelhecimento por soldas”, ocorre porque nas operações de soldagem algumas regiões do metal podem ficar na faixa de temperatura de sensitização (entre 500-800°C, faixa de temperaturas conhecida com  $t_{5/8}$ ), em intervalos de tempo suficientes para a precipitação de carbonetos [21], conforme apresenta a figura 22.

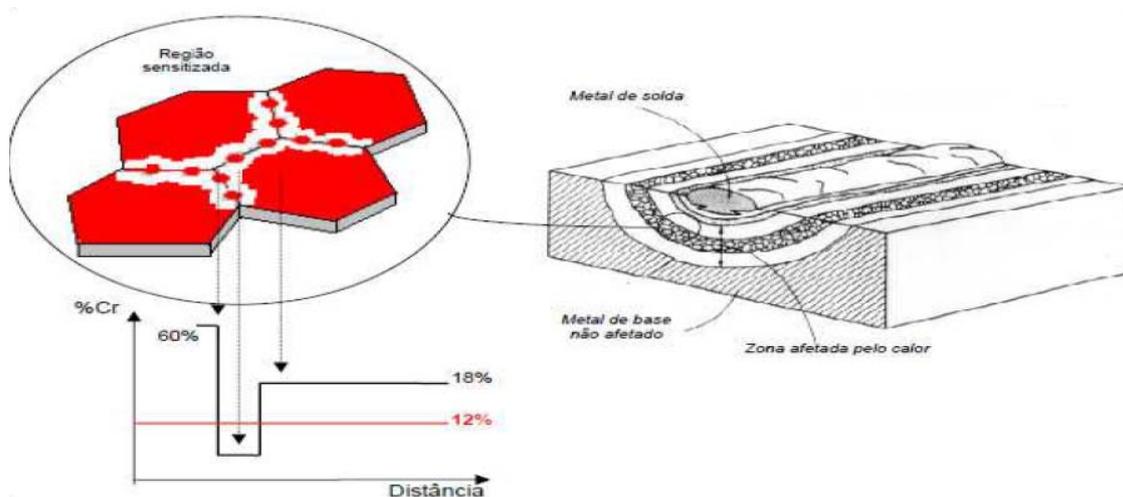


Figura 22 – Diagrama esquemático mostrando regiões de uma solda e zona de sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos [24].

A relação entre o tempo e a temperatura varia com a espessura da chapa a ser soldada, o tempo e o processo de soldagem. Por exemplo, em chapas finas, a soldagem é normalmente mais rápida do que em chapas grossas. Nestes últimos, muitas vezes são necessários vários passes. O processo a arco elétrico produz aquecimento menos intenso e por menor tempo do que o processo de soldagem a gás (oxi-acetileno). Dessa forma, peças soldadas com este último processo são mais propensas a apresentar falhas em serviço. Assim, a formação da zona sensitizada pode não ocorrer ali se a soldagem e o

posterior resfriamento forem rápidos, mas pode formar-se de maneira muito severa, nos casos em que se têm muitos passes [20].

#### 1.3.4.2 Métodos de prevenção

A ocorrência de corrosão intergranular pode ser minimizada ou evitada se:

- o aço for resfriado rapidamente por tempera através do intervalo de temperatura de sensitização. A tempera é realizada empregando-se meios líquidos nos quais o aço é mergulhado;
- o teor de carbono for reduzido para valores inferiores a 0,03%. Nesse caso, não será formada grande quantidade de carboneto de cromo, pela falta de carbono na liga. Na Figura 23 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para o aço inoxidável AISI 304 com dois teores de carbono. Pode-se notar que, quanto maior o teor de carbono, mais rápida é a precipitação de carbonetos;
- se os elementos estabilizadores, tais como titânio, nióbio, vanádio e tântalo forem adicionados à liga. Esses elementos têm uma afinidade maior por carbono que o cromo, formando carbonetos de titânio, nióbio, vanádio ou tântalo em vez de carboneto de cromo. Desta forma as zonas adjacentes aos contornos de grão permanecem com o mesmo teor de cromo que as do interior dos grãos [20].

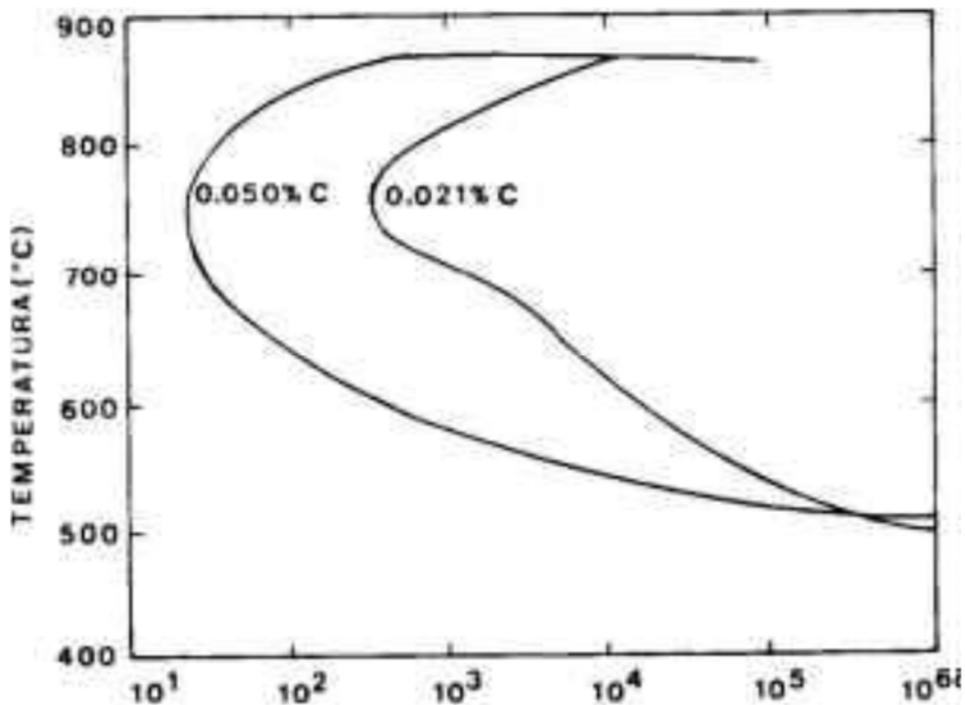


Figura 23 – Diagrama TTT do aço AISI 304 [7].

## 1.4 Técnicas eletroquímicas na avaliação do grau de sensibilização

A determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita através da técnica eletroquímica de reativação potencioquinética, conhecida como técnica EPR (electrochemical potentiokinetic reactivation), normalizada pela norma ISO 12732. Atualmente esta técnica possui duas variações mais utilizadas a saber: a de ciclo simples (single loop) e a de ciclo duplo (double loop). Será apresentado neste trabalho apenas o método com ciclo duplo (DL-EPR) [25].

#### 1.4.1 Ensaio de ciclo duplo (DL-EPR).

O teste de EPR tem aplicações e procedimentos sugeridos pela Norma ISO 12732. Ele consiste na polarização anódica de um metal até cerca de 700mV de sobretensão, seguida de polarização reversa, retornando ao potencial de circuito aberto, Obtém-se, assim, duas curvas com valores de corrente de pico, conforme ilustrado na Figura 24. Na curva de polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação) a densidade de corrente do pico é designada como  $I_p$ , enquanto na de polarização catódica (polarização reversa), poderá surgir um outro valor de corrente de pico, chamado de  $I_r$ , que estará associado à um processo de dissolução anódica dentro da varredura catódica e será tanto maior quanto maior for a susceptibilidade ao processo de corrosão localizada [23].

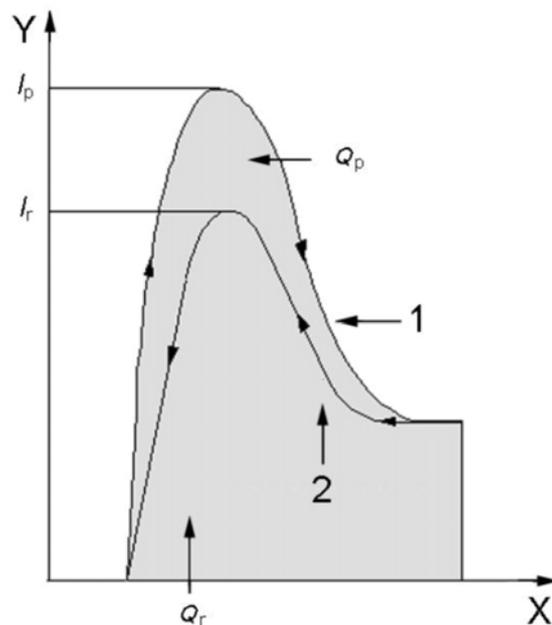


Figura 24 – Esquema de um ensaio de EPR; X– potencial, Y– log (corrente), 1- polarização anódica, 2- polarização reversa,  $I_p$ - corrente de ativação,  $I_r$ - corrente de reativação,  $Q_p$ - carga de ativação,  $Q_r$ - carga de reativação [23].

Quando há zonas sensibilizadas, o filme passivo é mais facilmente dissolvido, resultando num pico mais intenso de corrente de reativação ( $I_r$ ). A razão do aumento gradual dessa corrente é provavelmente um reflexo do aumento da atividade associada com o aumento do grau de sensibilização e as variações correspondentes das propriedades do filme passivo presentes nestes locais. A relação entre o pico de reativação e o pico de ativação ( $I_r/I_a$ ) ou entre a carga de reativação e a carga de ativação ( $Q_r/Q_a$ ), se torna uma medida quantitativa do grau de sensibilização [23].

A solução sugerida para aços austeníticos contém ácido sulfúrico e tiocianato de potássio com concentrações variando entre 0,001M a 0,05M de KSCN. A presença de  $H_2SO_4$  na solução gera o filme passivo durante a polarização anódica enquanto que o KSCN tem o papel de destruir este filme durante a polarização reversa. Caso o material esteja comprometido, o KSCN destruirá o filme preferencialmente nas regiões empobrecidas em cromo [24]. A velocidade de varredura durante a polarização pode variar entre 0,56 mV/s e 4,2 mV/s. Segundo a norma ISO 12732, devem ser feitos dois ciclos de polarização a fim de minimizar eventuais efeitos do tratamento superficial [23, 26].

A Figura 25 ilustra os resultados obtidos por Wolyniec e colaboradores [25] utilizando este método para o aço inoxidável AISI 304 submetido a tratamentos de sensibilização em diferentes temperaturas por diferentes tempos.

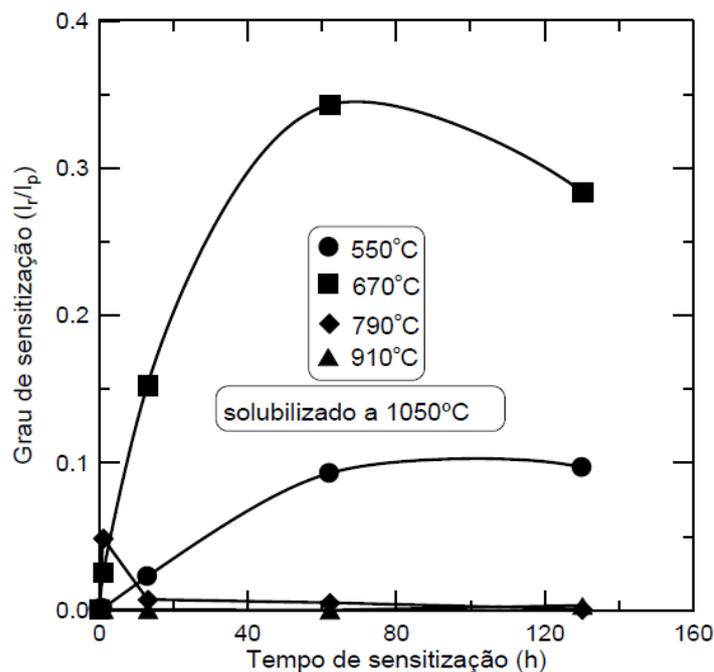


Figura 25 - Variação do grau de sensitização, determinado pelo ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) [25].

Aspectos práticos relacionados ao uso desta norma para determinação da susceptibilidade à corrosão localizada foram exaustivamente abordados por Muri e colaboradores [23]. Neste trabalho foram avaliadas questões acerca da influência da velocidade de varredura e concentrações de  $H_2SO_4$  e  $KSCN$  na sensibilidade da técnica. Outro ponto muito importante que foi abordado no desenvolvimento do referido trabalho foi à necessidade de, a partir do estabelecimento das melhores condições experimentais (velocidade de varredura e concentrações de  $K_2SO_4$  e  $KSCN$ ), do levantamento de uma curva padrão, envolvendo o material na melhor condição microestrutural, conseqüentemente, menor relação de  $Q_r/Q_a$ , e com diferentes graus de sensitização. Os autores mostraram que estabelecendo esta metodologia, para um dado aço inoxidável 304L, com uma dada composição química, é possível detectar aumento na susceptibilidade à corrosão localizada para percentuais em peso bem pequenos de

Cr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>. Os autores mostraram ainda que o desenvolvimento desta metodologia seguindo a norma ISO 12732 é o mais apropriado e sensível quando comparado com outras normas (ASTM G48 e ASTM A262) [27, 28].

1.4.1.1 Levantamento de Curva Padrão para classificação dos resultados obtidos no ensaio DL-EPR.

No trabalho de Muri e seus colaboradores [24] é feito uma avaliação crítica da norma ISO 12732, principalmente na questão dos parâmetros, como a velocidade de varredura e concentração de KSCN.

A norma não define um único valor para cada parâmetro de ensaio deixando em aberto uma faixa tanto de concentração de KSCN quanto de velocidade de varredura a serem escolhidas de maneira aleatória [23], sem destacar a necessidade do desenvolvimento de uma metodologia experimental para otimização dos parâmetros a serem utilizados.

