

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

Gérbson de Queiróz Caetano

Avaliação da Determinação do Grau de Sensitização de Componentes Soldados e Não Soldados Utilizando uma Célula Eletroquímica Portátil.

FORTALEZA
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

GÉRBSON DE QUEIRZ CAETANO

Avaliação da Determinação do Grau de Sensitização de Componentes Soldados e Não Soldados Utilizando uma Célula Eletroquímica Portátil.

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro Miranda

FORTALEZA
2012

À Deus
À minha mãe

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

À minha Família, por toda dedicação e apoio ao longo desses anos de estudo.

Ao professor e orientador Dr. Hélio Cordeiro Miranda, pela oportunidade de execução do trabalho, orientação e apoio na vida acadêmica.

Aos professores Dr. Cleiton Carvalho Silva, Dr. Marcelo Ferreira Motta e Dr. Willys Machado Aguiar pela grande oportunidade de fazer parte do ENGESOLDA, pela confiança, apoio e orientação em outros trabalhos.

Aos atuais e ex-bolsistas do laboratório de Engenharia de Soldagem, em especial aos meus companheiros do projeto PERC Abrão Danilo, Eduardo Pires, Rafaella Silva e Tathiane Caminha, os quais mostraram ao longo desses anos a importância do desenvolvimento de um trabalho em equipe. Aos amigos Alexandre Barreto, Ana Cláudia, Everton Barbosa, Guilherme Gadelha, Jéssyca Marques, Julianne Ribeiro, Kamilla Giló, Marcela Rocha, Nathália Cavalcante e Tais Vieira pelo agradável companheirismo e amizade ao longo desses anos no ENGESOLDA.

Aos amigos de curso, em especial, Alfredo Leão, Cleber Iury, Daniel Lucena, Fernando Emerson, Helilton Lima, Jardel Belo, Luis Fernando, Mateus segundo, Nocy Alves, Nathalia Figueiredo e Thiago Pontes pelos estudos em grupo, boa convivência e apoio.

RESUMO

O presente trabalho buscou avaliar a determinação do grau de sensitização em componentes soldados e não soldados através de uma célula eletroquímica portátil, sendo as peças não soldadas submetidas a diferentes condições de tratamento térmico buscando detectar o efeito da solubilização sobre a resistência a corrosão do aço AISI 304 e nas juntas soldadas avaliar os diferentes níveis de sensitização decorrente do processo de soldagem na ZAC de um tubo AISI 304. Mostrando o ensaio EPR-DL (Double Loop Electrochemical Potentiokinect Reativatation) realizado de forma não destrutível e sua eficiência na identificação da perda de resistência a corrosão. A ZAC do tubo soldado em estudo foi dividida em diferentes regiões de análise possibilitando uma varredura completa do material e as diferentes amostras de joelhos e flanges não soldadas foram cortadas e classificadas de acordo com o seu material de origem em (A, B, C e D) e com o tempo e a temperatura com um total de 22 tratamentos térmicos por amostra. Após os tratamentos térmicos tanto as amostras não soldadas como as regiões da ZAC do tubo soldado foram analisadas por ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular através da técnica (EPR-DL), classificando a intensidade da sensitização pela relação (I_r/I_a) utilizando uma célula eletroquímica portátil capaz de realiza o ensaio de forma não destrutiva. Posteriormente, amostras foram convencionalmente preparadas para caracterização microestrutural por microscopia ótica e eletrônica de varredura, para analisar se as alterações do sinal da técnica EPR-DL foram compatíveis com as mudanças ocorridas nas microestruturas, indicando a viabilidade do uso da célula eletroquímica portátil desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem na identificação da perda de resistência à corrosão de forma não destrutiva. Os resultados para o tubo soldado mostraram haver uma diferença em termos de susceptibilidade à corrosão intergranular, apresentando maiores picos de reativação nas regiões próximas ao cordão de solda e picos menores à medida que ocorre um afastamento do mesmo. E para as amostras de joelhos e flanges não soldadas foi possível verificar que a solubilização a 1100°C por 1/2h realizada anteriormente ao envelhecimento ocasiona o retardamento do início da precipitação de carbonetos de cromo, para o mesmo tratamento térmico realizado, provocando a diluição de possíveis núcleos de precipitados tornando microestruturas Ditch em Dual e Dual em Step.

ABSTRACT

This study sought to evaluate determining the degree of sensitization of non-welded and welded specimens by means of a portable electrochemical cell, so the welded joints are subjected to different conditions of heat treatment seeking to detect the effect of solubilization on the corrosion resistance of steel AISI 304, and to quantify and to assess welds in the different levels of sensitization due to the welding process the HAZ of a tube welded AISI 304 showing the assay EPR-DL non destructive efficiency and to identify the loss of resistance to corrosion. The HAZ in the welded tube was divided into different regions of analysis providing a complete scan of the material. Different samples non-welded like flange and knees were cut and classified according to their source material in (A, B, C and D) and the time and temperature for a total of 22 heat treatments per sample. After the heat treatments the samples were not welded both to the regions of the HAZ of the welded tube were analyzed by non-destructive testing of susceptibility to intergranular corrosion by the technique (EPR-DL), sorting the intensity of the sensitization by the ratio (I_r / I_a) Was used for testing an portable electrochemical cell capable to performe the test non-destructively. Subsequently, samples were conventionally prepared for microestructural characterization by optical microscopy and scanning electron microscopy to examine whether changes in the signal of the EPR-DL technique were consistent with the changes in microstructure, the portable electrochemical cell developed by the Laboratory Welding Engineering making it possible to show efficiently identify the loss of corrosion resistance in a non-destructive. Results for the welded tube showed that there is a difference in terms of susceptibility to intergranular corrosion, showing higher peaks of reactivation in the regions near the weld bead and smaller peaks occurs as a departure from it. And for the samples of non-welded flange and knees was able to verify that the solubilization at 1100 °C for 1/2h carried out before the aging causes a delay for the same heat treatment performed, the start of precipitation of chromium carbides causing dilution possible nuclei of precipitates in making microstructures Ditch in Dual and Dual Step.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
CAPÍTULO II	3
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Aços Inoxidáveis	3
2.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	4
2.3 Propriedades dos Aços Inoxidáveis Austeníticos	7
2.3.1 Propriedades Físicas	7
2.3.2 Propriedades Mecânicas.....	7
2.3.3 Resistência à corrosão.....	7
2.4 A sensibilização nos Aços Inoxidáveis Austeníticos	7
2.4.1 Efeito dos Elementos de Liga	9
2.4.2 Efeito do Tamanho de Grão.....	14
2.4.3 Efeito da Deformação	16
2.4.4 Efeito da Solubilização.....	18
2.5 Sensibilização na Soldagem de aços austeníticos	19
2.6 Métodos de Análise de um Aço Sensitizado	20
2.6.1 Análise Microestrutural pela Norma ASTM A262	20
2.6.2 Análise pela técnica PERC (Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica)	22
2.7 Células Eletroquímicas.....	24
2.7.1 Célula Eletroquímica Portátil.....	24
CAPÍTULO III	26
3 Materiais e Métodos.....	26
3.1 Materiais.....	26
3.2 Métodos Experimentais.....	27
3.2.1 Classificação das Amostras	28
3.2.2 Tratamentos Térmicos	29
3.2.3 Caracterização Microestrutural dos Componentes não Soldados (Joelhos e Flanges Como Recebidos)	29
3.2.4 Caracterização Microestrutural dos Componentes não Soldados (Joelhos e Flanges Previamente Solubilizados)	30
3.2.5 Preparação de Amostras para o Ensaio Eletroquímico.....	30
3.2.6 Avaliação da Resistência à corrosão	31
3.2.7 Caracterização Microestrutural dos Componentes soldados (Tubo Soldado AISI 304)	32

CAPÍTULO IV	34
4 Resultados e Discussão.....	34
4.1 Análise Microestrutural dos Componentes não soldados (Joelhos e Flanges Como Recebidos).....	34
4.2 Avaliação da Resistência à Corrosão dos Componentes não soldados (Joelhos e Flanges)	43
4.2.1 Ensaio EPR-DL (Joelhos e Flanges).....	44
4.3 Análise Microestrutural dos Componentes soldados (Tubo Soldado AISI 304) .	48
4.4 Avaliação da Resistência à Corrosão dos Componentes soldados (Tubo Soldado AISI 304)	50
4.4.1 Ensaio EPR-DL (ZAC Tubo Soldado)	50
capítulo v	53
5 Conclusões	53
6 Referências	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenvolvimento da série 300.	6
Figura 2. Sensitização de uma solda em um aço austenítico (COSTA E SILVA, 1988)	8
Figura 3. Aço AISI 304 sensitizado a 600°C por 100 h.....	9
Figura 4. Curvas de sensitização relacionando temperatura, tempo e teor de carbono (GENTIL, 1996).	10
Figura 5. Resposta das ligas 304LA (0,002%N) e 304LN-A (0,13%N) ao teste modificado de Strauss (MULFORD, HALL <i>et al.</i> , 1983)	12
Figura 6. Efeito do Molibidênio na redução da sensitização do aço inoxidável com 18% Cr -15%Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (LUNDIN, LEE <i>et al.</i> , 1986)	13
Figura 7. Relação entre o fósforo e o nitrogênio no contorno de grão a 700 °C (LUNDIN, LEE <i>et al.</i> , 1986).	14
Figura 8. Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes tipos de contorno de grão no aço inoxidável 304.	16
Figura 9. Estrutura Step (500 x) (Degraus entre os grãos com ausência de precipitados nos contornos dos grãos) (ASTM, 1994).	21
Figura 10. Estrutura Dual (250 x) Alguns precipitados nos contornos de grão, mas sem circundar completamente o grão (ASTM, 1994).	21
Figura 11. Estrutura Ditch (500 x) (Um ou mais grãos completamente envolvidos pelos precipitados) (ASTM, 1994).	22
Figura 12. Diagrama esquemático de um teste DL-EPR.....	23
Figura 13. Célula eletroquímica portátil.....	24
Figura 14. Gráfico comparativo para amostra 316L tratada termicamente a 700°C por 50h	25
Figura 15. Fluxograma da metodologia seguida para as amostras de joelhos e flanges não soldados e do tubo soldado AISI 304 na execução do trabalho.	27
Figura 16. Divisão das regiões de análise.....	29
Figura 17. Conjunto Potenciostato/célula.....	32
Figura 18. Célula eletroquímica portátil.....	32
Figura 19. Microestrutura resultante do tratamento AN (600°C 50h).	34
Figura 20. Microestrutura resultante do tratamento AO (600°C 100h).	34
Figura 21. Microestrutura resultante do tratamento AT (700°C 100h).	35
Figura 22. Microestrutura resultante do tratamento BK (600°C 1h).	36
Figura 23. Microestrutura resultante do tratamento BL (600°C 5h).	36
Figura 24. Microestrutura resultante do tratamento BT (700°C 100h).	36
Figura 25. Microestrutura resultante do tratamento CK (600°C 1h).	37
Figura 26. Microestrutura resultante do tratamento CL (600°C 5h).	37
Figura 27. Microestrutura resultante do tratamento CT (700°C 100h).	37
Figura 28. Microestrutura resultante do tratamento DK (600°C 1h).	38
Figura 29. Microestrutura resultante do tratamento DL (600°C 5h).	38
Figura 30. Microestrutura resultante do tratamento (700°C 100h).	39
Figura 31. Amostra A solubilizada seguida do tratamento AO (600°C 100h).	40
Figura 32. Amostra A solubilizada seguida do tratamento AN (600°C 50h)	40
Figura 33. Amostra A solubilizada seguida do tratamento AT (700°C 100h)	40
Figura 34. Amostra B solubilizada seguida do tratamento BK (600°C 1h).	41
Figura 35. Amostra B solubilizada seguida do tratamento BL (600°C 5h).	41
Figura 36. Amostra B solubilizada seguida do tratamento BT (700°C 100h).	41

Figura 37. Amostra C solubilizada seguida do tratamento CK (600°C 1h).....	42
Figura 38. Amostra C solubilizada seguida do tratamento CL (600°C 5h).	42
Figura 39. Amostra C solubilizada seguida do tratamento CT (700°C 100h).	42
Figura 40. Amostra D solubilizada seguida do tratamento DL DK (600°C 1h).	43
Figura 41. Amostra D solubilizada seguida do tratamento DL (600°C 5h).	43
Figura 42. Amostra D solubilizada seguida do tratamento DR (700°C 10h).....	43
Figura 43. Ensaio EPR-DL para as amostras A como recebidas seguidas do tratamento AN (600°C 50h).....	44
Figura 44. Ensaio EPR-DL para as amostras A como recebidas seguidas do tratamento AO (600°C 100h).....	45
Figura 45. Ensaio EPR-DL para as amostras A como recebidas seguidas do tratamento AT (700°C 100h).	45
Figura 46. Ensaio EPR-DL para amostras A previamente solubilizadas seguidas do tratamento AN (600°C 50h).....	45
Figura 47. Ensaio EPR-DL para amostras A previamente solubilizadas seguidas do tratamento AO (600°C 100h).....	45
Figura 48. Ensaio EPR-DL para amostras A previamente solubilizadas seguidas do tratamento AT (700°C 100h).	46
Figura 49. Diferença entre as relações I_r/I_a para as amostras A na condição solubilizada para como recebida.....	46
Figura 50. Diferença entre as relações I_r/I_a para as amostras B na condição solubilizada para como recebida.....	47
Figura 51. Diferença entre as relações I_r/I_a para as amostras C na condição solubilizada para como recebida.....	47
Figura 52. Diferença entre as relações I_r/I_a para as amostras D na condição solubilizada para como recebida.....	48
Figura 53. Microestrutura de uma região próxima ao cordão de solda apresentando uma maior quantidade de precipitados (0 mm a 2mm) da zona fundida.....	48
Figura 54. Microestrutura de uma região situada entre (2 mm a 4mm) da zona fundida.	49
Figura 55. Microestrutura de uma região situada entre (4 mm a 6mm) da zona fundida.	49
Figura 56. Microestrutura de uma região situada entre (6 mm a 8mm) da zona fundida.	49
Figura 57. Precipitação de carbonetos de cromo (MEV).....	50
Figura 58. Presença de ferrita δ seguindo a direção de laminação do tubo (MEV)...	50
Figura 59. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (0 mm a 2mm) da zona fundida	51
Figura 60. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (2 mm a 4mm) da zona fundida .	51
Figura 61. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (4 mm a 6mm) da zona fundida .	51
Figura 62. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (6 mm a 8mm) da zona fundida .	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Codificação por peça analisada.	28
Tabela 2. Diferentes relações de tempo e temperatura utilizadas.....	28
Tabela 3. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra A (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).	35
Tabela 4. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra B (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).	36
Tabela 5. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra C (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).	38
Tabela 6. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra D (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).	39
Tabela 7. Relação I_r/I_a para três diferentes zonas de análise.	52

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

As indústrias petroquímicas empregam na grande maioria de seus equipamentos, aços inoxidáveis para suportar a alta agressividade dos fluidos nas mais diversas etapas de processamento e transporte do petróleo e seus derivados, sendo a soldagem o principal método de fabricação aplicado à manutenção destes equipamentos. Neste contexto surge a importância do estudo da sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos da classe AISI 304 em condição soldada e não soldada, devido a sua elevada resistência a corrosão em ambientes extremamente agressivos ser comprometida não só pelo processo de soldagem, mas pela deformação sofrida e o histórico térmico a qual esses materiais são submetidos, levando a sensitização desses equipamentos, que corresponde ao empobrecimento de cromo pela precipitação principalmente de carbonetos ricos neste elemento (Cr_{23}C_6) tornando a região susceptível à corrosão intergranular. Em busca da análise da sensitização dos aços inoxidáveis a técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica (EPR-DL) surge como um ensaio eficiente, não destrutivo e com elevada sensibilidade em avaliar a corrosão intergranular, sendo possível a realização de uma varredura da superfície em estudo com a habilidade de mensurar e distinguir os diferentes níveis de sensitização conforme o comportamento do gráfico EPR-DL através da relação entre os seus picos de ativação e reativação. O ensaio consiste em uma curva potenciocinética, onde a amostra é passivada sendo submetida a uma solução ácida oxidante (ativação), quando então a direção de varredura é revertida até o potencial de corrosão. Entretanto se durante o ciclo de reativação o filme passivo entrar em colapso gerando um aumento de corrente no gráfico E versus I, formando um segundo “loop”, indica que a amostra encontra-se sensitizada, apresentando regiões pobres em cromo e insuficientes à formação de uma camada passiva estável, sofrendo com maior intensidade os efeitos de uma atmosfera oxidante. Em juntas soldadas, a zona afetada pelo calor (ZAC) experimenta temperaturas a níveis de sensitização por tempos maiores causando nessas regiões as maiores precipitações de carbonetos nos contornos de grão que em regiões mais afastadas. A faixa de temperatura de formação dos carbonetos de cromo, um dos responsáveis pela sensitização, situa-se entre 400°C e 800°C, por esse motivo durante a soldagem dos aços inoxidáveis um melhor controle do aporte térmico pode minimizar a sensitização e o comprometimento da resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis. A solubilização consiste em um aquecimento seguido de resfriamento rápido que possibilite uma redissolução dos carbonetos precipitados restituindo ao

material sua resistência à corrosão intergranular possibilitando que materiais anteriormente sensibilizados entrem novamente em contato com ambientes agressivos levando mais tempo para originar grãos completamente envolvidos por carbonetos de cromo devido à diluição dos possíveis núcleos sensibilizantes. Assim este trabalho busca avaliar a sensibilização em componentes soldados e não soldados através de uma célula eletroquímica portátil, buscando detectar o efeito da solubilização sobre a resistência a corrosão do aço AISI 304 não soldado submetido a diferentes condições de tratamento térmico além de quantificar e avaliar os diferentes níveis de sensibilização decorrente do processo de soldagem na ZAC de um tubo AISI 304 soldado, mostrando a realização do ensaio EPR-DL de forma não destrutível e sua eficiência na identificação da perda de resistência a corrosão.

