

CARLOS EDUARDO CHAVES

**CONSIDERAÇÕES SOBRE PRÁTICAS CONVENCIONAIS PARA
AVALIAÇÃO QUANTO À SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO
INTERGRANULAR EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Tecnologia de Construção Naval

Orientador:
Prof. Dr. Célio Taniguchi

São Paulo
1994

"Por isso rezei, e foi-me dada a prudência;
supliquei, e veio a mim o espírito da sabedoria.

Eu preferi aos cetros e aos tronos,
e comparadas a ela, um nada julguei as riquezas.

Não equiparei a ela pedra alguma inapreciável,
pois todo o ouro, ao seu lado é um punhado de areia,
e a prata, à sua vista, como lodo."

(Salomão, Livro da Sabedoria, 7-7~9)

*Dedico este trabalho a meus pais,
que sempre me incentivaram para
minha vida profissional, e que
acreditam que estudar pode dar
certo.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de manifestar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, com suas colaborações, fizeram com que fosse possível a realização deste trabalho, entre eles o engenheiro Marcelo Tessler, da Villares, pelo material fornecido para os corpos de prova, o técnico Antônio Costa, da Divisão de Transportes do IPT, e os técnicos Pedrinho e Clóvis, da Divisão de Mecânica e Eletricidade do IPT, pelo auxílio na confecção dos corpos de prova, a química Cherry Yumiko Sagae Abe, da Divisão de Química do IPT, pelas análises químicas, os técnicos Eduardo e Luís, do Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição do IPT, pelo auxílio durante os testes de perda de massa, ao engenheiro Celso Antônio Teodoro, pelos testes de reativação potenciocinética eletroquímica, aos técnicos Pereira, do IPT, e Márcia, da Escola Politécnica, pelo auxílio nos ensaios metalográficos.

Agradeço também ao físico Neusvaldo Lira de Almeida, do Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição do IPT, pelo auxílio durante o início deste trabalho.

Mais ainda, gostaria de agradecer em particular ao químico Edson Tocaia dos Reis, da Divisão de Química do IPT, pelos tratamentos térmicos, e ao engenheiro Manuel, da Escola Politécnica, pelos ensaios com juntas soldadas, que sempre se manifestaram solidários sob todos os aspectos.

Meus agradecimentos à FAPESP, através do Projeto Temático Processo 90/3751-3, que tornou possível o uso dos equipamentos de soldagem durante o trabalho.

Finalmente, meus mais sinceros agradecimentos à minha noiva Marico, pelo seu apoio e compreensão desde o início deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|----------|
| Lista de tabelas | i |
| Lista de figuras | iii |
| Lista de símbolos e abreviaturas..... | viii |
| Resumo | x |
| "Abstract" | xi |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 3 |
| 2.1 Introdução | 3 |
| 2.2 Classificação dos aços inoxidáveis | 3 |
| 2.2.1 Aços inoxidáveis austeníticos | 4 |
| 2.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos | 4 |
| 2.2.3 Aços inoxidáveis duplex | 5 |
| 2.2.4 Aços inoxidáveis fundidos | 5 |
| 2.3 Corrosão intergranular: teoria básica | 7 |
| 2.3.1 Passivação | 7 |
| 2.3.2 Mecanismos propostos | 11 |
| 2.4 Efeitos metalúrgicos na corrosão de aços inoxidáveis | 13 |
| 2.4.1 Considerações gerais | 13 |
| 2.4.2 Curvas TTS-TTP-TTC | 16 |
| 2.4.3 Influência dos elementos de liga | 18 |
| 2.4.3.1 Influência do níquel | 18 |
| 2.4.3.2 Influência do silício | 18 |
| 2.4.3.3 Influência do cromo | 19 |
| 2.4.3.4 Influência do nitrogênio | 20 |
| 2.4.3.5 Influência do molibdênio | 21 |
| 2.4.3.6 Influência do titânio e nióbio | 22 |
| 2.4.3.7 Influência do manganês | 24 |
| 2.4.3 A fase sigma (σ) | 25 |
| 2.5 Influência do meio na corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos | 27 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.6 | Corrosão intergranular em aços ferríticos e duplex | 29 |
| 2.6.1 | Aços inoxidáveis ferríticos | 29 |
| 2.6.2 | Aços inoxidáveis duplex | 32 |
| 2.7 | Corrosão intergranular em juntas soldadas | 32 |
| 2.7.1 | Considerações gerais | 32 |
| 2.7.2 | Influência do carbono | 34 |
| 2.7.3 | Transformações de fase | 34 |
| 2.7.4 | Sensitização em resfriamento contínuo | 37 |
| 2.7.5 | Avaliação da corrosão intergranular em juntas soldadas | 38 |
| 2.7.6 | Influência do método de soldagem na corrosão intergranular | 40 |
| 2.8 | Métodos usuais para controle da corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos | 44 |
| 2.9 | Práticas convencionais para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos | 45 |
| 2.9.1 | Prática A - ataque eletrolítico com ácido oxálico | 46 |
| 2.9.2 | Prática B - ácido sulfúrico e sulfato férrico | 47 |
| 2.9.3 | Prática C - ácido nítrico | 51 |
| 2.9.4 | Prática D - ácido nítrico + ácido fluorídrico | 53 |
| 2.9.5 | Práticas E e F - ácido sulfúrico e sulfato de cobre | 53 |
| 2.10 | Práticas eletroquímicas para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos | 56 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 61 |
| 3.1 | Generalidades | 61 |
| 3.2 | Tipos de ensaio realizados | 62 |
| 3.2.1 | Levantamento das curvas correspondentes às taxas de corrosão, para o aço AISI 304, durante um período de imersão de 240 horas, com 5 interrupções | 62 |
| 3.2.2 | Medição da perda de massa e obtenção das taxas de corrosão, para os aços AISI 304 e AISI 316L (forjados) e para o aço AISI 304 (laminado), durante um período de imersão de 120 horas, sem interrupções, como indica a norma | 63 |
| 3.2.3 | Medição da perda de massa e obtenção das taxas de corrosão, para juntas soldadas de aço AISI 304 (laminado), durante um período de imersão de 120 horas, sem interrupções, conforme indica a norma | 64 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.3 | Ensaio de perda de massa | 66 |
| 3.4 | Ataque eletrolítico com ácido oxálico | 69 |
| 3.5 | Reativação potenciocinética eletroquímica | 69 |
| 4 | RESULTADOS | 71 |
| 4.1 | Ensaio de perda de massa (imersão por 240 h.) em corpos de prova sujeitos a tratamento térmico | 71 |
| 4.2 | Ensaio de perda de massa (imersão por 120 h.) em corpos de prova sujeitos a tratamento térmico | 71 |
| 4.3 | Juntas soldadas | 76 |
| 4.4 | Ensaio de perda de massa (imersão por 120 h.) em corpos de prova de juntas soldadas | 83 |
| 4.5 | Ensaio de reativação potenciocinética eletroquímica | 83 |
| 5 | CONCLUSÕES | 85 |
| 5.1 | Vantagens da prática F como método de avaliação | 85 |
| 5.2 | Desvantagens da prática F como método de avaliação | 85 |
| 5.3 | Avaliação da sensitização de juntas soldadas | 87 |
| 5.4 | Conclusões finais | 89 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 90 |

LISTA DE TABELAS

| | pag. |
|--|------|
| 1 Composição química, segundo a AISI, dos principais aços inoxidáveis austeníticos | 6 |
| 2 Composição química, segundo a AISI, dos principais aços inoxidáveis ferríticos | 7 |
| 3 Composição química dos principais aços inoxidáveis duplex | 7 |
| 4 Composição química, segundo a ACI, dos principais aços inoxidáveis fundidos | 8 |
| 5 Ambientes mais comuns de susceptibilidade à corrosão intergranular | 27 |
| 6 Faixas para o potencial de corrosão de aços inoxidáveis na água do mar | 28 |
| 7 Potenciais de eletrodo para os aços inoxidáveis 304, 316 e 321 em alguns meios ácidos | 28 |
| 8 Constantes de difusão dos diversos elementos de liga em uma matriz ferrítica (α e δ) e em uma matriz austenítica (γ), para diversas faixas de temperatura | 30 |
| 9 Principais tipos de eletrodo utilizados para a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos | 39 |
| 10 Parâmetros dos processos de soldagem mais usuais em aços inoxidáveis austeníticos | 41 |
| 11 Taxa média de corrosão observada em amostras aprovadas, sujeitas ao teste ASTM A262 - prática B | 50 |

| | pag. |
|---|------|
| 12 Taxa média de corrosão observada em amostras aprovadas, sujeitas ao teste ASTM A262 - prática C | 52 |
| 13 Valores limites de aceitação - reativação potenciocinética eletroquímica | 60 |
| 14 Resultados da análise química dos três materiais utilizados para os corpos de prova | 62 |
| 15 Resultados obtidos durante as primeiras 120 horas de ataque para a primeira parte dos ensaios realizados, descrita no item 3.2.1 | 74 |
| 16 Tabela comparativa com os resultados de todos os ensaios de perda de massa, descritos nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3 | 74 |
| 17 Resultados do ataque em solução com CuSO_4 , com variação na relação entre as áreas catódica e anódica | 75 |
| 18 Parâmetros de soldagem utilizados para os corpos de prova sujeitos aos ensaios iniciais de corrosão intergranular | 77 |
| 19 Resultados dos ensaios de avaliação da sensitização do aço AISI 304 (0,04%C) soldado, através do método da reativação potenciocinética eletroquímica | 84 |

LISTA DE FIGURAS

| | pag. |
|---|------|
| 1 Curva de polarização anódica característica de um metal passivado | 9 |
| 2 Efeito do acréscimo de cromo na resistência à corrosão intergranular de uma liga Fe-Cr, em uma solução 50% H ₂ SO ₄ com Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 9 |
| 3 Ilustração esquemática da precipitação de carbonetos no contorno de grão | 10 |
| 4 Ilustração esquemática do comportamento das curvas de polarização anódica de um aço inoxidável com uma zona empobrecida de cromo adjacente aos contornos de grão | 12 |
| 5 Mecanismos propostos para a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos | 13 |
| 6 Variação da porcentagem de cromo ao longo de um contorno de grão para três períodos de sensitização | 14 |
| 7 Diagrama de fase para uma constituição Cr-C | 15 |
| 8 Limite de solubilidade da fase γ (austenita) para ligas com 18%Cr e teor de níquel de 0 a 40% | 15 |
| 9 Curva TTS (tempo-temperatura-sensitização) para aços inoxidáveis AISI 304 | 17 |
| 10 Curva TTP (tempo-temperatura-precipitação) para aços inoxidáveis AISI 304 | 17 |

| | pag. |
|---|------|
| 11 Curva TTC (tempo-temperatura-corrosão) para um aço inoxidável AISI 347 em solução 65% HNO ₃ em ebulição..... | 18 |
| 12 Curvas TTP; influência do silício..... | 19 |
| 13 Curvas TTP; influência do cromo | 20 |
| 14 Curvas TTP; influência do nitrogênio | 21 |
| 15 Curvas TTP; influência do molibdênio | 22 |
| 16 Influência da temperatura e do período de retenção para a redissolução de carbonetos de nióbio precipitados no interior do grão | 23 |
| 17 Curvas TTP; influência do nióbio | 24 |
| 18 Curvas TTP; influência do titânio | 24 |
| 19 Diagrama Fe-Cr (diagrama de Kubashevski), com a presença da fase σ (sigma) | 26 |
| 20 Fase σ em um diagrama ternário Fe-Cr-Ni para variação da temperatura de 700°C a 900°C | 26 |
| 21 Influência da microestrutura (ferrítica: aço AISI 430; austenítica: aço AISI 304) na precipitação de carbonetos e na corrosão intergranular (incluídas as linhas de resfriamento da soldagem | 31 |
| 22 Relação tempo-temperatura durante o processo de soldagem com arco elétrico, para um aço AISI 304 | 33 |
| 23 Diagrama de fase para uma liga contendo 18%Cr-8%Ni: variação no teor de carbono | 36 |

| | pag. |
|----|---|
| 24 | Taxas máximas permissíveis de resfriamento contínuo para que não ocorra ataque intergranular no material. Aços AISI 304 37 |
| 25 | Representação esquemática dos principais componentes de uma junta soldada 39 |
| 26 | Polarização anódica potencioestática para ferro puro e para uma liga Fe-Cr contendo 10,5% de cromo em uma solução 1 N de H ₂ SO ₄ 49 |
| 27 | Efeito do cromo na corrente de polarização anódica de ligas Fe-Cr-Ni 8,3 a 9,8% de teor de níquel e variação no teor de cromo, em uma solução 2 N de H ₂ SO ₄ 49 |
| 28 | Relação entre o aumento de ataque intergranular e a concentração de H ₂ SO ₄ na solução 50 |
| 29 | Taxas de corrosão para um aço AISI 321 solubilizado e sensibilizado, em uma solução 50% H ₂ SO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ 51 |
| 30 | Taxas de corrosão para um aço AISI 321 solubilizado e sensibilizado, em uma solução 65% HNO ₃ 52 |
| 31 | Potenciais de eletrodo para um aço inoxidável AISI 304 medidos em uma solução com 16% de H ₂ SO ₄ e 6% de CuSO ₄ para duas condições (cobre metálico presente e ausente na solução) 55 |
| 32 | Efeito do grau de sensibilização na polarização anódica de um aço AISI 304 em uma solução 2 N de H ₂ SO ₄ a 90°C 58 |
| 33 | Curvas de polarização anódica de reativação para um aço AISI 304 sensibilizado por 4 horas a várias temperaturas, em uma solução 0,5 M de H ₂ SO ₄ + 0,01 M de KSCN 59 |

| | pag. |
|----|--|
| 35 | Dimensões dos corpos de prova utilizados para os ensaios 63 |
| 36 | Metodologia utilizada para a soldagem das chapas e medição da temperatura durante o resfriamento 65 |
| 37 | Vista da soldagem de um corpo de prova sob as condições controladas de velocidade, amperagem e tensão 66 |
| 38 | Bancada para os ensaios de perda de massa (ASTM A262 - práticas B e F) 68 |
| 39 | Vista geral do equipamento utilizado para a realização dos testes de reativação potenciocinética eletroquímica 70 |
| 40 | Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 5 min. a 675°C) para um período de 240 h.... 72 |
| 41 | Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 10 min. a 675°C) para um período de 240 h.... 72 |
| 42 | Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 15 min. a 675°C) para um período de 240 h.... 73 |
| 43 | Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 20 min. a 675°C) para um período de 240 h.... 73 |
| 44 | Deposição de cobre na superfície do corpo de prova tratado termicamente por 1 hora a 675°C, responsável pela redução percentual do ataque à medida que aumenta o grau de sensitização do material, na prática F 76 |
| 45 | Curva de resfriamento após a soldagem, obtida através de registrador, para a condição II, dentre as indicadas na Tabela 18 77 |

| | pag. |
|---|------|
| 46 Micrografias do corpo de prova soldado pela condição IV, a 3 mm da zona de fusão. Aumento de 140X e 370X | 78 |
| 47 Micrografias do corpo de prova soldado pela condição IV, a 8 mm da zona de fusão. Aumento de 140X e 370X | 79 |
| 48 Micrografia do corpo de prova soldado pela condição V, a 3 mm da zona de fusão. Aumento de 370X | 80 |
| 49 Micrografia do corpo de prova soldado pela condição V, a 8 mm da zona de fusão. Aumento de 370X | 80 |
| 50 Micrografia do corpo de prova soldado pela condição V, a 15 mm da zona de fusão. Aumento de 370X | 81 |
| 51 Micrografias do corpo de prova sujeito a tratamento térmico por 10 minutos a 675°C. Aumento de 140X e 370X | 81 |
| 52 Micrografias do corpo de prova sujeito a tratamento térmico por 20 minutos a 675°C. Aumento de 140X e 370X | 82 |
| 53 Micrografias do corpo de prova sujeito a tratamento térmico por 30 minutos a 675°C. Aumento de 140X e 370X | 82 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|---|--|
| IPT | Instituto de Pesquisas Tecnológicas |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| Cr | Cromo |
| Ni | Níquel |
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| ACI | American Casting Institute |
| Cr ₂ O ₃ | Óxido de cromo |
| Fe | Ferro |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Sulfato férrico |
| CuSO ₄ | Sulfato de cobre |
| M ₂₃ C ₆ | Carboneto de cromo |
| γ | Fase gama (austenita) |
| α | Fase alfa (ferrita) |
| δ | Fase delta (ferrita) |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| C | Carbono |
| Mo | Molibdênio |
| Nb | Nióbio |
| Ti | Titânio |
| σ | Fase sigma |
| NACE | National Association of Corrosion Engineers |
| ZTA | Zona termicamente afetada |
| ECS | Eletrodo de calomelano saturado |
| <i>N</i> | Normal |
| <i>M</i> | Molar |
| KSCN | Tiocianato de potássio |
| Pa | Grau de sensibilização (reativação potenciocinética eletroquímica) |
| ACG | Área do contorno de grão |

| | |
|--------------|--|
| As | Área da amostra (reativação potenciocinética eletroquímica) |
| h. | hora |
| min. | minuto |
| η | eficiência do processo de soldagem |
| I_1 | pico de ativação (reativação potenciocinética eletroquímica) |
| I_2 | pico de reativação (reativação potenciocinética eletroquímica) |

OBS: as demais abreviaturas que estão neste trabalho constam no Sistema Internacional de Unidades (SI).

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal trazer algumas informações adicionais de resultados comparativos com respeito a alguns métodos tradicionais de avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos, que constam na norma ASTM A262. Esses métodos, baseados em avaliação através de perda de massa, são conhecidos como prática B (solução com ácido sulfúrico 50% e sulfato férrico) e prática F (solução com ácido sulfúrico 50% e sulfato de cobre).

Além disso, serão discutidos em particular alguns itens com respeito aos processos de soldagem em aços inoxidáveis austeníticos e à eventual corrosão intergranular que ocorrerá como consequência desses processos.

Além dos testes de perda de massa para vários aços inoxidáveis aquecidos sob condições controladas, foram realizados ensaios de soldagem e verificação do resfriamento e dois testes eletroquímicos para a verificação do grau de sensitização de um aço AISI 304, sujeito a tratamentos térmicos e soldagem.

ABSTRACT

The main purpose of this work is to supply some additional information about the standard methods for evaluation of the susceptibility to intergranular corrosion in austenitic stainless steels, based on the ASTM practices A262. The standard practices analysed are named practice B (immersion in a solution of 50% sulfuric acid and ferric sulfate) and practice F (immersion in a solution of 50% sulfuric acid and copper sulfate), both of them based on weight loss.

Besides, some items concerning welding in austenitic stainless steels and the eventual intergranular corrosion resulting of welding will be discussed.

The experimental tests done during this work were tests of weight loss determination for different materials welded and subjected to heat treatment, welding and measurement of cooling and two electrochemical tests for determination of sensitization in the stainless steel AISI 304 subjected to heat treatment and welding.

1 INTRODUÇÃO

A proposta inicial para elaboração de um trabalho envolvendo a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos partiu de um interesse do pessoal técnico do Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, com o qual tenho estudado periodicamente, desde 1992, assuntos relacionados à corrosão e à proteção catódica.

O Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição tem uma experiência acumulada considerável com respeito aos ensaios de avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos, baseados na norma técnica A262 da ASTM e em outras normas similares, inclusive da ABNT.

Essa norma consiste em uma série de procedimentos, ou práticas, para a determinação quantitativa ou qualitativa da sensitização de um aço inoxidável que tenha sido submetido a tratamentos térmicos ou soldagem, ou que trabalhe a temperaturas elevadas. Nas versões mais recentes da norma ASTM A262 são sugeridas seis práticas, intituladas por letras, de A a F. Todas essas práticas serão descritas neste trabalho, com destaque para as práticas B (ácido sulfúrico - sulfato férrico) e F (ácido sulfúrico - sulfato de cobre).

A prática F (determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos com ácido sulfúrico 50% e sulfato de cobre) receberá atenção particular. Ela foi incluída nas normas da ASTM em 1986, e questiona-se o aumento do uso dessa prática com relação às demais, por diversas razões que serão discutidas neste trabalho.

Uma das dificuldades com respeito ao uso dessas práticas diz respeito ao critério de avaliação das mesmas. Uma rápida leitura na norma ASTM A262 nos mostra que essa entidade, assim como outras entidades de normalização, procura deixar os parâmetros de avaliação a critério de acordo firmado entre o fornecedor do material e a empresa que

fará uso do mesmo. Como referência, a norma indica um artigo publicado por M.H.Brown⁶⁰, que traz uma série de *taxas de aceitação* estabelecidas pela DuPont de Nemours Inc. e por outras empresas que utilizam aços inoxidáveis. Esse artigo não apresenta taxas de aceitação para a prática F.

Outra dificuldade que durante muitas décadas vem trazendo dúvidas para os usuários de aços inoxidáveis é a sensitização decorrente da soldagem, que por apresentar algumas diferenças com respeito aos tratamentos térmicos, será discutida com maior atenção neste trabalho.

A parte experimental do trabalho constará de uma avaliação dos resultados e do estabelecimento de um critério de aceitação para a prática F, para dois tipos de aços inoxidáveis austeníticos, e de uma avaliação quanto à sensitização de juntas soldadas para o aço inoxidável AISI 304. Para a sensitização decorrente da soldagem, será discutida a validade dos critérios de avaliação da norma ASTM A262 e a possibilidade de utilização de outros métodos de avaliação.

Será apresentado um estudo com respeito aos materiais a serem ensaiados, as causas da sensitização em aços inoxidáveis, a relação entre a sensitização dos materiais e a soldagem, e finalmente um resumo teórico das práticas de avaliação da norma ASTM A262. Em seguida será feita uma descrição de toda a parte experimental, incluindo material e equipamento para os ensaios, métodos e procedimentos.

Os resultados desse trabalho deverão servir como critério de avaliação para o pessoal de Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição do IPT, de forma que, quando novos ensaios forem solicitados, esse pessoal disponha de mais parâmetros de avaliação de uma prática ainda pouco explorada - a prática F. As empresas de maior interesse por estudos relativos à corrosão intergranular são a indústria química e siderúrgica. No campo de engenharia oceânica, uma vez que a água salgada também representa um meio seletivo que provoca corrosão intergranular, também há interesse, embora outros tipos de corrosão (corrosão galvânica, corrosão sob tensão) sejam de maior importância.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

A grande maioria das ligas metálicas é susceptível a algum tipo de ataque intergranular, cuja intensidade dependerá de fatores metalúrgicos, tais como a composição química da liga e os tratamentos térmicos aos quais a mesma foi sujeita¹. Contudo, devido à sua larga utilização principalmente em condições onde a alta resistência à corrosão torna-se necessária, os aços inoxidáveis merecem atenção em particular. Destes, os mais empregados são os austeníticos, com destaque para a composição 18%Cr-8%Ni (AISI 304).

Nos aços inoxidáveis, a corrosão intergranular é geralmente resultado da sensitização. Este termo é usualmente empregado para descrever tratamentos térmicos que podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular². O período de exposição térmica para sensibilizar um aço pode ser relativamente curto, como ocorre em processos de soldagem, ou mais longo, como ocorre em equipamentos sujeitos a temperaturas de trabalho elevadas.

2.2 Classificação dos aços inoxidáveis^{3,4}

São considerados aços inoxidáveis aquelas ligas que contêm predominantemente ferro e uma porcentagem de cromo não inferior a 10%⁵. Vários outros elementos também podem ser introduzidos, como mostram as Tabelas 1, 2 e 3, com o objetivo de melhorar suas características de resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas. O teor desses elementos determinará a sua microestrutura e as fases que se formarão quando aquecidos ou resfriados. Essas fases são a austenita, ferrita e martensita, e os aços inoxidáveis são

portanto classificados em austeníticos, ferríticos, martensíticos e "duplex", em função da fase predominante.

2.2.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos contém em sua matriz uma porcentagem de cromo mínima de 16%, uma porcentagem de níquel mínima de 8% e teor de carbono variando entre 0,02% e 0,15%. Outros elementos são usualmente acrescentados, como o molibdênio, cuja finalidade principal é aumentar a resistência à corrosão em ambientes com cloretos. Sua microestrutura cristalina é predominantemente cúbica de face centrada.

Os aços austeníticos são classificados, de acordo com a AISI, nas séries 200 e 300. Não são ferro-magnéticos e possuem baixo limite de escoamento e alta ductilidade em relação aos martensíticos. Dentre esses aços o de uso mais freqüente é o AISI 304, como mencionado anteriormente. A Tabela 1 apresenta a composição química usual dos principais aços inoxidáveis austeníticos.

2.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem uma microestrutura cristalina predominantemente cúbica de corpo centrado, contendo como elementos principais o ferro e cromo, cujo teor varia entre 14,5% e 27,0%, o que lhes confere uma boa resistência à corrosão. São ferro-magnéticos e possuem limite de escoamento relativamente alto e baixa ductilidade.

A Tabela 2 apresenta a composição química usual dos principais aços inoxidáveis ferríticos.

2.2.3 Aços inoxidáveis duplex⁶

Aços inoxidáveis com uma microestrutura composta de um número aproximadamente igual de contornos de grão alfa-alfa e gama-gama, cuja soma é similar ao número de interfaces alfa-gama, são conhecidos como aços duplex. Além disso, a fração volumétrica de ambas as fases deve ser próxima de 50%. O *Metals Handbook*¹ dá uma definição mais imprecisa para uma estrutura duplex, chamando-a simplesmente de uma estrutura composta por duas fases.

O grupo dos aços inoxidáveis duplex com microestrutura ferrítica-austenítica tem tido recentemente um grande desenvolvimento quando comparado com as outras classes de aços inoxidáveis, devido às boas propriedades que eles apresentam. Eles possuem quase o dobro do limite de escoamento dos aços ferríticos e austeníticos tradicionais e alongamento maior que os martensíticos, sendo endurecíveis por precipitação.

A Tabela 3 apresenta a composição química usual dos principais aços inoxidáveis duplex.

2.2.4 Aços inoxidáveis fundidos

A composição química dos aços inoxidáveis fundidos muitas vezes difere dos forjados e laminados, mencionados acima, devido às características necessárias para a fundibilidade do aço.

Entretanto, os aços fundidos mais comuns, classificados de acordo com a ACI, têm composição química semelhante a alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, como mostra a Tabela 4. Sua estrutura metalográfica, entretanto, pode ser distinta, devido ao processo de fabricação, o que confere a um aço inoxidável fundido propriedades

mecânicas e de resistência à corrosão diferentes das do aço forjado e laminado correspondente.

