UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

LUIS HENRIQUE GUILHERME

Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por SATG entre as ligas
AISI 316L e AISI 444

SÃO CARLOS

2011

LUIS HENRIQUE GUILHERME

**Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por SATG entre as ligas
AISI 316L e AISI 444**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Versão Corrigida

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

G953e Guilherme, Luis Henrique.
 Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por
SATG entre as ligas AISI 316L e AISI 444. / Luis Henrique
Guilherme ; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São
Carlos, 2011.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais e Área
de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais)- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

 1. Soldagem. 2. Junta tubo-espelho soldada. 3. Liga
AISI 316L. 4. Liga AISI 444. 5. Corrosão generalizada. 6.
Corrosão por pite. 7. Corrosão intergranular. I. Título.

Ao meu filho, L.H.Guilherme Filho, por ser uma fonte de inspiração e renovação.

*À minha esposa, Gisele, pelo amor, paciência e companheirismo durante este
período de intenso trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade concedida.

Agradeço ao amigo, professor e orientador, prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira, por estimular o meu trabalho e contribuir significativamente para o meu crescimento profissional.

Agradeço aos meus pais, José Luis e Lucinéia, pelo amor e apoio incondicional.

À minha esposa, Gisele, e ao meu filho, Guilherme, por sempre estarem ao meu lado, me apoiando nos momentos mais difíceis.

Aos técnicos do SMM-EESC-USP pelo apoio para a realização dos ensaios deste trabalho, em especial ao Silvano.

Agradeço aos amigos da empresa Citrotec, em especial ao Baltazar e Cicone, pelo apoio e incentivo na iniciação do mestrado.

Agradeço a diretoria da empresa Citrotec pelo apoio na realização do mestrado e auxílio para a preparação das amostras.

Ao prof. Dr. Carlos Alberto Picon, pelo suporte na execução dos ensaios eletroquímicos de corrosão.

Ao prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, pela valiosa discussão a respeito dos ensaios de corrosão, e também pela contribuição significativa ao trabalho ao participar da banca examinadora.

Ao prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto, pelo conhecimento transmitido e agregado a este trabalho, ao participar da banca examinadora.

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro.

À FAPESP pela bolsa de mestrado concedida processo nº. 2010/04586-1.

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

RESUMO

GUILHERME, L.H. (2011). **Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por SATG entre as ligas AISI 316L e AISI 444**. 2011. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Nos últimos anos houve, no Brasil, um significativo investimento em usinas de álcool para suprir a demanda. Todavia, surgiram problemas de natureza econômica e ambiental, já que a tecnologia atualmente utilizada nas destilarias de álcool produz em média 13 litros de vinhaça para cada litro de álcool. Na busca de uma solução para reduzir o volume deste resíduo, desenvolveu-se um equipamento para concentração de vinhaça, denominado Ecovin, pela empresa Citrotec localizada em Araraquara-SP. Para cada Ecovin são utilizados cerca de 4000 tubos com costura nos trocadores de calor, e para reduzir seu custo de fabricação, avaliou-se como opção o uso de tubos da liga AISI 444. Inserido neste contexto, o presente trabalho procurou caracterizar os mecanismos de corrosão e mostrar de forma comparativa o desempenho dos tubos nas juntas tubo-espelho. Estudo-se, portanto, dois tipos de junta, a do projeto atual, composta por chapa e tubo da liga AISI 316L; e a nova proposta, composta por chapa da liga AISI 316L e tubo da liga AISI 444. Para tanto, iniciou-se com a avaliação da soldabilidade das ligas estudadas, através da caracterização microestrutural, qualificação do procedimento de soldagem da junta tubo-espelho e de ensaios de sensitização nas soldas. Em seguida, ensaios de perda de massa por imersão foram realizados nas soluções de 0,5 M H_2SO_4 e 0,5 M HCl, nas temperaturas de 30°C, 50°C, 70°C e 90°C, de acordo com o intervalo de temperatura de operação do Ecovin. Nas mesmas soluções, e na temperatura ambiente, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica em amostras que reproduziram o ciclo térmico de soldagem das juntas tubo-espelho estudadas, nas regiões do metal de base, zona afetada pelo calor (ZAC) e no metal de solda. Na junta tubo-espelho a corrosão ocorreu preferencialmente na ZAC formada entre a interface tubo-metal de solda, e no cordão de solda à margem do tubo, com a atuação de mecanismos de corrosão generalizada e localizada. Na junta tubo-espelho dissimilar observou-se que o processo corrosivo foi predominante na

superfície do tubo AISI 444, típico do mecanismo de corrosão galvânica, onde o tubo AISI 444 caracterizou-se como a região anódica. O desempenho da liga AISI 316L, assim como a junta soldada composta somente por essa liga, apresentou um melhor desempenho em corrosão, porém, na solução contendo cloreto, a variação da temperatura exerceu uma influência proporcional para ambos os casos avaliados nesse estudo. Destaca-se ainda que a liga AISI 316L sofreu corrosão por pite na ZAC e no metal de solda, em ambas as soluções, com maior severidade do que a liga AISI 444. Os resultados obtidos indicam que para a aplicação requerida, o tubo AISI 444 pode ser utilizado na temperatura de 50°C com satisfatório desempenho e similar à junta composta somente por AISI 316L.

Palavras-chave: Junta tubo-espelho soldada. Liga AISI 316L. Liga AISI 444. Corrosão generalizada. Corrosão por pite. Corrosão intergranular.

ABSTRACT

GUILHERME, L.H. (2011). **Study of corrosion process on tube-to-tubesheet welded joints performed with TIG process and using AISI 316L and AISI 444 alloys.** 2011. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Recently in Brazil there has been constant investments in ethanol plants, to supply the internal and external market, resulting at a high increase of the volume of this product. However, economical and environmental problems arose because of this new demand, whereas the current technologies produce thirteen liters of vinasse for each liter of alcohol. Each ECOVIN uses nearly 4000 welded tubes in the heat exchangers, and there is an option to use welded AISI 444 alloy tubes in order to reduce the manufacture costs of the ECOVIN. In this context, this work determines the corrosion mechanisms and analyzes the performance of welded tubes and the tube-to-tubesheet welded joints. The following types of tube-to-tubesheet were evaluated: current welded joints of this project, with all components manufactured with AISI 316L alloy; and the welded joint suggested for the project, using the welded tubes of AISI 444 alloy and the plate of AISI 316L alloy. For this purpose, the first step was to evaluate the weldability of the studied alloys, through microstructural characterization, welding procedure qualification and the intergranular corrosion test. After that, mass loss tests were conducted in 0,5 M H_2SO_4 and 0,5 M HCl solutions, at 30°C, 50°C, 70°C and 90°C, according to the temperature range of the equipment operating. Electrochemical polarization tests were made in the same solution concentration used in the mass loss tests, but only in room temperature. These tests were made in samples that were welded with the same thermal cycle of the tube-to-tubesheet welded joints, and the evaluations were made on the base metal, heat affected zones and weld metal. The uniform and localized corrosion process occurred preferentially in the interface formed between tube and weld metal, and on weld metal near the tubes. In the tube-to-tubesheet dissimilar welded joints, it was observed that the corrosion process was predominant on the surface of AISI 444 alloy, probably because of the galvanic corrosion process, where the AISI 444 was an anodic region. The best performance on corrosion process was observed in AISI

316L, both the base metal and the similar welded joints. However, for the tests in chloride environment, in this process, the temperature caused a proportional influence in the corrosion rate of AISI 316L and AISI 444. In the AISI 316L alloy it was observed nucleation of pitting in HAZ and in weld metal, in both solutions, and more aggressive than observed in the AISI 444 alloy. The results showed that the AISI 444 alloy can be applied for the initial ranging temperatures of the equipments' operation, with satisfactory performance.

Key-words: Tube-to-tubesheet welded joints. AISI 316L alloy. AISI 444 alloy. Uniform corrosion. Pitting corrosion. Intergranular corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual em massa dos principais elementos de liga presentes nos aços em estudo, AISI 444 e AISI 316L	35
Figura 2 - Taxa de corrosão de aços ao cromo expostos por 10 anos a uma atmosfera industrial	36
Figura 3 - Família dos aços inoxidáveis austeníticos	39
Figura 4 - (a) Seção do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni a 650°C; (b) Efeito do Ni e Cr no equilíbrio da constituição de um aço com 0,1%C.....	41
Figura 5 - Família dos aços inoxidáveis ferríticos	45
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr	46
Figura 7 - Mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis na indústria química	52
Figura 8 - Tipos comuns de pites.....	53
Figura 9 - Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma solução aerada de NaCl	55
Figura 10 - Diagrama TTS para um aço inoxidável austenítico do tipo 18-10, efeito devido à precipitação de $M_{23}C_6$	58
Figura 11 - Sensitização da ZAC de um aço inoxidável austenítico soldado	59
Figura 12 - Esboço da ZAC de um aço inoxidável sensibilizado pela soldagem	60
Figura 13 - Microestruturas sensibilizadas, observando-se o total contorno dos grãos por “valas” de (a) aço inoxidável austenítico; (b) aço inoxidável ferrítico	61
Figura 14 - Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica	63
Figura 15 - Efeito do teor de cromo no potencial de pite de uma liga Fe-Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C	64
Figura 16 - Efeito do teor de níquel no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C	65
Figura 17 - Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr-13%Ni em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C	66
Figura 18 - Curva de polarização potenciodinâmica	69
Figura 19 - Classificação dos processos de soldagem	70

Figura 20 - Apresentado em: (a) Desenho esquemático da soldagem SATG; (b) Foto representativa do processo	74
Figura 21 - Efeito do tipo de corrente e polaridade na soldagem SATG	78
Figura 22 - Diagrama de Schaeffler para previsão da microestrutura da solda entre a liga AISI 316L e AISI 444, considerando uma diluição de 50%.	81
Figura 23 - Diagrama de Schaeffler.....	84
Figura 24 - Tipos de morfologias da ferrita δ na zona fundida de aços inoxidáveis austeníticos.....	85
Figura 25 - Diagrama WRC-92	87
Figura 26 - Microscópio utilizado nos ensaios metalográficos	95
Figura 27 - Junta tubo-espelho soldada	96
Figura 28 - Cálculo da diluição	98
Figura 29 - Preparação das juntas soldadas para o ensaio de sensitização	100
Figura 30 - Aparelho utilizado nos ensaios de perda de massa por imersão	101
Figura 31 - Esquema de definição dos intervalos de tempo e identificação das amostras para o ensaio de avaliação da corrosividade do metal e do meio	102
Figura 32 - Preparação do tubo para ensaio de perda de massa por imersão	103
Figura 33 - Junta tubo-espelho preparada para ensaios de perda de massa por imersão mostrando em (a) esboço da junta; (b) face externa, solda e tubo que entram em contato com o eletrólito; (c) face interna da junta protegida por pintura.	104
Figura 34 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão	106
Figura 35 - Esquema de localização do eletrólito sobre o corpo de prova para ensaio de polarização potenciodinâmica	107
Figura 36 - Previsão da microestrutura da região de solda com base no diagrama de Schaeffler e determinação do FN pelo WRC-92, sendo (a) junta 316/316; (b) junta 444/316.....	110
Figura 37 - Microestrutura da chapa de aço inoxidável AISI 316L. Observado em (a) microestrutura do metal de base sem ataque químico, evidenciando as inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz; (b) microestrutura do metal de base após ataque com água régia; (c) Microestrutura da ZAC da chapa e do metal de solda após soldagem	111

Figura 38 - Microestrutura do tubo de aço inoxidável AISI 316L. Observado em (a) microestrutura do metal de solda da costura do tubo; (b) Microestrutura do metal de base	112
Figura 39 - Microestrutura do tubo de aço inoxidável AISI 444. Observado em (a) Microestrutura do metal de base sem ataque químico, evidenciando as inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz (óxido, nitretos ou carbonitretos de titânio); (b) Microestrutura da ZAC evidenciando o aumento do tamanho de grão devido ao ciclo térmico de soldagem; (c) Detalhe do contorno e tamanho de grão da zona termicamente afetada	114
Figura 40 - Análise metalográfica por macrografia da junta tubo-espelho soldada 316/316 observado em (a), (b) e (c) a completa fusão entre o metal de solda e o metal de base, e a compactação do tubo no espelho pelo processo de expansão por mandrilagem; e em (d) observou-se a formação de um microporo na interface de fusão da solda, aceitável pela dimensão observada	115
Figura 41 - Análise metalográfica por macrografia da junta tubo-espelho soldada 444/316 observado em (a) e (b) satisfatória fusão entre o metal de adição e a junta tubo-espelho; e em (c) e (d) microestrutura de granulação grosseira na ZAC do tubo	116
Figura 42 - Fotomicrografias do ensaio de sensitização da microestrutura do tubo com costura AISI 316L. Observado em (a), (b) e (c) a microestrutura da ZAC apresentando a formação de valas nos contornos de grão; (d) Metal de solda isento de precipitação de carbonetos de cromo ao MO	118
Figura 43 - Fotomicrografia do ensaio de sensitização da microestrutura do tubo com costura AISI 444. Observado em (a) Microestrutura do metal de base com a formação de degraus e valas nos contornos de grãos; (b) e (c) Microestrutura da ZAC sensitizada, com mais de um grão contornado completamente por valas; (d) Região do metal de solda bruto de fusão com um grão completamente contornado por vala nos contornos de grãos	120
Figura 44 - Fotomicrografia do ensaio de sensitização da microestrutura da junta tubo-espelho soldada 316/316. Observou em (a), (b) e (c) a formação de valas nos contornos de grão localizados na margem da linha de fusão do metal de solda com a chapa; (d) Formação de valas na margem da linha de fusão do metal de solda com o tubo, e degraus nos contornos de grãos do tubo na região do metal de base	122
Figura 45 - Fotomicrografia do ensaio de sensitização da microestrutura da junta tubo-espelho soldada 444/316. Observou em (a) a formação de valas no contorno de grãos da chapa AISI 316L; (b) Valas no contorno de grão localizado na margem da linha de fusão do metal de solda com a chapa AISI 316L; (c) e (d) Microestrutura da ZAC da liga AISI 444 com a formação de degraus nos contornos de grãos	124

Figura 46 - Variação da taxa de corrosão dos tubos com costura em 0,5 M H_2SO_4 com a temperatura mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) a curva do tubo 316L na escala secundária, de modo a observar a inclinação das curvas de forma comparativa	126
Figura 47 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 316L em 0,5 M H_2SO_4 mostrando em (a) Aspecto visual de corrosão nos riscos superficiais no ensaio a temperatura ambiente; (b) Corrosão localizada próximo a riscos superficiais no ensaio a 70°C; (c) e (d) Corrosão localizada no cordão de solda a 90°C	129
Figura 48 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 444 em 0,5 M H_2SO_4 mostrando em (a) Corrosão localizada no metal de solda e na ZAC no ensaio a 30°C; (b) Observado corrosão localizada no metal de solda no ensaio a 50°C; (c) Corrosão generalizada com ataque preferencial na ZAC a 70°C; (d) Corrosão generalizada a 90°C	132
Figura 49 - Variação da taxa de corrosão dos tubos com costura em 0,5 M HCl com a temperatura, mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) curva de corrosão do tubo AISI 316L na escala secundária, com a finalidade de observar a inclinação das curvas de forma comparativa	133
Figura 50 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 316L em 0,5 M HCl mostrando em (a) Ensaio a 30°C apresentando manchas do produto de corrosão nas regiões de quebra da camada passiva e a formação de pites; (b) Aspecto de uma superfície que lembra abrasão pela atuação da corrosão localizada no ensaio a 70°C; (c) Pites alinhados na margem da solda no ensaio a 90°C; (d) No ensaio a 90°C formação de um pite no centro do cordão de solda	136
Figura 51 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 444 em 0,5 M HCl mostrando em (a) e (b) Ensaio a 30°C mostrando os pites formados no cordão de solda e na ZAC; (c) e (d) Aspecto superficial típico da predominância da corrosão generalizada observada nos ensaios a 50°C, 70°C e 90°C	138
Figura 52 - Variação da taxa de corrosão das juntas tubo-espelho em 0,5 M H_2SO_4 com a temperatura, mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) curva de corrosão da junta 316/316 na escala secundária, com a finalidade de observar a inclinação das curvas de forma comparativa	140
Figura 53 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 316/316 em 0,5 M H_2SO_4 apresentado em (a) Corrosão localizada na interface tubo-metal de solda na temperatura ambiente; (b) Corrosão localizada no metal de solda no ensaio a 50°C; (c) Fotomicrografia após ensaio a 70°C mostrando poros alinhados devido a corrosão localizada no centro do cordão de solda; (d) Atuação simultânea da corrosão localizada e generalizada no ensaio a 90°C	143
Figura 54 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 444/316 em 0,5 M H_2SO_4 apresentado em (a) Corrosão localizada na interface tubo-metal de solda a temperatura ambiente; (b) Aspecto superficial da junta após ensaio a 50°C; (c)	

Trinca longitudinal ao longo da costura do tubo no ensaio a 70°C; (d) Trinca transversal em toda extensão do metal de solda no ensaio a 90°C.....	146
Figura 55 - Variação da taxa de corrosão das juntas tubo-espelho em 0,5 M HCl com a temperatura, mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) curva de corrosão da junta 316/316 na escala secundária, com a finalidade de observar a inclinação das curvas de forma comparativa	147
Figura 56 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 316/316 em 0,5 M HCl apresentado em (a) Incrustação de produto de corrosão na região de fechamento de arco; (b) Corrosão localizada no metal de solda próximo à margem do tubo; (c) Corrosão localizada preferencial na intersecção entre as soldas da costura do tubo e da junta tubo-espelho; (d) Acentuada corrosão localizada no metal de solda	150
Figura 57 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 444/316 em 0,5 M HCl apresentando em (a) Corrosão localizada no metal de solda junto à margem do tubo; (b) A corrosão preferencial da superfície do tubo; (c) acentuada corrosão da ZAC da interface tubo-metal de solda; (d) Severa corrosão localizada no metal de solda e na superfície do tubo, enquanto a superfície da chapa mantêm-se conservada	153
Figura 58 - Comparação entre curvas de polarização da junta soldada 316/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄ , com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s	155
Figura 59 - Comparação entre curvas de polarização da junta soldada 316/316 em 0,5 M HCl, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s	158
Figura 60 - Comparação entre curvas de polarização do metal de base da junta soldada 444/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄ , com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s	161
Figura 61 - Comparação entre curvas de polarização da zona afetada pelo calor da junta soldada 444/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄ , com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s	161
Figura 62 - Comparação entre curvas de polarização do metal de base da junta soldada 444/316 em 0,5 M HCl, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s	164
Figura 63 - Comparação entre curvas de polarização da zona afetada pelo calor da junta soldada 444/316 em 0,5 M HCl, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características da Soldagem pelo processo SATG	76
Tabela 2 - Principais normas de projeto e áreas de atuação	82
Tabela 3 - Composição química dos aços inoxidáveis testados	93
Tabela 4 - Identificação e caracterização das juntas soldada	94
Tabela 5 - Parâmetros de soldagem utilizados	97
Tabela 6 - Critérios de interpretação do ensaio de avaliação da corrosividade da solução / susceptibilidade do metal.....	102
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da junta 316/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄	155
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da junta 316/316 em 0,5 M HCl	158
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos da junta 444/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄	162
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos da junta 316/316 em 0,5 M HCl	165

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
AOD	Argon-oxygen descarburization
ASME	The American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Society
CCC	Cúbica de corpo centrada
CFC	Cúbica de face centrada
CST	Corrosão sob tensão
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECOVIN	Evaporador para concentração de vinhaça
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
E_{pit}	Potencial de Pite
EPS	Especificação do procedimento de soldagem
FBTS	Fundação brasileira de tecnologia de soldagem
FN	Ferrite number
GTAW	Gas tungsten arc welding
i_{corr}	Corrente de Corrosão
i_{crit}	Corrente crítica
i_{pass}	Corrente de passivação
LME	London Metal Exchange
MIG	Metal Inert Gas
MO	Microscópio ótico
OCP	Open circuit potential
PREN	Pitting resistance equivalent number
R_p	Resistência a polarização
SATG	Soldagem ao arco tungstênio com atmosfera gasosa
TIG	Tungstênio Inert Gas
TTS	Tempo-temperatura-sensitização
VOD	Vacuum-oxygen descarburization
WRC	Welding research concil
ZAC	Zona afetada pelo calor
ZF	Zona fundida

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
σ	fase sigma
χ	fase chi
α	Fase cúbica de corpo centrado
γ	austenita
α'	Ferrita alfa
M_{23}C_6	Carboneto de cromo
δ	Ferrita delta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 OBJETIVO	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 Os aços inoxidáveis	33
2.1.1 Técnicas de produção do aço inoxidável	34
2.1.2 Visão Financeira dos aços inoxidáveis	34
2.1.3 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis	35
2.1.4.4 Aço Inoxidável Austenítico.....	38
2.1.4.4.1 Diagramas de Equilíbrio	39
2.1.4.4.2 Precipitação de fases intermetálicas	41
2.1.4.4.3 Os aços inoxidáveis superausteníticos	43
2.1.4.5 Aço Inoxidável Ferrítico	44
2.1.4.5.1 Diagrama de equilíbrio Fe-Cr	45
2.1.4.5.2 Transição dúctil-frágil	46
2.1.4.5.3 Fragilização a 475°C	47
2.1.4.5.4 Precipitação de fases intermetálicas	48
2.1.4.5.5 Os aços inoxidáveis superferríticos	48
2.1.4.1 Aço inoxidável martensítico e super martensítico	49
2.1.4.2 Aços inoxidáveis duplex e super duplex	49
2.1.4.3 Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação	50
2.2 Corrosão dos aços inoxidáveis.....	51
2.2.1 Corrosão uniforme	52
2.2.2 Corrosão por <i>pite</i>	53
2.2.2.1 Mecanismo de nucleação e propagação do <i>pite</i>	54
2.2.3 Corrosão Intergranular	56
2.2.3.1 Sensitização	57

2.2.4 Corrosão sob tensão (CST)	62
2.2.5 Influência da composição química na resistência à corrosão	63
2.2.6 Métodos eletroquímicos de avaliação de resistência à corrosão	67
2.3 Soldagem	69
2.3.1 Fundamentos de soldagem.....	70
a) Soldagem em estado sólido	71
b) Soldagem sem fusão do metal de base	71
c) Soldagem por fusão	71
2.3.2 Processos de soldagem por fusão	72
2.3.3 Processo SATG	74
2.3.3.1 Distância de trabalho.....	76
2.3.3.2 Corrente	77
2.3.3.3 Velocidade de soldagem	78
2.3.3.4 Gás de proteção	78
2.3.4 Processo SATG na soldagem da liga AISI 316L.....	79
2.3.5 Processo SATG na soldagem da liga AISI 444.....	80
2.3.6 Qualificação do procedimento de soldagem	82
2.3.7 Soldabilidade dos aços inoxidáveis.....	83
2.3.7.1 Soldabilidade do aço inoxidável austenítico	84
2.3.7.2 Soldabilidade do aço inoxidável ferrítico.....	89
(i) Aços inoxidáveis ferríticos tradicionais.....	89
(ii) Aços inoxidáveis superferríticos.....	90
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	93
3.1 Caracterização dos metais de base e de adição	93
3.2 Preparação Metalográfica	94
3.3 Qualificação do procedimento de soldagem e soldador	96
3.3.1 Montagem da junta tubo-espelho.....	96
3.3.2 Parâmetros do processo de soldagem SATG	97

3.3.3 Método de qualificação do procedimento de soldagem	98
3.4 Ensaio de sensitização.....	99
3.5 Ensaio de perda de massa por imersão	100
3.5.1 Ensaio de Corrosividade do eletrólito.....	101
3.5.2 Preparação dos tubos com costura.....	103
3.5.3 Preparação da junta tubo-espelho	103
3.5.4 Parâmetros e critérios do ensaio de perda de massa	104
3.6 Ensaio eletroquímico de corrosão	105
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1 Exame microestrutural	109
4.2 Qualificação do procedimento de soldagem.....	114
4.3 Sensitização.....	116
4.3.1 Tubos com costura	116
4.3.2 Junta tubo-espelho soldada	120
4.2 Perda de massa por imersão	125
4.2.1 Tubos com Costura.....	125
a) Ensaios em 0,5 M H ₂ SO ₄	125
b) Ensaios em 0,5 M HCl.....	132
4.2.2 Junta tubo-espelho soldada	139
a) Ensaios em 0,5 M H ₂ SO ₄	139
b) Ensaios em 0,5 M HCl.....	146
4.3 Ensaios eletroquímicos de corrosão	153
4.3.1 Junta soldada 316/316.....	154
4.3.1.1 Ensaios em 0,5 M H ₂ SO ₄	154
a) Junta 316/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄ : Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão	156
4.3.1.2 Ensaios em 0,5 M HCl	157

a) Junta 316/316 em 0,5 M HCl: Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão.....	158
4.3.2 Junta soldada 444/316.....	159
4.3.1.1 Ensaios em 0,5 M H ₂ SO ₄	159
a) Junta 444/316 em 0,5 M H ₂ SO ₄ : Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão.....	162
4.3.1.1 Ensaios em 0,5 M HCl.....	163
a) Junta 444/316 em 0,5 M HCl: Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão.....	166
5 CONCLUSÕES	169
5.1 Limitações do trabalho	172
5.2 Sugestões para novos trabalhos	173
6 REFERÊNCIAS	177

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda nacional por etanol como combustível acarretou em um elevado crescimento do setor, que de acordo com o Jornal da Cana (2011) chega a 420 o número de usinas de açúcar e álcool instaladas atualmente no Brasil. Com esse aumento no volume de produção do álcool tem-se hoje uma preocupação referente à vinhaça como resíduo de produção, em uma proporção de 13 litros de vinhaça produzidas para cada litro de álcool, de acordo com dados da empresa Citrotec (ECOVIN..., 2011).

A vinhaça caracteriza-se como um resíduo rico em matéria orgânica e potássio, relativamente pobre em nitrogênio e carente de fósforo. Além destes elementos, apresenta teores apreciáveis de cálcio, magnésio e enxofre. Ainda destaca-se a elevada condutividade associada à presença de cloretos, sulfatos e sulfetos; fatores que influenciam na corrosividade do resíduo (PLAZA PINTO, 1999).

Com estas características e nas atuais proporções produzidas, a vinhaça causa sérios impactos de caráter ambiental e econômico. Para eliminar o resíduo, as usinas realizam o descarte da vinhaça nas plantações de cana-de-açúcar, aproveitando sua boa qualidade como fertilizante (ALBERS, 2007).

Sob o ponto de vista ambiental, o aumento do volume de vinhaça descartada nas plantações de cana-de-açúcar pode ultrapassar a quantia capaz de ser absorvido pelo solo, e assim atingir o lençol freático contaminando as reservas de água subterrâneas, principalmente em regiões com solo arenoso.

Os impactos econômicos estão relacionados a custos logísticos e de danos a equipamentos de processo. A logística de descarte requer uma infra-estrutura formada por caminhões-tanque e funcionários para a coordenação e execução do serviço. E para evitar acidentes causados pela degradação por corrosão de equipamentos de processo e tubulações em contato com a vinhaça, estes são fabricados com ligas resistentes à corrosão, que possuem um elevado custo.

Em 2009, a empresa Citrotec, localizada em Araraquara, interior de São Paulo, apresentou ao mercado o projeto de um equipamento de processo que visava minimizar este problema relacionado à vinhaça. Tratava-se de um concentrador de vinhaça, com desempenho que possibilitava melhorar a eficiência

da produção de álcool, reduzindo a quantidade de vinhaça concentrada a um litro para cada litro de álcool produzido. Em operação esse equipamento associa elevada temperatura (entre 50°C à 100°C) em um meio corrosivo (vinhaça), sendo composto por trocadores de calor e tubulações de interligação projetada totalmente com o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

A liga AISI 316L é indicada para meios corrosivos, e possui em sua composição química aproximadamente 10% (em peso) de níquel. E este elemento de liga é o principal responsável pelo alto custo de produção do equipamento de concentração de vinhaça. Porém, têm-se como alternativa o uso da liga AISI 444 nos tubos com costura do feixe tubular dos trocadores de calor. Este material não possui uma quantidade significativa de níquel em sua composição química e por este motivo possui um menor custo de aquisição do que a liga AISI 316L. O uso da liga AISI 444 acarreta em uma economia relativa de 20% no custo de fabricação do equipamento, e assim, conseqüentemente reduzir o custo de investimento da usina para a aquisição do concentrador de vinhaça.

