

UNIVERSIDADE DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE ENSAIO ELETROQUÍMICO
NÃO DESTRUTIVO PARA AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO NOS AÇOS
INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS**

Eng.^º Luis Flávio Gaspar Herculano

Fortaleza, Ceará.
Abril de 2004.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE ENSAIO ELETROQUÍMICO
NÃO DESTRUTIVO PARA AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO NOS AÇOS
INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS**

Eng.^º Luis Flávio Gaspar Herculano

Dissertação apresentada ao
Departamento de Engenharia Mecânica e
Produção da Universidade Federal do
Ceará como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Professor D.Sc. Pedro de Lima-Neto

Co-Orientador: Professor D.Sc. Jesualdo Pereira Farias

Fortaleza, Ceará.
Abril de 2004

AGRADECIMENTOS

- A Deus.
- Ao professor e orientador Pedro de Lima Neto pela orientação e incentivo para realização deste trabalho.
- Ao professor e orientador Jesualdo Pereira Farias pela orientação, empenho e ajuda no desenvolvimento desta Dissertação.
- Ao professor Hamilton Ferreira Gomes pela ajuda e disponibilização dos equipamentos do LACAM.
- Ao Dr. Paulo Bálsmo pelo fornecimento do material junto a ACESITA.
- Aos professores Hélio e Marcelo pela ajuda não só pessoal, mas na acessibilidade aos materiais e equipamentos do ENGESOLDA.
- Aos professores Ademar Gondim, Faustino Albuquerque e Neide Monteiro pelos incentivos e empenhos pessoais para meu crescimento nesta Instituição.
- A todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica, do LACAM e do CEND - UFC pelos valiosos ensinamentos recebidos durante o desenvolvimento dos experimentos.
- A todos os colegas do mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.
- A ACESITA pelo material fornecido para a realização deste trabalho.
- A FUNCAP pelo suporte financeiro através da concessão de bolsa.

RESUMO

Durante a soldagem, as regiões adjacentes às soldas, alcançam elevadas temperaturas que podem ocasionar mudanças microestruturais nos aços austeníticos, aumentando assim a susceptibilidade à corrosão intergranular, em virtude da diminuição de cromo em zonas adjacentes ao longo dos contornos de grão, ricas em precipitados de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6).

Um estudo da influência da energia de soldagem sobre a sensitização é de grande valia e interesse nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, automobilísticas, etc.

Desta forma, estudou-se a influência da quantidade de calor (energia da soldagem) sobre a amplitude da região sensitizada, na soldagem de aços livres de carbonetos. Para isto, utilizou-se juntamente com a microscopia ótica, a técnica de Polarização Eletroquímica de Reativação Potenciocinética Cíclica (PERC), na determinação e classificação das regiões sensitizadas e suas estruturas resultantes.

Palavras chave: Aço inoxidável, Sensitização, Reativação Potenciocinética.

ABSTRACT

The austenitic stainless steels can suffer intergranular attack caused by the carbon segregation on the grain boundaries forming chromium carbides leading to Cr-depletion near grain boundaries regions. This region is then called sensitized. Even with the use of stabilized steels, under certain temperature conditions the carbide segregation to the grain boundaries area can occur. The conventional technique to determine the sensitized area is the Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation test (DLEPR). This work intends to estimate a new electrochemical cell mode by DLEPR, with the aim to obtaining a more efficient, faster and non-destructive scanning of the welded material. Obtained results with the new electrochemical cell were validated by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM). After the validation, the results indicated that the new methodology was efficient in the sensitized material identification. This new methodology permits that the non-destructive tests be realized in industrial field.

Key words: stainless steel, sensitization, PERC.

A Deus
A Leni, esposa e companheira
A minhas filhas Lícia e Marília
Aos meus pais Herculano e Julieta
Aos meus irmãos

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULUYAHED, A. A., ROZNIATOWSKI, K., KURZYDLOWSKI, K. J., "Free surface contribution to sensitization of an austenitic stainless steel." *Journal of material processing technology*, 2001.
- AIDAR, C. H. Aço Inoxidável Austenítico com Elevado Teor de Nitrogênio para Utilização em implantes cirúrgicos, *Anais do 51º Congresso Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, Porto Alegre/Brasil, (1996).
- ARATA, Y., MATSUDA, F., SARUWATARI, S., *Trans. JWRI* 3 (1974) 79-88.
- ARMIJO, J. S., *Corrosion* 24 (1968) 24.
- ASTM A 262: "Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel." ASTM, Philadelphia, PA, USA, 1994.
- BAIN. E. C., ABORN. R.H., and RUTHERFORD, J.B., "The Nature and Prevention of Intergranular Corrosion in Austenitic Stainless Steels." 1983.
- BÄUMEL , A., Korrosion in der Wärmeeinflubzone geschweibter chemisch beständiger Stähle und Legierungen und ihre Verhütung. *Werkst.u. Korrosion* 26, 433-443 (1975).
- BRIANT, C. L., "The effect of the grain boundary impurities and cold work on the corrosion of 304 stainless steel.", paper nº 27, EPRI WS-79-173, vol.2. 1980.
- BRIANT, C. L., MULFORD, R. A. and HALL, E. L., "Sensitization of austenitic stainless steels. I. Controlled purity alloys." *Corrosion*, 38 (9), 1982.
- BRIANT. C. L. and RITTER. A. M., "The Effect of Cold Work on the Sensitization of 304 Stainless Steel." *Scr. Metall.* 13. (1979).
- BRIANT. C. L. and RITTER. A. M., "The Effect of Martensite on the Sensitization of Low Carbon 304 Stainless Steel." *Met. Trans. A* 11 a (5). (1981).
- BRIANT. C. L. and RITTER. A. M., "The Effect of Deformation Induced Martensite on the Sensitization of Austenitic Stainless Steel." *Met. Trans. A* 11 a (12). (1980).
- BROOKS, J. A., *Weld. J.* 54 (1975) 189s – 195s.
- CIHAL, V. "Protection of Materials", Vol. 2, No. 2, p. 127, 1966.

- CIGADA, A., MAZZA, B., PEDEFERRI. P., SALVAGA, G., SINIGAGLIA, D., and ZANINI. G., "Corrosion Cracking of Cold Worked Austenitic Stainless Steels." *Corrosion, Sci.* 22(6). (1982).
- COSTA E SILVA, A.L.C. *Aços e ligas especiais.* 2^a edição, São Paulo, Brasil, Eletrometal – metais especiais, 1988.
- DACADA, C; NILESHWAR, V. B., and MELFORD. D. A., "Precipitation in Unstabilized Austenitic Stainless Steel", *J. Iron Steel Inst.*, 69 (10), (1969).
- DELONG, W. T., G.A. OSTROM, E.R. SZUMACHOWSKI, *Weld. J.* 35 (1956) 526s.
- DIEBOLD, A., WEINGERL, H. , Eigenschaften des schweißbaren, hoch korrosionsbeständigen Stahles X 2 CrNiMoN 25 22. *Werkst. u. Korrosion* 25, 175-179 (1974).
- EDSTRÖM, H. J., LJUNDBERG, L., Rost- und säurebeständige Chrom-Nickel-Stähle mit max. 0,030% Kohlenstoff als Kontruktionsmaterial für die chemische Industrie. *Werkst. u. Korrosion* 15, 743-753 (1964) .
- ELLIOTT, R. P. *Constitution of Binary Alloys. First Supplement.* New York-St. Louis-San Francisco-London-Sydney: McGraw-Hill Book Comp. 1965.
- FOLKHARD, E., in: *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, Springer, Vienna, 1988.
- GENTIL, V. *Corrosão.* 3^a edição, Rio de Janeiro –RJ, LTC Editora, 1996.
- HAHIN. CHRISTOPHER. "Effect of Cooling Rat and Subsequent Plastic Deformation on the Corrosion Rat of AISI 304 in Boiling Nitric Acid. *Corrosion*, 27(3). (1971).
- HANDBOOK OF STAINLESS STEELS, "Structure and constitution of wrought austenitic stainless steel". McGraw-Hill Books Company, 1^a ed, USA, 1977.
- HARDQUARTER, Department of the Army " Welding, Design, Procedures and Inspection" , 1985.
- HULL, F. D., "Effect of delta ferrite on the hot crack of stainless steels." *Welding Journal*, 47 (9), 1967.
- JONES, D. A., "Principles and prevention of corrosion.", 2^a ed., Prentice Hall, USA, 1996.

- JOSHI, D.J. STEIN, Corrosion 28 (1972) 321.
- KAKHOVSKII, N. J. Et al, Avt. Svarka 8 (1971) 11-14.
- KOKAWA H, Shimada M, Sato YS. JOM 2000; 34: 52-7
- KOU, S.: "Welding Metallurgy"; John Wiley & Sons, New York, USA, 1987.
- KÜGLER, A., Einflub der Gefügeausbildung auf das Korrosionverhalten von hochmolybdähnlichen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen. Dr. Ing-Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1976.
- LENNARTZ, G., Interkristalline Korrosion und interkristalline Ribbildung an nichtrostenden Stählen und korrosionsbeständigen Nickellegierungen. VDI-Ber. Nr. 235, 169-181 (1975).
- LIMA. A. S. "Análise da Susceptibilidade à Corrosão Intergranular dos Aços Inoxidáveis Usados nas Refinarias - AISI 304L, AISI 316L, AISI 321 e AISI 347" (2002).
- LU, Y. C., and M. B. IVES, Corros. Sci. 39, 1773 (1993).
- LU, Y.C., and M. B. IVES, Corros. Sci. 37, 145 (1995).
- LUNDIN, C. D., LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., "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.
- LUNDIN, C. D., LEE, C.Y.P. Qiao, Group Sponsored Study – weldability and hot ductility behaviour of nuclear grade austenitic stainless steels, Final Report, University of Tennessee, Knoxville, USA (1988) 396 – 400.
- LUZ, TEMÍSTOCLES DE SOUZA, "Avaliação da Extensão Sensitizada na Soldagem de Aços Inoxidáveis Austeníticos", Outubro de 2002.
- MATSUDA, F H.NAKAGAWA, S. KATAYAMA, Y. ARATA,T trans. JWRI 12 (1) (1983) 89-95.
- MOZHI, T.A. W.A.T. CLARCK, K. NISHIMOTO, W.B. JOHN, D.D. MCDONALD, Corrosion 41 (1985), p. 555.
- MULFORD, R. A., HALL, E. L., BRIANT, C. L., "Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys." Corrosion, 39 (4), 1983.

- MURR, L. E.; ADVANI, A.; SHANKAR, S.; ATTERIDGE, D. G.; "Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels". Materials Characterization, Volume 39, New York, NY, 1997.
- MURR, L. E. and 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 4:297(1982).
- OGAWA, T., E. TSUNETOMI, Weld. J. 61 (1982) 82s-93s.
- PARAVATHAVATHINI, N. AND R.K. DAYAL; "Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristic stainless steels". 2002.
- POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. "Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. Materials Characterization." v. 26 1991 p. 155-65.
- POVICH, M. J., "Low Temperature Sensitization of Type 304 Stainless Steel. " Corrosion, 34 (2). (1978).
- QUITES, A. M: Software "SENSITIZAÇÃO". Florianópolis, SC, 2000.
- ROLLASON. E. , J. Iron Steel Inst. , 34, (1934).
- SEDRICKS, A. J.; "Corrosion of Stainless Steel". Wiley-Interscience Publications, second edition, New York, USA, 1996.
- SHANKAR, P.; SHAIKH, H.; SIVAKUMAR, S.; VENUGOPAL, S.; SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park Ohio 1982 p. 693-756.
- STRAWSTRON, C., HILLERT, M., "An improved depleted zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel.", J. Iron steel Inst., 69 (1), 1969.
- STICKLER, R. and VINCKIER, A. , "Morphology of grain boundary carbides and its influence on Intergranular Corrosion of 304 Stainless Steel." Corrosion Sci., 3, 1(1963).

- SUNDARARAMAN, D. and KHATAK, H. S.; "Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel". *Journal of Nuclear Materials*. Elsevier Science, NY, 1999.
- TAKALO, T., N. SUUTALA, T. MOISIO, *Metall. Trans.* 10A (1979) 1173
- TEDMON JR., C. S., VERMILYEA, D. A., ROSOLOWSKI, J. H., "Intergranular corrosion of austenitic stainless steel.", *J. Electrochem. Soc.*, 118(1), 1971.
- TEDMON JR., C. S., VERMILYEA, D. A., and BROECKER, E. "Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion of Sensitized Stainless Steel ." (*Corrosion.* 27(3). (1971).
- THOMS, R.G., and D. YAPP, *Weld. J.* 57 (1978) 361s.
- VERMILYEA, D. A. and INDIG, M. E., "Passivation of Chromium-Containing Iron and Nickel-Base Alloys in Aqueous Solution at 289°C." *J. Electrochem. Soc.*, 119, (1972).
- VITEK, J. M., DAVID S.A, *Metall. Trans.* 14A (1983) 1833.
- WATANABLE, M., MUKA, Y., and MURATA, M., "Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion Cracking of Sensitized Stainless Steel." *Trans. JWRI.* 5(1). (1976).
- WATANABLE, W., V. KAIN, T. TONOZUKZ, T. SHOJI, T. KONDO AND F. MASUYAMA, Effect of Ce addition on the sensitization properties of stainless steels, 1999.
- WEDL, W., KOHL, H., *Interkristalline Korrosion und Festigkeitswerte austenitischer Stähle mit erhöhtem Chromgehalt und Stickstoffzusatz.* Berg-u. Hüttenm. Mh. 124, 508-514 (1979).
- WIEGAND, H., DORUK, M. Einflub von Kohlenstoff und molybdän auf die Ausscheidungsvorgänge, besonders auf die Bildung intermetallischer Phasen in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen. *Arch. Eisenhüttenwes.* 33, 559-566 (1962).
- ZÁHUMENSKY, P., S. TULEJA, J. ORSZÁGOVÁ, J. JANOVEC and V. SILÁDIOVÁ. "Corrosion Resistance of 18 Cr-12 Ni-2,5 Mo Steel annealed at 500-1050°C. *Corrosion science* Volume 41, Issue 7, 1999 , pages 1305 a 1322.
- ZHITNIKOV, N. P., *Weld. Prodution* 28 (3) (1981) 15-17.
- ZHONG, L.P. *Stainless Steels*, p. 158, Institute of Metals, London (1989).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliação do estudo para outros aços, como é o caso do aço AISI 316 e AISI 304L empregado uma faixa de energia de soldagem mais ampla.
- Verificar a influência do grau de polimento das amostras com relação aos resultados dos ensaios PERC.
- Desenvolvimento de equipamento portátil de leitura de sinais do ensaio PERC, que permita de forma simples e rápida sua execução no campo.
- Aperfeiçoamento do programa SENSITIZAÇÃO, buscando considerar os efeitos do tamanho de grão, da deformação e dos elementos químicos atuantes no processo de sensitização, além do carbono.