Tabela 1 - Composição química, segundo a AISI, dos principais aços inoxidáveis austeníticos

| Grau AISI | Composição química usual | | | | | | | | |
|--------------|--------------------------|-------------|-------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo | outros |
| 201 | 0,15 | 5,60 a 7,50 | 0,06 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 3,50 a 5,50 | | 0,25N |
| 202 | 0,15 | 7,50 a 10,0 | 0,06 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 4,00 a 6,00 | | 0,25N |
| 205 | 0,12 a 0,25 | 14,0 a 15,5 | 0,03 | 0,03 | 0,50 | 16,5 a 18,0 | 1,00 a 1,75 | | 0,32 a 0,40N |
| 301 | 0,15 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 6,00 a 8,00 | | |
| 302 | 0,15 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 8,00 a 10,0 | | |
| 302B | 0,15 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 2,00 a 3,00 | 17,0 a 19,0 | 8,00 a 10,0 | | |
| 303 | 0,15 | 2,00 | 0,2 | 0,15 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 8,00 a 10,0 | 0,60 | |
| 3030Se | 0,15 | 2,00 | 0,2 | 0,06 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 8,00 a 10,0 | | 0,15Se min. |
| 304 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,0 a 20,0 | 8,00 a 10,5 | | |
| 304L | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,0 a 20,0 | 8,00 a 12,0 | | |
| S30430 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 8,00 a 10,0 | | 3,0 a 4,0Cu |
| 304N | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,0 a 20,0 | 8,00 a 10,5 | | 0,10 a 0,16N |
| 305 | 0,12 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 10,5 a 13,0 | | |
| 308 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 19,0 a 21,0 | 10,0 a 12,0 | | |
| 309 | 0,2 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 22,0 a 24,0 | 12,0 a 15,0 | | |
| 309S | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 22,0 a 24,0 | 12,0 a 15,0 | | |
| 310 | 0,25 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,50 | 24,0 a 26,0 | 19,0 a 22,0 | | |
| 310S | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,50 | 24,0 a 26,0 | 19,0 a 22,0 | | |
| 314 | 0,25 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,50 a 3,00 | 23,0 a 26,0 | 19,0 a 22,0 | | |
| 316 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 10,0 a 14,0 | 2,00 a 3,00 | |
| 316F | 0,08 | 2,00 | 0,2 | 0,10 min. | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 10,0 a 14,0 | 1,75 a 2,50 | |
| 316L | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 10,0 a 14,0 | 2,00 a 3,00 | |
| 316N | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 10,0 a 14,0 | 2,00 a 3,00 | 0,10 a 0,16N |
| 317 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,0 a 20,0 | 11,0 a 15,0 | 3,00 a 4,00 | |
| 317L | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 18,0 a 20,0 | 11,0 a 15,0 | 3,00 a 4,00 | |
| 321 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 9,00 a 12,0 | | Ti: 5xC min. |
| 329 | 0,1 | 2,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 25,0 a 30,0 | 3,00 a 6,00 | 1,00 a 2,00 | |
| 330 | 0,08 | 2,00 | 0,04 | 0,03 | 0,75 a 1,50 | 17,0 a 20,0 | 34,0 a 37,0 | | 0,1Ta, 0,2Nb |
| 347 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 9,00 a 13,0 | | Nb: 10xC min. |
| 348 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 17,0 a 19,0 | 9,00 a 13,0 | | Nb: 10xC min. |
| 394 | 0,08 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 15,0 a 17,0 | 17,0 a 19,0 | | |

Tabela 2 - Composição química, segundo a AISI, dos principais aços inoxidáveis ferríticos.

| Grau AISI | Composição química usual | | | | | | | |
|--------------|--------------------------|------|-------|-------|------|--------------|-------------|------------------------|
| | C | Mn | P | S | Si | Cr | Mo | outros |
| 405 | 0,08 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 11,5 a 14,5 | | 0,10 a 0,30 Al |
| 409 | 0,08 | 1,00 | 0,045 | 0,045 | 1,00 | 10,5 a 11,75 | | Ti: 6xC - 0,75 |
| 429 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 14,0 a 16,0 | | |
| 430 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | | |
| 430F | 0,12 | 1,25 | 0,06 | 0,15 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 0,60 | |
| 430FSe | 0,12 | 1,00 | 0,06 | 0,06 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | | 0,15 Si min. |
| 434 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 0,75 a 1,25 | |
| 436 | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 16,0 a 18,0 | 0,75 a 1,25 | Nb: 5xC - 0,70 |
| 442 | 0,20 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 18,0 a 23,0 | | |
| 444 | 0,25 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 17,5 a 19,5 | | (Ti+Nb): 0,2+4xC+N)0,8 |
| 446 | 0,20 | 1,50 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 23,0 a 27,0 | | 0,25N |

Tabela 3 - Composição química dos principais aços inoxidáveis duplex

| Nome de Mercado | Composição química usual | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------------|-------------|-------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo | outros |
| 2205 | 0,03 | 2,00 | 0,03 | 0,02 | 1,00 | 21,0 a 23,0 | 4,50 a 6,50 | 2,50 a 3,50 | 0,08 a 0,20N |
| 44LN | 0,03 | 2,00 | 0,045 | 0,03 | 1,00 | 24,0 a 26,0 | 5,50 a 6,50 | 1,20 a 2,00 | 0,14 a 0,20N |
| DP-3 | 0,03 | 1,00 | 0,03 | 0,03 | 0,75 | 24,0 a 26,0 | 5,50 a 7,50 | 2,50 a 3,50 | 0,2 a 0,8Cu, 0,1 a 0,3N |
| 3RE60 | 0,03 | 1,20 a 2,00 | 0,03 | 0,03 | 1,40 a 2,00 | 18,0 a 19,0 | 4,25 a 5,25 | 2,50 a 3,00 | |
| Ferrium 255 | 0,04 | 1,50 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 24,0 a 27,0 | 4,50 a 6,50 | 2,00 a 4,00 | 1,5 a 2,5Cu, 0,1 a 0,25N |
| 7Mo-PLUS | 0,03 | 2,00 | 0,035 | 0,01 | 0,60 | 26,0 a 29,0 | 3,50 a 5,20 | 1,00 a 2,50 | 0,15 a 0,35N |

2.3 Corrosão intergranular: teoria básica

2.3.1 Passivação

Para que se compreenda quais as causas que levam ao ataque intergranular, torna-se necessário apresentar alguns conceitos da teoria básica da corrosão eletroquímica e da passivação dos aços inoxidáveis.

Tabela 4 - Composição química, segundo a ACI, dos principais aços inoxidáveis

Tabela 4 - Composição química, segundo a ACI, dos principais aços inoxidáveis fundidos.

| Grau ACI | Grau AISI | Composição química usual | | | | | | | |
|----------|-----------|--------------------------|------|-------|------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| | | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | outros |
| CA-15 | 410 | 0,15 | 1,00 | 0,04 | 0,04 | 1,50 | 11,5 a 14,0 | 1,00 | 0,50Mo |
| CA-15M | | 0,15 | 1,00 | 0,04 | 0,04 | 0,65 | 11,5 a 14,0 | 1,00 | 0,15 a 1,00 Mo |
| CA-40 | 420 | 0,20 a 0,40 | 1,00 | 0,04 | 0,04 | 1,50 | 11,5 a 14,0 | 1,00 | 0,5Mo |
| CA-6NM | | 0,06 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,00 | 11,5 a 14,0 | 3,5 a 4,5 | 0,4 a 1,0 Mo |
| CA-6N | | 0,06 | 0,50 | 0,02 | 0,02 | 1,00 | 10,5 a 12,0 | 6,0 a 8,0 | |
| CB-30 | 431 | 0,30 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,50 | 18,0 a 21,0 | 2,00 | |
| CB-7Cu-1 | | 0,07 | 0,70 | 0,035 | 0,03 | 1,00 | 14,0 a 15,5 | 4,5 a 5,5 | 0,15-0,35Nb, 0,05N, 2,5-3,2Cu |
| CB-7Cu-2 | | 0,07 | 0,70 | 0,035 | 0,04 | 1,00 | 14,0 a 15,5 | 4,5 a 5,5 | 0,15-0,35Nb, 0,05N, 2,5-3,2Cu |
| CC-50 | 446 | 0,50 | 1,00 | 0,04 | 0,04 | 1,50 | 26,0 a 30,0 | 4,00 | |
| CD-4MCu | | 0,04 | 1,00 | 0,04 | 0,04 | 1,00 | 24,5 a 26,5 | 4,75 a 6,00 | 1,75-2,25Mo, 2,75-3,25Cu |
| CE-30 | | 0,30 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 26,0 a 30,0 | 8,0 a 11,0 | |
| CF-3 | 304L | 0,03 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 17,0 a 21,0 | 8,0 a 11,0 | |
| CF-8 | 304 | 0,08 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 18,0 a 21,0 | 8,0 a 11,0 | |
| CF-20 | 302 | 0,20 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 18,0 a 21,0 | 8,0 a 11,0 | |
| CF-3M | 316L | 0,03 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 1,50 | 17,0 a 21,0 | 9,0 a 13,0 | 2,0 a 3,0 Mo |
| CF-8M | 316 | 0,08 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 18,0 a 21,0 | 9,0 a 12,0 | 2,0 a 3,0 Mo |
| CF-8C | 347 | 0,08 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 18,0 a 21,0 | 9,0 a 12,0 | 3xC min., 1,0 max.Nb |
| CF-16F | 303 | 0,16 | 1,50 | 0,17 | 0,04 | 2,00 | 18,0 a 21,0 | 9,0 a 12,0 | 1,5Mo, 0,20 a 0,35Se |
| CG-12 | | 0,12 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 20,0 a 23,0 | 10,0 a 13,0 | |
| CG-8M | 316 | 0,08 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 1,50 | 18,0 a 21,0 | 9,0 a 13,0 | 3,0 a 4,0 Mo |
| CH-20 | 309 | 0,20 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 22,0 a 26,0 | 12,0 a 15,0 | |
| CK-20 | 310 | 0,20 | 2,00 | 0,04 | 0,04 | 2,00 | 23,0 a 27,0 | 19,0 a 22,0 | |
| CN-7M | | 0,07 | 1,50 | 0,04 | 0,04 | 1,50 | 19,0 a 22,0 | 27,5 a 30,5 | 2,0 a 3,0 Mo, 3,0 a 4,0 Cu |
| CN-7MS | | 0,07 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 2,50 A 3,50 | 18,0 a 20,0 | 22,0 a 25,0 | 2,0 a 3,0 Mo, 3,0 a 4,0 Cu |
| CW-12M | | 0,12 | 1,00 | 0,04 | 0,03 | 1,50 | 15,5 a 20,0 | bal | 7,5Fe |
| CY-40 | | 0,40 | 1,50 | 0,03 | 0,03 | 3,00 | 14,0 a 17,0 | bal | 11,0Fe |
| CZ-100 | | 1,00 | 1,50 | 0,03 | 0,03 | 2,00 | | bal | 3,0Fe, 1,25Cu |

Mesmo quando sujeita a exposição em ambiente corrosivo, uma liga Fe-Cr com mais de 12% de cromo formará uma camada protetora de Cr_2O_3 , quando o potencial entre o metal e o meio for superior a um determinado valor, conhecido por *Potencial de Flade* (E_f). Nessas condições, diz-se que o material encontra-se *passivado*, enquanto que para potenciais abaixo de E_f , diz-se que o metal encontra-se em estado *ativo*. A Figura 1 traz a curva de polarização esquemática de um metal passivado⁸. Portanto, o acréscimo de cromo à liga favorece a proteção do material de forma significativa, conforme está ilustrado na Figura 2¹, que mostra o efeito da quantidade de cromo em uma liga Fe-Cr

(aços inoxidáveis ferríticos) quando imersa em solução de 50% H_2SO_4 com $Fe_2(SO_4)_3$ em ebulição.

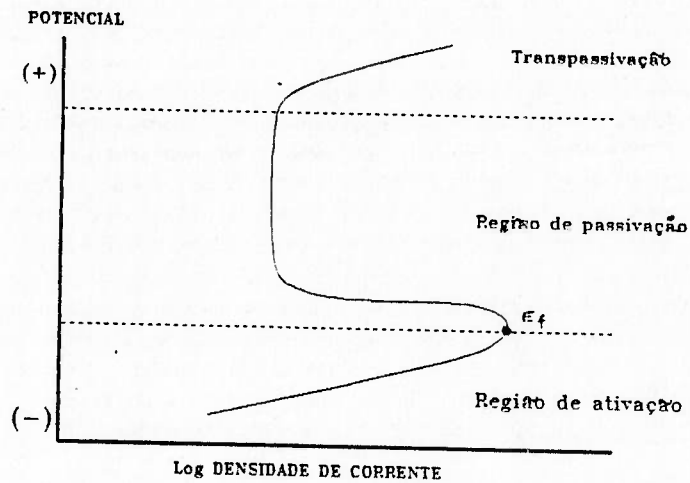


FIGURA 1 - Curva de polarização anódica característica de um metal passivado (Ref: Corrosão e proteção contra a corrosão de metais, IPT-1983).

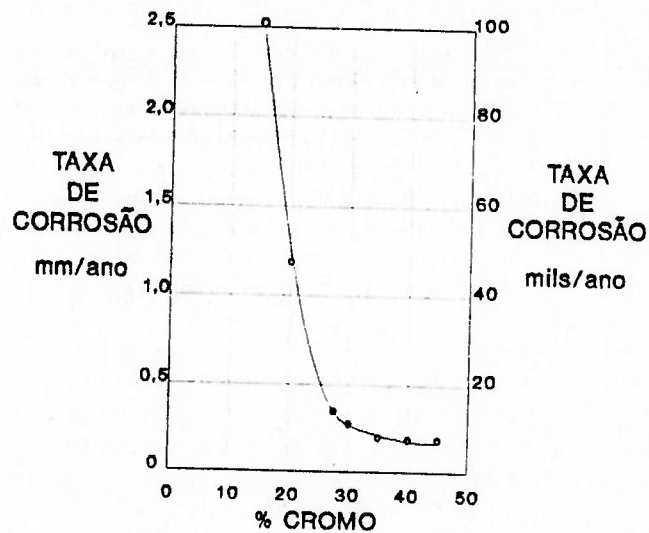


FIGURA 2 - Efeito do acréscimo de cromo na resistência à corrosão intergranular de uma liga Fe-Cr, em uma solução 50% H_2SO_4 com $Fe_2(SO_4)_3$ (Ref: Metallurgically influenced corrosion, Metals handbook, vol.13).

A corrosão intergranular ocorre quando a taxa de corrosão nos contornos do grão excede a taxa de corrosão da matriz.

Devido à alta afinidade do elemento de liga majoritário, o cromo, com o carbono, há uma forte tendência à formação de carbonetos de cromo do tipo $(Cr,Fe)_{23}C_6$ (usualmente designado $M_{23}C_6$), com até 70% de cromo. O contorno de grão, por ser mais reativo que a matriz¹, favorece a precipitação desses carbonetos. A Figura 3⁵ ilustra esse fenômeno.

Portanto, a diferença na taxa de corrosão é em geral resultante de diferenças de composição entre o contorno de grão e a matriz.

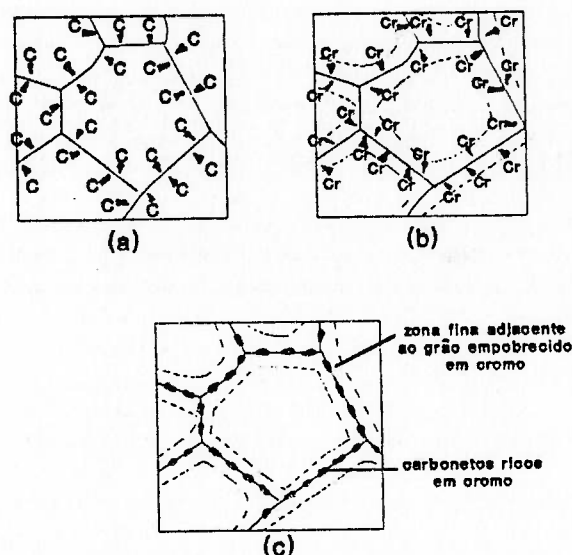


FIGURA 3 - Ilustração esquemática da precipitação de carbonetos no contorno de grão; (a) todo o carbono difunde-se para os contornos; (b) somente o cromo das regiões vizinhas do contorno dirige-se ao mesmo; (c) ocorre precipitação de carbonetos ricos em cromo e empobrecimento de cromo na região adjacente aos contornos (*Ref: Corrosão e proteção contra a corrosão no sistema elétrico, IPT-1994*).

2.3.2 *Mecanismos propostos*

Foram propostos vários mecanismos para a ocorrência da corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos, a partir da precipitação dos carbonetos de cromo. Os principais foram os seguintes:

1. A teoria da tensão, segundo a qual a estrutura cristalina da matriz se apresenta distorcida em relação aos precipitados. Devido a essa distorção, segundo essa teoria, os precipitados passariam a ter um comportamento anódico com relação à matriz;
2. A teoria eletroquímica, segundo a qual a região empobrecida em cromo tem caráter menos nobre do que a matriz, caracterizando portanto uma corrosão galvânica. Além disso, a baixa relação de áreas entre a superfície anódica e a catódica resulta em um ataque galvânico mais veloz¹⁰. Os carbonetos de cromo são resistentes, mas a região empobrecida em cromo teria um comportamento anódico semelhante ao do próprio ferro.
Baumel e colaboradores¹¹ argumentam que esse mecanismo sozinho provocaria um ataque muito menos localizado do que se é normalmente observado;
3. A teoria da zona empobrecida, sugerida por Strauss¹² e Bain¹³, mecanismo este que provocaria o empobrecimento da matriz adjacente ao contorno de grão. Essas regiões pobres em cromo seriam atacadas preferencialmente em meios específicos. Pelo fato do cromo ser o responsável pelo aumento da resistência à corrosão, a diminuição do seu teor localmente, como prevê o mecanismo da zona empobrecida, também aumenta a susceptibilidade a outras formas de corrosão, como pite, corrosão por frestas e corrosão sob tensão nas áreas afetadas¹;

4. A combinação dos efeitos da zona empobrecida em cromo com o caráter mais nobre dos carbonetos, ou seja, uma associação dos efeitos da teoria eletroquímica com a da zona empobrecida.

A Figura 4¹ mostra o comportamento das curvas de polarização anódica de um aço inoxidável com a região empobrecida em cromo próxima ao contorno de grão.

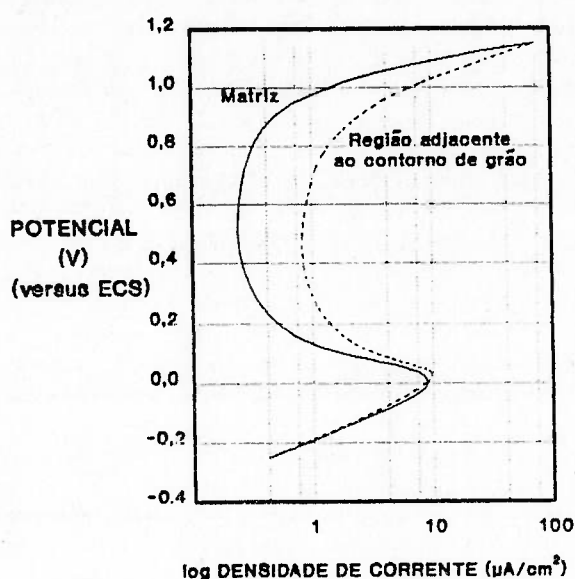


FIGURA 4 - Ilustração esquemática do comportamento das curvas de polarização anódica de um aço inoxidável com uma zona empobrecida de cromo adjacente aos contornos de grão (Ref: Metallurgically influenced corrosion, Metals handbook, Vol.13).

Os mecanismos propostos estão esquematizados na Figura 5⁹. Essas teorias foram revisadas por outros autores^{11,14}, que concluíram que a teoria da zona empobrecida é a mais plausível. Além disso, vários outros argumentos são favoráveis a essa teoria, entre eles métodos indiretos, cálculos de difusão e observações diretas em microscópios eletrônicos de transmissão.

Os métodos indiretos são baseados em observações de efeitos que seriam esperados pela presença de martensita nas vizinhanças dos contornos de grão e determinações

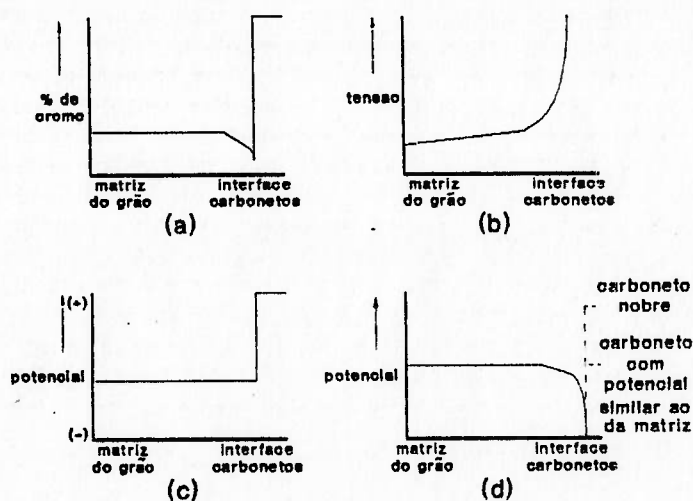


FIGURA 5 - Mecanismos propostos para a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos; (a) empobrecimento do cromo; (b) tensão; (c) teoria eletroquímica, carboneto mais nobre; (d) teoria eletroquímica, região empobrecida em cromo mais ativa (Ref: Henthorn, M., Intergranular corrosion of iron and nickel based alloys, ASTM STP 516).

quantitativas dos teores de cromo dissolvidos em soluções que atacam preferencialmente os contornos¹⁶. Cálculos da variação do teor de cromo junto a carbonetos vêm sendo realizados a partir de dados termodinâmicos, com o auxílio de computadores^{17,18} mostrando resultados compatíveis com observações práticas (Figura 6).

2.4 Efeitos metalúrgicos na corrosão de aços inoxidáveis

2.4.1 Considerações gerais

A distribuição do carbono é provavelmente a mais importante variável influenciando a susceptibilidade dos aços inoxidáveis à corrosão intergranular, além de ser este um elemento com forte tendência à formação de carbonetos. A Figura 7¹⁹ mostra o diagrama

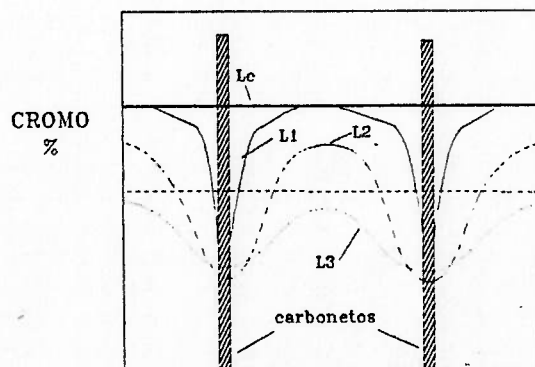


FIGURA 6 - Variação da porcentagem de cromo ao longo de um contorno de grão para três períodos de sensibilidade (Ref: Cihal, V.; Intergranular corrosion of steels and alloys, 1984).

de fase para uma constituição cromo-carbono, com os diversos tipos de carbonetos produzidos em função da quantidade de carbono.

A susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis aumenta com o aumento do teor de carbono. Apesar do carbono ser solubilizado em temperaturas da ordem de 1035°C, sua solubilidade em aços inoxidáveis é muito restrita em temperaturas mais baixas. A temperatura ambiente, a solubilidade do carbono é aproximadamente 0,006% em aços austeníticos e ainda menor em aços ferríticos. A Figura 8¹⁹ mostra os limites de solubilidade da fase γ (austenita) para ligas com 18% de cromo e variação do teor de níquel de 0 a 40%.

Tanto a precipitação de carbonetos quanto o ataque intergranular estão relacionados diretamente com a temperatura e o tempo.

Genericamente, quando os aços inoxidáveis austeníticos são resfriados ou aquecidos na faixa de 425°C a 825°C, os carbonetos de cromo se precipitam nos contornos dos grãos.

A taxa de difusão do cromo na austenita é lenta nas temperaturas de precipitação,

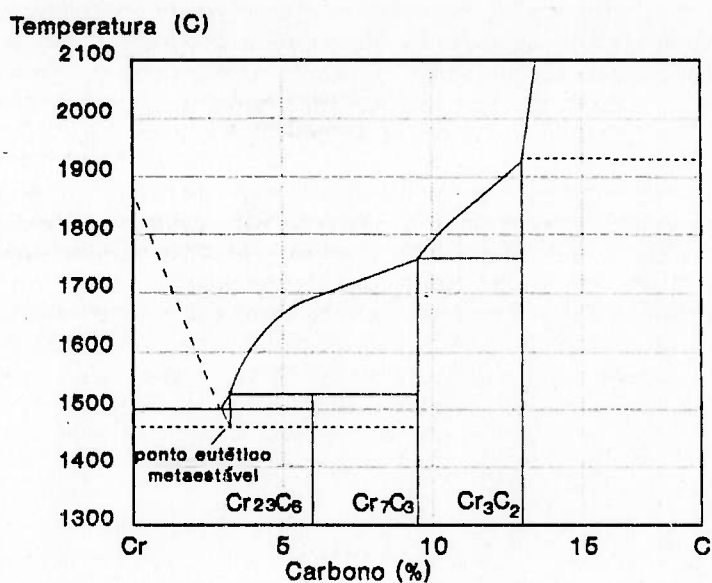


FIGURA 7 - Diagrama de fase para uma constituição Cr-C (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

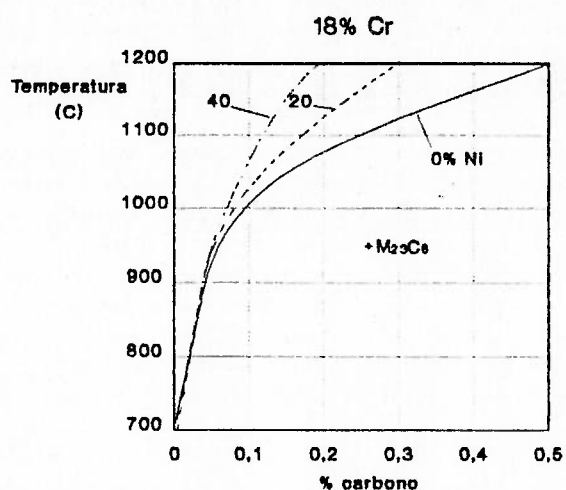


FIGURA 8 - Limite de solubilidade da fase γ (austenita) para ligas com 18%Cr e teor de níquel de 0 a 40% (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

conforme verifica-se na Tabela 8 (Ítem 2.6.1). Portanto a zona empobrecida persiste e o aço permanece sensitizado.

2.4.2 *Curvas TTS-TTP-TTC*

As curvas TTS (tempo-temperatura-sensitização) para os aços inoxidáveis são de grande utilidade para a predição da sensitização e eventual ataque intergranular. Nas diversas referências que apresentam tais curvas^{3,4,20,28}, não estão especificados quais os critérios utilizados para sua construção. Porém, há dois critérios de avaliação quantitativa⁴² que poderiam levar a resultados que, estabelecendo-se parâmetros adequados, levariam às curvas TTS, a saber:

- avaliação da porcentagem de ataque intergranular, pela contagem de grãos com precipitados após o ataque através do teste A262-prática A da ASTM, que será explicado no item 2.9.1 deste trabalho;
- avaliação da porcentagem de penetração intergranular após o ataque através do teste A262-prática E da ASTM, que será explicado no item 2.9.5 deste trabalho.

A Figura 9 traz uma curva TTS para aços inoxidáveis AISI 304 com várias porcentagens de carbono na liga. Os valores abaixo de 0,03%, no caso, dizem respeito ao aço 304L, que por ter menor quantidade de carbono será mais resistente ao ataque intergranular.

Uma limitação das curvas apresentadas na Figura 9 é o fato delas não apresentarem nenhuma correlação entre os parâmetros de sensitização do material, a precipitação de carbonetos e o ataque intergranular. Uma interpretação mais recente seria uma curva TTP (tempo-temperatura-precipitação). A Figura 10 mostra uma curva TTP, também para um aço inoxidável 304, onde verifica-se que à temperatura de 800°C há precipitação de carbonetos de imediato, sem que ocorra ataque intergranular, enquanto que o ataque intergranular ocorreria somente após 10 horas de exposição.

A Figura 11⁹ já ilustra, para um caso específico, o grau de corrosão do material através de sua perda de massa, após o ataque através do teste A262-prática C da ASTM, que será explicado no item 2.9.3 deste trabalho.