Muri e colaboradores [23] mostraram através dos gráficos das figuras 26, 27 e 28 a influência desses parâmetros nos resultados de Ir/Ia. Desta forma, materiais iguais submetidos ao mesmo tratamento térmico ensaiados em diferentes laboratórios podem apresentar resultados distintos, tendo em vista que a escolha dos parâmetros citados acima influencia diretamente no resultado obtido [23]

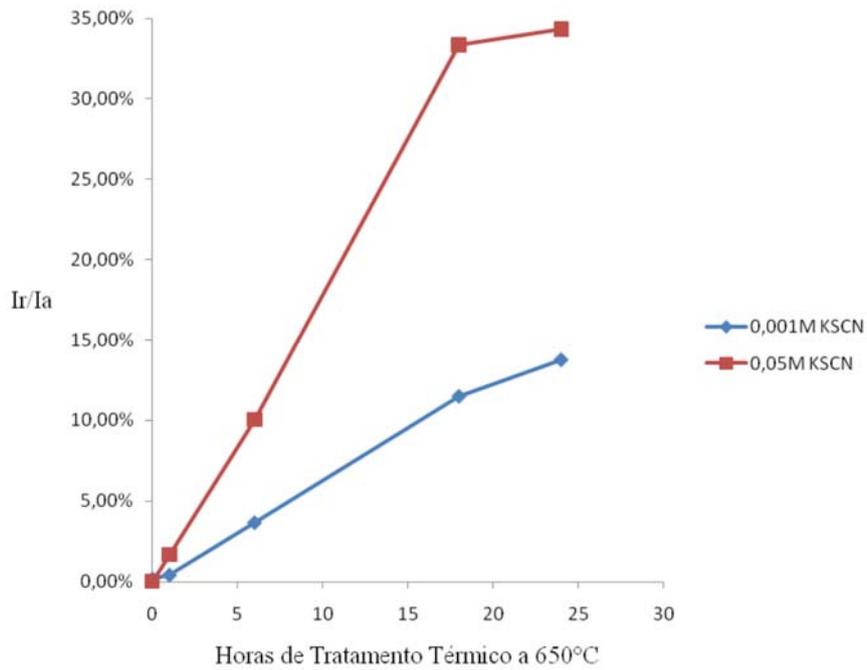


Figura 26 - Efeito da Concentração de KSCN na Solução de Ensaio de EPR (Ir/Ia - 0,56mV/s) [23].

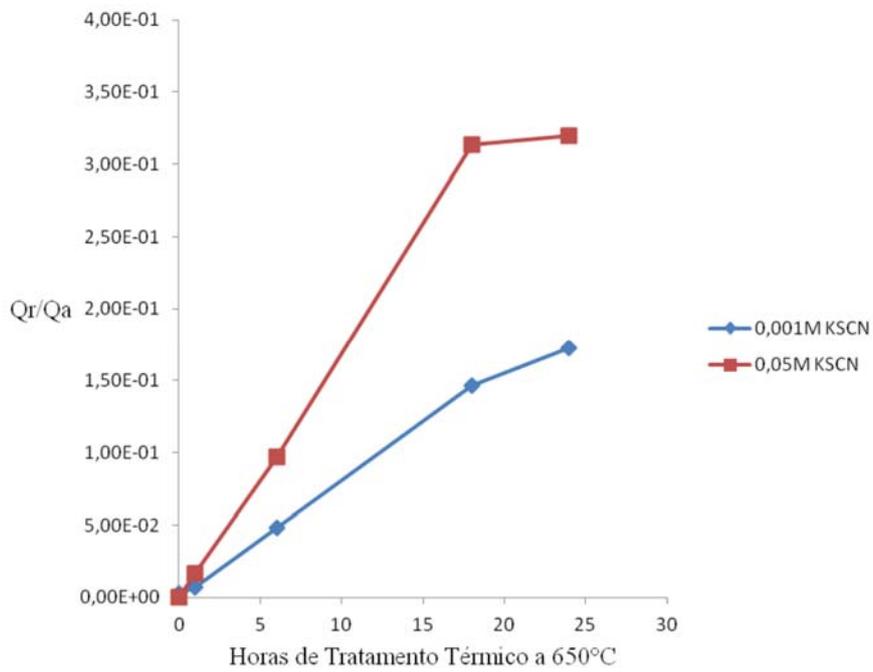


Figura 27 - Efeito da Concentração de KSCN na Solução de Ensaio de EPR (Qr/Qa - 0,56mV/s) [23].

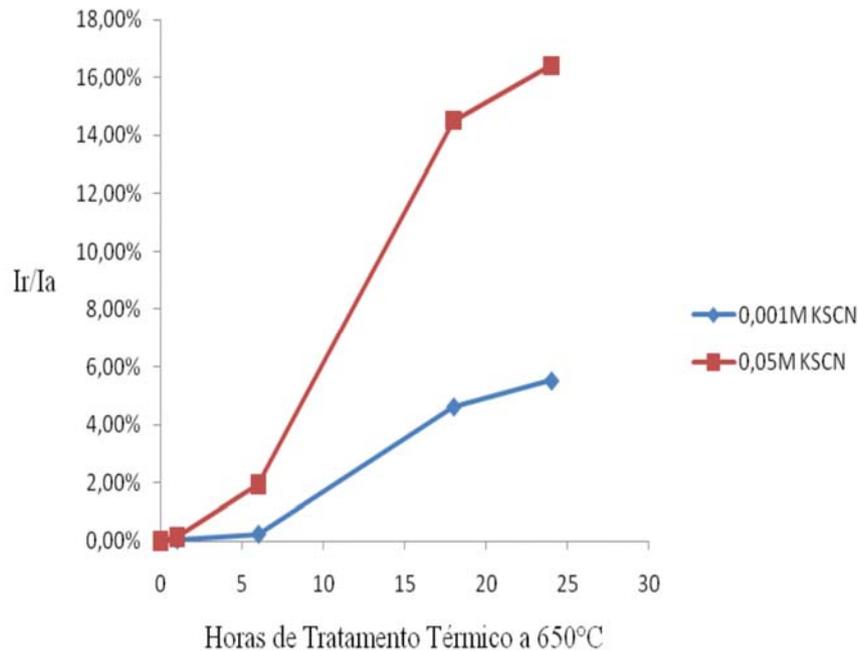


Figura 28 - Efeito da Concentração de KSCN na Solução de Ensaio de EPR (Ir/Ia - 4,2mV/s) [23].

Desta forma é possível afirmar que a partir da análise prévia acerca da influência dos parâmetros experimentais na sensibilidade da técnica foi constatada que a diminuição da velocidade de varredura e o aumento da concentração de tiocianato favorecem a diferenciação do grau de sensitização no aço 304 [23]. Sem esta análise existe um risco elevado de classificação equivocada do material do ponto de vista de susceptibilidade ao pite.

Uma proposta para contornar esse problema e utilizar os valores de Ir/Ia seria a construção de uma curva padrão, proposto por Muri [23], com os parâmetros pré-fixados. A curva padrão é apresentada na figura 29, sendo o grau de sensitização estando no eixo da abcissa, medido a partir de metalografia quantitativa e a ordenada sendo Ir/Ia.

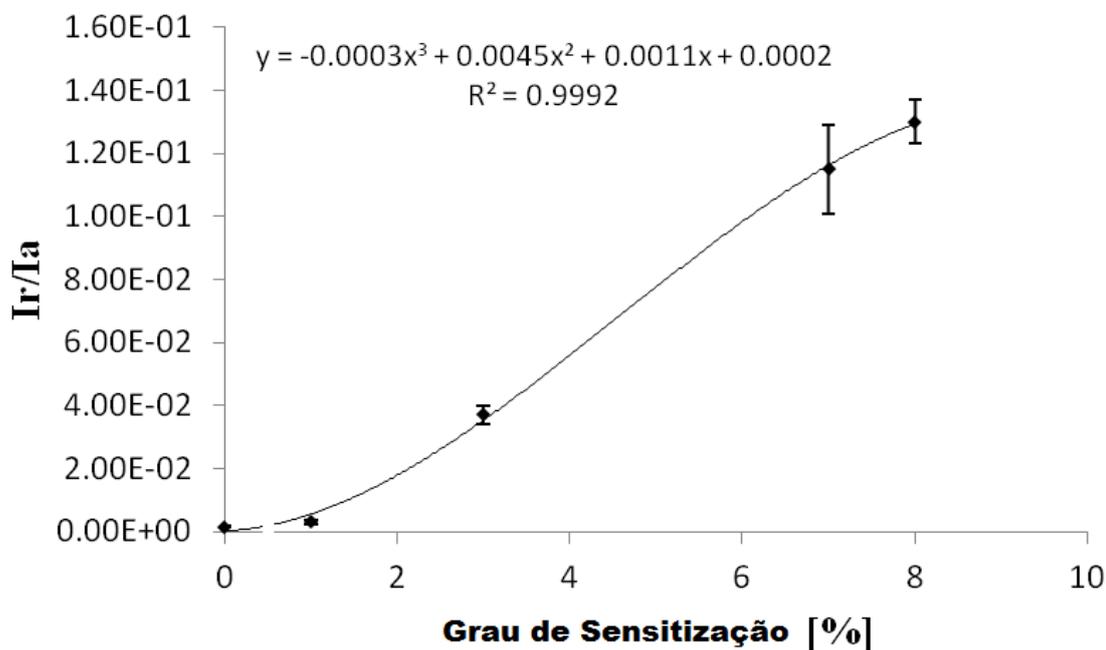


Figura 29 - Exemplo de Curva padrão relacionando os valores de  $I_r/I_a$  obtidos no ensaio de DL-EPR com o grau de sensibilização do material, nas condições experimentais 0,56mV/s e 0,001M KSCN [23].

Estas curvas seriam levantadas previamente em laboratório e serviriam como referência para uma medida, por exemplo, em campo. Seria ainda necessário fazer um estudo sistemático para detectar a partir de que valor de sensibilização o material estaria comprometido para a aplicação tecnológica específica.

## 2. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão discutidos o material pesquisado, a técnica de caracterização microestrutural, o processo de soldagem Tandem GMAW e o uso da técnica DL-EPR em diferentes condições.

### 2.1 Material

O material estudado foi o aço inoxidável austenítico AISI 304, na forma de chapa laminada, com 7,93 mm de espessura, a tabela 2 a seguir mostra o resultado da análise química realizada no material.

Tabela 2 – Análise química do metal de base.

|                 |          |          |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Elemento</b> | <b>C</b> | <b>V</b> | <b>Mo</b> | <b>Cu</b> | <b>Co</b> | <b>Si</b> | <b>Mn</b> | <b>Ni</b> | <b>Cr</b> |
| <b>Valor</b>    | 0,0422   | 0,0434   | 0,0485    | 0,0979    | 0,1694    | 0,4145    | 1,1197    | 8,0197    | 18,198    |
| <b>Elemento</b> | <b>S</b> | <b>B</b> | <b>Pb</b> | <b>Ti</b> | <b>Al</b> | <b>Nb</b> | <b>Sn</b> | <b>W</b>  | <b>P</b>  |
| <b>Valor</b>    | 0,0004   | 0,0005   | 0,0011    | 0,0018    | 0,0033    | 0,0034    | 0,0054    | 0,0182    | 0,0257    |

Como é apresentado na tabela 2, o teor de carbono está bem baixo, sendo este teor bem próximo ao do aço inoxidável AISI 304L.

### 2.2 Preparação metalográfica

As amostras no estado como recebido e solubilizadas (foi realizado a temperatura de 1050°C, por 1 hora, seguido de têmpera em água) foram cortadas com dimensão de

aproximadamente 10 mm x 10 mm, a preparação das superfícies seguiu as seguintes etapas:

- 1) *Embutimento*: é necessário quando o corpo de prova for de difícil de manusear por ser muito pequeno, facilmente desagregável, irregular ou poroso. As amostras foram embutidas a quente em resinas termofixas de baquelite;
- 2) *Lixamento*: tem a finalidade de obter uma superfície progressivamente mais plana, através do emprego de lixas com abrasivos de granulometria decrescente, eliminando-se as camadas de material deformado pelas lixas anteriores. Utilizou-se a seguinte série de lixas de granulometria 110, 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500#;
- 3) *Polimento*: tem como objetivo produzir um acabamento na superfície de interesse do corpo de prova, eliminando todos os riscos ou indícios de deformação produzidos pelas etapas anteriores. Foi empregado o polimento mecânico com pasta de diamante com granulometria de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ;
- 4) *Ataque químico*: é a dissolução, corrosão, oxidação, deposição ou efeito que, ao acontecer de forma seletiva ou diferenciada, permite distinguir as diversas fases ou constituintes do material em estudo. Entre outras coisas, pode mostrar os contornos de grão, fases, texturas, heterogeneidades químicas (segregação), natureza de inclusões, contornos de macla [6]. Foram realizados dois tipos de ataque químico, por imersão e eletroquímico.

No ataque químico por imersão, o reagente químico foi Murakami (10 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 10 g NaOH, 100 mL água) a 100°C, para revelar ferrita delta, nas amostra soldadas e no metal de base, o tempo variou entre 120-240 segundos de ataque com o tipo de amostra.

Já a microestrutura do metal de base como recebido e solubilizado foi revelada com ataque eletrolítico, o arranjo da célula pode ser visto na figura 30. O eletrólito

utilizado para o ataque foi uma solução de ácido oxálico (10g de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  para 100 ml de  $H_2O$ ). O potencial aplicado foi de 6v por 150 segundos.

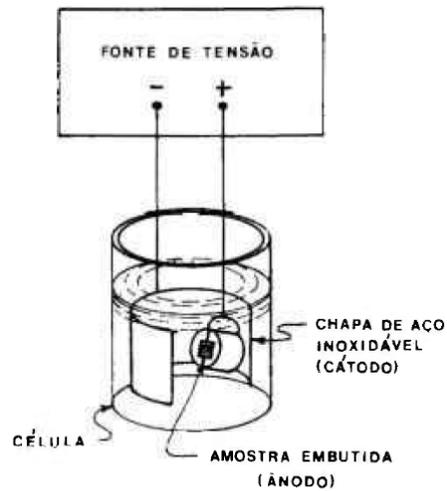


Figura 30 – Arranjo esquemático da célula para ataque eletrolítico [7].

### 2.3 Microscopia óptica

Foi utilizada microscopia óptica com diferentes aumentos para caracterização das amostras como recebida e solubilizada. Para isto foi utilizado um Microscópio Óptico da marca ZEISS, modelo Imager.M1m, apresentado na figura 31.

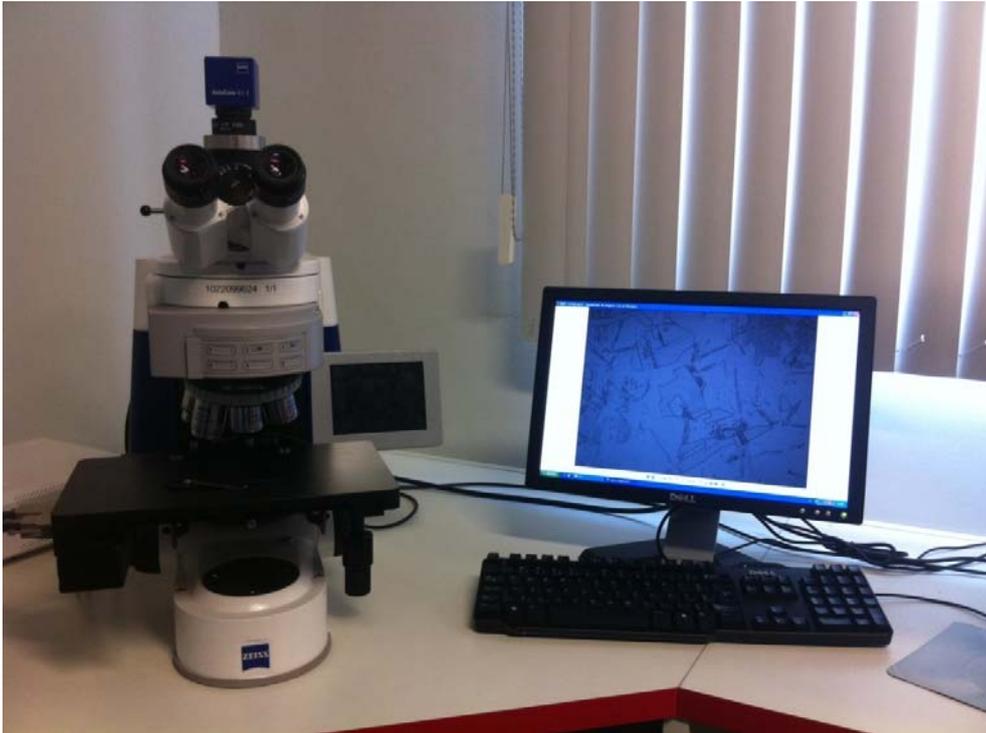


Figura 31 – Microscópio óptico utilizado na caracterização do material.