5. CONCLUSÕES

- As análises comparativas feitas entre a metodologia desenvolvida neste trabalho e a tradicional da norma ASTM 262-A foram concordantes entre si, sugerindo que esta nova metodologia de avaliação da ZAC é adequada e apresenta as seguintes vantagens: é de rápida execução, pontual, não destrutiva, propiciando avaliação em campo.
- A metodologia experimental mostrou-se bastante eficiente na determinação de regiões sensitizadas, desde que, a superfície da amostra seja polida de forma que se garanta a eliminação de óxidos e impurezas.
- A identificação de carbonetos de cromo, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é bem mais precisa do que a microscopia ótica. Apesar da medida de extensão sensitizada ser mais simples de ser obtida na microscopia ótica.
- O programa utilizado para a determinação de extensões sensitizadas pode ser aperfeiçoado, considerando-se, dentre outros fatores, os efeitos de outros elementos de liga (além do carbono), do tamanho de grão e do grau de deformação do material.

4.1 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS PERC REALIZADOS PELA CÉLULA

Para a avaliação do desempenho da célula eletroquímica foram escolhidas 35 amostras dos aços AISI 316L e 304 L cujos ensaios PERC e micrografias foram catalogadas no banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (Lima, 2002). Na realização dos tratamentos térmicos, aos quais estas amostras foram submetidas, utilizou-se um forno tipo mufla, previamente aquecido em atmosfera de ar, nas temperaturas desejadas para os ensaios, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

Utilizando a célula eletroquímica estas amostras foram ensaiadas e seus resultados foram confrontados com os obtidos no banco de dados. Todos os resultados dos ensaios PERC obtidos com a célula, foram similares aos catalogados, permitindo assim um prosseguimento de forma confiável nos experimentos que serão desenvolvidos em outras etapas deste trabalho.

As Figuras de 23 a 25 apresentam exemplos de micrografias do banco de dados e ao lado o resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica, para três das 35 amostras analisadas. Observa-se na Figura 23(b) que não há indícios de precipitação de carbonetos ($Ir/Ia = 0,004$), o que pode ser comprovado pela análise da microestrutura apresentada na Figura 23(a). De acordo com a literatura, para o aço AISI ocorre precipitação quando Ir/Ia é maior que 0,013 (Luz, 2002). No caso da Figura 24(b), observa-se um valor de $Ir/Ia = 0,10$ indicando que para um tratamento térmico de 600°C por 24h, o aço AISI 316L sofre sensitização. A microestrutura apresentada na Figura 24(a) comprova o resultado do teste PERC. Resultado semelhante é apresentado na Figura 25 para o aço AISI 304L, comprovando o excelente desempenho da célula eletrolítica desenvolvida para este trabalho.

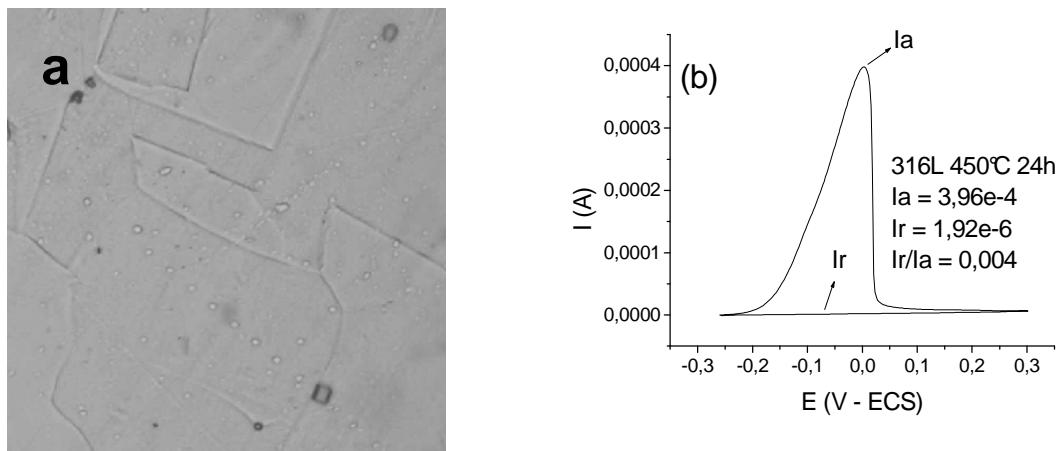


Figura 23 - Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 450°C (24h) (a) (banco de dados do SENSISTEEL 1.0) e o resultado do ensaio PERC (b) (obtido com a célula eletroquímica).

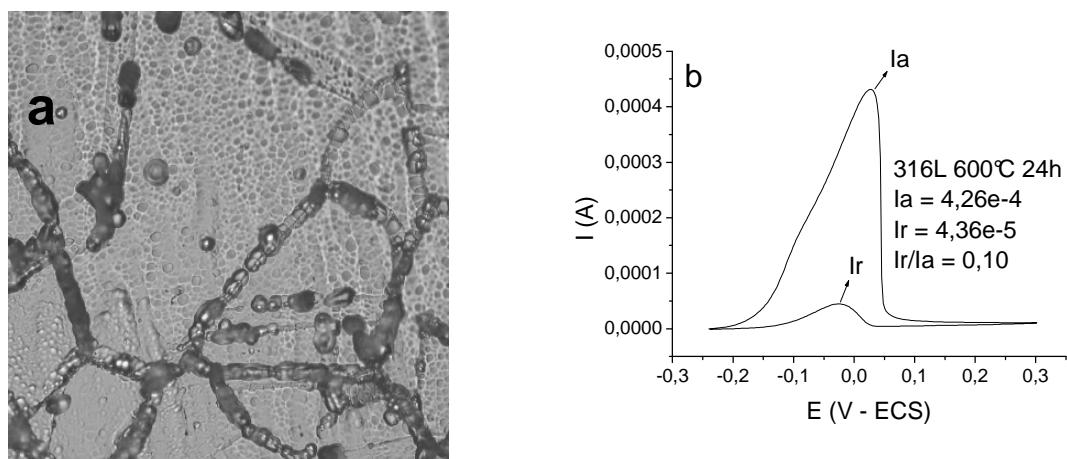


Figura 24 - Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 600°C (24h) (a) e o resultado do ensaio PERC (b).

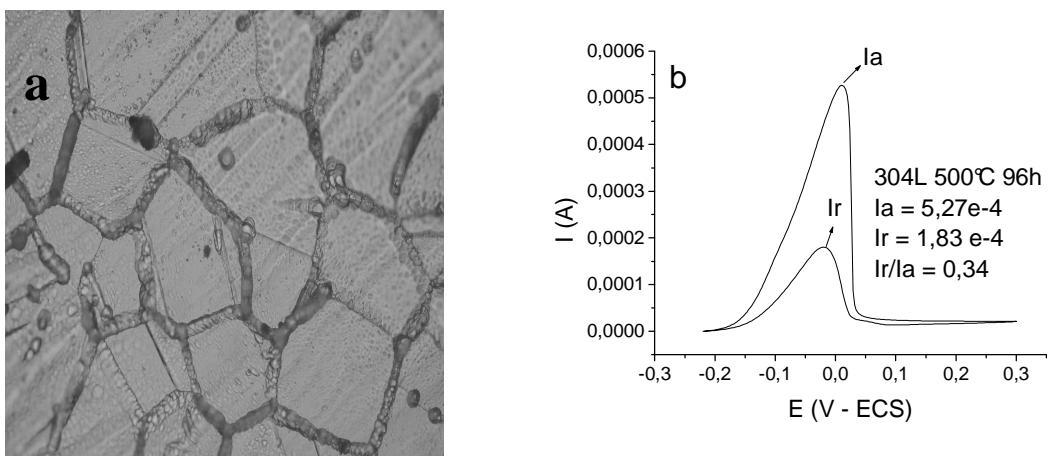


Figura 25 - Micrografia do aço AISI 304L exposto a 500°C (96h) (a) e o resultado do ensaio PERC (b).

4.2 EFEITO DO GRAU DE ENCRUAMENTO DO AÇO AISI 316L- (A)

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMO RECEBIDO

Esta análise inicial do material como recebido fez-se necessária para se comprovar à inexistência de precipitados de carbonetos de cromo, os quais poderiam influenciar nos resultados dos tratamentos térmicos que serão utilizados nos próximos experimentos. A Figura 26 apresenta as micrografias obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV) para o aço AISI 316L - (A) como recebido. Percebe-se a existência de extensas bandas de deformação no sentido da laminação das chapas. Em uma análise mais criteriosa, verifica-se que não existe nenhuma forma de precipitados de carbonetos de cromo no interior dos grãos, nos contornos dos grãos ou nas bandas de deformação. Segundo a norma ASTM A262 este tipo de microestrutura, similar a Figura 13, é típica de um material livre de carbonetos, caracterizada como estrutura “step”.

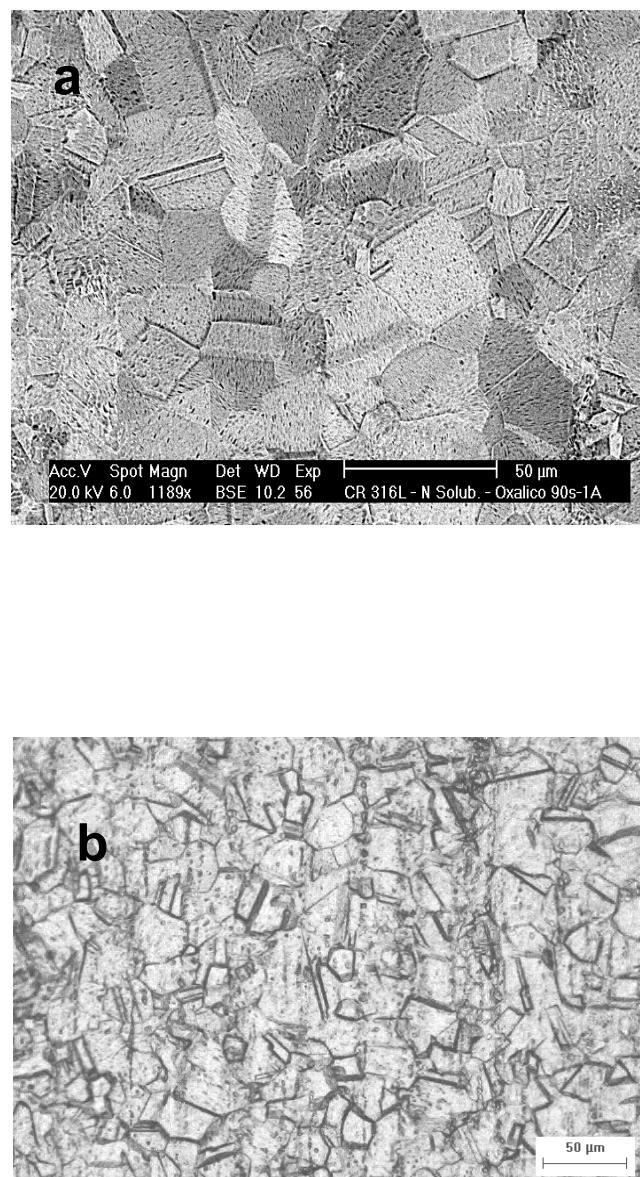


Figura 26 – Microestrutura do aço AISI 316L - (A) como recebido (1189X) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) e microscopia ótica (b).

A Figura 27 apresenta uma análise de energia dispersiva de raios-x (EDX) da mesma amostra, apresentando os principais componentes da liga: ferro, cromo e níquel.

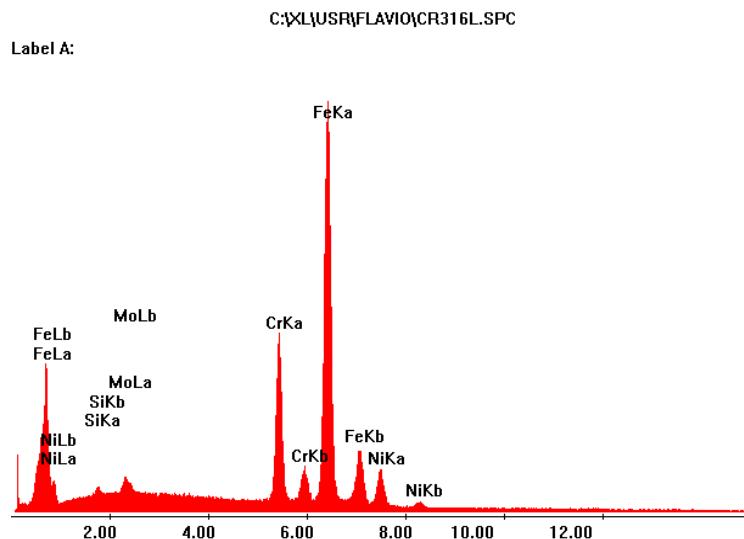


Figura 27. – Espectro de análise de energia dispersiva de raios – X em amostra de aço AISI 316L no estado como recebido.

Não foi detectada na Figura 27 a presença de picos de carbono, reforçando a evidência da ausência de precipitados de carbonetos de cromo. Confirmam-se assim, as conclusões obtidas nas análises micrográficas. A Figura 28 apresenta as curvas potenciocinéticas obtidas através da técnica PERC, para o aço como recebido.

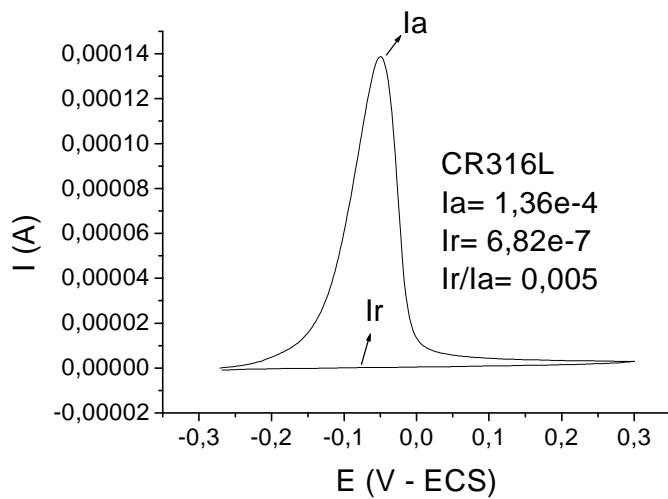


Figura 28 – Ensaios PERC do aço 316L - (A) como recebido.

Observa-se na Figura 28 a ausência do pico máximo de corrente gerado pela varredura de reativação (Ir) e a presença do pico máximo de corrente gerado pela energia de ativação (Ia). O perfil obtido é típico de um material não sensitizado.

4.2.2 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE INÍCIO DE SENSITIZAÇÃO DOS AÇOS AISI 316L UTILIZANDO O MÉTODO PERC

O aço AISI 316L – (A) como recebido, isento de carbonetos, foi submetido a sensitização na temperatura de 675 °C, em forno tipo mufla, previamente aquecido em atmosfera de ar com tempo de permanência de 10 horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

A Figura 29 apresenta a micrografia do aço AISI 316L - (A) após 10 horas de tratamento térmico.