1.1 Objetivos

O presente trabalho busca avaliar a sensibilização utilizando uma célula eletroquímica portátil capaz de realizar o ensaio (EPR-DL) de forma não destrutível. Avaliando tanto a ZAC de componentes soldados como não soldados submetidos à solubilização seguida de envelhecimento. Analisando a intensidade e a distribuição de precipitados responsáveis pela sensibilização do aço AISI 304.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

Os Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contém ao menos 10,5% de cromo determinando uma resistência à corrosão superior á dos outros aços podendo ainda ser adicionados elementos como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, nióbio para melhorar suas propriedades mecânicas. A excelente resistência desses aços é adquirida através da formação uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), extremamente aderente à superfície do metal, que impede a reação com agentes agressivos. De acordo com os teores dos elementos de liga e do tratamento térmico aplicado, os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco grandes grupos: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem microestrutura essencialmente ferrítica a temperatura ambiente, tendo estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), podendo conter cromo mais outros elementos estabilizantes da ferrita, tais como nióbio, molibdênio e titânio. São de uso mais restrito que os austeníticos, pois possuem baixa ductilidade e soldabilidade (SMITH, 1993). Para superar os problemas de baixa ductilidade novos ferríticos com teores muito baixos de carbono e nitrogênio tem sido desenvolvido, o que também melhora a soldabilidade.

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de Fe-Cr, que contém geralmente entre 12 e 18% de cromo e entre 0,1 e 0,5% de carbono em alguns casos podendo chegar a 1% e que podem ser austenitizadas se forem aquecidas a temperaturas acima de 1000 °C. Devido a sua elevada temperabilidade, estas ligas podem apresentar uma estrutura completamente martensítica. São, portanto, ligas endurecíveis por tratamento térmico, sendo usadas, em geral, no estado temperado e revenido. Sua resistência à corrosão é inferior aos outros aços inoxidáveis, contudo sendo satisfatória para meios mais fracamente corrosivos. São particularmente adequados para aplicação que requerem elevada resistência mecânica, dureza e resistência a abrasão ou erosão (MONDENESI, MARQUES *et al.*, 1992).

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação contem geralmente de 10 a 30% de cromo juntamente com as variações na quantidade de níquel e molibdênio. São capazes de desenvolver elevados níveis de resistência mecânica, pela formação de martensita e/ou finos precipitados, com ductilidade e tenacidade superiores a outros aços de

resistência similar em junção com sua boa resistência á corrosão.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem microestrutura predominantemente austenítica, que apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). São caracterizados por além de sua elevada resistência a corrosão apresentar baixo limite de escoamento com alta resistência a tração e bom alongamento, oferecendo as melhores propriedades para trabalho a frio, não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas sua resistência à tração e dureza pode ser aumentada por encruamento. Apresenta boa ductilidade e resistência mecânica a altas e/ou baixíssimas temperaturas, além de boa trabalhabilidade e soldabilidade. São os mais empregados comercialmente devido a sua boa combinação de propriedades mecânica com resistência à corrosão. (MONDENESI, MARQUES *et al.*, 1992).

2.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são caracterizados por sua resistência a corrosão, baixa permeabilidade magnética, boa resistência mecânica em altas temperaturas e excelente ductilidade em baixas temperaturas (HARDQUARTER, 1985). Em alguns casos, outras características além da resistência à corrosão são necessárias para a utilização dos mesmos em determinadas aplicações; acrescentam-se então outros elementos de liga para que o aço inoxidável adquira essas características. O níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas. Além disso, consegue-se uma mudança na estrutura, transformando ligas ferríticas em ligas austeníticas (estrutura de alta resistência mecânica e tenacidade). Por questão de custo, às vezes parte do níquel (cerca de 4%) é substituída por outros elementos, como manganês (em torno de 7%) ou nitrogênio (em teores iguais ou inferiores a 0,25%). Elementos, como cromo, silício e molibdênio, têm a capacidade de atuar como estabilizadores da fase ferrita (de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado); outros, como níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio, são estabilizadores da austenita (cúbica de faces centradas).

Assim, a introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de uma ou outra fase, resultando em diferentes comportamentos mecânicos (SOLOMON e DEVINE JR., 1993). Elementos como molibdênio, titânio e nióbio, se adicionados, podem melhorar a resistência à corrosão e minimizar a ocorrência da corrosão intergranular por estabilização dos carbonetos presentes. Os aços inoxidáveis austeníticos são atualmente os principais aços dentre a classe dos inoxidáveis. Seu nível básico de composição é de 16% a 26% de cromo, 6% a 22% de

níquel, 2% a 15% de manganês e no máximo 0,25% de carbono. (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986).

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis se deu a partir do aço inoxidável austenítico AISI 304, mais popular, onde a adição de molibdênio (2% aproximadamente) transforma o aço AISI 304 no aço inoxidável AISI 316 e para casos nos quais adições maiores de molibdênio são necessárias, desenvolve-se o AISI 317 e assim conseqüentemente para as demais classes dos austeníticos, que pela variação ou adição de determinados elementos originamos os demais aços da série 300. As normas de cada país apresentam dezenas de composições diferentes, desenvolvidas para aplicações e exigências específicas, conforme indica a Figura 1, para os aços da norma americana AISI.

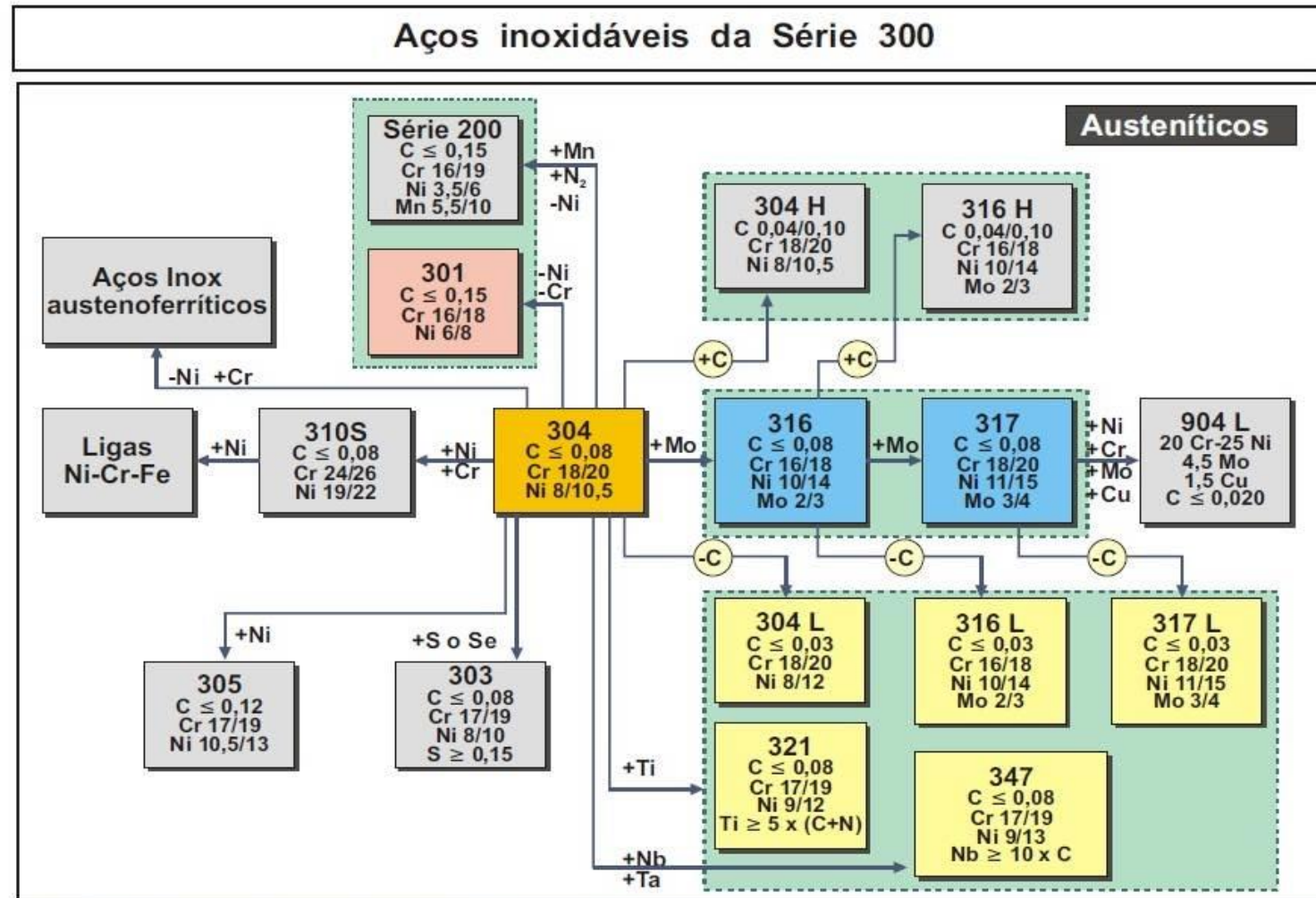


Figura 1. Desenvolvimento da série 300.

2.3 Propriedades dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

2.3.1 Propriedades Físicas

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem microestrutura predominantemente austenítica, que apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e não apresentam comportamento magnético. Possuem elevado coeficiente de expansão térmica maior do que os demais tipos de aços inoxidáveis e possuem baixa condutividade elétrica e térmica que são características comuns aos aços inoxidáveis.

2.3.2 Propriedades Mecânicas

Os aços inoxidáveis austeníticos combinam baixo limite de escoamento com alta resistência à tração e bom alongamento, oferecendo as melhores propriedades para trabalho a frio. Não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas suas resistências à tração e dureza podem ser aumentadas por encruamento. Eles possuem uma ampla faixa de propriedades mecânicas, oferecendo boa ductilidade e resistência mecânica a altas e/ou baixíssimas temperaturas, além de boa trabalhabilidade e soldabilidade.

2.3.3 Resistência à corrosão

A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, que é a formação de uma camada de óxidos mistos de ferro, de cromo e de outros elementos de liga, com espessura de 30 a 50 Å na superfície, e a dissolução desta camada no meio corrosivo. A presença da película depende da natureza do meio ambiente e ela condiciona o comportamento mais ou menos nobre do aço; quando está presente, o aço inoxidável se aproxima do comportamento dos metais nobres, caso contrário se assemelha à atividade do aço comum. A destruição da película num determinado ponto pode conduzir a uma rápida corrosão da peça (SEDRICKS, 1996). Diversos constituintes podem estar presentes ou serem adicionados nos aços inoxidáveis austeníticos afetando consideravelmente as suas propriedades em busca de melhores propriedades mecânicas associadas a uma boa resistência a corrosão (HANDBOOK, 1990).

2.4 A sensitização nos Aços Inoxidáveis Austeníticos

A sensitização se refere basicamente à perda de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos pela formação de uma zona empobrecida de cromo dentro ou

próximo ao contorno de grão. Os fatores termodinâmicos da precipitação dos carbonetos de cromo e da cinética de difusão do cromo estão diretamente relacionados à sensitização, a qual ocorre em uma faixa de temperatura de 500°C a 850°C, onde a precipitação de carbonetos é estável e onde a difusão do cromo é rápida. O principal fator responsável pela diferença na resistência à corrosão da matriz (material no meio do grão) e do material vizinho ao contorno é a diferença que apresentam na composição química. Assim, mesmo que a alteração na composição química não seja suficiente para eliminar totalmente a capacidade de formação da camada passiva, verifica-se que existe uma corrente de corrosão devido à diferença de potencial, ocasionada pelas diferentes características entre a matriz e as regiões próximas aos contornos de grãos (STICKLER e VINCKIER, 1963). Os aços inoxidáveis sofrem os efeitos da corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6). Este efeito pode ser observado na Figura 2 e Figura 3.

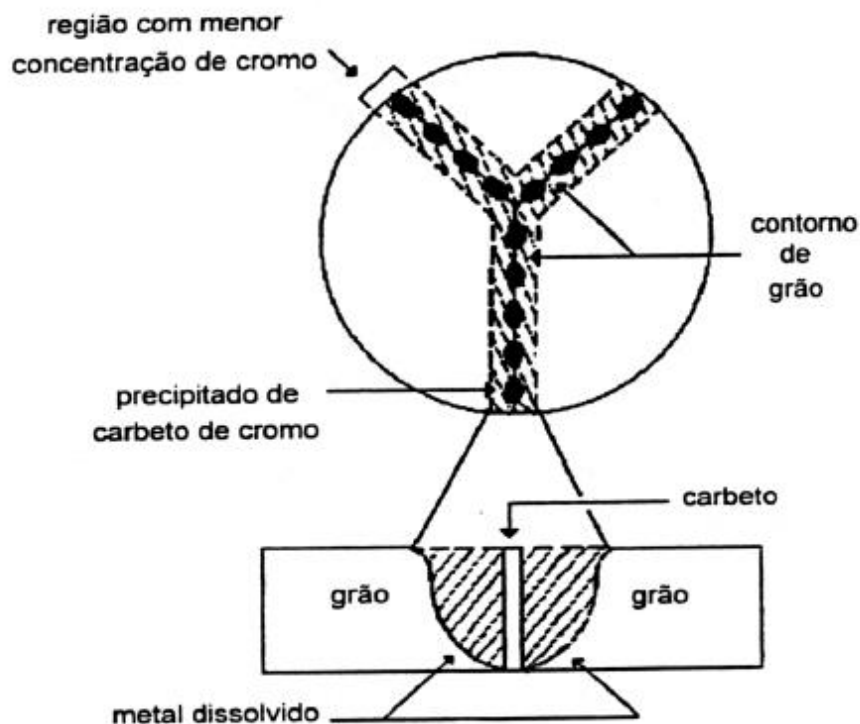


Figura 2. Sensitização de uma solda em um aço austenítico (COSTA E SILVA, 1988)

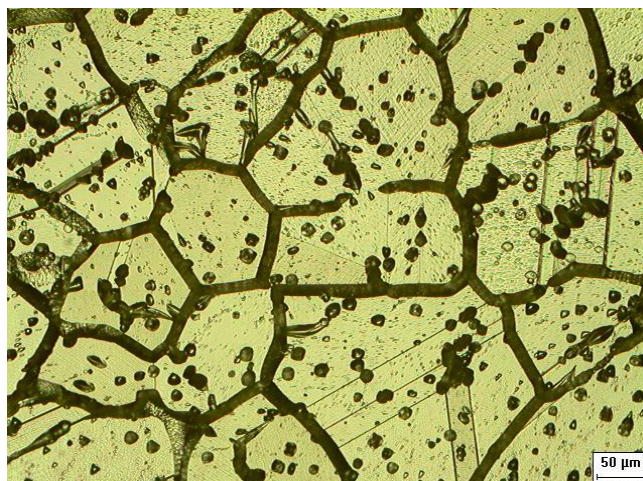


Figura 3. Aço AISI 304 sensitizado a 600°C por 100 h.

A sensitização em um aço tipo 304 é muito dependente da estrutura e da energia do contorno de grão. Com uma baixa energia, os contornos de grão apresentam um menor caminho para a sensitização do que contornos de grão com energias mais altas (MURR, ADVANI *et al.*, 1997). A sensitização está altamente correlacionada com a energia interfacial e com a microestrutura interfacial. Devido à microestrutura do contorno de grão ser influenciada e alterada por processos termomecânicos o grau de sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos não é somente alterado através de tratamento térmico, mas também por deformação, em particular o envelhecimento após deformação com encruamento a frio, ou associação do fenômeno ao fator de alterações termodinâmicas e cinéticas da sensitização e precipitação do contorno de grão. (HONEYCOMBE e BHADSHIA, 1995).

2.4.1 Efeito dos Elementos de Liga

O empobrecimento do Cr é a principal causa da sensitização. No entanto, estudos mostram que o grau de sensitização não depende apenas do C e do Cr contidos na liga, mas pode ser afetado por outras variáveis (BRIANT, MULFORD *et al.*, 1982). Além dos elementos de liga principais têm-se outros elementos que são considerados impurezas e algumas dessas impurezas de baixa concentração podem segregar para os contornos dos grãos os quais podem afetar significativamente a sensitização.

Assim o grau de sensitização, além dos teores de carbono e cromo contidos no aço, é dependente de outras variáveis como alguns elementos químicos tidos como "impurezas", tais como: boro, enxofre, fósforo, manganês e nitrogênio, que podem afetar em muito a cinética da sensitização, ao serem segregados nos contornos dos grãos (BRIANT, MULFORD *et al.*, 1982). Para se estabelecer com precisão a influência de

qualquer um elemento na cinética da sensitização, amostras de ligas são preparadas, colocando a percentagem dos elementos comuns a todas e variando somente aquele elemento que sua influência precisa ser estabelecida.

a) Carbono

No processo de sensitização dos aços inoxidáveis o carbono é um elemento de liga fundamental, pois os efeitos de outros elementos de liga na sensitização são primeiramente relacionados com sua influência na solubilidade e precipitação de carbonetos. O cromo aumenta e o níquel diminui a solubilidade do carbono na austenita, então, a proporcionalidade deve ser bem avaliada entre o conteúdo destes três elementos (SEDRICKS, 1996). O carboneto $M_{23}C_6$ existe abaixo de 900 °C, para ligas com teores abaixo de 0,1%C. No entanto, de 1100 °C – 1150 °C, o carboneto dissolve-se, e após um resfriamento brusco, obtém-se uma austenita isenta de precipitados. No entanto, em um reaquecimento no intervalo de 500 °C – 850 °C há a precipitação de $M_{23}C_6$, preferencialmente nos contornos de grão (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995). Pelas curvas de sensitização da Figura 4 fica evidente que a rapidez de formação dos carbonetos depende de fatores como: percentagem de carbono, temperatura e tempo de aquecimento. A precipitação dos carbonetos ocorre nas regiões à direita das curvas.