1.1 OBJETIVO

Inserido neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo estudar a resistência à corrosão de juntas tubo-espelho soldadas pelo processo SATG. E estas foram de 2 tipos: junta similar composta pela liga AISI 316L soldada de forma autógena; junta dissimilar composta pela liga AISI 316L e AISI 444 com adição do metal de solda AWS ER 316L.

. Caracterizaram-se as juntas soldadas desse estudo através de:

- Qualificação do procedimento de soldagem;
- Avaliação da suscetibilidade à corrosão intergranular (sensitização);
- Perda de massa por imersão a temperatura ambiente, 50°C, 70°C e 90°C;
- Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica em juntas soldadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os aços inoxidáveis

O início do século XX é caracterizado pela criação da linha de produção e conseqüentemente o aumento do consumo dos produtos industrializados. Diante dessa nova realidade, as indústrias conduziam ações para aumentar a eficiência de seus processos, em busca de maior produtividade. No entanto, a produtividade das indústrias daquela época esbarrava em problemas relacionados aos materiais aplicados nos equipamentos de processo, explicado por Padilha e Guedes (2004):

“A extração e a transformação do ferro e do aço, nos seus cerca de 5000 anos de história, sofreram um enorme e contínuo desenvolvimento. No início do século passado, a experiência das gerações anteriores passou a ser reavaliada de uma maneira sistemática e científica. Apesar deste esforço dos metalurgistas, um problema permaneceu até o início do século XX: os objetos de ferro e aço não eram suficientemente resistentes à corrosão (PADILHA; GUEDES, 2004, p.12)”.

Em vários países simultaneamente investigava-se esta situação e o desenvolvimento de pesquisas tinham a finalidade de obter aços com melhores propriedades para as mais diversas aplicações. Mas foi de forma acidental na qual ocorreu a descoberta do aço inoxidável, chamado assim por Harry Brearly. Este inglês, em 1912, desenvolveu pesquisas com o objetivo de investigar aços com melhores resistências ao desgaste, avaliando uma liga com 12,8% de cromo e 0,24% de carbono. Porém, quando realizou ensaios de corrosão percebeu que o ácido nítrico (reagente utilizado nos ensaios) não surtia efeito algum. Desse modo, Brearly não obteve uma liga resistente ao desgaste, mas criou uma liga resistente à corrosão (GEORGE; SHAIKH, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004).

George e Shaikh (2002) e Padilha e Guedes (2004) destacam que no mesmo período países como Estados Unidos e Alemanha desenvolveram pesquisas que resultariam na criação de diferentes aços inoxidáveis. A pesquisa sobre os inoxidáveis continha uma motivação inicial baseada na ampla possibilidade de aplicações decorrentes da composição química, propriedades mecânicas e considerável estabilidade em altas temperaturas dessa nova família de ligas.

2.1.1 Técnicas de produção do aço inoxidável

Desde a criação do aço inoxidável a sua demanda mundial é crescente, fato que segundo Silva e Mei (2006) justificaram as melhorias realizadas no processo de produção dessas ligas.

Para Sedriks (1996), a capacidade de controlar rigorosamente o teor de carbono dos aços inoxidáveis apresenta-se como um fator decisivo na escolha da técnica de produção destes aços, inclusive pela demanda de ligas de extra-baixo teores de carbono, identificados pela sigla “L” (*low carbon*).

Sedriks (1996) e Silva e Mei (2006) afirmam que atualmente as duas técnicas mais modernas para a produção do aço inoxidável são conhecidas como “Argon-oxygen decarburization (AOD)” e “Vacuum-oxygen decarburization (VOD)”.

De acordo com os mesmos autores, estes processos permitem a obtenção de ligas com rendimentos de cromo acima de 97% e teores de carbono abaixo de 0,012%, utilizando somente forno a arco como instrumento de fusão. O processo de produção do aço inoxidável permite a sua industrialização com diferentes geometrias, tais como chapas, arames e barras, sendo que o material é submetido a operações de laminação a quente e a frio, recozimento, e acabamento.

2.1.2 Visão Financeira dos aços inoxidáveis

Segundo Botton (2008) os elementos de liga presentes na composição química dos materiais de construção influenciam diretamente no valor final de aquisição do produto. Telles (2005) complementa afirmando que os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos, são usados atualmente em larga escala em projetos de equipamentos de processo porque estes materiais agregam valor ao produto em termos de desempenho e durabilidade. Entretanto, as ligas de aço inoxidável austenítico possuem em sua composição química o elemento de liga níquel (Ni), cujo valor varia diariamente em função da bolsa de Londres (London Metal Exchange - LME). Este fato faz com que o preço do aço inoxidável austenítico

varie mensalmente (BOTTON, 2008). A Figura 1 apresenta a composição química primária dos aços inoxidáveis de interesse neste estudo, AISI 316L e AISI 444.

Figura 1 - Percentual em massa dos principais elementos de liga presentes nos aços em estudo, AISI 444 e AISI 316L

Fonte – American Society Mechanical Society - ASME (2010a)

2.1.3 Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável é definido como uma liga ferro-cromo (Fe-Cr) que contém um mínimo de 12%Cr e em vários casos diversos outros elementos de liga, entre eles: Ni, Mo, Ti, Nb, Al, Cu e N. Estes elementos de liga, em particular o cromo, fornecem uma excelente resistência à corrosão quando, se compara o aço inoxidável com o aço carbono. Isto ocorre porque quando o cromo, presente na liga, entra em contato com o ar atmosférico ou outro meio oxidante, existe a tendência de se formar rapidamente uma camada de óxido de cromo na superfície desta liga. Esta camada de óxido se torna uma barreira invisível, contínua, aderente, impermeável e praticamente insolúvel em numerosos reagentes. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos (BOTTON, 2008; CARBÓ, 2008; CHIAVERINI, 2005; LIPPOLD, 1993; MODENESI, 2001; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996; SILVA; MEI, 2006). A Figura 2 ilustra a influência da concentração de cromo na taxa de corrosão do aço.

Figura 2 - Taxa de corrosão de aços ao cromo expostos por 10 anos a uma atmosfera industrial
Fonte - Modenesi (2001)

Na composição química dos aços inoxidáveis, Folkhard (1984) afirma que além de seus componentes principais (Fe-Cr) há a adição de:

- Elementos como carbono, silício, manganês e nitrogênio, resultantes dos materiais utilizados na fabricação do aço ou adicionados intencionalmente para facilitar a sua fabricação ou para modificar certas propriedades e aplicações específicas;
- Elementos presentes como impurezas e geralmente considerados como indesejáveis (oxigênio, fósforo e enxofre, embora este último possa ser adicionado deliberadamente para melhorar a usinabilidade do aço).

Segundo Folkhard (1984) a classificação dos aços inoxidáveis é realizada de acordo com a microestrutura da liga, definida em função do tipo e quantidade de elementos de liga presentes no aço. Os elementos de liga podem ser agrupados entre os que estabilizam a ferrita (Cr, Si, Mo, Ti e Nb), e os que estabilizam a austenita (Ni, C, N e Mn).

Segundo George e Shaikh (2002) é possível avaliar o efeito na estrutura, obtida após a solidificação, devido aos elementos de liga que estão presentes na composição química dos aços inoxidáveis. Para isso, foram desenvolvidas expressões que os agrupam conforme seus efeitos ferritizantes e austenitizantes,

denominados, respectivamente, por cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}). Nas equações (1) e (2) apresentam-se as expressões para o cálculo de Cr_{eq} e Ni_{eq} , respectivamente.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5x\%Si + 0,5x\%Nb \quad \text{.....(1)}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30x\%C + 0,5x\%Mn \quad \text{.....(2)}$$

Com o uso do diagrama desenvolvido por Schaeffler, construído a partir dos valores de cromo e níquel equivalente, é possível prever a microestrutura a ser obtida para um aço inoxidável de juntas soldadas em função da composição química. De acordo com Lippold (1993), a classificação dos aços inoxidáveis pode ser feita da seguinte maneira:

- ✓ Austeníticos: 17–25% Cr e 8–20%Ni; com microestrutura austenítica;
- ✓ Ferríticos: 10,5-30% Cr e 0,12% C máx; com microestrutura ferrítica;
- ✓ Martensíticos: 12-17% Cr e 0,1-1,0% C; com microestrutura martensítica;
- ✓ Duplex: 18-28% Cr e 4,5-8% Ni com adições de Mo na faixa de 2,5-4%, além de adições de N variando entre 0,16-0,18%; com microestrutura dual, contendo 50% γ + 50% α ;
- ✓ Endurecíveis por precipitação: podem ter uma matriz austenítica ou martensítica, com adições de Al, Cu, Mo, Ti, Nb e/ou N, C.

Os aços inoxidáveis alvo deste estudo pertencem à classe dos austeníticos e ferríticos (superferrítico), e por este motivo, a abordagem desta revisão bibliográfica é focada na caracterização dessas classes, descrevendo de forma sucinta as demais classes de aços inoxidáveis.

2.1.4.4 Aço Inoxidável Austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos representam os tipos mais comumente empregados, e são assim chamados devido à sua estrutura austenítica a temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC). Estes aços podem ser divididos em dois grupos (CHIAVERINI, 2005; MARSHALL, 1984):

- a) Aços ao cromo-níquel, representados pela série 300;
- b) Aços ao cromo-mangânês-níquel, representados pela série 200.

Chiaverini (2005) afirma que a maioria dos aços austeníticos empregados pertence ao primeiro grupo, popularmente conhecidos por 18-8 onde estes valores representam os teores de cromo e níquel, respectivamente. O segundo grupo surgiu na década de 30 e foi desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial, isto devido à escassez do níquel. Esse grupo caracteriza-se pelo fato de que parte do níquel (aproximadamente 4%) é substituída por elementos de tendência austenizante, como o mangânês (em torno de 7%) e o nitrogênio (em teores inferiores a 0,25%).

Em função de sua composição química e estrutura cristalina CFC os aços inoxidáveis austeníticos possuem excelentes propriedades, fato que os caracterizam como materiais de fácil fabricação que apresentam excelente ductilidade e resistência à corrosão, diferenciais que os tornam muitas vezes a melhor opção para aplicações industriais desde temperaturas criogênicas até altas temperaturas. A literatura demonstra que esses aços possuem uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e a oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. A Figura 3 esquematiza os diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos obtidos através de algumas variações em suas composições químicas, e cita, em síntese, os benefícios obtidos (AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, 1990; MARSHALL, 1984; PADILHA; GUEDES, 2004).

Figura 3 - Família dos aços inoxidáveis austeníticos
Fonte - Lippold (1993)

2.1.4.4.1 Diagramas de Equilíbrio

De acordo com Padilha e Guedes (2004) o sistema Fe-Cr-Ni representa a base dos aços inoxidáveis com matriz predominantemente austenítica. As ligas

pertencentes a este grupo podem apresentar estrutura parcialmente ferrítica ou totalmente austenítica (no estado bruto de fundição). A Figura 4.a ilustra o diagrama Fe-Cr-Ni, para 650°C.

As fases presentes neste diagrama são a ferrita e a austenita, cujo campo ferrítico localiza-se próximo às composições ricas em cromo e o campo austenítico próximo às composições ricas em níquel. Há um campo de coexistência das duas fases em composições intermediárias, onde os limites ampliam-se conforme a temperatura decresce (PADILHA; GUEDES, 2004).

De acordo com Marshall (1984) o aumento do campo austenítico é diretamente proporcional ao percentual de Ni (elemento austenitizante), sendo que, são necessários 8% Ni em um aço inoxidável com teor de 18% Cr, para garantir uma estrutura final austenítica. George e Shaikh (2002) complementam a respeito da influência do Ni afirmando que esse elemento contribui com dois efeitos principais: (i) Ni promove a formação e estabilização da austenita; (ii) Diminui a temperatura M_s (início de formação da martensita) tal que, com aproximadamente 8%Ni, a temperatura M_s é logo abaixo da temperatura ambiente e a estabilização da austenita é obtida após resfriamento da temperatura de tratamento para a temperatura ambiente. Vale destacar que para o primeiro item, deve-se estar atento nos casos de baixo teor de Ni, pois a austenita pode ser total ou parcialmente transformada em martensita quando resfriada rapidamente. A Figura 4.b mostra a microestrutura obtida em função do teor de Ni e Cr.

Além dos elementos químicos presentes já mencionados (Fe, Cr, Ni e C), os aços inoxidáveis podem conter o molibdênio (Mo), um elemento ferritizante. Na presença desse elemento, torna-se necessário aumentar o percentual de níquel (Ni) a fim de evitar uma estrutura bifásica. A análise da microestrutura solidificada na condição de soldagem necessita que seja considerada as variáveis do processo, tais como taxa de resfriamento e diluição (GEORGE; SHAIKH, 2002; MARSHALL, 1984).

Figura 4 - (a) Seção do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni a 650°C; (b) Efeito do Ni e Cr no equilíbrio da constituição de um aço com 0,1%C
Fonte – George e Shaikh (2002)

2.1.4.4.2 Precipitação de fases intermetálicas

As ligas de aço inoxidável que utilizam Cr e Mo, para auxiliar na resistência à corrosão, estão sujeitas à formação de fases intermetálicas, que podem precipitar

na matriz, causando significativos impactos nas propriedades mecânicas e de corrosão à temperatura ambiente. As principais fases intermetálicas são: fase sigma (σ), fase chi (χ) e fases de Laves (FOLKHARD, 1984; MARSHALL, 1984; SEDRIKS, 1996).

a) Fase Sigma (σ)

A fase σ é o precipitado intermetálico que mais degrada as características do aço inoxidável, e é observado nos tipos 304, 304L, 316, 316L, 321 e 347. A precipitação da fase σ causa a fragilização do material através do empobrecimento da matriz adjacente principalmente em Cr e Mo, mas também em Ti, Nb e V, causando a dissolução de carbonetos nessa região. A faixa de temperatura para a precipitação da fase σ está entre 550 e 900°C, e para a liga AISI 316L, a típica composição química encontrada é (% em peso): 55% Fe; 29% Cr; 11% Mo; 5% Ni. Na composição química dos aços inoxidáveis austeníticos, há elementos de liga que favorecem a formação da fase σ (cromo, manganês, molibdênio, tungstênio, vanádio, silício, nióbio, titânio e tântalo) e aqueles que inibem a sua formação (níquel, cobalto, alumínio, carbono e nitrogênio). Considera-se que a cinética de precipitação da fase σ nos aços inoxidáveis austeníticos contendo Mo depende da microestrutura em que é nucleada: (i) totalmente austenítica, a cinética de precipitação é lenta, podendo levar centenas ou milhares de horas; (ii) com teores de ferrita delta (observado em juntas soldadas), a taxa de precipitação da fase σ é significativamente maior, podendo ocorrer em soldas multipasse a partir de 0,3 horas (FOLKHARD, 1984; PADILHA; RIOS, 2002; PADILHA et al., 2007; PASSOS; OTUBO, 2010; SONG; BAKER; McPHERSON, 1996; ZINGALES; QUARTARONE; MORETTI, 1985).

b) Fase Chi (χ)

Assim como a fase σ , a fase χ fragiliza o material e empobrece a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V, acarretando apenas em resultados indesejáveis para os aços inoxidáveis austeníticos, tais como diminuição da ductilidade e tenacidade.

A fase χ caracteriza-se como composto intermetálico estabilizado contendo Fe, Cr e Mo, com capacidade de dissolver o carbono e é classificada como carboneto do tipo $M_{18}C$. As fases χ e laves formam-se simultaneamente com carbeto, e a presença de ferrita delta nos aço favorece a precipitação da fase χ e σ (GEORGE; SHAIKH, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004).

c) Fase de Laves

A fase de Laves causa perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti e Nb, visto que se trata de um composto intermetálico do tipo $(Fe, Cr)_2(Mo, Ti, Nb)$, ou seja, a formação dessa fase é constituída por elementos que auxiliam na resistência à corrosão. Entretanto, uma vantagem relacionada com a formação da fase de Laves está relacionada com um considerável endurecimento por precipitação (FOLKHARD, 1984; PADILHA; GUEDES, 2004).

2.1.4.4.3 Os aços inoxidáveis superausteníticos

Segundo Lippold (1993) os aços inoxidáveis superausteníticos representam uma classe especial entre os austeníticos que contém níveis mais altos de níquel, molibdênio, e em alguns casos, o nitrogênio. Mecanicamente, estas ligas possuem moderado limite de escoamento e excelente tenacidade e ductilidade. A aplicação desta liga é focada em ambientes severamente corrosivos, pois a adição dos elementos de liga faz com que esta classe possua melhor resistência à corrosão

sob tensão, corrosão por pite e corrosão por fresta quando comparada com os aços austeníticos da série 300. A adição do níquel tem a finalidade de melhorar a resistência à corrosão sob tensão em meios contendo cloretos, e a adição de molibdênio e nitrogênio melhoram a resistência à corrosão por pite e por fresta.

2.1.4.5 Aço Inoxidável Ferrítico

De acordo com Lippold (1993) os aços inoxidáveis ferríticos são ligas caracterizadas por conter um percentual de cromo na faixa de 10,5-30% (em peso) com adições de outros elementos de liga, em especial o molibdênio. Estes aços são reconhecidos pela excelente resistência à corrosão sob tensão e boa resistência à corrosão por pite e por fresta em meios com cloretos.

De acordo com Sedriks (1996) o aço inoxidável ferrítico tipo 430 é considerado a liga básica dessa classe, com 17%Cr. A Figura 5 esquematiza os diferentes tipos de aços inoxidáveis ferríticos obtidos através de algumas variações em suas composições químicas, e cita, em síntese, os benefícios obtidos.

A estrutura ferrítica dessa classe de aço inoxidável causa uma série de complicações de natureza metalúrgica que podem influenciar em seu desempenho. Os principais problemas encontrados nos aços inoxidáveis ferríticos são: a transição dúctil-frágil; fragilização a 475°C; precipitação de fases intermetálicas; fragilização em altas temperaturas; baixa ductilidade na condição como soldada; e a susceptibilidade à sensitização (FOLKHARD, 1984).

Para Lippold (1993), convém distinguir os aços inoxidáveis ferríticos em três grupos, classificados como:

- i. Ligas do Grupo I: são os aços inoxidáveis ferríticos padronizados (429, 430, 430F, 430FSE, 434, 436, 442, 446);
- ii. Ligas do Grupo II: são as versões modificadas das ligas padronizadas do grupo I (405, 409, 409CB, 441, AL433, AL446, AL468, YUS436S, 339, 12SR, 18SR, 406);
- iii. Ligas do Grupo III: são as ligas que contém baixo nível de intersticiais (carbono, nitrogênio e oxigênio) e elementos estabilizantes para

melhorar a resistência à corrosão e ductilidade na condição soldada (444, 447, 448).

Figura 5 - Família dos aços inoxidáveis ferríticos
Fonte - Lippold (1993)

2.1.4.5.1 Diagrama de equilíbrio Fe-Cr

Padilha e Guedes (2004) afirmam que pelo diagrama Fe-Cr é possível observar que nos aços inoxidáveis ferríticos a solidificação inicia-se com a formação de uma fase cúbica corpo centrado (α) conhecida como ferrita.

De acordo com os mesmos autores o cromo é um elemento ferritizante que reduz o campo de existência da austenita (γ), estabilizando a ferrita para teores superiores a 13% no sistema Fe-Cr. Sendo assim, o campo de existência da austenita no sistema Fe-Cr é limitado a uma faixa de temperatura de 850 a 1400°C, e para teores máximos de cromo de 12%, a partir do qual, haveria somente a presença de ferrita a qualquer temperatura. A Figura 6 apresenta o diagrama de equilíbrio Fe-Cr.

Gordon e Bennekom (1996) comentam sobre a precipitação de fases intermetálicas e as consequências negativas para a microestrutura destas ligas. Tem-se que, para ligas contendo de 20 a 70%Cr, quando expostas a temperaturas entre 500 a 850°C, além da ferrita pode ainda ocorrer à formação da fase sigma (σ). E, ligas com teores de 15-70%Cr quando submetidas a uma faixa de temperatura de 400 a 550°C, existe a tendência de ocorrer à precipitação de fase rica em cromo (α'), coerente com a matriz, também ferrítica.

Cavazos (2006) afirma que a fragilização e redução da resistência à corrosão a que ligas Fe-Cr estão sujeitas, quando submetidas a temperaturas próximas de 475°C por tempos relativamente curtos, ocorre devido à precipitação desta fase rica em cromo (α').

Figura 6 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr
Fonte – Padilha e Guedes (2004)

2.1.4.5.2 Transição dúctil-frágil

De acordo com Sedriks (1996) a transição dúctil-frágil nos aços ferríticos é superior à dos austeníticos quando que, em serviço, são interessantes baixas temperaturas de transição dúctil-frágil.

A tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos sofre uma redução em função do aumento do teor de cromo. Além do cromo, outros fatores, como o tamanho de grão e a adição de outros elementos de liga, também influenciam no comportamento dúctil-frágil.

Para Folkhard (1984) os aços inoxidáveis superferríticos têm sido mais utilizados exatamente por apresentarem menores faixas de temperaturas de transição dúctil-frágil.

2.1.4.5.3 Fragilização a 475°C

De acordo com Cavazos (2006) a fragilização a 475°C ocorre nos aços inoxidáveis ferríticos com teores de cromo superiores a 12% e expostos a um período nesta faixa de temperatura. Quanto maior o teor de cromo, mais rápido é alcançado o efeito da fragilização. Como exemplo, um aço com 14%Cr sofre fragilização a 475°C após uma exposição de 700 horas, enquanto que, para um aço com 18%Cr, a fragilização se inicia após 1 hora.

A fragilização a 475°C trata-se de um fenômeno induzido pelo processo de segregação que ocorre na fase ferrítica, devido à precipitação de uma fase rica em cromo, mostrada no diagrama de equilíbrio Fe-Cr (α') (FOLKHARD, 1984; SEDRIKS, 1996).

Folkhard (1984) afirma que a adição de elementos de liga influencia a temperatura e o tempo para a ocorrência da fragilização a 475°C. A adição de silício e alumínio, assim como o aumento nos teores de cromo e molibdênio, torna a liga mais susceptível à fragilização a 475°C devido à redução do tempo de exposição necessário nesta temperatura. Já a presença de carbono reduz a tendência de fragilização, pois este elemento pode combinar-se com o Cr formando precipitados, e como consequência tem-se uma redução de Cr na matriz ferrítica. Aços inoxidáveis que são estabilizados com Ti ou Nb não sofrem este tipo de fenômeno.

Padilha e Guedes (2004) afirmam que esta fragilização é reversível, sendo possível restaurar a tenacidade de materiais fragilizados através de seu aquecimento a temperaturas superiores a 550°C por um determinado período de tempo.

2.1.4.5.4 Precipitação de fases intermetálicas

Assim como nos aços inoxidáveis austeníticos (item 3.1.4.4.2), os aços inoxidáveis ferríticos podem também precipitar as fases intermetálicas sigma, chi e Laves quando expostos a altas temperaturas (entre 595 e 1000°C). Aços com teores de cromo superiores a 14%, e com elementos de liga como molibdênio e nióbio podem apresentar a precipitação de fases intermetálicas. A presença dessas fases prejudica as propriedades do material, causando o aumento da dureza, com diminuição da ductilidade, tenacidade, e resistência à corrosão (FOLKHARD, 1984).

2.1.4.5.5 Os aços inoxidáveis superferríticos

Steigerwald et al. (1978) afirmam que os aços inoxidáveis superferríticos são ligas de estrutura ferrítica com alto teor de cromo e molibdênio, e foram desenvolvidos na década de 70 como alternativas de baixo custo para as ligas de titânio e superligas de níquel-molibdênio para aplicações em ambientes contendo cloretos.

A evolução da tecnologia de fusão (processos AOD e VOD) possibilitou a produção de aços inoxidáveis superferríticos ricos em cromo e molibdênio com baixíssima quantidade de nitrogênio e carbono. Como resultado, obteve-se uma liga com maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos e duplex para meios contendo cloretos ou água do mar, e com aproximadamente a mesma resistência que o titânio não ligado. Há ainda os superferríticos que apresentam baixo teor de níquel e são estabilizados com titânio, proporcionando uma excelente resistência à corrosão em ambientes ricos em íons cloretos (STEIGERWARD et al., 1978).

Entretanto, pela composição química dos superferríticos estes são mais propensos à precipitação de fases intermetálicas, que de acordo com Sedriks (1996) ocorre justamente devido à presença de alto teor de cromo e molibdênio. Para os superferríticos, além da formação da fase sigma, os elementos de liga adicionados causam a precipitação das fases χ e de Laves.

2.1.4.1 Aço inoxidável martensítico e super martensítico

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de ferro-cromo (Fe-Cr), contendo teores de cromo (porcentagem de peso) na faixa de 11,5-18%Cr, e carbono na faixa de 0,1-1,0%C, além de outros elementos de liga como: Ni, Mo, Mn, P, S, Se entre outros. Com uma estrutura tetragonal de corpo centrado, estas ligas possuem estrutura austenítica em altas temperaturas (950-1000°C), e podem ser transformados em martensítica através de um resfriamento adequado até a temperatura ambiente (RAMIREZ, 2007).

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser classificados, de acordo com o teor de carbono, em três grupos: baixo teor de carbono, médio teor de carbono, e alto teor de carbono. A aplicação destes aços inoxidáveis na indústria está direcionada para engrenagens, mancais, agulhas de válvulas, instrumentos cirúrgicos, de cutelaria e componentes gerais para uso a elevadas temperaturas. Os principais aços dessa classe são: 403, 410, 410S, 414, 416, 416SE, 420, 420F, 422, 431, 440, 440B, 440C, 440F, 440FSE (MARIANO, 1997; SEDRIKS, 1996).

Existem ainda as ligas classificadas como aços inoxidáveis supermartensíticos, caracterizados por conter um baixo teor de carbono (inferior a 0,04%) com adições de níquel e molibdênio, nas proporções aproximadas de 4% e 1%, respectivamente. Estas ligas possuem alta resistência à corrosão e boa soldabilidade, superiores em relação aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais com 13%Cr (RAMIREZ, 2007).

2.1.4.2 Aços inoxidáveis duplex e super duplex

Os aços inoxidáveis duplex contêm austenita (CFC) e ferrita (CCC) em iguais proporções e são caracterizados por apresentar uma elevada tenacidade e excelente resistência à corrosão. O balanço entre as estruturas austenítica e ferrítica é alcançado pelo ajuste das quantidades de Cr (18-26%), Ni (5-6%), Mo (1,5-4%) e N. Os principais elementos químicos presentes na composição química destes aços são o cromo e o níquel. A adição de elementos de liga como nitrogênio,

molibdênio, cobre, silício e tungstênio, têm o objetivo de controlar o balanceamento das fases (austeno-ferrítica) e manter a resistência à corrosão (GEORGE; SHAIKH, 2002).

De acordo com Sedriks (1996) a combinação de alta resistência à tração, alta resistência à corrosão sob tensão e à sensibilização tornaram os aços inoxidáveis duplex capazes e viáveis para diversas aplicações na indústria, tais como o uso em usinas hidrelétricas, equipamentos de produção de óleo e gás, trocadores de calor para a indústria química, vasos de pressão, tanques, válvulas, aeronaves, extração de petróleo em plataformas *offshore* e submarinos.

Os aços inoxidáveis superduplex são caracterizados como aqueles que possuem um número PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) igual ou maior do que quarenta (40), e estes materiais são os que contêm o mais alto teor de cromo, molibdênio, e nitrogênio. Também apresentam a mais alta resistência à corrosão por fresta e corrosão por pite dentre os aços inoxidáveis. Os principais aços dessa classe são: CD-4MCu, 329, 7Mo Plus, SAF 2304, 3RE60, 44LN, IN-744, NAS 64, 2205, Uranus 50, DP-3W, Ferr.255, SAF 2507, Zeron 100 (LIPPOLD, 1993; SEDRIKS, 1996).

2.1.4.3 Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são ligas contendo cromo e níquel (Cr-Ni) que podem ser endurecidas pela aplicação de tratamento térmico adequado. O efeito de endurecimento da liga é obtido com a adição de alguns elementos como cobre e alumínio, que formam precipitados intermetálicos. Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são subdivididos de acordo com sua estrutura em: martensíticos; semi-austeníticos; e austeníticos (GEORGE; SHAIKH, 2002; SEDRIKS, 1996).