## 2.4 Dureza Vickers

A fim de obter informações sobre esta fase, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers, com o equipamento da marca Buehler, modelo MICROMET 5114, apresentado na figura 32.



Figura 32 – Microdurômetro Vickers utilizado no ensaio de dureza.

A dureza de um material pode definir-se como traduzindo a resistência á penetração da sua superfície. Devido ao reflexo da dureza no comportamento e nas aplicações possíveis de um dado material, e também porque se podem definir relações entre a dureza e outras propriedades mecânicas relevantes, desenvolveram-se diversos métodos confiáveis de medição, métodos esses que obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual é aplicado uma carga determinada a um penetrador bastante duro, o qual está em contacto com a superfície do material a testar. As dimensões da marca de penetração (indentação) assim deixada na superfície são então medidas. Obviamente, quanto menor for à indentação maior será a dureza do material.

No caso das durezas Vickers, o penetrador, talhado em diamante, tem a forma de uma pirâmide quadrangular, sendo o ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$ . Por ter esta forma, o penetrador incide numa região muito pequena, permitindo a avaliação da dureza

de áreas muito restritas do material: precipitados, grãos de uma dada fase, películas de revestimentos muito delgadas. É esta a razão pela qual este tipo de dureza é designado por microdureza (além da carga máxima do teste ser limitada à 1000g). Após análise micrográfica, foi visualizado a presença de uma fase com morfologia distinta da matriz austenítica, que será discutido mais adiante, nos próximos capítulos.

## 2.5 Soldagem Tandem GMAW

A etapa de soldagem foi realizada no Centro Tecnológico Rio (CTR), laboratório de pesquisa e desenvolvimento em soldagem e corte térmico, que pertence a empresa White Martins Gases Industriais.

Foi soldada uma junta de topo, com chanfro em “V”, sem abertura na raiz e sem nariz, com ângulo do chanfro de 30°. A soldagem foi realizada em um único passe na posição ASME 1G, com o processo Tandem GMAW com potenciais independentes (DAPI), utilizando *backing* de cobre. A soldagem foi mecanizada, utilizando duas fontes inversoras da Kemppi, modelo ProEvolution 5200, porém realizada no modo convencional, com intuito de demonstrar a facilidade no controle dos parâmetros.

Tal processo foi realizado com metal de base sob duas condições distintas, no estado de “como recebido” (MB\_CR) e solubilizado (MB\_SOLUB). Resultando ao todo em quatro juntas soldadas, duas soldadas com baixo aporte (1,20 KJ/mm) e duas soldadas com alto aporte térmico (2,56 KJ/mm), sendo duas com metal de base no estado de “como recebido” e duas com o metal de base solubilizado, a tabela 3 exemplifica melhor as nomenclaturas utilizadas.

Tabela 3 – Estado do Metal de Base e Juntas soldadas com o processo Tandem GMAW, variando o aporte térmico.

|             |  |
|-------------|--|
| MB_CR       | Metal de base como recebido                                  |
| MB_SOLUB    | Metal de base solubilizado                                   |
| MB_CR_HH    | Junta soldada com metal de base como recebido e alto aporte  |
| MB_CR_LH    | Junta soldada com metal de base como recebido e baixo aporte |
| MB_SOLUB_HH | Junta soldada com metal de base solubilizado e alto aporte   |
| MB_SOLUB_LH | Junta soldada com metal de base solubilizado e baixo aporte  |

#### 2.5.1 Materiais utilizados na soldagem Tandem GMAW.

- ✓ 2 bobinas de arame, uma de aço inoxidável ER 308 LSi e a outra ER 308 L;
- ✓ 8 chapas de aço inoxidável AISI 304 (500 mm x 200 mm x 7,93 mm);
- ✓ Tocha Praxair Tandem, figura 33;
- ✓ 1 cilindro Stargold SS com o gás de proteção e 1 cilindro de Argônio utilizado como gás auxiliar de purga, ambos da White Martins;
- ✓ *Backing* de cobre.

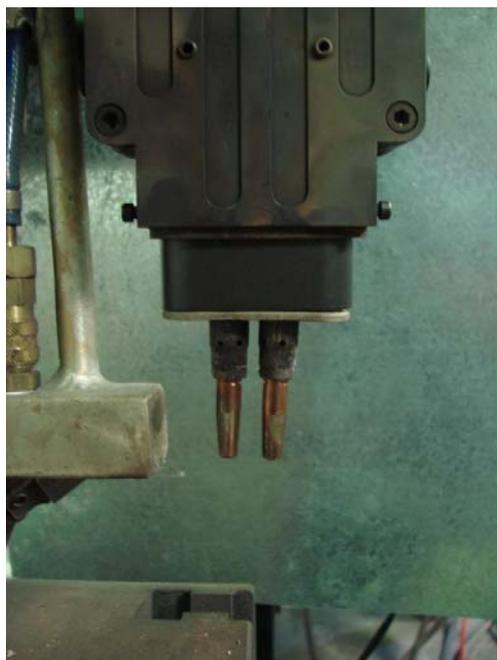


Figura 33 - Tocha Praxair Tandem, sem o bocal, mostrando os difusores e bicos de contatos.

### 2.5.2 Parâmetros utilizados na soldagem Tandem GMAW.

Com auxílio de um sistema de aquisição de dados de soldagem (SAP) foi feito a análise do processo de soldagem. O SAP é composto de uma maleta com sensores para medir sinais de corrente, tensão, velocidade de arame e vazão de gás de soldagem e, por um software de aquisição destes sinais. Os parâmetros utilizados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na soldagem Tandem GMAW.

| Amostra | I <sub>medLíder</sub> (A) | V <sub>1medLíder</sub> (v) | I <sub>2medSeguidor</sub> (A) | V <sub>2medSeguidor</sub> (v) | Vel.alimentação<br>(m/min) |          | Vel.soldagem<br>(m/min) | E(kj/mm) |
|---------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------|-------------------------|----------|
|         |                           |                            |                               |                               | Líder                      | Seguidor |                         |          |
| LH      | 344,6                     | 30,8                       | 284,2                         | 30,4                          | 19                         | 13,5     | 0,72                    | 1,20     |
| HH      | 338                       | 30,9                       | 289,3                         | 30,7                          | 19                         | 13,5     | 0,34                    | 2,56     |

## 2.6 Ensaios de corrosão localizada

Os ensaios de corrosão localizada realizados com as diferentes amostras foram os de corrosão intergranular e corrosão por pite.

### 2.6.1 Corrosão intergranular

O ensaio de corrosão intergranular foi conduzido em amostras “como recebidas” (CR), solubilizadas (SOL), soldadas com baixo aporte térmico com metal de base no estado de “como recebido” (MB-CR-LHI), soldadas com alto aporte térmico com metal de base no estado de “como recebido” (MB-CR-HHI), soldadas com baixo aporte térmico com metal de base solubilizado (MB-SOL-LHI), soldadas com alto aporte térmico com metal de base solubilizado (MB-SOL-HHI).

O ensaio utilizado para quantificar o grau de corrosão intergranular foi DL-EPR, sendo a norma ISSO 12732, com seguintes parâmetros:

- Velocidade de varredura: 0.56 mV/s
- Concentração da solução: 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05M KSCN.

As amostras foram embutidas a frio em resina epóxi e preparadas até a lixa #600. Esse procedimento baseia-se no trabalho de Sousa e colaboradores [29] que verificaram que não houve alteração significativa nos valores de I<sub>r</sub>/I<sub>a</sub> com esses diferentes tratamentos superficiais [23].

Para evitar o efeito de corrosão por fresta nas amostras embutidas, foi aplicado esmalte na interface resina/aço.

O equipamento utilizado foi um potenciostato Autolab PGSTAT302N juntamente com o programa General Purpose Electrochemical System (GPES) 4.9 para a realização do ensaio DL-EPR. A célula do ensaio constitui de três eletrodos, o de trabalho, de referência e o contra-eletrodo, são eles, o aço 304 em diferentes condições, eletrodo de sulfato, eletrodo de platina respectivamente, a figura 34 faz referência ao esquema utilizado na célula eletroquímica.

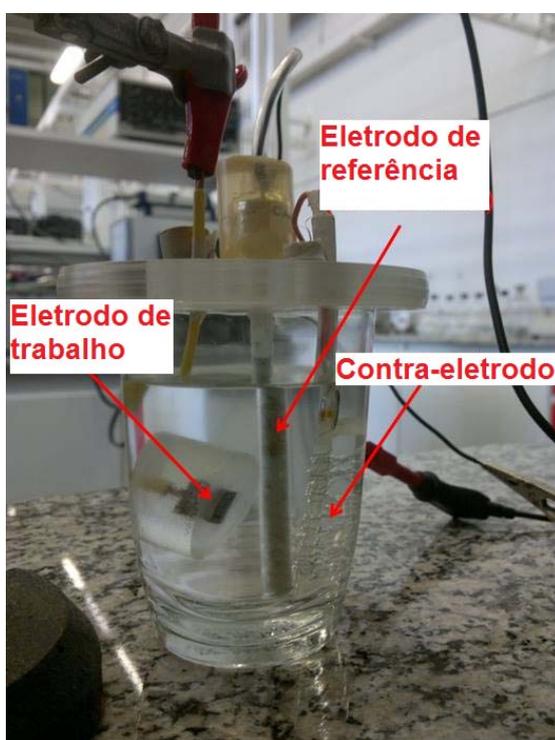


Figura 34 – Arranjo esquemático da célula eletroquímica

Com relação ao eletrodo de referência a NORMA ISO-12732 sugere a utilização do eletrodo de calomelano saturado. Mas a escolha pelo eletrodo de sulfato é devido ao fato de o eletrodo de calomelano poder introduzir na solução íons cloreto que poderiam se somar ao KSCN como agente depassivante [23, 29].

Um tempo de estabilização do potencial de corrosão é necessário antes de cada ensaio, esse tempo foi de 300 segundos.

Com a razão entre a corrente obtida durante o ensaio e a área útil do corpo de prova, tem-se o valor da densidade de corrente  $A/cm^2$ . Através da área abaixo da curva do gráfico densidade de corrente *versus* potencial foram obtidos valores de  $Q_r/Q_a$ .

Outro aspecto importante a ser ressaltado desta norma são as faixas amplas de concentração de  $H_2SO_4$ , KSCN e velocidade de varredura, esse parâmetros influenciam fortemente os resultados finais do ensaio, sendo essencial a fixação dos parâmetros para a obtenção de resultados confiáveis e representativos.

#### 2.6.2 Corrosão por pite

O ensaio de corrosão por Pite foi conduzido em todas as amostras, devidamente identificadas, conforme apresentado na figura 35. Este ensaio tem como objetivo comparar à resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis bem como a influencia de elementos de liga, tratamento térmico e acabamento superficial na amostra.



Figura 35 – Arranjo utilizado no ensaio ASTM G48.

Tal experimento seguiu a norma ASTM G48, sendo o Método A (Ensaio de Pite com Cloreto Férrico) utilizado no presente trabalho. O tamanho das amostras utilizadas para o ensaio foi em média de 25 mm x 50 mm. Antes do teste, as amostras foram lixadas em papel abrasivo com granulometria de até 600#, em seguida desengraxada em acetona e decapadas em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico (25% de  $\text{HNO}_3$  e 4% de HF), lavadas em água corrente, secas com acetona e em ar, sendo finalmente pesadas em balança analítica com precisão de 0,001 g.

O procedimento experimental consiste em colocar 600 ml de solução de cloreto férrico num bécher de 1000 ml, respeitando a relação volume de solução por área superficial da amostra, que deve ser de 20 ml/cm<sup>2</sup>. Manter o becher em uma temperatura constante, sendo recomendadas para a avaliação 22° +/- 2°C ou 50° +/- 2°C, durante o experimento a temperatura foi mantida a 23°C [27].

Em seguida, amostra foi imersa na solução com pH em torno de 1,3. O tempo total do ensaio foi de 72 h, embora possa ser interrompido quando necessário. Neste estudo o tempo de 24 h foi utilizado para observação com intuito de tentar identificar o tempo mínimo necessário para ocorrer à corrosão por Pite.

Para cada observação as amostras foram devidamente limpas em água corrente para remover produtos de corrosão. Depois de secas em acetona, cada amostra é pesada em balança analítica com precisão de 0,001 g.

Foram realizados exames visuais, reprodução fotográfica, perda de massa, medição de profundidade média dos pites e densidade de pite, para caracterizar a resistência à corrosão por pite.

## 2.7 Ensaio de Tração

Com o objetivo de avaliar a presença de martensita induzida por deformação no corpo de prova e estudar sua influência nos ensaios de corrosão, DL-EPR e ASTM G48, foram retiradas quatro amostras do aço AISI devidamente solubilizado a 1050°C, por 1 hora.

Cada amostra sofreu um grau de encruamento específico: 5%, 10% e 20%.

### 3. Resultados e Discussão

No capítulo a seguir serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos durante os ensaios no LNDC - laboratório de ensaios não destrutíveis, corrosão e soldagem – COPPE/UFRJ.

#### 3.1 Caracterização do Metal de Base

O aço AISI 304 foi caracterizado conforme as duas condições estudada neste trabalho, no estado de “como recebida” e “solubilizado”. As micrografias são apresentadas nas figuras 36 e 37.