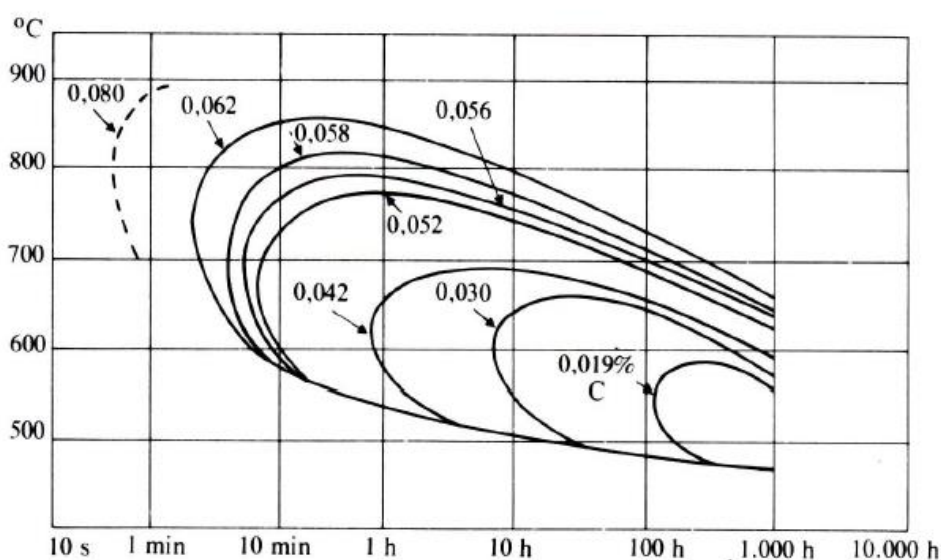


Figura 4. Curvas de sensitização relacionando temperatura, tempo e teor de carbono (GENTIL, 1996).

b) Cromo

O cromo exerce uma forte influência na corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos. Em aços com altos teores de cromo ocorre um aumento do tempo para alcançar o limite de resistência do empobrecimento de cromo nos contornos de grão. Entretanto, isto é mais frequente com conteúdos de carbono menores, em torno de 0,03% do que para conteúdos maiores de carbono. Teores maiores de cromo facilitam sua difusão dentro das áreas de contorno de grão empobrecido (FOLKHARD, 1988).

c) Nitrogênio

Altos teores de nitrogênio são empregados nos aços inoxidáveis austeníticos buscando tanto maiores resistências mecânicas como maiores resistências à corrosão, quando comparado aos aços inoxidáveis de baixo teor de nitrogênio (AIDAR, 1996). Pois, aços com certas quantidades de nitrogênio tem sua resistência à sensitização elevada. Entre os efeitos benéficos do N nos aços inoxidáveis austeníticos em relação à corrosão intergranular pesquisadores mostram fortes evidências em que a ação do N retarda a nucleação e crescimento dos carbonetos nos contornos de grão aumentando assim o tempo necessário para sensitizar e que esse efeito do N depende da quantidade de carbono contido na liga, além da temperatura a que essa liga está submetida (MULFORD, HALL *et al.*, 1983). Assim, a adição de 0,04% a 0,12% de N no aço 304 de alto carbono (0,65%) e a adição de 0,04% a 1,00% de N no aço 304 de baixo carbono (0,02%), provoca um retardamento na nucleação e no crescimento dos carbonetos de Cr nos contornos dos grãos (SHANKAR, SHAIKH *et al.*, 1999). O efeito benéfico do N é dependente da temperatura. Isto poderá ser observado na Figura 5. Que mostra que a adição do N (0,13%) aumenta o tempo necessário para que ocorra a sensitização, exceto para as temperaturas na faixa de 600 °C.

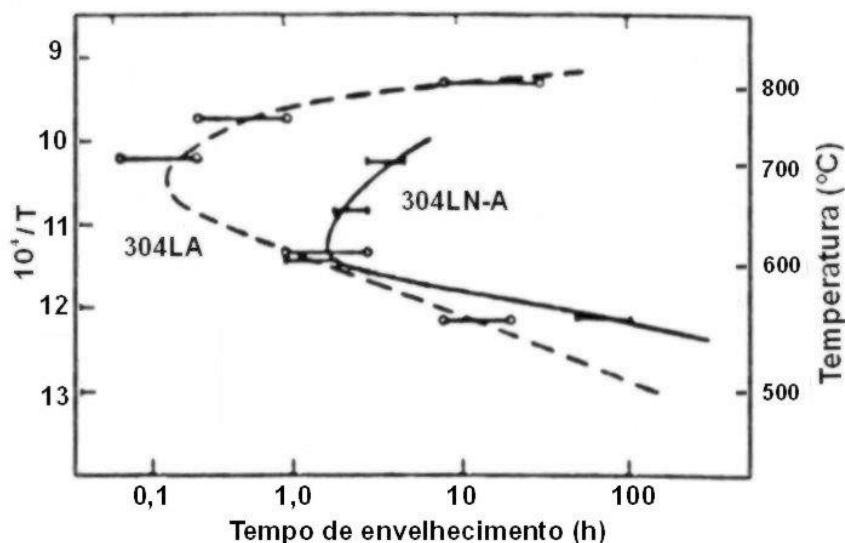


Figura 5. Resposta das ligas 304LA (0,002%N) e 304LN-A (0,13%N) ao teste modificado de Strauss (MULFORD, HALL *et al.*, 1983)

Entretanto, O N tem um efeito prejudicial com relação à sensitização. O N médio a níveis do C contido induz à precipitação de componentes Cr-N e induz ao empobrecimento de regiões adjacentes ao contorno do grão. Mostra-se também que as ligas austeníticas contendo 18% de Cr e 0,02% a 0,036% de C, com sensitização a 500 °C para 100h exibem uma taxa de penetração intergranular máxima com 0,04% de N, determinado pelo teste com solução ácida de sulfato de cobre. E o N pode formar precipitados ricos em Cr como os nitretos de cromo ou ainda os carbonitretos de cromo, que podem resultar em sensitização ao redor dos precipitados. (SHANKAR, SHAIKH *et al.*, 1999)

d) Molibdênio

Alguns trabalhos mostram que a adição do Mo na liga aumenta a atividade do Cr na matriz austenítica em equilíbrio com os carbonetos na interface. Em estudos com ligas especiais, com a variação no teor de Cr (9% a 15%), com e sem a adição de Mo, para as ligas contendo Mo (2%) necessitaram apenas de 11% de Cr para prevenir a corrosão ao passo que as ligas sem Mo necessitaram de 15% de Cr para essa prevenção. O Mo também reforça o efeito benéfico do N. Para 2% de Mo adicionados ao aço inoxidável 18%Cr-15%Ni proporciona um aumento considerável no tempo necessário a produzir sensitização pelo teste com solução ácida de sulfato de cobre. Esse efeito benéfico é mostrado na Figura 6. Essa figura mostra que a adição de 2% de Mo aumenta o tempo crítico de sensitização em todas as regiões de temperatura (BRIANT, MULFORD *et al.*,

1982).

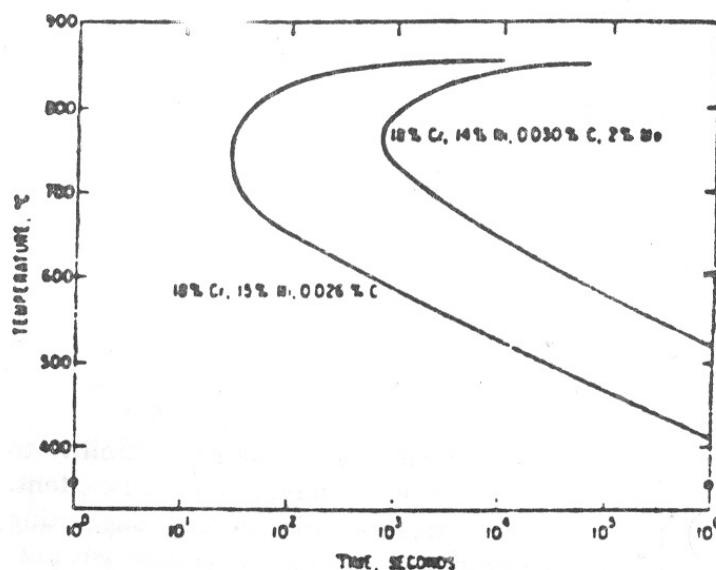


Figura 6. Efeito do Molibidênio na redução da sensibilidade do aço inoxidável com 18% Cr - 15%Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986)

No entanto somadas a essas demais vantagens existe algumas desvantagens da adição do Mo. O Mo acelera a ação do P na indução ao ataque intergranular e a formação de fases sigmas nas ligas contendo Mo como as do tipo 316. (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986).

e) Fósforo

O mecanismo exato de como o P diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos ainda não é totalmente conhecido. Muitos pesquisadores têm mostrado que o P não afeta no processo de empobrecimento de Cr, entretanto o P segrega nos contornos de grão durante o recozimento e subsequente tratamento de sensibilidade com o empobrecimento da matriz em Cr, assim a presença a mais do P faz com que o aço fique mais susceptível ao ataque corrosivo. (BRIANT, MULFORD *et al.*, 1982). O Ni e o Mo adicionados aumentam a habilidade do P em contribuir para a corrosão. Uma quantidade significativa de P segregado nos contornos de grão durante o tratamento de sensibilidade reduz o efeito benéfico do N, por repelir o N dos contornos de grão, assim o efeito do P é consideravelmente influenciado pelos elementos de liga. (MULFORD, HALL *et al.*, 1983). Essa reação de repulsão pode ser vista na Figura 7, a qual mostra que o N segrega rapidamente para os contornos dos grãos e essa concentração permanece quase constante. O P segrega muito lentamente, mas como essa taxa aumenta o N é repellido dos contornos de grão (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986).

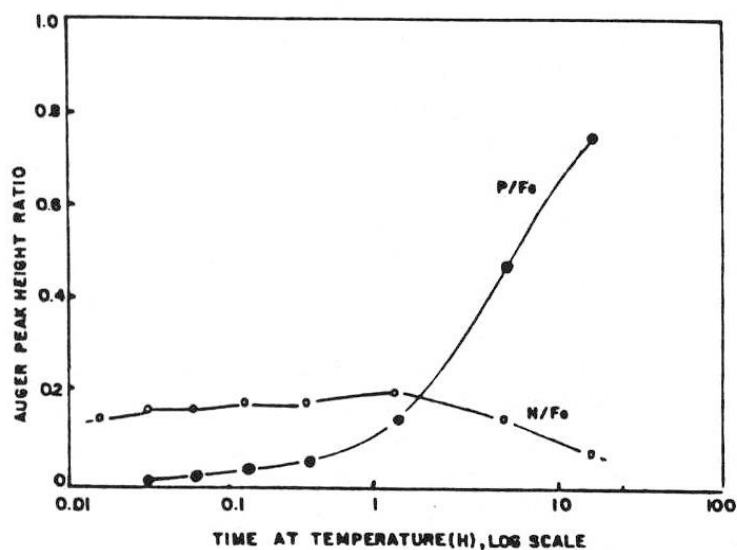


Figura 7. Relação entre o fósforo e o nitrogênio no contorno de grão a 700 °C (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986).

f) Outros Elementos

A susceptibilidade a sensitização aumenta com o teor de Ni contido, pois a solubilidade do C na austenita diminui com o aumento do teor de Ni contido (TEDMON JR., VERMILYEA *et al.*, 1971). O enxofre tem um pequeno efeito na corrosão intergranular, exceto para altos potenciais químicos dos testes com ácido oxálico. Devido nesses altos potenciais a precipitação do sulfeto de cromo, nos contornos de grão, proporciona um ataque preferencial (BRIANT, MULFORD *et al.*, 1982). O silício tem mostrado um pequeno efeito benéfico na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Para as ligas contendo de 2% a 4% de Si, a resistência é elevada para a corrosão intergranular em solução de HNO₃, no entanto, ligas contendo teores na faixa de 0,5% a 1,0% de Si corroem rapidamente nesse ambiente. A resistência à corrosão das ligas que contém Si se dá pela formação de um filme passivador rico em Si (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986). O manganês tem efeito favorável à atividade do Cr no equilíbrio com os carbonetos. Adicionando o Mn no aço 304 o qual contenha N, tem um efeito benéfico pela retardação da precipitação dos carbonetos de cromo (HULL, 1967). Dividem-se os elementos em dois grupos o que apresentam efeito benéfico na sensitização como Cr, N, Mo, Mn, B, Nb, T e os que apresentam efeito prejudicial C, P, S, Ni.

2.4.2 Efeito do Tamanho de Grão

A precipitação de carbonetos de cromo pode ocorrer em um variado número de morfologias nos contornos de grão. Estudos usando a técnica de extração réplica de carbono fornecem informações a respeito dos sítios nos quais as precipitações de

carbonetos ocorrem. Os carbonetos se precipitam primeiramente na interface ferrita-delta-austenita, depois nos contornos de grão gêmeos incoerentes e finalmente nos contornos de grão coerentes. A morfologia dos carbonetos esta ligada a natureza do contorno de grão. Assim, carbonetos nos contornos de grão gêmeos coerentes formam finos triângulos equiláteros, nos contornos de grão gêmeos incoerentes, eles possuem o formato trapezoidal e várias formas geométricas ou dentríticas podem ocorrer nas interfaces ferrita-delta-austenita. A morfologia dos precipitados nos contornos de grão muda com o tempo e exposição a elevadas temperaturas acelera estas mudanças. A morfologia também depende da temperatura de sensitização, pois quando a temperatura de sensitização aumenta os dentritos tornam-se mais espessos (DACADA, NILESHWAR *et al.*, 1969).

Existe uma correspondência direta entre o comportamento da corrosão e a morfologia dos carbonetos. A baixa resistência à corrosão intergranular está associada a partículas pequenas, e uma alta resistência está associada a partículas dentríticas isoladas. A curva Tempo–Temperatura–Precipitação construída para os aços inoxidáveis austeníticos tem indicado que os contornos gêmeos não são susceptíveis à precipitação de carbonetos nem à corrosão, por terem suas estruturas atômicas muito regulares e coerentes, quando comparadas a outras que apresentam contornos de grão de alto ângulo (STICKLER e VINCKIER, 1963; CIHAL, 1966). Estudos demonstram que existe uma dependência na energia interfacial nas estruturas dos contornos de grão, pois contornos de grão com as mais altas energias interfaciais nuclearão primeiro (gb), seguidos dos contornos de grão gêmeos não coerentes (TB) e depois os contornos de grão gêmeos coerentes (tb). A Figura 8 mostra que existe uma dependência das energias de interface das estruturas de contorno de grão.

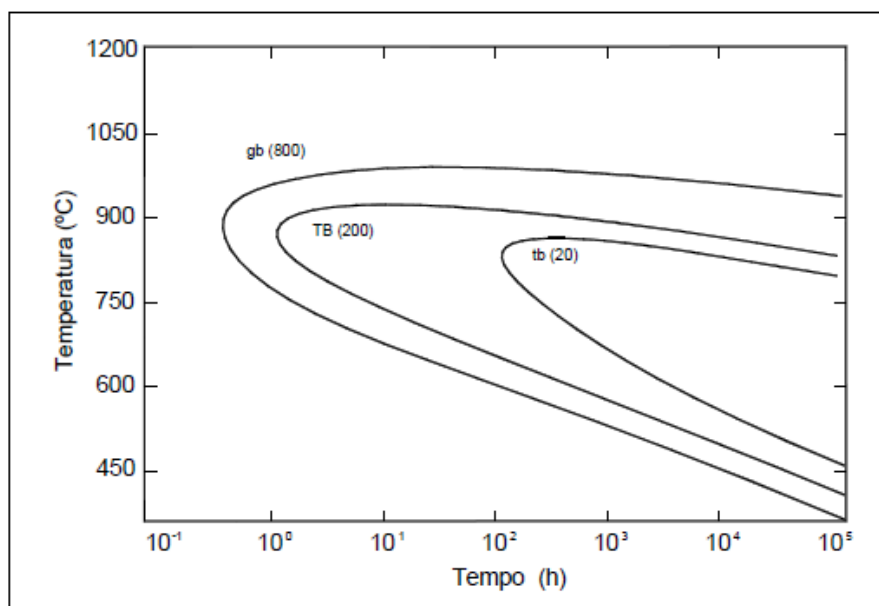


Figura 8. Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes tipos de contorno de grão no aço inoxidável 304.

Cada contorno de grão tenha sua própria susceptibilidade a sensitização, a qual é dependente da natureza e da estrutura do contorno de grão. Alguns pesquisadores afirmam que a corrosão intergranular tende a atacar preferencialmente grãos com contornos desordenados por causa da seletiva diminuição de cromo, em virtude da precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão nos aços inoxidáveis austeníticos. Existem evidências sugerindo que o aumento do tamanho do grão acelera a susceptibilidade ao ataque da corrosão intergranular. Isto tem sido explicado como sendo devido ao fato de que, materiais com grãos pequenos possuem uma área superficial maior, proporcionando desta forma uma menor probabilidade para a formação de uma rede contínua de carbonetos nos contornos de grão (CIHAL, 1966).