Apesar destas ligas serem conhecidas desde 1930, sua produção iniciou-se a partir de 1946. Isto se deve a pesquisas e aplicações nas áreas aeronáutica, espacial e indústrias de defesa. É característico dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação que seu endurecimento resulte numa redução da resistência à corrosão e num aumento da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Estas

ligas não devem ser submetidas à longa exposição em altas temperaturas causadas pela soldagem ou durante operação, pois um excesso de precipitados na liga diminui sua resistência mecânica (GEORGE; SHAIKH, 2002; SEDRIKS, 1996). Os principais aços dessa classe são: 17-4 PH, 15-5 PH, 16-6 PH, 450, 455, PH 13-8 Mo, Almar 362, IN-736, 17-7 PH, PH 15-7 Mo, AM-350, AM-355, PH 14-8 Mo, 17-10P, HNM, A-286 (SEDRIKS, 1996).

2.2 Corrosão dos aços inoxidáveis

De acordo com Sedriks (1996) as principais formas de ataque corrosivo nos aços inoxidáveis estão relacionadas à corrosão localizada (pite, intergranular, fresta, corrosão sob fadiga e corrosão sob tensão).

Sedriks (1996) relata um estudo referente à quantificação de problemas de corrosão em uma indústria química, no período de 1968 a 1971, referente a casos de corrosão ocorridos em tubulações e equipamentos de processo fabricados em aço inoxidável. Neste período identificou-se que problemas relacionados à corrosão representavam 55,2% do total das ocorrências de manutenção, sendo que os mais relevantes mecanismos de corrosão neste estudo foram: corrosão uniforme (15,2%); corrosão sob tensão (13,1%); corrosão por pite (7,9%); e corrosão intergranular (5,6%).

Outro estudo similar ao apresentado por Sedriks foi desenvolvido por Roberge (2000), e a Figura 7 apresenta os resultados dos principais mecanismos de corrosão atuantes em equipamentos e tubulações de aço inoxidável na indústria química.

Ressalta-se que em ambos os estudos, de Sedriks e Roberge, os mecanismos de corrosão mais atuantes nos equipamentos de aço inoxidável são: corrosão uniforme; corrosão por pite; corrosão intergranular e corrosão sob tensão.

Figura 7 - Mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis na indústria química
Fonte - Roberge (2000)

2.2.1 Corrosão uniforme

De acordo com Roberge (2000) a corrosão uniforme é caracterizada pelo ataque corrosivo efetuado igualmente sobre toda a superfície ou uma ampla fração da área total. A corrosão uniforme é a mais importante forma de corrosão relacionada ao desgaste, contudo, é relativamente fácil mensurar e prevenir sua ocorrência, e são raros os acidentes atribuídos a este mecanismo de corrosão.

A fragilização e impedimento de formação da película protetora, a camada passiva, é freqüentemente o fator que conduz à corrosão uniforme. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está relacionada com a formação de uma película passivadora na superfície do material, e quando estas ligas são expostas a meios redutores (ácido clorídrico, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico) a formação da camada passiva é dificultada ou impedida e o material corrói uniformemente (ROBERGE, 2000).

O acabamento superficial brilhante ou polido dos aços é comprometido quando estes são corroídos uniformemente, evidenciando que a superfície foi atacada. Alterações no acabamento superficial podem indicar que houve uma quebra da camada passiva e desse modo uma avaliação mais detalhada, visando à integridade da estrutura, deve ser efetuada. Isto é necessário porque se o ataque corrosivo generalizado for negligenciado, a superfície do aço torna-se áspera e outras e mais graves formas de corrosão podem ocorrer (PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000).

2.2.2 Corrosão por *pite*

A Corrosão por pite trata-se de um ataque localizado de uma superfície passiva devido à presença de íons agressivos no eletrólito, principalmente Cl^- , Br^- e I^- , com diâmetro variando de alguns microns até alguns milímetros podendo perfurar o material em um espaço de tempo relativamente curto (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE 2000; SEDRIKS, 1996).

De acordo com Roberge (2000) a corrosão por pite é considerada uma forma mais perigosa do que a corrosão uniforme, isto porque este mecanismo é difícil de detectar ou prevenir. A morfologia dos pites pode variar, como mostra a Figura 8. Com base em dados experimentais, Gemelli (2001) afirma que os tipos mais freqüentes de pites são os pites profundos (estreito e profundo), oclusos (plano ou perfuração abaixo da superfície) e hemisféricos (raso e largo).

Figura 8 - Tipos comuns de pites
Fonte – American Society for Testing and Materials - ASTM (2005)

2.2.2.1 Mecanismo de nucleação e propagação do *pite*

De acordo com Davison, Debold e Johnson (1993) o início da ocorrência da corrosão por *pite* está associado com uma descontinuidade localizada da camada passiva, geralmente em regiões mais susceptíveis ao ataque quando em contato com o ambiente corrosivo.

Para que ocorra a nucleação de um *pite* é preciso que o material esteja em contato com um meio agressivo com potenciais capazes de quebrar a camada passiva. Consideram-se duas teorias para a nucleação de *pite*: teoria da adsorção e teoria da quebra local da camada passiva (DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993).

A teoria da adsorção considera que a formação de um *pite* ocorre em consequência de uma adsorção competitiva entre oxigênio e íons de halogênios, e o potencial em que acontece a nucleação é aquele no qual a adsorção de ânions agressivos atinge uma concentração crítica. A teoria da quebra local da camada passiva basicamente assume que a nucleação de um *pite* ocorre devido a algum tipo de quebra da camada passiva, ocasionando a dissolução local da película. Existe ainda a influência do sulfeto de manganês (MnS) na nucleação de *pite* nos aços inoxidáveis, pois devido a redução do pH no interior do *pite*, ocorre a solubilização de inclusões como MnS, pela reação $\text{MnS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$, e o H_2S pode se dissolver nos íons S^{2-} ou HS^- , que aceleram o ataque corrosivo (DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993; FONTANA, 1987; GENTIL, 2011).

Com a quebra da camada passiva, Gemelli (2001) afirma que o mecanismo de corrosão por *pite* é iniciado devido à formação de uma pilha de corrosão entre a superfície externa (passiva e catódica) e o interior da cavidade (ativa e anódica). Essa pilha é formada em função da presença de oxigênio e de íons agressivos em diferentes concentrações, dentro e fora do *pite*. Sendo pequena a relação de superfície anodo/catodo, a velocidade de corrosão localizada pode se tornar elevada e as cavidades ficam rapidamente profundas, mesmo se a quantidade total de metal que se dissolve for pequena. A Figura 9 exemplifica o processo de corrosão por *pite*, onde o metal M é corroído por uma solução de NaCl com determinado teor de oxigênio dissolvido. Ocorre uma rápida dissolução no interior do *pite* enquanto o oxigênio reage com os elétrons na superfície adjacente.

Figura 9 - Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite em uma solução aerada de NaCl

Fonte - Zanetic (2006)

A propagação do pite envolve a dissolução do metal e a manutenção da elevada acidez da solução no fundo do pite pela hidrólise dos íons do metal dissolvido, considerando-se que o ácido presente no interior do pite causa o esgotamento do oxigênio. A reação de dissolução do metal no interior do pite ($M \rightarrow M^{+n} + ne^-$) é balanceada pela reação de redução do oxigênio que ocorre nas superfícies adjacentes ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$). Esta dissolução produz um excesso de carga positiva M^{+n} , responsável pela migração de íons cloreto para manter a eletro-neutralidade. Com isto, tem-se no interior do pite uma alta concentração de M^+Cl^- que resulta na hidrólise: $M^+Cl^- + H_2O = MOH^- + H^+Cl^-$. Percebe-se que ocorre a formação de ácido clorídrico, o que diminui o pH no interior do pite e leva a mais dissolução do metal. Trata-se, portanto, de um processo autocatalítico. A teoria de propagação do pite prevê que no interior do pite tem-se uma solução com baixo pH, estabilizando os íons de metais, enquanto que o restante da superfície do material está submetido a uma solução com pH mais elevado, fator que permite a manutenção da camada passiva. O crescimento do pite também é acelerado pelo efeito galvânico devido à pequena área anódica do interior do pite ligada com uma grande área catódica formada no restante da superfície do material (DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993).

A resistência à corrosão por pite é dependente da composição química do material, e pode-se obter uma maior resistência a esse mecanismo de corrosão

através do uso de certos elementos de liga. Os principais elementos de liga utilizados para proporcionar aos aços inoxidáveis uma melhor resistência à corrosão por pite, quando adicionados na liga em proporções adequadas, são: cromo, níquel, molibdênio, tântalo, titânio, nitrogênio e tungstênio. Há aqueles elementos de liga que diminuem a resistência dos aços inoxidáveis à formação de *pites*, tais como o cobre e o enxofre. A adição de Mo (acima de 2%, como no caso do aço AISI 316) e de Ni, assim como a redução da quantidade de inclusões e precipitados, reduzem a incidência de corrosão por pites (GEMELLI, 2001; MUDALI; PUJAR, 2002; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000; SEDRIKS, 1996).

Existe uma relação empírica para prever a resistência à corrosão por pite, conhecida como *Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)*, de acordo com a composição química do material, apresentado pela equação (3).

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad \text{.....(3)}$$

A equação para o cálculo do PREN foi elaborada em função dos principais elementos de liga quanto ao aumento da resistência à corrosão por pite e por fresta (cromo, molibdênio e nitrogênio). Quanto maior o valor do PREN obtido no cálculo, melhor será a resistência à corrosão por *pites* do material (SEDRIKS, 1996).

2.2.3 Corrosão Intergranular

De acordo com Roberge (2000) a microestrutura dos metais é normalmente composta de grãos, separados pelos contornos de grãos. A corrosão intergranular trata-se de um ataque localizado ao longo dos contornos de grão, enquanto o interior do grão mantém-se intacto.

Gemelli (2001) afirma que o material pode ser atacado através dos grãos ou de seus contornos, o que é conhecido como corrosão transgranular ou intergranular, respectivamente. Entretanto, o ataque corrosivo nas ligas metálicas ocorre preferencialmente nos contornos de grãos (intergranular).

De acordo com Gemelli (2001) o ataque corrosivo à liga depende do potencial dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química do material. Roberge (2000) menciona que a corrosão intergranular é geralmente associada com efeitos de segregação química (impurezas têm a tendência de se concentrar nos contornos de grãos) ou com precipitados de fases específicas nos contornos.

Gemelli (2001) afirma que os mecanismos responsáveis por esse tipo de ataque não são bem conhecidos, enquanto Padilha e Guedes (2004) apresentam cinco atuais teorias que tentam explicar a corrosão intergranular:

- a) Empobrecimento das regiões adjacentes aos contornos de grãos em elementos protetores, principalmente o cromo (sensitização);
- b) Formação de constituintes microestruturais, que podem ser removidos seletivamente em determinados meios;
- c) Enriquecimento dos contornos de grão em elementos que produzem dissolução anódica;
- d) Tensões de coerência nas vizinhanças dos contornos de grãos;
- e) Formação local de células eletrolíticas, onde o carboneto, quimicamente mais estável que a matriz adjacente, atua como catodo.

Entretanto, a principal causa da corrosão intergranular nos aços inoxidáveis está relacionada à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, fenômeno conhecido por sensitização (GEMELLI, 2001; PADILHA; GUEDES, 2004; ROBERGE, 2000).

2.2.3.1 Sensitização

De acordo com Davison, Debold e Johnson (1993) a sensitização é caracterizada pela formação de finos e frágeis precipitados de carbonetos ricos em cromo, nos contornos de grão, enquanto as regiões adjacentes aos contornos de grão se tornam empobrecidas de cromo devido à velocidade de difusão do cromo ser menor que a do carbono. Modenesi (2001) complementa afirmando que em uma exposição a um ambiente corrosivo, os próprios carbonetos não seriam atacados, mas sim a fina região empobrecida de cromo, pois esta é menos resistente à

corrosão. De acordo com Mariano (1997) os precipitados de carbonetos apresentam a composição $M_{23}C_6$, onde M corresponde a $Fe_{0,2-0,3}Cr_{0,7-0,8}$, ou seja, os carbonetos contêm de 70-80%Cr em peso, enquanto a matriz adjacente aos contornos apresenta teores abaixo de 12%Cr em peso, tornando-se suscetíveis à corrosão intergranular.

A formação destes precipitados é representada metalurgicamente através dos diagramas tempo-temperatura-sensitização (TTS). O grau de sensitização e a suscetibilidade à corrosão intergranular depende principalmente do teor de carbono, da composição do aço, basicamente, do tempo de permanência do aço na faixa de temperatura de sensitização, o que na prática depende da taxa de resfriamento. A Figura 10 representa o efeito da temperatura sobre o tempo necessário para sensitizar aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores de carbono (American Welding Society - AWS, 1999; DAVISON; DEBOLD; JOHNSON, 1993).

Figura 10 - Diagrama TTS para um aço inoxidável austenítico do tipo 18-10, efeito devido à precipitação de $M_{23}C_6$
Fonte – Padilha e Guedes (2004)

De acordo com a AWS (1999) a corrosão intergranular de um aço inoxidável quando soldado e posteriormente exposto a certos meios corrosivos ocorre pelo fato que o material pode ser atacado rapidamente em regiões da zona termicamente afetada (ZAC), ligeiramente afastadas da solda e paralelas a esta. A solda dos aços inoxidáveis é realizada, dependendo do processo de soldagem, em faixas de temperaturas em que o processo de sensitização ocorre. E essa faixa de temperatura, de acordo com Sedriks (1996), são intervalos entre 500 e 700°C para

os austeníticos, e acima de 900°C para os ferríticos. Modenesi (2001) na Figura 11 esquematiza o processo de sensitização de um aço inoxidável soldado.

Figura 11 - Sensitização da ZAC de um aço inoxidável austenítico soldado
Fonte - Modificado de Modenesi (2001)

Segundo a AWS (1999) o ciclo térmico do processo de soldagem faz com que o metal de base atinja a faixa e temperatura necessária para que ocorra a sensitização, seja em um único passe de solda ou em múltiplos passes. Entretanto, a ZAC resultante apresenta uma estrutura complexa, sendo que os principais fatores que influenciam na sensitização segundo Sedriks (1996) são:

- a) Composição e estrutura do metal de solda e da zona fundida;
- b) Condições metalúrgicas do metal de base antes da soldagem (histórico de trabalho mecânico e térmico);
- c) Processo de soldagem (TIG, MIG, Eletrodo Revestido, Arco Submerso, etc.);
- d) Procedimento de soldagem utilizado (manual ou automático, número de passes, corrente e tensão, etc.);
- e) Atmosfera protetora (composição e vazão do gás);
- f) Tamanho e geometria da junta soldada.

A sensitização que ocorre devido à soldagem é observada em uma faixa intermediária da ZAC, conforme mostra a Figura 12, destacando-se que é justamente nesta posição da junta soldada que a exposição às condições de temperatura e tempo é alcançada para a ocorrência do fenômeno de sensitização (SEDRIKS, 1996).

Figura 12 - Esboço da ZAC de um aço inoxidável sensitizado pela soldagem
Fonte – Sedriks (1996)

A sensitização ocorre a partir dos mesmos fenômenos para os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, apesar dos diferentes intervalos de temperatura, sendo que a nucleação dos pites ocorre preferencialmente nos contornos de grãos sensitizados. O critério para determinar se uma estrutura está sensitizada é baseado na avaliação microestrutural da liga onde deve ser observado um ou mais grãos totalmente contornados por uma vala¹, após ataque químico num ensaio controlado de corrosão intergranular. A Figura 13 mostra estruturas sensitizadas do aço inoxidável.

A prevenção da sensitização é obtida mediante o uso de elementos de liga que precipitem com o carbono no lugar do cromo ou através do uso de ligas com mais baixo teor de carbono. Pode ainda realizar tratamentos térmicos de solubilização ou estabilização, para reparar ou prevenir a precipitação de carboneto de cromo (AWS, 1999; SEDRIKS, 1996).

¹ Tradução do termo em inglês “*ditch*”, citado em ASTM A-262 (2010) e ASTM A-763 (2009).

A prevenção da precipitação de carbonetos de cromo com o uso de elementos de liga é comumente realizada com a utilização do nióbio (Nb) ou titânio (Ti). A adição desses elementos na composição química da liga faz com que ocorra a formação de carbonetos do tipo NbC ou TiC, no lugar de carbonetos contendo cromo. A quantidade de carbono em solução sólida em aços estabilizados com Nb ou Ti tende ser muito baixa de modo que, quando o aço é aquecido na faixa de temperaturas de sensitização, o carboneto de cromo não é formado. Isto se deve ao fato que os carbonetos de Nb e Ti possuem menor solubilidade e são mais estáveis que o carboneto de cromo. Para se obter a resistência à corrosão intergranular desejada na ZAC, adiciona-se uma quantidade de Ti de 4 a 5 vezes maior que o teor de carbono ou uma quantidade de Nb de 8 a 10 vezes maior (AWS, 1999; MARIANO, 1997; SEDRIKS, 1996).

Figura 13 - Microestruturas sensibilizadas, observando-se o total contorno dos grãos por “valas” de (a) aço inoxidável austenítico; (b) aço inoxidável ferrítico
Fonte - ASTM (2010b); ASTM (2009)

Tem-se que a utilização de ligas com teores de carbono abaixo de 0,03% também dificultam a sensitização, pois são pouco sujeitos à precipitação de carbonetos durante a soldagem. Esses aços são classificados como de baixo teor de carbono, onde a sigla “L” representa esta característica (FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001).

Para estruturas sensibilizadas aplica-se um tratamento térmico na junta soldada para restauração da resistência à corrosão. Os tratamentos térmicos possíveis são:

- Solubilização: envolve o aquecimento a uma temperatura entre 1000 e 1100°C por um pequeno período de tempo, e em seguida efetuar um rápido resfriamento até a temperatura ambiente;
- Estabilização: consiste em um aquecimento até uma temperatura entre 870 e 900°C por um período de duas horas. Este tratamento térmico provoca a precipitação de carbonetos (NbC e TiC), retirando todo o carbono de solução sólida.

Esses tratamentos térmicos podem completar a precipitação, remover micro-tensões junto aos contornos de grão ou causar a difusão do cromo para as áreas empobrecidas (AWS, 1999; MARIANO, 1997; MODENESI, 2001).

2.2.4 Corrosão sob tensão (CST)

Corrosão sob solicitações mecânicas diz respeito a um tipo de corrosão que se produz por efeito combinado de uma ação mecânica e de um meio corrosivo específico. Na ausência da ação mecânica, a corrosão pode se manifestar (não caracterizando-se como CST), mas de modo bem menos agressivo. Destaca-se ainda que a fissuração sob tensão induzida por meio corrosivo provoca uma ruptura frágil do material metálico. Os principais fenômenos de fissuração sob tensão de metais, induzida por meio corrosivo são: fragilização pelo hidrogênio, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga. (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011).

As tensões residuais que causam corrosão sob tensão são geralmente provenientes de operações de soldagem e deformações a frio. As tensões aplicadas são devidas a condições de operações de equipamentos, como a pressão de trabalho de vasos de pressão e trocadores de calor (GENTIL, 2011).

Os aços inoxidáveis austeníticos são sensíveis à corrosão sob tensão em ambientes que contenham íons halogênios, variando esta sensibilidade em função da concentração e da temperatura do meio. Já o aço inoxidável superferrítico AISI 444 possui excelente desempenho quando solicitado em corrosão sob tensão, inclusive superior ao aço inoxidável austenítico AISI 316 (GEMELLI, 2001; SEDRIKS, 1996).

2.2.5 Influência da composição química na resistência à corrosão

A resistência à corrosão de uma liga metálica está diretamente relacionada com sua composição química, e para os aços inoxidáveis, a Figura 14 esquematiza o efeito dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica.

Figura 14 - Representação esquemática da influência dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica
Fonte – Roberge (2000)

Folkhard (1984), Padilha e Guedes (2004), Roberge (2000), Sedriks (1996) enfatizam a influência dos vários elementos de liga presentes na composição química dos aços inoxidáveis sobre o comportamento em processos corrosivos:

Cromo (Cr)

O cromo é o elemento formador da camada passiva nos aços inoxidáveis, sendo observada sua existência a partir de teores de 10,5%, e com o aumento de sua quantidade a camada passiva se fortalece e fica mais homogênea. Quando

alcançado teores entre 25-30% a resistência à corrosão é extremamente alta e a máxima resistência à oxidação em alta temperatura é obtida. A Figura 15 mostra o aumento da resistência à corrosão por pite proporcionalmente ao teor de cromo.

Figura 15 - Efeito do teor de cromo no potencial de pite de uma liga Fe-Cr em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C
Fonte – Sedriks (1996)

Entretanto, o aumento no teor de cromo desestabiliza a austenita (favorece a formação de ferrita δ e das fases intermetálicas σ e χ) e aumenta a atividade do carbono (favorece a formação de $M_{23}C_6$).

Níquel (Ni)

Em termos de corrosão o elemento Ni é eficiente em proporcionar a repassivação, especialmente em meios redutores. Assim como o cromo este elemento diminui consideravelmente a corrente de passivação. A Figura 16 ilustra a influência do teor de níquel na resistência à corrosão por pite.

Este elemento auxilia também na resistência à corrosão sob tensão em soluções contendo $MgCl_2$, entretanto, para teores entre 8 a 10% ocorre uma

diminuição da resistência à corrosão sob tensão. Destaca-se ainda que o Ni aumenta a atividade do carbono.

Figura 16 - Efeito do teor de níquel no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr em uma solução desaeada 0,1N NaCl a 25°C
Fonte – Sedriks (1996)

Molibdênio (Mo)

O Mo é um elemento que possui um efeito positivo sobre a resistência à corrosão em meios contendo íons cloreto por induzir a reconstituição da película passiva quando esta tende a se dissolver, proporcionando um aumento da resistência à corrosão por pite e corrosão em frestas. A Figura 17 apresenta o efeito do Mo no potencial de pite.

Contudo, o teor de Mo a ser adicionado na liga é limitado devido à influência na formação de ferrita δ , fase σ , fase χ e Fe_2Mo .

Figura 17 - Efeito do teor de molibdênio no potencial de pite de uma liga Fe-15%Cr-13%Ni em uma solução desaerada 0,1N NaCl a 25°C
Fonte – Sedriks (1996)

Carbono (C)

O elemento carbono promove a corrosão intergranular, sendo este mecanismo de corrosão diretamente proporcional ao teor de C.

Silício (Si)

O silício diminui a resistência à corrosão localizada devido as partículas de SiO₂ serem atacadas preferencialmente. Em solução sólida, o Si aumenta a resistência à corrosão.

Manganês (Mn)

O Manganês pode influenciar negativamente de forma significativa a nucleação da corrosão por pite, através da solubilização de inclusões de MnS, onde

o H_2S formado pode se dissolver nos íons S^{2-} ou HS^- , que aceleram o ataque corrosivo. De forma positiva, o Mn ajuda a diminuir os efeitos negativos relativos da ferrita δ , da fase σ e diminui as atividades do C e do N na austenita.

Titânio (Ti) e Nióbio (Nb)

Estes elementos de liga são adicionados nos aços inoxidáveis com o objetivo de reduzir a corrosão intergranular, exercendo a função de estabilizar o carbono de modo a evitar a ocorrência do processo de sensitização.

2.2.6 Métodos eletroquímicos de avaliação de resistência à corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão são métodos amplamente utilizados para avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de um material em resistir à corrosão quando exposto a certo meio. A curva obtida após a varredura de potencial fornece uma indicação sobre a resistência do material à passagem de corrente. Quanto mais alto for o potencial correspondente ao aparecimento de uma corrente elétrica, melhor será o sistema (BARD; FAULKNER, 2001; KELLY et al., 2003; WOLYNEC, 2003).

De acordo com Kelly et al. (2003) o levantamento da curva de polarização através do uso de um potenciostato é um método eletroquímico desenvolvido para se medir a velocidade de corrosão. O potenciostato pode ser utilizado potenciodinamicamente onde o potencial é aumentado continuamente e a corrente é registrada simultaneamente, ou potenciostaticamente, quando a corrente é medida após certo tempo para um dado potencial. Desse modo, a variação da corrente em função do potencial é denominada curva de polarização, potenciodinâmica ou potenciostática.

Segundo Wolynec (2003), para aços inoxidáveis analisa-se a curva de polarização com base na região de comportamento catódico e na região de comportamento anódico. A região anódica é composta por: região ativa, passiva e

transpassiva. A Figura 18(a) representa uma típica curva de polarização anódica potenciodinâmica. A transição do estado ativo para passivo de um metal ocorre a uma densidade de corrente crítica (i_{crit}), e corresponde ao valor máximo da corrente necessária para que ocorra a passivação. O potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao potencial no qual as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é um parâmetro que permite avaliar a velocidade de corrosão de um dado material.

De acordo com Wolyneec (2003) a região ativa caracteriza-se por reunir as condições nas quais ocorre a dissolução do material para o meio, sendo que o material tem o comportamento de um metal não-passivo, ou seja, a densidade da corrente aumenta com o aumento do potencial, de acordo com a relação de Tafel. Na região passiva ocorre à formação de uma película protetora sobre a superfície do metal, proveniente do produto de corrosão, ocorrendo um equilíbrio dinâmico entre a superfície do metal e os íons em solução. Nessa região a densidade de corrente é praticamente independente do potencial. A região transpassiva indica a dissolução da película passiva, seguida da corrosão do material metálico, onde o cromo apresenta maior oxidação (Cr VI). Nessa região, as correntes podem apresentar a “passivação secundária”, onde a corrente é relativamente alta, não correspondendo a uma passivação propriamente dita (WEST, 1986).

Quando o meio apresenta cloreto, brometo, entre outros, ocorre à ruptura localizada da película passiva, dando origem à corrosão por pite. O potencial onde ocorre a nucleação e crescimento de pelo menos um pite é denominado potencial de pite (E_{pit}). Sua determinação é feita através do ponto, a partir do qual, a corrente aumenta bruscamente a partir da corrente passiva. Tais potenciais são, normalmente, inferiores ao potencial de transpassivação, como mostra a Figura 18(b) o ponto E_{pit} (WOLYNEC, 2003).

Figura 18 - Curva de polarização potenciodinâmica
Fonte – Wolyneec (2003)

2.3 Soldagem

A partir da década de 60 houve uma evolução do setor industrial brasileiro, sendo que a demanda das empresas fabricantes de equipamentos / estruturas metálicas e indústrias em geral impulsionaram o segmento de metais com a criação da Usiminas e da Cosipa, e a consolidação de empresas como Belgo-Mineira, Villares Metal e Acesita. Estes fatores fizeram da soldagem um dos principais processos industriais do segmento metal-mecânico, com um vasto campo de aplicação e investimentos em inovação (WAINER; BRANDI; MELLO, 1992).

O processo de soldagem é definido pela AWS (1991a) como “o processo de união entre duas partes metálicas, usando uma fonte de calor, com ou sem aplicação de pressão. A solda é o resultado desse processo”. Classificam-se os processos de soldagem em função da natureza de união, esquematizado na Figura 19.