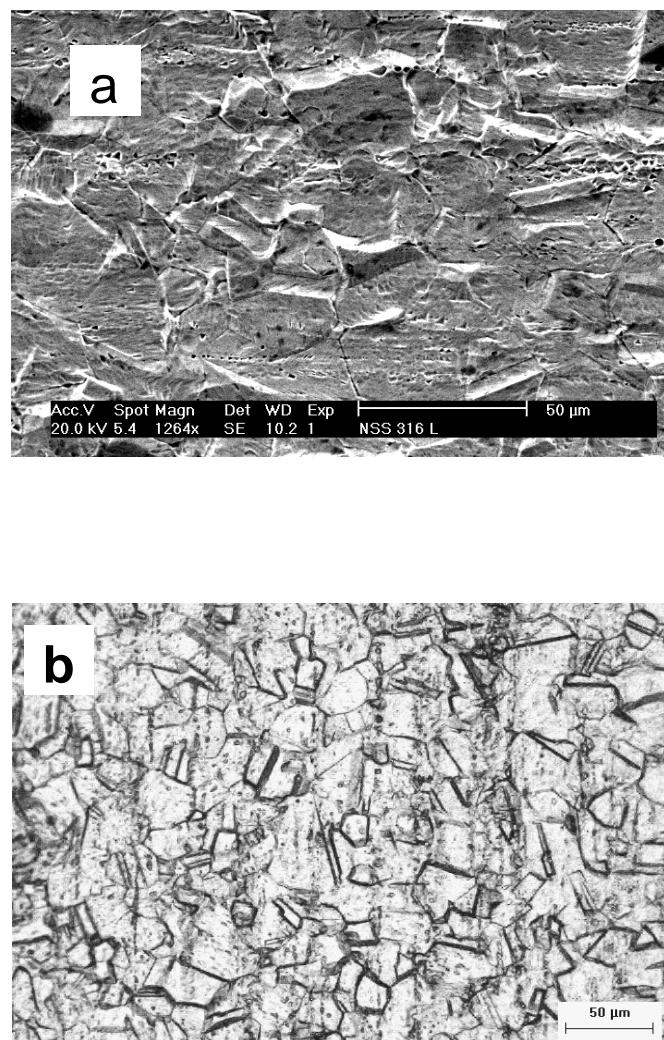


Figura 29 – Microestrutura do aço AISI 316L - (A) tratado termicamente à temperatura de 675°C por 10h (1264X), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) e por microscopia ótica (b).

A figura 29 mostra que o material como recebido, submetido a este tratamento térmico, apresenta características de uma microestrutura típica de uma amostra não sensitizada, denominada de “step” pela norma ASTM 262-A. Entretanto, um mapeamento mais detalhado desta amostra revelou a presença de uma micro região onde foi detectado indícios da presença de carboneto de cromo,

como mostrado na Figura 30, que mostra um contorno de grão que foi atacado durante o ensaio eletrolítico feito com persulfato de amônia.

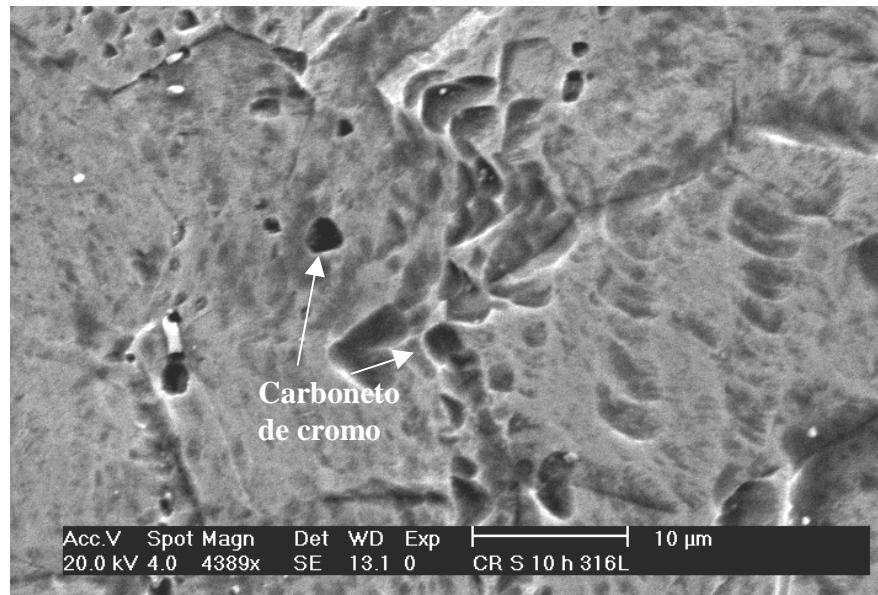


Figura 30 – Micrografia de amostra do aço 316L - (A) como recebido e submetido à temperatura de 675°C por 10h (632X), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Micro região contendo os primeiros precipitados de carboneto de cromo.

A análise de EDX (Figura 31) confirmou a presença de um elevado teor de carbono no contorno de grão, sendo mais uma evidência da formação dos carbonetos de cromo. Assim, esta condição experimental foi considerada como sendo o início da sensitização e o ensaio PERC feito em torno desta micro região revelou um valor de $Ir/Ia = 0,03$, como indica o gráfico mostrado na Figura 32. Portanto, a partir desta análise, o valor de Ir/Ia da amostra do aço AISI 316L será considerada não sensitizada para valores menores que **0,03**.

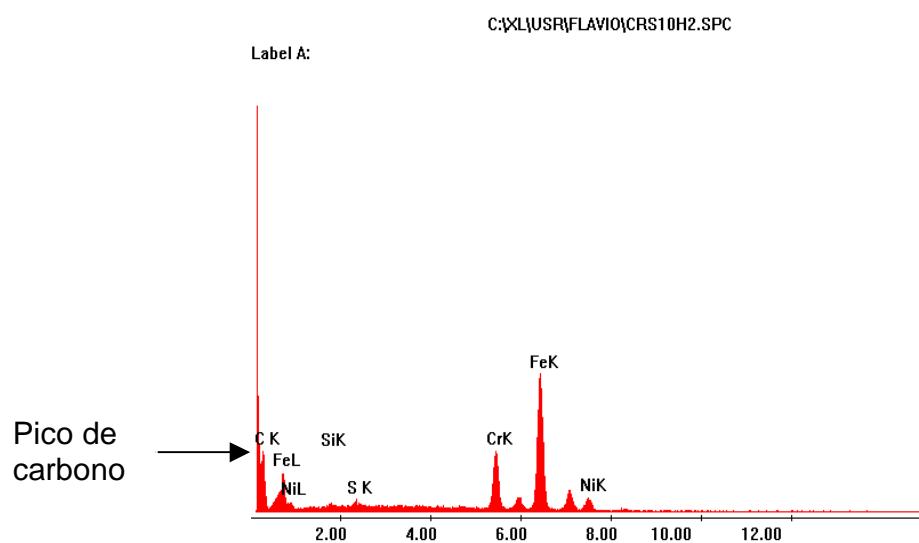


Figura 31 – Espectro EDX da região do contorno de grão mostrado na Figura 30.

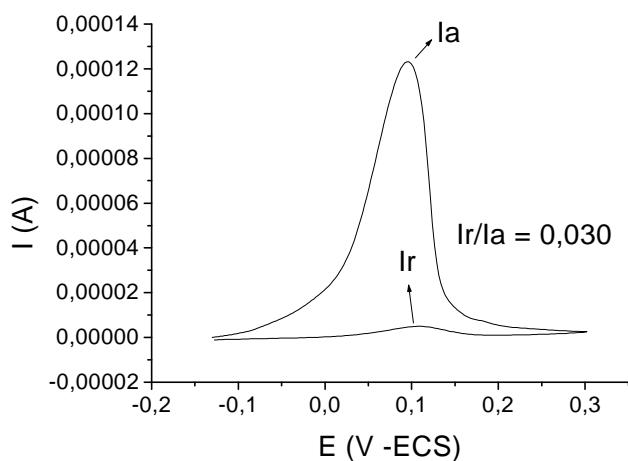


Figura 32 – Ensaio PERC do aço 316L – (A) submetido à temperatura de 675°C por 10h. Micro-região com a ocorrência dos primeiros precipitados.

4.3 EFEITO DO GRAU DE ENCRUAMENTO NO AÇO AISI 316L - (A)

4.3.1 MATERIAL COMO RECEBIDO

Amostras do aço AISI 316L - (A) no estado como recebido, foram laminadas a frio em 5% e em 15 % e expostas à temperatura de sensitização para verificar a influência do grau de encruamento na precipitação de carbonetos de 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. Assim sendo, os planos de deslocamento tornam-se sítios favoráveis para precipitação de carbonetos dentro do grão. Sabe-se que a deformação tem uma influência significante na cinética e na taxa de precipitação de carbonetos na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos (Beltran et al 1997, Briant 1980). As figuras 33 e 34 apresentam os aspectos microestruturais de cada uma das amostras. Percebe-se por meio destas micrografias que o material não sofre sensitização durante este período de tratamento térmico. Os resultados do teste PERC mostram uma razão Ir/Ia de 0,004, ou seja, de uma estrutura não sensitizada. Para estas amostras, apesar do incremento da energia interna promovido pela deformação, não foi atingida uma condição termodinâmica para a ocorrência da precipitação dos carbonetos Cr_{23}C_6 . Esse processo se dá por difusão, necessitando para isso de um gradiente de energia, responsável pela ativação do processo, pois a estrutura que mantém o carbono em solução sólida é uma estrutura metaestável. Essa energia de ativação é conseguida quando o sistema atinge temperaturas nos nível de 450 °C a 850 °C. Foram realizadas análises de EDX nas amostras e não foram detectados regiões com teores de carbono mais elevados que os teores do material de base, ou seja, regiões sensitizadas. Isto Indica uma equivalência entre os resultados eletroquímicos, de microscopia e EDX.

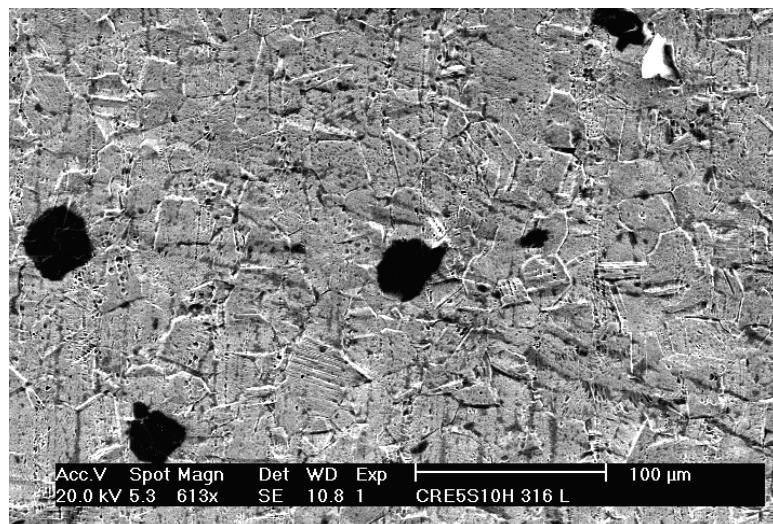


Figura 33 – Micrografia de amostra do aço 316L - (A) laminado 5% e submetido à temperatura de 675°C por 10h (613X). Os pontos escuros são resíduos de baquelita do processo de embutimento da amostra.

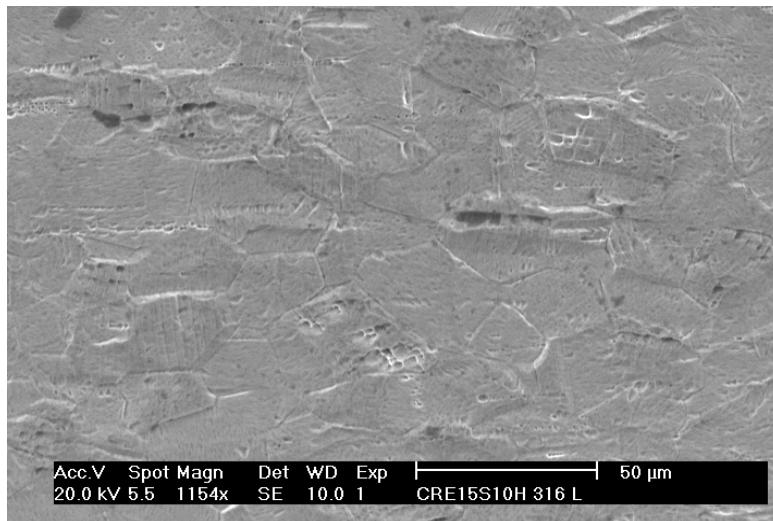


Figura 34 – Micrografia de amostra do aço 316L - (A) laminado 15% e submetido à temperatura de 675°C por 10h (1154X).

4.3.2 MATERIAL SOLUBILIZADO

Comparando a micrografia do aço AISI 316L - (A) solubilizado (Figura 35), com a micrografia do aço AISI 316L - (A) como recebido (Figura 26), nota-se que as amostras solubilizadas tiveram um aumento de tamanho de grão considerável.

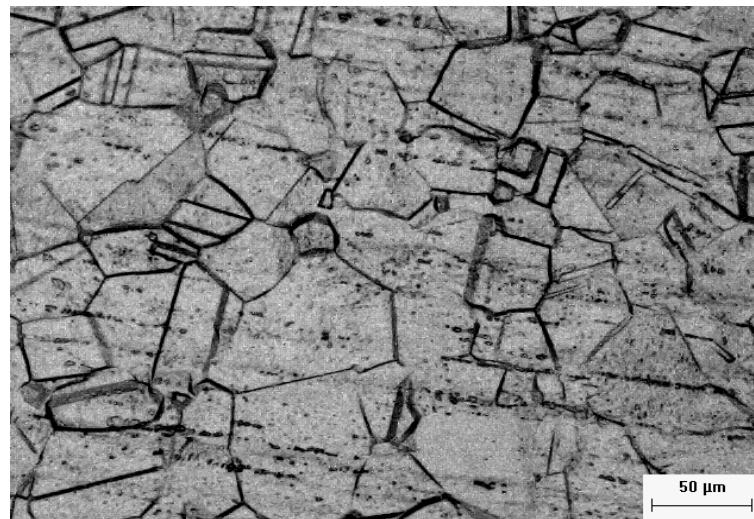


Figura 35 – Micrografia de amostra do aço 316L - (A) solubilizada, obtida por microscopia ótica.

Percebe-se na figura 36 que as amostras apresentam carbonetos de cromo de forma dispersa no interior e nos contornos de grão, mas, sem a ocorrência de um completo envolvimento de carbonetos de cromo ao redor destes. Pode-se presumir que diferentemente das amostras não solubilizadas, grãos menores, nas amostras solubilizadas foi atingida uma condição termodinâmica para a ocorrência da precipitação dos carbonetos Cr_{23}C_6 . 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). Segundo Advani et al, 1993, a sensitização é função do quadrado do diâmetro do grão (vide página 26). Alguns dados experimentais mostram que o efeito principal do aumento do tamanho de grão é retardar o início da sensitização (Trillo et al 1995).