- ✓ Metal de base no estado “como recebida” (MB\_CR)

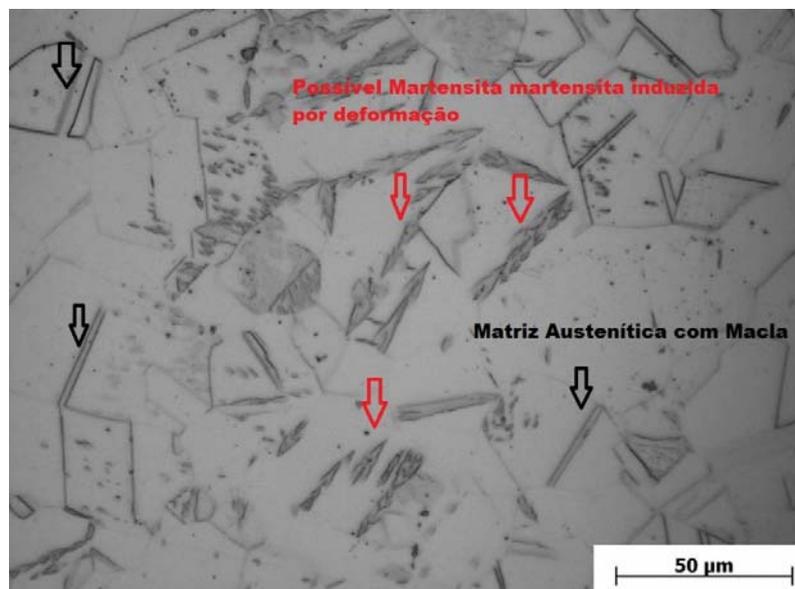


Figura 36 - Micrografia do MB-CR com aumento de 500x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

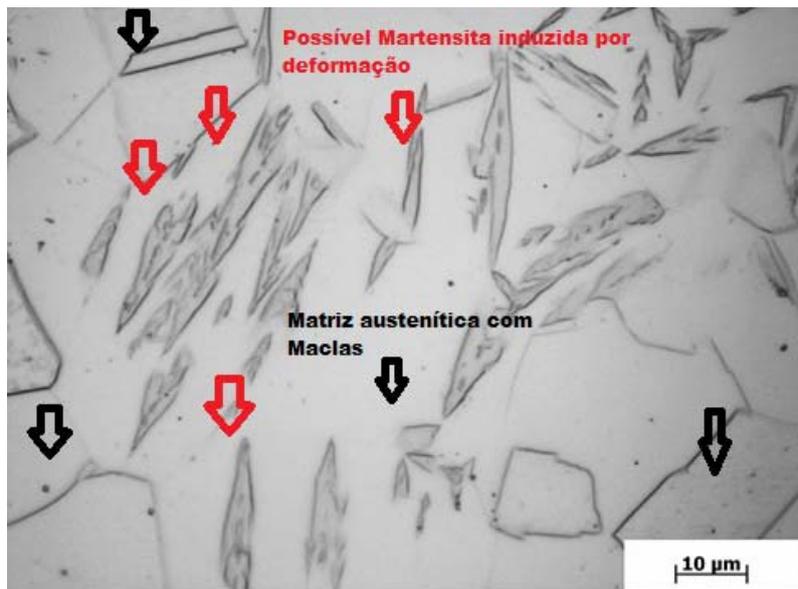


Figura 37 - Micrografia do MB-CR com aumento de 1000x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

A micrografia esperada de um aço AISI 304 é uma matriz austenítica com maclas. Entretanto, nas regiões onde foram realizadas as análises metalográficas, após o polimento e ataque, foi possível observar uma fase com morfologia de agulhas ou aciculares, frequentemente associada à martensita (figuras 35 e 36). Mas algumas micrografias do metal de base solubilizado são apresentadas nas figuras 38 e 39.

- ✓ Metal de base solubilizado (MB\_SOLUB).

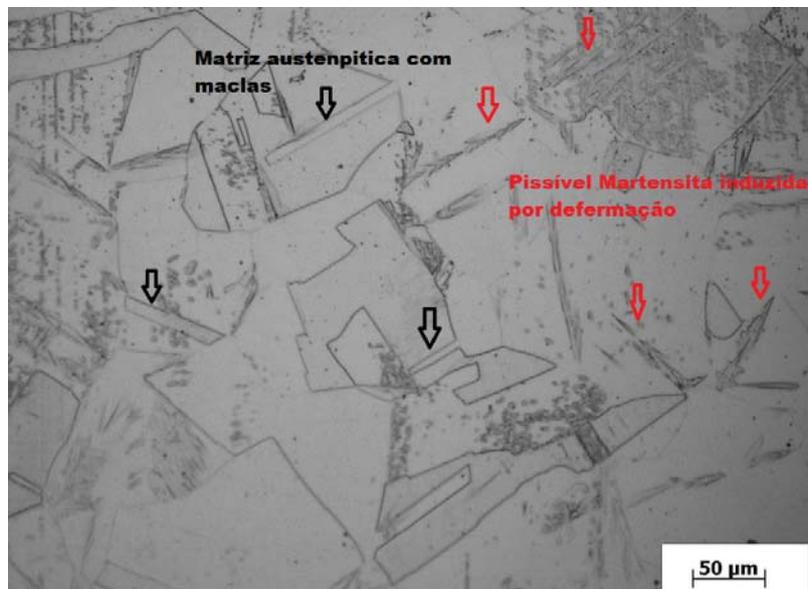


Figura 38 - Micrografia do MB com aumento de 200x, foi realizado o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.



Figura 39 - Micrografia do MB com aumento de 1000x, foi realizado o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6 V, por 150 segundos.

O que pode ser notado é que ocorreu uma solubilização parcial, ou seja, o tratamento térmico de solubilização (tempo e temperatura) não foi suficiente para a completa reversão. Isto porque, a reversão da martensita em austenita ocorre numa faixa de temperatura (400°C – 800°C) distinta da temperatura de solubilização, o que explica ainda a presença da martensita no material, mesmo após o tratamento térmico de solubilização. Durante a solubilização também ocorreu crescimento do grão austenítico de em média 30 µm para 80 µm.

### 3.2 Microdureza Vickers

A fim de corroborar a tese que a fase presente na matriz austenítica é a martensita induzida por deformação, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers, já que com esse ensaio é possível avaliar a dureza em áreas restritas como: precipitados, grãos de uma dada fase e etc. As figuras 40 e 41 mostram micrografias realizadas durante o ensaio de microdureza Vickers.

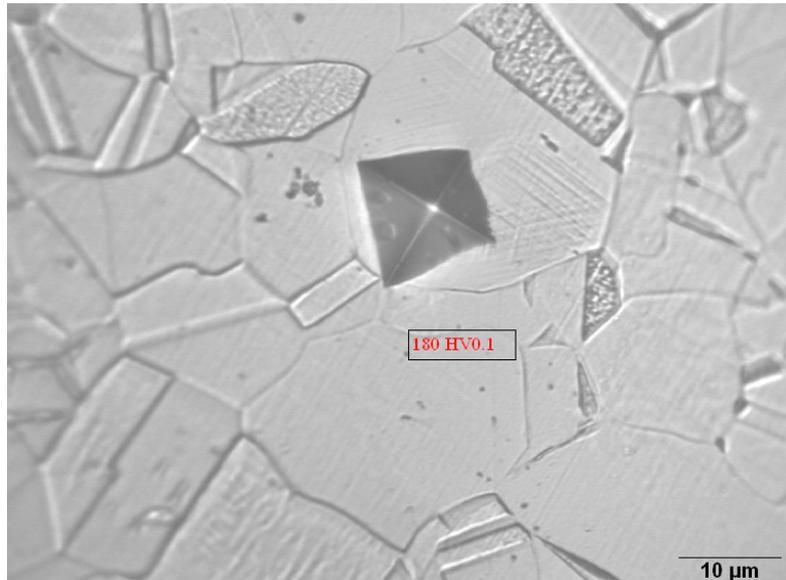


Figura 40 - Microdureza Vickers realizado no MB\_CR, indentação no grão austenítico.

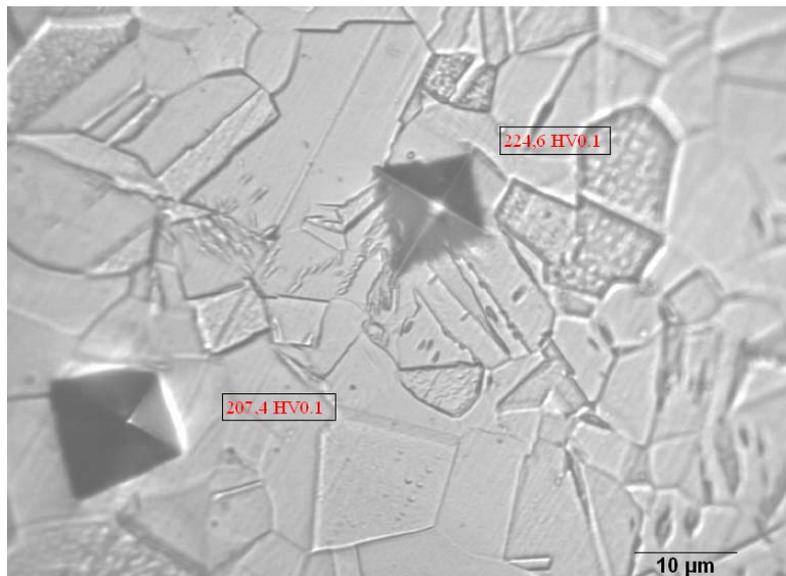


Figura 41 - Microdureza Vickers realizado no MB\_CR, indentação no grão com a presença de martensita.

A tabela 5 apresenta os valores do ensaio de microdureza Vickers no MB\_CR. O ensaio foi realizado em diferentes regiões, tanto no grão austenítico quanto no grão com martensita.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de microdureza Vickers realizado no MB\_CR.

| Microdureza Vickers do MB_CR<br>(HV.01) |                    |                                  |
|---|--------------------|----------------------------------|
|   | Grãos austeníticos | Grãos com presença de martensita |
|   | 180,00             | 208,08                           |
|   | 168,40             | 207,70                           |
|   | 162,30             | 203,40                           |
|   | 181,40             | 212,90                           |
|   | 163,90             | 224,60                           |
|   | 190,10             | 207,40                           |
| Média                                   | 174,35             | 210,68                           |
| Desvio Padrão                           | 11,13              | 7,46                             |

Os valores apresentados na tabela 5 são bem distintos, essa diferença entre as médias ultrapassa 35 HV.01.

- Dureza Vickers do MB\_SOLUB

Tabela 6 - Valores do ensaio de microdureza Vickers no MB\_SOLUB.

| Microdureza Vickers do MB_SOL<br>(HV.01) |                    |                                  |
|--|--------------------|----------------------------------|
|  | Grãos austeníticos | Grãos com presença de martensita |
|  | 118,40             | 164,20                           |
|  | 115,50             | 138,50                           |
|  | 121,40             | 150,40                           |
|  | 121,50             | 166,50                           |
|  | 123,30             | 137,70                           |
|  | 127,30             | 163,20                           |
| Média                                    | 121,23             | 153,42                           |
| Desvio Padrão                            | 4,05               | 13,13                            |

Devido à solubilização parcial e crescimento de grão, há uma menor resistência à penetração do indentador. O valor médio de microdureza Vickers diminuiu, mas a diferença entre grão com e sem martensita induzida ainda permanece elevada, sendo superior a 32 HV.01. O aumento no valor da dureza nessas regiões específicas é devido a presença da martensita.

### 3.3 Quantificação de Ferrita Delta no Metal de Solda

A quantidade de ferrita delta é influenciada por elementos estabilizadores de ferrita ou por meio de tratamento térmico. Contudo, devido à segregação durante a solidificação, a ferrita delta é também comumente encontrada em soldas de aços inoxidáveis austeníticos. A figura 42 mostra o resultado da quantificação de Ferrita  $\delta$  nos metais de

solda, com aporte térmico alto e baixo. Já a figura 42 apresenta a micrografia, mostrando a Ferrita Delta.

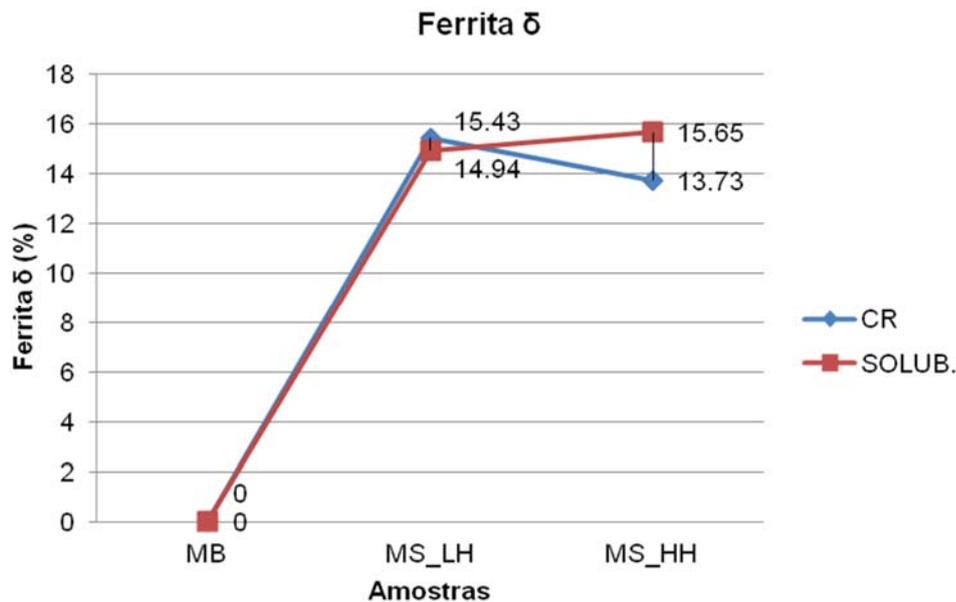


Figura 42 – Quantificação de Ferrita Delta no Metal de solda.

Observa-se na figura 42 que tanto para soldagem com baixo aporte de calor (MS\_LH) quanto para soldagem com alto aporte de calor MS\_HH as análises mostram que o percentual de ferrita delta depende da composição química e do ciclo térmico de soldagem e independe da condição microestrutural inicial do material. Isto porque se compararmos as amostras MS\_LH e MS\_HH (na condição CR e SOLUB) o percentual de ferrita  $\delta$  foi praticamente o mesmo. Outro aspecto interessante a ressaltar é que não foi observada a presença de carbonetos de Cr no metal de solda em nenhum dos aportes utilizados, certamente devido espessura da chapa utilizada. Logo, todo desempenho das juntas soldadas em termos de corrosão localizada será correlacionado ao percentual em peso de ferrita delta e possíveis alterações na zona termicamente afetada pelo calor. A

figura 43 apresenta uma micrografia do metal de solda que foi atacado com reagente Murakami revelando a ferrita delta.



Figura 43 – Ataque utilizando o reagente Murakami para revelar Ferrita Delta. Durante 180 segundos, a 100°C.

### 3.4 Ensaio DL-EPR segundo a Norma ISO 12723

A classificação do material de acordo com critério da Norma ISO 12732 está apresentada na tabela 7.