Figura 19 - Classificação dos processos de soldagem
Fonte – Wainer, Brandi e Mello (1992)

2.3.1 Fundamentos de soldagem

Segundo Edgar (1993) os fundamentos de soldagem estão baseados na natureza de união e no tipo de fonte de energia utilizado pelo processo de soldagem. Em função dessas características, classificam-se os processos de soldagem em três grupos: (a) soldagem em estado sólido; (b) Soldagem sem fusão do metal de base; (c) soldagem por fusão do metal de base.

a) Soldagem em estado sólido

De acordo com Dixon (1993) o fundamento da soldagem em estado sólido é caracterizado pelo processo que produz coalescência da superfície unida em temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal base, sendo a união efetuada sem a deposição de metal de adição, e em algumas situações com a aplicação de pressão para obter a união dos metais. Os principais processos deste tipo de união são: soldagem por fricção, soldagem por ultra-som, soldagem por explosão, soldagem a frio e soldagem por forjamento.

b) Soldagem sem fusão do metal de base

Segundo Schwartz (1993) o fundamento da soldagem sem fusão do metal de base é caracterizado pela fusão somente do metal de adição. Como o metal de base não apresenta fusão durante a soldagem e não há o aquecimento da zona adjacente à solda, o material manterá sua natureza estrutural e, conseqüentemente suas propriedades mecânicas originais. Os processos de soldagem sem fusão do metal de base são similares do ponto de vista metalúrgico, e são classificados em: brasagem, soldabrasagem e solda branda ou branca.

c) Soldagem por fusão

O fundamento da soldagem por fusão segundo Eagar (1993) é caracterizado por um potente ciclo térmico de soldagem capaz de realizar a fusão do metal de base e, geralmente, de um metal de adição, para que assim a solidificação do metal de solda fundido produza a união. O arco elétrico é a fonte mais comum de calor para a fusão dos metais, e é definido como “a descarga elétrica mantida através de um gás ionizado, iniciada por uma quantidade de elétrons emitidos do eletrodo negativo (catodo) aquecido e mantido pela ionização térmica do gás aquecido”

(WAINER *et.al.*, 1992). Os principais processos de soldagem por fusão são: TIG (GTAW), Eletrodo Revestido (SMAW), MIG/MAG (GMAW), Arame Tubular (FCAW), Oxiacetilênica (OFW), Arco Submerso (SAW), Solda por Ponto (SW), Plasma (PAW), Solda a Laser (LBW), Eletroescória (ESW) e Eletrogás (EGW).

2.3.2 Processos de soldagem por fusão

Os processos de soldagem são amplamente aplicados nas indústrias do segmento metal-mecânico, fazendo da soldagem o principal método de união de juntas metálicas. Os principais processos utilizados pelas indústrias são:

- ✓ Soldagem ao arco com eletrodo revestido (SAER), também conhecido pela sigla SMAW;
- ✓ Soldagem por oxi-gás (SOG), também conhecida pela sigla EGW;
- ✓ Soldagem ao arco metálico com atmosfera gasosa (SAMG), também conhecida pela sigla GMAW;
- ✓ Soldagem ao arco com arame tubular (SAT), também conhecida pela sigla FCAW;
- ✓ Soldagem ao arco submerso (SAS), também conhecida pela sigla SAW;
- ✓ Soldagem ao arco tungstênio com atmosfera gasosa (SATG), também conhecida pela sigla GTAW.

O processo de soldagem SATG é de interesse desta dissertação de mestrado, e será conceituado no item 2.3.3 após uma síntese dos demais processos de soldagem que foram mencionados.

A soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido, segundo a AWS (1991b), é definida como “um processo de soldagem a arco, onde a união é produzida pelo calor do arco criado entre um eletrodo revestido e a peça a soldar”. De acordo com Marques, Modenesi e Bracarense (2007) a soldagem por eletrodo revestido é na atualidade a aplicação mais empregada entre todos os processos de soldagem porque possui os procedimentos mais simples de soldagem, facilidade de acesso e um baixo custo operacional.

A soldagem oxiacetilênica, segundo Wainer, Brandi e Mello (1992) e Marques, Modenesi e Bracarense (2007), é caracterizada pela formação da chama oxiacetilênica combinada com a técnica de soldagem, que possui como principais parâmetros o ângulo de entrada do metal de adição e o sentido de progressão (à direita ou à esquerda).

Segundo Wainer, Brandi e Mello (1992) o processo MIG/MAG utiliza como fonte de calor um arco elétrico entre um eletrodo nu consumível (alimentado de forma contínua) e o metal base. O calor funde a ponta do metal de adição e a superfície do metal de base formando o cordão de solda, sendo que a poça de fusão é protegida por um fluxo de gás inerte ou gás ativo. No processo de soldagem MIG/MAG a transferência metálica é uma importante variável do processo, determinada em função da corrente de soldagem, da bitola e composição do eletrodo nu, e da composição do gás de proteção. Existem quatro tipos básicos para o modo de transferência do metal de adição à poça de fusão na soldagem MIG/MAG: globular, curto-circuito, spray e pulsado.

Segundo Marques, Modenesi e Bracarense (2007) a soldagem pelo processo de arame tubular é similar ao processo MIG/MAG, mas apresenta sua particularidade devido ao uso de um arame como metal de adição que possui um fluxo interno, atuando na proteção superficial do cordão de solda (similar ao revestimento do processo eletrodo revestido). A combinação de altas taxas de deposição com uma alimentação contínua de um arame com fluxo, que melhora as propriedades do cordão de solda, torna este processo bastante viável para diversas aplicações industriais.

O processo de soldagem a arco submerso une metais pelo aquecimento destes com um arco elétrico (ou arcos), entre um eletrodo nu (ou vários eletrodos) e o metal de base. O arco fica submerso em uma camada de fluxo, não havendo no processo faíscas, luminosidade e respingos, características dos demais processos com arco aberto. As soldas feitas por arco submerso apresentam boa ductilidade e tenacidade ao impacto, além de uma boa uniformidade e acabamento na aparência dos cordões de solda. A maior limitação do arco submerso é que o processo não permite a soldagem fora da posição plana ou horizontal (FUNDAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE SOLDAGEM - FBTS, 2009; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007; WAINER; BRANDI; MELLO, 1992).

2.3.3 Processo SATG

A soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa (SATG), também conhecida por TIG (*Tungsten Inert Gas*), ou citado em normas e códigos de projetos como GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*). Trata-se de um processo de soldagem que utiliza como fonte de calor um arco elétrico mantido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça a soldar, e a proteção da região de solda é feita por um fluxo de gás inerte. O processo SATG é indicado para a soldagem de ligas de magnésio, de titânio, aços inoxidáveis, cobre e materiais reativos (como titânio e tântalo). A Figura 20 ilustra o processo.

Figura 20 - Apresentado em: (a) Desenho esquemático da soldagem SATG; (b) Foto representativa do processo
Fonte – Marques, Modenesi e Bracarense (2007); Centro de Informação Metal-Mecânica – CIMM (2011)

Ken-Hicken (1993) afirma que o processo SATG é recomendado para aplicações onde são requeridos altos padrões de qualidade da solda, visto que nesse processo o soldador tem excelente controle da poça de fusão e a visão do cordão de solda não é limitada pelos fumos gerados pelo processo (por não existir reações metal-gás e metal-escória).

Uma importante característica deste processo é o excelente controle da energia transferida para a peça, obtido pelo controle independente da fonte de calor e da adição de metal de solda. Esta condição aliada à eficiente proteção contra a contaminação, resulta em ótimos resultados na soldagem de materiais de difícil soldabilidade com o uso do processo SATG (MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007).

No processo SATG existe a condição de se executar a soldagem sem a deposição de metal de adição (soldagem autógena), condição obtida pelo eletrodo ser não consumível, sendo uma característica interessante para a soldagem de chapas finas (WAINER; BRANDI; MELLO, 1992; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007).

A soldagem autógena (sem deposição de material) atinge satisfatória penetração da raiz quando utilizada em juntas compostas por materiais de espessura inferior a 3,2 milímetros ou juntas em ângulo. A técnica operatória inicia com a pré-purga do gás, seguida do posicionamento da tocha parada por um determinado tempo para que haja a formação da poça de fusão, e quando obtém-se uma poça com volume e tamanho adequado, inicia-se o movimento de translação da tocha e tecimento da solda ao longo da junta (WAINER; BRANDI; MELLO, 1992; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007).

A soldagem SATG com adição de metal de solda é utilizada para chapas de pequenas espessuras, passes de selagem em chapas grossas ou passe de raiz em tubulações. A técnica operatória é a mesma que a descrita para soldagem autógena, entretanto, a adição de metal de solda é feita na poça de fusão, normalmente à frente da tocha de soldagem, com a vareta formando um ângulo de 15° com a peça. A adição do metal de solda é realizada de forma contínua e intermitente, tomando-se cuidado para que o metal de adição fique envolvido pela proteção gasosa, porém não deve ficar embaixo do arco e nem tocar a poça de fusão ou o eletrodo de tungstênio (AWS, 1991b).

Os eletrodos não consumíveis são feitos de ligas de tungstênio, que combinam elevado ponto de fusão (3410°C) a um alto poder emissor de elétrons. Na aplicação do processo SATG para a soldagem dos aços inoxidáveis utiliza-se do eletrodo não consumível EWTh-2, com 2% de Tório que é projetado para trabalhar com corrente contínua e polaridade direta. A execução incorreta da técnica operatória de soldagem pode causar defeitos na solda provenientes do eletrodo não consumível, tais como a contaminação do eletrodo de tungstênio, e o derretimento ou quebra do mesmo. Isto faz com que ocorram inclusões na poça de fusão ocasionando em descontinuidades na junta soldada (AWS, 1991b; WAINER; BRANDI; MELLO, 1992; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007).

Em síntese, a Tabela 3.1 mostra as principais vantagens e desvantagens do uso do processo SATG.

Tabela 1 - Características da Soldagem pelo processo SATG

Aplicação do processo SATG	
Vantagens	Desvantagens
Solda com alta qualidade e baixa distorção	Apresenta a menor taxa de deposição na soldagem
Ausência de respingos	Requer maior habilidade do soldador na execução do processo
Pode ser utilizada com ou sem adição de material	Processo menos econômico do que a soldagem por eletrodo revestido ou MIG/MAG
Diferentes fontes de energia podem ser utilizadas	Dificuldade de soldagem em ambientes criogênicos devido à proteção gasosa
Solda quase todos os materiais, incluindo juntas dissimilares	Impossibilidade de soldagem em ambientes com corrente de ar
Preciso controle de calor na soldagem e poça de fusão calma	Possibilidade de inclusão de tungstênio na solda
Processo de fácil aprendizado	Emissão intensa de radiação ultravioleta

Fonte – Adaptado de AWS (1991b); Ken-hicken (1993); Wainer, Brandi e Mello (1992)

De acordo com a AWS (1991b) os principais parâmetros de soldagem para o processo SATG são: distância de trabalho, corrente, velocidade de soldagem e gás de proteção.

2.3.3.1 Distância de trabalho

No processo de soldagem SATG a distância de trabalho corresponde ao comprimento de arco, sendo a distância entre a ponta do eletrodo de tungstênio da junta soldada. O comprimento de arco para o processo SATG é uma variável importante para o desempenho da soldagem porque ele afeta a largura da poça de fusão. A tensão de soldagem é um parâmetro que indica o comprimento de arco, ou seja, a voltagem medida entre o eletrodo de tungstênio e a peça refere-se à tensão de soldagem, e este depende de: distância entre o eletrodo e a chapa, corrente de soldagem, tipo de gás de proteção, forma da ponta do eletrodo, pressão do ar ambiente. Destaca-se que arcos muito curtos ou longos tendem a ser instáveis, fato

que favorece a ocorrência de defeitos como porosidade, falta de fusão e mordeduras (AWS, 1991b; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007).

2.3.3.2 Corrente

De acordo com a AWS (1991b) a corrente é a variável mais importante a ser controlada durante o processo de soldagem, pois além da penetração esta variável influencia a velocidade de soldagem, a taxa de deposição, e a qualidade da solda.

Segundo a AWS (1991b) a relação entre a corrente e penetração da solda são diretamente proporcionais, isto devido ao fato de que a corrente exerce um controle sobre o grau de penetração do processo de soldagem.

Outro fator importante é o efeito sobre a tensão, que segundo a AWS (1991b), a tensão define o comprimento do arco de soldagem, e este aumenta em proporção à corrente. Com isso, para manter um comprimento de arco satisfatório é necessário alterar a configuração da tensão sempre que a corrente for ajustada.

De acordo com a AWS (1991b) existem basicamente três opções para configuração da corrente, sendo: (i) Corrente contínua com polaridade direta (CC^-); (ii) Corrente contínua com polaridade inversa (CC^+); (iii) Corrente alternada.

A configuração CC^- é a freqüentemente utilizada no processo SATG, sendo a que produz a mais alta quantidade de calor aplicada na peça para uma dada corrente de soldagem, proporcionando uma maior penetração da solda. A Figura 21 mostra o efeito da polaridade para a soldagem.

Tipo de Corrente:	CC-	CC+	CA
Polaridade do eletrodo	Negativa ou direta	Positiva ou inversa	Alternada
Fluxo de elétrons e ions: Perfil do cordão:
Limpeza de óxido:	Não	Sim	Sim (meio ciclo)
Balanco de calor (aproximado):	70% na peça 30% no eletrodo	30% na peça 70% no eletrodo	50% na peça 50% no eletrodo
Penetração	Estreita e profunda	Rasa e superficial	Intermediária
Aplicações	Aço, Cu, Ag, Aços Inoxidáveis e ligas resistentes ao calor	Al, Mg (somente para baixas correntes e espessuras)	Al, Mg e suas ligas com maiores correntes e espessuras

Figura 21 - Efeito do tipo de corrente e polaridade na soldagem SATG
Fonte – Marques, Modenesi e Bracarense (2007)

2.3.3.3 Velocidade de soldagem

De acordo com a AWS (1991b) e Marques, Modenesi e Bracarense (2007) a velocidade de soldagem tem forte influência sobre a largura e penetração do cordão de solda no processo SATG. O aumento da velocidade de soldagem acarreta na diminuição da penetração, da largura e da altura do reforço da solda. Altas velocidades são requeridas para atingir níveis ideais de produtividade, entretanto, quando aplicados incorretamente acarretam em discontinuidades como falta de fusão, falta de penetração e mordeduras.

2.3.3.4 Gás de proteção

No processo SATG a atmosfera protetora é formada com o uso de um gás inerte, e segundo a AWS (1991b), o gás de proteção é direcionado pela tocha para

o arco e para a poça de fusão com a finalidade de proteger o eletrodo e o metal de solda fundido de contaminação atmosférica.

Os gases inertes mais utilizados no processo SATG são o Argônio (Ar) e o Hélio (He), sendo que para algumas aplicações especiais pode ser utilizada a mistura de Argônio com Hidrogênio (AWS, 1991b).

Utiliza-se amplamente o gás Argônio para a soldagem dos aços inoxidáveis, que é um gás inerte monoatômico obtido da atmosfera pela separação do ar liquefeito. O gás Argônio utilizado na soldagem precisa apresentar um grau de pureza mínimo de 99,95%, e emprega-se uma vazão na tocha entre 7 a 16 L/min (AWS, 1991b).

O gás Argônio é preferencialmente utilizado por apresentar vantagens (principalmente sobre o He) como: melhor estabilidade do arco; menor consumo; menores tensões de arco; menor custo e maior oferta; abertura mais fácil do arco; ação de limpeza quando se tratam de materiais como magnésio e alumínio; melhor resistência na oscilação. Ainda tem-se que a menor penetração proporcionada pelo gás Argônio é particularmente melhor nas condições de soldagem de chapas finas e posições de soldagem vertical e sobrecabeça (AWS, 1991b; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2007).

O gás de proteção (Argônio, Hélio ou Nitrogênio) também pode ser utilizado para proteger o lado oposto à solda, sendo esta técnica chamada de gás de purga. O uso de gás de purga proporciona uniformidade no contorno do cordão de solda, isento de mordeduras e um satisfatório controle do reforço de solda (AWS, 1991b).

2.3.4 Processo SATG na soldagem da liga AISI 316L

Cada junta a ser soldada precisa ser tratada como um projeto específico, e são feitas algumas recomendações para a soldagem de uma junta similar da liga AISI 316L pelo processo SATG, que é um dos focos do presente trabalho.

De acordo com Folkhard (1984) a soldagem da liga 316L pelo processo SATG pode ser autógena ou com deposição de material, e recomenda-se que a diluição do metal de base seja inferior a 30% com o objetivo de manter o percentual de ferrita na faixa entre 5 a 15 *ferrite number* (FN). A ferrita presente no metal de

solda dos aços inoxidáveis austeníticos, denominado ferrita delta (δ), tem a função de minimizar o risco de trincas a quente e fissuração.

Segundo Lippold (1993) a preparação para soldagem deve considerar técnicas de controle de deformação visto que esta liga possui elevado coeficiente de expansão e baixa condutividade térmica.

O pré-aquecimento não é recomendado, exceto para espessuras mais grossas este pode ser empregado para facilitar a fusão (entre 100-150°C). E para soldagem multipasse a temperatura de interpasse não deve exceder 150°C (MODENESI, 2001).

Na execução da soldagem, segundo Folkhard (1984), o arco precisa ser mantido o mais curto possível com o objetivo de se evitar a entrada de nitrogênio na atmosfera protegida. E o uso do nitrogênio como gás de proteção deve ser evitado, mesmo que em pequenas adições em Argônio ou Hélio, porque este gás pode induzir a formação de uma estrutura completamente austenítica devido ao forte efeito austenitizante do nitrogênio, tornando o metal de solda mais suscetível ao trincamento a quente (um baixo índice de ferrita δ é benéfico ao metal de solda).

De acordo com HEAT TREATING (1984) a realização de tratamentos térmicos pós-soldagem não é recomendada porque pode causar a sensitização e precipitação de fases intermetálicas na liga.

2.3.5 Processo SATG na soldagem da liga AISI 444

O procedimento de soldagem da liga AISI 444 pelo processo SATG precisa ser mais cuidadosamente elaborado, tendo em vista a menor soldabilidade desse material.

De acordo com Lippold (1993) as características elétricas do procedimento de soldagem devem ser consideradas de tal modo que resultem na menor energia de soldagem aplicada na junta, considerando que o ciclo térmico de soldagem causa alterações microestruturas significativas para a liga superferrítica que podem diminuir sua resistência mecânica (pelo expressivo aumento no tamanho de grão) e de corrosão (pela precipitação de carbonetos de cromo).

Segundo o mesmo autor, a execução da soldagem deve ser realizada com o metal de adição austenítico ER 316L, resultando em um metal de solda com menor teor de carbono e com elementos estabilizadores. A soldagem autógena não é recomendada para a liga AISI 444, causando a redução da ductilidade da junta soldada. A Figura 22 mostra a localização no diagrama de Schaeffler da soldagem autógena da junta dissimilar composta pelas ligas AISI 316L e AISI 444.

Figura 22 - Diagrama de Schaeffler para previsão da microestrutura da solda entre a liga AISI 316L e AISI 444, considerando uma diluição de 50%.

Tratamentos térmicos pós-soldagem para esta liga não são recomendados porque podem causar diversas alterações microestruturais indesejáveis em diferentes faixas de temperatura (fragilização à 475°C e sensitização entre 900-950°C), e também a ocorrência do aumento no tamanho de grão (AISI, 1988).

Os gases de soldagem indicados são o Argônio e o Hélio, sendo altamente restrita a aplicação do nitrogênio (pelo seu forte efeito austenitizante) para a soldagem dessa liga superferrítica (LIPPOLD, 1993).

Para soldas mutipasse, a temperatura de interpasse e as recomendações de pré-aquecimento são as mesmas que para a liga AISI 316L. Entretanto, a liga AISI 444 necessita de menores cuidados com o controle de deformação devido a seu menor coeficiente de expansão e maior condutividade térmica (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, 1998; MODENESI, 2001).

2.3.6 Qualificação do procedimento de soldagem

O uso dos processos de soldagem para a produção de equipamentos e estruturas deve ser previamente qualificado, conforme prevê as normas de projeto. Para cada segmento da indústria existem diferentes normas que devem ser seguidas para a elaboração do projeto, fabricação, montagem e inspeção dos componentes. E cada norma de projeto define uma sistemática específica sobre a qualificação do procedimento de soldagem e do soldador.

As normas de projeto adotaram a sistemática de qualificação dos procedimentos de soldagem devido à importância de existir uma regulamentação nas diferentes etapas de um processo de fabricação para evitar acidentes e outros problemas que podem ter sérias consequências tanto para os fabricantes de equipamentos, como para os usuários e, também, para a população em geral e para o meio ambiente. Desse modo, a finalidade principal de um código é a prevenção de acidentes que poderiam resultar em mortes de pessoas, perdas materiais e contaminação do meio ambiente. A escolha da norma de projeto ocorre em função do tipo de produto/equipamento e da área de atuação. As principais normas de projetos em função da área de atuação são apresentadas na Tabela 3.2 (MODENESI, 2000).

Tabela 2 - Principais normas de projeto e áreas de atuação

NORMA DE PROJETO	ÁREA DE ATUAÇÃO
ASME - Boiler and Pressure Vessel Code	Caldeiras, vasos de pressão e trocadores de calor
API STD 1104 - Standard for Welding Pipelines and Related Facilities	Tubulações e dutos na área de petróleo
AWS D1.1 - Structural Welding Code	Estruturas soldadas de aço carbono e de baixa liga
DNV - Construction and Inspection of Offshore Structures	Estruturas marítimas de aço

Fonte – Adaptado de Modenesi (2000)

A qualificação do procedimento de soldagem resulta na padronização do projeto e fabricação de juntas soldadas. Para isso, utiliza-se da especificação do

procedimento de soldagem (EPS), registro que padroniza todos os parâmetros relevantes do processo de soldagem. O presente estudo avalia a soldagem em trocadores de calor, e desse modo, baseia-se nos requisitos do código ASME seção IX (2010a) para a qualificação do procedimento de soldagem e do soldador.

A qualificação do procedimento de soldagem é realizada através da avaliação das variáveis do processo, e da determinação de intervalos/condições qualificadas para cada variável. O código ASME define três tipos de variáveis: essenciais; essenciais suplementares; e não essenciais. Para a variável essencial, uma alteração da faixa qualificada representa a necessidade de requalificação do procedimento de soldagem. A variável essencial suplementar é aplicada a projetos com requisitos de impacto, e a variável não essencial não implica em requalificação do procedimento de soldagem quando utilizada em faixas diferentes da especificada na EPS (ASME IX, 2010a).

2.3.7 Soldabilidade dos aços inoxidáveis

A facilidade de executar uma solda depende de diversos fatores, e o principal fator está relacionado à soldabilidade do material. Lippold (1993) define o termo soldabilidade como “o modo com que a solda pode ser feita e a capacidade desta em apresentar um satisfatório desempenho em serviço” (LIPPOLD, 1993, p. 445).

A aplicação dos materiais em equipamentos de processos depende diretamente de sua soldabilidade, sendo que materiais com soldabilidade limitada possuem restrições para inúmeras aplicações industriais (TELLES, 2005). Para o presente estudo, considera-se relevante conhecer sobre a soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos (com ênfase nos superferríticos).

A escolha de um apropriado metal de adição é um importante fator para se obter uma boa soldabilidade, e para os aços inoxidáveis esta seleção é realizada com o uso do diagrama de Schaeffler, onde é possível avaliar previamente a microestrutura resultante do metal de solda. O uso do diagrama é baseado na composição química do material, e consiste em utilizar os valores de cromo e níquel equivalentes para a representação gráfica no diagrama, e após unir os pontos (do metal de base e do metal de adição) por uma reta, avalia-se a microestrutura

resultante do metal de solda em função da diluição do processo utilizado. A Figura 23 mostra o diagrama de Schaeffler, e o triângulo no gráfico representa a região que é isenta de qualquer tipo de problema para o metal de solda, localizada ao redor do ponto 21%Cr e 10%Ni (AWS, 1999; FOLKHARD, 1984).

Figura 23 - Diagrama de Schaeffler
Fonte – Modenesi (2001)

2.3.7.1 Soldabilidade do aço inoxidável austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela excelente soldabilidade que possuem, e Lippold (1993) destaca algumas das características a respeito da soldagem dessas ligas:

- ✓ Apresentam insensibilidade à fissuração pelo hidrogênio por causa da ausência de transformação martensítica durante a soldagem e sua boa tenacidade;
- ✓ Baixa formação de porosidade;
- ✓ Zona fundida tem propriedades que se assemelham às do metal de base;
- ✓ Soldas satisfatórias são obtidas sem pré-aquecimento e tratamento térmico pós-soldagem.

A microestrutura da zona fundida (ZF) dos aços inoxidáveis austeníticos apresenta-se semelhante às do metal de base, sendo este formado inteiramente de austenita. A diferença entre estas microestruturas é que a ZF retém quantidades variáveis de ferrita δ à temperatura ambiente, e a estrutura do metal de solda fundido depende das quantidades de cromo e níquel, podendo solidificar-se com estrutura do tipo: (a) inteiramente austenítica; (b) inicialmente como austenita e posteriormente como ferrita; (c) inicialmente como ferrita e posteriormente como austenita; (d) inteiramente como ferrita (MODENESI, 2001).

De acordo com Modenesi (2001) a obtenção de uma estrutura em que a austenita é a primeira fase a se solidificar, conhecida como austenita primária, ocorre para uma relação Cr/Ni inferior a 1,5. A estrutura de ferrita primária ocorre à medida que a relação Cr/Ni aumenta, sendo que para razões iguais ou superiores a 1,95 o material solidifica-se totalmente como ferrita. A soldagem caracteriza-se por um rápido resfriamento, e desse modo, a transformação completa da ferrita em austenita não ocorre, e parte da ferrita δ formada durante a solidificação permanece até a temperatura ambiente. A Figura 24 ilustra as principais microestruturas encontradas para soldas austeníticas.

Figura 24 - Tipos de morfologias da ferrita δ na zona fundida de aços inoxidáveis austeníticos
Fonte – Modenesi (2001)

A microestrutura final da ZF de um aço inoxidável austenítico, segundo Modenesi (2001), dependerá da forma de solidificação e das transformações subseqüentes no estado sólido, e é classificado de acordo com a morfologia da ferrita.

Folkhard (1984) afirma que a estrutura de solidificação define diversas características das soldas dos aços inoxidáveis austeníticos. As boas características da solda das ligas austeníticas são complementadas quando na solidificação tem-se presente ferrita δ em teores não muito elevados, pois com ela é reduzida a tendência à fissuração na solidificação da ZF (trincamento a quente).

Por outro lado, existe a necessidade de se controlar a quantidade de ferrita δ nas juntas soldadas para aplicações onde se necessita de uma ótima resistência à corrosão, uma alta tenacidade da solda a baixas temperaturas e quando a peça não puder apresentar qualquer magnetismo residual. Para juntas soldadas cuja composição química se localizar na região de coexistência da ferrita e austenita, é possível calcular a quantidade de ferrita da zona fundida da solda, conforme equação (4) (FOLKHARD, 1984; MODENESI, 2001).

$$\% \delta = 3. (Cr_{eq} - 0,93Ni_{eq} - 6,7) \quad \dots\dots(4)$$

Outro método para se calcular a quantidade de ferrita no metal de solda pode ser determinada pelo uso do diagrama WRC-92, criado pelo *Welding Research Concil* e trata-se do método oficial do código ASME. Este diagrama apresenta os resultados através de “Ferrite Number” (FN), obtido pela combinação do cromo e níquel equivalente. A Figura 25 apresenta um modelo do diagrama WRC-92 (LIPPOLD, 1993).

Figura 25 - Diagrama WRC-92
Fonte – Lippold (1993)

Existem três problemas principais relacionados à soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos que devem ser considerados. São eles:

- a) Formação de trincas de solidificação (trinca a quente);
- b) Sensitização;
- c) Tensão residual e distorção

a) Trincas de Solidificação

A trinca de solidificação, também conhecida por trinca a quente, caracteriza-se por ser intergranular e sua ocorrência está associada a uma ductilidade insuficiente que o material apresenta, em certo intervalo de temperatura, por suportar tensões trativas que surgem no resfriamento. Os principais fatores que influenciam este tipo de descontinuidades são a estrutura de solidificação, o nível de impurezas e as tensões desenvolvidas na solda durante a solidificação da poça de fusão (FOLKHARD, 1984; ZEEMANN, 2003).

Segundo Modenesi (2001) a solidificação do metal de solda com a formação de uma estrutura mista entre austenita e ferrita é benéfica para se evitar a formação

de trincas de solidificação, e também que, elementos como manganês e molibdênio, e o uso de revestimento básico, no caso de soldagem com eletrodo revestido, ajudam a minimizar tal problema.

b) Sensitização

O fenômeno de sensitização corresponde a corrosão intergranular, que ocorre devido a precipitação de carbonetos de cromo. Esta condição trata-se de uma das principais descontinuidades de juntas soldadas dos aços inoxidáveis austeníticos, e ocorre devido ao ciclo térmico de soldagem que causa a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, tornando a região adjacente ao precipitado pobre em cromo. A sensitização é detalhada no item 2.2.3.1 deste trabalho.

c) Tensão residual e distorção

A soldagem de equipamentos e estruturas metálicas causa tensões residuais e deformações devido ao aquecimento localizado, que devem ser levados em consideração no projeto. A repartição térmica da junta soldada mostra que devido a diferentes temperaturas atingidas durante a soldagem nas regiões da solda, ocorre o surgimento de tensões residuais, e estas também são influenciadas pelo nível de restrição da estrutura. As deformações causadas pela soldagem acarretam em tensões residuais, e por isso, sempre que possível, recomenda-se o uso de técnicas que a minimizem. Entretanto, destaca-se que dispositivos de montagem que restringem a peça tendem à formação de tensões residuais na solda.