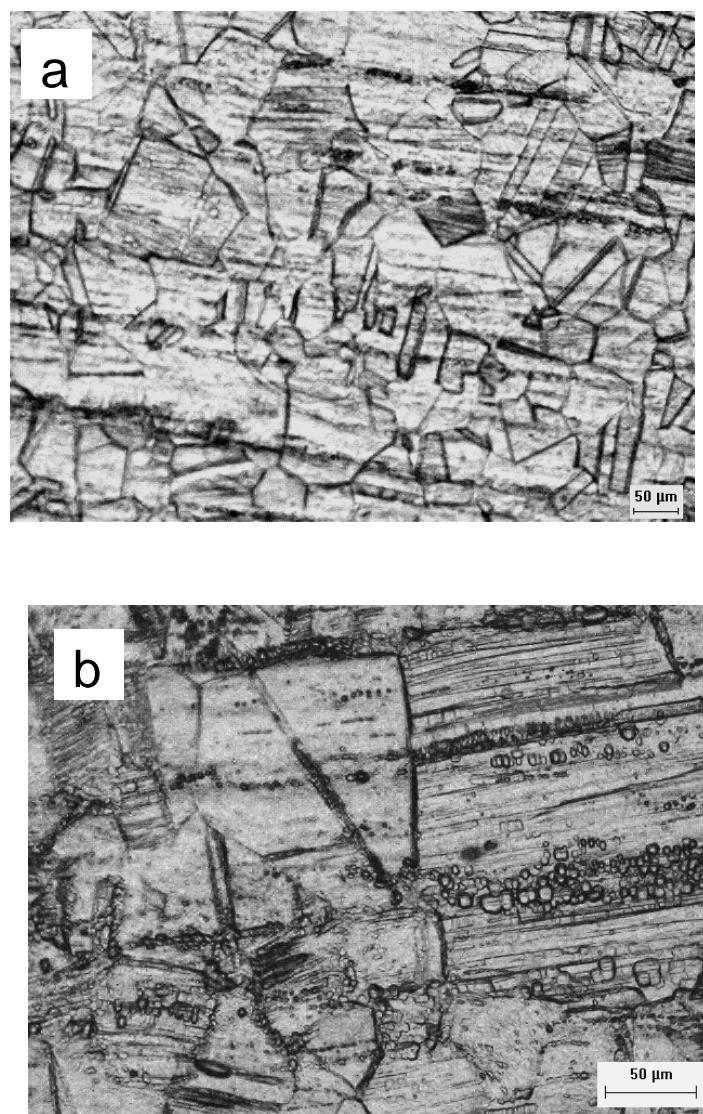


Figura 36 – Micrografia de amostra do aço 316L – (A) solubilizado, laminado 5% (a) e 15% (b), obtidas por microscopia ótica.

A Figura 37 apresenta os resultados dos ensaios PERC para as amostras solubilizadas, laminadas a 5% e a 15%. Detecta-se que na amostra mais encruada a razão Ir/Ia foi maior que na amostra menos encruada. Isto Indicando que a razão Ir/Ia tem uma correlação com a energia interna do material.

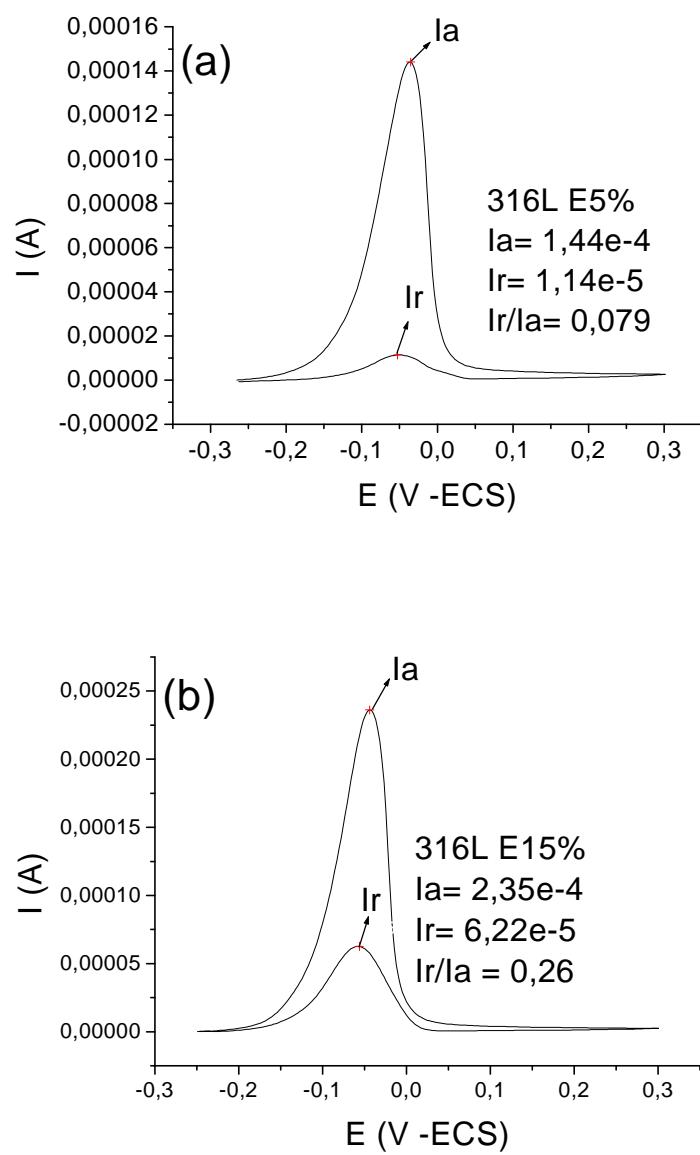


Figura 37 – Resultado do ensaio PERC do aço 316L - (A) solubilizado, laminado 5% (a) e 15% (b).

A Figura 38 apresenta a microestrutura do aço 316L - (A) encruado em 15% e o EDX desta micro região, confirmando a existência de precipitados de cromo no interior e nos contornos de grão.

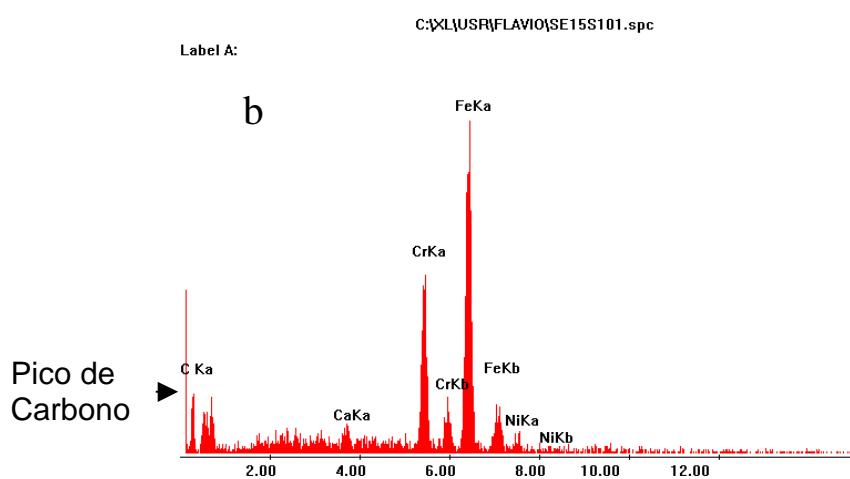
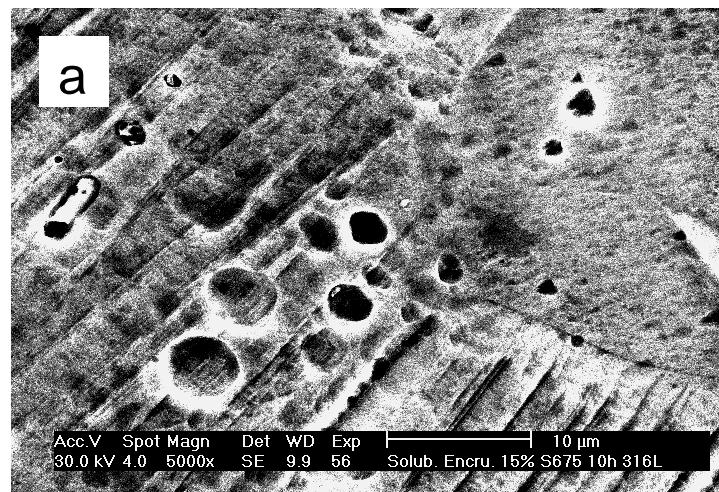


Figura 38– Micrografia de amostra do aço 316L – (A), solubilizado, laminado 15% (a) e o EDX (b).

4.4. AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO SENSITIZADA DO AÇO AISI 316L - (B) UTILIZANDO O “PROGRAMA SENSITIZAÇÃO”

O aço AISI 316L - (B) soldado pelo processo eletrodo revestido com energias de soldagem de 0,7 kJ/mm, 1,2 kJ/mm e 2,2 kJ/mm, foi submetido à análise pelo programa sensitização. Os resultados obtidos por simulação indicaram que para estas condições de soldagem não ocorreria sensitização no aço AISI 316L.

4.5 AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO SENSITIZADA DO AÇO AISI 316L - (B) UTILIZANDO O MÉTODO PERC

A ZAC do aço AISI 316L - (B), com 6mm de espessura, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energias de soldagem de 0,7 kJ/mm, 1,2 kJ/mm e 2,2 kJ/mm, foi submetido à análise eletroquímica pelo método PERC. Os resultados obtidos pelo método PERC foram comprovados com as análises de microscopia eletrônica de Varredura (MEV). O levantamento dos parâmetros de sensitização foi feito a partir da linha de fusão até uma distância de 12 mm.

A Figura 39 mostra os valores de Ir/la em função da distância da linha de fusão. Observa-se nesta figura que os valores de Ir/la inicialmente crescem com a distância até atingirem um valor máximo, seguido de um decréscimo com o aumento da distância da linha de fusão. Estes valores de Ir/la tiveram variação de 0,003 a 0,007.

Conforme foi estabelecido na seção 4.2.2, o valor obtido para o início da sensitização do aço AISI 316L (A) é de 0,03. Analisando os valores apresentados nos gráficos da figura 39, percebe-se que a estrutura não atingiu valores de Ir/la equivalentes aos de início de sensitização. Registra-se para estes resultados uma estrutura step, como pode ser observado na figura 12 (vide página 34).

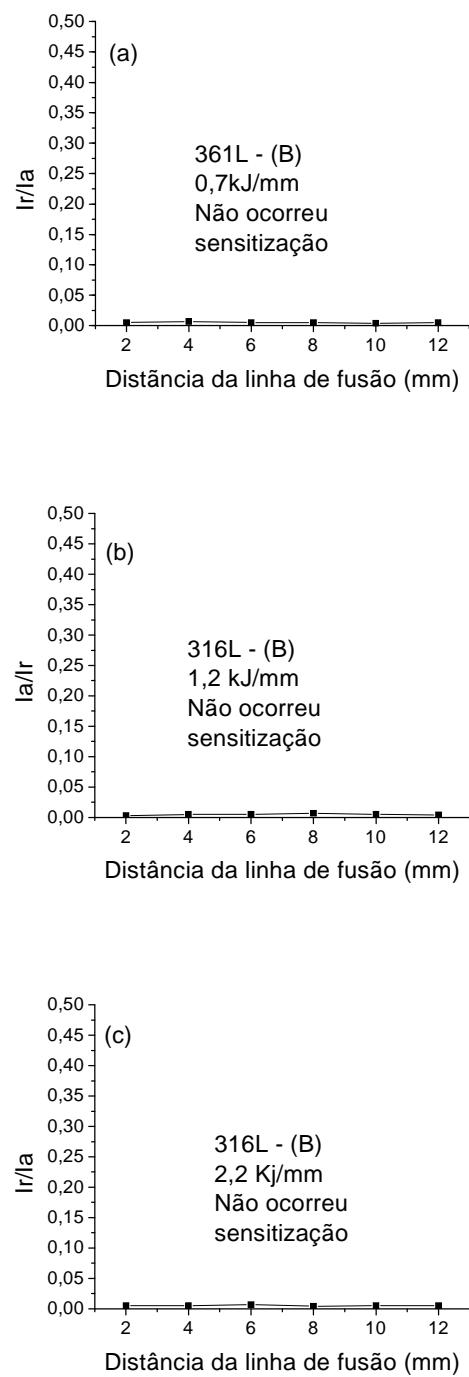
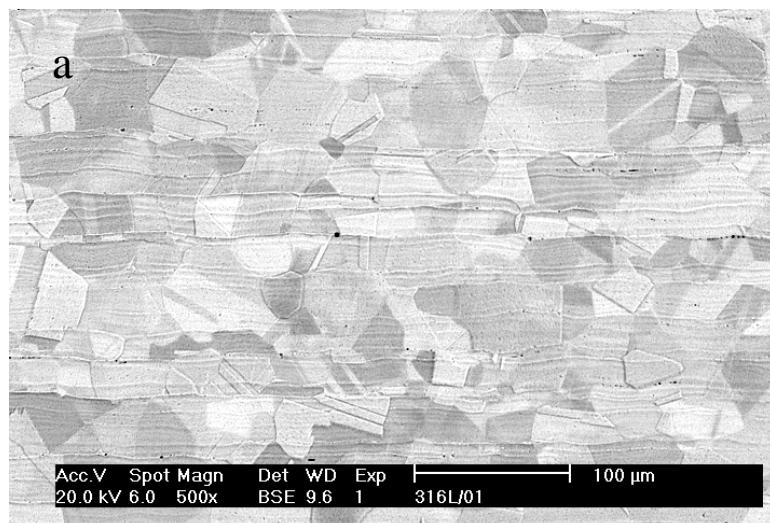


Figura 39 – Dependência da razão Ir/Ia com a distância da linha de fusão do aço AISI 316L - (B) soldado com energias de 0,7 kJ/mm (a), 1,2 kJ/mm (b) e 2,2 kJ/mm (c).

Na Figura 40 estão apresentadas as microestruturas da ZAC do aço AISI 316L - (B), soldados com energia de 0,7 kJ/mm, a aproximadamente 4mm da linha de fusão, (Figura 40a), 1,2 kJ/mm, a aproximadamente 8mm da linha de fusão (Figura 40b) e 2,2 kJ/mm, a aproximadamente 6mm da linha de fusão (Figura 40c), respectivamente. Estas microestruturas correspondem às regiões da zona afetada pelo calor, para cada energia de soldagem, nos quais os valores de Ir/la atingiram os valores máximos.

Pode-se perceber na Figura 40 que os contornos de grãos permaneceram livres das precipitações de carbonetos, significando que não foram atingidas, em nenhuma das amostras, condições termodinâmicas para precipitações significativas de carbonetos, ou seja, que transformassem a estrutura step em estrutura sensitizada.