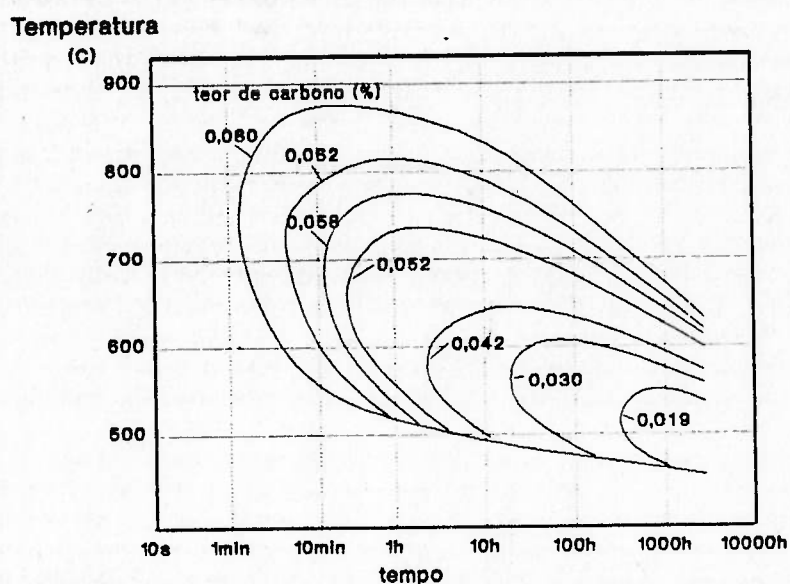


FIGURA 9 - Curva TTS (tempo-temperatura-sensitização) para aços inoxidáveis AISI 304 (Ref: Corrosion of stainless steels, Metals handbook, Vol.13).

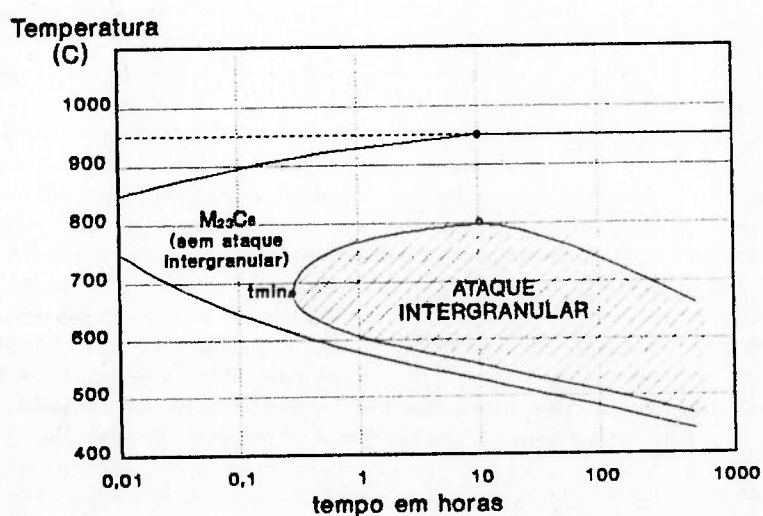


FIGURA 10- Curva TTP (tempo-temperatura-precipitação) para aços inoxidáveis AISI 304 (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

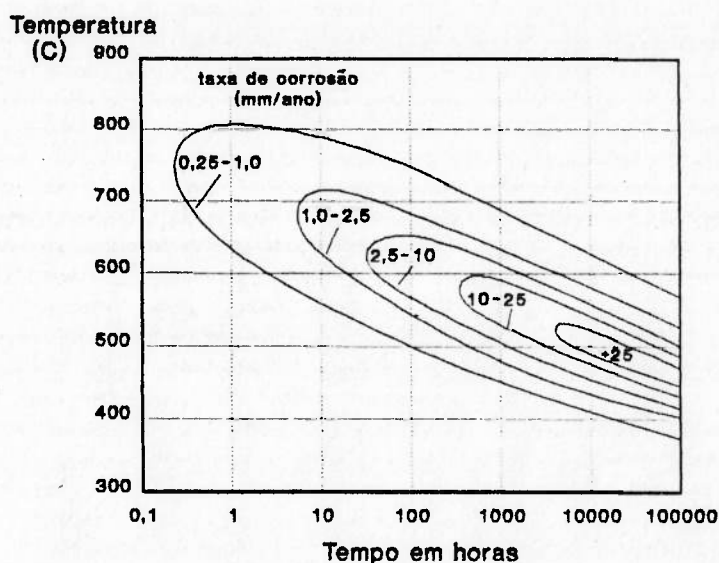


FIGURA 11- Curva TTC (tempo-temperatura-corrosão) para um aço inoxidável AISI 347 em solução 65% HNO₃ em ebulição (Ref: Henthorn, M.; Intergranular corrosion in iron and nickel based alloys, ASTM STP 516).

2.4.3 Influência dos elementos de liga

2.4.3.1 Influência do níquel

O aumento do teor de níquel, conforme mostrado na Figura 8, resultará em um aumento da atividade do carbono e uma redução da solubilidade do mesmo. Entretanto, essa influência é normalmente verificada quando o teor de níquel é superior a 20%.

2.4.3.2 Influência do silício

Na grande maioria dos aços inoxidáveis austeníticos, o teor de silício não ultrapassa 1%. Porém, caso haja um aumento significativo do teor de silício na liga, o silício também aumenta a atividade do carbono, mas sua influência é muito mais significativa do que a

do níquel. A Figura 12 mostra a influência do teor de silício em uma liga com 18%Cr-15%Ni e baixo teor de carbono (menos de 0,03%).

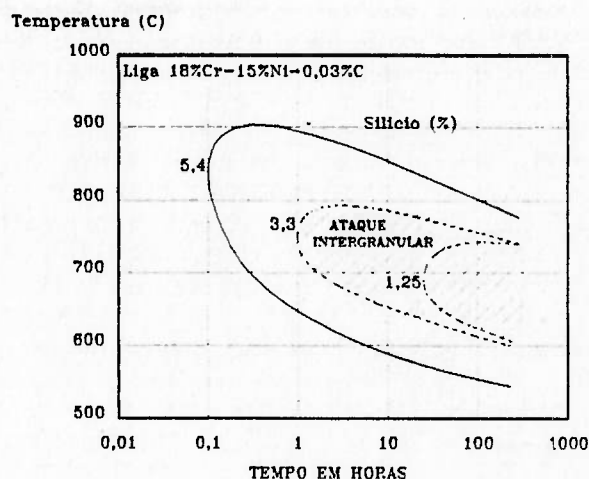


FIGURA 12- Curvas TTP; influência do silício (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

2.4.3.3 Influência do cromo

O cromo exerce uma forte influência na área de precipitação de $M_{23}C_6$ e, portanto, no ataque intergranular. Com maiores quantidades de cromo, o tempo para atingir o limite de resistência à deposição do cromo nos contornos de grão passa a intervalos maiores. Isso é mais evidente em ligas com teor de carbono menor que 0,03% do que em ligas com alto teor de carbono.

Além disso, um teor de carbono mais alto facilitará a difusão do cromo nas regiões empobrecidas do mesmo.

O efeito do acréscimo de cromo em uma liga com 13%Ni-3%Mo (0,03%C) pode ser visualizado em uma curva TTC, conforme indicado na Figura 13.

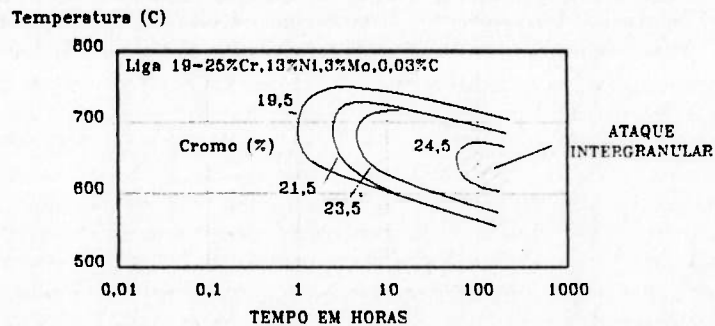


FIGURA 13- Curvas TTP; influência do cromo (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

2.4.3.4 Influência do nitrogênio

O efeito do nitrogênio é de particular importância para o comportamento, no que diz respeito a precipitação de carbonetos, dos aços inoxidáveis.

Esse elemento, além de alterar as propriedades de resistência à tração dos aços inoxidáveis, reduz consideravelmente a precipitação de carbonetos à medida que aumenta o seu teor na liga. O nitrogênio pode provocar corrosão intergranular devido à precipitação de nitretos de cromo, mas apenas quando o teor de carbono for extremamente baixo (menor que 0,01%). Como os aços inoxidáveis convencionais têm teores de carbono mais elevados, os carbonetos tipo $M_{23}C_6$ se precipitarão antes dos nitretos. A precipitação em aços cromo-níquel-molibdênio, como por exemplo o aço 17%Cr-13%Ni-5%Mo (0,03%C) será alterada com o acréscimo de nitrogênio a intervalos muito maiores, como está indicado na Figura 14.

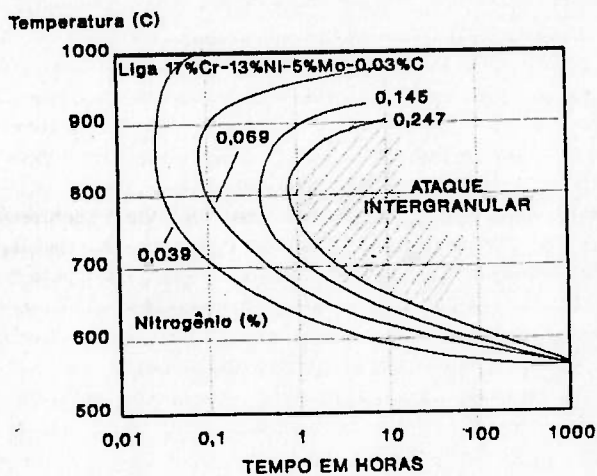


FIGURA 14- Curvas TTP; influência do nitrogênio (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

2.4.3.5 Influência do molibdênio

O molibdênio influencia no processo de precipitação de carbonetos em aços inoxidáveis, uma vez que esse elemento de liga reduz a solubilidade do carbono na austenita. A precipitação de carbonetos é acelerada em temperaturas mais elevadas, onde a solubilidade reduzida do carbono é verificada. Em temperaturas menos elevadas (por exemplo, 600°C), a precipitação será menor para o aço 18%Cr-12%Ni-2,5%Mo (AISI 316) do que para o aço 18%Cr-8%Ni (AISI 304), conforme mostrado na Figura 15.

Em aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, os carbonetos $M_{23}C_6$ se precipitam inicialmente em temperaturas entre 750°C e 850°C. À medida que o período de aquecimento se estende, estes carbonetos se associam ao molibdênio, o qual inicialmente forma carbonetos mistos de Fe-Cr-Mo, que se convertem para a fase CHI ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$) com aproximadamente 1% de carbono.

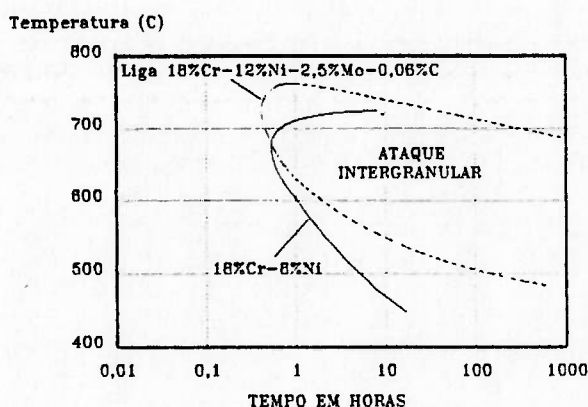


FIGURA 15- Curvas TTP; influência do molibdênio (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

2.4.3.6 Influência do titânio e nióbio

O titânio e o nióbio são elementos com uma forte tendência à precipitação de carbonetos. Eles são utilizados, portanto, para retenção do carbono em forma de carbonetos "estáveis" de titânio e nióbio, dessa forma reduzindo a precipitação de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e limitando a susceptibilidade das ligas à corrosão intergranular. De acordo com a Figura 8, um aço com 18%Cr e 10-20%Ni dissolverá aproximadamente 0,1%C a 1050°C. Entretanto, se o carbono for retido pelo titânio e nióbio, a dissolução do mesmo pela matriz austenítica ocorrerá a temperaturas mais elevadas, como mostra a Figura 16, no caso de acréscimo de nióbio. Após 1 hora a 1050°C, apenas 25% do carbono se dissolve. A 1200°C, aproximadamente 50% e a 1300°C, 70 a 80%, com o restante sendo retido pelo nióbio como carboneto de nióbio.

Portanto, o acréscimo de titânio e nióbio formará carbonetos mais estáveis, que removem o carbono das matrizes e evitam a precipitação de carbonetos de cromo.

Os aços inoxidáveis mais comuns com esses elementos são conhecidos como aços "estabilizados", graus AISI 321 e AISI 347. Conforme mostrado na Tabela 1, o aço AISI 321 contém um mínimo de $5 \times C + N$ % de titânio e o aço AISI 347 contém um mínimo de $8 \times C$ % de nióbio. A Figura 17 mostra o efeito do nióbio na precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ e o ataque intergranular em um aço inoxidável 347 contendo 0,06%C e 0,64%Nb. Uma comparação com a Figura 10, para um aço inoxidável não-estabilizado e com 0,06%C, mostra com clareza os efeitos do nióbio. A Figura 18 mostra o comportamento de um aço inoxidável estabilizado com 0,4%Ti.

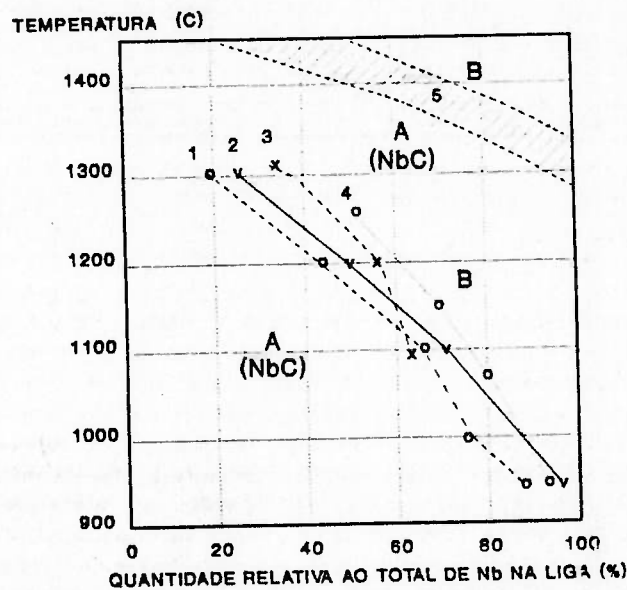


FIGURA 16- Influência da temperatura e do período de retenção para a redissolução de carbonetos de nióbio precipitados no interior do grão; A - precipitado como carboneto de nióbio; B - carboneto redissolvido na matriz. Ligas 1: 16%Cr-25%Ni-2%Mo+Nb, 2: 16%Cr-16%Ni+Nb, 3: 17%Cr-13%Ni+Nb, 4: 16%Cr-13%Ni-1%Mo+Nb, 5: solda 20%Cr-10%Ni+Nb, que por apresentar uma provável baixa quantidade de carbono e uma mais elevada quantidade de cromo, tem propriedades mais favoráveis na redissolução (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

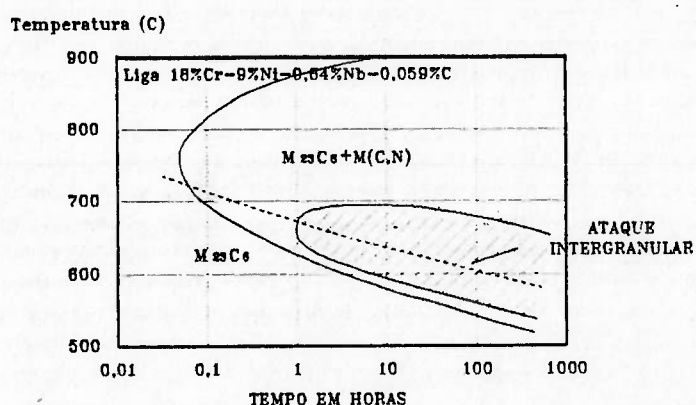


FIGURA 17- Curvas TTP; influência do nióbio (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

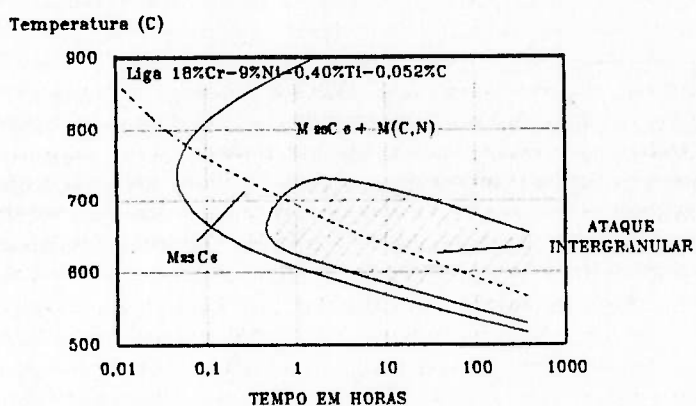


FIGURA 18- Curvas TTP; influência do titânio (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

2.4.3.7 Influência do manganês

A adição de manganês em aços inoxidáveis reduz a atividade e aumenta a solubilidade do carbono, de forma que a precipitação de carbonetos diminui. O efeito do manganês é de

especial importância em metais soldados totalmente austeníticos, aos quais esse elemento de liga é usualmente adicionado para reduzir a fratura a alta temperatura.

2.4.3 A fase σ (sigma)

O efeito da fase σ no comportamento corrosivo dos aços inoxidáveis vem merecendo uma atenção considerável. Um estudo mais detalhado do surgimento da fase σ em ligas metálicas foi feito por Hall e Algie²². Informações adicionais e micrografias sobre a fase σ em aços inoxidáveis podem ser encontradas no *Metals Handbook*²³. Nos aços inoxidáveis, a fase σ aparece como uma composição Fe-Cr com estrutura cristalina tetragonal. Como mostra o diagrama de fase Fe-Cr, Figura 19^{19,24}, a fase σ começa a se precipitar a partir de temperaturas menores que 820°C, com a faixa de precipitação aumentando com a queda da temperatura. Em um sistema Fe-Cr-Ni, conforme indicado na Figura 20, a área de precipitação da fase σ começa na linha Fe-Cr e é limitada pela linha de aproximadamente 40% de níquel.

Por ser mais dura e frágil, a fase σ afeta as propriedades mecânicas do material. Afeta também as propriedades anti-corrosivas. Apesar de ser usualmente associada com a ferrita (δ), pode ser originada diretamente da austenita.

Os problemas mais sérios com a fase σ em aços inoxidáveis austeníticos ocorrem antes de serem identificáveis microscopicamente¹. Quando os aços de baixo carbono-molibdênio (tais como o AISI 316L) ou aços inoxidáveis estabilizados (tais como o AISI 321 e AISI 347) são expostos a 675°C, podem tornar-se susceptíveis à corrosão intergranular quando atacados pelo ácido nítrico e às vezes pelo ácido sulfúrico-sulfato férrico. Essa susceptibilidade não pode ser explicada pela precipitação de carbonetos e não pode ser visualizada em microscópio óptico.

A fase σ deve ser considerada quando se realizam ensaios para avaliação quanto à corrosão intergranular, mas aparentemente esta fase afetará a resistência do material apenas em ambientes altamente corrosivos, como o HNO_3 .

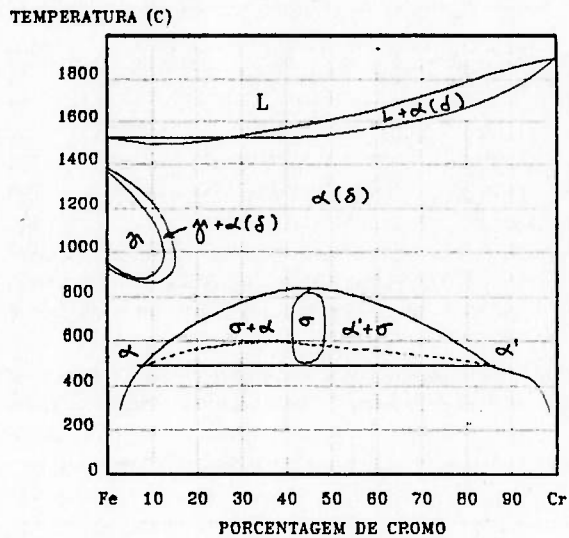


FIGURA 19- Diagrama Fe-Cr (diagrama de Kubashevski), com a presença da fase σ (Ref: Structure of wrought ferritic stainless steels, Handbook of stainless steels, 1977).

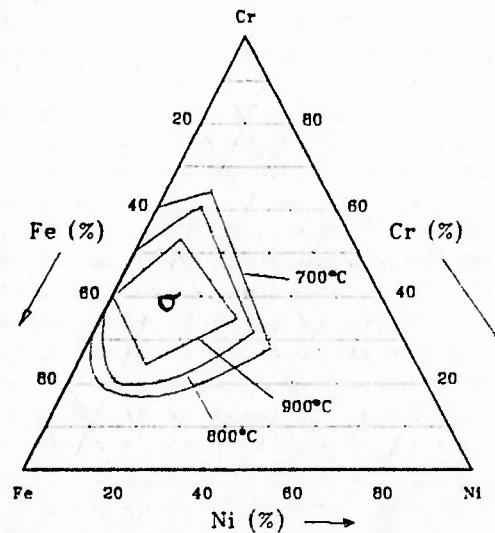


FIGURA 20- Fase σ em um diagrama ternário Fe-Cr-Ni para variação de temperatura de 700°C a 900°C (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

2.5 Influência do meio na corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos

Quando é feita a seleção de um aço inoxidável para trabalho em um ambiente específico, deve-se considerar não só a corrosão intergranular, mas também a combinação desta com a corrosão sob tensão e outras formas de ataque.

A Tabela 5, baseada em uma pesquisa realizada por Nelson (Corrosion Data Survey, NACE, 1967) apresenta uma série de ambientes seletivos onde supostamente ocorrerá ataque intergranular. A maioria desses ambientes corrosivos é comum às indústrias química e petroquímica. Amplos estudos com respeito à corrosão sob tensão de natureza intergranular em componentes de usinas nucleares feitos com aços inoxidáveis austeníticos foram discutidos por Tabuada e Frank²⁶.

TABELA 5 - Ambientes mais comuns de susceptibilidade à corrosão intergranular (Ref: Fontana, M.; Corrosion engineering, 1986).

| | | |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| Ácido acético | Água do mar | Névoa salina |
| Nitrato de amônia | Ácido oxálico | Ácido nítrico |
| Sulfato de amônia | Ácido fosfórico | Ácido ftálico |
| Nitrato de cálcio | Nitrato de prata + ácido acético | Dióxido sulfúrico (úmido) |
| Ácido crômico | Bissulfato de sódio | Água + amido + dióxido de enxofre |
| Cloreto de cromo | Hidróxido de sódio + sulfito de sódio | Água + sulfato de alumínio |
| Sulfato de cobre | Hipoclorito de sódio | Ácido acético + ácido salicílico |
| Óleo cru | Fenol + ácido naftênico | Ácido láctico + ácido nítrico |
| Ácidos graxos | Ácido sulfâmico | Ácido nítrico + ácido clorídrico |
| Cloreto férrico | Ácido sulfúrico + sulfato de amônia | Ácido nítrico + ácido fluorídrico |
| Sulfato férrico | Ácido sulfúrico + ácido acético | Ácido hidrocianico + dióxido de enxofre |
| Ácido fórmico | Ácido sulfúrico + sulfato de cobre | Ácido fluorídrico + sulfato férrico |
| Ácido hidrocianico | Ácido sulfúrico + sulfato férrico | |
| Ácido láctico | Ácido sulfúrico + metanol | |
| Ácido maleico | Ácido sulfúrico + ácido nítrico | |

Uma análise eletroquímica das curvas de polarização correspondentes às reações catódicas para cada meio, levando em conta a natureza galvânica desse tipo de corrosão, explica a seletividade desses meios. A Tabela 6³ apresenta faixas para o potencial de corrosão de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos na água do mar. Já a Tabela 7²⁷ apresenta os potenciais de eletrodo para os aços inoxidáveis AISI 304, 316 e 321 em meios ácidos correspondentes aos testes de avaliação mais comuns.

TABELA 6 - Faixas para o potencial de corrosão de aços inoxidáveis na água do mar
(Ref: Corrosion of stainless steels, Metals handbook, Vol.13).

| GRAU AISI | POTENCIAL, V (ECS) |
|-------------------------|--------------------|
| 302, 304, 321, 347..... | - 0,46 a - 0,58 |
| 316, 317..... | - 0,36 a - 0,47 |
| 410, 416..... | - 0,46 a - 0,57 |
| 430..... | - 0,46 a - 0,57 |

TABELA 7 - Potenciais de eletrodo para os aços inoxidáveis 304, 316 e 321 em alguns meios ácidos (Ref: Streicher, M.A.; Corrosion, Vol.20, 1964).

| SOLUÇÃO | POTENCIAL, V (ECS) |
|---|--------------------|
| Ácido nítrico..... | + 0,75 A + 0,95 |
| Ácido sulfúrico + sulfato férrico..... | + 0,60 |
| Ácido sulfúrico + sulfato de cobre..... | + 0,35 |
| Ácido sulfúrico + sulfato de cobre + cobre..... | + 0,10 |
| Ácido nítrico + ácido fluorídrico..... | + 0,30 A - 0,10 |
| Ácido clorídrico..... | - 0,40 |

Os testes de avaliação da susceptibilidade dos aços inoxidáveis à corrosão intergranular foram originados a partir da observação do ataque a esses materiais em ambientes mais agressivos, dentre os citados na Tabela 5. As reações catódicas correspondentes aos principais testes serão explicadas em detalhe no item 2.9 (Práticas convencionais para avaliação de susceptibilidade à corrosão intergranular).

2.6 Corrosão intergranular em aços ferríticos e duplex

2.6.1 Aços inoxidáveis ferríticos^{28,29}

Os aços inoxidáveis ferríticos também se precipitam através de um mecanismo de precipitação de carbonetos³. Entretanto, a difusão do carbono é muito mais fácil em uma estrutura ferrítica do que em uma estrutura austenítica. A Tabela 8¹⁹ apresenta valores das constantes de difusão dos principais elementos de liga dos aços inoxidáveis em diversas temperaturas, para as estruturas ferrítica e austenítica.

Além disso, a ferrita possibilita uma solubilidade menor para o carbono do que a austenita. Ambos efeitos facilitam a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ na matriz ferrítica, possibilitando que os períodos de precipitação sejam reduzidos a tal ponto que, de acordo com alguns autores¹⁹, aços inoxidáveis ferríticos podem tornar-se susceptíveis ao ataque intergranular no resfriamento de processos de soldagem. Adicionalmente, devido à baixa solubilidade do carbono na ferrita, a faixa de precipitação se estende a maiores temperaturas, conforme mostram as curvas TTP e TTC da Figura 21, para os aços AISI 304 (austenítico) e AISI 430 (ferrítico), ambos com 0,05%C.