Outros trabalhos mostram que a redução do tamanho de grão de 150 μm para 15 μm em um aço inoxidável 304, torna o efeito da deformação pouco expressivo e o tempo para a ocorrência do processo de sensitização a uma temperatura de 625°C fica bastante reduzido. Assim a cinética de precipitação de carbonetos e a cinética da sensitização (ou reativação) são proporcionais ao quadrado do tamanho do grão (STRAWSTRON e HILLERT, 1969).

2.4.3 Efeito da Deformação

Os aços inoxidáveis estão sujeitos a diferentes níveis de deformação durante a fabricação de inúmeros componentes. Muitos estudos têm sido conduzidos para

determinar as correlações entre o trabalho a frio e o processo de sensitização. Deformações nos aços inoxidáveis austeníticos acarretam um grande número de mudanças nos defeitos estruturais do material. O trabalho a frio produz extensas redes de discordância e contornos de grão de alto ângulo, os quais permitem um rápido incremento na difusão do cromo e uma maior nucleação de carbonetos (PARAVATHAVATHINI e DAYAL, 2002).

O incremento da cinética da sensitização devido ao trabalho a frio, pode ser atribuído ao aumento da difusividade do cromo e a diminuição da barreira de energia livre para nucleação de carbonetos nos contornos de grão, na microestrutura deformada. Uma baixa densidade de discordância é encontrada em um material que não foi trabalhado a frio. Após este trabalho a densidade é acentuadamente incrementada. Isto pode ser comprovado, pois, com uma pequena taxa de trabalho a frio ocorre um aumento na densidade de discordâncias nos contornos de grão, maior do que o da matriz. A presença de defeitos estruturais, tais como, discordâncias, vazios, etc., aumenta a difusão dos elementos de liga e resulta em uma maior rapidez na sensitização (PARAVATHAVATHINI e DAYAL, 2002).

A relação do grau de trabalho a frio é diretamente proporcional à difusividade do cromo. Uma vez que, os aços inoxidáveis possuem uma baixa energia de vazios, altos níveis de trabalho a frio resultam em um grande empilhamento de discordância nos planos de deslocamento. Por isto, os planos de deslocamento tornam-se sítios favoráveis para precipitação de carbonetos dentro do grão. É muito importante ser esclarecido que o grau de sensitização não está diretamente associado à quantidade de carbonetos precipitados, mas preferencialmente, com a sua distribuição e, acima de tudo, com a continuidade da zona de empobrecimento de cromo nos contornos de grão e com o trabalho a frio (PARAVATHAVATHINI e DAYAL, 2002).

Em um aço tipo AISI 304 o trabalho a frio acelera drasticamente a sensitização e desloca a curva Tempo-Temperatura-Sensitização para uma diminuição do tempo. Esta aceleração deve ser atribuída à formação de α -martensita, pois o C e Cr são mais facilmente difusíveis na α -martensita que na austenita durante a deformação a temperatura ambiente (Briant et al, 1980). Outras possibilidades para o aumento da velocidade de sensitização com o trabalho a frio, podem ser relacionadas com os defeitos pontuais e vazios microestruturais.

Entre 12% a 15% de deformação e 30% de deformação, o ataque da sensitização torna-se tão severo dentro dos grãos (matriz) como nos contornos de grão. Isto pode ser

observado que quando a deformação é pequena a densidade de discordância é muito maior próximo aos contornos de grão, mas se a deformação exceder acima de 12%, a densidade de discordância próximo ao contorno de grão é praticamente igual a matriz do grão. Por conseguinte, concluímos que a deformação inicial sensibiliza os contornos de grão, tanto pela ativação das descontinuidades dos contornos de grão ou criando novas descontinuidades (MURR e WANG, 1982). Este fenômeno então conduz a um incremento na difusividade do cromo e a uma intensificação na nucleação de carbonetos, os quais são manifestados pelo aumento no grau de sensibilização.

2.4.4 Efeito da Solubilização

O tratamento térmico de solubilização tem o objetivo de deixar o material na melhor condição para aplicação, dissolvendo grande parte dos precipitados formados durante o processo de solidificação e mantendo os elementos de liga em solução sólida na matriz austenítica. Ao mesmo tempo em que a precipitação de carbonetos eleva a resistência à deformação a temperaturas elevadas, causa diminuição da ductilidade e da tenacidade do material à temperatura ambiente além da diminuição da resistência a corrosão, podendo consistir em problemas em condições de uso em serviço no qual o componente seja submetido a solicitações mecânicas nessa temperatura. Entretanto, pode-se obter maior ductilidade e resistência a corrosão com a realização de um tratamento térmico de solubilização desses carbonetos, em temperaturas da ordem de 980 °C – 1200 °C. (PADILHA, 1994).

Em alguns casos o tratamento de solubilização é realizado com o objetivo de dissolver total ou parcialmente os carbonetos, principalmente os precipitados descontínuos e os filmes de carbonetos presentes em contornos de grão. Dessa forma, aumenta-se a ductilidade do material, efetuando-se, posteriormente, um tratamento de envelhecimento em que se controla a precipitação de carbonetos secundários, podendo-se inclusive obter uma precipitação mais intensa desses carbonetos que resulta em maior resistência à fluência. Quanto maior a temperatura de solubilização melhor será a distribuição dos carbonetos secundários precipitados no interior dos grãos, devido à distribuição mais uniforme dos elementos que os compõem (PADILHA, 1994).

A precipitação de carbonetos esta ligada ao limite de solubilidade do C que é de aproximadamente 0,05% a 1100 °C. Dessa forma o tratamento de solubilização entre 1050 °C e 1150 °C pode dissolver todo o C em solução sólida e com um rápido resfriamento até a temperatura ambiente tem-se uma solução sólida supersaturada à temperatura ambiente. No entanto, resfriando-se lentamente ou reaquecendo a níveis

de 500 °C – 900 °C tem-se a rejeição do C na solução, normalmente como carboneto rico em cromo (Cr_{23}C_6), até mesmo quando o nível de carbono é muito baixo (< 0,05%), (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995).

Vários métodos de reduzir ou eliminar a formação de Cr_{23}C_6 são disponíveis. O termo estabilização é utilizado para descrever esse processo de redução do carboneto de cromo contido na liga (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 1995). Em juntas soldadas o tratamento de solubilização depois da soldagem, o aço pode ser reaquecido a 950°C – 1100 °C para permitir a dissolução do Cr_{23}C_6 , seguido por um resfriamento rápido para prevenir futuras precipitações.

2.5 Sensitização na Soldagem de aços austeníticos

Qualquer processo que submeta o aço a um nível de temperatura crítica por um determinado tempo necessário a nucleação e crescimento do carboneto de cromo entre 500 °C e 900 °C poderá promover a corrosão intergranular em serviço. Na soldagem, a sensitização normalmente está associada com a “zona afetada pelo calor” (ZAC) da solda e depende da composição química do material, das condições microestruturais da mesma, da deformação do material durante a soldagem e do histórico térmico desta solda.

A precipitação de carbonetos em juntas soldadas com a formação das zonas pobres em cromo nos contornos de grão requer uma combinação de determinadas variáveis como tempo, temperatura e composição. A susceptibilidade à corrosão em materiais soldados depende da composição e da microestrutura do metal de base e do metal de solda, das condições metalúrgicas do metal de base antes da soldagem, ou seja, o histórico térmico a qual esse material foi submetido e do trabalho mecânico sofrido pelo mesmo. Além do processo de soldagem empregado, do tipo de atmosfera protetora, espessura do material a ser soldado, extensão e geometria do depósito e energia de soldagem.

A sensitização na zona afetada pelo calor (ZAC) é função da máxima temperatura alcançada durante a soldagem. Há pequenas mudanças no grau de sensitização para regiões da ZAC expostas a temperaturas de pico maiores que 1200 °C, independente de mudanças no aporte térmico e preaquecimento. Acima dessa temperatura, todos os carbonetos são solubilizados e, em taxas de resfriamento mais elevadas, o tempo para que ocorra o empobrecimento de cromo se torna muito pequeno, muito embora possam ainda existir alguns carbonetos espalhados.

A certa distância do cordão de solda, o material experimenta temperaturas a níveis de

sensitização (500 a 900 °C) por um longo tempo nas regiões mais próximas da zona fundida, o que provoca a precipitação de grande quantidade de carbonetos de cromo nos contornos de grãos e discordâncias, causando o empobrecimento de cromo maior nessa região (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986).

2.6 Métodos de Análise de um Aço Sensitizado

2.6.1 Análise Microestrutural pela Norma ASTM A262

A análise pela norma ASTM A262 utilizando ácido oxálico é um método rápido de identificação através de um ataque simples de amostras de aços inoxidáveis, avaliando a susceptibilidade desses aços ao ataque intergranular associado com a precipitação de carbonetos de cromo (ASTM, 1994). Para este teste a superfície da amostra de aproximadamente 1 cm² ou maior é submetido a um polimento. Nessa superfície polida é transformada em ânodo através da formação de um circuito utilizando um eletrodo auxiliar (o cátodo, feito de aço inoxidável, grafite ou platina) e uma solução de ácido oxálico a 10%. É utilizada uma fonte para o ataque da superfície durante 1,5 min a 1,0 A/cm². O resultado desse procedimento mostra um dos três tipos de estruturas:

- Step – Microestrutura com apenas degraus entre os contornos de grão, não ocorrendo assim, sensitização. (Figura 9).
- Dual – Alguns pontos circundando o contorno de grão sem envolver completamente o grão (Figura 10).
- Ditch – um ou mais grãos completamente circundados por carbonetos (Figura 11).

O teste com oxálico é utilizado como um rápido teste laboratorial, para verificar a intensidade da sensitização além de comprovar os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados.



Figura 9. Estrutura Step (500 x) (Degraus entre os grãos com ausência de precipitados nos contornos dos grãos) (ASTM, 1994).

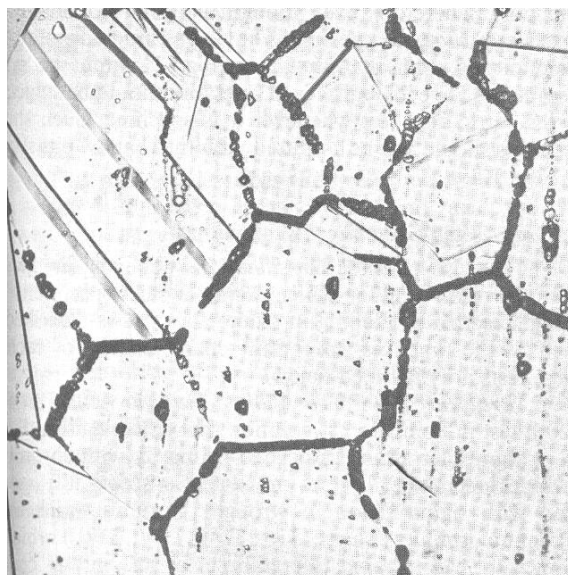


Figura 10. Estrutura Dual (250 x) Alguns precipitados nos contornos de grão, mas sem circundar completamente o grão (ASTM, 1994).

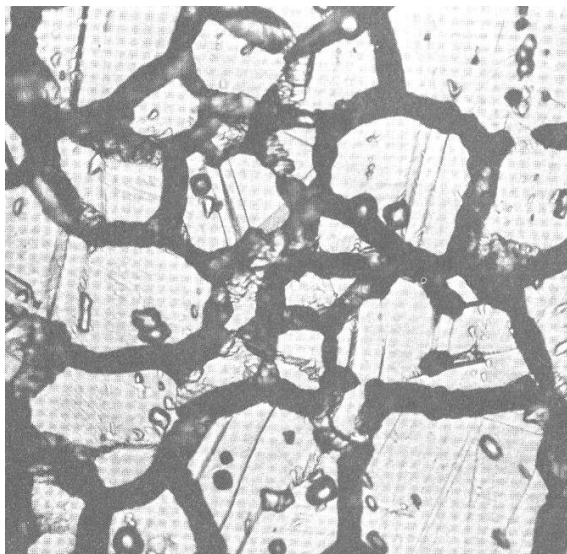


Figura 11. Estrutura Ditch (500 x) (Um ou mais grãos completamente envolvidos pelos precipitados) (ASTM, 1994).

2.6.2 Análise pela técnica PERC (Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica).

A prática de determinar a sensitização pela norma ASTM 262 tem três deficiências principais, pois ela não quantifica o grau de sensitização, não são rápidas (Exceto a prática A262 – A) e são destrutivas (Exceto a prática A262 – A). Assim novas praticas foram desenvolvidas pela General Motors (GE). Essas práticas foram desenvolvidas para varrer a superfície do material sujeito a ambientes altamente corrosivos e que podem sofrer ataque intergranular e serem fortemente sensitizados. O método EPR é baseado na estabilidade de um estado passivo que depende do cromo contido na solução sólida. O teste EPR define a principal causa da corrosão intergranular, ou seja, o empobrecimento do cromo que ocorre através da precipitação de complexos carbonetos de cromo. Do ponto de vista de aplicação prática este é tido como um método não destrutivo (SEDRICKS, 1996).

O desenvolvimento do teste EPR é realizado através de uma curva potenciocinética pela polarização de um corpo de prova, obtida pela varredura com controle potencial de uma região passivada a uma região ativa em um eletrólito específico. O Filme passivo pode permanecer intacto por um determinado tempo e também por uma determinada região ativa. Devido o filme passivo ser um estado metaestável na região de potencial ativa, qualquer defeito no filme pode causar na vizinhança do filme um colapso. As zonas empobrecidas de cromo nos aços sensitizados são esses defeitos (SEDRICKS, 1996).

Assim a técnica de EPR tem a habilidade de mensurar e distinguir os baixos níveis de sensitização encontrados em zonas termicamente afetadas em uma soldagem. A

varredura da ZAC com a técnica EPR possibilita analisar com sucesso a ZAC identificando diferentes níveis de sensitização sendo uma ótima técnica para o estudo das características da ZAC e da distância da zona sensitizada à linha de fusão do cordão de solda (LUNDIN, LEE *et al.*, 1986).

Existem duas metodologias para a realização deste teste: Single Loop (SL-EPR) e o Double Loop (DL-EPR). No teste DL-EPR a composição da solução, os componentes da célula e a temperatura em que o teste é realizado são os mesmos utilizados no SL-EPR. No entanto a sequência do procedimento de polarização, o acabamento superficial da amostra bem como os parâmetros utilizados para medir o grau de sensitização são todos diferentes do teste SL-EPR. Com relação ao tempo demandado à realização do experimento, já na preparação das amostras tem-se um ganho de tempo considerável, pois, nesse caso, as amostras não precisam de um polimento muito fino, podendo, a superfície, ter um acabamento em até 150 μm , o que no SL-EPR essa superfície precisa ser polida até a granulação de 1 μm .

No EPR-DL ou PERC a superfície analisada é exposta em uma solução ácida por aproximadamente 2 min, para se estabelecer o potencial de corrosão, que para os aços AISI 304 e 304L estão em aproximadamente -400 mV . A superfície é então submetida à polarização anódica até o potencial de $+300\text{ mV}$ a uma taxa de 6 V/h. Isso, por aproximadamente 7 minutos. Assim que este potencial é alcançado, a direção da varredura torna-se reversa e o potencial é diminuído até o mesmo nível do potencial de corrosão. O ensaio consta de dois "loops" em duas curvas plotadas com o potencial do eletrodo versus a corrente que flui entre o eletrodo auxiliar e a superfície da amostra. Este eletrodo poderá ser de platina, grafite ou de aço inoxidável. A razão I_r/I_a é utilizada para medir o nível de sensitização, onde I_a é a máxima corrente a que o maior "loop" atingiu e I_r é a máxima corrente que o menor "loop" atingiu. (Figura 12).

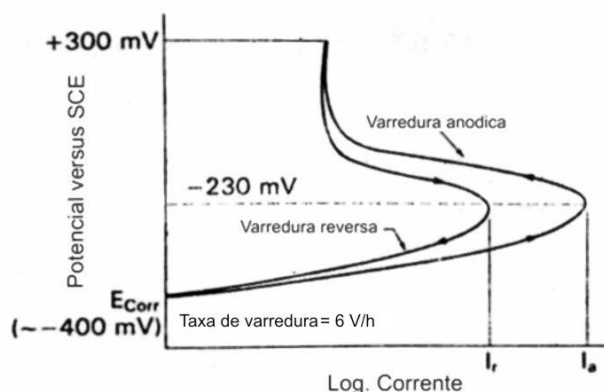


Figura 12. Diagrama esquemático de um teste DL-EPR.

2.7 Células Eletroquímicas

2.7.1 Célula Eletroquímica Portátil

O desenvolvimento de uma célula eletroquímica portátil, capaz de realizar ensaios em campo para avaliação qualitativa da sensitização em aços inoxidáveis, surgiu a partir das limitações impostas pela célula eletroquímica convencional, onde o material tinha que ser cortado para realização do ensaio EPR-DL impossibilitando a realização do ensaio de forma não destrutível. Assim o ensaio EPR-DL que normalmente é realizado com uma célula laboratorial que avalia a sensitização em toda a superfície de uma amostra, sendo este um ensaio destrutivo passa a ser realizado por uma célula para ensaio em campo desenvolvida para uma análise pontual e não destrutível da sensitização do material. (Figura 13).