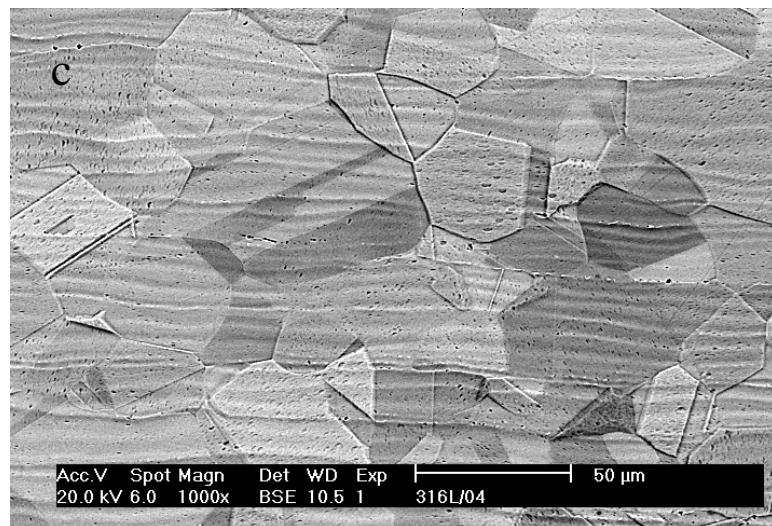
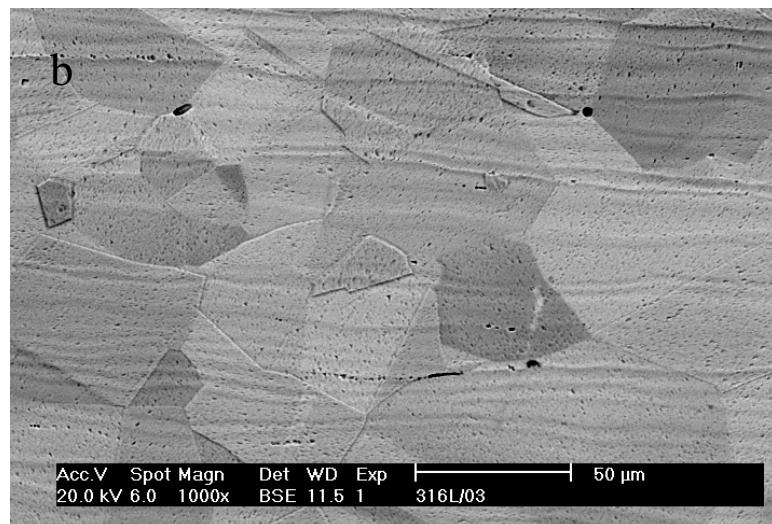


Figura 40 – Micrografias da zona afetada pelo calor do aço AISI 316L – (B) soldado com energias de 0,7 kJ/mm (a), 1,2 kJ/mm (b) e 2,2 kJ/mm (c), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Apesar dos corpos de prova terem sido soldados com energias de 0,7 kJ/mm, 1,2 kJ/mm e 2,2 kJ/mm, as amostras não apresentam precipitações de carbonetos. Pode-se concluir que a permanência da zona afetada pelo calor (ZAC) na faixa de temperatura crítica, 500°C a 900°C, foi insuficiente para ocorrer à segregação de carbonetos nos contornos de grãos e discordâncias. Deve ser lembrado que, além do baixo teor de carbono, na composição química deste aço também se encontra titânio e nióbio, fortes formadores de carbonetos e redutores da precipitação de carbonetos de cromo (Folkhard, 1988).

Comparando-se os resultados do programa “SENSITIZAÇÃO” com as microestruturas da ZAC e seus respectivos ensaios PERC, tem-se uma equivalência entre os resultados, confirmando que, estes baixos valores de Ir/la são característicos de estruturas não sensitizadas e estando de acordo com análise prévia obtida a partir do tratamento térmico de sensitização do aço 316L - (A) (vide item 4.2.2).

4.6 AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO SENSITIZADA DO AÇO AISI 304 UTILIZANDO O PROGRAMA SENSITIZAÇÃO

A Tabela 4 apresenta os resultados das extensões da zona sensitizada do aço 304 obtidos por simulação, no programa “sensitização”, para efeito de comparação dos dados.

Tabela 4 – Resultado da simulação para a soldagem do AISI 304 com eletrodo revestido.

Aço	E (kJ/mm)	i _{ex} (mm)	f _{ex} (mm)	Extensão (mm)
AISI 304	0,7	-	-	-
	1,2	5,1	6,1	1,0
	2,2	7,7	10,5	2,8

- não ocorre precipitação

A tabela 4 indica que somente com energia de 0,7 kJ/mm, o aço AISI 304 não sofre sensitização. Para as energias 1,2 kJ/mm e 2,2 kJ/mm a extensão da zona sensitizada é de 1,0 mm e 2,8 mm respectivamente.

4.7 AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO SENSITIZADA DO AÇO AISI 304 UTILIZANDO O MÉTODO PERC

Observam-se na Figura 41 os gráficos da relação Ir/Ia obtidos apartir da PERC da ZAC do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energias de 0,7 kJ/mm (Figura 41a), 1,2 kJ/mm (Figura 41b) e 2,2 kJ/mm(Figura 41c). O levantamento dos parâmetros de sensitização foi feito a partir da linha de fusão até uma distância de 12 mm do cordão de solda. A partir destes resultados, as amostras foram selecionadas para análise no microscópio eletrônico e ótico. Verifica-se por meio dos gráficos da Figura 41, que somente a amostra do aço AISI 304 soldado com energia de soldagem de 0,7 kJ/mm (Figura 41a), apresentou padrões de Ir/Ia similares aos do aço 316L (Figura 39), ou seja, de um material não sensitizado.

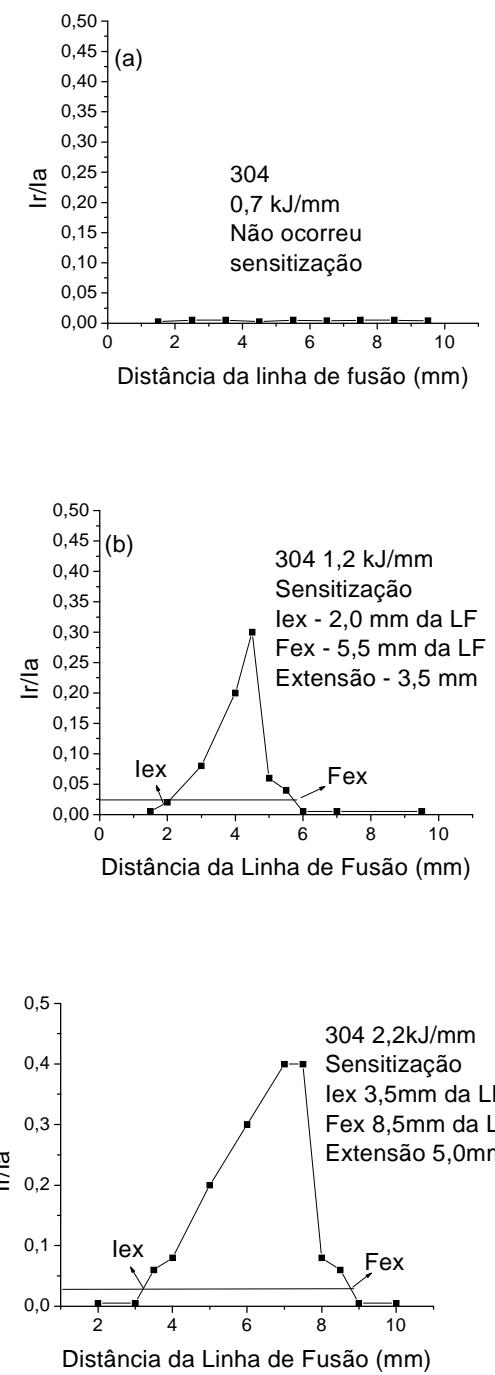


Figura 41 - Dependência da razão Ir/Ia com a distância da linha de fusão do aço AISI 304 soldado com energias de soldagem de 0,7 kJ/mm (a), 1,2 kJ/mm (b) e 2,2 kJ/mm (c). O início e o fim da região sensitizada estão representados por lex e Fex respectivamente.

As Figuras 42 a 50 mostram as microestruturas da zona afetada pelo calor do aço AISI 304 soldado com energia de 0,7 kJ/mm (Figura 42), 1,2 kJ/mm (Figuras 43 a 46) e 1,2 kJ/mm (Figura 47 a 50).

Para se obter uma maior precisão na localização e medição da extensão de cada tipo de estrutura da ZAC e sua distância da linha de fusão, utilizou-se os recurso de medição do microscópio óptico e do MEV.

Nota-se na micrografia (Figura 42), que os contornos de grão estão livres de precipitados de cromo, ou seja, sua microestrutura continua “Step”. Confirmando assim a similaridade dos resultados obtidos com a análise da microestrutura e os ensaios eletroquímicos. Vale lembrar que a chapa tem espessura de 6mm e acarreta em uma maior velocidade de resfriamento. Percebe-se também que no restante das amostras (Figura 41b) e (Figura 41c) os valores de Ir/Ia variaram de 0,005 a 0,40. Isto sugere que, alguma precipitação de carbonetos de cromo na microestrutura destas amostras deva ter ocorrido.

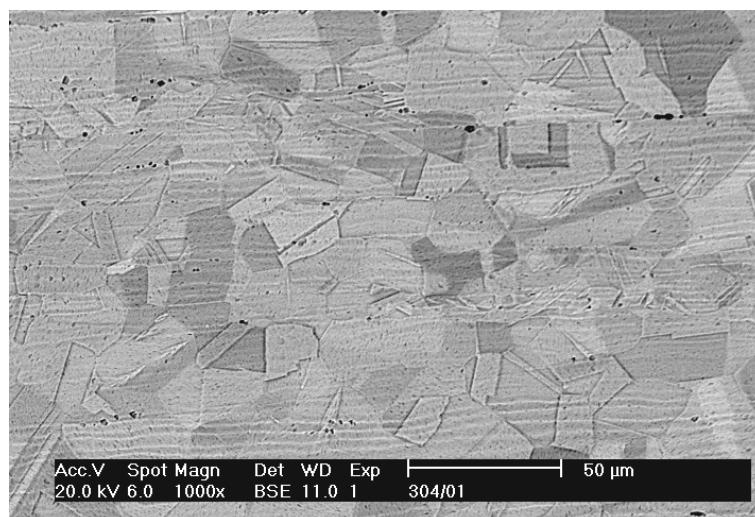


Figura 42 – Micrografia da zona afetada pelo calor do aço AISI 304 (1000X), soldado com o processo eletrodo revestido (0,7 kJ/mm), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Verifica-se através das micrografias (Figuras 43 a 50) e dos ensaios PERC (Figuras 41b e 41c) que o aumento gradativo dos valores Ir/la tem uma correlação direta com a concentração dos carbonetos de cromo nas amostras. Trabalho anterior (Ludin et al, 1986) relata que para maiores valores de energia aplicada acarretará em um maior tempo de permanência na temperatura de sensitização, implicando em maiores precipitações de carbonetos. Observa-se na Figura 41b e 41c que o início da sensitização do aço AISI 304 ocorre para Ir/la = 0,20.

Correlacionando-se a Figura 41b com a Figura 43, e a Figura 41c com a Figura 47, regiões vizinhas ao cordão de solda, percebe-se que os resultados dos ensaios PERC e os da microestrutura estão em concordância, ou seja, evidenciam que nesta região a microestrutura não está sensitizada. Detecta-se na Figura 41b que a extensão da zona sensitizada é de aproximadamente 3,5 mm e para a Figura 41c esta extensão sensitizada é de 5 mm aproximadamente, confirmando que para maiores níveis de energia maior é a extensão da zona sensitizada.

Percebe-se pela Figura 41c que o início da sensitização da amostra soldada com 2,2, kJ/mm ocorreu a uma distância maior do cordão de solda do que a soldada com 1,2 kJ/mm (Figura 41b). Isto significa que o aumento da energia de soldagem propicia a dissolução dos carbonetos nas proximidades da linha de fusão e resulta na ocorrência de temperaturas mais elevadas ao longo do cordão de solda, aumentando assim a largura da zona afetada pelo calor.

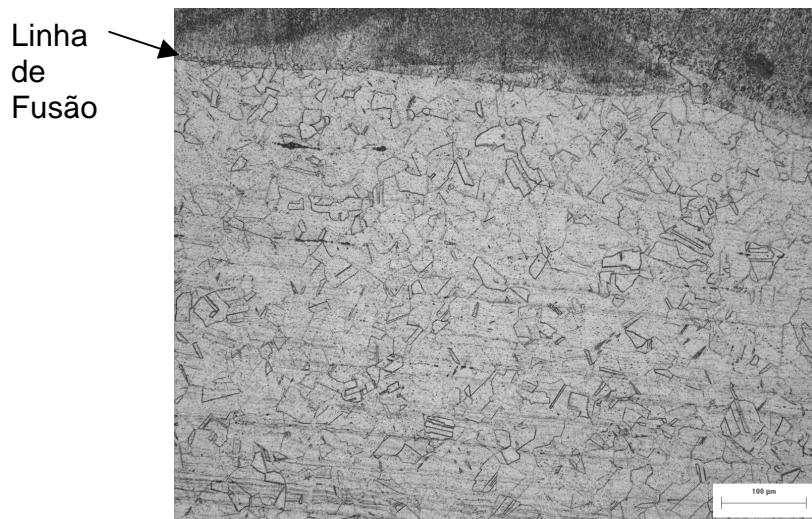


Figura 43 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão aproximada de 2,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.

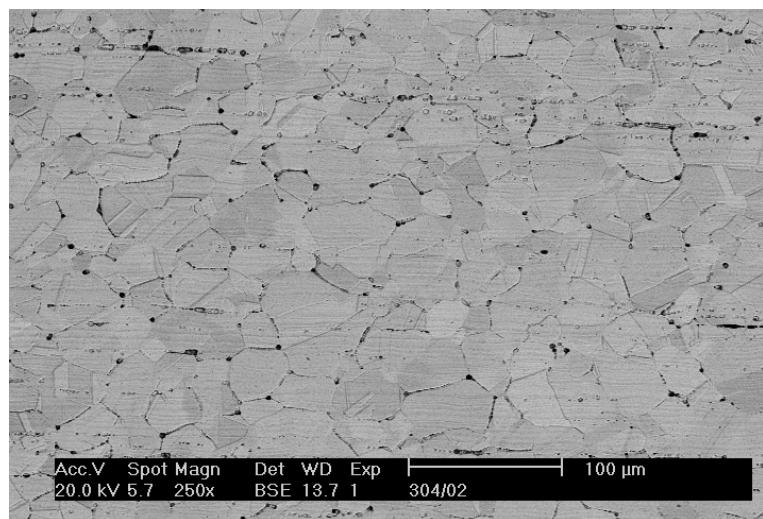


Figura 44 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 2,0 mm a 3,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.