A influência do nitrogênio é relevante para os aços inoxidáveis austeníticos, conforme explicado no item 2.4.3.4, somente quando o teor de carbono for muito baixo. Entretanto,

TABELA 8 - Constantes de difusão dos diversos elementos de liga em uma matriz ferrítica (α e δ) e em uma matriz austenítica (γ), para diversas faixas de temperatura (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

| T | Estrutura Ferrítica | | | | | Estrutura austenítica | | | | |
|----|---------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------------------|------------|------------|------------|-----------|
| | 20°C | 400°C | 800°C | 1100°C | 1400°C | 20°C | 400°C | 800°C | 1100°C | 1400°C |
| Fe | 10^{-46} | 10^{-19} | 10^{-12} | 10^{-9} | 10^{-7} | 10^{-53} | 10^{-22} | 10^{-14} | 10^{-11} | 10^{-9} |
| C | 10^{-17} | 10^{-8} | 10^{-5} | 10^{-4} | | 10^{-27} | 10^{-13} | 10^{-8} | 10^{-6} | |
| Cr | 10^{-42} | 10^{-18} | 10^{-11} | 10^{-9} | 10^{-7} | 10^{-37} | 10^{-18} | 10^{-13} | 10^{-11} | 10^{-9} |
| H | 10^{-5} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} | | 10^{-10} | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} | |
| Mn | | | | | | 10^{-53} | 10^{-22} | 10^{-14} | 10^{-11} | 10^{-9} |
| Mo | 10^{-46} | 10^{-18} | 10^{-11} | 10^{-9} | 10^{-7} | 10^{-49} | 10^{-21} | 10^{-13} | 10^{-11} | 10^{-9} |
| N | 10^{-17} | 10^{-8} | 10^{-6} | 10^{-5} | | 10^{-31} | 10^{-13} | 10^{-8} | 10^{-7} | |
| Nb | | | | | | | | 10^{-13} | 10^{-11} | 10^{-9} |
| Ni | 10^{-45} | 10^{-18} | 10^{-11} | 10^{-9} | | 10^{-54} | 10^{-23} | 10^{-15} | 10^{-11} | 10^{-9} |
| Si | 10^{-50} | 10^{-21} | 10^{-13} | 10^{-11} | 10^{-7} | 10^{-48} | 10^{-20} | 10^{-13} | 10^{-12} | 10^{-9} |
| Ti | 10^{-47} | 10^{-19} | 10^{-12} | 10^{-9} | 10^{-7} | 10^{-49} | 10^{-21} | 10^{-13} | 10^{-12} | 10^{-9} |

Unidades cm^2/s

esse elemento tem uma solubilidade muito menor na ferrita e deve ser considerado nos aços inoxidáveis ferríticos.

Além disso, segundo diversos autores^{1,10,19,24}, os aços inoxidáveis ferríticos sensitizam apenas quando aquecidos acima de 925°C, onde a solubilidade do carbono e do nitrogênio na ferrita se torna significativa, enquanto que, na estrutura austenítica, a solubilidade do carbono ocorre na mesma faixa de temperaturas da precipitação. Por essa razão, a Figura 21 pode levar a interpretações errôneas, uma vez que a mesma apresenta uma faixa de ataque intergranular nos aços ferríticos abaixo de 700°C, mas deve-se ter

em mente que a sensitização nessas faixas de temperatura ocorrerá somente quando do resfriamento a partir da solubilização do carbono, em temperaturas mais elevadas. Um caso típico é o resfriamento após o processo de soldagem.

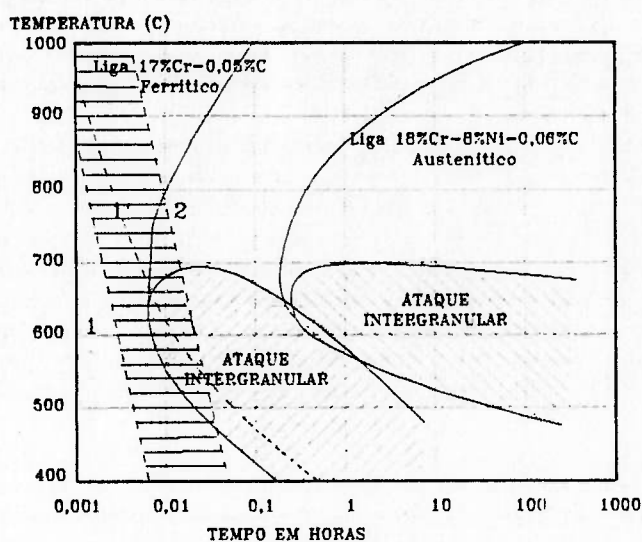


FIGURA 21- Influência da microestrutura (ferrítica: aço AISI 430; austenítica: aço AISI 304) na precipitação de carbonetos e na corrosão intergranular. Linhas de resfriamento da soldagem. linha 1: energia de 5 kJ/cm, chapa de 20mm; linha 2: energia de 30 kJ/cm, chapa de 10 mm (Ref: Folkhard, E.; Welding metallurgy of stainless steels, 1991).

Para recuperação, esses aços devem ser mantidos por períodos prolongados em uma faixa de temperatura de 700°C a 900°C, onde ocorrerá uma difusão e homogeneização do teor de cromo dos contornos do grão para a matriz.

Portanto, deve-se lembrar que a faixa de temperatura de recuperação em aços inoxidáveis austeníticos facilita a corrosão em aços ferríticos, e vice-versa.

2.6.2 Aços inoxidáveis duplex⁶

Os aços inoxidáveis duplex têm uma estrutura particularmente resistente à corrosão intergranular. Conforme pode-se verificar na Tabela 8, o cromo difunde-se mais rapidamente na matriz ferrítica nas temperaturas de sensitização usuais, e os carbonetos se formam preferivelmente nas interfaces ferrita-austenita³⁰. A corrosão intergranular é prevenida porque uma quantidade insuficiente de precipitados permanece nos contornos de grão de austenita. É importante que o número de contornos ferrita-ferrita seja pequeno e descontínuo afim de que o progresso do ataque intergranular seja reduzido. Para que isso ocorra, o teor de ferrita deve variar entre 30% e 60%.

2.7 Corrosão intergranular em juntas soldadas

2.7.1 Considerações gerais

Durante o processo de soldagem, uma drástica sequência de aquecimento, fusão, mistura de elementos e resfriamento deverá ocorrer, influenciando não só o metal de fusão, mas também a zona termicamente afetada. O ataque intergranular que ocorre na região termicamente afetada das juntas soldadas é conhecido como "decaimento por solda" ("weld decay").

Acrescentando-se à Figura 21 linhas correspondentes ao resfriamento usual através de soldagem com arco elétrico, onde a linha 1 representa uma energia de soldagem de 5 kJ/cm para uma chapa de 20 mm e a linha 2 representa uma energia de 30 kJ/cm para uma chapa de 10 mm, ambas sem pré aquecimento, verifica-se que no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, o período na faixa de sensitização está muito aquém do tempo necessário para que o material comece a se sensitizar, da ordem de 10 minutos. Por outro

lado, segundo L.R.Honnaker³¹, que identificou a região, na ZTA, onde ocorrerá o ataque intergranular, que consta na Figura 22, publicada por diversos autores^{3,10,25}, o intervalo para sensitização é da ordem de 10 segundos. Poderia-se dizer então que um diagrama TTC só teria aplicação prática para a predição quanto à corrosão intergranular decorrente de um tratamento térmico. Além disso, segundo Streicher³², durante o resfriamento contínuo a partir de temperaturas elevadas (ex: soldagem), a precipitação de carbonetos é muito mais rápida do que se a sensitização fosse originada a partir de temperaturas menores (ex: tratamento térmico). As razões que levariam a tal divergência serão discutidas nos próximos itens.

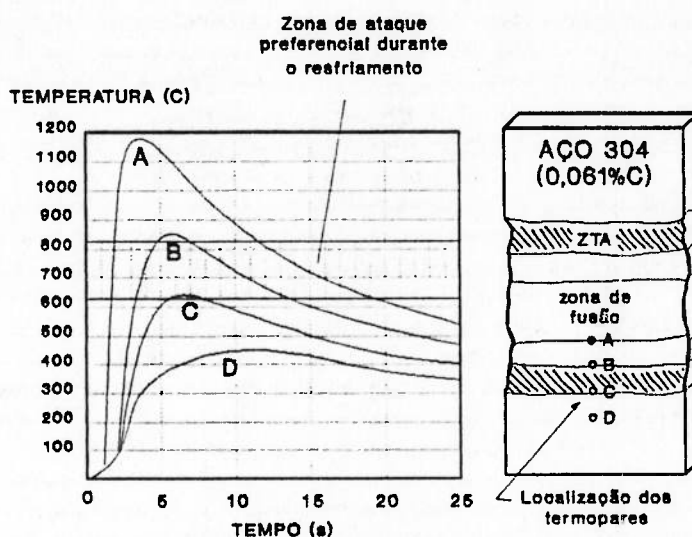


FIGURA 22-Relação tempo-temperatura durante o processo de soldagem com arco elétrico, para um aço AISI 304 (Ref: Honnaker, L.R.; Chemical engineering progress, 1958).

2.7.2 *Influência do carbono*

Conforme foi mostrado no item 2.4, existe uma relação muito forte entre o intervalo para sensitização de um aço inoxidável austenítico e seu teor de carbono, além de outros elementos, na liga. Conforme foi visto na Figura 10, um acréscimo de 0,01% no teor de carbono tem influência significativa no período para sensitização do material. Os primeiros aços inoxidáveis com 18%Cr-8%Ni continham aproximadamente 0,2% de teor de carbono que, devido a sérios problemas de corrosão após a soldagem, foi rapidamente reduzido a 0,08%. Valores inferiores não foram possíveis até que se descobrisse que é possível borbulhar oxigênio através do material em fusão para reduzir o teor de carbono e até que o Fe-Cr de baixo carbono fosse desenvolvido²⁵.

2.7.3 *Transformações de fase*

Folkhard¹⁹ explica essa aparente discrepância sob o enfoque de que as transformações metalúrgicas no processo de soldagem, inclusive na ZTA, ocorrem em temperaturas sempre variáveis, enquanto que em um tratamento térmico as temperaturas serão definidas e constantes. Associada a essas faixas de temperatura, haverá também uma sequência de modificações na estrutura metalográfica do material, que só poderá ser interpretada analisando-se simultaneamente o diagrama de fase para esse material, uma curva TTC que indique a faixa de temperaturas em que ocorre a precipitação de $M_{23}C_6$ e conhecendo-se as características de difusão e solubilidade da estrutura presente (ferrítica, austenítica ou duplex) para as diversas faixas de temperatura.

Como foi verificado no item 2.6.1, o ataque intergranular para uma estrutura ferrítica ocorre em um intervalo de tempo muito mais rápido do que o correspondente a uma estrutura austenítica. Por esse motivo, pode-se supor que, caso a região termicamente

afetada sofresse transformações micro-estruturais durante o resfriamento a partir da soldagem, e caso sua estrutura fosse ferrítica durante certo intervalo de temperaturas, a sensitização ocorreria em um intervalo de tempo consideravelmente menor.

Vários autores³³⁻³⁷ têm discutido os resultados de ensaios realizados em juntas soldadas, em particular na zona de fusão, na busca de um modelo de solidificação para aços inoxidáveis austeníticos. O objetivo principal desses estudos diz respeito à compreensão do fenômeno de fratura a quente. Segundo Fredriksson³³, um aço inoxidável 304 com $C_{req} = 19,8$ e $N_{req} = 10,1$ se solidificaria inicialmente como ferrita e com uma adição de nitrogênio de 0,06 a 0,25% modificaria a sequência de solidificação.

Na avaliação de um diagrama binário Fe-Ni para uma liga com 18%Cr, verifica-se que a composição 18%Cr-8%Ni sofreria uma sequência de transformações durante o resfriamento, mas a estrutura predominante a temperatura ambiente seria ferrítica. Isso não corresponde à situação verificada para um aço inoxidável austenítico, devido à presença em particular do carbono na liga. O carbono, como já é conhecido de aços comuns, atua como forte elemento austenitizante. A Figura 23 traz o diagrama de fase mais adequado para a compreensão da solidificação de uma liga com 18%Cr-8%Ni, por apresentar variação no teor de carbono.

Realmente, segundo a Figura 23, para teores de carbono inferiores a 0,1%, haverá uma estrutura duplex que ocorrerá somente a temperaturas superiores a 1200°C. Não foi considerada a influência de outros elementos de liga, mas aparentemente as mudanças de fase que ocorrem na zona de fusão durante a solidificação não afetarão a ZTA, onde a faixa de temperatura não atingirá valores tão elevados.

A difusão e a solubilização do cromo e do carbono na liga parecem ser os fatores que melhor explicam a diferença de velocidade na qual o material se sensitiza a partir de um aquecimento (tratamento térmico) ou de um resfriamento (soldagem). Mais uma vez,

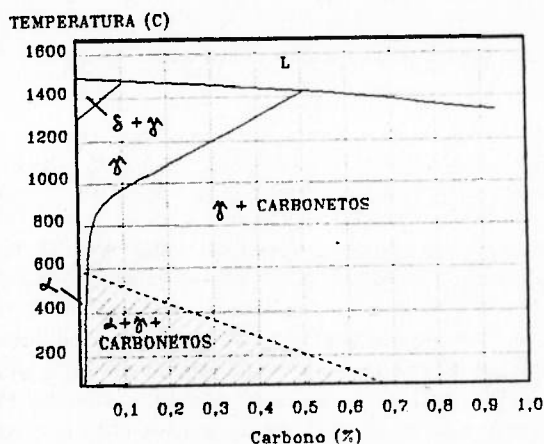


FIGURA 23- Diagrama de fase para uma liga contendo 18%Cr-8%Ni; variação no teor de carbono (Ref: Structure and constitution of wrought austenitic stainless steels, Handbook of stainless steels, 1977).

observando-se os valores das constantes de difusão do carbono e do cromo na austenita (Tabela 8), verifica-se que:

1. para $T = 25^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente), os mesmos valem 10^{-27} e 10^{-37} respectivamente;
2. para $T = 400^{\circ}\text{C}$ (faixa inferior da zona de sensitização), valem 10^{-13} e 10^{-18} respectivamente;
3. para $T = 800^{\circ}\text{C}$ (faixa superior da zona de sensitização), valem 10^{-8} e 10^{-13} respectivamente;
4. para $T = 1100^{\circ}\text{C}$ (temperatura inicial na ZTA, após a soldagem), valem 10^{-6} e 10^{-11} respectivamente.

Dessa forma, partindo-se de uma condição de solubilidade total, tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura inicial após a soldagem, parece nítido que a difusão dos dois elementos no sentido de formação de precipitados $M_{23}C_6$ será bem mais rápida no caso do resfriamento a partir da soldagem.

2.7.4 Sensitização em resfriamento contínuo

Estudos mais detalhados com respeito à sensitização decorrente da soldagem foram realizados a partir de trabalhos de Solomon⁴¹, que fez uma simulação do resfriamento contínuo com temperaturas a partir de 800°C e 1000°C. Com corpos de prova de aços inoxidáveis austeníticos com teores de carbono entre 0,016% e 0,082% e taxas de resfriamento variando entre 0,002°C/s e 200°C/s, Solomon pode levantar uma curva de sensitização do material, que é mostrada na Figura 24. Foram utilizados dois critérios, já descritos no item 2.4.2, a avaliação da porcentagem de ataque intergranular pela contagem de grãos com precipitados após o ataque através do teste A262-prática A da ASTM e a avaliação da porcentagem de penetração intergranular após o ataque através do teste A262-prática E da ASTM, e portanto há duas curvas de sensitização.

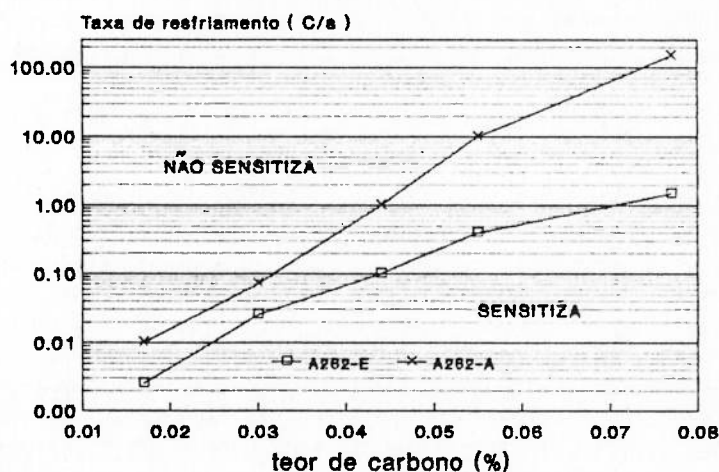


FIGURA 24- Velocidades limites de resfriamento contínuo para que não ocorra ataque intergranular no material. Aço AISI 304 (Ref: Solomon,H.D.; Corrosion, Vol.40, No.2, 1984).

Verifica-se através por exemplo da curva A que para um aço inoxidável AISI 304 com 0,06%C, a taxa de resfriamento limite para que o material se sensitize é de 20°C/s, o que significa que após 20 segundos na faixa de temperatura de sensitização (425°C a 825°C aproximadamente) o material já estaria sensitizado. Para um aço com 0,04%C, entretanto, a taxa de resfriamento necessária para a sensitização em resfriamento contínuo é 40 vezes menor.

Algumas conclusões adicionais foram tiradas desse trabalho, entre elas que o resfriamento a partir de 800°C produz sensitização para taxas de resfriamento mais baixas do que o resfriamento a partir de 1000°C e que há uma influência também da taxa de aquecimento da soldagem, que muitas vezes é desconsiderada, mas a principal conclusão é que a velocidade de sensitização do material durante o resfriamento decorrente da soldagem é mais elevada, e varia consideravelmente com a porcentagem de carbono na liga.

2.7.5 Avaliação da corrosão intergranular em juntas soldadas

O principal problema encontrado para a avaliação da corrosão intergranular em juntas soldadas é a dificuldade de simular em laboratório a sensitização produzida pela solda. Este problema foi proposto inicialmente em 1949⁴⁰ e aparentemente ainda não foi completamente resolvido. A Figura 25, baseada na classificação de W.F.Savage³⁸ é uma representação esquemática dos componentes de uma junta soldada.

O cordão de solda é composto da fusão entre o material de enchimento e o metal base. No caso de aços inoxidáveis austeníticos não estabilizados, essa região estará sempre imune de ataque intergranular, isto porque usualmente o material de enchimento tem composição química e estrutural diferente do metal-base. Os fabricantes de eletrodos usualmente mantêm o conteúdo de carbono abaixo de 0,02% para reduzir a precipitação

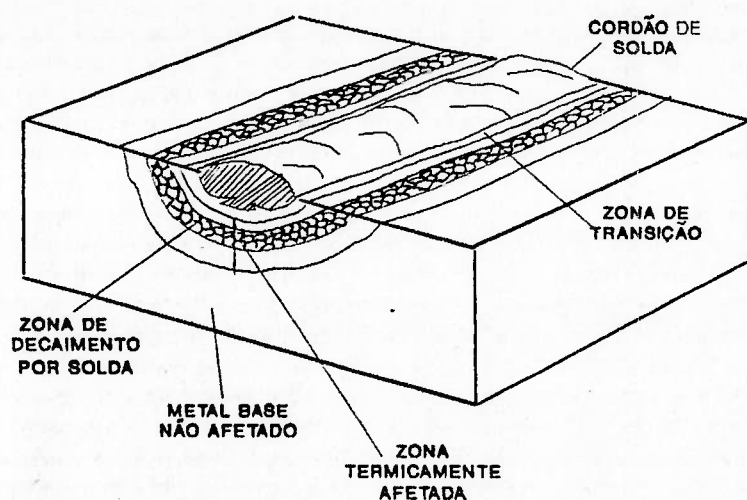


FIGURA 25- Representação esquemática das principais regiões de uma junta soldada.

TABELA 9 - Principais tipos de eletrodo utilizados para a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos (Ref: Jones, D.A.; Principles and prevention of corrosion, 1991).

| AÇO INOXIDÁVEL | MATERIAL DE ENCHIMENTO |
|--------------------------|------------------------|
| 301, 302, 304, 308 | 308 |
| 302B | 309 |
| 304L | 308L, 347 |
| 309, 309S | 309 |
| 310, 310S | 310 |
| 316 | 316 |
| 316L..... | 318, 316L |
| 318, 316Cb | 318 |
| 321 | 347 |
| 347 | 347 |
| 444 | 444 |
| 405 | 405Cb, 430 |
| 405, 430 | 308, 309, 310 |
| 446 | 308, 446 |

de carbonetos e aumentam o teor de cromo para mais de 20%, afim de reduzir o ataque intergranular. A Tabela 9¹⁰ apresenta os principais tipos de eletrodo utilizados para soldagem de alguns aços inoxidáveis.

Como já foi discutido, a região atacada não se encontra imediatamente próxima da zona de fusão, e sim numa região intermediária da ZTA. Isto ocorre, entre outras razões, porque esta zona estará aquecida na faixa de precipitação de carbonetos durante um tempo maior do que a própria zona de fusão.

B.Vyas e H.S.Isaacs⁴² propõe um método de avaliação baseado em uma técnica eletroquímica com varredura, para que possa ser feita uma avaliação comparativa do grau de sensitização a partir do cordão de solda. A vantagem seria a maior sensibilidade do método utilizado. O resultado dos ensaios realizados a partir dessa técnica são comparados com ataque através do ácido oxálico (teste A262-prática A da ASTM) e do teste de Strauss (teste A262-prática E da ASTM).

2.7.6 Influência do método de soldagem na corrosão intergranular

Algumas características dos aços inoxidáveis austeníticos, tais como seu alto coeficiente de expansão e sua baixa condutibilidade térmica (baixa dissipação de calor), dificultam os processos de soldagem desses materiais e os tornam mais susceptíveis à corrosão intergranular.

A soldagem com arco elétrico é mais utilizada do que a soldagem a gás por apresentar relações tempo-temperatura mais adequadas para prevenção contra a sensitização do material²⁵.

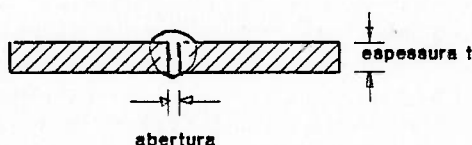
Para soldagem com eletrodo revestido, muitas vezes torna-se necessário o uso de "cobrejuntas", o que contribui na retenção de calor por um período mais prolongado.

A soldagem por arco submerso também pode ocasionar problemas decorrentes da alta quantidade de calor transferido e da baixa taxa de resfriamento para esse processo.

Quanto aos demais processos, quase todos os processos mais comuns aplicados aos aços carbono podem ser também aplicados aos aços inoxidáveis. A Tabela 10 fornece informações sobre os parâmetros e os processos de soldagem mais usuais em aços inoxidáveis austeníticos.

TABELA 10 - Parâmetros dos processos de soldagem mais usuais em aços inoxidáveis austeníticos (Ref: Handbook of stainless steels, 1977).

SOLDAGEM DE TOPO UNILATERAL

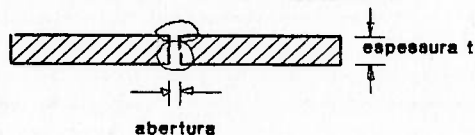


| ESPESSURA (mm) | ABERTURA (mm) | CORRENTE (A) | VELOCIDADE (cm/min) |
|-------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| 1,5 | 0,5 a 0,7 | 35 a 45 | 30 |
| 2,0 | 0,8 a 1,0 | 55 a 70 | 32 |
| 2,5 | 1,0 a 1,2 | 85 a 105 | 36 |
| 3,0 | 1,2 a 1,5 | 90 a 110 | 34 |

| ESPESSURA (mm) | PROCESSO RECOMENDADO | OBSERVAÇÕES |
|-------------------|----------------------|--|
| 1,0 a 3,0 | Arco metálico | Uso de "cobre-junta" |
| | TIG manual | Com ou sem material de enchimento dependendo do espaçamento. |
| 1,5 a 3,0 | TIG | Com ou sem material de enchimento |
| 2,0 a 4,0 | Arco submerso | Uso de "cobre-junta" |
| | MIG | Uso de "cobre-junta" |

TABELA 10 - CONTINUAÇÃO

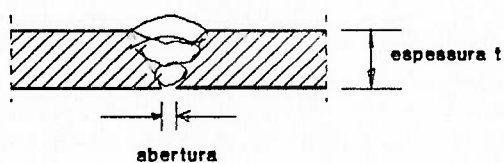
SOLDAGEM DE TOPO BILATERAL



| ESPESSURA (mm) | ABERTURA (mm) | CORRENTE (A) | VELOCIDADE (cm/min) |
|-------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| 2,0 | 0,8 a 1,0 | 55 a 70 | 32 |
| 2,5 | 1,0 a 1,2 | 85 a 105 | 36 |
| 3,0 | 1,2 a 1,5 | 90 a 110 | 35 |

| ESPESSURA (mm) | PROCESSO RECOMENDADO | OBSERVAÇÕES |
|-------------------|----------------------|---------------------------------|
| 3,0 a 4,0 | Arco metálico | |
| 3,0 a 5,0 | TIG manual | Utilizar material de enchimento |
| 3,0 a 6,0 | TIG | Utilizar material de enchimento |
| 3,0 a 8,0 | MIG | |
| 4,0 a 8,0 | Arco submerso | Uso de "cobre-junta" |
| 4,0 a 8,0 | MIG manual | |

SOLDAGEM EM V UNILATERAL



| ESPESSURA (mm) | Nº DE PASSES | ABERTURA (mm) | CORRENTE (A) | VELOCIDADE (cm/min) |
|-------------------|-----------------|------------------|-----------------------|------------------------|
| 4,0 | 1 (2) | 1,0 | 70 a 80 (95 a 110) | 25 |
| 5,0 | 1 (2) | 1,0 | 65 a 75 (110 a 135) | 24 |
| 6,0 | 1 (2) | 1,5 | 80 a 100 (120 a 140) | 20 |
| 7,0 | 1 (2) | 1,5 | 90 a 110 (150 a 180) | 18 |
| 8,0 | 1 (2) | 2,0 | 110 a 130 (155 a 190) | 18 |
| 9,0 | 1 (2) | 2,0 | 110 a 130 (160 a 195) | 15 |
| 10,0 | 1 (2) | 2,0 | 110 a 130 (120 a 145) | 17 |

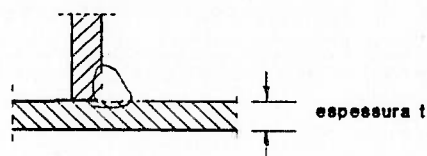
TABELA 10 - CONTINUAÇÃO

| ESPESSURA (mm) | PROCESSO RECOMENDADO | OBSERVAÇÕES |
|-------------------|--------------------------------|--|
| 3,0 a 12,0 | Arco metálico | Soldagem unilateral ou bilateral |
| 4,0 a 6,0 | TIG | Unilateral. Preenchimento através de outros processos. |
| 4,0 a 12,0 | MIG manual | Soldagem unilateral ou bilateral |
| 6,0 a 15,0 | TIG com material de enchimento | Unilateral. Preenchimento através de outros processos. |
| 8,0 a 12,0 | Arco submerso | Soldagem unilateral ou bilateral |
| 8,0 a 12,0 | MIG | Soldagem unilateral ou bilateral |

SOLDAGEM EM V BILATERAL

OBS: Para efeito de projeto de soldagem, uma solda em V bilateral pode ser assumida como duas soldas em V unilaterais.