Tabela 7: Classificação dos materiais quanto ao grau de sensitização segundo a Norma ISO 12732 [26].

| <b>Ir/Ia</b>        | <b>Classificação do Material</b> |
|---------------------|----------------------------------|
| $Ir/Ia < 1\%$       | NÃO SENSITIZADO                  |
| $1\% < Ir/Ia < 5\%$ | PARCIALMENTE SENSITIZADO         |
| $5\% < Ir/Ia$       | SENSITIZADO                      |

### 3.4.1 Resultado do ensaio DL-EPR no Metal de Base.

Segundo a classificação da Norma ISO 12732, tabela 7, o MB\_CR está sensitizado, com grau de sensitização de 6,73% e o MB\_SOLUB é classificado como não sensitizado, esses resultados são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Grau de sensitização do metal de base

| <b>MB</b> | <b>Ir/Ia (%)</b> | <b>Desvio Padrão</b> |
|-----------|------------------|----------------------|
| CR        | 6,73             | 0,02                 |
| SOLUB.    | 0,66             | 0,01                 |

Porém como já foram apresentadas anteriormente nas micrografias não há precipitação de carboneto de cromo que justifique esse resultado, contudo, temos a presença da martensita induzida por deformação, que pode ser responsável por esse resultado elevado ( $I_r/I_a = 6,73$ ). O material fornecido pode não ter recebido o tratamento térmico adequado para reverter essa martensita em austenita. Na matriz martensítica, a cinética de sensitização é maior devido à supersaturação de carbono e também devido a maior taxa de difusão do cromo [30], o que pode estar aumentando a tendência à dissolução da película passiva nestas regiões.

É importante destacar também que sendo a técnica DL-EPR sensível o suficiente para indicar redução na resistência à corrosão localizada devido à presença de martensita induzida por deformação e não devido à sensitização, esta se torna uma técnica potencial para testes de recebimento de material no controle de qualidade.

### 3.4.2 Resultado do ensaio DL-EPR em amostras tracionadas.

A fim de induzir a formação de martensita a partir do aço AISI 304 solubilizado, foi feito ensaio de tração com graus de encruamento de, 0%, 5%, 10% e 20%. São apresentados nas figuras 44, 45 e 46, os gráficos gerados durante o ensaio.

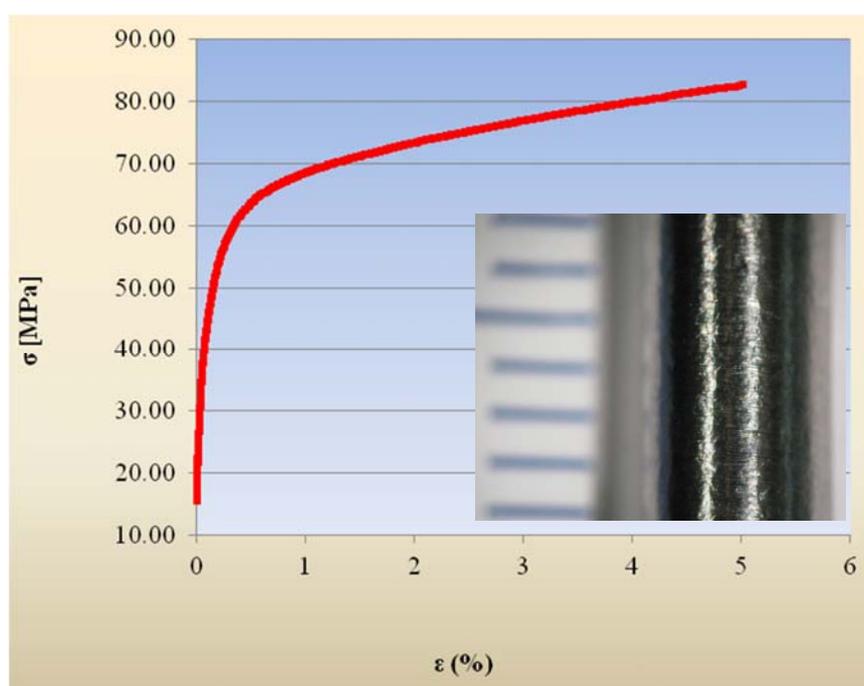


Figura 44 - Curva do ensaio de tração, 5% de deformação.

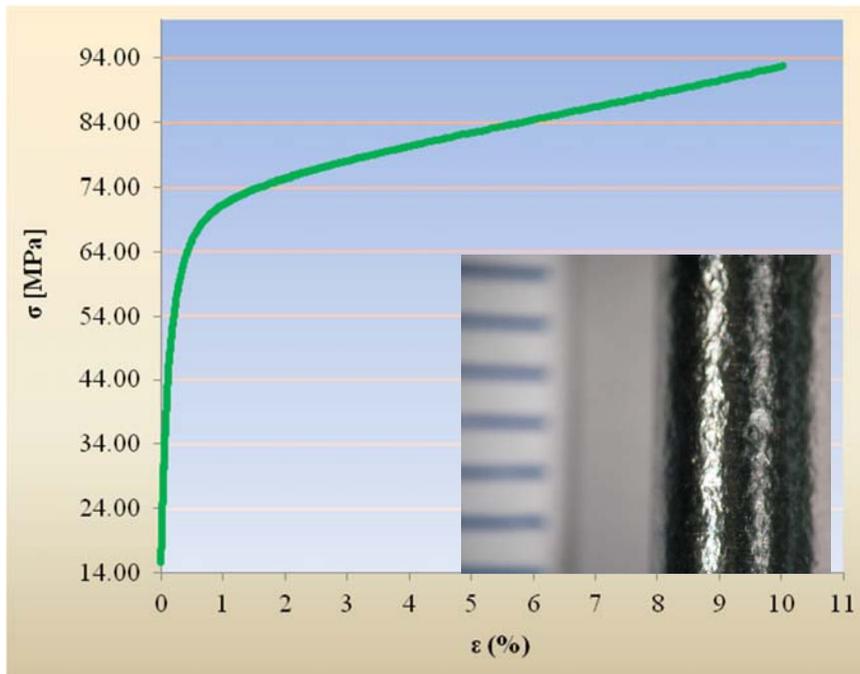


Figura 45 - Curva do ensaio de tração, 10% de deformação.

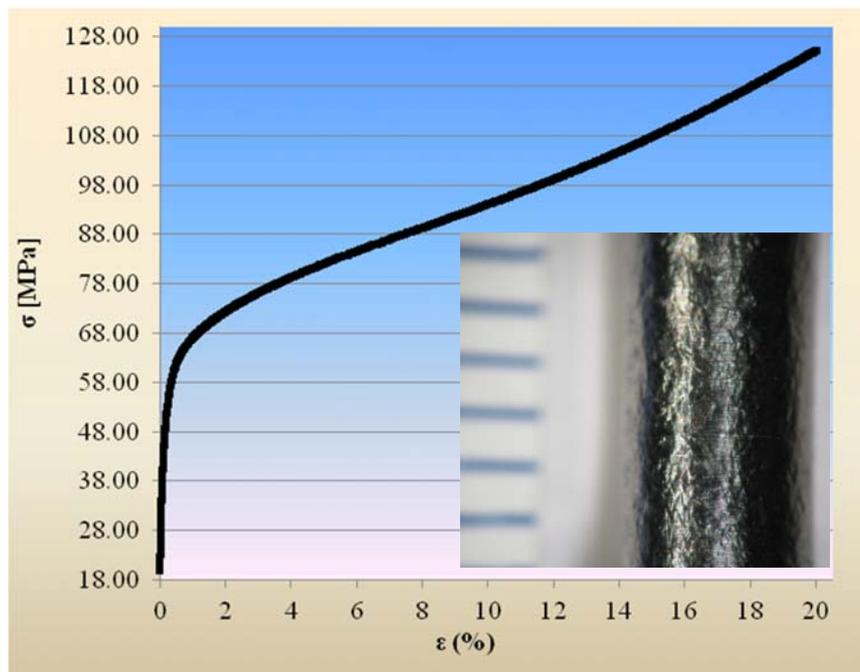


Figura 46 - Curva do ensaio de tração, 20% de deformação.

Os resultados realizados com as amostras encruadas foram:

Tabela 9 – Grau de sensitização das amostras encruadas.

| <b>Deformação (%)</b> | <b>Ir/Ia (%)</b> | <b>Desvio Padrão</b> |
|-----------------------|------------------|----------------------|
| 5                     | 0,280            | 0,046                |
| 10                    | 0,610            | 0,032                |
| 20                    | 0,600            | 0,071                |

A partir dos dados da tabela 9 foi construído o gráfico da figura 47. Como pode ser visto os resultados obtidos no ensaio DL-EPR mostram um aumento na relação de Ir/Ia de 5% para 10%, se mantendo entre 10% e 20%. Estes valores são ainda desprezíveis do ponto de vista de susceptibilidade ao pite ( $Ir/Ia < 1\%$  → nenhuma susceptibilidade à corrosão localizada).

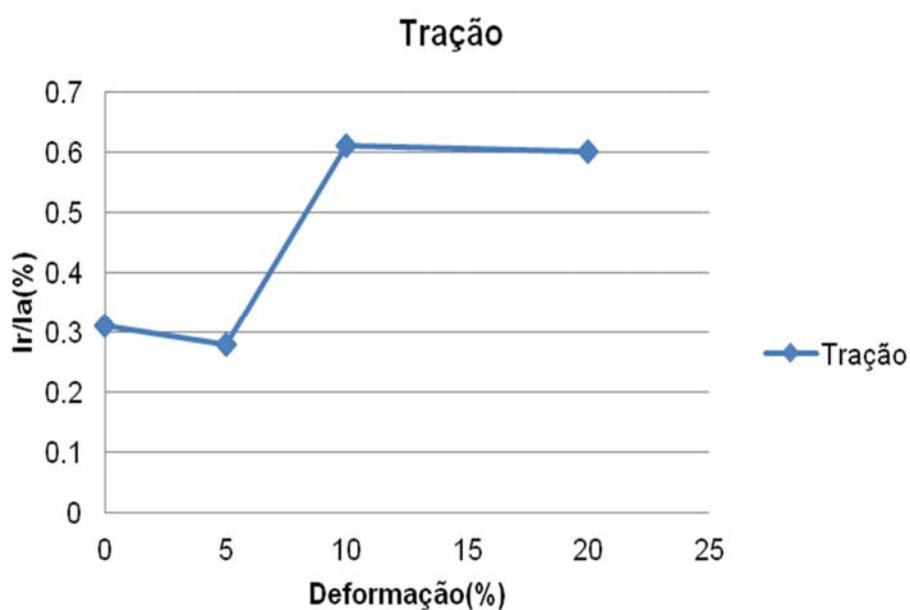


Figura 47 – Relação entre grau de sensitização e deformação.

Como o ensaio de tração foi realizado a temperatura ambiente, não houve a formação de martensita induzida durante a deformação e o aumento observado, mesmo resultado numa relação de Ir/Ia desprezível, pode estar relacionado ao fato de ainda existir martensita induzida por deformação (conforme ressaltamos anteriormente o tratamento térmico realizado reduziu o % em peso desta fase, mas não foi suficiente para reverter toda a martensita) e também ao aumento do parâmetro de rede o que permitiria maior difusão de Cr.

### 3.4.3 Resultado do ensaio DL-EPR no Metal de solda.

O ensaio DL-EPR também foi realizado nas amostras soldadas com o metal de base sob condições de MB\_CR e MB\_SOLUB, variando o aporte térmico, como já discutido no capítulo anterior. Obtendo quatro amostras para serem analisadas. Os resultados seguem na tabela 10.

Tabela 10 – Grau de sensitização das amostras soldadas

| <b>Amostra</b> | <b>Ir/Ia(%)</b> | <b>Desvio Padrão</b> |
|----------------|-----------------|----------------------|
| MB_CR_HH       | 5,25            | 0,003                |
| MB_CR_LH       | 5,71            | 0,001                |
| MB_SOLUB_HH    | 1,57            | 0,001                |
| MB_SOLUB_LH    | 0,96            | 0,002                |

Seguindo a classificação da norma ISO 12732, as amostras soldadas a partir do metal de base no estado de como recebido com alto e baixo aporte (MB\_CR\_HH e MB\_CR\_LH) e a amostra soldada com alto aporte a partir do metal de base solubilizado (MB\_SOLUB\_HH) estão sensitizadas, ou seja, apresentam alta susceptibilidade à

corrosão localizada. A amostra soldada a partir do metal de base solubilizado com baixo aporte não está sensibilizada, ou seja, apresenta baixa susceptibilidade à corrosão localizada. O gráfico da figura 48 reúne todos os resultados dos ensaios.

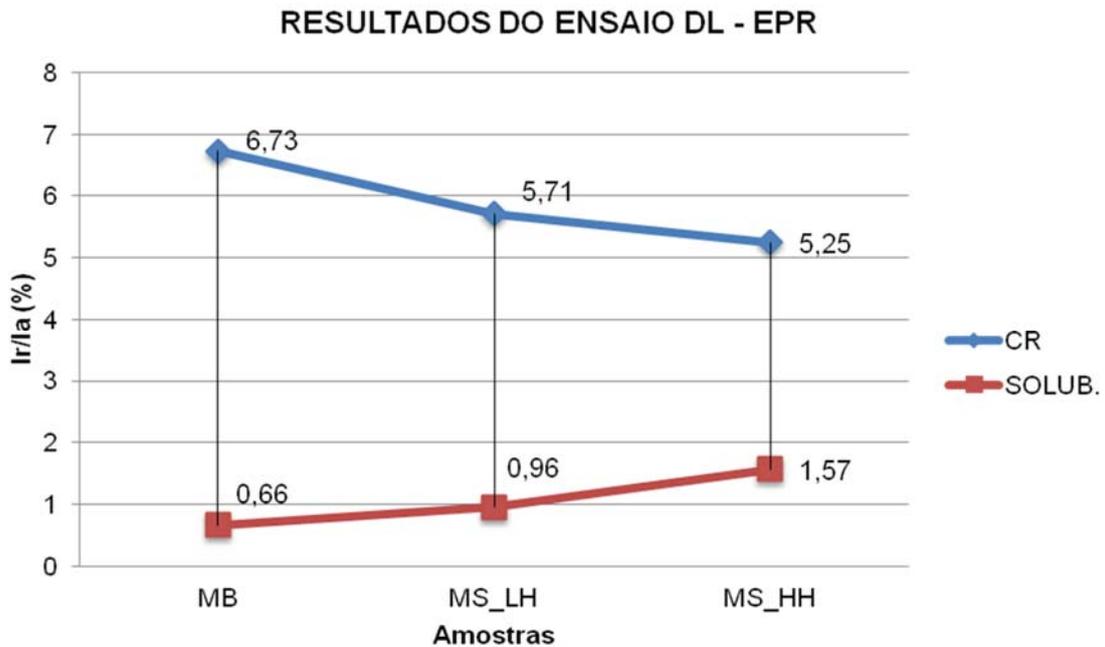


Figura 48 – Resultados do ensaio DL-EPR.