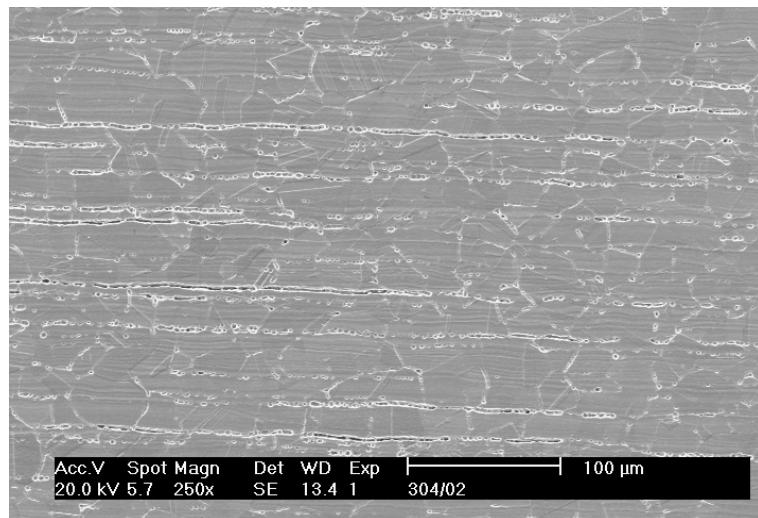


Figura 45 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 3,0 mm a 5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.

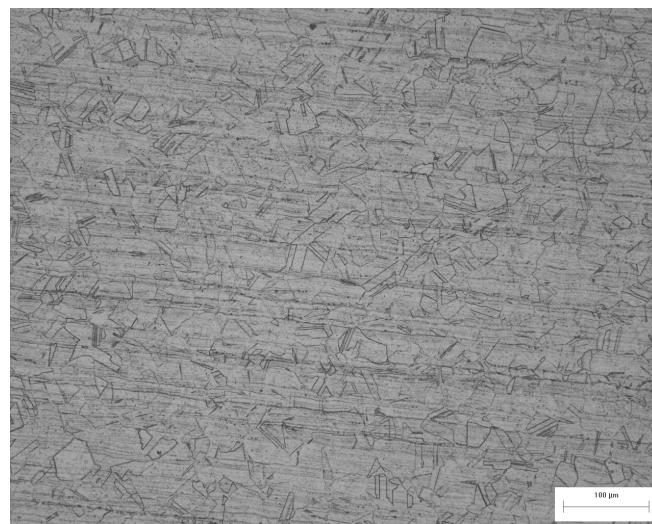


Figura 46 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 6,0 mm a 9,5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.

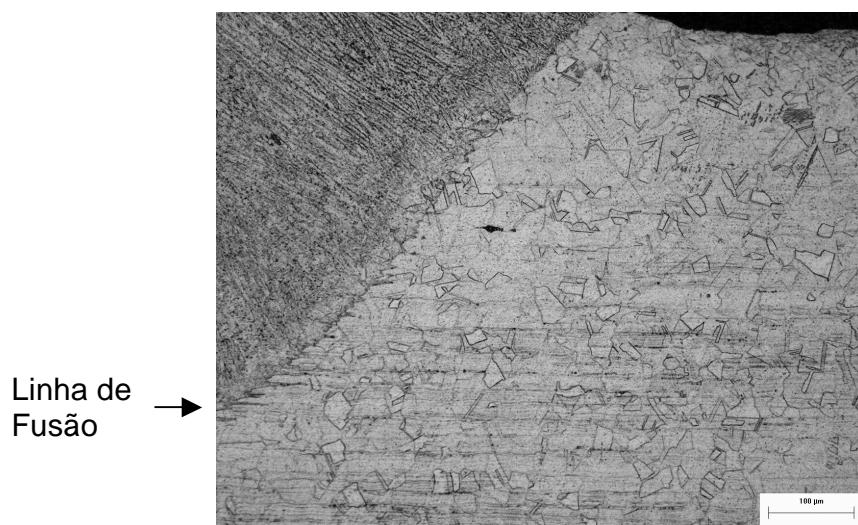


Figura 47 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão aproximada de 3,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.

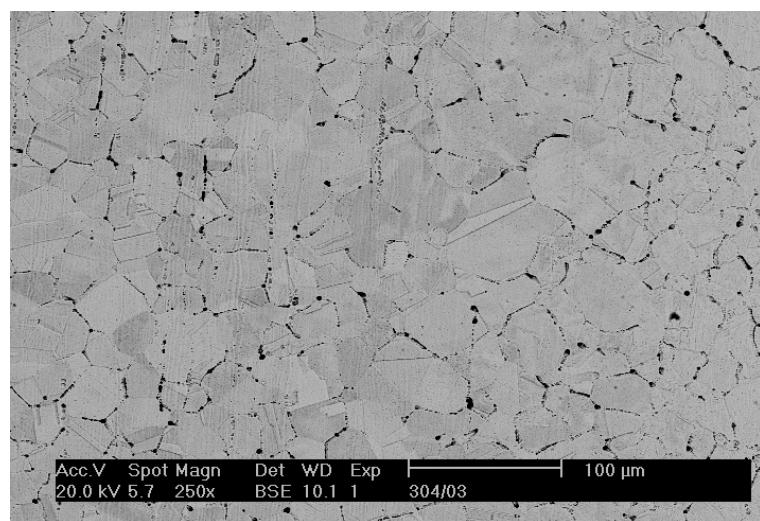


Figura 48 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 3,0 a 5,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.

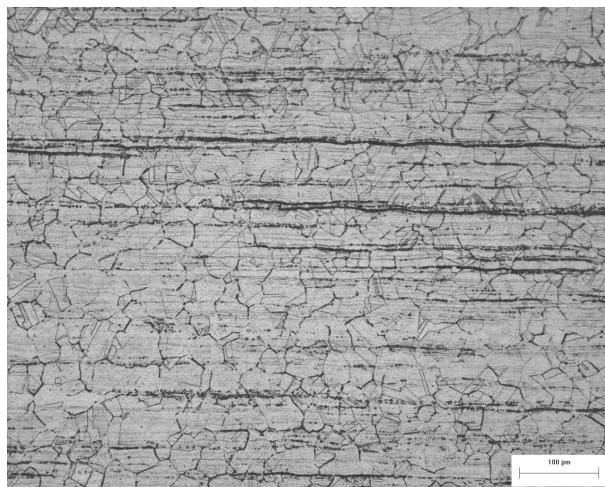


Figura 49 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão aproximada de 5,0 mm a 8,5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.

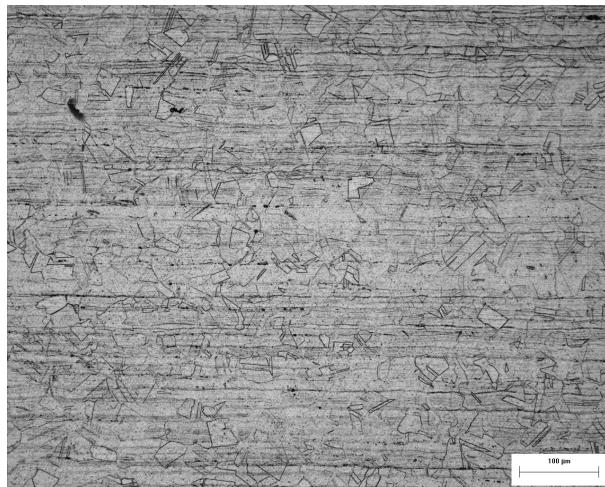


Figura 50 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão de 9,0 mm a 10,5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ.

4.8 RESULTADOS DA EXTENSÃO SENSITIZADA PARA OS AÇOS AISI 316L - (B) E AISI 304 OBTIDOS COM AS DIVERSAS TÉCNICAS EMPREGADAS

A Tabela 5 apresenta de forma simplificada todos os resultados obtidos para os parâmetros de sensitização na soldagem com eletrodo revestido. Deve-se observar que o programa “sensitização”, as micrografias e os ensaios pela técnica PERC não indicam a ocorrência de precipitação de carbonetos de cromo para o aço AISI 316 L (B), nas três energias de soldagem e para o aço AISI 304 com energia de soldagem de 0,7kJ/mm. O aço AISI 316L (B) não se mostrou suscetível a sensitização com energias de 0,7 kJ/mm a 2,2 kJ/mm. Neste caso a velocidade de resfriamento resultante foi maior do que a velocidade crítica para a precipitação. No trabalho de Luz, 2002, foi utilizado o processo de eletrodo revestido com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm e velocidade de soldagem de 170 mm/min em um aço AISI 304, com 3,5 mm de espessura, com as composições químicas similares a deste experimento. Para estas condições, os resultados do programa, da microestrutura e dos ensaios PERC foram similares e indicaram uma estrutura sensitizada. Estes resultados detectaram uma extensão sensitizada de 5,6 mm. Percebe-se na Tabela 5, que para a energia de 1,2 kJ/mm a extensão sensitizada é de aproximadamente 3,5 mm, um pouco menor que a apresentada no trabalho de Luz, 2002. Registra-se que a espessura da chapa de aço AISI 304 utilizada neste trabalho é de 6mm. Pode-se deduzir, que em virtude de uma maior espessura, ocorreu uma maior velocidade de resfriamento, e assim um menor tempo de permanência na faixa de temperatura de precipitação de carbonetos de cromo. Constatase desta forma uma concordância nos resultados dos dois trabalhos.

Nota-se também que tanto a extensão sensitizada, como o seu início e fim, apresentados pelo programa “sensitização”, diferem dos resultados apontados pela microscopia ótica. A extensão sensitizada obtida com o programa é menor que a detectada pelos ensaios PERC. A medição de extensão sensitizada feita por microscopia diferiu muito pouco da apontada pelo PERC.

Tabela 5 – Comparaçao entre as técnicas utilizadas na medição da extensão sensitizada.

Aço	Energia (kJ/mm)	Extensão sensitizada								
		Programa SENSITIZAÇÃO			Microscopia			PERC		
		l_{EX} (mm)	f_{EX} (mm)	Extensão (mm)	l_{EX} (mm)	f_{EX} (mm)	Extensão (mm)	l_{EX} (mm)	f_{EX} (mm)	Extensão (mm)
AISI 316L	0,7	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	1,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	2,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
AISI 304	0,7	-	-	-	--	--	--	--	--	--
	1,2	5,1	6,1	1,0	2,5	6,5	4,0	2,0	5,5	3,5
	2,2	7,7	10,5	2,8	3,0	9,0	6,0	3,5	8,5	5,0

- não ocorre precipitação

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos, os materiais e seus procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho:

3.1 CONCEPÇÃO DE CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA MEDAÇÃO PONTUAL

Para a determinação da região sensitizada da solda é usual a utilização das metodologias citadas pela norma ASTM A262. Entretanto, estas técnicas não quantificam o grau de sensitização, são de difícil preparação, exclusivas para uso em laboratório e seus ensaios são destrutivos (ASTM A 262, 1994). Buscando uma forma de detectar a presença de regiões sensitizadas, de forma rápida, pontual e utilizando uma metodologia não destrutiva, foi desenvolvida uma célula eletroquímica em vidro Pyrex, que permite avaliação da zona afetada pelo calor (ZAC), nas direções perpendiculares e longitudinais ao cordão de solda fazendo uso da técnica de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) (Figura 18). A célula é composta de: um bulbo de vidro, um eletrodo de platina (contra-eletrodo), um eletrodo de referência (Eletrodo de Calomelano Saturado - ECS). Como eletrólito foi utilizada a solução $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{M KSCN}$. Para a realização do ensaio, a célula era posicionada na superfície da amostra e a vedação foi feita com um anel de borracha de alta flexibilidade, instalado na ponta da célula, que permite com uma pequena pressão, o contato eletroquímico e uma completa vedação, com a superfície da amostra. A célula assim montada expõe uma superfície de 1mm^2 para análise (Figura 19).

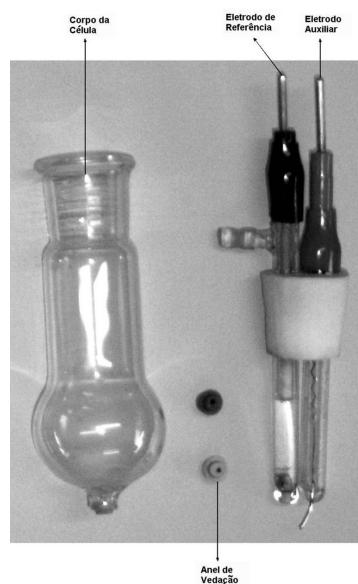


Figura 18 - Componentes da célula eletrolítica utilizada no teste PERC. Da esquerda para a direita: Tubo Pyrex, pontas de borracha e eletrodos.

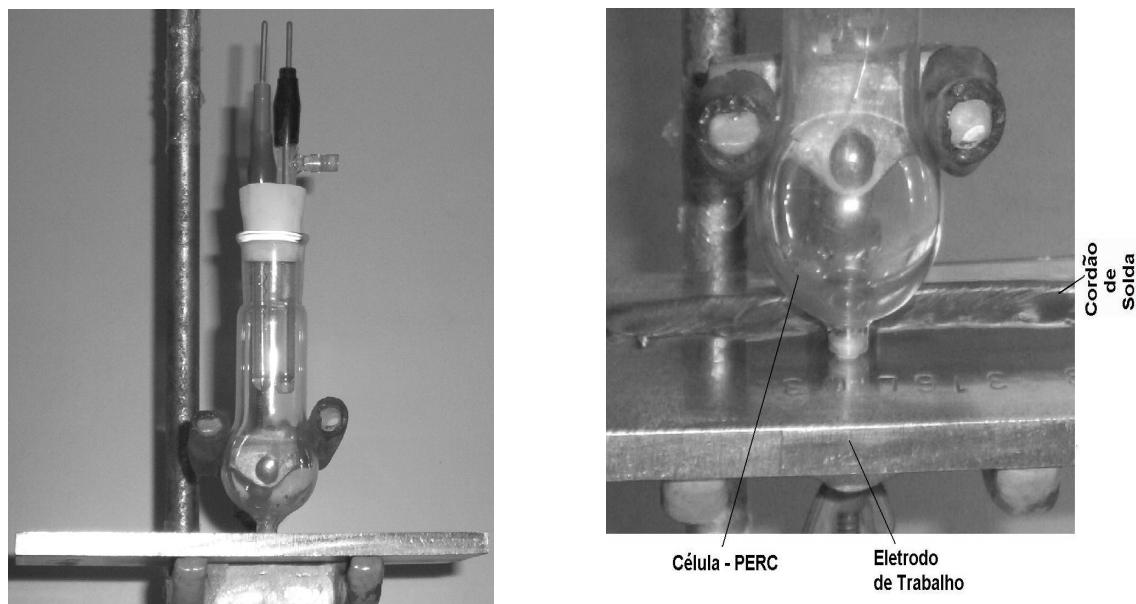


Figura 19 – Imagem mostrando o posicionamento da célula eletroquímica sobre a amostra soldada.