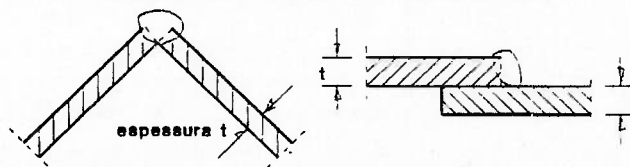
SOLDAGEM EM FILETE



| ESPESSURA (mm) | ESPESSURA DO CORDÃO (mm) | CORRENTE (A) | VELOCIDADE (cm/min) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| 1,5 | 2,0 | 40 a 50 | 22 |
| 2,0 | 2,5 | 55 a 75 | 22 |
| 2,5 | 2,5 | 60 a 80 | 24 |
| 3,0 | 3,0 | 85 a 105 | 26 |
| 4,0 | 3,0 | 95 a 115 | 28 |
| 5,0 | 3,5 | 120 a 140 | 26 |
| 6,0 | 4,0 | 125 a 145 | 20 |
| 7,0 | 4,5 | 130 a 150 | 16 |
| 8,0 | 5,0 | 160 a 180 | 18 |
| 9,0 | 5,5 | 165 a 190 | 15 |
| 10,0 | 6,0 | 170 a 200 | 13 |

TABELA 10 - CONTINUAÇÃO

SOLDAGEM DE BORDA E SOBREPOSTA



| ESPESSURA (mm) | ESPESSURA DO CORDÃO (mm) | CORRENTE (A) | VELOCIDADE (cm/min) |
|-------------------|-----------------------------|-----------------|------------------------|
| 1,5 | 2,0 | 45 a 55 | 50 |
| 2,0 | 2,5 | 65 a 75 | 45 |
| 2,5 | 2,5 | 70 a 80 | 42 |
| 3,0 | 3,0 | 95 a 105 | 40 |
| 4,0 | 3,0 | 100 a 115 | 33 |
| 5,0 | 3,5 | 125 a 140 | 29 |

2.8 Métodos usuais para controle da corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos

Em geral, uma condição de corrosão muito forte, em um dos ambientes citados, será necessária para que ocorra ataque intergranular. Essas condições mais agressivas são inerentes à indústria química de processos, onde a possibilidade de alterar as condições de corrosividade é muitas vezes inviável.

Os procedimentos usuais para prevenção da corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos são de caráter metalúrgico. São eles:

1. *tratamento térmico*: os tratamentos térmicos comerciais de solubilização consistem em aquecimento de 1050°C a 1150°C seguido por um rápido resfriamento com água. Os carbonetos de cromo são dissolvidos a essa temperatura e uma liga mais homogênea será obtida. A maioria dos aços inoxidáveis austeníticos é fornecida

nessas condições. Se o material for submetido a um processo de soldagem e caso seja viável, tal tratamento deve ser aplicado;

2. *redução da quantidade de carbono*: reduzindo-se o teor de carbono abaixo de 0,03% (ex: aço AISI 304L) evita-se que haja uma precipitação de carbonetos suficiente para que ocorra ataque intergranular. Esses aços são conhecidos por "aços de extra-baixo carbono". Tais aços têm uma alta solubilidade em relação ao carbono quando em estado de fusão e conseqüentemente uma forte propensão à carburização durante a soldagem;
3. *adição de estabilizantes*: o mecanismo de atuação de elementos estabilizantes (ex: Ti e Nb) e as melhorias nas propriedades anti-corrosivas dos aços estabilizados já foram discutidas no item 2.4.3.6.

2.9 Práticas convencionais para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos

Como foi visto no item 2.5, aços inoxidáveis austeníticos sensitizados são susceptíveis à corrosão intergranular em uma vasta variedade de meios oxidantes. As práticas convencionais para avaliação quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular são decorrentes da simulação de alguns meios, em geral pertencentes à indústria química de processos.

Desde 1926, quando foram realizados os primeiros testes, as informações acumuladas vêm sendo normalizadas, e uma série de entidades de normalização internacionais⁴³⁻⁴⁸, assim como a ABNT⁴⁹⁻⁵³, trazem normas para a avaliação da corrosão intergranular. A

ASTM, em suas versões mais recentes, traz práticas que cobrem seis testes, que serão explicados a seguir.

Uma questão freqüente sobre os testes de avaliação diz respeito à validade dos resultados de um teste quando o material for para uso em outros tipos de ambiente. M.H.Brown, W.B.DeLong e W.R.Myers⁵⁴ afirmaram que, por exemplo, para testes com ácido nítrico, o propósito do ensaio é verificar se o material está sensitizado. Portanto, os resultados de um ensaio serão válidos para qualquer meio agressivo que possa atacar o material em seus contornos de grão.

2.9.1 Prática A - ataque eletrolítico com ácido oxálico

O propósito desse teste é fornecer em um curto espaço de tempo informações sobre a presença e sobre a extensão da região empobrecida em cromo, associada com a precipitação de carbonetos.

Procedimento: no teste com ácido oxálico, uma pequena amostra de aço inoxidável com a superfície polida é atacada eletroliticamente em uma solução com 10% de ácido oxálico a temperatura ambiente. A amostra é polarizada anodicamente por uma corrente relativamente alta, de 1 A/cm², por um tempo padrão de 1,5 minuto.

Resultados: na ausência de precipitados, diferenças na taxa de ataque resultam em "degraus" nos contornos de grão.

Quando o aço possui carbonetos nos contornos de grão, o efeito dependerá de sua concentração e distribuição. As condições de ataque padrão produzem "valas" ou traços profundos nos contornos, que podem ou não envolver totalmente os grãos. Dessa forma, as estruturas foram classificadas em três categorias padrão: estrutura em degraus ("step"),

estrutura mista ("dual"), com contornos não totalmente envolvidos, e estrutura em valas ("ditch"), com um ou mais grãos totalmente envolvidos pelos contornos.

Avaliação: por exemplo, para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 304L, amostras com uma estrutura em degraus ou mista têm baixas taxas de corrosão. Portanto, não há necessidade de testá-las posteriormente com ensaios que levam de 72 a 240 horas. Aquecendo-se aços inoxidáveis AISI 304 por 1 hora a 675°C, sua estrutura será predominantemente de valas. Um aço AISI 304 com 0,022%C submetido a tais condições também terá uma estrutura em valas, mas com uma quantidade bem menor de precipitado nos contornos de grão.

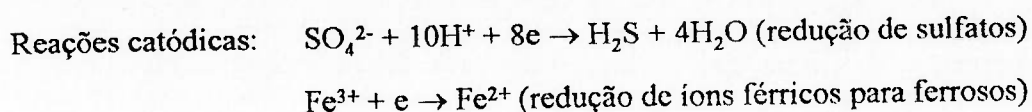
2.9.2 Prática B - ácido sulfúrico e sulfato férrico

Este teste, conhecido também por Teste de Streicher, foi originado a partir de um estudo⁵⁵ da corrosão de aços inoxidáveis em meios ácidos e sua inibição com sais férricos. Verificou-se, através desse estudo, que sais férricos efetivamente inibem a corrosão em aços inoxidáveis, mas não previnem o ataque intergranular em aços sensitizados, ou seja, o ataque acelerado na região empobrecida de cromo.

O sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - em solução de ácido sulfúrico leva o aço à condição de passivação. Não há evolução de hidrogênio e a reação catódica consiste na redução de íons férricos para ferrosos, em proporções estequiometricamente equivalentes ao aço inoxidável dissolvido, de forma que para cada grama de aço inoxidável dissolvido serão necessários 10 gramas de sulfato férrico.

As reações serão:

Reação anódica: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ (na região empobrecida em cromo)



Tanto a matriz quanto o contorno do grão terão um potencial de eletrodo de +0,60V (ECS). Uma curva de polarização anódica potenciostática para o ferro puro (situação semelhante à da região empobrecida em cromo) e para uma liga binária com 10,5%Cr em solução 1N de H_2SO_4 está indicada na Figura 26⁵⁶. Adicionalmente, a Figura 27⁵⁷ mostra as curvas de polarização anódica para várias ligas com 9,8%Ni e variação na porcentagem de cromo em solução 2N de H_2SO_4 . Mesmo não conhecendo-se com exatidão o comportamento das curvas catódicas, verifica-se que os potenciais de corrosão para a matriz e para a região empobrecida em cromo serão bem diferentes, o que ocasionará um ataque mais acentuado nas últimas.

O filme protetivo estará presente na superfície do metal, se dissolvendo e se regenerando sucessivamente, mas haverá uma dissolução em particular na região empobrecida em cromo, conseqüentemente o descolamento dos grãos da superfície do metal, resultando em perda de massa.

O aumento do ataque intergranular em função da concentração de ácido sulfúrico pode ser visualizado através da Figura 28.

Procedimento: esta prática consiste em imergir o corpo de prova em uma solução com 50% de H_2SO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em ebulição durante 120 horas.

Avaliação: a avaliação é feita através da perda de massa que o material sofreu durante esse intervalo de tempo. A Figura 29⁵⁹ apresenta resultados característicos desse ensaio, obtidos por Streicher, para aços inoxidáveis estabilizados AISI 321. Verifica-se que para quase todos os casos onde são realizadas medições intermediárias, o comportamento da

curva não é linear, isto porque os grãos se desprendem em intervalos mais curtos ao longo do tempo.

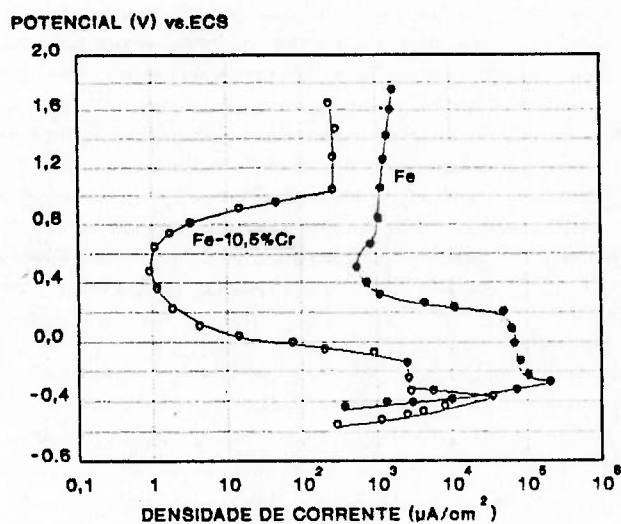


FIGURA 26- Polarização anódica potencioestática para ferro puro e para uma liga Fe-Cr contendo 10,5% de cromo em uma solução 1 N de H_2SO_4 (Ref: Jones, D.A.; Principles and prevention of corrosion, 1991).

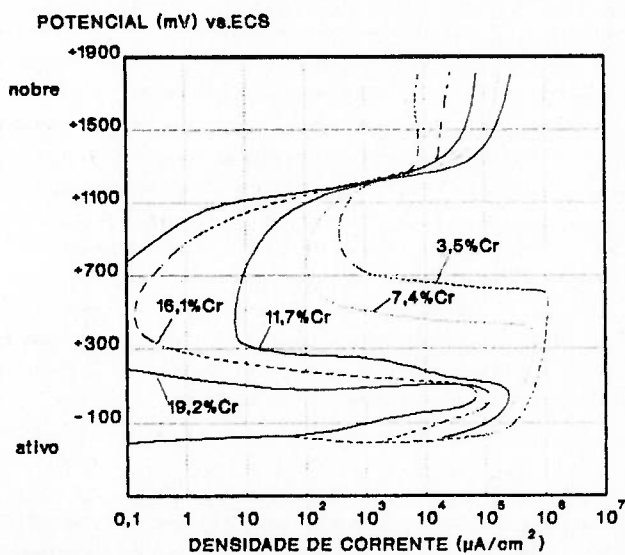


FIGURA 27- Efeito do cromo na corrente de polarização anódica de ligas Fe-Cr-Ni com 8,3 a 9,8% de teor de Ni e variação no teor de cromo, em uma solução 2 N de H_2SO_4 (Ref: Jones, D.A.; Principles and prevention of corrosion, 1991).

Resultados característicos: o teste com ácido sulfúrico e sulfato férrico normalmente não detecta a fase σ para os aços inoxidáveis Cr-Mo. A tabela 11⁶⁰ apresenta resultados típicos de amostras aprovadas em testes realizados por 557 empresas norte-americanas.

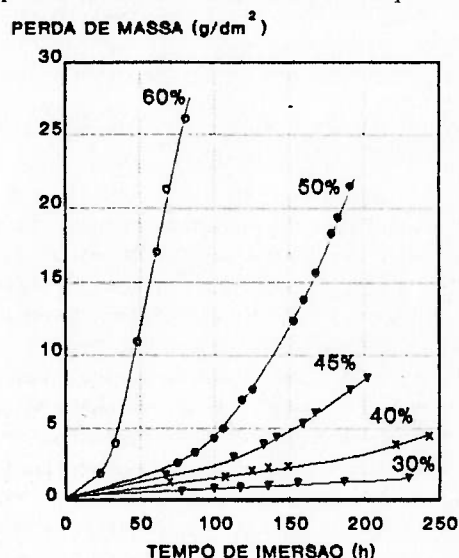


FIGURA 28- Relação entre o aumento de ataque intergranular e a concentração de H_2SO_4 na solução (Ref: Streicher, M.A.; Theory and application of avaluation tests for detecting susceptibility to intergranular attack in stainless steels and related alloys, ASTM STP 656, 1977).

TABELA 11 - Taxa média de corrosão observada em amostras aprovadas, sujeitas ao teste ASTM A262 - prática B (Ref: Brown, M.H.; Corrosion/NACE, Vol.20, nº1, 1974).

| GRAU AISI | TEMPO E TEMPERATURA DE SENSITIZAÇÃO | Nº DE TESTES REALIZADOS | TAXA DE CORROSÃO (mm/ano) |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 304 | solubilizado | 68 | 0,7529 |
| 304L | 1 h, 677°C | 69 | 0,7833 |
| 304L | 20 min., 677°C | 1020 | 0,7434 |
| 316 | solubilizado | 98 | 0,7148 |
| 316L | 1 h, 677°C | 17 | 0,9053 |
| 316L | 20 min., 677°C | 754 | 0,7941 |
| 317L | 20 min., 677°C | 48 | 0,5913 |

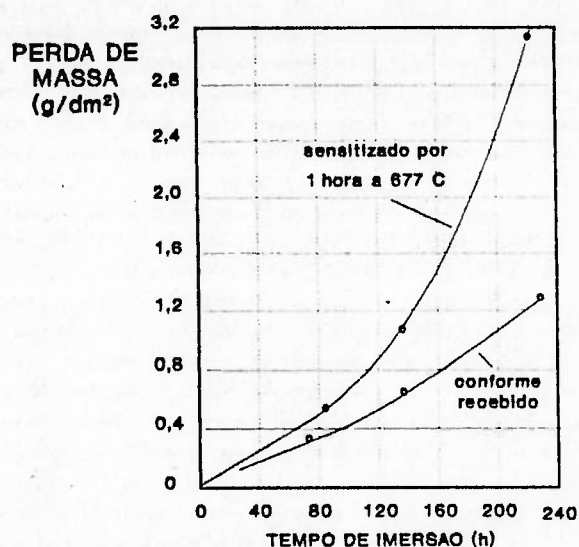


FIGURA 29- Taxas de corrosão de um aço AISI 321 solubilizado e sensitizado, em uma solução 50% H₂SO₄ + Fe₂(SO₄)₃ (Ref: Streicher, M.A.; Corrosion, Vol.29, 1973).

2.9.3 Prática C - ácido nítrico

O teste com ácido nítrico - HNO₃, conhecido como teste de Huey, foi por muito tempo o teste mais popular para a detecção da sensitização. Entretanto, ele traz algumas desvantagens, a maioria delas relacionada à sua excessiva agressividade¹⁰.

Para o ácido nítrico, é necessário um intervalo de teste duas vezes menor do que os demais. O ataque torna-se acelerado pelo cromo hexavalente formado a cada 48 horas aproximadamente, de forma que o teste precisa ser realizado em cinco intervalos. Além disso, esse ácido é sensível à presença da fase σ , que será prejudicial apenas para o uso do mesmo.

Procedimento: esta prática consiste em imergir o corpo de prova em uma solução com 65% de HNO₃ em ebulição durante 5 intervalos de 48 horas.

Avaliação: a avaliação é feita através da perda de massa em cada intervalo e para todo o período de imersão. A taxa de corrosão em mm/ano é feita através da conversão de unidades adequada.

Resultados característicos: a Figura 30³² apresenta resultados para aços estabilizados AISI 321. A Tabela 12 apresenta resultados típicos de amostras aprovadas em testes realizados por 557 empresas norte-americanas.

TABELA 12 - Taxa média de corrosão observada em amostras aprovadas, sujeitas ao teste ASTM A262 - prática C (Ref: Brown, M.H.; Corrosion/NACE, Vol.20, nº1, 1974).

| GRAU AISI | TEMPO E TEMPERATURA DE SENSITIZAÇÃO | Nº DE TESTES REALIZADOS | TAXA DE CORROSÃO (mm-ano) |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 304 | solubilizado | 163 | 0,2454 |
| 304L | 1 h, 677°C | 1927 | 0,2606 |
| 304L | 20 MIN, 677°C | 558 | 0,2073 |
| 316 | solubilizado | 312 | 0,3186 |
| 319S | solubilizado | 113 | 0,1128 |
| 347 | 1 h, 677°C | 167 | 0,3749 |

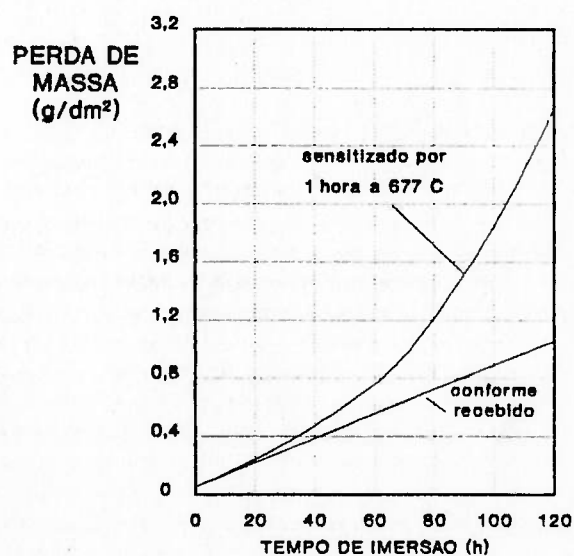


FIGURA 30- Taxas de corrosão de um aço AISI 321 solubilizado e sensitizado, em uma solução 65% HNO₃ (Ref: Streicher, M.A.; Corrosion, Vol.29,1973).

2.9.4 Prática D - ácido nítrico + ácido fluorídrico

O teste com ácido nítrico e ácido fluorídrico, conhecido por teste de Warren, é utilizado para detecção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos Cr-Mo (AISI 316, 316L, 317 e 317L). Este teste é realizado com pouca frequência, porque o ácido fluorídrico é extremamente perigoso e ataca recipientes para teste de vidro convencionais. Além disso, enquanto outros testes ocorrem na temperatura de ebulição do material, o teste de Warren requer um inconveniente controle de temperatura a 70°C.

Uma vantagem desse teste é o tempo necessário, consideravelmente menor que os demais.

Procedimento: esta prática consiste em imergir o corpo de prova em uma solução 10% de ácido nítrico e 3% de ácido fluorídrico à temperatura de 70°C durante dois intervalos de 2 horas. A avaliação é feita através da perda de massa.

2.9.5 Práticas E e F - ácido sulfúrico e sulfato de cobre

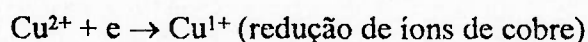
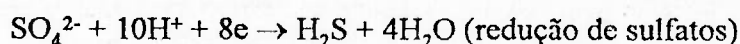
O teste com 16% de ácido sulfúrico e aproximadamente 6% de sulfato de cobre - CuSO_4 , foi incluído às normas da ASTM A393 a partir de 1955, e um intervalo para teste de 72 horas foi recomendado, apesar de alguns autores afirmarem que seria necessário um intervalo bem mais longo antes que a corrosão intergranular ocorresse⁵⁴. Já o teste com 50% de ácido sulfúrico foi introduzido à norma ASTM A262 em 1986.

A taxa de ataque intergranular dessa solução foi consideravelmente aumentada com acréscimo de cobre metálico, por H.J.Rocha, que tem o efeito de orientar o potencial de corrosão do corpo de prova na direção menos nobre em relação ao cobre. Medições quantitativas do efeito do cobre metálico na solução foram feitas por Streicher⁵⁸ e os

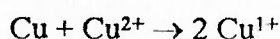
resultados constam na Figura 31³². Verifica-se que a imersão simultânea de um pedaço de cobre metálico aumenta 8 vezes a taxa de corrosão de um aço AISI 316 em um período de 200 horas. Se houver contato do aço inoxidável com o cobre, gerando um par galvânico, a taxa de corrosão aumenta 34 vezes. Esses resultados foram confirmados por L.R.Scharfstein e C.M.Eisenbrown⁶¹.

Resultados obtidos a partir das medições do potencial de eletrodo de uma solução H_2SO_4 - $CuSO_4$, sem cobre metálico e com cobre metálico, fornecem informações sobre as mudanças, sob o ponto de vista eletroquímico, que ocorrem na solução. Os potenciais de eletrodo do aço inoxidável e do cobre são os potenciais de corrosão desses materiais.

As reações catódicas serão:



e o potencial correspondente pode ser assumido como +0,35V (ECS). Com o acréscimo de cobre metálico (40cm² em 600ml de solução), a reação que governa a dissolução passará a ser:



e o potencial correspondente passa a ser +0,13V (ECS).

Mais uma vez observando-se a curva de polarização anódica potencioestática para o ferro puro e para uma liga binária com 10,5%Cr em solução 1N de H_2SO_4 está indicada na Figura 26, assim como a Figura 27, que mostra as curvas de polarização anódica para várias ligas com 9,8%Ni e variação na porcentagem de cromo em solução 2N de H_2SO_4 , observa-se que para a solução com sulfato de cobre, a variação entre as taxas de corrosão será mais acentuada, e que essa diferença será ainda maior caso se acrescente cobre metálico à solução.

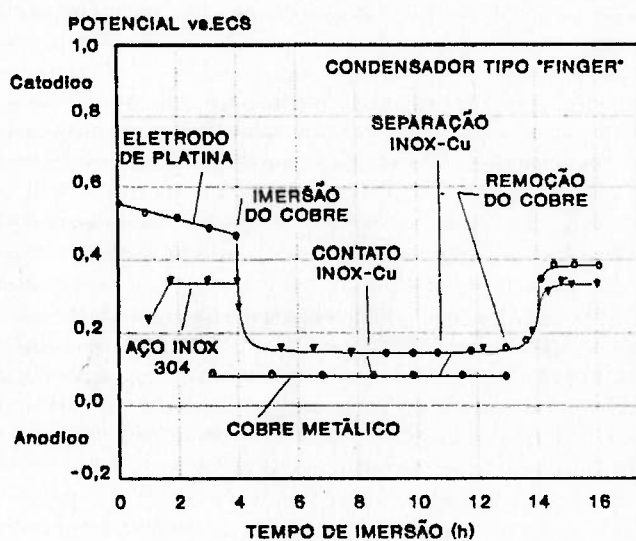


FIGURA 31- Potenciais de eletrodo para um aço inoxidável AISI 304 medidos em uma solução com 16% de H_2SO_4 e 6% de $CuSO_4$ para 2 condições (Cu metálico presente e ausente na solução). (Ref: Streicher, M.A.; Theory and application of evaluation tests for detecting susceptibility to intergranular attack in stainless steels and related alloys, ASTM STP 656, 1977).

Prática E - procedimento: essa prática consiste na imersão do corpo de prova em uma solução com 16% de H_2SO_4 e 6% de $CuSO_4$ em ebulição, durante um intervalo de 72 horas.

Prática E - avaliação: a avaliação é feita através do dobramento do corpo de prova e verificação macroscópica quanto ao aparecimento de fissuras na região supostamente atacada. Portanto, não é uma avaliação quantitativa, e esse critério essencialmente julgará se o material se encontra sensitizado ou não.

O teste com 50% de H_2SO_4 e $CuSO_4$ foi proposto mais recentemente²⁷, junto a um trabalho de avaliação da corrosão intergranular em aços estabilizados. A grande

vantagem desse teste é que, quando se acrescenta cobre metálico à solução, a dissolução do metal é rápida o suficiente para que a avaliação seja feita através da perda de massa. Além disso, devido a semelhanças entre esse teste e a prática B (soluções com 50% de H_2SO_4 , ambas usualmente não detectam a fase σ), ela permite que comparações interessantes sejam feitas entre essas duas práticas.

Essa prática já vem sendo utilizada há algumas décadas como critério de avaliação quanto à susceptibilidade a corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos⁴⁶.

Procedimento - prática F: esta prática consiste na imersão do corpo de prova em uma solução com 50% de H_2SO_4 e 6% de $CuSO_4$ em ebulição, durante um intervalo de 120 horas.

Avaliação - prática F: a avaliação é feita através da perda de massa no intervalo considerado. Podem ser feitas medições intermediárias, de modo que se avalie o comportamento da curva de perda de massa ao longo do tempo, que será semelhante à das Figuras 28-30. Até o momento, não foram publicados trabalhos que apresentem parâmetros com os quais se possa comparar os resultados para esse teste em aços inoxidáveis austeníticos e verificar se o material se encontra sensitizado.

2.10 Práticas eletroquímicas para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos

Os métodos eletroquímicos de avaliação vêm sendo utilizados com mais frequência, pois os potenciais podem ser mais precisamente e convenientemente controlados através de instrumentação adequada, ao invés de adição de agentes oxidantes, como íons de ferro e cobre, em testes convencionais.

A Figura 32⁶² mostra o efeito da sensitização na polarização anódica de aços inoxidáveis AISI 304. Apesar do fato da corrente anódica ser alterada apenas nos contornos dos grãos, um acréscimo significativo na corrente anódica é verificado em toda a zona passiva, especialmente pouco acima da região de máxima densidade de corrente (i_c , na Figura 1), quando o material se encontra sensitizado.

Aparentemente, não há razões para que não seja feita uma avaliação da sensitização através de práticas eletroquímicas. Curvas de polarização anódica podem ser utilizadas para avaliar o grau de susceptibilidade à corrosão nas regiões empobrecidas em cromo mais rapidamente e convenientemente do que métodos de perda de massa (prática B, C e F da ASTM) e avaliação microscópica (prática A da ASTM). Os únicos inconvenientes são o custo e a qualificação do pessoal necessário para operação e manutenção da instrumentação necessária.

O procedimento de reativação potenciocinética eletroquímica^{63,64} foi desenvolvido a partir de trabalhos de Cihal²⁸. Um potencial reverso ou de reativação de um filme passivo de volta ao potencial característico da solução de ácido sulfúrico em ebulição melhora a discriminação entre ligas sensitizadas e não sensitizadas. A inconveniência da alta temperatura foi eliminada pela adição de tiocianato de potássio (KSCN), o qual aparentemente ativa a região empobrecida em cromo. Curvas de reativação em 0,5M de H₂SO₄ + 0,05M de KSCN a 30°C são mostrados (Figura 33) para aços inoxidáveis AISI 304 sensitizados por 4 horas a várias temperaturas. O material sensitizado apresenta um pico de corrente que aumenta com o grau (ou com a temperatura) de sensitização. Já o material não sensitizado não apresenta picos de reativação.

Por esse método, o grau de sensitização é medido através da área abaixo do pico de reativação. O método de reativação potenciocinética padronizado é exemplificado através da Figura 35. Uma superfície polida de aço inoxidável é polarizada a + 0,200V (ECS) por 2 minutos. O potencial é então percorrido na região ativa a uma taxa de 6V/h, até o potencial de corrosão, onde a área hachurada sob o pico de reativação é medida e o

valor do grau de sensitização - P_a - é calculado a partir da área do contorno de grão ACG (cm^2) através da relação:

$$P_a (\text{C}/\text{cm}^2) = Q/\text{ACG}$$

ACG é calculada pela relação:

$$\text{ACG} = A_s (5,095 \times 10^{-3} \exp(0,347x))$$

onde A_s é a área da amostra em cm^2 e x é o tamanho do grão ($\times 100$), segundo a ASTM.