Figura 13. Célula eletroquímica portátil.

Esta célula foi construída com um corpo de politetrafluoretileno, comercialmente conhecido como Teflon, garantindo uma maior durabilidade e com um bico de borracha permitindo o contato do material com a solução de trabalho. E com um sistema de pressurização impedindo o vazamento de solução durante o ensaio e garantindo uma maior flexibilidade para realização do mesmo, sendo possível a realização do ensaio em qualquer posição. A célula é formada por um contra-eletródo de platina, um eletródo de referência de Ag/AgCl, fios de cobre e conectores que permitem o contato entre os

eletrodos o material e o potenciostato portátil adequado a realização do ensaio em campo. Os ensaios EPR-DL realizados com a célula eletroquímica portátil desenvolvida foram comparados com suas respectivas microestruturas e com ensaios realizados com a célula laboratorial apresentando resultados satisfatórios (Figura 14).

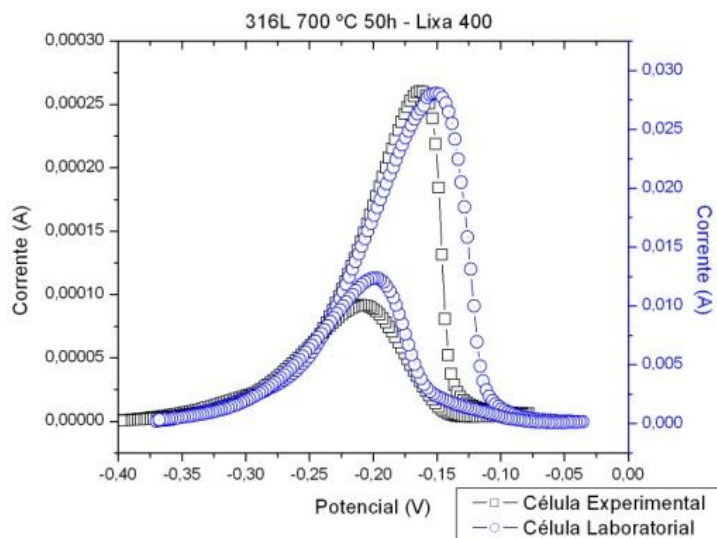


Figura 14. Gráfico comparativo para amostra 316L tratada termicamente a 700°C por 50h

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nesse estudo foram utilizadas diferentes peças/componentes utilizados pela indústria petroquímica, sendo estas amostras de aço inoxidável austenítico AISI 304, tais como flanges e joelhos não soldados apresentando diferentes dimensões, as quais foram destinadas a diferentes relações de tempo e temperatura em um forno do tipo mufla buscando avaliar sua resistência à corrosão intergranular em situações distintas.

Além disso, um tubo soldado de aço inoxidável austenítico AISI 304 soldado pelo processo TIG, apresentando as seguintes dimensões: comprimento 30,6 cm; diâmetro interno 5 cm; diâmetro externo 8,85 cm; circunferência 28 cm e metal de base com espessura de 3,85 cm analisado de forma não destrutível para avaliação qualitativa da sensitização na ZAC (Zona Afetada Pelo Calor) através de uma célula eletroquímica portátil. Os materiais utilizados são listados a seguir:

- Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ " 150# SCH 10S
- Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ " 150# SCH 80S;
- Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ " 900/1500# SCH 80S;
- Joelho 90gr F304 EE 1 $\frac{1}{2}$ ";
- Tubo Soldado AISI 304

3.2 Métodos Experimentais

A metodologia empregada neste trabalho seguiu o fluxograma apresentado na figura abaixo.

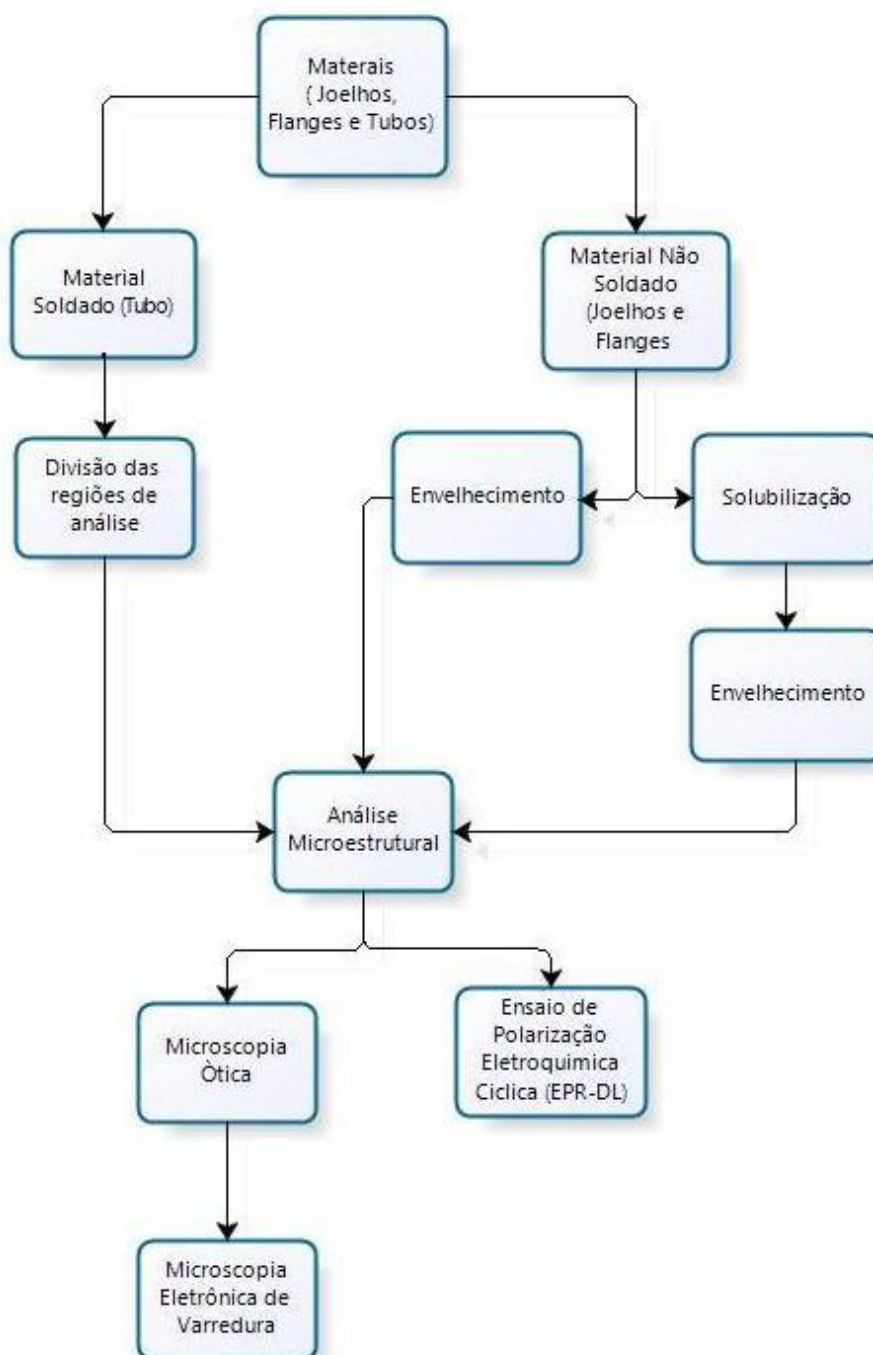


Figura 15. Fluxograma da metodologia seguida para as amostras de joelhos e flanges não soldados e do tubo soldado AISI 304 na execução do trabalho.

3.2.1 Classificação das Amostras

As amostras foram divididas em soldadas e não soldadas, sendo as amostras de flanges e joelhos não soldadas classificadas de acordo com a sua peça de origem seguindo a codificação presente na Tabela 1 e posteriormente classificada conforme ao tratamento térmico submetido:

Tabela 1. Codificação por peça analisada.

Codificação	Peça	Material
A	Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ " 150# SCH 10S	304
B	Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ " 300# SCH 80S	304
C	Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ " 900/1500# SCH 80S	304
D	Joelho 90gr F304 EE 1 $\frac{1}{2}$ "	304

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno mufla. Sendo realizados 22 tratamentos térmicos distintos para cada amostra de flanges e joelhos como recebida. Com temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C durante 1, 5, 10, 50, 100 e 200 horas, sendo estas amostras classificadas por dois dígitos o primeiro relacionado à peça de origem e o segundo ao tratamento térmico a qual foi submetido o material conforme especificado na Tabela 2: Assim, a amostra AA representa a amostra que tem como origem a Flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ 150# SCH 10S e foi submetida à temperatura de 400°C por 1h.

Tabela 2. Diferentes relações de tempo e temperatura utilizadas

Temperatura	Tempo de tratamento térmico					
	1h	5h	10h	50h	100h	200h
400°C	A	B	C	D	E	-
500°C	F	G	H	I	J	-
600°C	K	L	M	N	O	U
700°C	P	Q	R	S	T	V

Enquanto o tubo soldado de aço inoxidável austenítico teve a região de análise (ZAC) dividida em 28 regiões separadas por 10 mm uma da outra

Figura 16). Cada região foi subdividida em quatro pontos de análise separados por 2 mm conforme mostrado na figura abaixo. Sendo o ponto A1 situado entre (0mm a 2mm) da ZAC o ponto A2 entre (2mm a 4mm), A3 entre (4mm a 6mm) e A4 entre (6mm a 8mm).

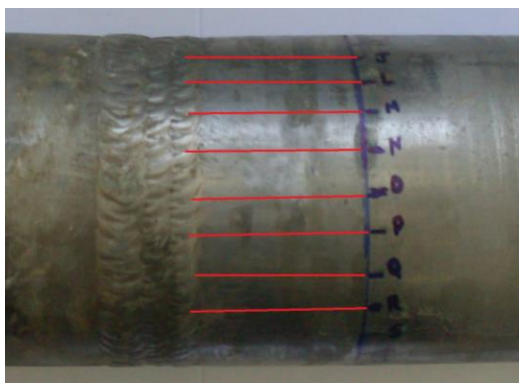


Figura 16. Divisão das regiões de análise.

3.2.2 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno mufla para as amostras não soldadas de joelhos e flanges, enquanto a ZAC do tubo soldado de aço inoxidável foi mantida na condição como soldada. Assim foram realizados 22 tratamentos térmicos distintos para cada amostra como recebida de joelhos e flanges, com temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C durante 1, 5, 10, 50, 100 e 200 horas. Todos os tratamentos foram realizados para as amostras como recebidas, entretanto as amostras previamente solubilizadas (1100°C 1/2h) foram submetidas apenas a três condições, uma correspondendo à maior relação de tempo e temperatura onde se foi possível encontrar uma microestrutura Step nas amostras como recebida seguida de envelhecimento, um correspondendo ao primeiro tratamento apresentando um comportamento Dual e a um tratamento representando a primeira microestrutura Ditch encontrada entre os 22 tratamentos das amostras como recebida. Tendo como objetivo verificar o efeito da solubilização antes da têmpera na microestrutura.

3.2.3 Caracterização Microestrutural dos Componentes não Soldados (Joelhos e Flanges Como Recebidos)

Para classificação das microestruturas em Step, Dual e Ditch segundo a norma ASTM A262 classificando-as de acordo com a intensidade de precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão da austenita. As amostras como recebidas seguidas de envelhecimento foram convencionalmente preparadas para análise metalográfica por microscopia ótica cortadas em uma máquina *cutt-off* com fluido de corte para refrigeração, lixadas com lixas de granulometria de 80 a 1200 e polidas com pastas de diamante de 6 até 1µm e atacadas eletroquimicamente com ácido oxálico 10%

mantendo um potencial de 4 V com uma corrente de 0.2 A por um tempo de 1 min e 13 s com o objetivo de revelar a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos da austenita para posterior comparação com a intensidade do pico de reativação nos gráficos do ensaio (EPR-DL).

3.2.4 Caracterização Microestrutural dos Componentes não Soldados (Joelhos e Flanges Previamente Solubilizados)

Após o conhecimento das três condições de tempo e temperatura que determinam a maior relação de tempo e temperatura a originar uma microestrutura Step observada nas amostras como recebida seguida de envelhecimento, a relação de tempo e temperatura correspondendo ao primeiro tratamento apresentando um comportamento Dual e ao tratamento representando a primeira microestrutura Ditch. As três amostras de cada peça de origem previamente solubilizadas foram submetidas a uma destas três condições de tempo e temperatura. Posteriormente as amostras solubilizadas antes do envelhecimento foram convencionalmente preparadas para análise metalográfica por microscopia ótica cortadas em uma máquina *cutt-off* com fluido de corte para refrigeração, lixadas com lixas de granulometria de 80 a 1200 *mesh* e polidas com pastas de diamante de 6 até 1 μ m e atacadas eletroquimicamente com ácido oxálico 10% mantendo um potencial de 4 V com uma corrente de 0.2 A por um tempo de 1 min e 13 s com o objetivo de revelar a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos da austenita para posterior comparação com a intensidade do pico de reativação nos gráficos do ensaio (EPR-DL) e verificar o efeito da solubilização antes da têmpera na microestrutura.

3.2.5 Preparação de Amostras para o Ensaio Eletroquímico

O Tubo soldado de aço inoxidável austenítico teve sua superfície lixada até a granulometria de 400 *mesh* tendo a região de análise (ZAC) dividida em 28 regiões separadas por 10 mm uma da outra. Fios de cobre foram aderidos à superfície interna e externa do tubo, por meio de fita isolante, para posterior ligação a célula eletroquímica. Cada região foi subdividida em quatro pontos de análise separados por 2 mm na direção da zona fundida para metal de base possibilitando uma varredura completa e de forma não destrutível do tubo em estudo. As amostras correspondendo aos flanges e joelhos foram embutidos com resina cristal em cano de PVC e um pequeno “entalhe” para fixar o fio de cobre, para manter o contato amostra célula eletroquímica.

3.2.6 Avaliação da Resistência à corrosão

a) Célula Eletroquímica Portátil

O ensaio de potencial eletroquímico de reativação potenciocinética cíclica (PERC) ou em inglês *Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation* (EPR-DL) foi realizado utilizando uma célula eletroquímica portátil desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem (Engesolda-UFC) para avaliar a sensibilidade da célula eletroquímica portátil em detectar o efeito da previa solubilização seguida de envelhecimento sobre a resistência a corrosão e em detectar os diferentes níveis de sensibilização encontrados na zona afetada pelo calor (ZAC) de juntas soldadas em virtude do ciclo térmico sofrido.

b) Ensaio EPR-DL

A técnica de polarização eletroquímica de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL), consiste basicamente na construção de uma pilha eletroquímica que promove uma aceleração do processo corrosivo da amostra. Nessa técnica a amostra é submetida a uma varredura de potencial na direção anódica a partir do potencial de corrosão (varredura de ativação). Neste experimento o índice que mede o grau de corrosão intergranular é a razão entre a corrente máxima obtida durante a varredura de passivação (I_r) e a corrente máxima obtida durante a varredura de ativação (I_a). O ensaio foi realizado utilizando-se uma célula portátil, desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem e um potenciostato portátil PALMSENS (

Figura 17) e (Figura 18), como solução de trabalho utilizou-se: 0,01M KSCN + 0,5 M H_2SO_4 em todos os ensaios a velocidade de varredura foi de $3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Tanto a superfície do tubo de aço inoxidável austenítico como as amostras de joelhos e flanges do mesmo material encontrava-se em condição lixada com granulometria de 400 *mesh*.



Figura 17. Conjunto Potenciostato/célula.



Figura 18. Célula eletroquímica portátil

3.2.7 Caracterização Microestrutural dos Componentes soldados (Tubo Soldado AISI 304)

Após a varredura completa e de forma não destrutível da ZAC do tubo de aço inoxidável austenítico, através dos ensaios (EPR-DL) utilizando a célula eletroquímica portátil. Para comparação da microestrutura com a intensidade do pico de reativação nos gráficos do ensaio (EPR-DL). O tubo foi cortado em uma máquina *cutt-off* com fluido de corte para refrigeração e amostras foram convencionalmente preparadas para análise metalográfica por microscopia ótica, lixadas com lixas de granulometria de 80 a 1200 e polidas com pastas de diamante de 6 até 1 μ m e atacadas eletroquimicamente com

ácido oxálico 10% mantendo um potencial de 4 V com uma corrente de 0.2 A por um tempo de 1 min e 13 s Com o objetivo de revelar a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos da austenita. Tanto por microscopia ótica como por microscopia eletrônica de varredura.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Microestrutural dos Componentes não soldados (Joelhos e Flanges Como Recebidos)

As amostras, provenientes do flange WN F304 FR $\frac{3}{4}$ 150# SCH 10S, designado pelo dígito A, apresentou o tratamento AN (600°C 50h) como aquele com maior relação tempo temperatura na qual foi possível observar uma microestrutura Step apresentando apenas desníveis entre os grãos sem precipitação de carbonetos de cromo. O tratamento AO (600°C 100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Dual com precipitação de carbonetos, porém em quantidades insuficientes a circundar completamente um grão e o tratamento AT (700°C 100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch com um ou mais grãos completamente circundados por carbonetos de cromo. Este fato é facilmente observado através das microestruturas abaixo: (Figura 19) (Figura 20) e (Figura 21).