2.3.7.2 Soldabilidade do aço inoxidável ferrítico

Como o presente estudo avalia uma das ligas superferríticas, torna-se importante separar a análise da soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos em dois grupos: (i) aços inoxidáveis ferríticos tradicionais; (ii) aços inoxidáveis superferríticos.

(i) Aços inoxidáveis ferríticos tradicionais

Este grupo é composto pelos aços inoxidáveis ferríticos tradicionais (ligas Fe-Cr), que possuem uma soldabilidade baixa quando comparados com os austeníticos, visto que estas ligas caracterizam-se por apresentarem soldas de baixa ductilidade e tenacidade, sensibilidade à corrosão intergranular e, trincas de solidificação na zona fundida. Para os ferríticos, um maior teor de cromo e de elementos intersticiais causa uma fragilização da solda, e a combinação de maior teor de elementos intersticiais com menor teor de cromo causam a sensibilidade à corrosão intergranular. Com isto, considera-se que estes materiais apresentam uma soldabilidade insatisfatória para aplicações industriais que utilizam a soldagem como um processo de fabricação dos produtos. Sua baixa soldabilidade é atribuída a três fatores (LIPPOLD, 1993):

- Formação de uma rede de martensita ao longo dos contornos de grão ferríticos (no caso de ligas com maiores teores de intersticiais);
- Granulação grosseira nas regiões de crescimento de grão da ZAC e na zona fundida (quando a zona fundida for também aço inoxidável ferrítico);
- Ocorrência de fragilização a alta temperatura, relacionada com a reprecipitação de carbonitretos em uma forma muito fina após soldagem nos contornos de grãos.

Os aços inoxidáveis ferríticos tradicionais são citados na literatura como aços parcialmente transformáveis, caracterizados por representar o grupo dos aços não

estabilizados e cujo teor de elementos intersticiais (C e N) é o suficiente para formar a austenita a alta temperatura. Nesses aços, a solda é dividida em: região bifásica; região de crescimento de grão e zona fundida (MODENESI, 2001).

A região bifásica corresponde à região da ZAC que foi aquecida até o campo de coexistência da austenita e da ferrita. A formação da austenita ocorre preferencialmente nos contornos de grão da ferrita, e após o resfriamento devido à soldagem, esta se transforma em martensita. A região de crescimento de grão corresponde à região da ZAC aquecida acima do campo de coexistência da austenita e da ferrita. Caracteriza-se por um intenso crescimento de grão e pela dissolução e posterior re-precipitação dos carbonetos e nitretos presentes. Durante o resfriamento, pelo afastamento da poça de fusão, esta região da ZAC atravessa o campo bifásico, de modo que austenita é formada preferencialmente nos contornos de grão, em geral com estruturas de placas do tipo Widmanstätten (com a morfologia de agulhas e placas). À temperatura mais baixa, esta austenita pode se transformar em martensita. A região da ZF é formada por grão colunares grosseiros com uma estrutura semelhante à da região de crescimento de grãos (MODENESI, 2001).

Lippold (1993) afirma que de um modo geral a solda é caracterizada por uma estrutura de granulação grosseira com uma rede de martensita junto aos contornos de grão e precipitados finos de carbonetos e nitretos nos contornos e no interior dos grãos.

(ii) Aços inoxidáveis superferríticos

As ligas superferríticas caracterizaram-se por serem os aços inoxidáveis ferríticos com boa soldabilidade, em função de uma composição com elementos intersticiais muito baixos (inferiores a 0,04%), a estabilização com Ti ou conjunta entre Ti e Nb, e a adição de certa quantidade de Mo para melhorar a resistência à corrosão (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis superferríticos são citados na literatura como aços não transformáveis, sendo aqueles em que a região de solda é formada essencialmente por uma região de crescimento de grão e a zona fundida apresenta uma estrutura

grosseira e colunar, com precipitados finos intra e intergranulares. Isto ocorre devido à composição química da liga possuir um teor de cromo mais elevado, menor teor de elementos intersticiais e/ou adições de elementos estabilizantes. Com isso, há um balanço melhor entre elementos alfa-gênios e gama-gênios tal que a austenita não se forma em nenhuma temperatura (MODENESI, 2001).

O superferrítico AISI 444 estabilizados com Ti ou duplamente estabilizados (Ti e Nb) apresenta uma transição na estrutura entre grãos colunares próximo à fronteira de fusão do metal de solda e grãos equiaxiais próximos da linha de centro da solda. Os superferríticos 444 estabilizados com Nióbio, apresentam grãos colunares bem definidos na extensão do metal de solda se estendendo até a ZAC (MODENESI, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização dos metais de base e de adição

A junta tubo-espelho dos trocadores de calor que compõem o equipamento de concentração de vinhaça é composta por tubos (formam o feixe tubular) e a chapa do espelho. Os tubos com costura caracterizam-se por serem soldados pelo processo de indução de alta frequência (HFIW, *high frequency induction welding*). Desse modo, avaliou-se separadamente a solda do tubo e a soldagem da junta tubo-espelho (atual junta do projeto e a junta proposta para substituição).

Os tubos com costura utilizados foram o AISI 316L, fabricado em conformidade com a norma ASTM A249 / 249M (2010a), e o AISI 444, fabricado em conformidade com a norma ASTM A268 / A268M (2010).

A confecção do espelho foi realizada com a chapa AISI 316L, fornecida de acordo com a norma ASTM A240 / A240M (2011a). O processo de soldagem que utilizou metal de adição fez uso da vareta AWS ER 316L, fornecida conforme requisitos do código ASME II parte C (2010b). A composição química da chapa e dos tubos foi analisada através de um espectrômetro de centelha, e a composição química da vareta de solda pelo método de via úmida. Os valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química dos aços inoxidáveis testados

Amostra	Elementos (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	Ti	N ₂
Chapa AISI 316L	0,023	16,66	10,02	2,011	1,33	0,032	0,001	0,44	0,00	0,00
Tubo AISI 316L	0,023	16,73	10,00	2,022	1,33	0,031	0,002	0,59	0,00	0,0286
Tubo AISI 444	0,008	17,60	0,20	1,871	0,150	0,033	0,001	0,48	0,1389	0,0138
Vareta ER 316L	0,010	18,55	12,18	2,53	1,65	0,018	0,011	0,35	0,005	0,026

A chapa e os tubos de aço inoxidável foram utilizados na condição de como recebido, seguindo o padrão de acabamento aplicado pelo fabricante, pois assim segue-se a mesma sistemática da fabricação dos equipamentos de concentração de vinhaça.

De modo a diferenciar as juntas tubo-espelho avaliadas neste estudo, a atual junta tubo-espelho foi identificada como 316/316, e a junta tubo-espelho em análise foi identificada como 444/316. A Tabela 4 apresenta a configuração dos materiais de cada junta tubo-espelho.

Tabela 4 - Identificação e caracterização das juntas soldada

Identificação da Junta Tubo-Espelho	Status	Tubo	Chapa do Espelho
Junta 316/316	Junta atual	AISI 316L	AISI 316L
Junta 444/316	Junta proposta	AISI 444	AISI 316L

Destaca-se que a junta 444/316 usou como chapa do espelho o aço AISI 316L porque na espessura requerida (16 mm) não é laminado a chapa da liga AISI 444.

3.2 Preparação Metalográfica

Utilizou-se das técnicas convencionais de preparação metalográfica das amostras para a realização da análise microestrutural e para os ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular, e em seguida foi realizado o ataque químico e obtidas as fotomicrografias.

As amostras foram embutidas em resina acrílica e polidas manualmente em lixas de 120 até 2000 mesh, e posteriormente polidas em óxido de cromo de granulação de 0,2 µm. Em seguida, foram lavadas com álcool etílico absoluto e desengorduradas com o auxílio de um ultra-som durante 5 minutos, na solução de álcool, e secas com o auxílio de um jato de ar quente. O ataque químico das amostras foi realizado com o uso do reagente água régia (proporção de 1:3 em volume, de ácido nítrico e ácido clorídrico, concentrados, respectivamente). O tempo

de ataque em água régia foi entre 2,5 e 3 minutos para os austeníticos e entre 25 e 35 segundos para os ferríticos.

A análise microestrutural foi realizada através de fotomicrografias obtidas por um microscópio ótico de luz refletida Olympus mod. BX41M-LED. O equipamento é mostrado na Figura 26.

A análise metalográfica fundamentou-se na observação da típica microestrutura de cada liga e na determinação do tamanho médio de grão, focada na influência do ciclo térmico de soldagem. O tamanho médio de grão foi obtido de acordo com o procedimento de Jeffries segundo a norma ASTM E-112 (2004).

Figura 26 - Microscópio utilizado nos ensaios metalográficos

3.3 Qualificação do procedimento de soldagem e soldador

3.3.1 Montagem da junta tubo-espelho

A qualificação da soldagem para este tipo de junta foi baseada na avaliação de um corpo de prova preparado de forma idêntica à junta especificada em projeto, sendo esta réplica preparada com os mesmos materiais (tipo e dimensões), submetido aos mesmos processos de fabricação e critérios dimensionais.

Para cada uma das juntas (316/316 e 444/316) foi preparado um corpo de prova com dez tubos, conforme requisito do código ASME seção IX para qualificação do procedimento de soldagem. Utilizou de chapa de 12,70 milímetros de espessura para a fabricação dos espelhos, e os tubos com dimensões de 38,10 milímetros de diâmetro e 1,2 milímetros de espessura de parede. A furação da chapa do espelho foi usinada com $38,35 \pm 0,05$ milímetros, e então os tubos foram montados faceando o espelho; executou-se a expansão do diâmetro interno do tubo com o uso de uma mandriladora elétrica com controle de torque, e posteriormente as juntas foram soldadas. A Figura 27 mostra esquematicamente a junta tubo-espelho, o processo de expansão dos tubos e a solda.

Figura 27 - Junta tubo-espelho soldada

3.3.2 Parâmetros do processo de soldagem SATG

A soldagem das juntas tubo-espelho foi realizada pelo processo SATG e na posição 5G (tubo parado na horizontal). A junta 316/316 foi soldada de forma autógena (sem deposição de material), e a soldagem da junta 444/316 foi executada com metal de adição AWS ER316L, conforme indicado para aços inoxidáveis superferríticos (LIPPOLD, 1993). A soldagem foi realizada manualmente, utilizando-se gás argônio com vazão de 8 L/min (medido na tocha), de acordo com os parâmetros de soldagem apresentados na Tabela 5. Com relação às variáveis da energia de soldagem aplicada na peça, padronizaram-se todas as características elétricas, e a velocidade média de soldagem foi o único parâmetro que variou entre os dois tipos de junta soldada. A velocidade média de soldagem foi calculada com base na cronometragem do tempo de soldagem.

Tabela 5 - Parâmetros de soldagem utilizados

JUNTA	Processo	Metal Depositado		Densidade de Corrente		Tensão de Soldagem	Velocidade Média de Soldagem
		Classe	Diâmetro	Tipo/Pol.	Densidade		
316/316	GTAW	Autógena		CC ⁻	80 A	12 - 13 V	20,5 ± 1 cm/min
444/316	GTAW	ER 316L	1,6 mm	CC ⁻	80 A	12 - 13 V	12,5 ± 1 cm/min

Realizou-se a análise da microestrutura resultante para a região do metal de solda e a determinação do *ferrite number* (FN), baseado na metodologia do diagrama de Schaffler e no diagrama WRC-92, respectivamente. A diluição da junta 316/316, pela soldagem autógena, resumiu-se em utilizar o ponto médio dos valores de cromo e níquel equivalentes da chapa e tubo AISI 316L. Para determinar a diluição da junta 444/316, efetuou-se um corte na seção transversal da amostra, e o cálculo foi realizado conforme método proposto por Zeemann (2003). O método consistiu, basicamente, em calcular a quantidade percentual de metal de base que entra na composição do metal de solda, conforme mostra a Figura 28. Para revelar a linha de fusão da junta soldada foi realizado o ataque com água régia, e o

dimensionamento da área do metal de base que sofreu diluição foi calculado com o auxílio do software AutoCAD.

$$Diluição(\%) = \frac{\text{área}_A}{\text{áreas}_A + B}$$

Figura 28 - Cálculo da diluição
Fonte – Zeemann (2011)

3.3.3 Método de qualificação do procedimento de soldagem

Baseado no ASME seção IX da edição 2010, a qualificação do procedimento de soldagem baseou-se nos requisitos do item QW-256 para determinação das variáveis essenciais do processo SATG e nos requisitos do item QW-193 para especificar a metodologia de qualificação de acordo com o tipo de junta soldada.

As variáveis essenciais do processo SATG consideradas para a qualificação do procedimento de soldagem foram: classificação do metal de base e do metal de adição; soldagem com ou sem deposição de material; composição do gás de proteção.

De acordo com o item QW-193 do ASME IX (2010a), a qualificação do procedimento de soldagem da junta tubo-espelho foi realizada através da fabricação de uma réplica da junta do projeto, contendo dez tubos. Iniciou-se a avaliação com um exame visual de solda com base nos requisitos da norma Petrobrás N-1738, com o objetivo de avaliar a existência de alguma descontinuidade proveniente da soldagem. Em seguida foi feito ensaio por líquido penetrante, conforme ASME V (2010c), com a finalidade de avaliar o surgimento de trincas, poros e/ou falta de fusão da junta soldada. Conclui-se a avaliação da soldagem através de ensaio macrográfico do corte transversal da junta (conforme detalhe A da Figura 27), com um aumento mínimo de dez vezes. Com a junta bi-partida após o corte, realizou-se 20 macrografias da junta soldada, e a avaliação baseou-se em analisar a efetiva

penetração da solda, a ausência de trincas e/ou microporos e a dimensão da garganta de solda.

3.4 Ensaio de sensitização

Foram realizados ensaios de sensitização para dois tipos de junta soldada:

1. Solda de costura do tubo (tubo AISI 316L e tubo AISI 444);
2. Solda da junta tubo espelho (junta 316/ 316 e junta 444/316).

A preparação metalográfica para o ensaio de sensitização foi realizada conforme especificado no item 3.2, e a seleção da superfície para a realização do ensaio foi cuidadosamente estudada para cada tipo de junta soldada, com o objetivo de obter a melhor posição referente à solda. Para os tubos com costura, efetuou-se um corte transversal de modo a posicionar uma vista frontal do cordão de solda, com as regiões da ZAC e metal de base. A preparação da junta tubo-espelho buscou obter uma face igual ao apresentado no detalhe A da Figura 27, sendo que o corte transversal foi efetuado sobre a costura do tubo. Com isto, tem-se que o ensaio de sensitização da junta tubo-espelho foi executado em uma região que sofreu dois ciclos térmicos de soldagem; o primeiro passe de solda referente à costura do tubo e o segundo referente à solda de união entre o tubo e o espelho. A Figura 29 mostra as amostras embutidas para o ensaio de sensitização.

O ensaio de sensitização foi executado conforme ASTM A-262 (2010) prática A para os austeníticos e ASTM A-763 (2009) prática W para os superferríticos, sendo estas práticas similares. A execução do ensaio ocorreu com ataque eletrolítico em solução aquosa contendo 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido oxálico), a uma densidade de corrente de 1 A/cm^2 durante aproximadamente 1,5 minutos. Para a realização do ensaio utilizou-se de uma fonte eletrolítica marca Elektrolyser mod. ELYN1. Após o ataque com ácido oxálico, foi realizada análise microestrutural por microscopia ótica (MO) com sistema digital de aquisição de imagem.

Figura 29 - Preparação das juntas soldadas para o ensaio de sensitização

3.5 Ensaio de perda de massa por imersão

Os aços inoxidáveis selecionados para os ensaios de perda de massa por imersão foram utilizados com o acabamento como fornecido, seguindo a sistemática de uso no equipamento de concentração de vinhaça. Assim, como no ensaio de sensitização, os ensaios de perda de massa por imersão foram realizados para dois tipos de junta soldada: (1) Tubos com costura (AISI 316L e AISI 444); e (2) Solda da junta tubo-espelho (316/316 e 444/316).

Os ensaios de perda de massa por imersão foram realizados no aparelho de ensaio de corrosão mostrado na Figura 30. Os principais componentes do aparelho de ensaio de perda de massa por imersão são: 1) reservatório de eletrólito; 2) Termômetro; 3) condensador de bolha; 4) Controlador de temperatura; 5) mangueiras para entrada e saída de água no condensador de bolha; 6) Base para aquecimento; 7) Reservatório de areia.

Figura 30 - Aparelho utilizado nos ensaios de perda de massa por imersão

3.5.1 Ensaio de Corrosividade do eletrólito

Nos ensaios de perda de massa por imersão deve-se estar atento à relação entre o volume total do eletrólito disposto no reservatório com a área total da amostra a ser corroída. Isto porque se esta relação for inadequada, com o passar do tempo de ensaio, a solução perda a sua corrosividade em função das reações de corrosão que ocorrem. Exemplo disto é que a validação dos ensaios deste trabalho iniciou-se considerando um período de 168 horas, e acabou com intervalos de 1 e 2 horas (para ácido sulfúrico e ácido clorídrico, respectivamente).

O método de validação da relação entre volume do eletrólito e a área da amostra a ser corroída foi realizado conforme ASTM G-31 (2004), que consistiu em dividir o intervalo de tempo total previsto para o ensaio em quatro partes iguais, e iniciou-se o ensaio com três amostras. A primeira amostra foi retirada no final do primeiro intervalo do ensaio (A_1); a segunda amostra foi retirada no final do terceiro intervalo (A_t), e neste momento foi inserida uma quarta amostra (B); E ao término do quarto intervalo foram retiradas as duas amostras restantes (A_{t+1} e B). A Figura 31 mostra a sistemática de programação dos intervalos.

As relação de volume do eletrólito e área exposta da amostra utilizadas foram de aproximadamente $0,25 \text{ mL/mm}^2$ para o tubo com costura e de $0,20 \text{ mL/mm}^2$ para a junta tubo-espelho soldada, nos intervalos de tempo definidos no item 3.5.4. A

Tabela 6 apresenta os critérios para interpretação dos resultados da corrosividade da solução e susceptibilidade do metal.

Figura 31 - Esquema de definição dos intervalos de tempo e identificação das amostras para o ensaio de avaliação da corrosividade do metal e do meio

Tabela 6 - Critérios de interpretação do ensaio de avaliação da corrosividade da solução / susceptibilidade do metal.

Ocorrências durante o ensaio de corrosão		Critério
Corrosividade da Solução	Sem alteração	$A_1 = B$
	Diminui	$B < A_1$
	Aumenta	$A_1 < B$
Corrosividade do Metal	Sem alteração	$A_2 = B$
	Diminui	$A_2 < B$
	Aumenta	$B < A_2$

Combinação de Resultados			
	Corrosividade da Solução	Corrosividade do Metal	Critério
1.	Sem alteração	Sem alteração	$A_1 = A_2 = B$
2.	Sem alteração	Diminui	$A_2 < A_1 = B$
3.	Sem alteração	Aumenta	$A_1 = B < A_2$
4.	Diminui	Sem alteração	$A_2 = B < A_1$
5.	Diminui	Diminui	$A_2 < B < A_1$
6.	Diminui	Aumenta	$A_1 > B < A_2$
7.	Aumenta	Sem alteração	$A_1 < A_2 = B$
8.	Aumenta	Diminui	$A_1 < B > A_2$
9.	Aumenta	Aumenta	$A_1 < B < A_2$

Fonte - ASTM (2004)

3.5.2 Preparação dos tubos com costura

As dimensões utilizadas para os tubos com costura no ensaio de perda de massa por imersão foram com diâmetro externo de 25,4 mm com espessura de parede de 1,2 mm. O comprimento do tubo (12 mm) foi definido em função da área máxima possível de ser utilizada no dispositivo para ensaio de corrosão por imersão. As amostras foram cortadas com serra manual e o acabamento da aresta foi obtido por usinagem. A Figura 32 mostra esquematicamente as dimensões dos corpos de prova utilizados.

Figura 32 - Preparação do tubo para ensaio de perda de massa por imersão

3.5.3 Preparação da junta tubo-espelho

A preparação da junta tubo-espelho seguiu o procedimento de usinagem e soldagem citado nos itens 3.3.1 e 3.3.2, respectivamente. Em seguida, foi usinada a espessura do disco para reduzi-la de 16,8 mm para 7,0 mm, com a finalidade de diminuir a massa da amostra. As faces da amostra que não entram em contato com o produto de corrosão durante a operação do equipamento (e sendo assim, não foram alvo do estudo) foram protegidas com a aplicação de pintura anti-corrosiva (jateamento com granalha de aço, aplicação de uma demão de tinta *primer* como fundo, e em seguida, aplicação da pintura com tinta epoxi anti-corrosiva para alta

temperatura). A Figura 33 mostra um esquema da junta tubo-espelho preparada para o ensaio, indicando as faces que foram protegidas.

Figura 33 - Junta tubo-espelho preparada para ensaios de perda de massa por imersão mostrando em (a) esboço da junta; (b) face externa, solda e tubo que entram em contato com o eletrólito; (c) face interna da junta protegida por pintura.

3.5.4 Parâmetros e critérios do ensaio de perda de massa

O ensaio de perda de massa foi realizado conforme ASTM G-31 (2004) nas soluções de 0,5 M ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 0,5 M ácido clorídrico (HCl), nas temperaturas: ambiente (30 ± 1) $^\circ\text{C}$, 50°C , 70°C e 90°C . Utilizou-se de três amostras para cada condição de ensaio, tendo por objetivo garantir a reprodutividade dos resultados. O procedimento de limpeza das amostras pré-teste e pós-teste foram

executados conforme requisitos da norma ASTM G-1, e consistiu em lavar cada amostra em água corrente e com escova de cerdas não-metálicas, e com aplicação de álcool etílico absoluto durante a escovação. Em seguida, os corpos de prova foram desengordurada com auxílio de ultra-som durante 10 minutos e secas ao ar quente em um secador de amostras metalográficas.

A perda de espessura em função do tempo de imersão foi determinada durante um período de 1 hora para os ensaios em ácido sulfúrico e em 2 horas para os ensaios em ácido clorídrico. Os resultados foram tratados de forma a fornecer a taxa de corrosão em mm/ano⁵ (milímetros por ano). A pesagem da massa das amostras foi realizada em uma balança de precisão analítica da marca METTLER modelo H54AR (precisão de 0,01 mg).

$$Taxa \cdot de \cdot corrosão \cdot (mm / ano) = \left[\frac{KW}{AT\rho} \right] \dots\dots\dots(5)$$

Onde:

K: $8,76 \times 10^4$ (constante)

W: perda de massa (g)

A: Área (cm²)

T: duração do ensaio (horas)

ρ : densidade (g/cm³)

A avaliação microestrutural após o ensaio de corrosão foi realizada através de ensaio macrográfico com ampliações de até 40 vezes. Foi possível analisar o efeito da corrosão sobre as diferentes regiões das amostras, e observou-se sistematicamente a corrosão no metal de base, na zona afetada pelo calor e no metal de solda bruto de fusão.

3.6 Ensaio eletroquímico de corrosão

Realizaram-se ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, conforme especificado pela norma ASTM G-5 (2004), com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos da junta soldada.

Com a aplicação desta técnica foi possível medir mudanças na densidade de corrente em função do potencial. Dessa forma obteve-se os principais parâmetros

de corrosão, como potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_p), corrente de corrosão (i_{corr}), corrente crítica (i_{crit}), corrente de passivação (i_{pass}) e resistência à polarização (R_p).

O equipamento utilizado foi um potenciostato marca Autolab mod. PGSTAT302 com interface eletroquímica ao software GPES (*general purpose electrochemical system*). A execução do ensaio contou com o uso de uma célula eletroquímica com um diâmetro de 5,0 milímetros na ponta do capilar, o que permitiu a avaliação de regiões específicas da junta soldada, isto porque apenas a área molhada foi avaliada no ensaio eletroquímico de corrosão, sendo que o restante da superfície da amostra ficou inalterado. Utilizou-se de um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, para medir o potencial do eletrodo de trabalho, e o contra-eletrodo de platina de 6,25 cm² foi utilizado para promover a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A Figura 34 mostra a célula eletroquímica utilizada.

As curvas de polarização foram iniciadas 5 minutos após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP²), para uma faixa de -1000 mV à 1200 mV, com a taxa de varredura do potencial de 1 mV/s. Os ensaios foram realizados em triplicata, com a finalidade de garantir a reprodutividade.

Figura 34 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão

² Abreviação de “Open Circuit Potential”.

Prepararam-se dois tipos de corpo de prova soldados pelo processo SATG: (a) chapa AISI 316L (junta similar) com soldagem autógena pelo processo SATG; (b) soldagem da chapa AISI 316L com AISI 444 pelo processo SATG com metal de adição ER 316L. Na preparação utilizou-se de chapa de 3,0 mm de espessura e dimensões de 25 x 100 mm, com a solda localizada no centro da amostra. E a soldagem reproduziu os parâmetros utilizados na junta tubo-espelho, de modo a manter o mesmo aporte de calor utilizado nas juntas tubo-espelho. O acabamento superficial foi realizado com lixas até a granulometria de 600 mesh, e então as amostras foram desengorduradas com o auxílio de ultra-som por 10 minutos em álcool etílico absoluto, e posteriormente secas com jato de ar quente. Levantaram-se as curvas de polarização com a localização do eletrólito no cordão de solda, na ZAC e no metal de base, e em ambos os lados da amostra. A Figura 35 mostra o posicionamento do eletrólito no metal de base, na ZAC e no metal de solda, para realização dos ensaios eletroquímicos de corrosão.

[unidade em mm]

Figura 35 - Esquema de localização do eletrólito sobre o corpo de prova para ensaio de polarização potenciodinâmica

As mesmas soluções utilizadas no ensaio de perda de massa por imersão foram utilizadas nos ensaios eletroquímicos de corrosão (0,5 M H_2SO_4 e 0,5 M HCl), porém, somente à temperatura ambiente (30 ± 1) $^{\circ}\text{C}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Exame microestrutural

A Figura 36 apresenta a análise da microestrutura obtida para a região do metal de solda e a determinação do *ferrite number* (FN), baseado na metodologia do diagrama de Schaeffler e no diagrama WRC-92, respectivamente.

A diluição da junta 316/316 foi determinada pela média ponderada entre os valores de cromo e níquel equivalente. Para a junta 444/316, através do corte da seção transversal da amostra, obteve-se a diluição de 26%. Os valores de cromo e níquel equivalente de cada material utilizado para a determinação da microestrutura e do FN foram:

- Tubo AISI 444: 20,2%Cr_{eq} e 0,5Ni_{eq};
- Tubo AISI 316L: 19,6%Cr_{eq} e 11,3Ni_{eq};
- Chapa AISI 316L: 19,4%Cr_{eq} e 11,3% Ni_{eq};
- Vareta ER 316L: 21,6%Cr_{eq} e 13,3 Ni_{eq};

O cromo e níquel equivalente da junta 316/316 foram 19,5 e 11,3, respectivamente. A previsão da microestrutura e o FN são apresentados na Figura 36(a). De acordo com a localização no diagrama de Schaeffler, pode-se afirmar que a microestrutura do metal de solda localizou-se em uma região isenta de qualquer tipo de descontinuidade proveniente do tipo de solidificação, e com um FN entre 9 e 10, atendendo as especificações metalúrgicas de soldagem para os aços inoxidáveis austeníticos.

A junta 444/316, com valores de cromo e níquel equivalentes de 21 e 12, respectivamente, atenderam as recomendações metalúrgicas de soldagem, com um FN 14. A previsão da microestrutura e o FN são apresentados na Figura 36(b).

(a)

Junta tubo-espelho 316/316

(b)

Junta tubo-espelho 444/316

Legenda:

✚ Ponto resultante formado do cálculo do cromo e níquel equivalente para cada junta soldada.