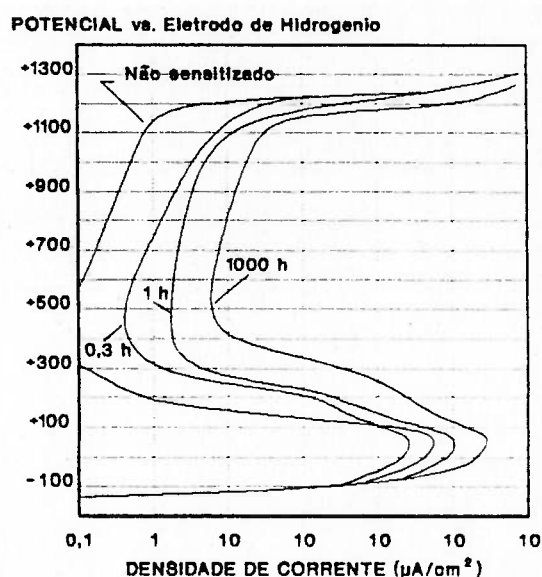


FIGURA 32- Efeito do grau de sensitização na polarização anódica de um aço AISI 304 em uma solução 2 N de H_2SO_4 a 90°C (Ref: Jones, D.A.; Principles and prevention of corrosion, 1991).

O método da reativação potenciocinética eletroquímica é bem mais sensível a baixos graus de sensitização que os métodos convencionais de avaliação da ASTM, discutidos no item 2.9. Os valores limites de aceitação, indicados na Tabela 13, foram propostos

norma ASTM G EPR-90. Entretanto, devido ao uso específico de aços inoxidáveis austeníticos, esses limites podem ser estabelecidos em acordo entre o fornecedor e o usuário.

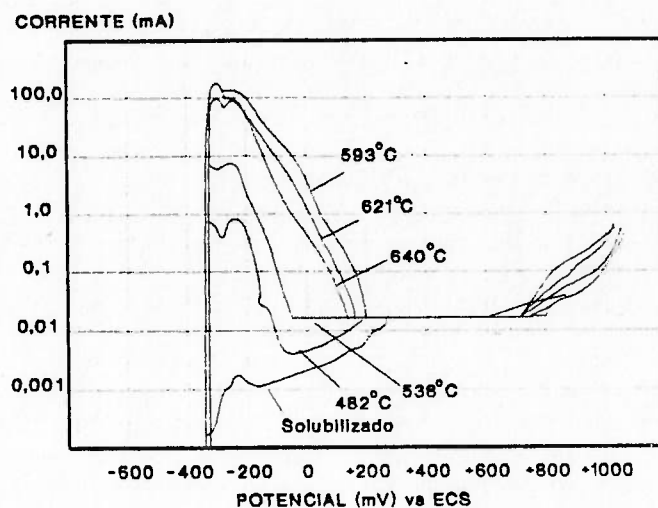


FIGURA 33- Curvas de polarização anódica de reativação para um aço AISI 304 sensível por 4 horas a várias temperaturas, em uma solução 0,5 M de H_2SO_4 + 0,01 M de KSCN (Ref: Jones, D.A.: Principles and prevention of corrosion, 1991).

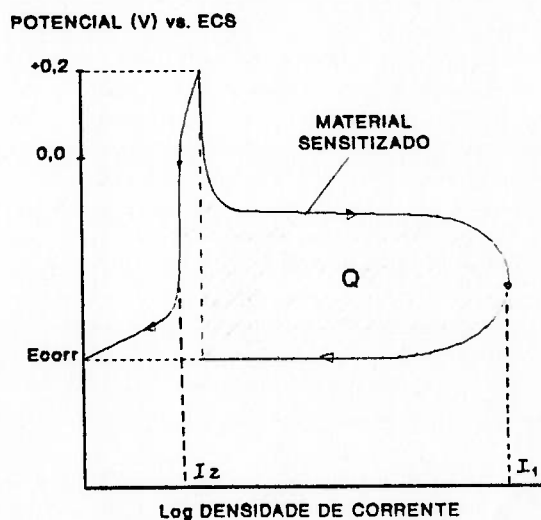


FIGURA 34- Ilustração esquemática mostrando o procedimento do teste de reativação potencioquímica para determinação do grau de sensibilização.

TABELA 13 - Valores limites de aceitação - reativação potenciocinética eletroquímica
(Ref: Jones, D.A.; Principles and prevention of corrosion, 1991).

| VALOR DE Pa | INTERPRETAÇÃO GENÉRICA |
|--------------|--|
| < 2 | Microestrutura não sensitizada, sem pites |
| 2 a 5 | Microestrutura levemente sensitizada; pites e ataque intergranular limitado. |
| 5 a 15 | Microestrutura sensitizada; pites e ataque em todo o contorno dos grãos. |
| > 15 | Microestrutura muito sensitizada; ataque intergranular intenso. |

Esse método, por suas características não destrutivas, vem demonstrando aplicabilidade para avaliação quanto à corrosão sob tensão de natureza intergranular em aços AISI 304 para uso nuclear. Uma célula de polarização e instrumentação portátil foram desenvolvidos para testes de campo. Por esse e outros motivos, o acréscimo desse método às normas da ASTM tem sido considerado recentemente. Uma versão mais recente desse método foi proposta por Clarke et al⁶³.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Generalidades

O tempo necessário para a realização dos ensaios foi de oito meses. A preparação dos corpos de prova foi feita nas oficinas da Divisão Mecânica e da Divisão Naval do IPT. Foram utilizados corpos de prova de aços AISI 304 e 316L forjados, fornecidos pela Aços Villares, e de aço AISI 304 laminado, disponível no mercado. Os tratamentos térmicos para a solubilização e sensitização dos corpos de prova foram feitos nos fornos disponíveis no Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas e no Laboratório de Metalografia do IPT. A análise química foi realizada pelo Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas do IPT.

Para os ensaios em corpos de prova soldados, foi utilizado o equipamento de soldagem TIG disponível no Laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica.

Os ensaios de ataque eletrolítico (ASTM A262-Prática A) e de perda de massa (ASTM A262-Práticas B e F) foram realizados nas instalações do Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição do IPT.

Os ensaios de reativação potenciocinética eletroquímica foram realizados como critério para comparação com os métodos aqui chamados de "convencionais", e portanto a metodologia, a descrição detalhada do equipamento e outros detalhes relativos a esses métodos não serão abrangidos de forma completa nesse trabalho. Os mesmos foram feitos com o equipamento disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica.

3.2 Tipos de ensaio realizados

3.2.1 *Levantamento das curvas correspondentes às taxas de corrosão, para o aço AISI 304, durante um período de imersão de 240 horas, com 5 interrupções.*

Os ensaios de perda de massa foram feitos inicialmente com corpos de prova provenientes de aços inoxidáveis forjados AISI 304, sujeitos a tratamentos térmicos nas seguintes condições:

- aquecidos por 5 minutos, a 675°C;
- aquecidos por 10 minutos, a 675°C;
- aquecidos por 15 minutos, a 675°C;
- aquecidos por 20 minutos, a 675°C.

As dimensões dos corpos de prova estão indicadas na Figura 35-a. A composição química dos mesmos encontra-se na Tabela 14. Para os ensaios de perda de massa com ambas as soluções (ASTM A262 - Práticas B e F), foi imerso um corpo de prova por ensaio.

TABELA 14 - Resultados da análise química dos três materiais utilizados para os corpos de prova (porcentagens dos elementos).

| AÇO (GRAU AISI) | C | Mn | P | Si | Cr | Ni | Mo |
|-----------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|
| 304 (forjado) | 0,052 | 1,75 | 0,040 | 0,44 | 18,50 | 8,25 | 0,34 |
| 316L (forjado) | 0,021 | 1,90 | 0,035 | 0,40 | 17,30 | 11,10 | 2,15 |
| 304 (laminado) | 0,040 | 1,45 | 0,030 | 0,24 | 18,2 | 8,45 | -- |

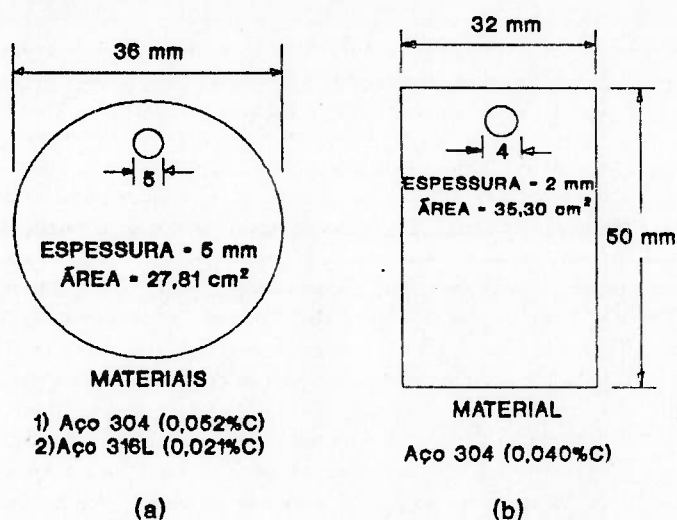


FIGURA 35- Dimensões dos corpos de prova utilizados para os ensaios; (a) corpos de prova de aços forjados (testes 3.2.1 e 3.2.2); (b) corpos de prova de aços laminados, incluindo os soldados (testes 3.2.3).

3.2.2 *Medição da perda de massa e obtenção das taxas de corrosão, para os aços AISI 304 e AISI 316L (forjados) e para o aço AISI 304 (laminado), durante um período de imersão de 120 horas, sem interrupções, como indica a norma.*

Esse grupo de ensaios abrange os corpos de prova de aço AISI 304 ensaiados no item 3.2.1, corpos de prova de aço AISI 316L e corpos de prova de aço AISI 304, a serem utilizados posteriormente para os ensaios em juntas soldadas. Para a solução de $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ (ASTM A262 - Prática B) foi utilizado um corpo de prova por ensaio, e para a solução de $H_2SO_4 + CuSO_4$ (ASTM A262 - Prática F) foram utilizados dois corpos de prova para o aço 304 (forjado e laminado) e um corpo de prova para o aço 316L. As dimensões dos corpos de prova estão indicadas nas Figuras 35-a e 35-b. A composição química dos mesmos encontra-se na Tabela 14. Os corpos de prova foram sujeitos a tratamentos térmicos nas seguintes condições:

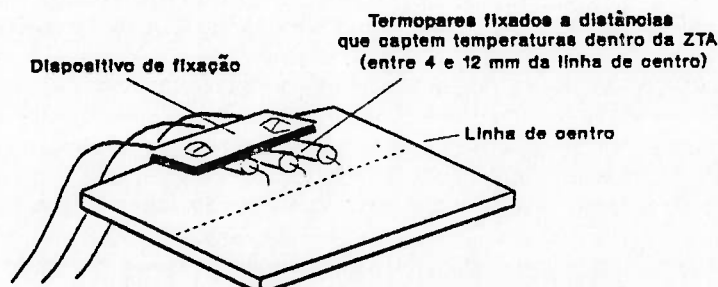
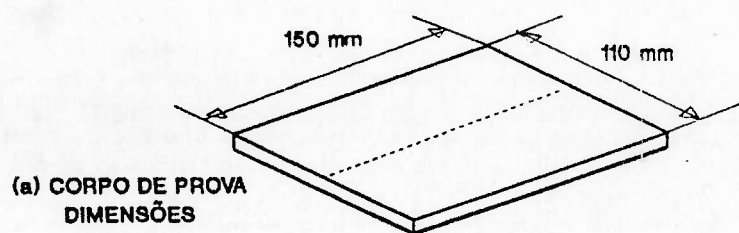
- solubilizados;
- aquecidos por 20 minutos, a 675°C;
- aquecidos por 1 hora, a 675°C.

3.2.3 Medição da perda de massa e obtenção das taxas de corrosão, para juntas soldadas de aço AISI 304 (laminado), durante um período de imersão de 120 horas, sem interrupções, conforme indica a norma.

Os corpos de prova de juntas soldadas foram obtidos a partir das chapas de aço inoxidável AISI 304 (com 0,040%C), com dimensões 150x110x2mm. A composição química dos mesmos encontra-se na Tabela 14. O cordão de solda sempre foi feito na linha de centro da chapa, ao longo de sua direção longitudinal. Não foi utilizado material de enchimento, afim de que a medição do resfriamento, a partir da zona de fusão, na direção transversal, fosse mais precisa. Devido à baixa condutibilidade do material, para essas dimensões, não houve interferência significativa da temperatura nas extremidades das chapas.

Foram realizadas medições da temperatura de resfriamento em três pontos, na direção transversal ao cordão de solda, através de termopares tipo K, ligados a um registrador de 3 canais, conforme mostrado na Figura 36, que ilustra a metodologia utilizada para soldagem das chapas e registro das temperaturas durante o resfriamento. A Figura 37 mostra a soldagem de uma chapa, e dá uma visão geral do equipamento utilizado (exceto os termopares e o registrador).

Além disso, foi feito um estudo comparativo do resfriamento através de um modelo matemático, baseado em diversas referências⁶⁵⁻⁶⁶, e foi verificada a consistência dos resultados com os valores das curvas de resfriamento obtidas experimentalmente, admitindo-se uma eficiência para o processo de aproximadamente 40%. Os resultados obtidos a partir do modelo matemático serão utilizados para a estimativa da taxa de resfriamento das chapas pré-aquecidas.



OBS: Os corpos de prova foram soldados com os termopares posicionados abaixo dos mesmos, afim de que não fossem danificados.

(b) FIXAÇÃO DOS TERMOPARES

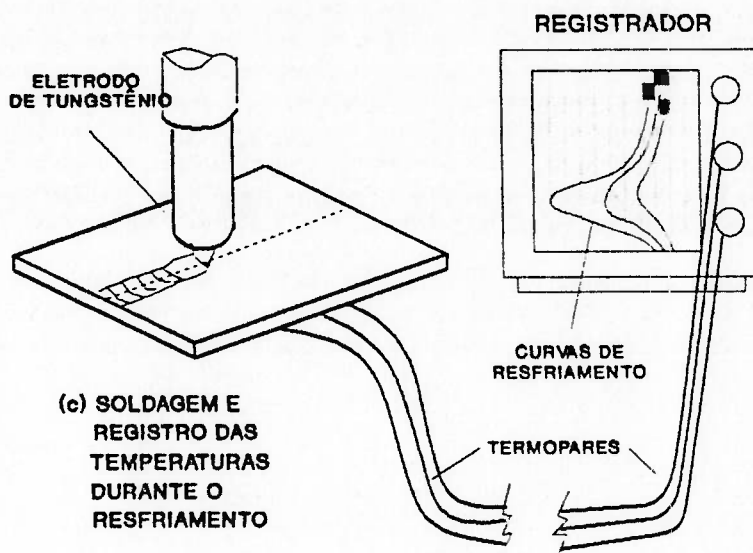


FIGURA 36- Metodologia utilizada para a soldagem das chapas e medição da temperatura durante o resfriamento.

Após a soldagem, para duas condições de ensaio que apresentaram maior sensitização na ZTA, foram realizados três tipos de análise a partir da zona de fusão, na direção transversal, a saber:

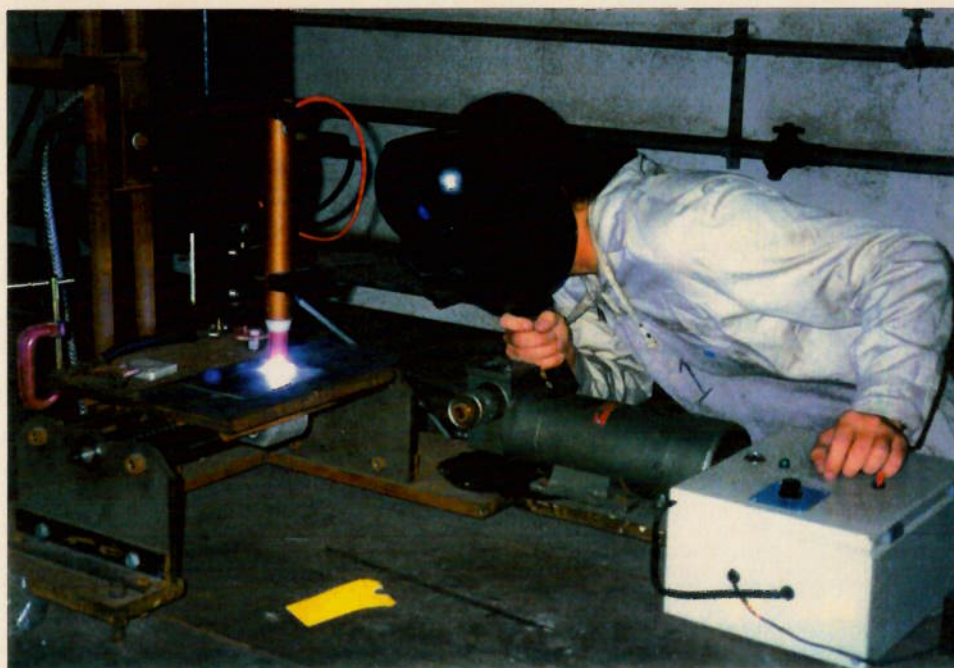


FIGURA 37- Vista da soldagem de um corpo de provas sob condições controladas de velocidade, amperagem e tensão. Os termopares e o equipamento utilizados para medição do resfriamento não estão indicados.

- avaliação do grau de sensitização a partir de ataque eletrolítico com ácido oxálico (ASTM A262 - Prática A);
- avaliação do grau de sensitização através de reativação potenciocinética eletroquímica;
- ensaios de perda de massa (ASTM A262 - Práticas B e F).

3.3 Ensaio de perda de massa

O material necessário para a avaliação da perda de massa através das práticas B e F da norma ASTM A262 é relativamente simples. A norma requisita os seguintes equipamentos:

- um aquecedor elétrico, com controle de temperatura;
- um condensador tipo "allihin" de quatro bulbos, com junta 45/50;
- um erlenmeyer de 1000ml, com junta 45/50;
- um suporte de vidro para os corpos de prova, com largura inferior a 45mm.
- pedaços de vidro, colocados no fundo do frasco, para evitar borbulhamento excessivo durante a ebulição;
- uma balança analítica com precisão de 0,001g, para a medição da perda de massa;
- uma balança comum, com precisão de 0,1g, para a medição da quantidade de sal na solução.

A Figura 38 apresenta a bancada de ensaios com o equipamento acima descrito, para a realização de 4 ensaios simultaneamente.

OBS1: Nas experiências realizadas, ao invés de um suporte que se apoiasse sobre o fundo do frasco, foi utilizado um gancho de vidro, suspenso através de um fio de teflon, procedimento também aceito pela norma.

OBS2: Esses testes apresentam resultados muito diferentes dos esperados quando se utiliza outros tipos de condensador (ex: condensador tipo "cold finger"), por razões ainda não bem explicadas.

A solução para cada teste é a que segue:

Prática B- 400ml de água destilada;

- 236ml de ácido sulfúrico P.A.;
- 25g de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$);



FIGURA 38- Bancada para os ensaios de perda de massa (ASTM A 262 - práticas B e F).

Prática F- 400ml de água destilada;

- 236ml de ácido sulfúrico P.A.;
- 72g de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- um pedaço de cobre eletrolítico, com dimensões 20x40x3mm.

OBS: Sempre deve-se adicionar o ácido à água (nunca o oposto) lentamente, pois a reação com o ácido sulfúrico é violenta, provocando um aquecimento elevado e eventuais entornos da solução.

3.4 Ataque eletrolítico com ácido oxálico

A fim de que fosse possível uma melhor visualização da precipitação de carbonetos na ZTA dos corpos de prova soldados, foi feito um ataque eletrolítico com ácido oxálico (ASTM A262-Prática A). Além disso, esse ataque foi feito em corpos de prova do mesmo material sujeito a tratamento térmico durante os intervalos de 10, 20 e 30 minutos, a 675°C.

3.5 Reativação potenciocinética eletroquímica

O ensaio de reativação potenciocinética eletroquímica foi realizado nos corpos de prova soldados, a fim de que se verificasse as vantagens desse método de avaliação com relação às práticas convencionais. A seleção das regiões a serem avaliadas foi feita a partir do resultado do ataque eletrolítico com ácido oxálico, de forma que cada corpo de prova tivesse dimensões 0,5 x 2,0 cm e abrangesse as regiões correspondentes às imediações da poça de fusão, à região onde verificou-se a precipitação de carbonetos (na ZTA) e a uma região mais distante do cordão de solda.

O equipamento utilizado para esse ensaio não será discutido neste trabalho. A Figura 39 apresenta uma vista geral desse equipamento, disponível no Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica.

O método utilizado para os testes, assim como o critério de avaliação, são um pouco diferentes do método tradicional, explicado em linhas gerais no item 2.10. Os corpos de prova foram imersos em uma solução 0,05 M de H_2SO_4 + 0,01 M de KSCN e verificou-se o potencial de corrosão igual a - 0,450 mV. A partir daí, foram registrados o potencial e a corrente anódica correspondente para uma varredura de 6V/h, de - 0,450 a + 0,300 mV e, no sentido inverso, de + 0,300 a - 0,450 mV. O perfil da curva correspondente é

semelhante ao mostrado na Figura 34, mas com um pico de reativação durante o trajeto de volta (I_2). O critério de avaliação é o valor da razão I_2 (corrente máxima de ativação na trajetória de volta) sobre I_1 (corrente máxima de ativação na trajetória de ida). Valores de I_2/I_1 inferiores a 0,001 usualmente correspondem a estruturas em degraus (material não sensibilizado), valores entre 0,001 e 0,05 correspondem a estruturas mistas (material pouco sensibilizado) e valores maiores que 0,05 correspondem a estruturas em valas (material sensibilizado). Todos os valores intermediários permitem que seja feita uma avaliação quantitativa do grau de sensibilização.

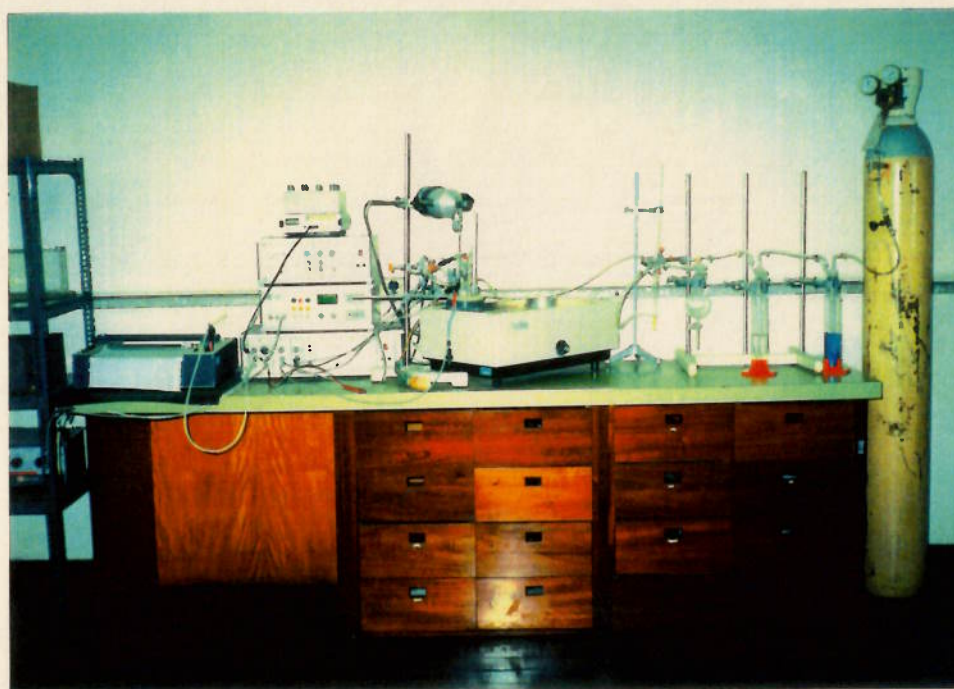


FIGURA 39- Vista geral do equipamento utilizado para a realização dos testes de reativação potencioquinética eletroquímica.

4 RESULTADOS

4.1 Ensaio de perda de massa (imersão por 240h) nos corpos de prova sujeitos a tratamento térmico.

Com respeito à primeira parte dos ensaios realizados, descrita no item 3.2.1, foram obtidas quatro curvas, correspondentes às taxas de corrosão dos corpos de prova em função do tempo, durante um período de 240 horas, mostradas nas Figuras 40 (5 min.), 41 (10 min.), 42 (15 min.) e 43(20 min.).

OBS: Para os corpos sensitizados por 15 minutos e 20 minutos, os testes com CuSO_4 foram realizados duas vezes. Para essas condições, durante as primeiras 48 horas, como havia dois corpos de prova no mesmo recipiente, houve um consumo total do cobre eletrolítico, com uma taxa de perda de massa elevada. Após esse período, a taxa de corrosão caiu drasticamente, como previsto³². Por isso, os ensaios foram novamente realizados, com apenas um corpo de prova em cada recipiente.

4.2 Ensaio de perda de massa (imersão por 120h.) em corpos de prova sujeitos a tratamento térmico.

A Tabela 15 mostra os valores das taxas de corrosão correspondentes às primeiras 120 horas de ataque para a primeira parte dos ensaios realizados, descrita no item 3.2.1. Esses valores foram obtidos a partir das curvas indicadas nas Figuras 40~43.

Com respeito à segunda parte dos ensaios realizados, descrita no item 3.2.2, a Tabela 16 apresenta os valores das taxas de corrosão para os materiais ensaiados, obtidas a partir da imersão por 120 horas.

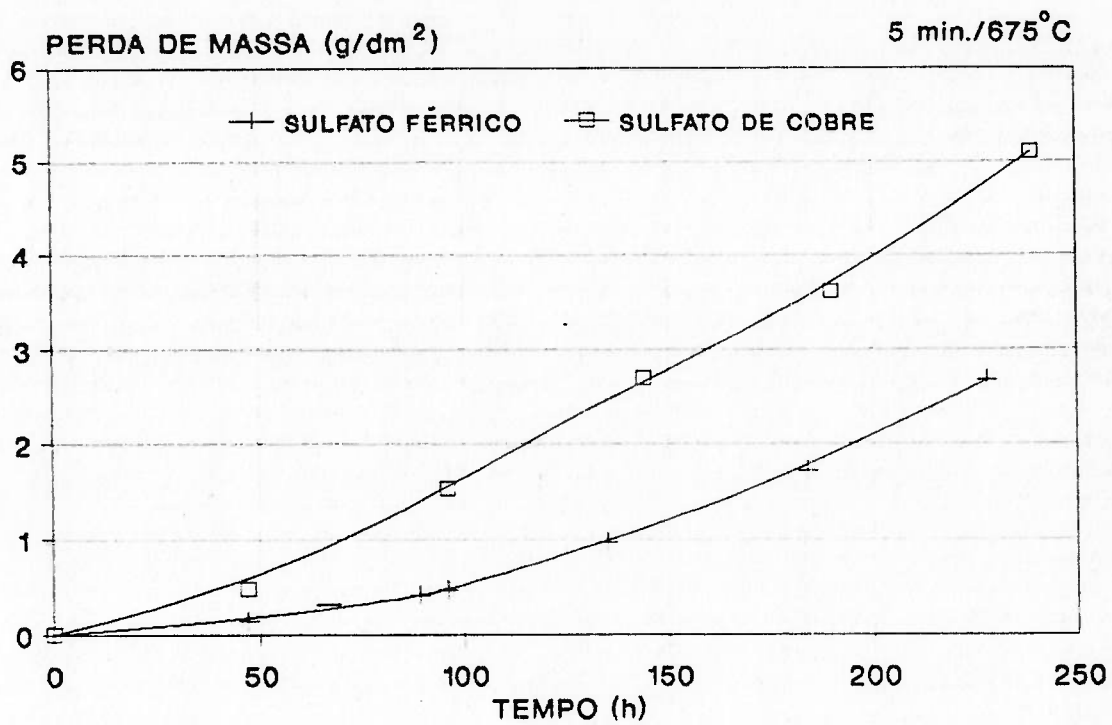


FIGURA 40- Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 5 min. a 675°C) para um período de 240 h.