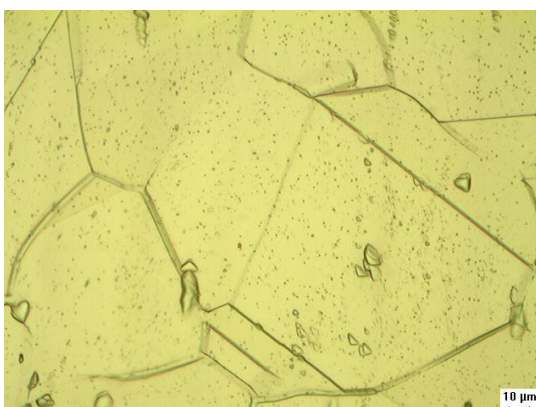


Figura 19. Microestrutura resultante do tratamento AN (600°C 50h).

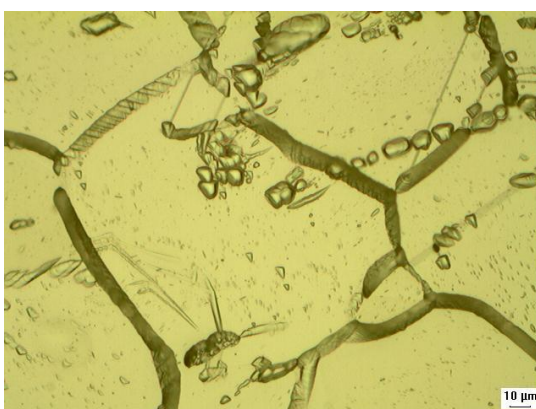


Figura 20. Microestrutura resultante do tratamento AO (600°C 100h).

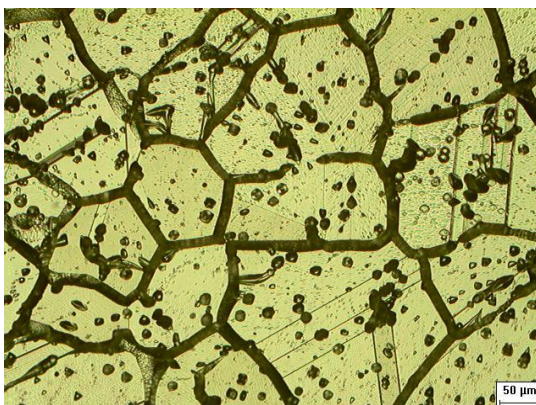


Figura 21. Microestrutura resultante do tratamento AT (700°C 100h).

As três relações de tempo e temperatura acima foram selecionadas após a realização dos 22 tratamentos térmicos gerando a classificação da microestrutura por tempo e temperatura de envelhecimento conforme mostra a Tabela 3, onde a cor azul designa amostras Step, amarelo Dual e vermelho Ditch.

Tabela 3. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra A (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).

Amostra (A)		Tempo de tratamento térmico					
		1h	5h	10h	50h	100h	200h
Temperatura	400°C	AA	AB	AC	AD	AE	-
	500°C	AF	AG	AH	AI	AJ	-
	600°C	AK	AL	AM	AN	AO	AU
	700°C	AP	AQ	AR	AS	AT	AV

Assim, como as amostras A as amostras B apresentaram diferentes comportamentos microestruturais conforme as mudanças de tempo e temperatura. Assim o tratamento BK (600°C 1h) corresponde à última microestrutura Step observada antes do início da primeira microestrutura com precipitados no contorno de grão. O tratamento BL (600°C 5h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Dual e o tratamento BT (700°C 100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch, conforme mostrados na (Figura 22), (Figura 23) e (Figura 24) abaixo e na Tabela 4.

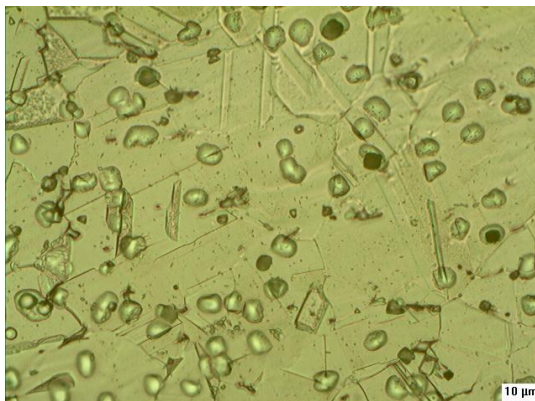


Figura 22. Microestrutura resultante do tratamento BK (600°C 1h).

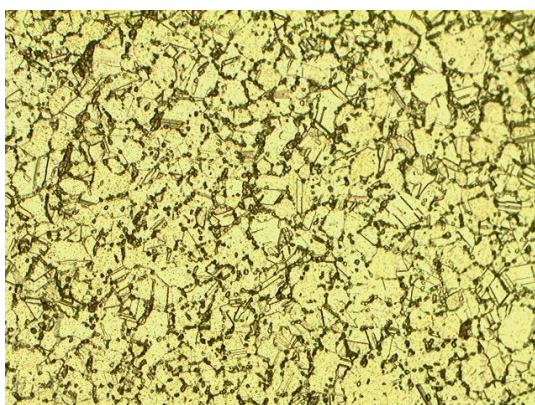


Figura 23. Microestrutura resultante do tratamento BL (600°C 5h).

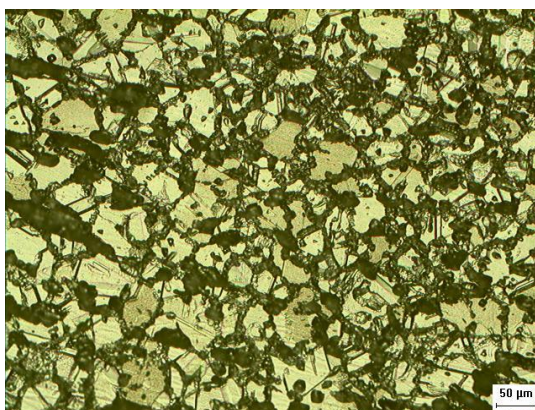


Figura 24. Microestrutura resultante do tratamento BT (700°C 100h).

Tabela 4. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra B (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).

Amostra (B)		Tempo de tratamento térmico					
		1h	5h	10h	50h	100h	200h
Temperatura	400°C	BA	BB	BC	BD	BE	-
	500°C	BF	BG	BH	BI	BJ	-
	600°C	BK	BL	BM	BN	BO	BU
	700°C	BP	BQ	BR	BS	BT	BV

Para as amostras C o tratamento CK (600°C 1h) corresponde à última microestrutura Step observada antes do início da primeira microestrutura com precipitados nos contornos de grão. O tratamento CL (600°C 5h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Dual e o tratamento CT (700°C 100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch, conforme a (Figura 25), (Figura 26) e (Figura 27) abaixo e a Tabela 5.

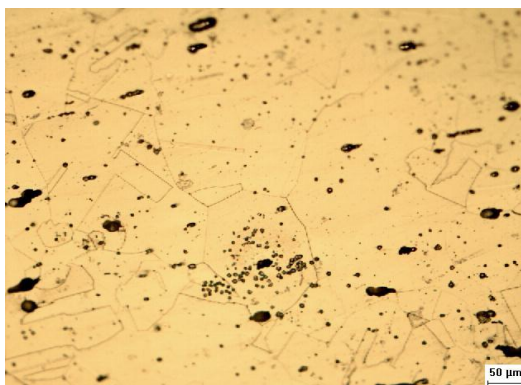


Figura 25. Microestrutura resultante do tratamento CK (600°C 1h).



Figura 26. Microestrutura resultante do tratamento CL (600°C 5h).

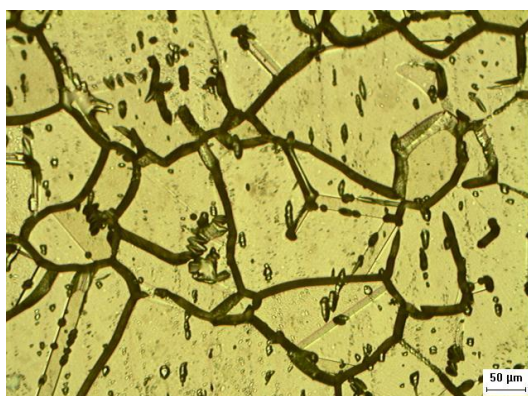


Figura 27. Microestrutura resultante do tratamento CT (700°C 100h).

Tabela 5. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra C (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).

Amostra (C)		Tempo de tratamento térmico					
		1h	5h	10h	50h	100h	200h
Temperatura	400°C	CA	CB	CC	CD	CE	-
	500°C	CF	CG	CH	CI	CJ	-
	600°C	CK	CL	CM	CN	CO	CU
	700°C	CP	CQ	CR	CS	CT	CV

Enquanto a amostra D apresentou o tratamento DK (600°C 1h) com à última microestrutura Step. O tratamento DL (600°C 5h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Dual e o tratamento DR (700°C 100h) correspondendo o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch, conforme mostrados nas microestruturas e na tabela 6 abaixo.

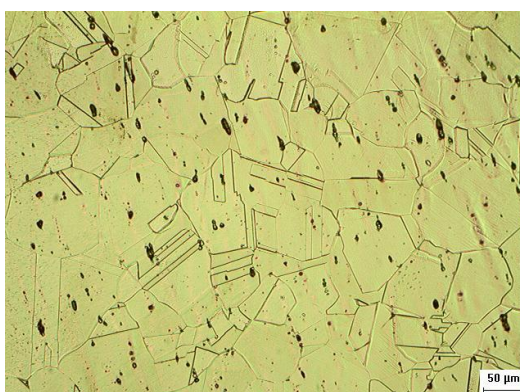


Figura 28. Microestrutura resultante do tratamento DK (600°C 1h).

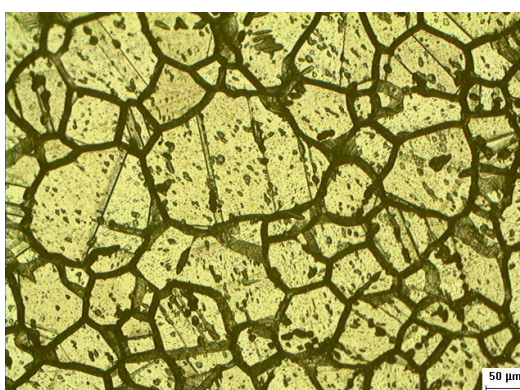


Figura 29. Microestrutura resultante do tratamento DL (600°C 5h).

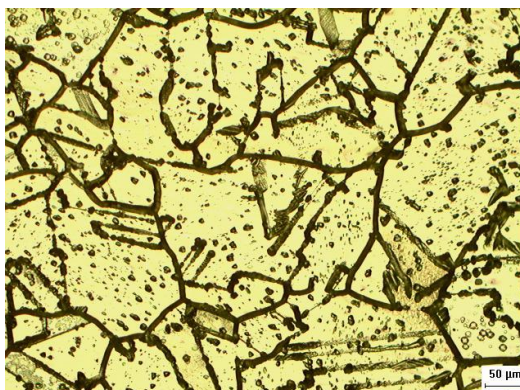


Figura 30. Microestrutura resultante do tratamento (700°C 100h).

Tabela 6. Diferentes relações de tempo e temperatura para a amostra D (Azul para as microestruturas Step observadas, Amarelo para Microestruturas Dual e Vermelho para a condição Ditch).

Amostra (D)		Tempo de tratamento térmico					
		1h	5h	10h	50h	100h	200h
Temperatura	400°C	DA	DB	DC	DD	DE	-
	500°C	DF	DG	DH	DI	DJ	-
	600°C	DK	DL	DM	DN	DO	DU
	700°C	DP	DQ	DR	DS	DT	DV

4.2 Análise Microestrutural dos Componentes não Soldados (Joelhos e Flanges Previamente Solubilizados)

Após os 22 tratamentos para as quatro amostras (Joelhos e flanges) e o conhecimento da última amostra a originar uma microestrutura Step e a menor relação de tempo e temperatura a originar um comportamento Dual e Ditch. As amostras previamente solubilizadas (1100°C 1/2h) foram destinadas aos três tratamentos térmicos que determinam as condições especificadas acima, assim as amostras A solubilizadas foram destinadas ao tratamento AN (600°C 50h) que no material como recebido originou uma microestrutura Step, no solubilizado as características microestruturas foram mantidas. A solubilização seguida do tratamento AO (600°C 100h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Dual na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas revelam a condição Step e a solubilização seguida do tratamento AT (700°C 100h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas revelaram a condição Dual, conforme pode ser observado na (Figura 31), (Figura 32) e (Figura 33).

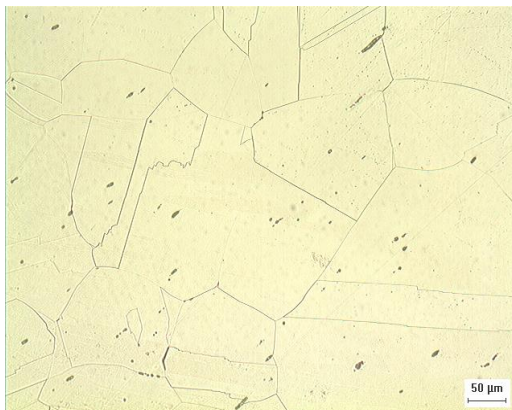


Figura 31. Amostra A solubilizada seguida do tratamento AO (600°C 100h).

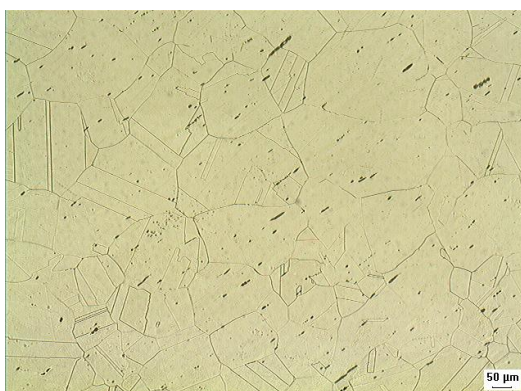


Figura 32. Amostra A solubilizada seguida do tratamento AN (600°C 50h)

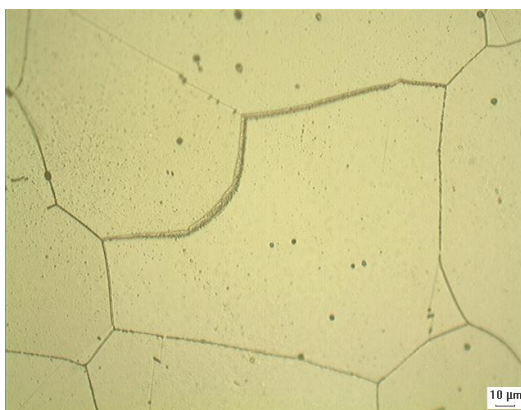


Figura 33. Amostra A solubilizada seguida do tratamento AT (700°C 100h)

A solubilização seguida do tratamento BK (600°C 1h) que no material como recebido originou uma microestrutura Step, no solubilizado as características microestruturas foram mantidas. A solubilização seguida do tratamento BL (600°C 5h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Dual na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas revelam a condição STEP. A solubilização seguida do tratamento BT (700°C 100h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas

revelam a condição Dual. Como mostrado na (Figura 34), (Figura 35) e (Figura 36).

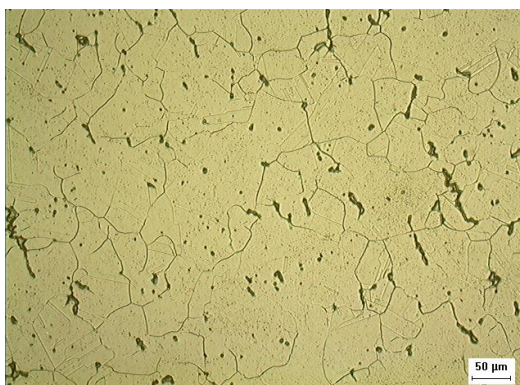


Figura 34. Amostra B solubilizada seguida do tratamento BK (600°C 1h).

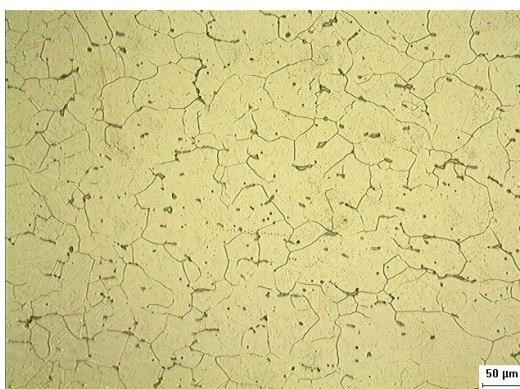


Figura 35. Amostra B solubilizada seguida do tratamento BL (600°C 5h).

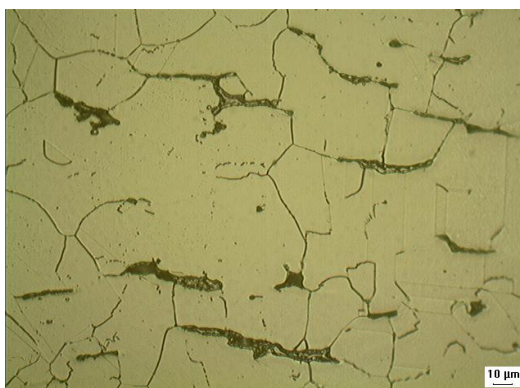


Figura 36. Amostra B solubilizada seguida do tratamento BT (700°C 100h).

A solubilização seguida do tratamento CK (600°C 1h) que no material como recebido originou uma microestrutura STEP, no solubilizado as características microestruturas foram mantidas. A solubilização seguida do tratamento CL (600°C 5h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura DUAL na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas revelam a condição STEP. A solubilização seguida do tratamento CT (700°C 100h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura DITCH na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas

revelam a condição DUAL. (Figura 37), (Figura 38) e (Figura 39).