Figura 36 - Previsão da microestrutura da região de solda com base no diagrama de Schaeffler e determinação do FN pelo WRC-92, sendo (a) junta 316/316; (b) junta 444/316

As amostras foram analisadas metalograficamente sob as condições de como recebidas da usina para caracterização microestrutural. Nas Figuras de 37 a 39 são mostradas as microestruturas obtidas das amostras ensaiadas.

A Figura 37, da chapa de aço inoxidável AISI 316L, apresenta uma refinada microestrutura austenítica com presença de maclas e grãos poligonais, típicos de uma estrutura cúbica de face centrada. Na microestrutura da chapa foi observada a presença de inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz. A fotomicrografia

mostra uma microestrutura com tamanho de grão 8 (ASTM) predominante. O ciclo térmico de soldagem não afetou de forma significativa o tamanho médio de grão, visto que a granulometria do metal de base e da ZAC são similares.

Figura 37 - Microestrutura da chapa de aço inoxidável AISI 316L. Observado em (a) microestrutura do metal de base sem ataque químico, evidenciando as inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz; (b) microestrutura do metal de base após ataque com água régia; (c) Microestrutura da ZAC da chapa e do metal de solda após soldagem

A Figura 38, do tubo de aço inoxidável AISI 316L, apresenta uma microestrutura e tamanho de grão médio semelhante àquela observada para a chapa AISI 316L, exceto pelo fato que não foi observada a presença significativa de inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz. Assim como na chapa, percebe-se que no tubo existe uma granulometria regular entre a região do metal de base e da ZAC, indicando que o ciclo térmico de soldagem aplicado ao material não foi suficiente para causar alterações microestruturais significativas.

A estrutura da zona fundida do metal de solda caracterizou-se como ferrita em espinha, resultado da solidificação em ferrita primária, localizada ao longo do centro das dendritas, e com formação de austenita nas etapas finais de solidificação e no estado sólido (após a solidificação).

Figura 38 - Microestrutura do tubo de aço inoxidável AISI 316L. Observado em (a) microestrutura do metal de solda da costura do tubo; (b) Microestrutura do metal de base

A Figura 39, do tubo de aço inoxidável AISI 444, mostra uma microestrutura com a presença de inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz. Após o ataque com reagente água régia, o exame metalográfico revelou a presença de grãos de uma estrutura tipicamente ferrítica (ainda sendo possível observar as inclusões). Botton (2008) analisou as inclusões para esse tipo de material e observou que estas fases são principalmente ricas no elemento titânio (podendo ser óxido, nitretos ou carbonitretos de titânio).

O metal de base apresentou uma microestrutura com tamanho de grão 8 (ASTM) predominante. A análise da ZAC demonstrou que o ciclo térmico de soldagem causou uma influência significativa no tamanho médio de grão, passando esta região a apresentar uma granulação mais grosseira, observada tanto na solda do tubo como na solda da junta tubo-espelho. A microscopia realizada na ZAC do tubo da junta 444/316, à margem da linha de fusão do metal de solda, apresentou tamanho de grão (ASTM) entre 5,5 e 6.

Figura 39 - Microestrutura do tubo de aço inoxidável AISI 444. Observado em (a) Microestrutura do metal de base sem ataque químico, evidenciando as inclusões e/ou outras fases dispersas na matriz (óxido, nitretos ou carbonitretos de titânio); (b) Microestrutura da ZAC evidenciando o aumento do tamanho de grão devido ao ciclo térmico de soldagem; (c) Detalhe do contorno e tamanho de grão da zona termicamente afetada

4.2 Qualificação do procedimento de soldagem

A qualificação do procedimento de soldagem foi satisfatória para ambas as juntas tubo-espelho soldadas, obtendo-se um aspecto de soldagem isento de descontinuidades, com completa fusão entre o metal de solda e o metal de base, e sem porosidades ou trincas observadas através do ensaio por líquido penetrante. O ensaio macrográfico demonstrou a efetiva fusão entre o metal de solda e o metal de base ao longo da espessura dos materiais que compuseram a junta, demonstrando o nível de penetração da soldagem e o alcance de uma garganta de solda satisfatória. Com base nessas considerações, e mediante os critérios do código ASME IX (2010a), considerou-se como aprovado o procedimento de soldagem. As Figuras 40 e 41 mostram as macrografias das juntas soldadas.

Figura 40 - Análise metalográfica por macrografia da junta tubo-espelho soldada 316/316 observado em (a), (b) e (c) a completa fusão entre o metal de solda e o metal de base, e a compactação do tubo no espelho pelo processo de expansão por mandrilagem; e em (d) observou-se a formação de um microporo na interface de fusão da solda, aceitável pela dimensão observada

Figura 41 - Análise metalográfica por macrografia da junta tubo-espelho soldada 444/316 observado em (a) e (b) satisfatória fusão entre o metal de adição e a junta tubo-espelho; e em (c) e (d) microestrutura de granulação grosseira na ZAC do tubo

4.3 Sensitização

4.3.1 Tubos com costura

A análise microestrutural do tubo com costura AISI 316L revelou a presença de precipitados dispersos nos contornos de grãos, localizados próximos à margem da linha de fusão da solda. Nessa região houve a formação de valas parciais nos contornos de grãos, e isto indica a precipitação de carboneto de cromo, entretanto, nenhum grão foi completamente contornado por valas. Afastando-se da margem da linha de fusão da solda, a zona afetada pelo calor (ZAC) e o metal de base apresentaram uma estrutura formada por degraus, indicando que não ocorreu a precipitação de carbonetos de cromo nessas regiões. O metal de solda bruto de fusão apresentou uma estrutura do tipo dendrítica, e observou-se a formação de degraus nessa microestrutura, indicando a ausência de precipitados de carboneto de cromo. A Figura 42 mostra as fotomicrografias do ensaio de sensitização na costura do tubo AISI 316L.

(a)

(b)

(c)

Figura 42 - Fotomicrografias do ensaio de sensitização da microestrutura do tubo com costura AISI 316L. Observado em (a), (b) e (c) a microestrutura da ZAC apresentando a formação de valas nos contornos de grão; (d) Metal de solda isento de precipitação de carbonetos de cromo ao MO

A análise microestrutural da liga AISI 444 indicou que a solda por indução de alta frequência (HFIW, *high frequency induction welding*), típica de tubos com costura, causou o aumento no tamanho de grão da ZAC (tamanho ASTM entre 5,5 e 6), e a formação de valas intergranulares, devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. A formação de valas foi observada nos contornos de grão equiaxiais de menor granulometria da ZAC na interface com a linha de fusão do metal de solda. Com o distanciamento da ZAC, notou-se uma menor presença de valas nos contornos de grão.

Os grãos do metal de solda apresentaram um aspecto alongado e com granulometria mais refinada, posteriormente tornando-se grosseira na ZAC. No centro do metal de solda formou-se uma concentração de precipitados, e em alguns dos grãos localizados nessa região do metal de solda formaram-se valas.

No metal de base notou-se a formação de degraus e valas nos contornos de grãos, indicando a ocorrência de precipitação de carboneto de cromo.

As valas intergranulares observadas ao MO são típicas da precipitação de carbonetos de cromo, e observou-se que na ZAC e na região do metal de solda ocorreu a formação de valas em todo o contorno de um ou mais grãos, indicando que a estrutura estava sensitizada, conforme os critérios estabelecidos pela norma ASTM A-763. A Figura 43 mostra as fotomicrografias do ensaio de sensitização da costura do tubo AISI 444, e é possível observar na Figura 43(b) e 43(d) o contorno

completo por valas de pelo menos um grão, típico de precipitação de carbonetos de cromo.

(a)

(b)

(c)

Figura 43 - Fotomicrografia do ensaio de sensitização da microestrutura do tubo com costura AISI 444. Observado em (a) Microestrutura do metal de base com a formação de degraus e valas nos contornos de grãos; (b) e (c) Microestrutura da ZAC sensitizada, com mais de um grão contornado completamente por valas; (d) Região do metal de solda bruto de fusão com um grão completamente contornado por vala nos contornos de grãos

4.3.2 Junta tubo-espelho soldada

A microestrutura da junta tubo-espelho soldada 316/316 foi avaliada por microscopia ótica referente à precipitação de carboneto de cromo. Assim como no tubo com costura AISI 316L, observou-se a formação de valas nos contornos de grão localizados na margem da linha de fusão do metal de solda. No entanto, nenhum grão completamente contornado por valas foi observado.

O metal de solda apresentou microestrutura dendrítica, típica de uma estrutura de aço inoxidável austenítico soldado, apresentando-se esta microestrutura contornada sem o ataque das dendritas. O metal de base do tubo com costura apresentou grãos alongados próximo ao metal de solda, provavelmente devido à deformação a frio aplicada pelo processo de expansão do diâmetro interno do tubo. Observou-se a formação de degraus e valas nos contornos de grãos da costura do tubo.

A precipitação de carbonetos de cromo foi observada na ZAC da chapa, e uma hipótese para esta ocorrência é que a técnica de soldagem autógena da junta tubo-espelho consiste em efetuar a fusão da parede do tubo sobre a chapa,

direcionando o arco elétrico para a chapa, esta região sendo a que recebe maior intensidade de calor da soldagem. Desse modo, a relação necessária entre temperatura e tempo para a precipitação de carboneto de cromo é mais facilmente alcançada nessa região.

Esse resultado pode ser um indicativo de que a realização da solda com metal de adição produza melhores resultados, principalmente devido ao menor teor de carbono e à presença de elementos estabilizadores.

A Figura 44 mostra as fotomicrografias do ensaio de sensitização da junta tubo-espelho soldada 316/316.

(a)

(b)

Figura 44 - Fotomicrografia do ensaio de sensibilização da microestrutura da junta tubo-espelho soldada 316/316. Observou em (a), (b) e (c) a formação de valas nos contornos de grão localizados na margem da linha de fusão do metal de solda com a chapa; (d) Formação de valas na margem da linha de fusão do metal de solda com o tubo, e degraus nos contornos de grãos do tubo na região do metal de base

Avaliou-se a precipitação de carboneto de cromo por microscopia ótica da junta tubo-espelho soldada 444/316. A ZAC da chapa apresentou o mesmo aspecto que o observado para a junta 316/316, com a formação de valas nos contornos de grãos austeníticos localizados na chapa à margem da estrutura dendrítica, na linha de fusão do metal de solda. Entretanto, as valas formadas na chapa do espelho da junta 444/316, apresentaram-se ao microscópio ótico mais intensas e em maior extensão no contorno de grão do que a junta 316/316.

A microestrutura da junta soldada possui, principalmente, ferrita em espinha, caracterizando o crescimento dendrítico, e obteve um satisfatório desempenho no

teste de sensitização, com a formação de degraus e sem ataque das dendritas, indicando a ausência de precipitação de carboneto de cromo.

A microestrutura da chapa, na região sem influência do ciclo térmico de soldagem, apresentou-se refinada e com a formação de degraus nos contornos de grãos, sem indícios de precipitação de carboneto de cromo.

A microestrutura do tubo apresentou uma granulometria grosseira na ZAC, característica típica dos aços inoxidáveis ferríticos quando expostos ao ciclo térmico de soldagem, e grãos equiaxiais em toda a extensão analisada. Observou-se unicamente a formação de degraus nos contornos de grãos, não sendo observada a precipitação de carboneto de cromo ao microscópio ótico para a liga AISI 444.

Os resultados indicaram que o uso do metal de solda austenítico para a junta dissimilar composta pela liga AISI 316L e a liga AISI 444 resultou em uma microestrutura satisfatória, com propriedades metalúrgicas que condicionaram o bom desempenho do metal de solda e da ZAC de ambos os metais de base. O resultado obtido referente à precipitação de carboneto de cromo é equivalente ao da junta similar 316/316, onde ambas apresentaram a formação de valas na ZAC da chapa do espelho (AISI 316L). No entanto, a formação de valas parciais na chapa do espelho (composta pela liga AISI 316L) da junta 444/316 foi mais intensa devido ao maior aporte térmico.

De modo geral, o bom desempenho é atribuído ao menor teor de carbono e a elementos estabilizadores adicionados na junta soldada com o uso do metal de adição AWS ER 316L. A Figura 45 mostra as fotomicrografias do ensaio de sensitização da junta tubo-espelho soldada 444/316.

(a)

Figura 45 - Fotomicrografia do ensaio de sensitização da microestrutura da junta tubo-espelho soldada 444/316. Observou em (a) a formação de valas no contorno de grãos da chapa AISI 316L; (b) Valas no contorno de grão localizado na margem da linha de fusão do metal de solda com a chapa AISI 316L; (c) e (d) Microestrutura da ZAC da liga AISI 444 com a formação de degraus nos contornos de grãos

4.2 Perda de massa por imersão

A corrosividade da solução para realização dos ensaios foi validada considerando-se a relação mínima de $0,20 \text{ mL/mm}^2$ entre o volume do meio e a área exposta da amostra. Para tanto, a validação foi conduzida para a situação mais severa encontrada em ensaios preliminares, através do uso da liga AISI 444 a 90°C em ambas as soluções. Os intervalos de tempo satisfatórios para os ensaios nestas condições foram de 1 hora para $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e 2 horas para $0,5 \text{ M}$ horas para HCl . Nestas condições foram obtidos resultados que indicavam que a solução não havia se tornado menos agressiva, e nem a diferença entre a perda de massa entre as amostras iniciais e finais do ensaio foram significativas, prevalecendo a relação $A_1 = A_2 = B$, conforme tabela 6, indicando que foi inalterada a corrosividade da solução para o intervalo de tempo avaliado.

4.2.1 Tubos com Costura

a) Ensaio em $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

A taxa de corrosão dos tubos ensaiados em $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ é apresentada na Figura 46, sendo que os valores são indicados nos rótulos das retas. Na Figura 46 são apresentados dois gráficos, Figura 46(a) e 46(b), e a diferença entre eles é que o primeiro gráfico apresenta as duas curvas de corrosão em uma única escala, de modo a observar a significativa diferença da variação da taxa de corrosão em função do aumento da temperatura; e o segundo gráfico mostra a curva de corrosão do tubo AISI 316L em uma escala secundária, proporcionando a análise da inclinação da reta de ambas as curvas em função do aumento da temperatura.

Observou-se que a temperatura influenciou significativamente o processo corrosivo, o que é evidenciado pelo expressivo aumento da taxa de corrosão em função da elevação da temperatura. Nota-se também que o aumento da taxa de corrosão não é proporcional para as diferentes ligas, sendo que a liga AISI 444 é

mais influenciada pela temperatura do que a liga AISI 316L. A taxa de corrosão do tubo AISI 444 é significativamente maior do que do tubo AISI 316L em todas as temperaturas, e observou-se que o tubo AISI 444 na temperatura de 50°C apresentou uma elevada taxa de corrosão enquanto que para o tubo AISI 316L a taxa de corrosão foi desprezível. Destaca-se ainda que a taxa de corrosão do tubo AISI 444 mostrou uma maior inclinação no intervalo de 70°C a 90°C.

Figura 46 - Variação da taxa de corrosão dos tubos com costura em 0,5 M H₂SO₄ com a temperatura mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) a curva do tubo 316L na escala secundária, de modo a observar a inclinação das curvas de forma comparativa

A liga AISI 316L, à temperatura ambiente, não apresentou perda de massa pela corrosão. O acabamento da amostra apresentou o mesmo aspecto que antes do ensaio, relacionado ao brilho e rugosidade, o que significa que aparentemente a camada passiva não havia sido comprometida. No ensaio macrográfico observou-se que nos riscos presentes na superfície do tubo (provenientes da conformação no processo de fabricação e/ou manuseio/armazenamento) ocorreu a corrosão, demonstrado pelo aspecto visual da fotomicrografia. Este fato pode ocorrer por uma deficiente formação da camada passiva ou pelo acúmulo de produto de corrosão no interior do risco.

A 50°C os resultados do ensaio macrográfico com os tubos da liga AISI 316L após o ensaio de perda de massa por imersão indicam que nesta temperatura não foi observado corrosão localizada, mas a perda de massa de 0,18 mm/ano foi atribuída à corrosão localizada em regiões que possuíam riscos superficiais. Assim, após o ensaio a amostra ainda apresentava-se com seu brilho e rugosidade idênticos ao apresentado originalmente, indicando que a camada passiva não havia sido comprometida significativamente, mas sua fragilização foi pontual, nos locais de presença dos riscos superficiais, acarretando nessas áreas a perda de massa.

Os resultados do ensaio macrográfico com os tubos da liga AISI 316L após o ensaio de corrosão indicam que na temperatura de 70°C a corrosão foi preferencial nos riscos e defeitos superficiais existentes na amostra (aparentemente riscos do processo de conformação do tubo). O brilho do acabamento superficial não foi alterado, mas as amostras apresentaram uma maior rugosidade após o ensaio. A taxa de corrosão resultou em 2,27 mm/ano, devido à corrosão localizada nas regiões de defeito superficial. Observou-se também que ocorreu em uma área isolada a corrosão localizada no metal de base próximo de riscos superficiais. Pela ocorrência isolada da corrosão localizada, supõe-se que os riscos superficiais foram facilitadores para a atuação do mecanismo de corrosão localizada nessa região.

Para os ensaios na temperatura de 90°C da mesma liga observou-se a fragilização da camada passiva, baseado no aspecto opaco e rugoso da superfície, e uma taxa de corrosão de 15,43 mm/ano. Esta condição indica que, com a quebra da camada passiva a corrosão generalizada atuou de forma efetiva em toda a superfície das amostras. A corrosão localizada foi mais significativa nesta temperatura, sendo formado principalmente sobre o cordão de solda e próximo à linha de fusão com o metal de base. Observou-se também que ocorreu corrosão na

linha de fusão do metal de solda, formando valas de forma intermitente ao longo do cordão de solda. O aumento da severidade da corrosão localizada pode ser explicado pelo fato que, a 90°C, a corrosão generalizada atuou em toda a superfície da amostra, mas a rugosidade do metal de solda é mais elevada devido à microestrutura dendrítica (típica dos aços inoxidáveis austeníticos solidificados mais rapidamente). Com uma rugosidade mais elevada, a corrosão localizada atuou preferencialmente no metal de solda e na linha de fusão. A Figura 47 mostra a macrografia do tubo AISI 316L.

(a)

(b)

Figura 47 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 316L em 0,5 M H_2SO_4 mostrando em (a) Aspecto visual de corrosão nos riscos superficiais no ensaio a temperatura ambiente; (b) Corrosão localizada próximo a riscos superficiais no ensaio a 70°C; (c) e (d) Corrosão localizada no cordão de solda a 90°C

No ensaio à temperatura ambiente (30 ± 1)°C o tubo AISI 444 apresentou uma taxa de corrosão de 10,65 mm/ano, resultado da atuação da corrosão generalizada e localizada. O acabamento superficial da amostra na condição de como recebido, referente ao brilho e baixa rugosidade, foi alterado para uma superfície opaca e rugosa, evidenciando a quebra da camada passiva em toda a superfície da amostra. Observou-se um nível de corrosão localizada muito elevada, e formado em todas as diferentes regiões da peça (no metal de base, na ZAC e no metal de solda). Destaca-se que, apesar da corrosão localizada e da rugosidade (efeito da quebra da

camada passiva) ter sido observada em toda a amostra, a ZAC foi a região de maior agressividade do processo de corrosão.

O ensaio conduzido a 50°C obteve como resultado uma taxa de corrosão de 64,26 mm/ano, e um nítido acabamento superficial que indicou a quebra da camada passiva e ocorrência de corrosão, principalmente a generalizada. Observou-se ainda a ocorrência de corrosão localizada no centro do cordão de solda, e destaca-se que diante da análise macrográfica a corrosão generalizada atuou de forma semelhante em toda a superfície das amostras (não sendo preferencial em nenhuma das regiões da junta soldada).

O tubo AISI 444 no ensaio a 70°C apresentou uma taxa de corrosão de 288,05 mm/ano. Baseado na análise metalográfica por macrografia, ficou evidente que a corrosão generalizada foi predominante, observada em toda a superfície da amostra. A quebra da camada passiva também é confirmada pelo aspecto geral do acabamento superficial, sendo opaco e rugoso. Notou-se que ocorre preferencialmente a corrosão generalizada na ZAC da costura do tubo, observado nas fotomacrografias, com uma tendência à corrosão localizada.

Na temperatura de 90°C obteve-se uma taxa de corrosão de 981,94 mm/ano para o tubo AISI 444, e um desempenho muito semelhante ao observado à 70°C. No entanto, registrou-se a maior perda de espessura nessa condição.

Os resultados do tubo AISI 444 indicam que a partir da temperatura de 50°C a taxa de corrosão aumentou com uma constante de aproximadamente 4,5 vezes, indicando um aumento proporcional em função da temperatura. E também, pode-se considerar como hipótese, que a partir de 50°C a corrosão generalizada foi predominante e impediu a observação dos efeitos da corrosão localizada, observado no ensaio à temperatura ambiente. Ressalta-se ainda que o tubo AISI 444 após o ensaio de corrosão apresentava um maior nível de produto de corrosão fixado na superfície (de difícil remoção), podendo ser um indicativo de que, para aplicações industriais, esse material possua um nível de incrustação maior que o da liga AISI 316L. As fotomacrografias do tubo AISI 444 são apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 444 em 0,5 M H_2SO_4 mostrando em (a) Corrosão localizada no metal de solda e na ZAC no ensaio a 30°C; (b) Observado corrosão localizada no metal de solda no ensaio a 50°C; (c) Corrosão generalizada com ataque preferencial na ZAC a 70°C; (d) Corrosão generalizada a 90°C

b) Ensaaios em 0,5 M HCl

A Figura 49 apresenta a taxa de corrosão obtida nos ensaios com os tubos AISI 316L e AISI 444 em 0,5 M HCl, indicada pelos rótulos das retas. Dois gráficos são apresentados na Figura 49, Figura 49(a) e 49(b), sendo que a Figura 45(a) apresenta as duas curvas de corrosão na mesma escala, e a Figura 49(b) apresenta a curva de corrosão do tubo AISI 316L em uma escala secundária, com a finalidade de mostrar a inclinação da curva em função da variação da temperatura.

Os resultados mostraram que o tubo AISI 444 nas condições ensaiadas apresenta uma maior perda de massa, porém, a inclinação da reta é praticamente a mesma para ambas as ligas, com uma constante de aproximadamente 8 vezes superior para a taxa de corrosão da liga AISI 444. Isto indica que o tubo AISI 444 sofre maior perda de massa, mas a variação de temperatura tem um impacto proporcional em ambas as ligas quanto à resistência à corrosão.

Figura 49 - Variação da taxa de corrosão dos tubos com costura em 0,5 M HCl com a temperatura, mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) curva de corrosão do tubo AISI 316L na escala secundária, com a finalidade de observar a inclinação das curvas de forma comparativa

Na temperatura ambiente o tubo AISI 316L apresentou uma taxa de corrosão de 0,04 mm/ano. No acabamento superficial foi mantido o aspecto observado antes do ensaio referente ao brilho e rugosidade. Entretanto, em algumas regiões das amostras notou-se a formação de manchas que tornavam estas áreas mais opacas, inclusive sendo áreas de maior fixação do produto de corrosão. E as regiões das manchas localizaram-se próximas a riscos presentes na superfície da amostra e na

ZAC. Com base no ensaio macrográfico, observou-se que a corrosão atuou com mais eficácia nessas regiões, indicando que a camada passiva foi comprometida onde as machas foram formadas. O ensaio macrográfico mostrou também que a linha de fusão da solda foi preferencialmente atacada pela corrosão localizada, formando uma vala intermitente. Observou-se também a formação de pites nas regiões das manchas do produto de corrosão e a atuação acentuada dos mecanismos de corrosão nos riscos superficiais.

O tubo AISI 316L no ensaio de perda de massa por imersão a 50°C apresentou uma taxa de corrosão de 9,53 mm/ano e após o ensaio observou-se que as amostras apresentavam uma superfície opaca e rugosa, evidenciando um significativo comprometimento da camada passiva por toda a área exposta da amostra. Com base nos resultados do ensaio macrográfico observou-se que não ocorreu a corrosão por pite, sendo que o aspecto do acabamento superficial demonstrou a presença da corrosão generalizada e da corrosão localizada nos riscos superficiais.

O tubo AISI 316L no ensaio a 70°C obteve uma taxa de corrosão de 27,56 mm/ano. Nessa condição de ensaio observou-se uma elevada rugosidade e o aspecto opaco da amostra, com manchas do produto e corrosão por uma área superficial mais extensa. Observou-se no ensaio macrográfico que o cordão de solda sofreu corrosão generalizada, devido à quebra da camada passiva. As regiões de maior atuação da corrosão foram a ZAC e os riscos superficiais do metal de base. Nessas regiões, além da atuação da corrosão generalizada foi observada corrosão localizada, um aspecto de superfície que lembra um processo de desgaste abrasivo (e localizado), como mostra a Figura 50.

Os ensaios a 90°C do tubo AISI 316L resultaram em uma taxa de corrosão de 84,50 mm/ano. Nessa temperatura obteve-se a mais significativa degradação da condição superficial, resultando em uma elevada rugosidade e aspecto opaco das amostras. As manchas observadas nos ensaios em temperaturas inferiores, não foram notadas no ensaio a 90°C, e supõe-se que a maior severidade do processo corrosivo impediu a fixação do produto de corrosão na superfície do tubo. A análise do processo corrosivo pelo ensaio macrográfico demonstrou uma atuação dos mecanismos de corrosão generalizada e por pite. A formação de pites atuou de forma significativa e preferencial sobre o cordão de solda e na linha de fusão da solda. Na margem da linha de fusão do metal de solda observou-se a formação de

pites alinhados, podendo resultar em uma trinca de margem de solda com o decorrer do processo corrosivo.

As fotomacrografias do tubo AISI 316L são apresentadas na Figura 50.

Figura 50 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 316L em 0,5 M HCl mostrando em (a) Ensaio a 30°C apresentando manchas do produto de corrosão nas regiões de quebra da camada passiva e a formação de pites; (b) Aspecto de uma superfície que lembra abrasão pela atuação da corrosão localizada no ensaio a 70°C; (c) Pites alinhados na margem da solda no ensaio a 90°C; (d) No ensaio a 90°C formação de um pite no centro do cordão de solda

No ensaio à temperatura ambiente (30 ± 1)°C o tubo AISI 444 apresentou uma taxa de corrosão de 3,33 mm/ano. O acabamento superficial demonstrou a perda do brilho em toda a superfície, indicando a quebra da camada passiva. No entanto, não foi observado um aumento na rugosidade da superfície das amostras. Com base no ensaio macrográfico ficou evidente que a corrosão generalizada não atuou de forma significativa em toda a superfície da amostra, fato que explica a rugosidade obtida após o ensaio. Os mecanismos de corrosão predominante foram observados na ocorrência de corrosão localizada nos riscos superficiais e na elevada quantidade de pites nucleados no metal de solda e na ZAC.

Os resultados obtidos para o ensaio de perda de massa por imersão do tubo AISI 444 nas temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C foram consideravelmente semelhantes, diferenciando-se apenas pelas taxas de corrosão: 80,38 mm/ano (50°C); 246,22 mm/ano (70°C); 681,32 mm/ano (90°C). Nessas condições de ensaio obteve-se uma superfície opaca e com elevada rugosidade, e percebeu-se que a perda de espessura do tubo e o aumento da rugosidade foram proporcionais ao aumento da temperatura. Este aspecto rugoso e a perda do brilho da superfície das amostras foram atribuídos à corrosão generalizada. Destaca-se que não foram

observadas a formação de pites e nenhuma outra descontinuidade proveniente da corrosão localizada nessas temperaturas.

Considerando-se o fato que na temperatura ambiente foi observado um alto índice de nucleação de pites no metal de solda e na ZAC, supõe-se que a corrosão generalizada nas temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C foi extremamente agressiva ao ponto de ocultar a visualização, por macrografia, dos pites nucleados.

As fotomacrografias do tubo AISI 444 são apresentadas na Figura 51.