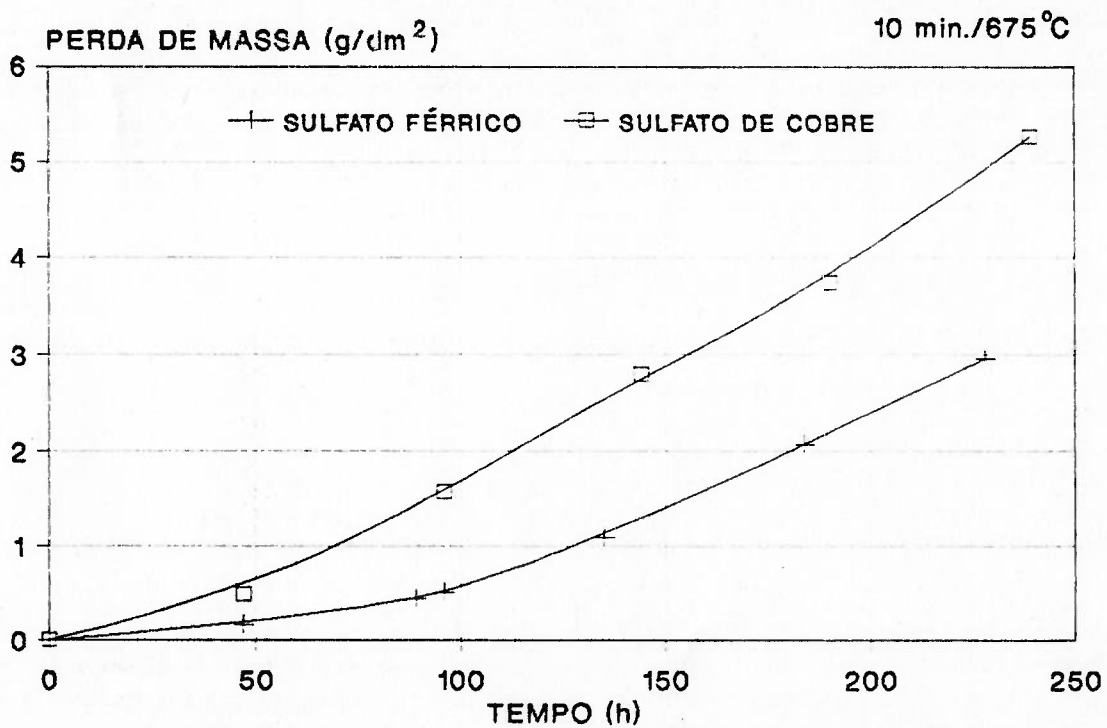


FIGURA 41- Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 10 min. a 675°C) para um período de 240 h.

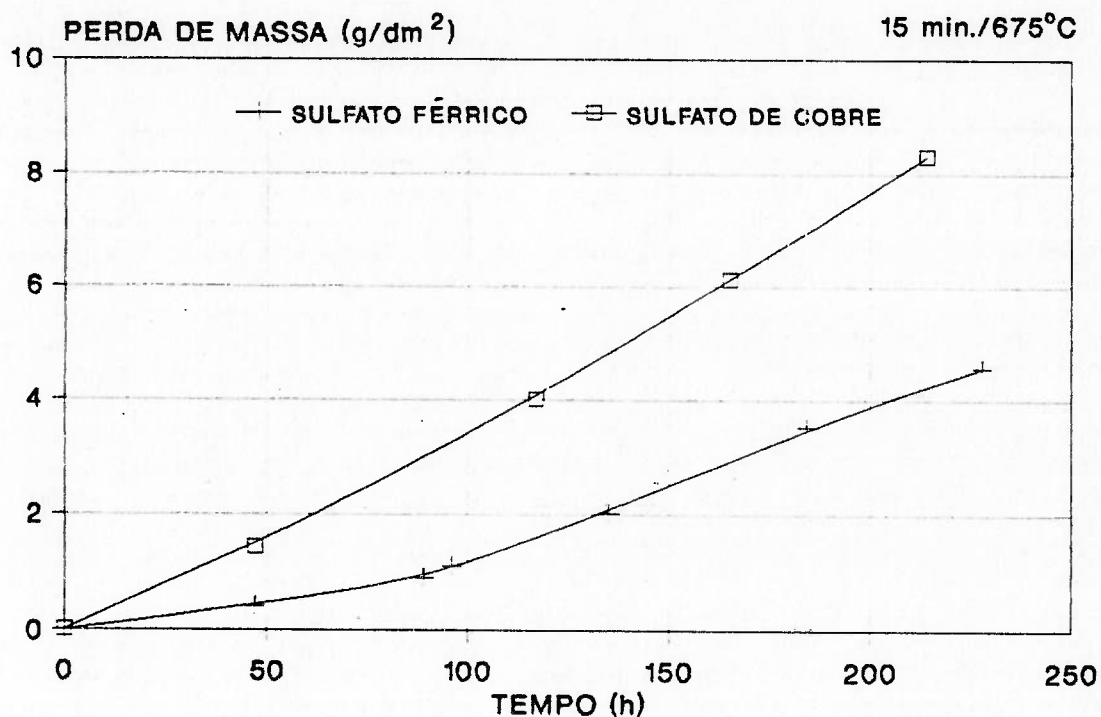


FIGURA 42- Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 15 min. a 675°C) para um período de 240 h.

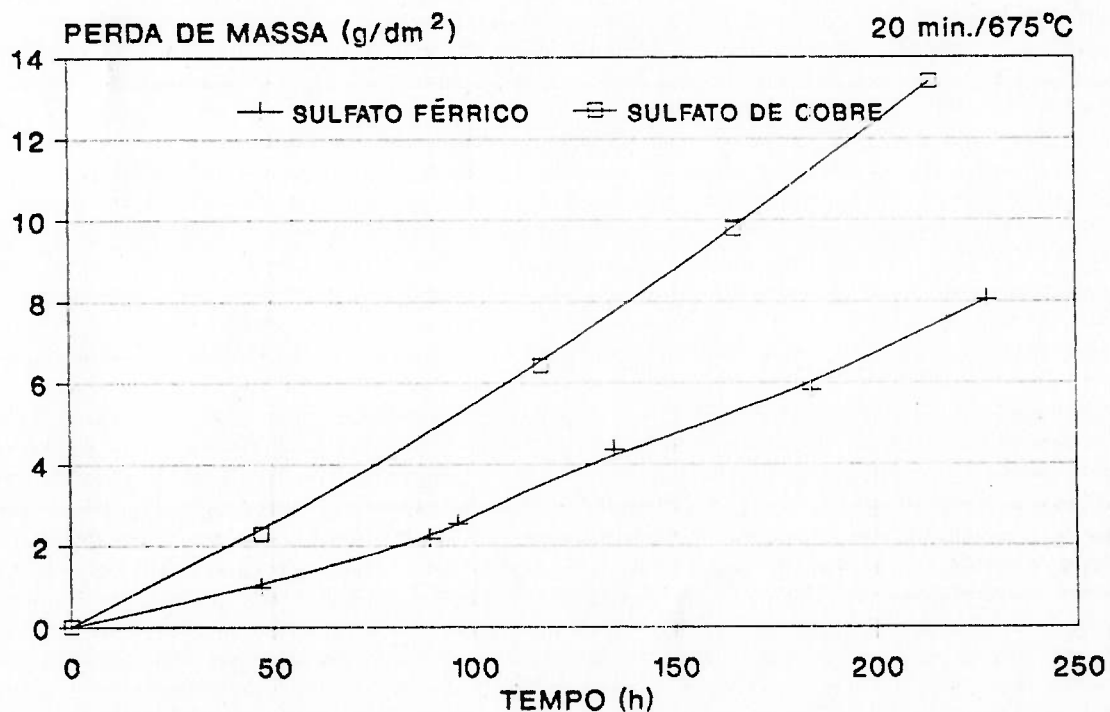


FIGURA 43- Resultados dos ensaios de perda de massa nos corpos de prova de aço AISI 304 (aquecidos por 20 min. a 675°C) para um período de 240 h.

TABELA 15 - Resultados obtidos durante as primeiras 120 horas de ataque para a primeira parte dos ensaios realizados, descrita no item 3.2.1.

| TEMPO DE SENSITIZAÇÃO | SOLUÇÃO DE $Fe_2(SO_4)_3$ | SOLUÇÃO DE $CuSO_4$ | AUMENTO DO ATAQUE |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|
| 5 min. | 1,07 | 2,19 | 105,7 % |
| 10 min. | 1,10 | 2,25 | 105,6 % |
| 15 min. | 2,20 | 4,05 | 84,7 % |
| 20 min. | 3,60 | 7,01 | 95,4 % |

Unidades: mm/ano

TABELA 16 - Tabela comparativa com os resultados de todos os ensaios de perda de massa, descritos nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3.

| Tratamento | SOLUÇÃO | ●304 (3.2.1) | ●304 (3.2.2) | ●316L (3.2.2) | ●304 (3.2.3) |
|------------------|----------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| Térmico | | (0,052%C) | (0,052%C) | (0,021%C) | (0,040%C) |
| solubilizado | $Fe_2(SO_4)_3$ | | 1,07 | 0,89 | 0,73 |
| | $CuSO_4$ | | 1,89 (77%) | 1,86 (110%) | 1,55 (112%) |
| 5 min. 675°C | $Fe_2(SO_4)_3$ | 1,07 | | | |
| | $CuSO_4$ | 2,19 (105%) | | | |
| 10 min. 675°C | $Fe_2(SO_4)_3$ | 1,10 | | | 0,91 |
| | $CuSO_4$ | 2,25 (106%) | | | 1,68 (84%) |
| 15 min. 675°C | $Fe_2(SO_4)_3$ | 2,20 | | | |
| | $CuSO_4$ | 4,05 (85%) | | | |
| 20 min. 675°C | $Fe_2(SO_4)_3$ | 3,60 | 4,88 | 1,71 | 1,61 |
| | $CuSO_4$ | 7,01 (95%) | 8,01 (64%) | 3,41 (99%) | 2,83 (76%) |
| 30 min. 675°C | $Fe_2(SO_4)_3$ | | | | 3,03 |
| | $CuSO_4$ | | | | 5,33 (76%) |
| 1 hora 675°C | $Fe_2(SO_4)_3$ | | | 3,17 | |
| | $CuSO_4$ | | | 5,88 (85%) | |

Unidades: mm/ano. Valores entre parênteses indicam a porcentagem de aumento do ataque para o $CuSO_4$.

Além disso, foram realizados ensaios de imersão em solução com CuSO_4 e verificação da influência da relação entre as áreas do corpo e prova e do cobre imerso na solução. Segundo a norma ASTM A262, é necessário um pedaço de cobre com dimensões $40 \times 20 \times 3$ mm e portanto com área $19,6 \text{ cm}^2$. A área dos corpos de prova sugerida pela norma varia entre 5 e 20 cm^2 , mas pode-se colocar mais do que um corpo de prova por ensaio. Verificou-se através de testes que uma variação na área do cobre imerso na solução provoca um aumento significativo no grau de corrosão do aço inoxidável. Os corpos de prova utilizados para esses testes foram os de aço AISI 304 laminado (item 4 da Tabela 16) aquecidos por 10, 20 e 30 minutos a 675°C . A área do cobre na solução utilizada para comparação foi de aproximadamente 40 cm^2 . A Tabela 17 apresenta os resultados comparativos do ataque para as duas áreas.

TABELA 17- Resultados do ataque em solução com CuSO_4 , com variação na relação entre áreas dos pedaços de cobre imersos na solução.

| Tratamento térmico | Área do cobre = $19,6 \text{ cm}^2$ (área do aço inox = $70,6 \text{ cm}^2$) | Área do cobre = $40,0 \text{ cm}^2$ (Área do aço inox = $70,6 \text{ cm}^2$) | Aumento do ataque (%) |
|------------------------------|--|--|-----------------------|
| solubilizado | 1,55 | 1,95 | 26 |
| 10 min./ 675°C | 1,68 | 3,08 | 83 |
| 20 min./ 675°C | 2,83 | 9,17 | 224 |
| 30 min./ 675°C | 5,33 | 17,04 | 219 |

Unidades: mm/ano. A área do aço inox de $70,6 \text{ cm}^2$ corresponde a dois corpos de prova imersos na solução.

OBS: Verificou-se que para os aços AISI 304, um tratamento térmico por 1 hora a 675°C leva à completa dissolução do corpo de prova, quando imerso na solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Com respeito à solução de CuSO_4 , à medida que aumentou o grau de sensitização do material, maior foi a deposição de cobre na superfície dos corpos de prova, e para um tratamento térmico por 1 hora a 675°C , o mesmo ficou completamente envolvido por

cobre depositado, como é mostrado na Figura 44. Por essas razões, a Tabela 16 apresenta o valor da taxa de corrosão para tratamento térmico durante 1 hora somente para o aço 316L.

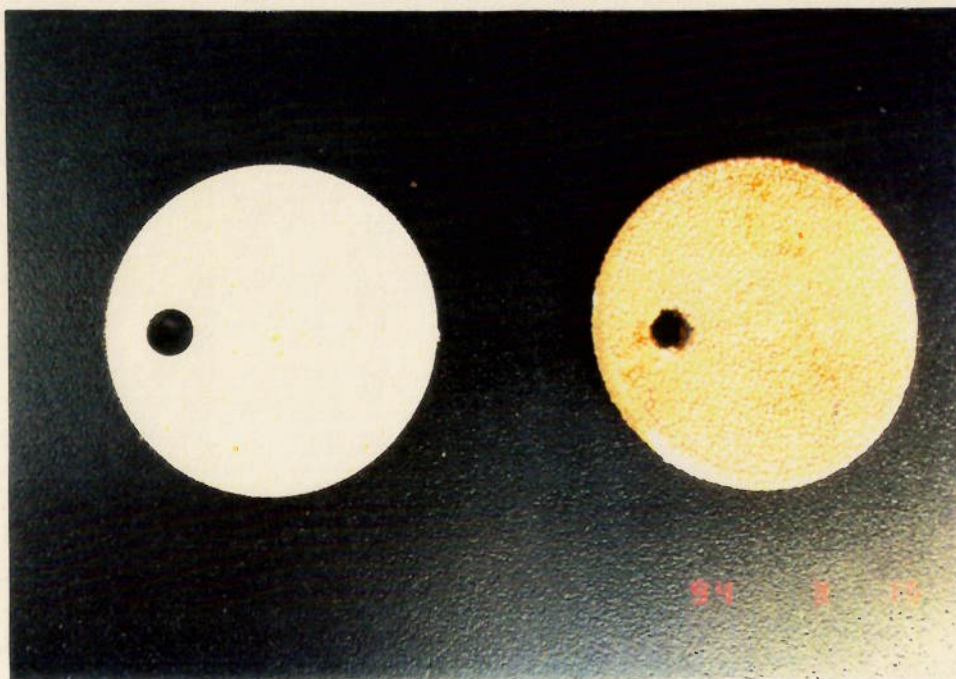


FIGURA 44- Deposição de cobre na superfície do corpo de prova tratado termicamente por 1 h. a 675°C, responsável pela redução do ataque à medida que aumenta o grau de sensitização do material.

4.3 Juntas soldadas

As condições iniciais de soldagem que supostamente levariam a uma sensitização na ZTA são as indicadas na Tabela 18. Para essas condições, foram levantadas as curvas de resfriamento nos três pontos indicados. Só será representada neste trabalho a curva de resfriamento correspondente à condição II (Figura 45). Após a soldagem, foram feitas as

micrografias na ZTA, de acordo com a prática A da ASTM A262 (Ítem 3.4), e verificou-se que não havia ataque intergranular significativo.

TABELA 18 - Parâmetros de soldagem utilizados para os corpos de prova sujeitos aos ensaios iniciais de corrosão intergranular.

| | CONDIÇÃO I | | | CONDIÇÃO II | | | CONDIÇÃO III | | |
|---|----------------|----|----|----------------|---|----|----------------|----|----|
| Amperagem (A) | 65 | | | 80 | | | 100 | | |
| Voltagem (V) | 18 | | | 18 | | | 18 | | |
| Velocidade (cm/min.) | 14 | | | 14 | | | 14 | | |
| Energia (J/cm ² , $\eta=40\%$) | 2010 | | | 2470 | | | 3090 | | |
| Posição dos termopares (distância da L.C., mm) | ① | ② | ③ | ① | ② | ③ | ① | ② | ③ |
| | 8 | 10 | 12 | 4 | 7 | 10 | 8 | 10 | 12 |
| Taxa de resfriamento no centro (°C/s) | 146 | | | 96 | | | 61 | | |
| Observações | não sensitizou | | | não sensitizou | | | não sensitizou | | |

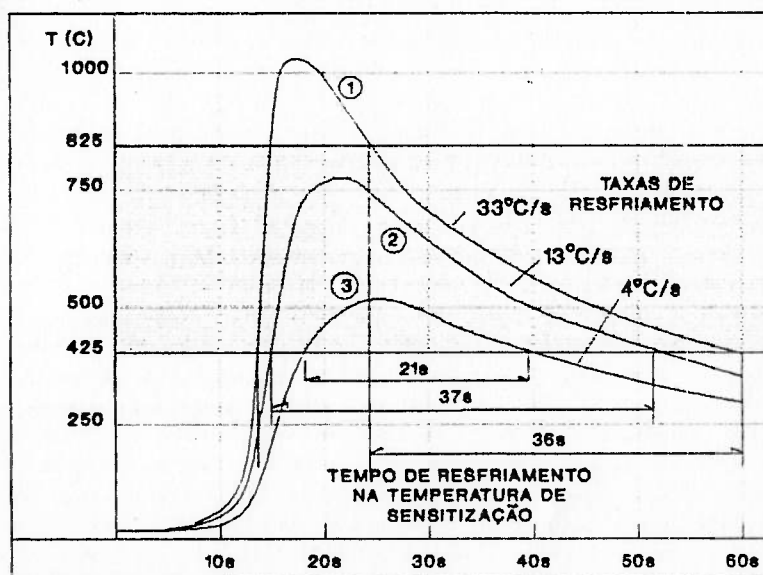


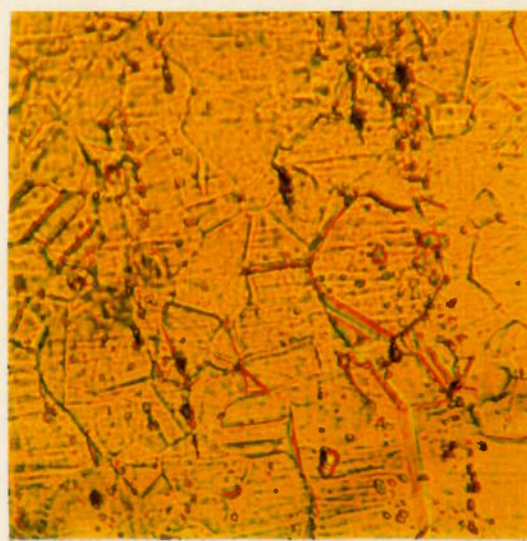
FIGURA 45- Curva de resfriamento após a soldagem, obtida através de registrador, para a condição II, dentre as indicadas na Tabela 18.

Portanto, para o material ensaiado (com 0,040%C), seria necessária uma condição mais severa afim de que se verificasse o ataque. Dessa forma, foram idealizadas duas novas condições, a saber:

- **CONDIÇÃO IV:** a amperagem foi aumentada para 120 A, a tensão foi reduzida para 8 V e a velocidade foi reduzida para aproximadamente 8 cm/min. Para tal condição, a energia de soldagem correspondente, considerando-se uma eficiência do arco de 40% seria 2880 J/cm^2 . Porém a largura do corpo de prova utilizado foi reduzida de 110 para 60 mm, de forma que o resfriamento fosse prolongado devido aos efeitos de borda, pois o resfriamento com convecção é mais ineficiente que o resfriamento com condução. Após a soldagem, foram feitas as micrografias na ZTA, de acordo com a prática A da ASTM A262 (Ítem 3.4), e verificou-se que havia ataque intergranular significativo. As Figuras 46 e 47 mostram a estrutura dos grãos a 3 mm e a 8 mm da zona de fusão da solda.



(a)



(b)

FIGURA 46- Micrografias do corpo de prova soldado pela CONDIÇÃO IV, a 3 mm da zona de fusão. (a) aumento 140X; (b) aumento 370X.

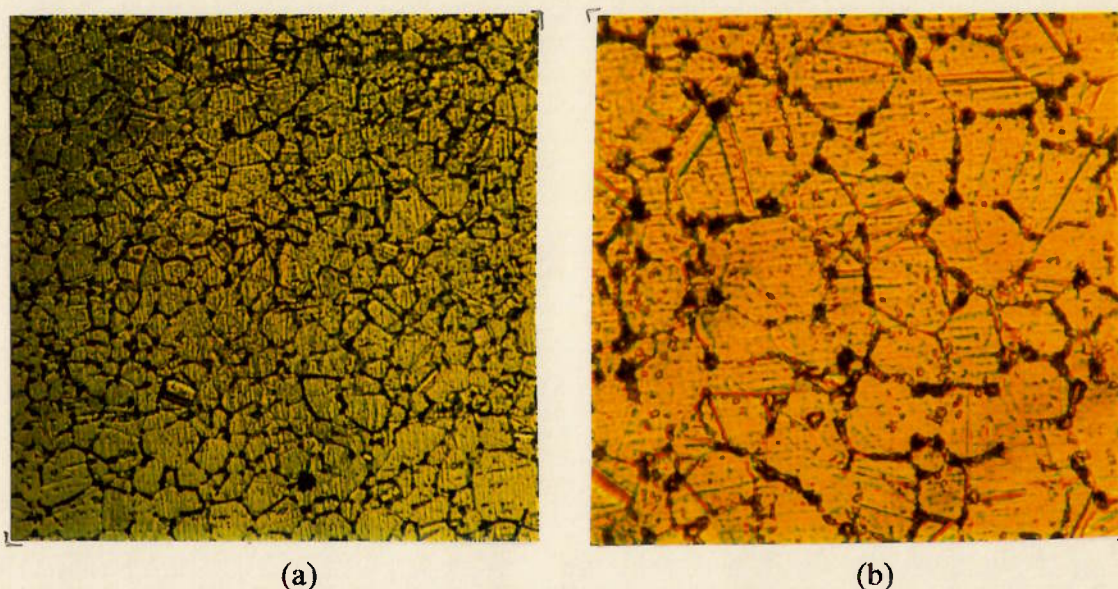


FIGURA 47- Micrografias do corpo de prova soldado pela CONDIÇÃO IV, a 8 mm da zona de fusão. (a) aumento 140X; (b) aumento 370X.

- CONDIÇÃO V: a amperagem foi aumentada para 120 A, a tensão foi reduzida para 8 V e a velocidade foi reduzida para aproximadamente 8 cm/min. Para tal condição, a energia de soldagem correspondente, considerando-se uma eficiência do arco de 40% seria 2880 J/cm^2 . Porém, a chapa foi pré-aquecida a 300°C , de forma que o resfriamento fosse reduzido a taxas bem inferiores (37°C/s no centro, 8°C/s para a região na ZTA onde a temperatura máxima foi 1000°C e 3°C/s para a região na ZTA onde a temperatura máxima foi 800°C). Após a soldagem, foram feitas as micrografias na ZTA, de acordo com a prática A da ASTM A262 (Ítem 3.4), e verificou-se que havia ataque intergranular significativo. As Figuras 48 a 50 mostram a estrutura dos grãos a 3, 8 e 15 mm da zona de fusão da solda.

Afim de que o grau de sensitização verificado segundo a prática A para as juntas soldadas pudesse ser comparado com o grau de sensitização decorrente de tratamento

térmico no mesmo material, a mesma foi feita para esse material (aço AISI 304, 0,040%C) para os períodos de tratamento térmico de 10, 20 e 30 min. Os resultados das micrografias correspondentes encontram-se nas Figuras 51 a 53.

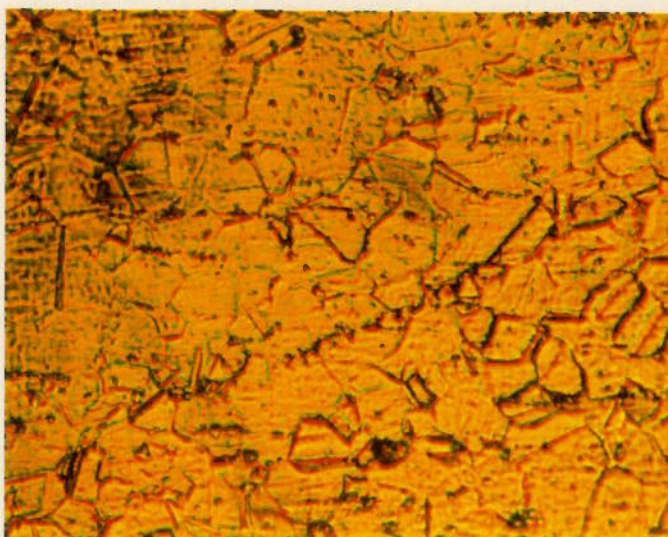


FIGURA 48- Micrografia do corpo de prova soldado pela CONDIÇÃO V, a 3 mm da zona de fusão. Aumento 370X.

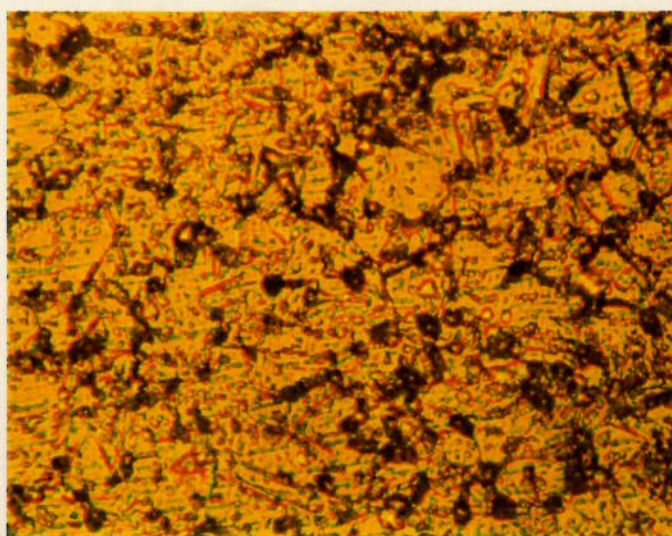


FIGURA 49- Micrografia do corpo de prova soldado pela CONDIÇÃO V, a 8 mm da zona de fusão. Aumento 370X.