3.2 VALIDAÇÃO DO DESEMPENHO DA CÉLULA

Para uma confirmação da precisão dos resultados dos ensaios PERC usando a célula eletroquímica, descrita anteriormente, recorreu-se as amostras dos aços AISI 316L e 304L pertencentes ao banco de dados do programa SENSISTEEL 1.0. (Lima, 2002). Este trabalho utilizou o método PERC de forma convencional, isto é, as amostras são retiradas dos corpos de prova, e ficam imersas na solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN durante a realização dos ensaios. Empregando-se a célula eletrolítica desenvolvida, serão realizados ensaios empregando-se o método PERC para avaliar a presença de precipitação de carbonetos em amostras de aços AISI 316L e AISI 304L. Os resultados destes ensaios serão confrontados com as respectivas microestruturas do banco de dados SENSISTEEL 1.0. A Figura 20 apresenta a interface gráfica do banco de dados SENSISTEEL 1.0.

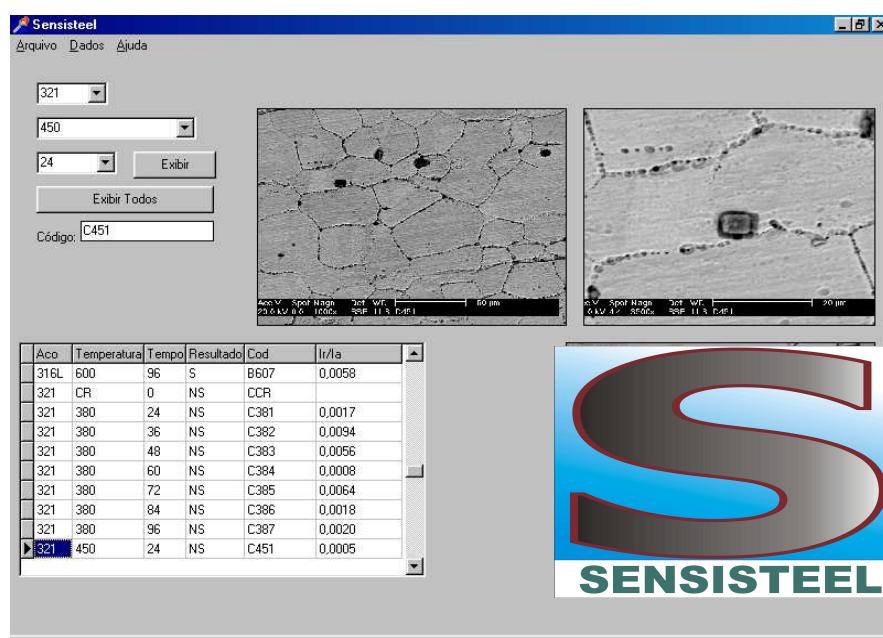


Figura 20 - interface gráfica do SENSISTEEL 1.0

3.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE INÍCIO DE SENSITIZAÇÃO DO AÇO AISI 316L UTILIZANDO O MÉTODO PERC

Em virtude da inexistência de trabalhos na literatura que indiquem com precisão a razão Ir/Ia para o início da sensitização nos aços inoxidáveis AISI 316L, foi realizado o experimento, descrito a seguir, objetivando determinar o intervalo de Ir/Ia que tem correlação com o início da sensitização.

Para a realização deste trabalho foi utilizado o aço inoxidável AISI 316L, com 3,5 mm de espessura, denominado neste experimento de 316L - (A), obtido pelo processo de laminação a quente. Este aço foi fornecido pela ACESITA. A composição química deste material foi fornecida pelo fabricante e está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável 316L - (A).

(% em massa).

C	Mn	Si	P	Cr	Ni	Mo
0,02	1,39	0,46	0,03	16,82	10,06	2,03
N	V	Nb	Sn	Ti	W	Co
0,03	0,04	0,02	0,01	0,01	0,03	0,05

Uma amostra do material como recebido, isento de carbonetos, nas dimensões de 10 mm de largura com 40 mm de comprimento e 3,5 mm de espessura, foi submetido a sensitização na temperatura de 675 °C, em forno tipo mufla, previamente aquecido em atmosfera de ar com tempo de permanência de até 10 horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

Para a realização dos ensaios metalográficos, amostras deste aço medindo aproximadamente 3,5mm de espessura com 10 mm de largura e 20 mm de comprimento foram embutidas a quente em baquelita, seguido de um polimento com papel de carbeto de silício, em granulometria decrescente até 1200, seguido de polimento com pasta de diamante com granulometria de 6 µm a 0,25 µm. Todas as amostras, assim preparadas, foram submetidas a um ataque eletrolítico,

em condições experimentais adequadas, para revelar o tamanho de grão e a presença ou ausência de carbonetos de cromo. Para o aço AISI 316L utilizou-se como reagente o ácido persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ a 10%, com um tempo de ataque de 6 minutos. A densidade de corrente para o ataque foi de $1,5 \text{ A/cm}^2$.

Em seguida, as amostras foram analisadas em microscópio óptico Olimpus BX51M (possui um sistema de coordenadas, que possibilita através de um vernier, a medição da extensão da zona sensitizada em duas direções) e em microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva de raios-X (EDX) *Link Analytical QX-2000*.

Para a determinação do tamanho de grão foi seguida a norma NBR 6000 (ABNT, 1980), através da técnica do processo comparativo. O Tamanho de grão ABNT encontrado para o aço AISI 316L – (A) foi 8.

Os ensaios PERC utilizando a célula eletroquímica seguirão os padrões do item 3.1.

3.4 EFEITO DO GRAU DE ENCRUAMENTO NA SENSITIZAÇÃO DO AÇO AISI 316L - (A)

Para a realização desta etapa do trabalho foi utilizado o mesmo aço inoxidável do item 3.3. Utilizou-se amostras nas dimensões de 10 mm de largura com 40 mm de comprimento e 3,5 mm de espessura.

Para a realização dos tratamentos térmicos, aos quais estas amostras foram submetidas, utilizou-se um forno tipo mufla, previamente aquecido em atmosfera de ar, nas temperaturas desejadas para os ensaios.

As mudanças microestruturais criadas com os diversos tratamentos acima tiveram a finalidade de analisar a influência da deformação, temperatura e tempo de permanência na formação de precipitados de cromo.

Os ensaios metalográficos e eletroquímicos seguirão os padrões do item 3.3.

As condições de estudo destes materiais estão descritas a seguir:

3.4.1 Material como recebido, laminado a frio em 5% e submetido a sensitização a uma temperatura de 675 °C, com tempo de permanência de 10 horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

3.4.2 Material como recebido, laminado a frio em 15% e submetido a sensitização a uma temperatura de 675 °C, com tempo de permanência de 10 horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

3.4.3 Material laminado em 5%, solubilizado a uma temperatura de 1100°C, com tempo de permanência de 4 minutos, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente e posteriormente submetido a sensitização a uma temperatura de 675 °C, com tempo de permanência de 10 horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

3.4.4 Material laminado em 15%, solubilizado a uma temperatura de 1100°C, com tempo de permanência de 4 minutos, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente e posteriormente submetido a sensitização a uma temperatura de 675 °C, com tempo de permanência de 10 horas, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente.

3.5 EFEITO DA ENERGIA DE SOLDAGEM NA SENSITIZAÇÃO DOS AÇOS AISI 316L - (B) E AISI 304

Para a realização deste trabalho foram utilizados os aços inoxidáveis AISI 316L, denominado neste experimento de 316L - (B) e o AISI 304, ambos com espessura de 6mm, obtidos pelo processo de laminação a quente. Estes aços foram fornecidos pela ACESITA. As composições químicas destes materiais foram fornecidas pelo fabricante e está apresentada na Tabela 2. Observa-se que a composição química encontra-se dentro dos limites padrões para cada tipo de aço (Handbook of Stainless Steel, 1977).

Tabela 2 – Composição química dos aços empregados no trabalho

Elementos	Composição (% em massa)	
	304	316L
C	0,04	0,01
Mn	0,97	1,401
Si	0,50	0,016
P	0,27	0,026
Cr	18,19	16,70
Ni	8,06	10,03
Mo	0,02	2,00
V	< 0,01	0,04
Nb	< 0,01	< 0,03
Ti	< 0,01	< 0,01
W	----	0,03

---- Elementos não analisados.

Foram confeccionadas amostras dos aços AISI 316L - (B) e 304 de 6mm de espessura com 65mm de largura e 190 mm de comprimento.

O processo de soldagem empregado foi à técnica de eletrodo revestido, com simples deposição, na posição plana e polaridade positiva (CC⁺). Utilizou-se uma fonte de soldagem Inversal 450 e um carro motriz (tartaruga) com uma faixa de velocidade de zero a 100mm/min.

O metal de adição foi o eletrodo ARCOS E - 308L – 16 com diâmetro de 3,25mm e faixa de trabalho de 90 a 130 A.

Os dados de tensão e corrente de soldagem foram obtidos diretamente de um microcomputador interligado a fonte de soldagem, por meio de uma placa de aquisição de dados (modelo Interdata), com faixa de leitura de -10 a + 10 V. Os parâmetros de soldagem estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3. – Parâmetros para as soldagens com o processo eletrodo revestido.

I (A)	U (V)	v _s (mm/min)	E (kJ/mm)
92,0	24,0	200,0	0,7
111,0	27,0	150,0	1,2
132,0	28,0	100,0	2,2

Na determinação do tamanho de grão foi seguida a norma NBR 6000 (ABNT, 1980), através da técnica do processo comparativo. O tamanho de grão ABNT encontrado para os aços AISI 316L (B) e AISI 304 foi 9.

Para a realização dos ensaios PERC, as amostras foram previamente lixadas até a granulometria 400.

Como na soldagem a zona afetada pelo calor não atinge o mesmo pico de temperaturas em toda a sua extensão, é necessário, para a realização dos testes pela técnica PERC, a movimentação da célula ao longo de toda a extensão do cordão da solda.

Para o levantamento das razões Ir/la das curvas potenciocinéticas, em função da distância da linha de fusão da solda, os avanços na direção perpendicular ao cordão de solda obedeceram a incrementações de 1mm e na direção longitudinal ao cordão, incrementações de 3mm (vide Figura 21).

Os ensaios eletroquímicos, em pontos eqüidistantes a linha de fusão, foram feitos, pelo menos, em triplicata e utilizando um potencistato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT30 a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, acoplado a um computador e controlado pelo programa GPS4 para aquisição e tratamento dos dados.

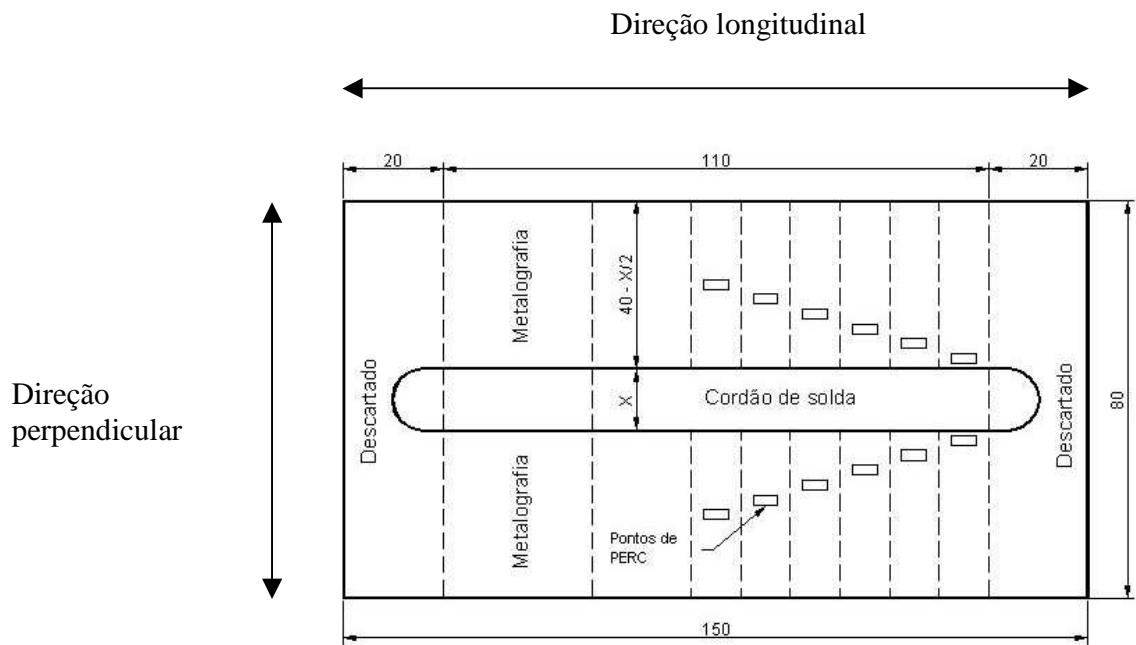


Figura 21 – Esquema de amostragem da execução dos ensaios PERC na ZAC.

3.6 SIMULAÇÃO DA SOLDAGEM PELO PROGRAMA “SENSITIZAÇÃO” PARA OS AÇOS AISI 316L - (B) E AISI 304

Após a soldagem, utilizou-se o programa Sensitização, para uma apreciação dos resultados referentes à extensão da zona sensitizada dos aços AISI 316L - (B) e AISI 304, confrontando-os com os dados obtidos nas análises metalográfica e eletroquímica dos corpos de prova.

Com a inserção dos valores do teor de carbono, da corrente de soldagem, temperatura inicial de soldagem, tensão, espessura do material soldado, velocidade de soldagem e do processo de soldagem, o programa rapidamente nos fornece o início (i_{ex}), o final (f_{ex}) e o tamanho da extensão sensitizada. Todos esses parâmetros, em milímetros, são determinados tomando-se como referência à zona de ligação conforme indica a Figura 22.

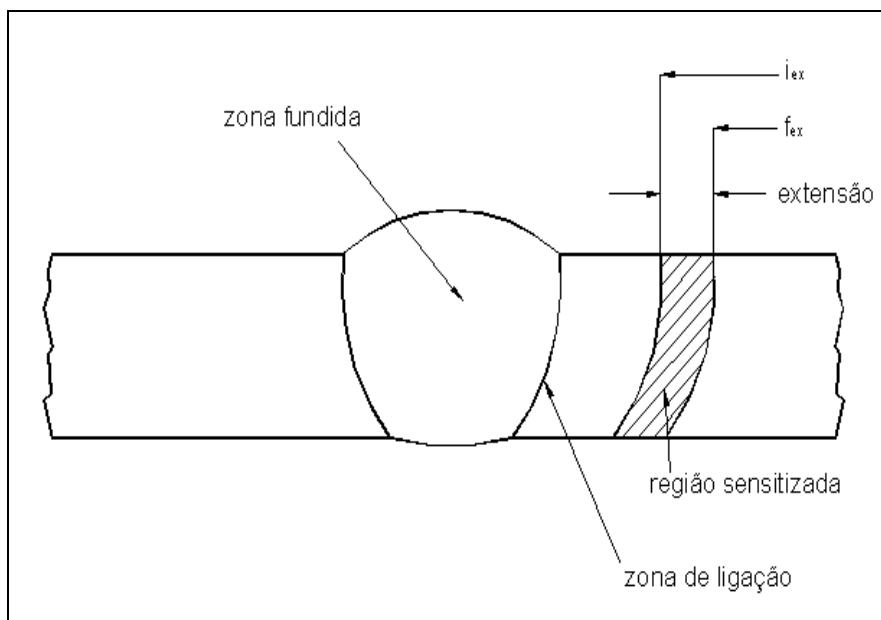


Figura 22. Seção transversal da solda indicando os parâmetros medidos.