Figura 51 - Ensaio macrográfico do tubo AISI 444 em 0,5 M HCl mostrando em (a) e (b) Ensaio a 30°C mostrando os pites formados no cordão de solda e na ZAC; (c) e (d) Aspecto superficial típico da predominância da corrosão generalizada observada nos ensaios a 50°C, 70°C e 90°C

4.2.2 Junta tubo-espelho soldada

a) Ensaio em 0,5 M H_2SO_4

Os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão das juntas tubo-espelho são apresentados na Figura 52, e as taxas de corrosão em cada temperatura são mostradas nos rótulos da curva para cada tipo de junta. Foram plotados dois gráficos para a Figura 52, Figura 52(a) e 52(b), sendo que a Figura 52(a) mostra as duas curvas de corrosão na mesma escala, e a Figura 52(b) apresenta a curva de corrosão da junta 316/316 em uma escala secundária, com a finalidade de mostrar a inclinação da curva em função da variação da temperatura.

Observou-se que o efeito da temperatura foi mais significativo para a junta 444/316, que, a partir de 70°C, apresentou um considerável aumento da taxa de corrosão. Sendo assim, tem-se que a inclinação da reta da junta 444/316 foi mais acentuada, evidenciada pelo aumento da diferença da taxa de corrosão entre os dois tipos de junta tubo-espelho em função da temperatura. Para a junta 316/316 registrou-se pouca variação da taxa de corrosão, inclusive no intervalo entre 50 à 90°C, demonstrando uma menor influência da temperatura, porém com taxa sempre crescente.

Figura 52 - Variação da taxa de corrosão das juntas tubo-espelho em 0,5 M H_2SO_4 com a temperatura, mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) curva de corrosão da junta 316/316 na escala secundária, com a finalidade de observar a inclinação das curvas de forma comparativa

À temperatura ambiente a junta 316/316 apresentou uma taxa de corrosão de 0,19 mm/ano, e seu acabamento superficial não apresentou alterações relacionadas à rugosidade, brilho e manchas de produto de corrosão. Entretanto, através do ensaio macrográfico evidenciou-se que esta junta sofreu corrosão localizada na interface tubo-metal de solda (ZAC), formando valas intermitentes ao longo do cordão de solda.

No ensaio a 50°C a junta 316/316 apresentou uma taxa de corrosão de 7,03 mm/ano, e o acabamento superficial apresentou aspectos diferenciados para a chapa e o tubo. A chapa do espelho mostrou-se, após o ensaio, com uma superfície mais opaca, indicando uma instabilidade da camada passiva. No entanto, o tubo não apresentou alterações em seu acabamento superficial, relativo ao brilho e à rugosidade. Acredita-se que a camada passiva da chapa tornou-se instável primeiramente devido à sua mais elevada rugosidade superficial, quando comparado ao acabamento do tubo com costura. O ensaio macrográfico mostrou que não ocorreu corrosão localizada na chapa e nem na interface chapa-metal de solda, sendo a atuação exclusiva da corrosão generalizada. Entretanto, observou que no metal de solda à margem do tubo e na interface tubo-metal de solda houve a atuação da corrosão localizada. Destaca-se ainda que se observou uma trinca

transversal na solda, localizada no término do cordão de solda em um ponto oxidado do fechamento de arco pela soldagem SATG, sendo este um defeito introduzido devido ao fato de não se ter utilizado uma máquina de solda com recurso de pós-purga e abertura de arco com alta frequência.

O aumento da temperatura para o ensaio a 70°C resultou em uma taxa de corrosão de 11,66 mm/ano, aproximadamente 39% superior à obtida nos ensaios a 50°C. Referente ao acabamento superficial, o tubo apresentou-se visivelmente melhor do que a chapa no aspecto brilho e rugosidade, entretanto, ambos demonstraram sofrer um processo de corrosão generalizada, inclusive notou-se que o acabamento estava mais comprometido do que nos ensaios à temperatura ambiente e 50°C. O ensaio macrográfico mostrou que além da corrosão generalizada ocorreu também a corrosão localizada na ZAC da solda com o tubo, causando valas intermitentes em toda extensão da solda. Evidenciou-se também a ocorrência de corrosão localizada no metal de solda próximo à interface chapa-metal de solda, produzindo poros alinhados em pontos específicos da solda.

No ensaio a 90°C tornou-se evidente que com o aumento da temperatura o processo de corrosão ficou mais acentuado, evidenciado pelo aumento na taxa de corrosão e pela completa perda do brilho e aumento da rugosidade de toda a superfície da junta soldada. Observou-se também que na superfície da chapa do espelho formaram-se manchas devido à fixação do produto de corrosão. O ensaio macrográfico mostrou que a corrosão localizada tornou-se mais acentuada, qualitativa e quantitativamente, sendo observada no metal de solda, nas interfaces com o tubo e com a chapa (anteriormente observou-se somente na interface com o tubo). Observou-se, novamente, descontinuidades no fechamento de arco, desta vez na forma de poros.

Percebeu-se que o aumento da taxa de corrosão para a junta 316/316 não mostrou uma diferença significativa entre as temperaturas ensaiadas quando comparado ao efeito da corrosão localizada. Ficou também evidente que, quando o metal de solda sofre corrosão, não ocorre a formação de valas intermitentes na ZAC.

As fotomicrografias da junta soldada tubo-espelho 316/316 são apresentadas na Figura 53.

Corrosão localizada
na interface tubo-
solda

(a)

Corrosão localizada
no metal de solda

(b)

Corrosão localizada
no centro da solda

(c)

Figura 53 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 316/316 em 0,5 M H_2SO_4 apresentado em (a) Corrosão localizada na interface tubo-metal de solda na temperatura ambiente; (b) Corrosão localizada no metal de solda no ensaio a 50°C; (c) Fotomacrografia após ensaio a 70°C mostrando poros alinhados devido a corrosão localizada no centro do cordão de solda; (d) Atuação simultânea da corrosão localizada e generalizada no ensaio a 90°C

À temperatura ambiente a junta 444/316 apresentou uma taxa de corrosão de 2,94 mm/ano, e não foi observada a perda do brilho superficial ou aumento da rugosidade. No metal de solda, próximo à margem do tubo, observou-se uma superfície com aspecto semelhante a desgaste abrasivo, e destaca-se também que houve uma faixa da superfície mais rugosa tangenciando o cordão de solda em toda a sua extensão. No ensaio macrográfico as suposições anteriores foram confirmadas demonstrando a ocorrência da corrosão localizada no metal de solda e a ZAC demonstrou aspecto opaco, típico de quebra da camada passiva e conseqüentemente a ocorrência da corrosão generalizada. Observou-se a descontinuidade de fechamento de arco na superfície da junta 444/316, e após o ensaio de corrosão, esta região estava mais opaca e rugosa, indicando que o processo de corrosão foi preferencial nesta área.

A junta 444/316 no ensaio a 50°C apresentou uma taxa de corrosão de 9,27 mm/ano, desempenho próximo ao obtido pela junta 316/316 (7,03 mm/ano). O aspecto visual da amostra caracterizou-se pela perda parcial do brilho sem alteração da rugosidade, analisada por macrografia. Esta análise indica a fragilização da camada passiva e um lento processo de corrosão generalizada,

típico de uma superfície que tem o acabamento superficial alterado. Não foi observada a corrosão localizada em nenhuma parte que compõe a junta (tubo, chapa ou metal de solda). Entretanto, ressalta-se que após o ensaio de perda de massa por imersão observou-se que a região do cordão de solda, onde ocorreu o fechamento de arco (de aproximadamente $\varnothing 5,0$ mm), apresentou um acabamento mais opaco do que o restante da superfície, indicando uma atuação preferencial do processo corrosivo. A descontinuidade de fechamento de arco ocorre pela extinção do arco elétrico e conseqüentemente falta de gás de proteção no metal de solda em fase de solidificação, causando sua oxidação.

No ensaio de perda de massa por imersão a 70°C a junta 444/316 obteve a taxa de corrosão de 169,37 mm/ano, indicando uma considerável influência da temperatura sobre a resistência à corrosão da junta soldada avaliada. Observou-se nitidamente que apesar do acabamento da chapa e do metal de solda apresentarem-se opacos e sem aparente alteração da rugosidade, a superfície do tubo foi a região mais atacada pelo processo corrosivo, com elevada rugosidade (aparência de superfície que sofreu um processo abrasivo) e opaca. O ensaio macrográfico revelou que a chapa de aço inoxidável AISI 316L sofreu corrosão localizada, provavelmente facilitada pela sua mais alta rugosidade na condição de como recebida. A elevada perda de massa que resultou na taxa de corrosão citada acima, certamente foi proveniente do tubo, que também apresentou uma trinca ao longo de toda a solda da costura do tubo. Observou que a ZAC da interface tubo-metal de solda foi a região de maior atuação da corrosão generalizada, com tendência à formação de uma vala e conseqüentemente fratura da solda da junta tubo-espelho.

A junta 444/316 a 90°C apresentou uma taxa de corrosão de 381,66 mm/ano, reforçando a influência da temperatura no desempenho em corrosão dessa junta. O aspecto superficial da chapa e do metal de solda evidenciou a ocorrência da corrosão generalizada nessas regiões, mas assim como no ensaio a 70°C, a superfície do tubo foi a região preferencial para a corrosão. A perda de massa que resultou na taxa de corrosão mencionada é em grande maioria originada do tubo, sendo possível observar após o ensaio a formação de um degrau na interface solda-tubo, devido à elevada perda de espessura do tubo. Não foram observadas descontinuidades (como trincas) na costura do tubo, como ocorrido no ensaio a

70°C. No metal de solda foi observada a propagação de uma trinca transversal, desde a chapa até o tubo, indicando um sério comprometimento da junta soldada.

As fotomacrografias da junta soldada tubo-espelho 444/316 são apresentadas na Figura 54.

Figura 54 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 444/316 em 0,5 M H₂SO₄ apresentado em (a) Corrosão localizada na interface tubo-metal de solda a temperatura ambiente; (b) Aspecto superficial da junta após ensaio a 50°C; (c) Trinca longitudinal ao longo da costura do tubo no ensaio a 70°C; (d) Trinca transversal em toda extensão do metal de solda no ensaio a 90°C

b) Ensaios em 0,5 M HCl

A Figura 55 apresenta os resultados das taxas de corrosão obtidas para as juntas 316/316 e 444/316 em 0,5 M HCl, onde os valores de taxa de corrosão são

mostrados nos rótulos das curvas em cada temperatura ensaiada. Os resultados demonstraram que a variação da temperatura causou um aumento proporcional da taxa de corrosão para ambas as juntas, sendo que a taxa de corrosão da junta 444/316 manteve-se aproximadamente 3,5 vezes superior à 316/316. Destaca-se que a junta 316/316, já na temperatura ambiente, apresentou uma elevada taxa de corrosão (quando comparado com os resultados em solução de ácido sulfúrico da mesma junta), indicando a menor resistência da liga austenítica em meio contendo cloretos.

Figura 55 - Variação da taxa de corrosão das juntas tubo-espelho em 0,5 M HCl com a temperatura, mostrando em (a) curvas de corrosão na escala primária; (b) curva de corrosão da junta 316/316 na escala secundária, com a finalidade de observar a inclinação das curvas de forma comparativa

No ensaio à temperatura ambiente a junta 316/316 mostrou uma taxa de corrosão de 1,43 mm/ano, e apenas o acabamento superficial da chapa apresentou uma perda do brilho (mais acentuada na ZAC), indicando o comprometimento da camada passiva. A avaliação visual da superfície do tubo não indicou alterações, tanto no metal de base como na ZAC. No entanto, o ensaio macrográfico indicou que houve a corrosão no metal de solda na interface com o tubo, e também houve corrosão na região de fechamento de arco ocasionado pelo processo de soldagem SATG.

À 50°C a junta 316/316 apresentou uma taxa de corrosão de 7,73 mm/ano e com uma superfície totalmente opaca, evidenciando o comprometimento da camada passiva nesta temperatura. Observou-se também que o produto de corrosão incrustou-se na superfície causando manchas na ZAC e no cordão de solda. Os resultados do ensaio macrográfico mostraram que, além da corrosão generalizada ocorrida pela quebra da camada passiva, houve também a corrosão localizada no metal de solda próximo à margem do tubo.

No ensaio a 70°C a junta 316/316 apresentou uma taxa de corrosão de 24,29 mm/ano, resultado da maior severidade do meio. O acabamento superficial ficou completamente opaco, com poucas manchas do produto de corrosão na ZAC e no cordão de solda. Observou-se através do ensaio macrográfico a ocorrência da corrosão localizada no cordão de solda à margem com o tubo, mas o processo de corrosão foi mais concentrado na região de intersecção da solda na costura do tubo com a solda da junta tubo-espelho. Esta região que sofreu dois ciclos térmicos de soldagem destacou-se porque ambas as ZAC (costura do tubo e junta tubo-espelho) foram as regiões de maior degradação.

Com o aumento da temperatura ficou evidente o aumento da severidade do processo de corrosão, evidenciado pelo desempenho a 90°C da junta 316/316, com uma taxa de corrosão de 56,97 mm/ano. Observou-se a completa perda do brilho superficial e aumento da rugosidade, e sem manchas do produto de corrosão. Ao macroscópico ótico destacou-se a corrosão localizada no centro do cordão de solda, e no cordão de solda à margem do tubo.

De modo geral os ensaios em HCl apresentaram resultados semelhantes relativo à atuação do processo de corrosão, sendo estes cada vez mais severos com o aumento da temperatura. O processo de corrosão mostrou um comportamento semelhante nas diferentes condições em HCl da junta 316/316,

sendo a corrosão localizada do metal de solda na interface com o tubo, simultâneo à corrosão generalizada, sem a ocorrência de *pites*.

As fotomacrografias da junta soldada tubo-espelho 316/316 são apresentadas na Figura 56.

Figura 56 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 316/316 em 0,5 M HCl apresentado em (a) Incrustação de produto de corrosão na região de fechamento de arco; (b) Corrosão localizada no metal de solda próximo à margem do tubo; (c) Corrosão localizada preferencial na intersecção entre as soldas da costura do tubo e da junta tubo-espelho; (d) Acentuada corrosão localizada no metal de solda

A junta tubo-espelho 444/316 no ensaio à temperatura ambiente apresentou uma taxa de corrosão de 3,47 mm/ano, resultado obtido principalmente em função da perda de massa dos metais de base. O aspecto visual das amostras demonstrou que ambas as ligas da junta soldada foram submetidas à corrosão generalizada, evidenciado pela perda do brilho da superfície. Notou-se também uma diferença no acabamento (através da tonalidade da cor e brilho) em uma faixa em toda extensão da ZAC, tanto da solda da junta tubo-espelho quanto da costura do tubo. Os resultados do ensaio macrográfico demonstraram a ocorrência da formação de pites

na região de fechamento de arco, que estava oxidado. Na Figura 57, observa-se a corrosão no cordão de solda, à margem do tubo.

No ensaio a 50°C a junta 444/316 mostrou como resultado uma taxa de corrosão de 41,78 mm/ano, sendo este aumento da taxa de corrosão causado principalmente pela perda de massa do tubo. Através da análise visual das amostras observou-se que após o ensaio a chapa ficou opaca, sem aumento significativo de sua rugosidade. No entanto, o tubo apresentou um considerável aumento de sua rugosidade, certamente em função da corrosão generalizada. A análise realizada no ensaio macrográfico demonstrou que a chapa (AISI 316L) pouco foi solicitada no ensaio, sendo a superfície do tubo e a interface da ZAC tubo-metal de solda as regiões mais atacadas pela corrosão. Foi observado que na ZAC tubo-metal de solda o processo de corrosão generalizada ocorreu com uma maior severidade.

No ensaio a 70°C a junta 444/316 apresentou uma taxa de corrosão de 85,57 mm/ano. Assim como no ensaio a 50°C, na superfície do tubo 444 ocorreu um severo processo corrosivo, tornando a área opaca e com elevada rugosidade. Observou-se que o metal de solda e a chapa do espelho apenas perderam parcialmente o brilho superficial, evidenciando a instabilidade da camada passiva. No ensaio metalográfico observou-se que a superfície do tubo foi severamente atacada pela corrosão generalizada. Na margem do metal de solda com o tubo observou a ocorrência de corrosão localizada, inclusive a formação de *pites*. Destaca-se também que no metal de solda ocorreu corrosão localizada, e a ZAC da costura do tubo foi preferencialmente atacada pela corrosão generalizada.

A junta 444/316 no ensaio a 90°C apresentou uma taxa de corrosão de 203,59 mm/ano, evidenciando a influência da temperatura para a maior severidade da corrosão. Nessa temperatura o desempenho foi semelhante ao observado no ensaio a 70°C, referente ao aspecto visual da superfície do tubo, chapa e metal de solda. Entretanto, o ensaio macrográfico demonstrou que ocorreu a corrosão localizada no cordão de solda em alguns pontos isolados, caracterizados por valas.

As fotomicrografias da junta soldada tubo-espelho 444/316 são apresentadas na Figura 57.

Corrosão localizada
na solda e ataque
preferencial da
ZAC do tubo

(a)

ZAC tubo 444 e
severa corrosão
generalizada

(b)

(c)

Figura 57 - Ensaio macrográfico da junta tubo-espelho 444/316 em 0,5 M HCl apresentando em (a) Corrosão localizada no metal de solda junto à margem do tubo; (b) A corrosão preferencial da superfície do tubo; (c) acentuada corrosão da ZAC da interface tubo-metal de solda; (d) Severa corrosão localizada no metal de solda e na superfície do tubo, enquanto a superfície da chapa mantém-se conservada

4.3 Ensaios eletroquímicos de corrosão

Com o objetivo de avaliar a influência do ciclo térmico de soldagem na resistência à corrosão das juntas estudadas (316/316 e 444/316), analisaram-se de forma comparativa as diferentes regiões da amostra soldada. As regiões foram classificadas em: metal de base; ZAC; metal de solda.

Através dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, foram retiradas diretamente da curva de polarização de cada região avaliada os seguintes parâmetros eletroquímicos de corrosão: potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}), densidade de corrente de passivação (i_{pass}), densidade de corrente crítica (i_{crit}), resistência à polarização (R_p), potencial de circuito aberto (OCP).

4.3.1 Junta soldada 316/316

4.3.1.1 Ensaios em 0,5 M H₂SO₄

A polarização potenciodinâmica em solução 0,5 M H₂SO₄ gerou curvas de potencial em função da densidade de corrente. Observou-se nas curvas que todas as regiões analisadas apresentaram a curva anódica com as regiões ativa, passiva e transpassiva.

Observou-se que as três regiões apresentam trechos catódicos, correspondentes à evolução de hidrogênio. Após o trecho ativo os aços apresentam passivação, com densidade de corrente praticamente iguais e E_{trans} também em potenciais próximos, cerca de 880 mV_{ECS}. A Figura 58 mostra a sobreposição das curvas obtidas para as diferentes regiões da junta soldada 316/316 em 0,5 M H₂SO₄.

Com base na Figura 58 percebe-se que as regiões da junta soldada distinguem-se no valor do potencial de corrosão estabelecido após o trecho catódico, sendo que a nobreza (potencial de corrosão) aumenta no sentido: metal de base < ZAC < metal de solda.

Observa-se que o trecho ativo é semelhante para as três regiões da junta soldada, indicando que a capacidade de passivação não foi alterada com a soldagem autógena no processo SATG. A Tabela 7 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização.

Figura 58 - Comparação entre curvas de polarização da junta soldada 316/316 em 0,5 M H_2SO_4 , com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da junta 316/316 em 0,5 M H_2SO_4

Eletrólito	Parâmetros eletroquímicos	Junta soldada 316/316		
		Metal de base	ZAC	Metal de solda
0,5 M H_2SO_4	E_{corr} (mV)	-338	-335	-313
	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,82	1,75	0,12
	i_{crit} (A) ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	33	28,2	33
	i_{pass} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	7,52	10,66	9,66
	R_p (E_{corr}) (Ω)	1206	1454	1298
	OCP (mV)	-290	-220	-230

Em relação à R_p , a ordem de agressividade crescente do meio é: ZAC; metal de solda; metal de base.

Os resultados indicam que o metal de solda, entre as regiões avaliadas, é a última a iniciar o processo de corrosão, e quando iniciado, apresenta a menor velocidade. Isto indica que o metal de solda em solução de 0,5 M H_2SO_4 não é a região mais susceptível para os mecanismos de corrosão.

O metal de base e a ZAC apresentaram o potencial de corrosão praticamente igual, e inferiores à região do metal de solda. Entretanto, a velocidade de corrosão da ZAC é de aproximadamente 2 vezes maior do que no metal de base.

O comportamento ativo/passivo para as três regiões apresentaram-se semelhantes, com variação na velocidade de corrosão.

a) Junta 316/316 em 0,5 M H₂SO₄: Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão

Os pontos relevantes dos ensaios de perda de massa por imersão em 0,5 M H₂SO₄ da junta 316/316 foram a corrosão preferencial da ZAC formada entre o tubo e o metal de solda, a nucleação de pites no cordão de solda e a ocorrência da corrosão generalizada na chapa do espelho AISI 316L.

Os ensaios eletroquímicos mostraram que a soldagem autógena da junta 316/316 não alterou de forma significativa a resistência à corrosão do material, sendo que a única alteração relevante é o aumento da velocidade de corrosão da ZAC. Entretanto, a amostra da junta 316/316 foi preparada com chapa, não reproduzindo o processo de expansão do diâmetro interno do tubo.

O projeto do processo de mandrilagem considera uma taxa de redução de parede do tubo entre 6-10% para os tubos de aço inoxidável, e de acordo com Peguet, Malki e Baroux (2007), a deformação a frio diminui a resistência à corrosão do material. Esta condição é uma hipótese para a corrosão preferencial da ZAC formada entre o tubo e o metal de solda observada nos ensaios de perda de massa por imersão.

A curva de polarização potenciodinâmica caracterizou-se pela predominância da corrosão generalizada, sem evidência de corrosão localizada. Porém, observou-se a corrosão localizada no metal de solda e na ZAC nos ensaios de imersão. E notou-se grande influência de pequenos defeitos superficiais, tais como riscos, na nucleação da corrosão localizada.

Os parâmetros eletroquímicos indicaram a mais alta densidade de corrente para a ZAC, e de acordo com os ensaios de imersão, a corrosão é preferencial

nessas regiões, com atuação dos mecanismos de corrosão generalizada e localizada.

Observou-se uma corrosão preferencial na linha de fusão do metal de solda. E esta é justamente uma região onde há a tendência de precipitação de carbonetos de cromo.

4.3.1.2 Ensaio em 0,5 M HCl

A polarização potenciodinâmica em solução 0,5 M HCl gerou curvas de potencial em função da densidade de corrente. As três regiões estudadas apresentaram curva anódica com as regiões ativa, passiva e transpassiva.

Nas três regiões a evolução de hidrogênio proporcionou a formação de trechos catódicos. O metal de base e o metal de solda apresentaram passivação após o trecho ativo, com valores próximos de densidade de corrente. O E_{pit} ocorreu para ambos em potenciais de aproximadamente 240 mV_{ECS}, provocando o aumento da densidade de corrente. O metal de base demonstrou um melhor desempenho em corrosão do que o metal de solda, pois, além do potencial de corrosão ser posterior, a corrente de corrosão foi mais baixa.

Nota-se que, a ZAC obteve o potencial de corrosão mais nobre entre as três regiões estudadas, e a menor corrente de corrosão, indicando a menor velocidade de corrosão. Entretanto, o E_{pit} ocorreu para um potencial relativamente baixo (cerca de -185 mV_{ECS}), indicando a nucleação de pite, e posteriormente a atuação da corrosão generalizada.

A Figura 59 mostra a sobreposição das curvas obtidas para as diferentes regiões da junta soldada 316/316 em 0,5 M HCl.

O potencial de corrosão obtido para a junta 316/316 em 0,5 M HCl demonstrou que a nobreza aumenta no sentido: metal de solda < metal de base < ZAC. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de polarização são apresentados na Tabela 8.

Figura 59 - Comparação entre curvas de polarização da junta soldada 316/316 em 0,5 M HCl, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da junta 316/316 em 0,5 M HCl

Eletrólito	Parâmetros eletroquímicos	Junta soldada 316/316		
		Metal de base	ZAC	Metal de solda
0,5 M HCl	E_{corr} (mV)	-414	-399	-432
	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	1,82	1,24	1,99
	i_{crit} (A) ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	147	161	231
	i_{pass} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	11	2,74	9,94
	R_p (E_{corr}) (Ω)	1301	768	715
	OCP (mV)	-350	-320	-240

A corrosividade do metal em 0,5 M HCl, com base na R_p , aumenta de: metal de base; ZAC; metal de solda.

a) Junta 316/316 em 0,5 M HCl: Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão

Assim como nos ensaios de imersão em H_2SO_4 , nos ensaios em HCl a interface entre o tubo e o metal de solda, tanto na ZAC como no cordão de solda, foi a região de atuação preferencial da corrosão. Observou-se que a corrosão

generalizada foi menos agressiva em HCl, entretanto, o poder de atuação da corrosão localizada demonstraram-se mais agressivos.

Na avaliação da ZAC houve plena concordância entre os ensaios eletroquímicos e de imersão. Nos ensaios de imersão observou-se na ZAC a formação de pites alinhados na linha de fusão (observados no tubo com costura) e a atuação preferencial da corrosão generalizada (junta tubo-espelho). A curva de polarização da ZAC mostrou a nucleação de pite (no potencial de aproximadamente $-185 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), seguido pela corrosão generalizada.

Os aspectos observados para o metal de solda e o metal de base nos ensaios de imersão indicam concordância com os parâmetros eletroquímicos. Nos ensaios de imersão observou-se a formação de pites e ataque localizado no metal de solda. E em menores proporções, o metal de base, em regiões afastadas da ZAC (isto é, sem influência do ciclo térmico), apresentou pites e corrosão localizada em riscos superficiais. Em comparação com os parâmetros eletroquímicos, ambas as regiões apresentaram um comportamento ativo/passivo similar, com potenciais de transpassivação em valores próximos, mas destacando-se que o metal de solda obteve parâmetros como E_{corr} , i_{corr} , i_{crit} e R_p que indicavam menor resistência à corrosão do que o metal de base.

4.3.2 Junta soldada 444/316

4.3.1.1 Ensaios em 0,5 M H_2SO_4

Em 0,5 M H_2SO_4 a junta 444/316 foi analisada em cinco diferentes regiões, relacionadas ao metal de base, ZAC e metal de solda. As curvas apresentaram um trecho catódico, e a curva anódica foi composta pelas regiões ativa, passiva e transpassiva.

O metal de solda, com classificação AWS ER 316L, apresentou parâmetros eletroquímicos que indicaram uma resistência à corrosão similar ao metal de base AISI 316L. Observou-se uma baixa densidade de corrente de corrosão e corrente crítica, e E_{trans} em um potencial próximo de $875 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, sem a nucleação de pite, caracterizado como corrosão generalizada da superfície.

O metal de base da liga AISI 316L, de um modo geral, apresentou o melhor comportamento referente à resistência à corrosão, com base nos parâmetros de potencial e corrente de corrosão, e corrente crítica de corrosão. Observou-se também que o comportamento ativo/passivo foi mais estável para o metal de base AISI 316L.

Os parâmetros eletroquímicos do metal de base AISI 444 indicaram que o processo corrosivo foi rapidamente iniciado, quando comparado com a liga AISI 316L, e com uma velocidade de corrosão significativamente maior. A passivação ocorreu com densidades de corrente próximas ao da liga AISI 316L, porém, com um menor potencial de transpassivação. Isto indica que a liga AISI 444, quando comparada com a liga AISI 316L, em 0,5 M H_2SO_4 , começou a corroer antes, com uma maior velocidade, e menor estabilidade da camada passiva.

As duas zonas afetadas pelo calor analisadas apresentaram um comportamento semelhante. A ZAC da liga AISI 316L mostrou um potencial de corrosão elevado (cerca de $-158 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), devido à formação de filmes passivantes (como óxido de cromo e óxido de níquel), quando comparada ao metal de base do mesmo aço. Entretanto, após ultrapassar o potencial de corrosão, a liga não foi capaz de passivar. A ZAC da liga AISI 444 apresentou um potencial de corrosão mais elevado (cerca de $-26 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), e com uma densidade de corrente de corrosão muito superior ao da ZAC da liga AISI 316L. Após a quebra dos filmes passivantes formados na ZAC da liga 444, ao atingir o potencial de corrosão, esta também não foi capaz de passivar.

Destaca-se que em 0,5 M H_2SO_4 a corrosão generalizada é a que prevalece para todas as regiões analisadas, sem a nucleação de pites após a transpassivação.