Figura 37. Amostra C solubilizada seguida do tratamento CK (600°C 1h).

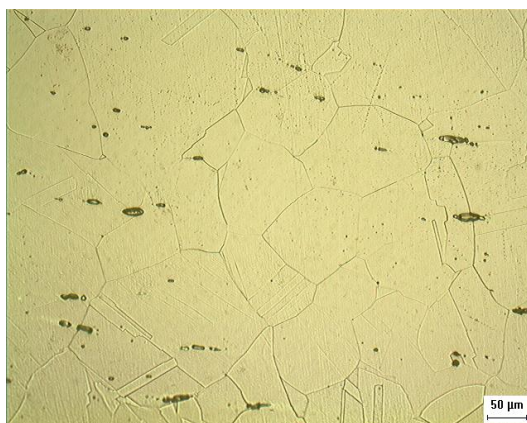


Figura 38. Amostra C solubilizada seguida do tratamento CL (600°C 5h).



Figura 39. Amostra C solubilizada seguida do tratamento CT (700°C 100h).

A solubilização seguida do tratamento DK (600°C 1h) que no material como recebido originou uma microestrutura STEP, no solubilizado as características microestruturas foram mantidas. A solubilização seguida do tratamento DL (600°C 5h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura DUAL na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas revelam a condição STEP. A solubilização seguida do tratamento DR (700°C 10h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma

microestrutura DITCH na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas revelam a condição DUAL. (Figura 40), (Figura 41) e (Figura 42).



Figura 40. Amostra D solubilizada seguida do tratamento DL DK (600°C 1h).

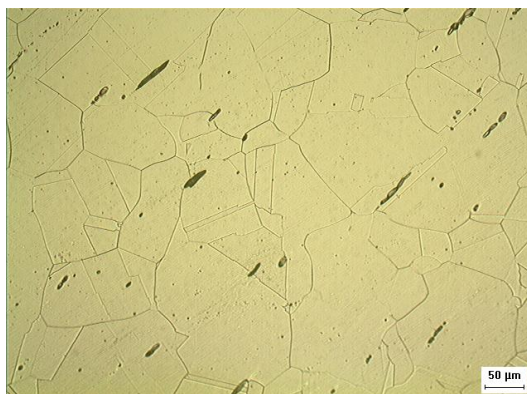


Figura 41. Amostra D solubilizada seguida do tratamento DL (600°C 5h).

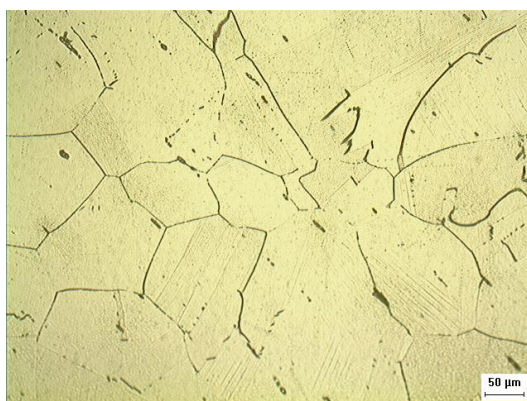


Figura 42. Amostra D solubilizada seguida do tratamento DR (700°C 10h).

4.2 Avaliação da Resistência à Corrosão dos Componentes não soldados (Joelhos e Flanges)

A avaliação da resistência à corrosão das diferentes peças/ componentes utilizados em campo pela indústria petrolífera, se deu por meio da técnica eletroquímica denominada

EPR-DL com uma célula eletroquímica portátil, desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem apresentada anteriormente, que utiliza um ponto com área fixa de aproximadamente 3 mm². Os valores de I_r/I_a apontam que quanto maior essa relação, maior a suscetibilidade à corrosão e mais sensível está o material. A seguir são apresentados os resultados.

4.2.1 Ensaios EPR-DL (Joelhos e Flanges)

Após os 22 tratamentos para as quatro amostras para a condição recebida e o conhecimento da última amostra a originar um comportamento Step e a primeira a originar um comportamento Dual e Ditch. As amostras solubilizadas (1100°C 1/2h) foram destinadas aos três tratamentos térmicos que determinam as condições especificadas acima, assim as amostras A solubilizadas foram destinadas ao tratamento AN (600°C 50h) que no material como recebido originou uma microestrutura e relação I_r/I_a Step (Figura 43), no solubilizado as características microestruturas foram mantidas (Figura 46). A solubilização seguida do tratamento AO (600°C 100h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura e relação I_r/I_a Dual (Figura 44) na amostra como recebida, na solubilizada as microestruturas e o ensaio EPR-DL revelam a condição Step (Figura 47) e a solubilização seguida do tratamento AT (700°C 100h) que corresponde o primeiro tratamento a originar uma microestrutura Ditch na amostra como recebida (Figura 45), na solubilizada as microestruturas e o ensaio EPR-DL revelam a condição Dual, conforme pode ser observado na (Figura 48).

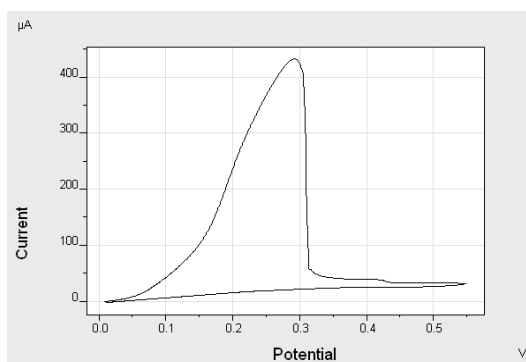


Figura 43. Ensaio EPR-DL para as amostras A como recebidas seguidas do tratamento AN (600°C 50h)

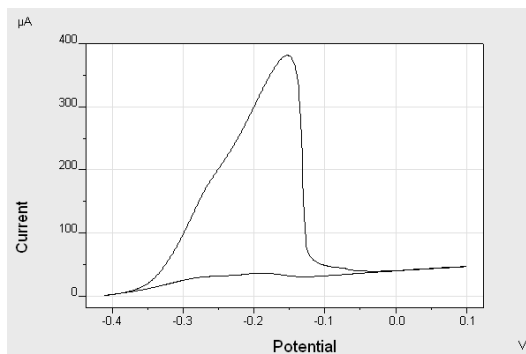


Figura 44. Ensaio EPR-DL para as amostras A como recebidas seguidas do tratamento AO (600°C 100h).

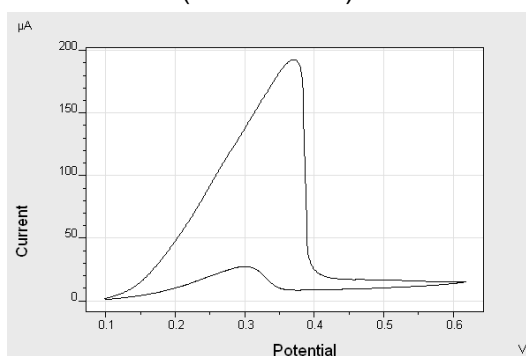


Figura 45. Ensaio EPR-DL para as amostras A como recebidas seguidas do tratamento AT (700°C 100h).

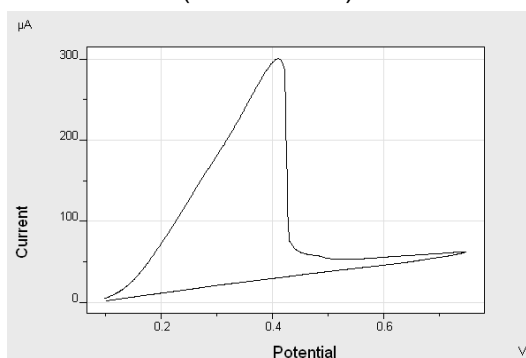


Figura 46. Ensaio EPR-DL para amostras A previamente solubilizadas seguidas do tratamento AN (600°C 50h).

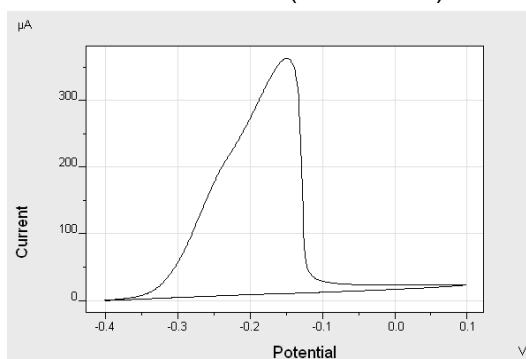


Figura 47. Ensaio EPR-DL para amostras A previamente solubilizadas seguidas do tratamento AO (600°C 100h).

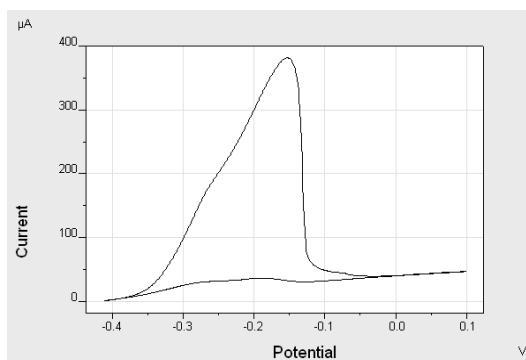


Figura 48. Ensaio EPR-DL para amostras A previamente solubilizadas seguidas do tratamento AT (700°C 100h).

Para as amostras B, C e D a solubilização seguida do tratamento térmico também ocasionou o mesmo retardamento no processo de sensitização das amostras A, transformando microestrutura Dual em Step e Ditch em Dual. Este processo foi refletido no ensaio EPR-DL que apesar dos valores de I_r/I_a calculados não corresponderem à classificação da norma ASTM, pois os parâmetros de temperatura, velocidade e tamanho de grão usados neste experimento não correspondem aos utilizados pela norma, à relação I_r/I_a diminui à medida que ocorre a transição Ditch, Dual, Step e nesta análise fica evidente a diminuição na relação I_r/I_a da condição como recebida seguida de envelhecimento para as amostras que foram solubilizadas (1100°C 1/2h) antes do envelhecimento. Este decaimento na relação I_r/I_a pode ser observado para as distintas amostras na (Figura 49), (Figura 50), (Figura 51) e (Figura 52) abaixo.

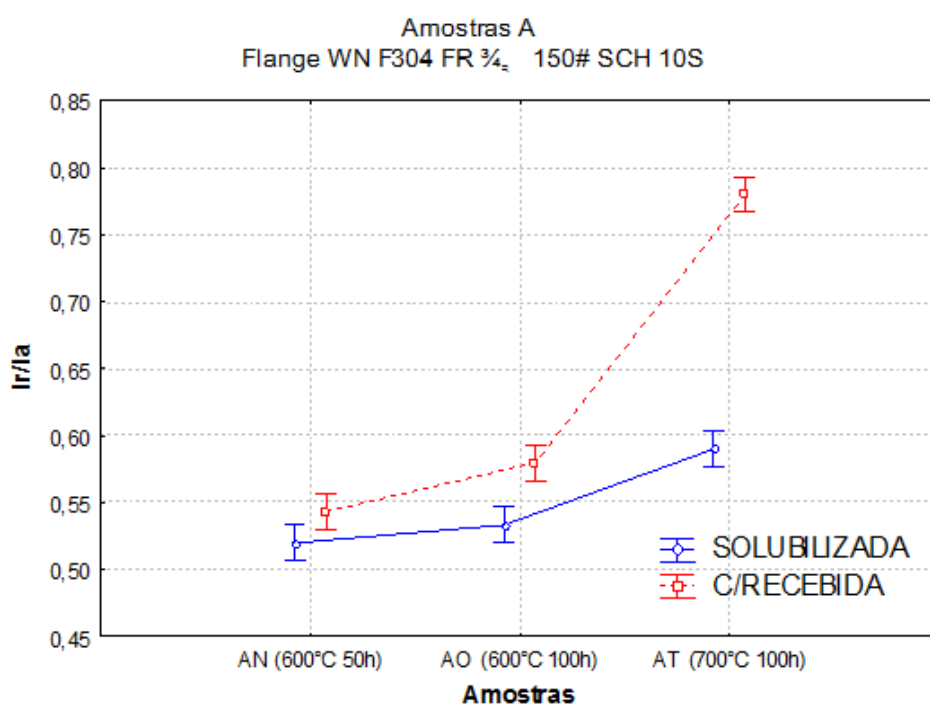


Figura 49. Diferença entre as relações I_r/I_a para as amostras A na condição solubilizada para como recebida.

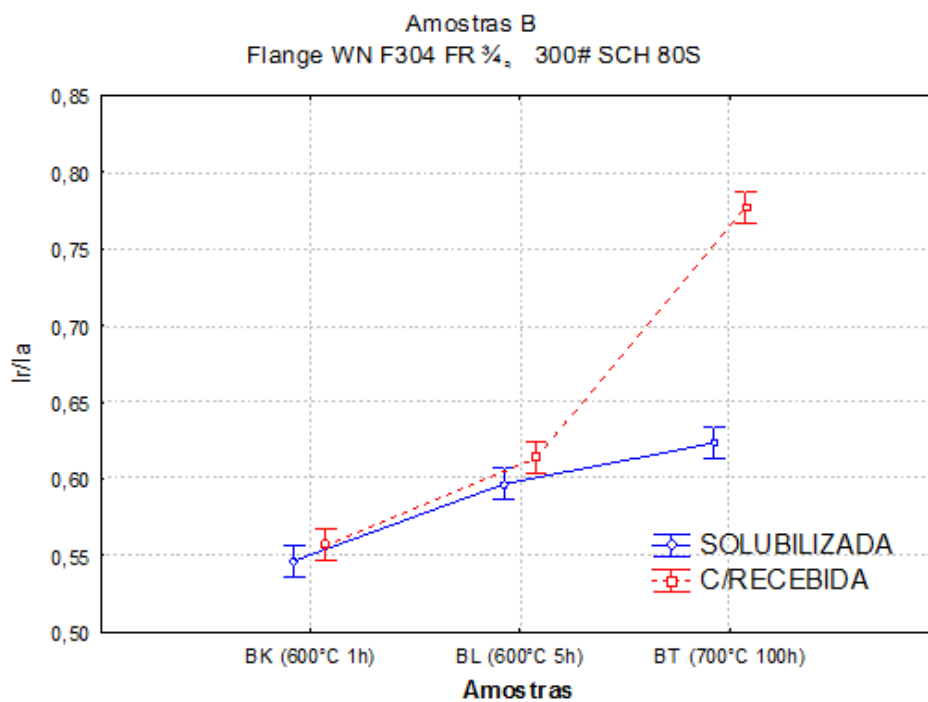


Figura 50. Diferença entre as relações Ir/Ia para as amostras B na condição solubilizada para como recebida.

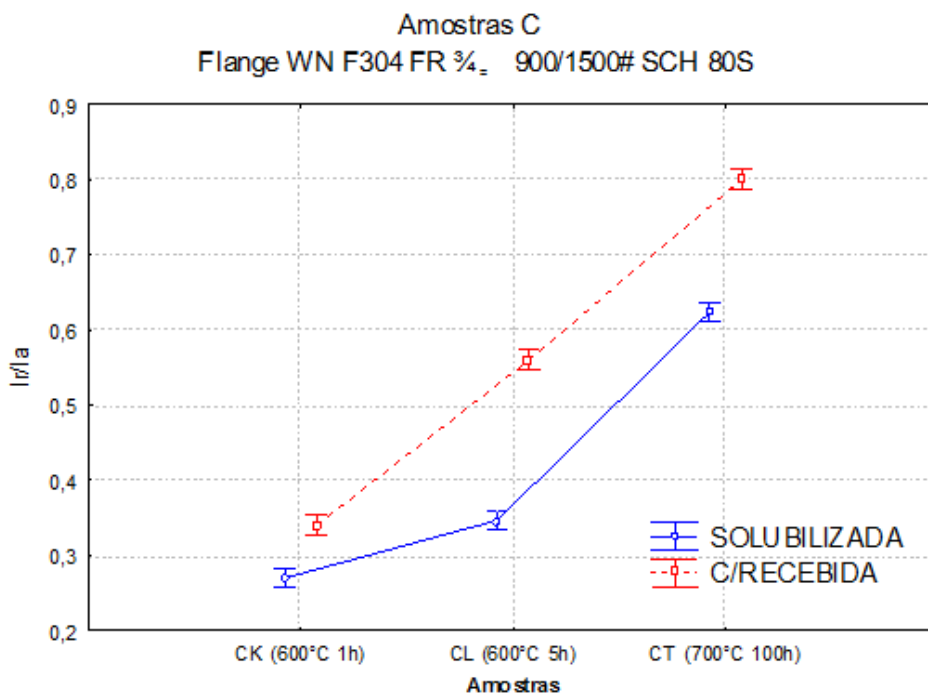


Figura 51. Diferença entre as relações Ir/Ia para as amostras C na condição solubilizada para como recebida.