O resultado no mínimo curioso foi à relação entre as amostras soldadas com metal de base no estado “como recebido”, já que a princípio, quanto mais alto for o aporte térmico, maior será o grau de sensibilização e isso não ocorreu. Tanto a junta soldada com aporte térmico mais baixo quanto àquela soldada com alto aporte térmico, geraram um grau de sensibilização elevado. Este fato pode estar relacionado às tensões residuais presentes no metal de base como recebido, o que associado ao ciclo térmico de soldagem resultam numa cinética de sensibilização na zona termicamente afetada (ZTA) mais intensa do que no metal de solda, tornando-o mais susceptível ao processo de corrosão intergranular. Para que possamos confirmar esta hipótese realizamos uma

caracterização microestrutural na ZTA e uma micrografia mostrando as características desta região é apresentada na figura 49.

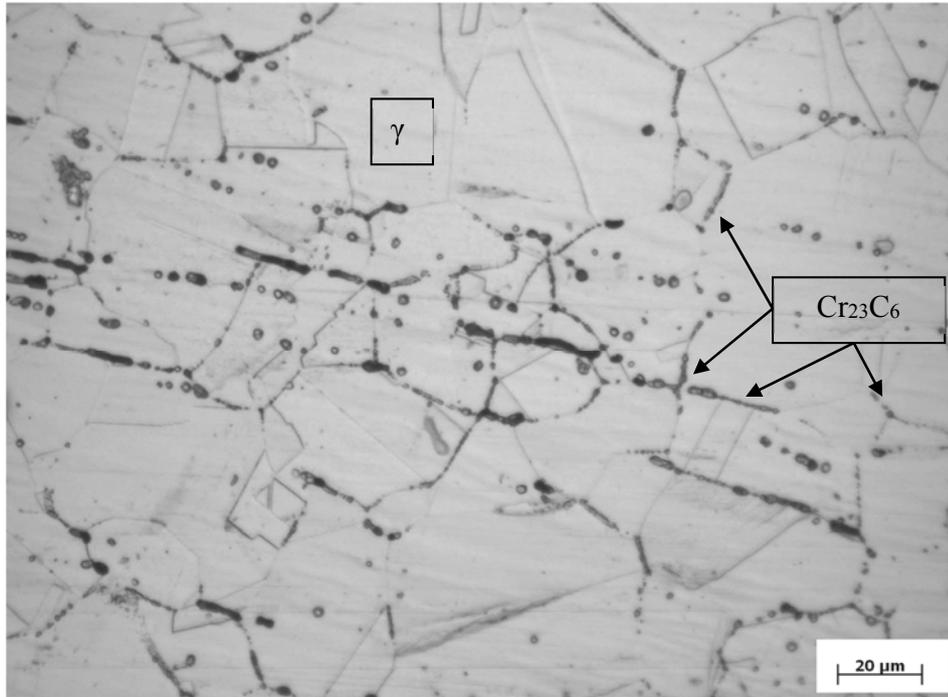


Figura 49 - Micrografia da ZTA da junta MB\_CR\_HH com aumento de 500x, utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

Na figura 49 é possível observar dois aspectos muito interessantes:

- 1) Ocorreu a precipitação de carbonetos de cromo (do tipo  $Cr_{23}C_6$ ) na região da ZTA;
- 2) Nestas regiões, onde observamos a precipitação de  $Cr_{23}C_6$  observamos ausência parcial de martensita induzida por deformação.

Realizamos a mesma análise para as amostras soldadas com baixo e alto aporte de calor a partir do metal de base parcialmente solubilizado. Observamos que nesta amostras não há a presença de  $Cr_{23}C_6$ , o que nos leva a crer que o efeito do aporte de calor foi capaz de eliminar a martensita induzida por deformação da ZTA sem promover o

processo de sensitização nesta região. Um exemplo da microestrutura desta região é apresentado na figura 50.



Figura 50 - Micrografia da ZTA da junta MB\_SOLUB\_HH com aumento de 200x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

### 3.5 Aporte térmico e a zona afetada termicamente (ZTA)

Com base nos resultados e na prévia discussão feita no item 3.4.3, iniciamos uma análise mais específica da ZTA, visto que no metal de solda o aporte de calor está diretamente relacionado à formação de ferrita  $\delta$ . A evolução microestrutural desta região depende, fundamentalmente, do ciclo térmico e da repartição térmica entre a ZTA e o metal de solda e da composição química dos metais de base e de adição. Geralmente a

ZTA apresenta três regiões distintas e importantes a saber: região de crescimento de grão, região de refino de grão e região subcrítica:

- A região de crescimento de grão, adjacente a linha de fusão, compreende a região do metal de base, mais próxima da solda, que foi submetida a temperaturas elevadas. Nesta situação, a estrutura austenítica sofre um grande crescimento de grão ( $\approx 900^{\circ}\text{C}$ ). Para as amostras em questão observamos apenas o crescimento do grão austenítico em todas as amostras soldadas e redução do teor de martensita induzida por deformação;

- A região de refino de grão, compreende a porção de junta aquecida a temperaturas comumente utilizadas na normalização dos aços ( $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ ). Para as amostras utilizadas no presente trabalho nesta região ocorreu o refino de grão, e um fenômeno que acreditamos ser um efeito sinérgico entre a precipitação de carbonetos de cromo e a redução da quantidade de martensita na ZTA das amostras: MB\_CR\_HH e MB\_CR\_LH. As micrografias das amostras MB\_CR\_HH e MB\_CR\_LH são apresentadas nas figuras 51 e 52.

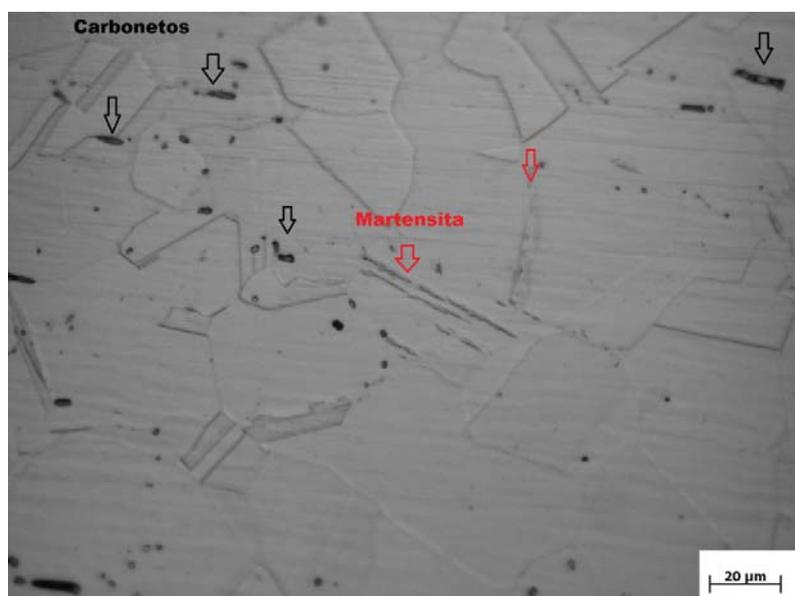


Figura 51 - Micrografia da ZTA da junta MB\_CR\_HH com aumento de 500x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

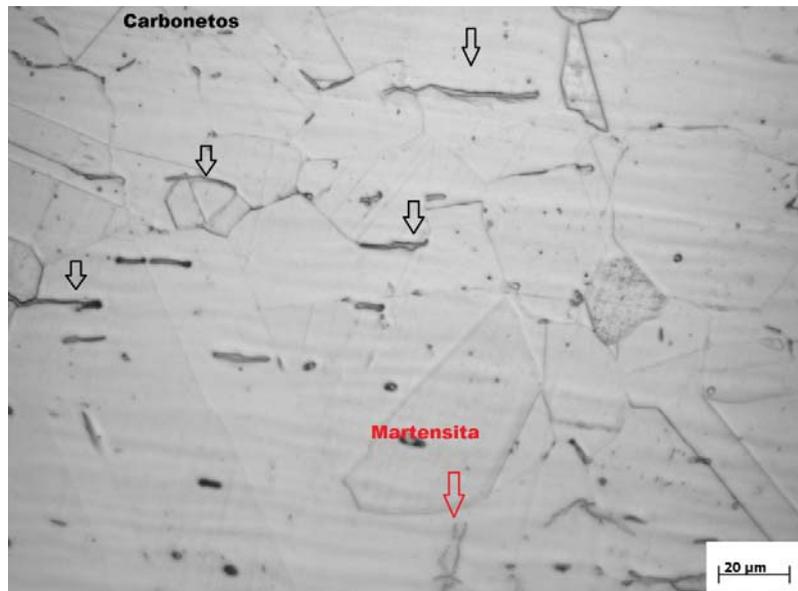


Figura 52 - Micrografia da ZTA da junta MB\_CR\_LH com aumento de 500x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

- A região intercrítica é a região mais afastada do cordão de solda. Nesta tem a maior quantidade de carbonetos, desaparecendo praticamente a martensita, possivelmente devido a temperatura na qual esta região permaneceu ( $\approx 400^{\circ}\text{C}$ ), pois conforme destacamos no item 3.1 esta temperatura é àquela em ocorre a reversão de martensita em  $\gamma$ . Além disso, outro fato que ampara esta hipótese é o fato da cinética de precipitação de carbonetos de cromo ser favorecida na faixa de temperaturas em  $500^{\circ}\text{C}$  e  $800^{\circ}\text{C}$  (comumente chama de  $t_{5/8}$ ). Logo temos dois processos cuja cinética de precipitação são favorecidas: reversão da martensita e precipitação de carbonetos de cromo. Nas figuras 53 e 54 apresentamos micrografias dessa região da junta soldada MB\_CR\_HH e MB\_CR\_LH.

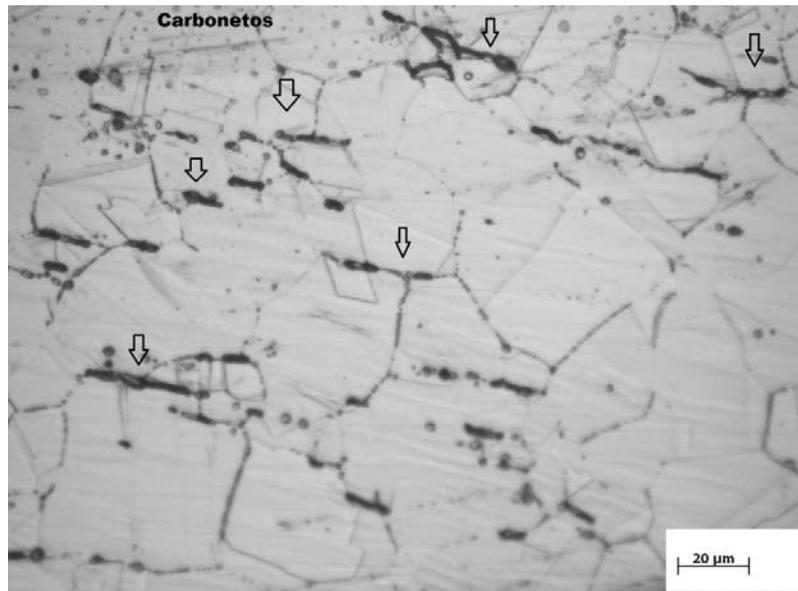


Figura 53 - Micrografia da ZTA da junta MB\_CR\_HH com aumento de 500x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

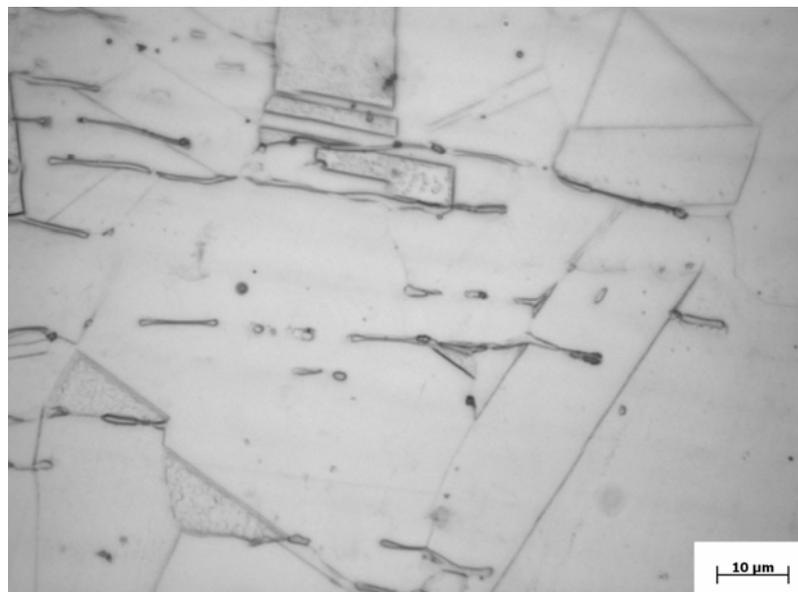


Figura 54 - Micrografia da ZTA da junta MB\_CR\_LH com aumento de 500x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

Na junta soldada com aporte térmico mais alto (MB\_CR\_HH) houve precipitação de carbonetos preferencialmente nos contornos de grão, já na junta soldada com aporte térmico mais baixo, a precipitação se deu também no interior do grão austenítico (MB\_CR\_LH). O que acreditamos ter ocorrido foi que para o mais baixo aporte térmico se comparado com a outra junta de mais alto aporte de calor a temperatura de permanência da região intercrítica ficou ainda mais próxima da temperatura inferior ( $\approx 500^{\circ}\text{C}$ ) da faixa de temperaturas de precipitação de carbonetos de cromo. Isto explicaria o fato de termos o processo de precipitação acontecendo nos contorno de grão  $\gamma$ - $\gamma$  e  $\gamma$ -martensita intragranular.

À medida que seguimos nos afastando do cordão de solda voltam a surgir novamente a martensita e os carbonetos (ainda dentro da região intercrítica, mas próximo ao metal de base não afetado termicamente). Ou seja, como a faixa de temperatura da reversão da martensita e a de precipitação de carbonetos é praticamente a mesma ( $400^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ ) torna os fenômenos concorrentes termicamente nesta região.

Nas juntas soldadas MB\_SOLUB\_HH e MB\_SOLUB\_LH devido ao tratamento térmico sofrido pelo MB houve um aumento do tamanho de grão e redução, quase por completa, da martensita induzida por deformação. Acreditamos que, possivelmente, durante o tratamento térmico de solubilização da chapa ( $1050^{\circ}\text{C}$  por 1 hora) tenha ocorrido uma diminuição da energia livre ( $\Delta G$ ) para a reação de reversão da martensita. Com relação a formação dos carbonetos uma explicação plausível seria de que o alívio de tensão residual durante a solubilização tenha promovido a diminuição da cinética de precipitação de carbonetos dos cromo, o que corrobora com a baixa relação  $I_r/I_a$  do ensaio DL-EPR. As micrografias da ZTA da junta MB\_SOLUB\_HH e MB\_SOLUB\_LH são apresentadas nas figuras 55 e 56.