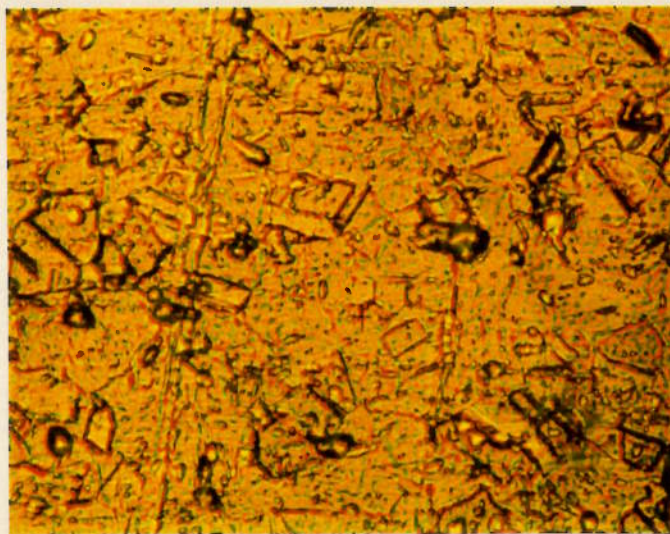
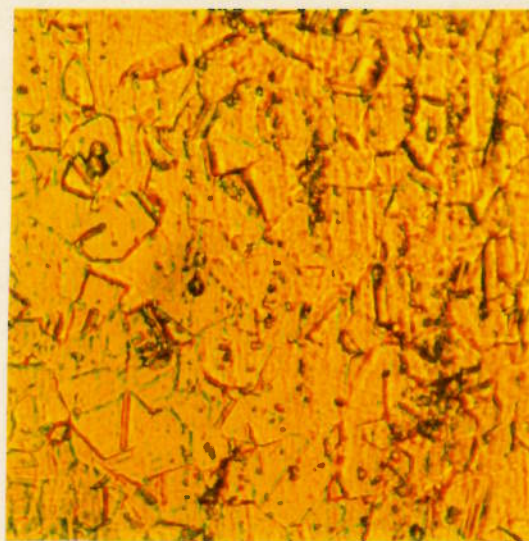


FIGURA 50- Micrografia do corpo de prova soldado pela CONDIÇÃO V, a 15 mm da zona de fusão. Aumento 370X.



(a)



(b)

FIGURA 51- Micrografias do corpo de prova sujeito a tratamento térmico por 10 minutos a 675°C. (a) aumento 140X; (b) aumento 370X.

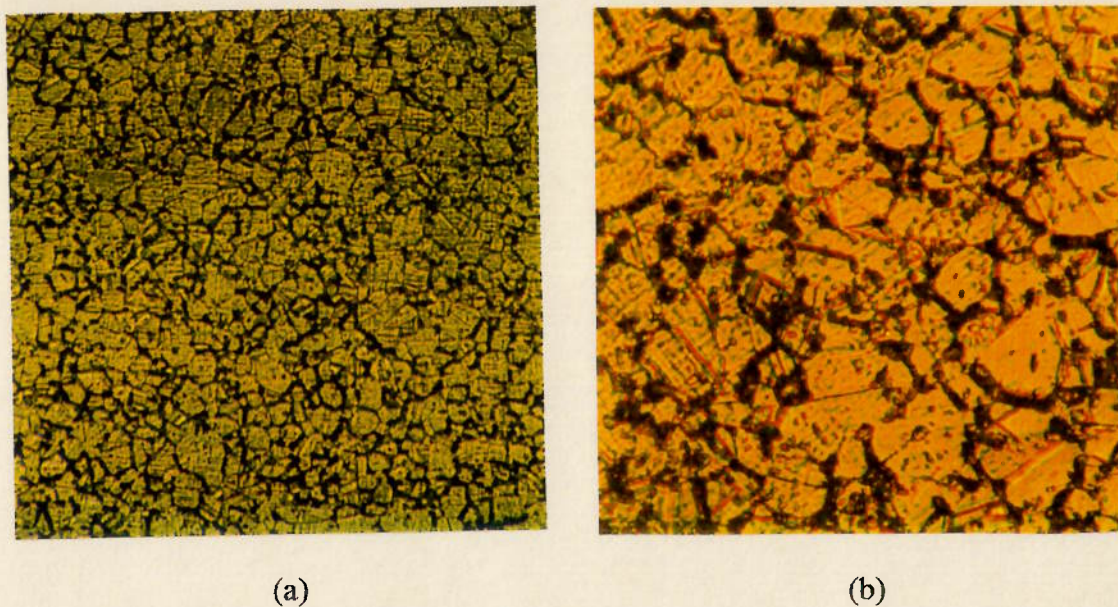


FIGURA 52- Micrografias do corpo de prova sujeito a tratamento térmico por 20 minutos a 675°C. (a) aumento 140X; (b) aumento 370X.

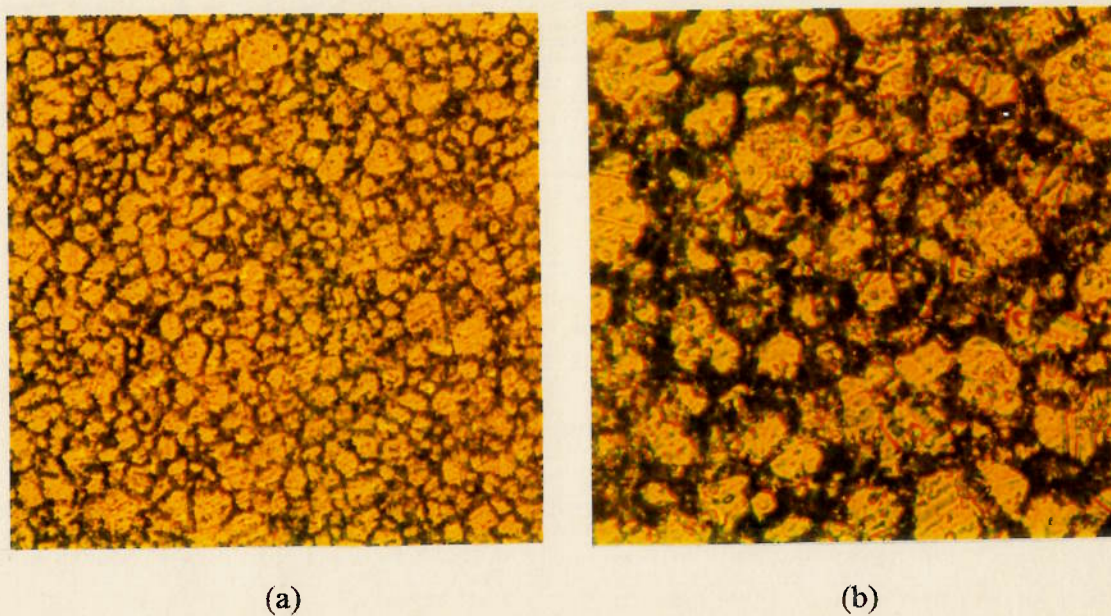


FIGURA 53- Micrografia do corpo de prova sujeito a tratamento térmico por 30 minutos a 675°C. (a) aumento 140X; (b) aumento 370X.

Verifica-se que a máxima sensitização na ZTA corresponde aproximadamente à condição de tratamento térmico por 20 minutos (estrutura mista).

4.4 Ensaio de perda de massa (imersão por 120h.) em corpos de prova de juntas soldadas

Para os ensaios de perda de massa em corpos de prova de juntas soldadas, as condições de soldagem consideradas foram as condições IV e V. Os corpos de prova foram feitos a partir das chapas soldadas, com o comprimento reduzido a 50 mm e a largura reduzida a 32 mm, portanto com as mesmas dimensões dos corpos de prova do item (b) da Figura 35. A norma ASTM A262 sugere que uma distância de pelo menos 13 mm seja abrangida a partir do centro da linha de solda, não levando em conta a espessura da chapa. No caso, a distância da linha de centro da solda até a extremidade do corpo de prova foi de 16 mm.

Para ambos os corpos de prova (correspondentes às condições IV e V) o valor da taxa de corrosão em solução com sulfato férrico (prática B) foi de 0,74 mm/ano e para a solução a solução com sulfato de cobre (prática F) foi de 1,57 mm/ano, valores praticamente iguais aos do mesmo material solubilizado não sujeito a solda, que se encontram na Tabela 16.

4.5 Ensaio de reativação potencioquinética eletroquímica

Os resultados obtidos para a máxima corrente de ativação I_1 , para a máxima corrente de reativação I_2 , para os potenciais correspondentes aos picos de ativação e de reativação e para as razões I_2/I_1 estão indicados na Tabela 19. Para as condições de

soldagem IV e V, foram selecionadas três e duas regiões respectivamente, cujas distâncias abrangidas a partir da extremidade da zona de fusão da solda também estão indicadas.

TABELA 19 - Resultados dos ensaios de avaliação da sensitização do aço AISI 304 (0,04%C) soldado, através do método da reativação potenciocinética eletroquímica.

| Condição de soldagem | Região analisada | I_1 (A) | I_2 (A) | V_1 (mV) | V_2 (mV) | I_1/I_2 | grau de sensitização |
|----------------------|------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-----------|----------------------|
| IV | 0 a 5 mm | 54,2 | 0,08 | -126 | -282 | 0,0015 | muito baixo |
| | 8 a 13 mm | 50,0 | 0,34 | -180 | -270 | 0,0068 | médio |
| | 15 a 21 mm | 64,2 | 0,10 | -156 | -243 | 0,0016 | muito baixo |
| V | 1 a 6 mm | 61,2 | 0,10 | -162 | -270 | 0,0016 | muito baixo |
| | 8 a 13 mm | 58,0 | 0,06 | -180 | -300 | 0,0010 | nenhum |

5 CONCLUSÕES

5.1 Vantagens da prática F como método de avaliação

Através dos resultados obtidos com os ensaios de perda de massa, verificou-se que aparentemente a maior vantagem do teste com solução 50% H_2SO_4 + CuSO_4 (prática F) é a perda de massa, que para os testes realizados foi quase sempre duas vezes maior do que a obtida através da prática B. Com isso, pode-se afirmar que para materiais pouco sensitizados, essa prática permite que sejam obtidos resultados mais distintos para pequenas diferenças no grau de sensitização do material. Isso foi verificado, por exemplo, para o teste com o aço AISI 304 com 0,052%C, aquecido por 5 minutos a 675°C , onde só houve aumento da perda de massa com relação à condição de solubilização na solução com CuSO_4 .

Outras vantagens não tão relevantes dizem respeito aos procedimentos em laboratório. Verificou-se que o acréscimo de H_2SO_4 durante a preparação da solução não provoca entornos como na solução com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Além disso, não há problema de consumo do sal antes do final do teste, o que pode ocorrer com a solução com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ caso o grau de sensitização do material ou a +area anódica sejam elevados.

5.2 Desvantagens da prática F como método de avaliação

Os problemas verificados com respeito ao uso da prática F como critério de avaliação foram os seguintes:

- redução gradual da porcentagem do aumento do ataque à medida que o material se encontrava com um grau de sensitização mais elevado;

- verificação de um aumento considerável do ataque em função do aumento da área da placa de cobre imersa na solução.

Observando-se os resultados dos ensaios de perda de massa, que constam na Tabela 16, verifica-se que para quase todos os casos, à medida que aumentou o tempo de aquecimento, houve uma redução do percentual do aumento de ataque com relação à prática B. Além disso, foi verificado visualmente após os testes que havia um aumento da deposição de cobre na superfície do corpo de prova. A quantidade mais elevada de cobre depositado foi para o corpo de prova de aço AISI 304 com 0,052%C, aquecido por 1 hora a 675°C, que consta na Figura 44. O que deve ocorrer é a saturação de cobre iônico na solução e a formação de regiões com comportamento catódico com relação ao cobre (para as condições do ensaio) as quais provocando a deposição de cobre na superfície inibem parcialmente a dissolução do material na região empobrecida.

Por isso, para aços com maior teor de carbono e/ou severamente sensitizados, espera-se um erro maior no resultado devido à deposição do cobre. Vale acrescentar que essa deposição está prevista pela norma, que inclusive sugere que corpos de prova com cobre depositado sejam imersos em solução de HNO_3 , afim de que os depósitos sejam removidos e possa-se medir a massa apenas do aço.

Portanto, devido a essa deposição elevada em materiais mais sensitizados, pode-se afirmar que a prática F seria mais adequada para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos pouco sensitizados.

Outro problema que deve ser considerado é a remoção dos corpos de prova para medições intermediárias, pois se houver depósito de cobre, o mesmo pode ter influenciado no comportamento corrosivo do aço inoxidável não só na formação de eventual par galvânico entre a região empobrecida em cromo e o cobre depositado, mas também com inibição da dissolução pelo cobre. Se não for realizada nenhuma

interrupção e se forem feitas várias interrupções, os resultados provavelmente serão diferentes.

Com respeito à influência da área do cobre imerso, a mesma foi verificada através dos resultados dos testes com variação da mesma, que constam na Tabela 17.

É interessante verificar que a elevação da área do cobre para praticamente o dobro da anterior provocou um aumento do ataque muito superior para os corpos de prova mais sensibilizados. Durante os demais testes, foi mantida constante a área do cobre imerso.

Um dos objetivos iniciais deste trabalho era estabelecer um valor fixo para aceitação do material a partir de ensaios realizados segundo a prática F. Para as dimensões dos corpos de prova utilizados neste trabalho, pode-se dizer que o valor 1,22 mm/ano (0,0080 pol/mês) é o valor limite de aceitação para o aço AISI 304, valor este correspondente ao dobro do valor limite de aceitação para a prática B⁶⁰. Esse resultado é válido caso o pedaço de cobre imerso na solução tenha as dimensões indicadas na norma.

5.3 Avaliação da sensitização de juntas soldadas

Com respeito aos testes realizados em juntas soldadas, o material utilizado para os testes, considerado praticamente um aço 304L, devido ao seu teor de carbono (0,04%), embora não tenha sensibilizado sensivelmente, permitiu que algumas conclusões fossem tiradas, a saber:

1. Realmente, o tempo necessário para a sensitização do material no processo de resfriamento na soldagem é menor do que o correspondente ao tratamento térmico. Embora não tenha sido possível obter a curva de resfriamento para a chapa pré-aquecida a 300°C (condição V), para uma região onde a temperatura máxima é, por exemplo, 800°C, a taxa de resfriamento seria de aproximadamente 3°C/s e o tempo na

faixa onde ocorre a precipitação de carbonetos seria aproximadamente 2 minutos e 20 segundos. O grau de sensitização verificado para essa condição (Figura 49) é semelhante ao do mesmo material aquecido por quase 20 minutos a 675°C (Figura 52). Esse valor para a taxa de resfriamento está próximo do valor limite para resfriamento contínuo, que consta na Figura 24.

2. Para o material ensaiado, em condições normais de soldagem, como as condições I, II e III mostradas na Tabela 18, não haverá problemas de sensitização, devido ao seu teor de carbono relativamente baixo. Entretanto, mediante condições um pouco mais desfavoráveis, como limitações geométricas dificultando o resfriamento (caso da condição IV), sucessivos passes de solda ou pré-aquecimento por outros motivos (condição V), haverá sensitização, ainda que não tão acentuada. É importante verificar, como mostra a Figura 24, que um aumento de 0,01% no teor de carbono implicará em uma redução drástica na taxa de resfriamento limite para sensitização;
3. Dentre os métodos utilizados para avaliação da sensitização em juntas soldadas, os métodos de perda de massa, para os corpos de prova utilizados, demonstraram ser os menos eficientes, isto porque os precipitados não chegaram a envolver completamente os grãos (estrutura mista), não provocando o desprendimento dos mesmos⁶⁴. Além disso, a região onde a precipitação de carbonetos foi verificada representava uma porcentagem muito pequena com relação à área total dos corpos de prova. O método de reativação potenciocinética eletroquímica mostrou resultados correspondentes a um baixo grau de sensitização, e portanto coerentes, para as duas condições de soldagem analisadas. Para a condição IV, verificou-se que a região intermediária, entre 8 e 13 mm da zona de fusão realmente apresentava um grau de sensitização superior às demais, resultado este coerente com os das

Figuras 46 e 47. Mas o método que mostrou com maior clareza o grau de sensitização na região afetada foi a prática A da ASTM.

5.4 Conclusões finais

Pelo que foi exposto nos itens anteriores, pode-se afirmar que:

1. Os testes de avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos através de solução 50% H_2SO_4 + $CuSO_4$ (prática F da norma ASTM A262) mostraram que essa prática é viável, embora tenha algumas variáveis (deposição de cobre, influência da área do cobre imerso) que a tornam mais difícil de ser executada do que a prática B;
2. O problema da sensitização em um aço inoxidável AISI 304 sujeito a soldagem deve ser interpretado como um problema de sensitização em resfriamento contínuo, onde o período para sensitização do material é menor do que o período para sensitização do mesmo decorrente de tratamento térmico;
3. Dentre os métodos de avaliação analisados, os mais adequados para o caso das juntas soldadas são o método da reativação potenciocinética eletroquímica e principalmente o ataque eletrolítico com ácido oxálico, prática A da ASTM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 STEIGERWALD, R. **Metallurgically influenced corrosion.** In *Metals handbook*, Vol.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH., 1987, p. 123-128.
- 2 CARBETT, R.A.; SALDANHA, B.J. **Evaluation of intergranular corrosion.** In *Metals handbook*, Vol.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH., 1987, p.239-241.
- 3 DAVISON, R.M.; DeBOLD, T.; JOHNSON, M.J. **Corrosion of stainless steels.** In *Metals handbook*, Vol.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH., 1987, p.547-565.
- 4 NOVAK, C.J. **Structure and constitution of wrought austenitic stainless steels.** Sec. 5-1 In: PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of stainless steels*, McGraw Hill Book Co., 1977.
- 5 INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Corrosão e proteção contra a corrosão no sistema elétrico.** Vol.1, Cap. 9: Corrosão intergranular, Publicação IPT nº 2032.
- 6 BRANDI, S.D. **Estudo da soldabilidade do aço inoxidável duplex DIN W.Nr.4462 (UNS S31803).** São Paulo, 1992. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 7 MONROE, R.W. **Corrosion of cast steels.** In *Metals handbook*, Vol.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH., 1987, p.573-582.
- 8 INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Corrosão e proteção contra a corrosão de metais.** Cap.2: Mecanismo eletroquímico da corrosão, Publicação IPT nº 1127, 1983.
- 9 HENTHORN, M. **Intergranular corrosion of iron and nickel base alloys.** In *Symposium on localized corrosion - cause of metal failure.* ASTM STP 516, American Society for Testing and Materials, 1972, p.66-119.
- 10 JONES, D.A. **Principle and prevention of corrosion.** New York, McMillan Publishing Co., 1991.
- 11 BAUMEL, H.E. *Corrosion science*, London, Vol.4, p.89-103.

- 12 STRAUSS, B.; SCHOTTKY, H.; HINNUBEER, J. apud HENTHORN, **Intergranular corrosion of iron and nickel base alloys.** In *Symposium on localized corrosion - cause of metal failure*. ASTM STP 516, American Society for Testing and Materials, 1972, p.66-119.
- 13 BAIN, E.C.; ABORN, R.H.; RUTHERFORD, J.J.B. **The nature and prevention of intergranular corrosion in austenitic stainless steels.** In *Transactions of american society for steel treating*, Chicago, Vol.21, p.481-509.
- 14 WILSON, F.G. **Mechanism of intergranular corrosion of austenitic stainless steels - literature review.** *British corrosion journal*, Vol.6, nº3, 1971, p.100-107.
- 15 CAROLAN, R.A.; FALKNER, R.G. **Grain boundary precipitation of $M_{23}C_6$ in an austenitic steel.** *Acta metall.* Vol.36, nº 2, 1988, p.257-266.
- 16 POHL, M.; OPPOLZER, H. **STEM-EDX Measurements on grain boundary phenomena of sensitized chrome-nickel steels** In *Análise de falhas*. São Paulo, AEA, 1992, p.67-74.
- 17 TEDMON Jr., C.S.; VERMILYEA, D.A.; ROSOŁOWSKI, J.H. **Intergranular corrosion of austenitic stainless steel.** *Journal of electrochemical society*, Baltimore. Vol.118, 1971, p.192-202.
- 18 STRAWSTRÖM, C.; HILLERT, M. **An improved depleted zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel.** *Journal of the iron and steel institute*, London, Jan.1969, p.77-85.
- 19 FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels.** Springer-Verlag Wien, New York, 1984.
- 20 *Sandvik welding handbook*. Göttenborg, 1977.
- 21 LORIA, E A. **Interpretative report on the sensitization of type 304 stainless steel.** *Journal of testing and evaluation*. JTVA, Vol.14, nº2, 1986, p.81-96.
- 22 FLEMINGS, M.C. **New solidification processes and products.** *Solidification and casting of metals*. Metals society, London, Book 192, 1977, p.438-442.
- 23 *Metals handbook*, Vol.9, 9th. ed., ASM International, Metals Park, OH., 1987, p.123-128.
- 24 DEMO, J.J. **Structure and constitution of wrought ferritic stainless steels.** Sec.5-1 In PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of stainless steels*. McGrawHill Book Co., 1977.

- 25 FONTANA, M.; **Corrosion engineering**. McGraw Hill Book Co., 1986, p.73-85.
- 26 TABOADA, A.; FRANK, L. **Intergranular corrosion in nuclear systems**. In: *Symposium of intergranular corrosion of stainless alloys*. ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, 1977, p.85-97.
- 27 STREICHER, M.A. **Effect of composition and micro structure on corrosion of 18Cr-8Ni-Ti stainless steels in acids**. *Corrosion*, Vol.20, 1964, p.57t-72t, 1964.
- 28 CIHAL, V. **Intergranular corrosion of steels and alloys**. Material science monographs, n° 18, Elsevier science publishers, 1984.
- 29 DUNDAS, H.J.; BOND, A.P. **Niobium and titanium requirements for stabilization of ferritic stainless steels**. In: *Symposium of intergranular corrosion of stainless alloys*. ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, 1977, p.154-178.
- 30 DEVINE, T.M. *Journal of electrochemical society*, Vol.126, 1979, p.374; *Metallurgical transactions*, Vol.11A, 1981, p.791, 1980.
- 31 HONNAKER, L.R. **Intergranular corrosion in austenitic stainless steels**. *Chemical engineering progress*. Vol.54, 1958, p.79-82.
- 32 STREICHER, M.A. **Theory and application of evaluation tests for detecting susceptibility to intergranular attack in stainless steels and related alloys - problems and opportunities**. In: *Symposium of intergranular corrosion of stainless alloys*. ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, 1977, p.3-84.
- 33 FREDRIKSSON, H. *Metallurgical Transactions*, Vol.3, 1972, p.2989-97.
- 34 RUNOV, A.E. *Welding production*, Vol.18, n° 6, 1971, p.37-43.
- 35 SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. **The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds**. *Metallurgical Transactions*, Vol.10A, April 1979, p.512-514.
- 36 TAKALO, T.; SUUTALA, N.; MOISIO, T. **Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds**. *Metallurgical Transactions*, Vol.10A, August 1979, p.1173-1181.
- 37 SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. **Single-phase ferritic solidification mode in stainless steel welds**. *Metallurgical Transactions*, Vol.10A, August, 1979, p.1183-1190.

- 38 SAVAGE, W.F. **New insight into weld cracking and new way of looking at welds.** *Welding design and engineering*. Dec. 1969.
- 39 GURRY, R.W.; JACOB, E.M.; ALLEN, S.H. *Industrial and engineering chemistry product research and development*, Vol.10, 1971, p.112-119.
- 40 LaQUE, F.L. *Symposium on evaluation tests for stainless steels*, ASTM STP 93, American Society for Testing and Materials, 1949, p.40.
- 41 SOLOMON, H.D. **Influence of composition on continuous cooling sensitization of type 304 stainless steel.** *Corrosion*. Vol.40, n°2, 1984, p.51-59.
- 42 VYAS, B.; ISAACS, H.S. **Detecting susceptibility to intergranular corrosion of stainless steel weld heat-affected zones.** In: *Symposium of intergranular corrosion of stainless alloys*. ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, 1977, p.3-84.
- 43 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels - ASTM A262**, Philadelphia, 1986.
44. _____. **Standard recommended practice for detection of susceptibility to intergranular corrosion in severely sensitized austenitic stainless steels - ASTM A708**, Philadelphia, 1979.
- 45 _____. **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels - ASTM A763**, Philadelphia, 1979.
- 46 _____. **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in wrought nickel-rich, chromium-bearing alloys - ASTM G28**, Philadelphia, 1972.
- 47 DEUTSCHE NORM (DIN). **Testing the resistance of stainless steels to intercrystalline corrosion - DIN 50 914**, June 1984.
- 48 BRITISH STANDARD INSTITUTION (BSI). **British standard method for determination of resistance to intergranular corrosion of austenitic stainless steels: copper sulphate-sulphuric acid test (Moneypenny Strauss test) - BS 5903**, London, 1980.
- 49 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aço inoxidável - determinação da susceptibilidade ao ataque intergranular com ácido oxálico - NBR 7408**. Rio de Janeiro, 1982.
- 50 _____. **Aço inoxidável - determinação da susceptibilidade ao ataque intergranular com sulfato férrico-ácido sulfúrico - NBR 7409**. Rio de Janeiro, 1982.

- 51 _____ Aço inoxidável - determinação da susceptibilidade ao ataque intergranular com ácido nítrico - NBR 7410. Rio de Janeiro, 1982.
- 52 _____ Aço inoxidável - determinação da susceptibilidade ao ataque intergranular com ácido nítrico-ácido fluorídrico - NBR 7411. Rio de Janeiro, 1982.
- 53 _____ Aço inoxidável - determinação da susceptibilidade ao ataque intergranular com cobre - sulfato cúprico - ácido cúprico - NBR 7412. Rio de Janeiro, 1982.
- 54 BROWN, M.H.; DeLONG, W.B.; MYERS, W.R. In: *Symposium on evaluation tests for stainless steels*. ASTM STP 93, American Society for Testing and Materials, 1949, p.103-120.
- 55 STREICHER, M.A. *Corrosion*, Vol.14, 1958, p.59t-70t.
- 56 GREENE, N.D.; LEONARD, R.B. *Journal of electrochemical society*, Vol.106, 1959, p.1026.
- 57 OSOZAWA, K.; ENGELL, H.J. *Corrosion science*, Vol.6, 1966, p.389.
- 58 STREICHER, M.A. *Journal of electrochemical society*, Vol. 106, 1959, p.161-180.
- 59 STREICHER, M.A. *Corrosion*, Vol.29, 1973, p.337-360.
- 60 BROWN, M.H. **Behavior of austenitic stainless steels in evaluation tests for detection of susceptibility to intergranular corrosion.** In: *Corrosion*. Vol.30, nº1, 1974, p.1-12.
- 61 SCHARRFSTEIN, L.R.; EISENBROWN, C.M. In: *Symposium on advances in the technology of stainless steels and related alloys*. ASTM STP 369, American Society for Testing and Materials, 1965, p.235-254.
- 62 CLARKE, W.L.; ROMERO, V.M.; DANKO, J.C. *Corrosion/77*, Paper nº 180, NACE, Houston, 1977.
- 63 CLARKE, W.L.; COWAN, R.L.; WALKER, W.L. **Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel.** In: *Symposium of intergranular corrosion of stainless alloys*. ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, 1977, p.154-178.
- 64 MADJI, A.P.; STREICHER, M.A. **Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304L stainless steels.** *Nuclear Technology*, Vol.75, 1986, p.356-369.

- 65 WELLS, A.A. **Heat flow in welding.** *Welding journal*, Vol.31-5, 1952, p.263s-267s.
- 66 ROSENTHAL, D. **The theory of moving sources of heat and its applications to metal treatments.** *Transactions of ASME*, Vol.68, 1946, p.819-866.