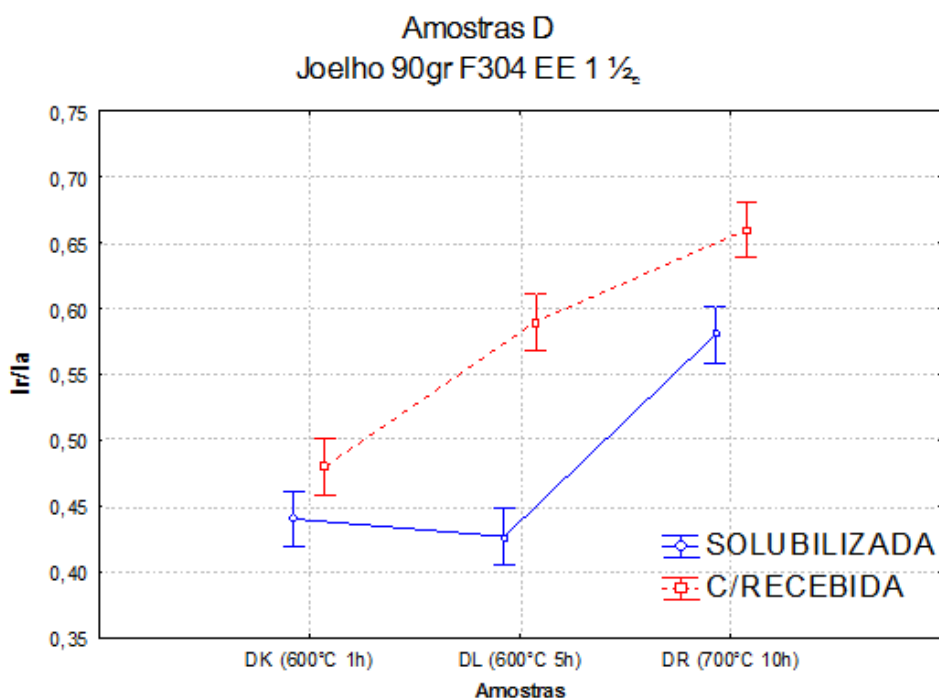


Figura 52. Diferença entre as relações Ir/Ia para as amostras D na condição solubilizada para como recebida.

4.3 Análise Microestrutural dos Componentes soldados (Tubo Soldado AISI 304)

Diferentes níveis de precipitação foram mostrados pela análise metalográfica das distintas regiões da ZAC do tubo. As microestruturas apresentaram maiores precipitações de carbonetos de cromo nas regiões próximas ao cordão de solda caracterizando uma condição Ditch da região analisada (Figura 53) e as menores quantidades de precipitados sensitizantes foram encontrados à medida que ocorre um afastamento do cordão de solda variando entre Dual e Step para as regiões próximas ao metal de base (Figura 54), (Figura 55) e (Figura 56), onde ocorre uma diminuição gradual de precipitados.



Figura 53. Microestrutura de uma região próxima ao cordão de solda apresentando uma maior quantidade de precipitados (0 mm a 2mm) da zona fundida.

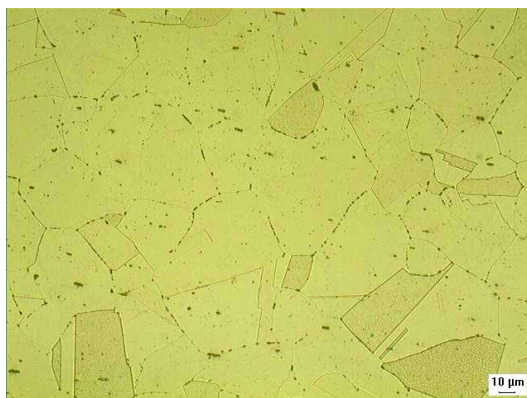


Figura 54. Microestrutura de uma região situada entre (2 mm a 4mm) da zona fundida.



Figura 55. Microestrutura de uma região situada entre (4 mm a 6mm) da zona fundida.

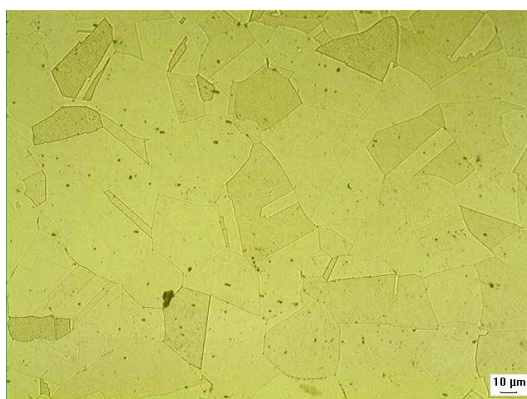


Figura 56. Microestrutura de uma região situada entre (6 mm a 8mm) da zona fundida.

Através da análise feita por microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que os gráficos próximos ao cordão de solda mostraram uma maior sensitização devido às precipitações ocorrerem não só ao longo dos contornos de grão mais também nas regiões que apresentam defeitos de laminação (Figura 57) (Figura 58).

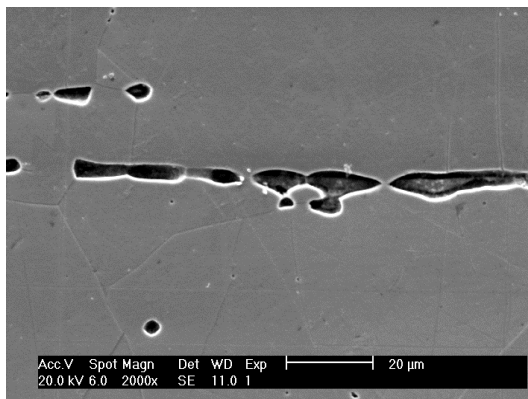


Figura 57. Precipitação de carbonetos de cromo (MEV).

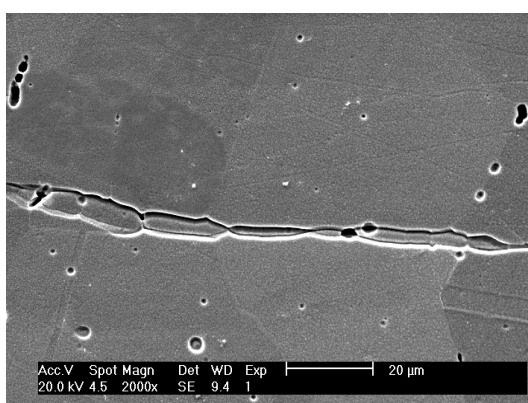


Figura 58. Presença de ferrita δ seguindo a direção de laminação do tubo (MEV).

4.4 Avaliação da Resistência à Corrosão dos Componentes soldados (Tubo Soldado AISI 304)

A avaliação da resistência à corrosão de todas as regiões da ZAC do tubo AISI 304, se deu também por meio da técnica eletroquímica denominada EPR-DL através de uma célula eletroquímica portátil.

4.4.1 Ensaio EPR-DL (ZAC Tubo Soldado)

Os quatro pontos de análise de uma mesma região apresentaram picos de reativação diferentes conforme o distanciamento da ZF (zona fundida). Segundo a norma ASTM A262-02a os diferentes níveis de sensitização podem ser classificados em *Ditch*, apresentando um ou mais grãos completamente circundados, mostrando reativação no gráfico EPR-DL com relação I_r/I_a maior que 0,05. *Dual* quando há o início da precipitação de carbonetos ricos em cromo na região de contorno de grão, mas não é suficiente para circundar completamente os grãos com relação I_r/I_a entre 0,001 e 0,05

ou *Step* quando existem apenas desníveis entre os grãos com relação I_r/I_a menor que 0,001, conforme os diferentes níveis de reativação. Os pontos de análise situados entre 0 mm e 4 mm da ZF apresentaram os maiores picos de reativação e relação I_r/I_a superiores a 0,55 podendo ser classificados em alguns casos como Ditch (Figura 59) e (Figura 60), os pontos a 4 mm e 6 mm (Figura 61) apresentaram picos menores variando ao longo da circunferência do tubo como Ditch ou dual e para maioria dos pontos situados a 8 mm (Figura 62) os gráficos analisados mostram os menores picos podendo ser classificados como *Step* com relação I_r/I_a menores que 0,35.

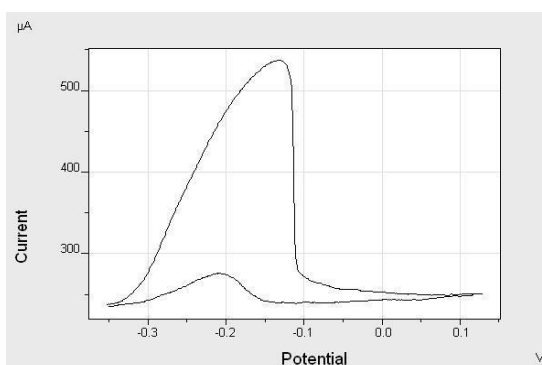


Figura 59. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (0 mm a 2mm) da zona fundida

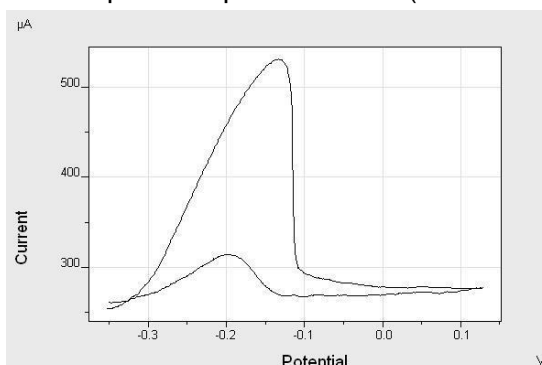


Figura 60. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (2 mm a 4mm) da zona fundida

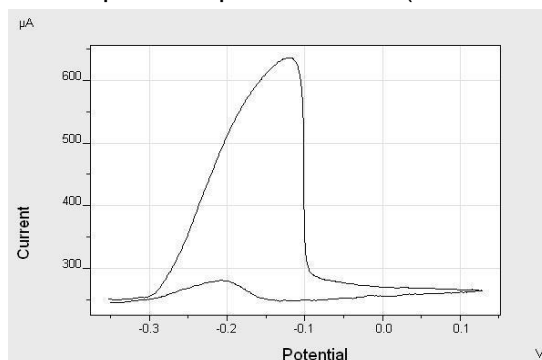


Figura 61. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (4 mm a 6mm) da zona fundida

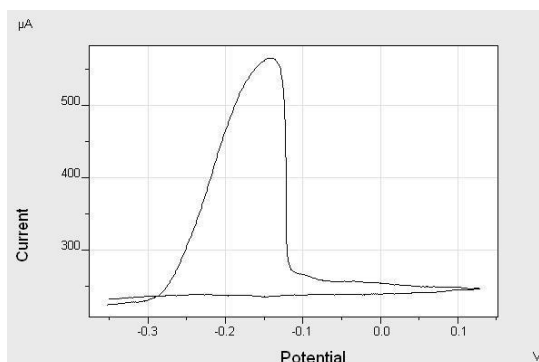


Figura 62. Ensaio EPR-DL para um ponto situado (6 mm a 8mm) da zona fundida

Apesar dos valores I_r/I_a calculados não corresponderem à classificação da ASTM, pois os parâmetros de temperatura, velocidade e tamanho de grão usados neste experimento não correspondem aos utilizados pela norma, a relação I_r/I_a diminui à medida que ocorre a transição Ditch, Dual, Step assim como especificado nas diferentes relações obtidas pela norma. Este fato pode ser facilmente observado através da Tabela abaixo.

Tabela 7. Relação I_r/I_a para três diferentes zonas de análise.

Regiões	Relação I_r/I_a			
	(0mm a 2mm)	(2mm a 4mm)	(4mm a 6mm)	(6mm a 8mm)
Região 1 (0 mm a 10 mm)	0,59	0,51	0,44	0,32
Região 12 (110 mm a 120 mm)	0,56	0,47	0,35	0,31
Região 24 (230 mm a 240 mm)	0,67	0,54	0,48	0,34

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

A partir dos materiais e das técnicas empregadas neste trabalho, é possível concluir que:

- As peças como recebida de flanges e joelhos correspondendo aos componentes não soldados A, B, C e D podem ter passado por ciclos de aquecimento e deformação durante a sua fabricação ou por condições de uso com aquecimento seguindo de resfriamento lento originando núcleos de precipitados que foram ativados com o envelhecimento.
- A solubilização dos joelhos e flanges a (1100°C 1/2h) foi eficaz na dissolução dos possíveis núcleos de precipitados causadores do empobrecimento de cromo que originam a sensitização do material fazendo com que amostras solubilizadas seguidas de envelhecimento levem mais tempo para gerarem grãos completamente circundados por carbonetos de cromo originando a estrutura Ditch.
- A técnica EPR-DL foi capaz de detectar o retardamento do início da precipitação nos joelhos e flanges, pela solubilização originando gráficos Step para o mesmo tratamento que para a amostra como recebida seguida de envelhecimento determinou um gráfico Dual e um gráfico Dual para um mesmo tratamento que originou um gráfico com comportamento Ditch.
- A análise metalográfica mostrou diferentes níveis de precipitação de carbonetos de cromo para um mesmo tratamento nas amostras de joelhos e flanges com e sem solubilização confirmando os diferentes comportamentos dos gráficos EPR-DL.
- As alterações metalúrgicas ocorridas na zona afetada pelo calor (ZAC) do tubo soldado de aço inoxidável austenítico AISI 304, foram suficientes para causar o empobrecimento de cromo necessário à estabilidade do filme protetor e aderente de óxido de cromo levando a susceptibilidade à corrosão do material.
- O ciclo térmico de soldagem foi capaz de promover a formação de precipitados de carbonetos de cromo nos contornos de grão da austenita.
- A técnica EPR-DL com a célula eletroquímica portátil mostrou alta sensibilidade em detectar e quantificar a perda de passivação na região da ZAC do aço inoxidável AISI 304.
- A análise metalográfica mostrou diferentes níveis de precipitação de carbonetos de cromo confirmando as diferentes reativações dos

gráficos EPR-DL ao longo de uma mesma região e à medida que ocorre um afastamento do cordão de solda.

- Pela análise por microscopia eletrônica de varredura fica evidente que a sensitização foi provocada não só pela precipitação de carbonetos, mas pela presença de outros precipitados contribuidores para redução da resistência a corrosão localizada do tubo como a ferrita δ , seguindo a direção de laminação do tubo.

6 REFERÊNCIAS

AIDAR, C. H. **Aço Inoxidável Austenítico com Elevado Teor de Nitrogênio para Utilização em implantes cirúrgicos**. Anais do 51º do Congresso Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Porto Alegre/Brasil. 1996.

ASTM. **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel**. A 262-93:. Philadelphia, PA, USA 1994.

BRIANT, C. L., R. A. MULFORD, *et al.* **Sensitization of austenitic stainless steels. I. Controlled purity alloys**. Corrosion. 1982.

CIHAL, V. **Protection of Materials**. v.Vol. 2, p.127. 1966.

COSTA E SILVA, A. L. C. **Aços e ligas especiais** Eletrometal – metais especiais, v.2ª edição. 1988.

DACADA, C., V. B. NILESHWAR, *et al.* **Precipitation in Unstabilized Austenitic Stainless Steel**. J. Iron Steel Inst. 1969.

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

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro –RJ, LTC Editora, v.3ª edição. 1996.

HANDBOOK, M. **V1: Properties and selections. Irons, steels and high performance alloys**. Materials Park, OH, USA, ASM, v.10 ed. 1990.

HARDQUARTER. **Welding, Design, Procedures and Inspection**. Department of the Army. 1985.

HONEYCOMBE, R. e H. K. D. H. BHADESHIA. **Steels Microstructure and Properties**. v.ed. 2, p.p. 201. 1995.

HULL, F. D. **Effect of delta ferrite on the hot crack of stainless steels** Welding Journal, v.47 (9). 1967.

LIPPOLD, J. C. e D. J. KOTECKI. **Welding metallurgy of stainless steels**. John Wiley & Sons. 2005.

LUNDIN, C. D., C. H. LEE, *et al.* **Sensitization of austenitic stainless steel; effect of welding variables on HAZ sensitization of AISI 304 and HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347**. WRC Bulletin 319. 1986.

MONDENESI, P. J., P. V. MARQUES, *et al.* **Curso de Metalurgia da Soldagem**. UFMG. 1992.

MULFORD, R. A., E. L. HALL, *et al.* **Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys**. Corrosion,, v. 39. 1983.

MURR, L. E., A. ADVANI, *et al.* **Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels.** Materials Characterization, v. Volume 39, New York, NY. 1997.

MURR, L. E. e S. H. WANG. **Comparison of microstructural evolution associated with the stress – strain diagrams for nickel and 304 stainless steels: An electron microscope study of microyielding and plastic flow.** Res. Mechanica. 1982.

PADILHA, A. M. L. **O encaminhamento de crianças para a classe especial: possibilidades de histórias ao contrário.** Universidade Estadual de Campinas. 1994.

PARAVATHAVATHINI, N. e R. K. DAYAL. **Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristic stainless steels.** 2002.

SEDRICKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steel.** Wiley-Interscience Publications, v. second edition, n. New York, USA,. 1996.

SHANKAR, P., H. SHAIKH, *et al.* **Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel.** Journal of Nuclear Materials. Elsevier Science, New York, NY. 1999.

SMITH, W. F. **Structure and properties of engineering alloys.** USA McGraw-hill, v. second edition. 1993.

SOLOMON, H. D. e T. M. DEVINE JR. **Selection of wrought duplex stainless steels. In: Welding, Brazing and Soldering.** ASM Handbook, v.10a Ed., v. 6. 1993.

STICKLER, R. e A. VINCKIER. **Morphology of grain boundary carbides and its influence on intergranular corrosion of 304 Stainless Steel.** Corrosion Sci. 1963.

STRAWSTRON, C. e M. HILLERT. **An improved depleted zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel.** J. Iron Steel Inst. 1969.

TEDMON JR., C. S., D. A. VERMILYEA, *et al.* **Intergranular corrosion of austenitic stainless steel.** J. Electrochem. Soc, v.118(1). 1971.