As curvas de polarização potenciodinâmica são apresentadas nas Figuras 60 e 61, com as regiões do metal de base e ZAC, respectivamente. Como referência comparativa, manteve-se a curva de polarização do metal de solda nas duas figuras.

A nobreza do potencial de corrosão obtido para a junta 444/316 em 0,5 M H_2SO_4 aumenta no sentido: metal de base AISI 444 < metal de base AISI 316L < metal de solda AWS ER 316L < ZAC 316L < ZAC 444. A partir das curvas de polarização, obtiveram-se os parâmetros eletroquímicos apresentados na tabela 9.

Figura 60 - Comparação entre curvas de polarização do metal de base da junta soldada 444/316 em 0,5 M H₂SO₄, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s

Figura 61 - Comparação entre curvas de polarização da zona afetada pelo calor da junta soldada 444/316 em 0,5 M H₂SO₄, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos da junta 444/316 em 0,5 M H₂SO₄

Eletrólito	Parâmetros eletroquímicos	Junta soldada 444/316				
		Metal de solda	Metal de base 316L	Metal de base 444	ZAC 316L	ZAC 444
0,5 M H ₂ SO ₄	E _{corr} (mV)	-326	-338	-520,94	-158	-26
	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	1,07	0,82	12,21	0,027	0,15
	i _{crit} (A) (μA.cm ⁻²)	17,72	33	1800	N.A.	N.A.
	i _{pass} (μA.cm ⁻²)	11,97	7,5	6,81	N.A.	N.A.
	R _p (E _{corr}) (Ω)	1954	1206	101	1472	129
	OCP ¹ (mV)	-160	-290	-300	-150	-120

A R_p indicou que a corrosividade crescente do metal em 0,5 M H₂SO₄ é: metal de solda; ZAC 316L; metal de base 316L; ZAC 444; metal de base 444.

a) Junta 444/316 em 0,5 M H₂SO₄: Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão e os ensaios de perda de massa por imersão complementaram-se para a análise da junta soldada 444/316 em 0,5 M H₂SO₄. Com base nos parâmetros eletroquímicos observou-se que o processo de corrosão inicia-se na liga AISI 444, preferencialmente na ZAC, pelo menor potencial de corrosão e a elevada densidade de corrente de corrosão.

O ensaio eletroquímico de corrosão não foi capaz de avaliar a interação dos diferentes aços inoxidáveis que formam a junta soldada, acarretando em uma provável região anódica (tubo AISI 444) e outra região catódica (metal de solda e de base AISI 316L).

Nos ensaios de imersão foi possível avaliar a interação dos diferentes aços inoxidáveis em um processo de corrosão, e os resultados demonstraram que em 0,5 M H₂SO₄ houve a corrosão preferencial da ZAC da interface do tubo AISI 444. Porém, a liga AISI 316L também sofreu corrosão generalizada.

A corrosão galvânica entre os diferentes aços inoxidáveis foi mais significativa em 0,5 M HCl, onde a perda de espessura do tubo AISI 444 ficou mais evidente.

Destaca-se que os defeitos introduzidos pela soldagem, tais como fechamento de arco, apresentaram-se como uma importante fonte de nucleação de corrosão por pite. A influência dos defeitos de soldagem mostraram-se como limitantes dos ensaios eletroquímicos de corrosão.

Os resultados de ambos os ensaios complementaram-se, e desse modo, o desempenho em 0,5 M H_2SO_4 da junta dissimilar soldada foi avaliado criteriosamente.

4.3.1.1 Ensaios em 0,5 M HCl

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica da junta 444/316 em 0,5 M HCl resultou em cinco curvas de polarização, apresentadas nas Figuras 62 e 63. Observou-se em todas as amostras que a região anódica da curva foi composta pelas regiões ativa, passiva e transpassiva.

A análise dos resultados, de forma comparativa, mostraram o metal de solda com as menores densidades de corrente de corrosão e corrente crítica e o mais elevado potencial de corrosão, demonstrando ser a região de melhor resistência à corrosão. Nesta região, em um potencial próximo a 581 mV_{ECS}, observou-se a nucleação de pite, seguida da transpassivação.

O metal de base AISI 316L apresentou o potencial de corrosão mais nobre que o metal de base AISI 444, entretanto, a nucleação de pite foi significativamente mais rápida (E_{pit} da liga AISI 316L cerca de 200 mV_{ECS} abaixo da liga AISI 444). O E_{pit} ocorreu para a liga AISI 316L e AISI 444 em potenciais de aproximadamente 275 mV_{ECS} e 475 mV_{ECS}, respectivamente.

A zona afetada pelo calor (ZAC) da liga AISI 316L apresentou regiões de crescimento de filmes de óxidos, com filmes do tipo Fe-Cr e Fe-Ni. Em cloreto, inicialmente é atacado o ferro, depois o cromo e finalmente o níquel (OLSSON; LANDOLT, 2003). A oscilação mostrada na Figura 63 antes do primeiro pico é devida à formação dos óxidos de Fe, que estão sofrendo corrosão generalizada (referente ao Fe^{+2} e Fe^{+3}). O primeiro pico está relacionado à formação de óxidos de ferro-cromo e o segundo pico está relacionado com a formação de óxidos de ferro-níquel, sendo que ambos os filmes sofrem ataque por pites (OLSSON; LANDOLT,

2003). As formações desses filmes elevaram o potencial de corrosão da ZAC da liga 316L, entretanto, após atingir este potencial, o material demonstrou não ser capaz de passivar, continuando com o processo de corrosão.

Os parâmetros eletroquímicos da ZAC da liga AISI 444 indicam que esta região inicia rapidamente o processo de corrosão, e com uma velocidade significativamente maior que a ZAC 316L ou o metal de solda. Observou-se para a ZAC da liga AISI 444 uma grande região de transpassivação, em um potencial próximo de $-66 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

As Figuras 62 e 63 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica da junta 444/316, apresentando os resultados para os metais de base e para a ZAC, respectivamente. E nas duas figuras, a curva do metal de solda foi inserida, adotando-a como uma referência.

Figura 62 - Comparação entre curvas de polarização do metal de base da junta soldada 444/316 em 0,5 M HCl, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s

Figura 63 - Comparação entre curvas de polarização da zona afetada pelo calor da junta soldada 444/316 em 0,5 M HCl, com acabamento de lixa 600 mesh, e velocidade de varredura de 1 mV/s

O potencial de corrosão obtido para a junta 444/316 em 0,5 M HCl demonstrou que a nobreza aumenta no sentido: ZAC 444 < metal de base AISI 444 < metal de base AISI 316L < metal de solda ER316L < ZAC 316L. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de polarização são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos da junta 316/316 em 0,5 M HCl

Eletrólito	Parâmetros eletroquímicos	Junta soldada 444/316				
		Metal de solda	Metal de base 316L	Metal de base 444	ZAC 316L	ZAC 444
0,5 M HCl	E_{corr} (mV)	-362	-417	-573	-5,19	-588
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,02	0,20	10,74	0,16	2,80
	i_{crit} (A) ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	4,04	152	2660	N.A.	823
	i_{pass} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n.a.	14,3	6,7	N.A.	13
	R_p (E_{corr}) (Ω)	1812	917	91	1472	164
	OCP ¹ (mV)	10	-110	-190	-20	-10

Em relação à R_p , a ordem de agressividade crescente do meio é: metal de solda; ZAC 316L; metal de base 316L; ZAC 444; metal de base 444.

a) Junta 444/316 em 0,5 M HCl: Comparação entre os resultados dos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos de corrosão

Os ensaios de perda de massa por imersão da junta 444/316 diferenciam-se dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica principalmente devido ao fato que as curvas de polarização correspondem a cada região de forma isolada. Posteriormente, realizou-se uma comparação entre as curvas das diferentes regiões da junta soldada. Com isso, não foi avaliada a interação entre os diferentes aços que formaram a junta soldada. Desse modo, os ensaios de perda de massa por imersão aproximaram-se melhor das condições de campo do que os ensaios eletroquímicos, visto que foi possível avaliar a atuação da corrosão em juntas soldadas dissimilares.

A principal diferença destacada entre os resultados obtidos nesses dois ensaios está relacionada com o mecanismo de corrosão galvânica, devido à diferença de potencial eletroquímico dos materiais. A pilha eletroquímica formada determinou que a liga AISI 444 exercesse o papel de “material de sacrifício” para a proteção da liga AISI 316L, que foi pouco degradada nos ensaios de imersão. O processo corrosivo dispõe de uma grande região catódica, representada pela superfície da chapa da liga AISI 316L e o metal de solda; e pequenas regiões anódicas, representada pela superfície do tubo da liga AISI 444, na margem do metal de solda.

Referente ao metal de solda destaca-se ainda que, ocorreu a quebra localizada da camada passiva e a atuação do mecanismo de corrosão por pite, conforme observado na macrografia 53(d). A geometria do ângulo de reforço e o fato de se tratar de uma junta dissimilar podem ter induzido para essa quebra localizada da camada passiva.

Diferente do observado nos ensaios de imersão, os parâmetros eletroquímicos indicaram que o metal de solda apresentou o potencial mais nobre e

a menor densidade de corrente de corrosão, considerando-se assim, que a solda trata-se da região menos susceptível à corrosão.

O tubo AISI 444 iniciou o processo de corrosão na ZAC e na costura do tubo, e com o aumento da severidade do processo corrosivo toda a superfície foi atacada preferencialmente. Esta ocorrência pôde ser observada nos dois ensaios, como apresentado nos parâmetros de potencial de corrosão e a grande região de transpassivação da curva de polarização da ZAC da liga AISI 444.

De modo geral, os parâmetros eletroquímicos da liga AISI 444 (metal de base e ZAC) são compatíveis aos observados nos ensaios de imersão, e que ambos os ensaios complementaram-se para uma avaliação mais detalhada dos mecanismos de corrosão da junta soldada dissimilar.

5 CONCLUSÕES

Conforme proposto nos objetivos do presente trabalho, pôde-se verificar a resistência à corrosão da junta tubo-espelho soldada dissimilar com o uso do tubo com costura AISI 444, em comparação com a junta similar composta pela liga AISI 316L. Com base nos resultados verificou-se, em primeiro lugar, que a corrosão da junta tubo-espelho dissimilar ocorre preferencialmente na liga AISI 444, pelo mecanismo de corrosão galvânica. Em segundo lugar, a liga AISI 316L sofre corrosão por pite na ZAC e no metal de solda, com maior severidade do que a liga AISI 444.

A aplicação satisfatória de um vaso de pressão em meio corrosivo exige que a taxa de corrosão seja igual ou inferior a 0,3 mm/ano, segundo a norma Petrobrás N-253. Com isso, considera-se que os meios utilizados para a avaliação das ligas estudadas foi severo, justamente porque buscava-se estudar a corrosão. Sendo assim, e mediante os desempenhos obtidos, conclui-se que até a temperatura de 50°C o desempenho da liga AISI 444 foi satisfatório, quando comparado com a liga AISI 316L. Para a aplicação desejada, o próximo passo seria a realização de testes de campo, para se avaliar as variáveis que não puderam ser reproduzidas nos ensaios de laboratório.

Em seguida estão destacas, com mais detalhes, as conclusões que puderam ser obtidas com o trabalho realizado:

- (1) A soldabilidade de ambos os aços inoxidáveis são satisfatórias, para as condições e parâmetros empregados nesse estudo. Entretanto, descontinuidades relacionadas à abertura e fechamento de arco, geralmente pouco controladas durante a fabricação de equipamentos na indústria, fragilizam a camada passiva e, nestes locais, inicia-se a corrosão localizada. A soldagem da liga AISI 444 merece atenção especial referente ao aporte térmico, de modo a controlar a forte tendência de aumento do tamanho de grão na ZAC.
- (2) O ciclo térmico de soldagem causa a precipitação de carbonetos de cromo dos contornos de grão localizados na linha de fusão do metal de

solda da liga AISI 316L, acarretando na corrosão preferencial da ZAC, do tubo com costura e da junta tubo-espelho. A morfologia de solidificação do metal de solda bruto de fusão da liga AISI 316L, em ferrita em espinha, favoreceu a precipitação de carbonetos de cromo, nas condições de soldagem avaliadas nesse estudo. Vale ressaltar que, na junta tubo-espelho, a precipitação de carbonetos de cromo na ZAC concentra-se na chapa do espelho, devido ao procedimento de soldagem concentrar o aporte de calor nessa região.

- (3) O ciclo térmico de soldagem do processo de fabricação dos tubos com costura AISI 444 causa a precipitação de carbonetos de cromo com uma intensidade suficiente para sensibilizar a estrutura, conforme observada na amostragem ensaiada. No entanto, na soldagem da junta tubo-espelho, a microestrutura do tubo AISI 444 apresenta apenas degraus nos contornos de grãos, indicando que esse procedimento de soldagem não causa alterações microestruturais significativas, relativo à sensibilização, para a liga AISI 444.
- (4) Nas juntas tubo-espelho soldadas, a perda de espessura pela corrosão generalizada concentra-se na liga AISI 444, para todas as condições ensaiadas nesse estudo. Em 0,5 M H_2SO_4 , as taxas de corrosão são praticamente iguais nas temperaturas ambiente e 50°C, e a partir de 70°C a taxa de corrosão torna-se significativamente maior para a junta 444/316. Em 0,5 M HCl a perda de espessura da junta 444/316 é maior em todas as temperaturas, em proporções de 3 à 5 vezes.
- (5) O tubo com costura AISI 444 em 0,5 H_2SO_4 apresenta uma elevada taxa de corrosão, devido à perda de espessura pela corrosão generalizada, e destaca-se que a temperatura exerce uma grande influência na resistência à corrosão desse aço. A taxa de corrosão do tubo com costura AISI 316L em 0,5 H_2SO_4 , quando comparado com o tubo AISI 444, é significativamente menor e pouco influenciada pela temperatura.

- (6) A taxa de corrosão dos tubos com costura em 0,5 M HCl aumentam proporcionalmente em função da temperatura, mantendo-se 8 vezes maior a taxa de corrosão do tubo AISI 444.
- (7) A junta 316/316 sofre corrosão localizada na linha de fusão do metal de solda com o tubo, levando à formação de valas e posteriormente trincas. Este fenômeno está provavelmente associado à precipitação de carbonetos de cromo dos contornos de grão localizados na linha de fusão de soldagem.
- (8) Na junta 444/316 não ocorre corrosão por pite, sendo predominante o mecanismo de corrosão generalizada. Isto pode ser explicado pela corrosão galvânica que ocorre, sendo a região anódica a liga AISI 444, que apresenta melhor resistência ao pite. Nessa junta observam-se defeitos como trincas transversais, com origem nas tensões de soldagem.
- (9) Em todas as juntas tubo-espelho soldadas ocorre uma corrosão preferencial da margem do metal de solda na interface com o tubo. Esta ocorrência provavelmente está associada com a soldagem de uma região previamente deformada a frio, devido à expansão interna do diâmetro do tubo.
- (10) Ambos os tubos com costura avaliados nesse estudo sofreram corrosão por pite em 0,5 M H_2SO_4 e 0,5 M HCl, predominantemente na ZAC e no metal de solda da costura do tubo, na condição de como recebido.
- (11) A descontinuidade de abertura de arco do processo SATG é um facilitador para a nucleação de corrosão localizada em junta tubo-espelho soldada.
- (12) Na polarização da junta 316/316 a corrosão não é influenciada pela soldagem autógena da liga, em ambas as soluções usadas neste

estudo, sendo que o metal de solda apresenta um comportamento semelhante ao metal de base.

- (13) As zonas termicamente afetadas da junta 444/316 formam filmes passivantes que elevam o potencial de corrosão, porém, com a dissolução desses filmes, o aço não consegue repassar e inicia-se o processo de corrosão generalizada.
- (14) A resistência à polarização (R_p) mostrou que, para a junta 316/316 em 0,5 M H_2SO_4 , o meio impõe uma agressividade similar para as regiões da junta soldada, e que em 0,5 M HCl o metal de solda e a ZAC possuem desempenho semelhante, e inferior ao metal de base.
- (15) A resistência à polarização (R_p) da junta 444/316 apresentou, para ambos os eletrólitos, a mesma ordem de agressividade crescente do meio: metal de solda; ZAC 316L; metal de base 316L; ZAC 444; metal de base 444. Esta condição mostrou-se correspondente à observada nos ensaios de imersão, relacionada à corrosão preferencial da liga AISI 444.
- (16) Os parâmetros eletroquímicos indicam a menor resistência à corrosão da liga AISI 444, para os eletrólitos 0,5 M H_2SO_4 e 0,5 M HCl.
- (17) A ZAC caracteriza-se como a região de menor resistência à corrosão, para todas as condições avaliadas nesse estudo.

5.1 Limitações do trabalho

O escopo definido para o presente estudo contou com as seguintes limitações:

- O uso da vinhaça nos ensaios de perda de massa por imersão e eletroquímicos não foi possível pela rápida degradação da solução, e

pela sua complexa composição, não sendo possível desenvolver uma “vinhaça sintética”. Outra maneira de usá-la, sem que a mesma degradasse, seria através de uma esterilização da solução, porém, especialistas da área indicaram que esta medida alteraria a corrosividade da solução. Sendo assim, optou-se por utilizar separadamente soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico para avaliar o desempenho em corrosão das ligas estudadas.

- O projeto da junta tubo-espelho com o uso unicamente da liga AISI 444 não é possível, devido à espessura da chapa do espelho ser de 16,0 mm, e esta liga é fornecida atualmente em chapa laminada de até 3,0 mm de espessura.
- Os dispositivos para ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica permitiram a realização dos testes apenas à temperatura ambiente, não sendo possível a comparação com os ensaios de perda de massa por imersão em temperaturas elevadas, relacionado com as faixas de temperatura de operação do equipamento, como realizado nos ensaios de imersão.

5.2 Sugestões para novos trabalhos

- ✓ Realizar microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDX) para caracterizar a microestrutura e os microconstituintes envolvidos na nucleação dos mecanismos de corrosão;
- ✓ Avaliar a influência da precipitação de fases intermetálicas na nucleação de pites, principalmente próximas aos contornos de grãos, de cada uma das ligas estudadas.
- ✓ Estudar a influência da deformação a frio do tubo, pela mandrilagem, na resistência à corrosão das ligas AISI 316L e AISI 444.

- ✓ Analisar os mecanismos de corrosão do metal de solda da liga AISI 316L em função do teor de ferrita delta, e a sua influência na precipitação da fase sigma.
- ✓ Quantificar o grau de sensitização das juntas soldadas avaliadas nesse estudo pela técnica eletroquímica EPR-DL (*Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation*), e comparar os resultados com os obtidos pela técnica de microscopia ótica, conforme ASTM A262 prática A e ASTM A763 prática W.
- ✓ Viabilizar ensaios eletroquímicos em campo com o uso de um potenciostato portátil, e então utilizar a vinhaça como eletrólito, imediatamente após sua produção em destilarias de álcool.
- ✓ Realizar ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica das juntas soldadas nas temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C, e comparar os resultados com os ensaios de imersão.
- ✓ Estudar de forma comparativa o desempenho em corrosão das ligas AISI 316L e AISI 444 na faixa de temperatura de 50°C à 70°C, de modo a avaliar o emprego bem sucedido da liga AISI 444 em temperaturas maiores que 50°C.
- ✓ Aplicar o ensaio eletroquímico de corrosão CPT (*Critical Pitting Temperature*), conforme ASTM G150, para determinar a temperatura crítica de pite das ligas AISI 316L e AISI 444.
- ✓ Avaliar se o processo de soldagem SATG orbital apresenta benefícios relacionados à resistência à corrosão, quando comparado com o processo de soldagem SATG manual, utilizado no presente estudo.

- ✓ Estudar a eficácia (e conformidade) do tratamento térmico de solubilização dos tubos com costura, realizado pelo fabricante, para as ligas AISI 316L e AISI 444.

6 REFERÊNCIAS³

ALBERS, M. Tratamento da vinhaça: concentração e outros. In: WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE VINHAÇA, 9., 2007, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: Unesp, 4p, 1-4.

AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. **Welding of stainless steels and other joining methods**. 2nded. New York, 1998. (A Design Handbook Series, 9002).

THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. **ASME Seção IX**: boiler and pressure vessel code - welding and brazing qualifications - international code. New York, 2010a.

_____. **ASME Seção II - parte C**: boiler and pressure vessel code - specification for welding rods, electrodes and filler metals - SFA 5.9: specification for bare stainless steel welding electrodes and rods - international code. New York, 2010b.

_____. **ASME Seção V** - boiler and pressure vessel code - nondestructive examination - international code. New York, 2010c.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1**: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia, 2003.

_____. **ASTM G5**: standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. Philadelphia, 2004a.

_____. **ASTM G31**: standard practice for laboratory immersion corrosion test of metals. Philadelphia, 2004b.

_____. **ASTM G46**: standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. Philadelphia, 2005.

_____. **ASTM A763**: standard specification for steel castings, general requirements, for pressure-containing parts. Philadelphia, 2009.

_____. **ASTM A249**: standard specification for welded austenitic steel boiler. Superheater, heat-exchanger, and condenser tubes. Philadelphia, 2010a.

_____. **ASTM A262**: standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel. Philadelphia, 2010b.

_____. **ASTM A268**: standard specification for seamless and welded ferritic and martensitic stainless steel tubing for general service. Philadelphia, 2010c.

_____. **ASTM E112**: standard test methods for determining average grain size. Philadelphia, 2010d.

³ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

_____. **ASTM A240**: standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. Philadelphia, 2011.

AMERICAN WELDING SOCIETY. **Welding handbook** - welding technology. 8th ed. Miami, 1991a. v.1.

_____. **Welding handbook** - gas tungsten arc welding. 8thed. Miami, 1991b. v.2.

_____. **The Practical reference guide to welding metallurgy** - key concepts for weldability. Miami, 1999.

ANDRADE, T.F. **Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni2%Mo-Nb**. 2006. 71p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. 2nded. New York: John Wiley, 2001.

BOTTON, T. **Estudo comparativo em meio ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, S30403 e S31603, obtidos por laminação a quente**. 2008. 135p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CARBÓ, E.H.M. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações**. Belo Horizonte: ARCELORMITTAL, 2008. Disponível em:<http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/produtos_servicos/inox_biblioteca.asp>. Acesso em: 20 out. 2009.

CAVAZOS, J.L. Characterization of precipitates formed in ferritic stainless steel stabilized with Zr and Ti additions. **Materials Characterization**, New York, v.56, n.2, p.96-101, Mar. 2006.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL-MECÂNICA. **TIG** - o galã das soldagens. Disponível em:<http://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/6729-tig-o-gal-das-soldagens>. Acesso em: 10 fev. 2011.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7.ed. São Paulo: ABM, 2005.

DAVISON, R.M.; DEBOLD, T.; JOHNSON, M.J. **Corrosion of specific alloy systems** - corrosion of stainless steels. Metals park: ASM Metals Handbook, 1993. 13v.

DIXON, R. **Fundamentals of solid-state welding** - introduction to solid-state welding. Metals Park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

EAGAR, T.W. **Fundamentals of welding** - energy sources used for fusion welding. Metals park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

ECOVIN - evaporador de concentração de vinhaça. Araraquara: CITROTEC, 2011. Disponível em:< <http://www.citrotec.com.br/ecovin/>>. Acesso em: 15 jan. 2011.

FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steel**. New York: Springer-Verlag, 1984.

FONTANA, M.G. **Corrosion engineering**. 3thed. New York: McGraw-Hill, 1987.

FUNDAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE SOLDAGEM. **Apostila de inspetor de soldagem nível 1**. São Paulo: FBTS, 2009.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GEORGE, G.; SHAIKH, H. Introduction to austenitic stainless steels. In: KHATAK, H.S.; RAJ, B. **Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism, mitigation and monitoring**. India: Narosa, 2002. Cap.1, p.1-35.

GORDON, W.; BENNEKOM, A. Review of stabilization of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, New York, v.12, n.2, p.126-131, Feb. 1996.

HET TREATMENT. **ASM SPECIAL HANDBOOK: stainless Steel**. Materials Park, ASM International, 1984.

KELLY, R.G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. New York: Marcel Dekker, 2003.

KEN-HICKEN, G. **Fusion welding processes - gas tungsten arc welding**. Metals Park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

LIPPOLD, J.C. **Selection stainless steels** - introduction to the select of stainless steels. Metals Park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Nova Jersey: John Wiley, 2005.

MARIANO, N.A. **Corrosão sob tensão de um aço inoxidável austenítico em soluções aquosas contendo cloretos**. 1997. 194p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, A.Q. **Soldagem: fundamentos e tecnologia**. 2nd.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. England: Elsevier, 1984.

MODENESI, P.J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. São Paulo: Senai, 2001. (Coleção Tecnologia de Soldagem).

_____. **Normas e qualificação em soldagem**. 2000. Disponível em:<www.infosolda.com.br/new_site/getFile.php?t=d&i=113>. Acesso em: 17 maio 2010.

MUDALI, U.K.; PUJAR, M.G. Pitting corrosion of austenitic stainless steels and their weldments. KHATAK, H.S.; RAJ, B. **Corrosion of austenitic stainless steels - mechanism, mitigation and monitoring**. India: Narosa, 2002. Cap.3, p.74-105.

OS IMPRESSIONANTES números do setor sucro-energético (safra 2009/2010). Jornal cana, 2011. Disponível em:<<http://www.jornalcana.com.br/Conteudo/Conheca%20o%20Setor.asp>>. Acesso em: 10 jan. 2011.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus, 2004.

PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, Tokyo, v.42, n.4, p.325–337, 2002.

PADILHA, A.F. et al. Precipitation in 316L(N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years. **Journal of Nuclear Materials**, Amsterdam, v.362, n.1, p.132-138, 2007.

PASSOS, D.O.; OTUBO, J. A Influência da ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos forjados. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.63, n.1, p.57-63, jan./mar. 2010.

PEGUET, L. MALKI, B. BAROUX, B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, Oxford, v.49, n.4, p.1933-1948, Apr. 2007.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **N-1738: descontinuidades em juntas soldadas, fundidos, forjados e laminados**. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **N-253: projeto de vasos de pressão**. Rio de Janeiro, 1999.

PLAZA PINTO, C. **Tecnologia da digestão anaeróbica da vinhaça e desenvolvimento sustentável**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

RAMIREZ, J.E. Welding evaluation of supermartensitic stainless pipe steel. **Welding Journal**, New York, v.86, n.1, p.125-132, 2007.

ROBERGE, P.R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.

SCHWARTZ, M.M. **Fundamentals of brazing and soldering** - introduction to brazing and soldering. Metals Park: ASM Metals Handbook, 1993. 6v.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel**. 2nded. New York: John Wiley, 1996.

SONG, Y.; BAKER, T.N.; McPHERSON, N.A. A Study of precipitation in as-welded 316LN plate using 316L/317L weld metal. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v.212, n.2, p.228-234, July 1996.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 2nded. São Paulo: Edgard Blüncher, 2006.

SILVA, C.L.J.; PARANHOS, R. **Fissuração pelo hidrogênio**: trinca a frio. São Paulo: INFOLSODA, 2003. Disponível em:<www.infosolda.com.br/new_site/getFile.php?t=d&i=98>. Acesso em: 22 ago. 2010.

STEIGERWALD, R.F. et al. The Physical metallurgy of Fe-Cr-Mo ferritic stainless steels. In: BARR, R.Q. (Ed.). **Stainless steel**. Greenwich: Climax Molybdenum, 1978. n.77, p.57-76.

TELLES, P.C.S.T. **Vasos de pressão**. 2nded. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELLO, F.D.H. **Soldagem**: processos e metalurgia. São Paulo: Edgar Blüncher, 1992.

WEST, J.M. **Basic corrosion and oxidation**. 2nded. New York: Ellis Horwood, 1986.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

ZANETIC, S.T. **Influência de diferentes processos de nitrocarbonetação sobre a resistência à corrosão do aço UNS S30400 em meios contendo íons cloretos**. 2006. 191p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ZEEMANN, A. **Soldagem dos aços austeníticos**. São Paulo: INFOLSODA, 2003. Disponível em:<www.infosolda.com.br/new_site/getFile.php?t=d&i=95>. Acesso em: 22 set. 2010.

ZINGALES, A.; QUARTARONE, G.; MORETTI, G. Sigma phase intergranular corrosion effects in austenitic welds containing ferrite. **Corrosion**, Houston, v.41, n.3, p.136-141, 1985.