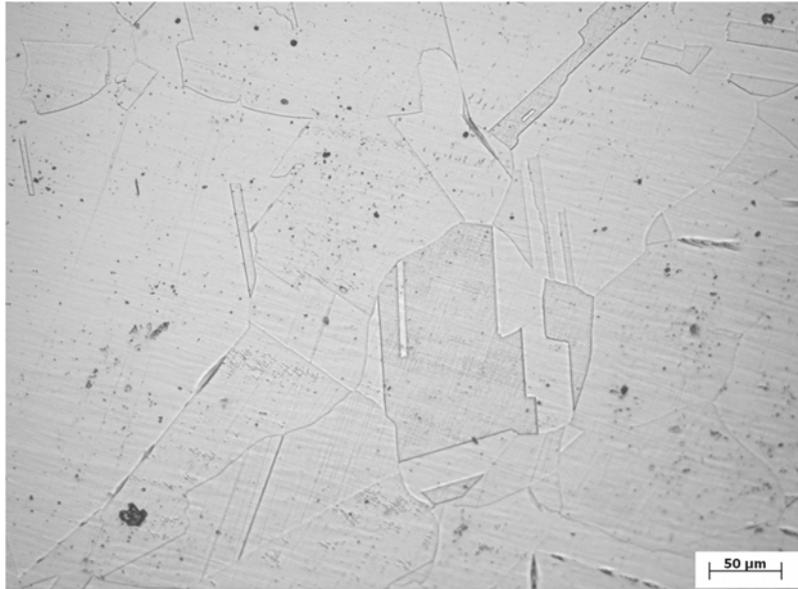


Figura 55 - Micrografia da ZTA da junta MB\_SOLUB\_HH com aumento de 200x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

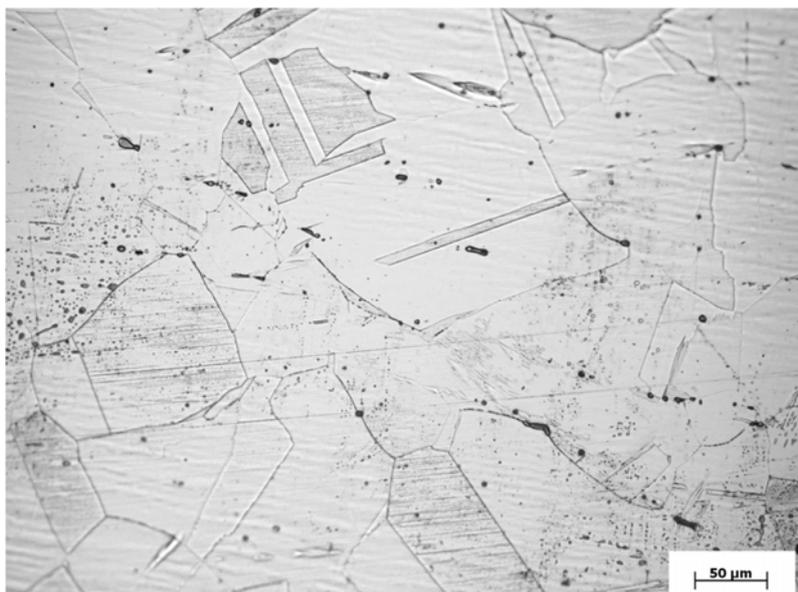
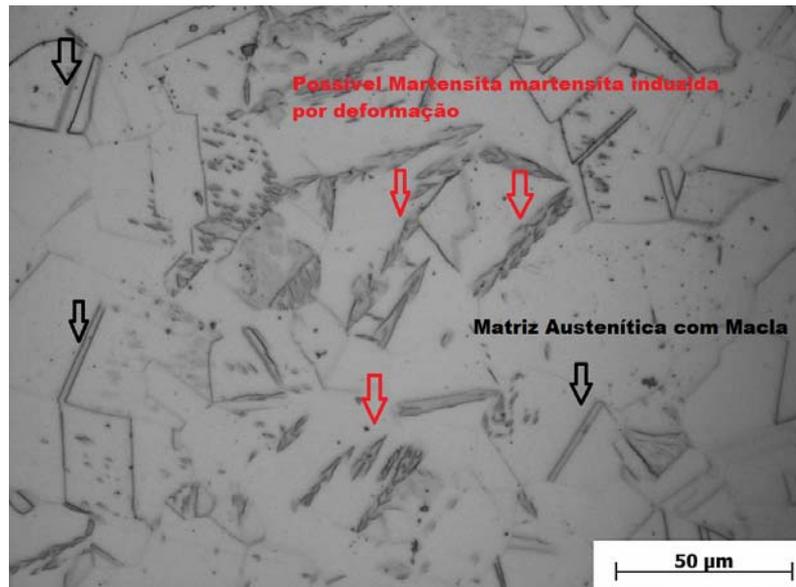
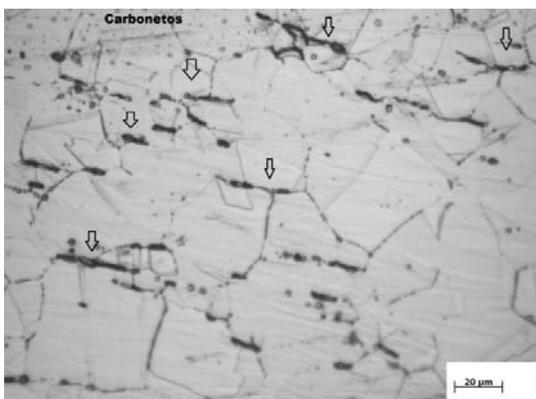


Figura 56 - Micrografia da ZTA da junta MB\_SOLUB\_LH com aumento de 200x, revelado utilizando o ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com ddp de 6V, por 150 segundos.

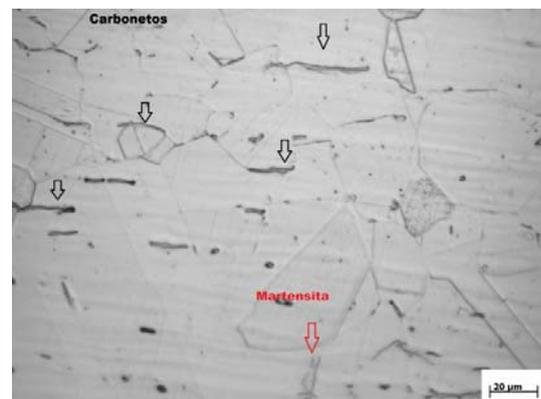
É possível observar uma leve precipitação de carbonetos e ausência de martensita induzida por deformação nestas regiões. Nas figuras 57 e 58 apresentam esquemas com visão geral da evolução da precipitação de carboneto de cromo e reversão da martensita na ZTA, tanto do metal de base no estado de como recebido quanto no metal de base solubilizado.



(a)MB\_CR



(b)MB\_CR\_HH



(c)MB\_CR\_LH

Figura 57 – Precipitação de precipitação de carboneto de cromo e reversão de martensita na ZTA da junta soldada com metal de base no estado de como recebido..

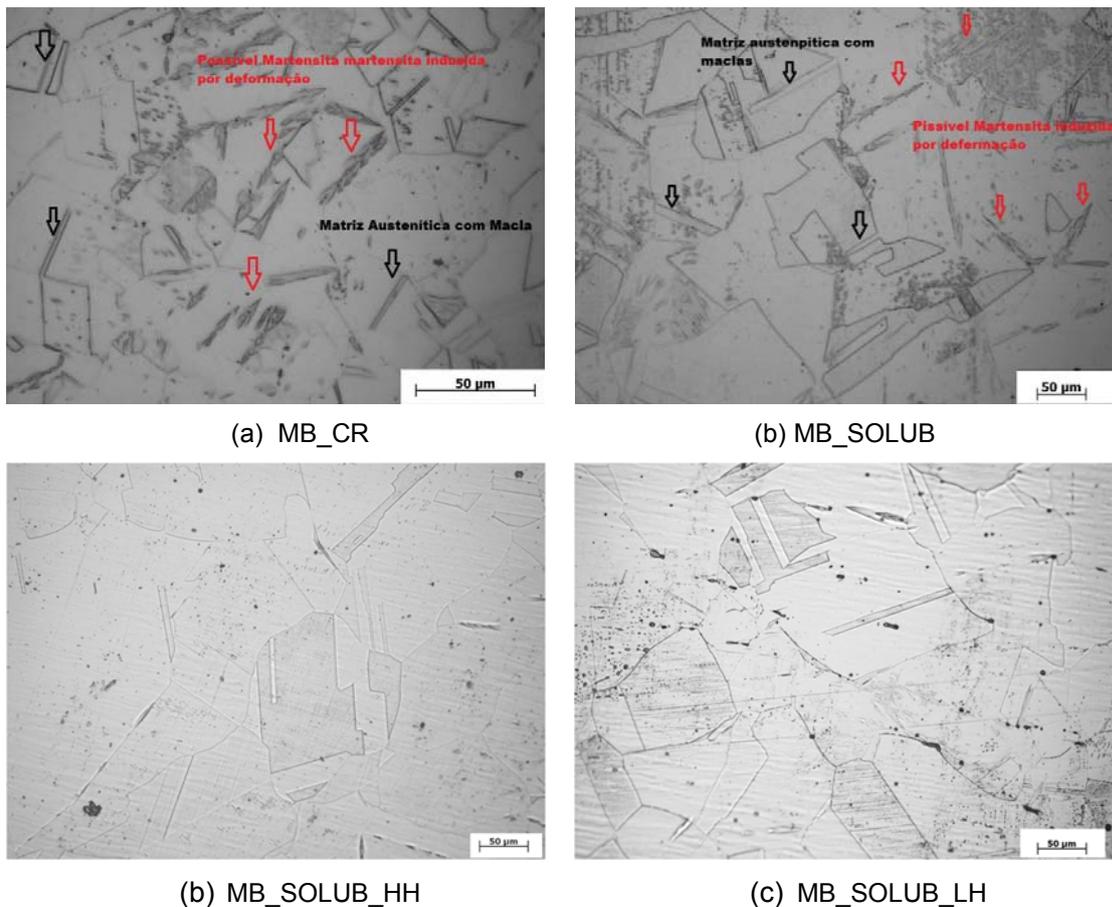


Figura 58 – Precipitação de carboneto de cromo e reversão da martensita na ZTA da junta soldada com metal de base no estado de solubilizado.

Comparando os esquemas das figuras fica mais claro que a maior quantidade de martensita no metal de base no estado de como recebido favoreceu a cinética de precipitação de carboneto de cromo, confirmado pelos resultados do ensaio DL-EPR, gerando valores mais elevados para estes.

### 3.6 Levantamento da Curva Padrão para Junta Soldada.

Para o trabalho em questão foi levantada a curva padrão para as diferentes juntas soldadas conforme especificado na figura 59.

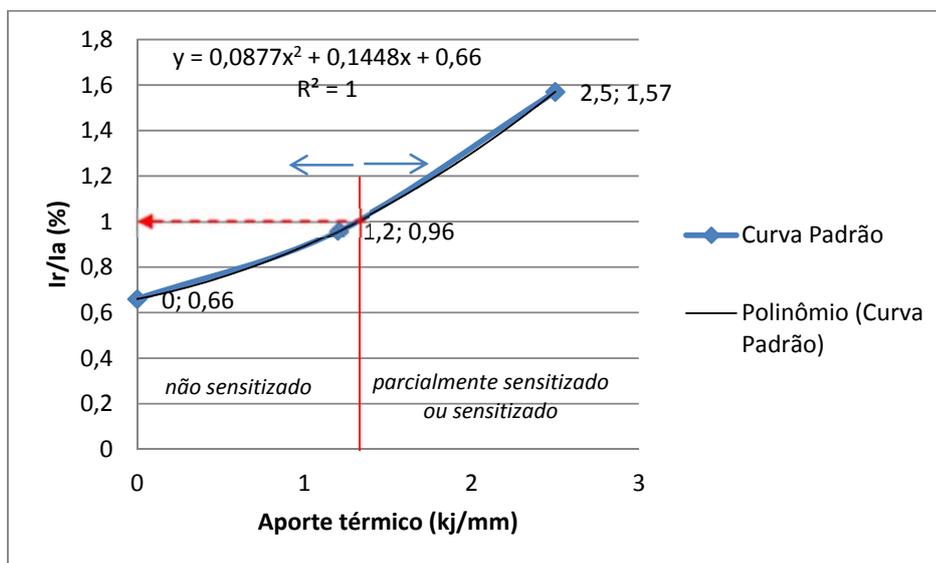


Figura 59 – Exemplo de Curva Padrão para junta soldada.

Conforme metodologia apresentada por Muri e colaboradores [23] e bem sintetizada na figura 28 (curva padrão proposta por Muri e colaboradores [23], para o mesmo metal de base, 304L) podemos destacar que é fundamental desenvolver uma metodologia similar para a junta soldada, conforme apresentado na figura 56, com os parâmetros do ensaio DL-EPR fixos. Neste caso cada aporte térmico pode ser relacionado com grau de sensitização obtido a partir da metalografia quantitativa ( $I_r/I_a$  [%] ; Aporte térmico [kJ/mm]). Além disso, é possível estabelecer um critério para selecionar a faixa de aporte de calor segura para soldagem deste aço, levando em consideração o processo de soldagem e o consumível utilizado, que neste caso deve ser  $\leq 1.2$  kJ/mm, correspondente a uma relação de  $I_r/I_a$  limite de 0,96% (material considerado não sensitizado segundo critério apresentado na tabela 7 do item 3.4, retirada da norma ISO 12732). Importante frisar que mesmo com o levantamento da curva padrão, a base para classificação ainda é a norma ISO 12732.

### 3.7 Ensaio de Resistência à Corrosão por Pite – Norma ASTM G48 (método A).

A massa de todas as amostras foi medida antes e após o ensaio. A tabela 11 abaixo apresenta os resultados obtidos através do ensaio.

Tabela 11 – Resultados do ensaio ASTM G48.

| Amostra     | ASTM G48           | Densidade de Pite   | Profundidade (mm) | Perda de Massa |
|-------------|--------------------|---------------------|-------------------|----------------|
|             | Quantidade de Pite | Pite/m <sup>2</sup> |                   |                |
| MB_CR       | 11                 | 3333,3333 +/-70     | 0,5938            | 0,3823         |
| MB_SOLUB    | 3                  | 909,0909 +/- 20     | 0,6847            | 0,3113         |
| 5% ε        | 0                  | -                   | -                 | 0,0067         |
| 10% ε       | 1                  | -                   | 0,5175            | 0,0217         |
| 20% ε       | 0                  | -                   | -                 | 0,0324         |
|             |                    |                     |                   |                |
| MB_CR_HH    | 4                  | 4040,4040 +/- 10    | 0,9557            | 1,7015         |
| MB_CR_LH    | 10                 | 11441,6475 +/- 23   | 0,7080            | 1,8903         |
| MB_SOLUB_HH | 8                  | 8080,8080 +/- 18    | 0,8402            | 1,4244         |
| MB_SOLUB_LH | 4                  | 4576,6590 +/- 12    | 0,4875            | 1,1020         |

Os maiores resultados de perda de massa foram gerados nas amostras MB\_CR, MB\_CR\_HH e MB\_CR\_LH. Comparando MB\_CR e MB\_SOLUB, também ocorreu maior degradação no metal de base no estado de como recebido, todos esses resultados coincide com a presença da martensita.

Nas amostras MB\_CR\_HH e MB\_CR\_LH ocorrem uma inversão de resultados, uma vez que se espera que quanto maior o aporte térmico, maior seria a susceptibilidade de corrosão por pite. Tal fato pode ter ocorrido pela reversão de parte da martensita em austenita na ZTA da junta soldada.

As figuras 60 e 61 mostram imagens tiradas no decorrer do ensaio ASTM G48.

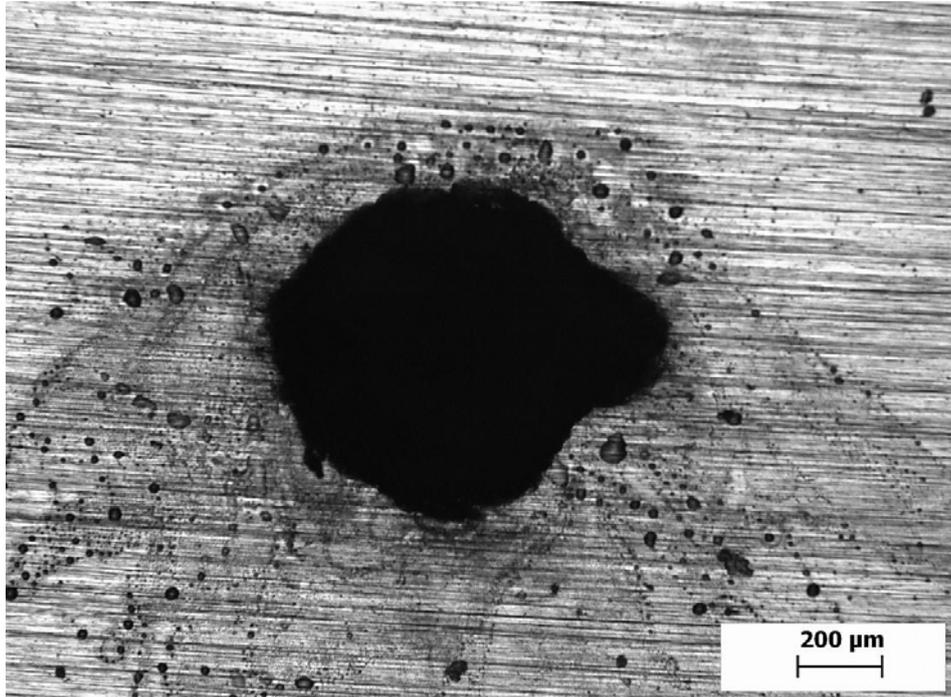


Figura 60 - Pite no MB\_CR, aumento de 50x.

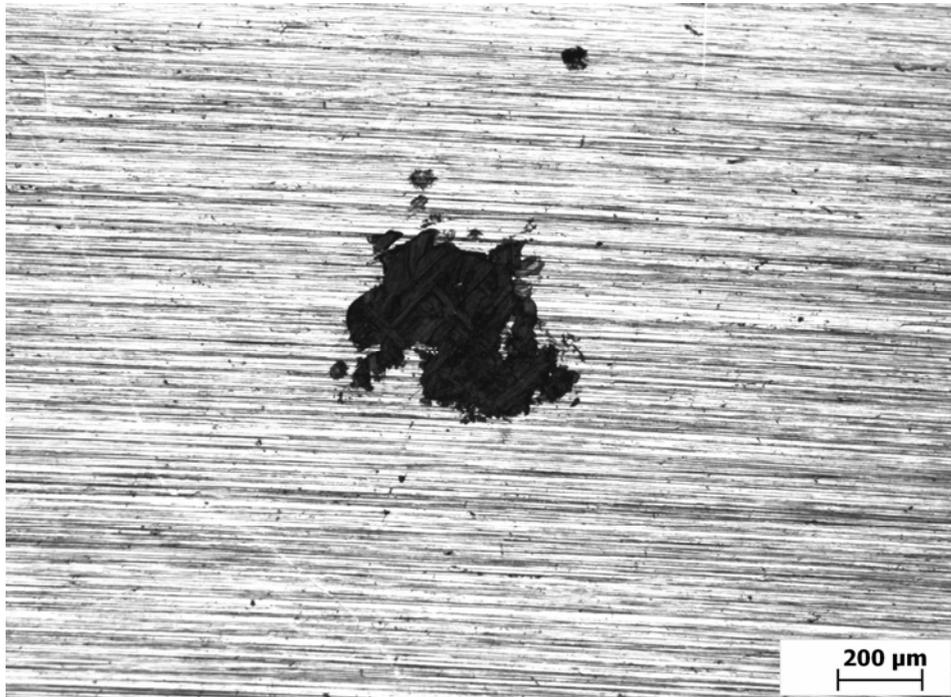


Figura 61 – Pite no MB\_SOLUB, aumento de 50x.

### 3.8 Comparação entre os Resultados dos Ensaios DL – EPR e Resistência à corrosão por Pite

O ensaio realizado com a Norma ASTM G48 é qualitativo, enquanto o ensaio DL-EPR é quantitativo, então a comparação entre os ensaios será meramente uma avaliação de tendência dos resultados.

Os resultados de perda de massa mostram uma relação diretamente proporcional entre os resultados do ensaio DL-EPR, ou seja, quanto maior a relação  $I_r/I_a$ , maior é a perda de massa, assim como a densidade e quantidade de pite também aumentam. A tabela 12 apresenta esses resultados.

Tabela 12 – Tabela comparativa entre os resultados dos ensaios de corrosão.

| Amostra     | DL-EPR    | ASTM G48           | Densidade de Pite   | Perda de Massa |
|-------------|-----------|--------------------|---------------------|----------------|
|             | $I_r/I_a$ | Quantidade de Pite | Pite/m <sup>2</sup> |                |
| CR          | 6,73      | 11                 | 3333,3333 +/-70     | 0,3823         |
| SOL         | 0,66      | 3                  | 909,0909 +/- 20     | 0,3113         |
| 5% ε        | 0,28      | 0                  | -                   | 0,0067         |
| 10% ε       | 0,61      | 1                  | -                   | 0,0217         |
| 20% ε       | 0,60      | 0                  | -                   | 0,0324         |
| MB_CR_HH    | 5,25      | 4                  | 4040,4040 +/- 10    | 1,7015         |
| MB_CR_LH    | 5,71      | 10                 | 11441,6475 +/- 23   | 1,8903         |
| MB_SOLUB_HH | 1,57      | 8                  | 8080,8080 +/- 18    | 1,4244         |
| MB_SOLUB_LH | 0,96      | 4                  | 4576,6590 +/- 12    | 1,1020         |

A corrosão intergranular assim como a corrosão localizada está relacionada diretamente com a estabilidade do filme passivo. Assim sendo, quanto maior o grau de sensibilização da amostra, menor é a estabilidade do filme protetor permitindo uma maior

corrosão localizada do material. O mesmo acontece na susceptibilidade de corrosão a pite segundo a Norma ASTM G48, em que a resistência à corrosão por pite diminuiu com o aumento do grau de sensibilização do material.

## 4. Conclusão

Em função dos resultados apresentados neste trabalho podemos concluir que:

- Os resultados dos ensaios de DL-EPR mostram que a técnica é sensível à mudança microestrutural, seja a presença de martensita induzida por deformação seja a presença de carbonetos de cromo. Entretanto, os resultados necessitam sempre de uma caracterização microestrutural minuciosa, durante o desenvolvimento da metodologia experimental;
- O método DL-EPR é rápido e simples de ser aplicado; o investimento inicial com equipamentos é relativamente baixo, sendo necessário o aperfeiçoamento técnico e desenvolvimento de metodologia experimental com levantamento de uma curva padrão;
- Se desenvolvida uma metodologia experimental, o ensaio pode ser usado como uma ferramenta poderosa no setor de controle de qualidade (inspeção em juntas soldadas) e em testes de recebimento do material;
- O processo Tandem GMAW, ainda que não tão divulgado ou com uso restrito, é bastante promissor, devido a sua característica em ser um processo de alta produtividade e com controle simples dos parâmetros de soldagem. Outro aspecto técnico que torna este processo extremamente atraente é o fato do mesmo resultar numa junta soldada com um cordão com bom acabamento superficial;
- O material fornecido pode não ter recebido o tratamento térmico adequado para reverter essa martensita em austenita. Este fato pode ser o principal fator no que tange o controle de qualidade das juntas soldadas em questão, visto que as faixas de temperaturas de reversão da martensita e precipitação de carbonetos se superpõem. Além disso, também pode estar limitando a faixa de aportes de calor apropriados para soldagem em função do aumento da susceptibilidade à formação de fases e/ou microconstituintes que reduzem sua resistência à corrosão localizada.

## **5. Proposta para trabalhos futuros**

Como principal proposta para trabalhos futuros fica o desenvolvimento de um estudo acerca da real influência da martensita induzida por deformação na cinética de precipitação de carbonetos de cromo, visto que este fato foi somente superficialmente abordado durante o desenvolvimento do trabalho. Aspectos relacionados à termodinâmica do processo de formação e reversão da martensita, bem como a influência destes na cinética de formação de carbonetos de cromo devem ser melhor compreendidos por se tratar de um problema com aplicação direta para a indústria.

## 6. Referências

1. KRAUSS, G.2005. **Steels. Processing, Structure and Performance**, ASM Internation.
2. CARBÓ, H.M. 2001. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação**. Acesita, Núcleo Inox.
3. CHIAVERINI, V.1990. **Aços e Ferros Fundidos**. 6° Edição. ABM.
4. SATHIRACHINDA, N., PETTERSON, R., WESSMAN, S., KIBISSAKK, U., PAN, J. **Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel—Implications and limitations**. Electrochimica Acta, Elsevier.2010
5. MOREIRA, M.F. e LEBRÃO, S.M.G. **Aços inoxidáveis**.
6. KWIETNIEWSKI, C. E. F e KISS, F.J. 2010. **Metalografia e Tratamento Térmico de Aços e Ferros Fundidos**. Laboratório de Metalurgia física –LAMEF. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
7. LOMBARDI, C.C.M. 1993. **Estudo da Influência da Fase Ferrítica Sobre o Comportamento de Corrosão de Aços inoxidáveis Austeníticos**. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Ciência na Área de Reatores Nucleares de Potência e

Tecnologia do combustível Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

8. WILDE, B. E. ***The Influence of Silicon on the Pitting Corrosion Resistance of on 18Cr-8Ni Stainless Steel.*** *Corrosion*, 42 (3) :147-51, 1986.
9. DEVINE, T. M. ***Mechanism of Intergranular Corrosion and Pitting Corrosion of Austenitic and Duplex 308 Stainlees Steel.*** *Journal of the Electrochemical Society*, 126(3):374-85, 1979.
10. LOPES, J. A. M. ***Avaliação de Técnicas Eletroquímicas para Quantificação de Graus de Sensitização de um Aço AISI 304.*** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Rede Temática em Engenharia de Materiais, REDEMAT.
11. SHRINIVAS, V., VARMA, S.K., MURR, L.E., ***Deformation-Induced Martensitic Characteristics in 304 and 316 Stainless Steels During Room-Temperature Rolling.*** *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, pp. 661-671, 1995.
12. SANTOS, T.F.A, ANDRADE, M.S e CASTRO, A. L. R. 2009. ***Efeito da taxa de aquecimento na reversão da martensita induzida por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304.*** *Revista Escola de Minas*, Janeiro/2009.

13. PORTER, D.A., EASTERLING, K.E., ***Phase Transformations in Metals and Alloys***, Chapman & Hall, second edition, London, 1992.
  
14. LACOMBE, P., BAROUX, B., BERANGER, G.; ***Stainless Steel***, Les Editions de Physique, first edition, Les Ulis, 1993.
  
15. GOMES, T.E. ***Efeitos da Temperatura de laminação na formação e na reversão de Martensita Induzida por Deformação no Aço Inoxidável Austenítico AISI 304L***. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia de Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
  
16. ***A Soldagem GMAW com Duplo Arame e SAW Múltiplos Arames***. Departamento de Engenharia Mecânica, DEMEC. UFMG.
  
17. BRAVARENSE, A, Q. ***Processo de Soldagem GMAW Pulsado***. Universidade Federal de Minas gerais, UFMG. Grupo de Robótica, Soldagem e Simulação.
  
18. Mogrvejo, M. G. ***Estudo do Processo MIG-MAG com Dois Arames e Único Arame***. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade federal de Santa Catarina.

19. GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.
20. PANOSSIAN, Z., **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**, IPT, cap.3, 1993.
21. **Passividade.pdf**. Laboratório de Pesquisa em Corrosão, LAPEC. [Online] [http://www.ufrgs.br/lapec/wa\\_files/passividade.pdf](http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/passividade.pdf), acessado em 29/10/13.
22. SOLOMON, H. D. DEVINE Jr. T. M. **Duplex stainlees steels – a tale of two phases**. In: Duplex stainlees steels – conference proceeding. ASM Metals Park: Ohio 1982 p.693-756
23. MURI, P. **Avaliação Crítica do Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica Aplicado a Aços Inoxidáveis Austeníticos**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia de Metalúrgica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
24. SANTOS, G.S, CONCEIÇÃO, A. L, SILVA, F. B, PINTO, G. F. M, DANIEL, R. **Estudo dos Mecanismos de Corrosão Intergranular em Componentes Soldados de Aços Inoxidáveis**.

25. WOLYNEC, S. ***Técnicas Eletroquímicas em Corrosão***. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica de São Paulo.
26. NORMA ISO 12732 - ***Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method)***.
27. NORMA ASTM G48 – ***Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution***II.
28. NORMA ASTM A262 – ***Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels***II.
29. SOUSA, F.V.V, ASSIS, K.S, MOTA, R.O, NUNES, F.C, MATTOS, O. R, MATTOS, I.C.P.M. ***Análise crítica da técnica de EPR para medida do grau de sensitização em aços inoxidáveis*** II, In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.

30. V. Kain \*, K. Chandra, K.N.Adhe, P.K. De ***Effect of cold work on low-temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels.***