2.1 AÇOS INOXIDAVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos são caracterizados por sua resistência à corrosão, baixa permeabilidade magnética, boa resistência mecânica em altas temperaturas, excelente ductilidade em baixas temperaturas e resistência ao efeito de entalhe (Headquarters, Department of the Army, 1985).

Em alguns casos, outras características além da resistência à corrosão são necessárias, para a utilização dos mesmos em determinadas aplicações; acrescenta-se então outros elementos de liga para que o aço inoxidável adquira essas características.

Alguns 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, 1982).

Uma grande melhoria em muitas propriedades é conseguida com a introdução de níquel como elemento de liga. Consegue-se uma mudança na estrutura, transformando ligas ferríticas em ligas austeníticas (estrutura de alta resistência mecânica e tenacidade).

Outros 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 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.

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.(Abreu et al 2000, Lundin et al 1986).

A adição isolada de cromo em um aço carbono provoca a contração do campo austenítico favorecendo a formação de ferrita. No entanto, a adição de cromo em um aço contendo níquel provoca um retardamento da cinética de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, o que facilita a retenção da austenita à temperatura ambiente.

A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, isto 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 \AA 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).

Numerosos constituintes podem estar presentes nos aços inoxidáveis austeníticos e podem afetar consideravelmente as suas propriedades. Os carbonetos podem formar-se tanto durante a solidificação como no estado sólido. Na solidificação formam-se, geralmente, carbonetos complexos de composição eutética, contendo cromo e/ou outros elementos formadores de carbonetos (Padilha 1994, Metals Handbook 1980).

2.2 SENSITIZAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Uma vez que, 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, existe uma dependência dos fatores termodinâmicos da precipitação dos carbonetos de cromo e da cinética de difusão do cromo. Como consequência a sensitização 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.

A corrosão intergranular acontece quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grão. Observa-se que os grãos vão sendo destacados à medida que a corrosão se propaga. 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. Deste modo, 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, 1975).

Os aços inoxidáveis sofrem 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). Os átomos de cromo desta região, que se encontravam em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos, diminuindo a resistência à corrosão. A formação desta zona empobrecida em cromo chama-se sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular. Este efeito pode ser observado na Figura 1.

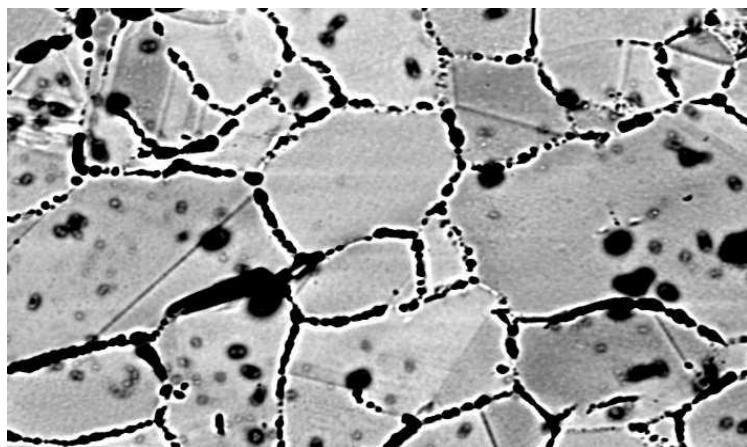


Figura 1 – Aço AISI 321 sensitizado a 600°C por 100 h (Silva 2001).

Stickler e Vinckier (1975) têm mostrado que 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 gêmeos apresentam um menor caminho para a sensitização do que contornos de grão com energias mais altas (Murr 1975). Isto sugere que, a sensitização está altamente correlacionada com a energia interfacial e consequentemente, com a microestrutura interfacial.

Sabendo-se que, a microestrutura interfacial, particularmente a microestrutura do contorno de grão, é influenciada e alterada por processos termomecânicos, parece lógico que o grau de sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos não poderia ser somente alterado através de tratamento térmico e temperatura de envelhecimento, 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.

Nos aços inoxidáveis, a sensitização poderá ocorrer como resultado da segregação de certos elementos nos contornos de grão. Porém isto só deverá acontecer em ambientes contendo cátions de alta valência, como o íon hexavalente de cromo (Cr^{+6}), (Honeycombe, 1995).

Foi desenvolvido um modelo para corrosão intergranular de aços inoxidáveis. Esse modelo atribui à sensitização ao empobrecimento do cromo contido nas regiões adjacentes aos contornos de grão, a níveis abaixo do que é requerido para que ocorra a passivação (Briant 1982, Lundin et al 1986, Padilha 1994). Esse modelo é baseado nos fatos descritos a seguir:

- Um nível mínimo de cromo é necessário para que ocorra a passivação.
- O carboneto de cromo precipitado contém em torno de 75 – 95% de cromo em percentagem de massa, uma vez que, a liga possui cerca de 18 – 20%. Assim nas vizinhanças ocorrerá o empobrecimento de cromo.
- Durante a sensitização, a difusão de cromo da matriz para a região empobrecida se dá muito lentamente, para que seja possível a reposição do cromo perdido para os carbonetos.
- Se o cromo contido na zona empobrecida é menor que o nível mínimo (12 – 13% Cr), o filme de passivação não é formado.

Dois modelos quantitativos da teoria do empobrecimento do cromo foram publicados. O primeiro modelo foi desenvolvido por Strawstron et al, 1969. O segundo modelo é uma modificação feita por Tedmon et al, 1971, o qual enfatiza os aspectos termodinâmicos do processo de precipitação, e em particular, descreve com detalhes o local do carboneto de cromo no contorno de grão.

2.3 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA SENSITIZAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

A sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos requer a precipitação de carbonetos ricos em cromo ao longo dos contornos de grão. Embora o carbono e o cromo sejam as variáveis compostionais controladoras da cinética da sensitização, outros elementos de liga também influem alterando a atividade do

carbono e do cromo. Entretanto, 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.

Embora numerosos trabalhos estejam disponíveis, encontra-se em sua maioria, com algumas exceções, variações nos teores de alguns elementos e não somente de um elemento químico, o que torna complexa e interdependente a análise dos resultados.

Sabe-se que além dos teores de carbono e cromo contidos no aço, o grau de sensitização é dependente de outras variáveis. Alguns elementos químicos tidos como "impurezas", tais como: boro, enxofre, fósforo, manganês e nitrogênio, podem afetar em muito a cinética da sensitização, ao serem segregados nos contornos dos grãos (Briant et al, 1982).

* Carbono

O carbono é um forte formador da austenita. O carbono se difunde mais facilmente na estrutura ferrítica do que na austenítica. Além disso, a ferrita tem uma solubilidade menor para o carbono do que a austenita. É o elemento de liga fundamental responsável pela sensitização. Os efeitos de outros elementos de liga na sensitização são primeiramente relacionados com sua influência na solubilidade e precipitação de carbonetos. Essencialmente, o cromo incrementa e o níquel diminui a solubilidade do carbono na austenita, então, a proporcionalidade deve ser bem avaliada entre o conteúdo destes três elementos (Sedriks, 1996).

A Figura 2 mostra que 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 550 °C – 750 °C há a precipitação de $M_{23}C_6$, preferencialmente nos contornos de grão (Honeycombe, 1995).

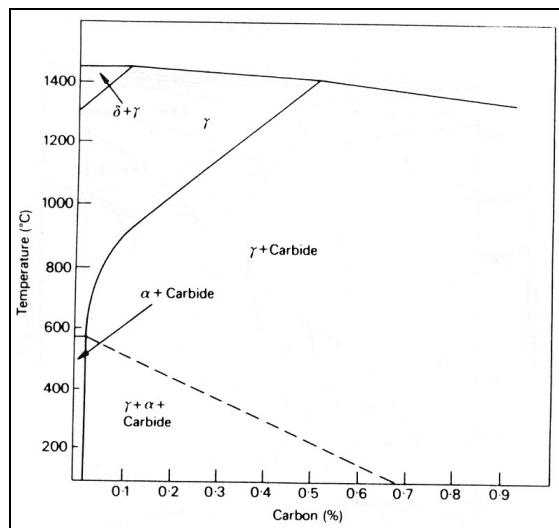


Figura 2 – Efeito do carbono no diagrama de fases de um aço 18Cr-8Ni (Honeycombe, 1995).

A figura 3 apresenta as curvas de sensitização, evidenciando que a rapidez de formação dos carbonetos depende dos fatores: porcentagem de carbono, temperatura e tempo de aquecimento. A precipitação dos carbonetos ocorre nas regiões à direita das curvas.

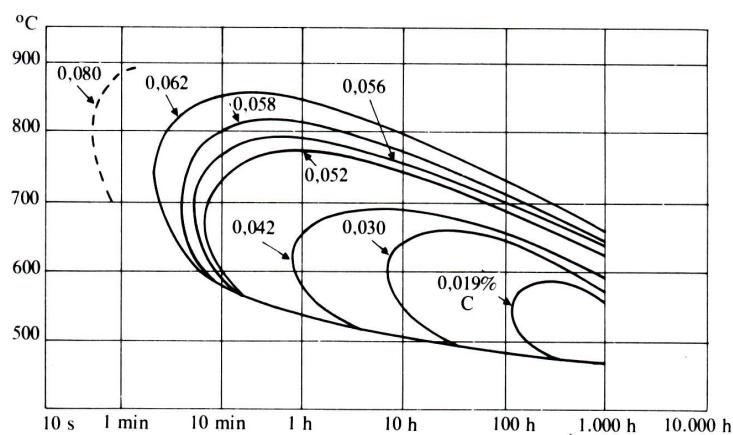


Figura 3 - Curvas de sensitização relacionando temperatura, tempo e teor de carbono (Gentil, 1996).

*** Cério**

Elementos raros são caracterizados pela sua significativa energia livre negativa que muda a formação dos componentes, tais como carbonetos, sulfetos e óxidos. É relatado que o efeito benéfico da adição de cério nos aços, com relação às propriedades de corrosão, é devido à formação de um filme superficial termodinamicamente estável, composto de óxido de cério. Isto reduz as reações anódicas e catódicas, pelo bloqueio da reatividade da superfície (Lu et al 1995) e incrementa a resistência por “pitting” (Zhong, 1989) e corrosão por fenda (Lu et al 1995). As vacâncias em uma liga movem-se para as regiões tencionadas adjacentes aos óxidos de elementos raros na interface metal/óxido, onde eles servem como nucleadores de sítios para óxido de cromo afetando assim a velocidade de difusão do cromo. Estes fatos indicam que a adição de cério no aço afeta as propriedades do filme superficial e aumenta a resistência à corrosão localizada.

A adição de 0,01% de cério causa um decréscimo na cinética da sensitização na sua fase inicial e intermediária. A velocidade de difusão do cromo é diminuída. Cério a 0,04% ou mais, causa precipitação dos carbonetos no contorno de grão e não na matriz, indicando assim, a sua influência na distribuição dos carbonetos. Quando a difusão do cromo da matriz começa, esta é interrompida pela presença de carbonetos próximos aos contornos de grão em um material contendo 0,01 % de cério. Aumentando a temperatura ou tempo de tratamento térmico acarreta um aumento na taxa de difusão, superando os efeitos iniciais devido à presença de pequenas quantidades de cério nas regiões adjacentes aos contornos de grão. Isto explica o motivo pelo qual o maior efeito benéfico da adição de pequenas quantidades de cério (0,01%) foi obtido nos estágios inicial e intermediário da sensitização. Cério pode também afetar a passividade do material (Watanabe et al, 1999).

*** Cromo**

O cromo exerce uma forte influência na corrosão intergranular. Com altos teores de cromo ocorre um aumento do tempo para alcançar o limite de resistência do empobrecimento de cromo nos contornos de grão. Isto é mais visível 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, 1984).

Segundo o trabalho de Lennartz (1975), utilizando um aço com aproximadamente 0,03% de carbono, 3% de molibdênio, 19,5% a 24,5 de cromo, acima de 16% de níquel, 0,2% de nióbio e 0,3% a 0,4% de nitrogênio, o início da corrosão intergranular é deslocado para tempos maiores pelo aumento do conteúdo de cromo de 19,5% para 24,5%, e também a área de ataque da corrosão intergranular é diminuída.

Wedl e Kohl, 1979 afirmaram que para ligas austeníticas de cromo-níquel com aproximadamente 0,01% de carbono, 0,25% a 0,42% de nitrogênio e aumentando o teor de cromo de 18% para 23%, aumentou o tempo de início da sensitização provocada pelo nitrogênio por um fator de 10^5 (Wedl et al ,1979).

*** Enxofre**

O enxofre é quase que completamente insolúvel no níquel. De acordo com Elliott, 1965 a solubilidade limite é menor do que 0,006% de enxofre, mas são encontradas formas de sulfeto no contorno de grão em níquel puro com teor menor que 0,0009% de enxofre. Segundo Briant, 1980 o enxofre tem um pequeno efeito na corrosão intergranular, exceto para altos potenciais químicos dos testes Huey e ácido oxálico. Nesses altos potenciais a precipitação do sulfeto de cromo, nos contornos de grão e na matriz, proporciona um ataque preferencial (Briant, 1980).

*** Fósforo**

Ainda não é totalmente conhecida a forma exata de como o fósforo diminui a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

O efeito do fósforo é consideravelmente influenciado pelos elementos de liga. O níquel e o molibdênio adicionados aumentam a habilidade do fósforo em contribuir para a corrosão.

Alguns pesquisadores (Tedmon et al 1971, Briant 1980, Mulford et al 1983) têm mostrado que o fósforo não afeta o processo de empobrecimento de cromo, no entanto, segregar nos contornos de grão durante o recozimento e subsequente tratamento de sensitização.

Briant, 1982 descobriu que o efeito prejudicial do fósforo depende, sobretudo, da solução utilizada no teste e da quantidade de fósforo segregada no contorno de grão. Briant, 1982 mostrou que o fósforo tem um pequeno efeito na corrosão intergranular, medido através do teste de Strauss modificado, mas, ele acelera consideravelmente a corrosão intergranular no teste de Huey. O grau do ataque é também dependente em muito da estrutura do contorno de grão e, portanto, da extensão da precipitação e segregação.

Muford et al, 1983 têm observado que uma quantidade significativa de fósforo segregado nos contornos de grão durante o tratamento de solubilização e o tratamento de sensitização, reduz o efeito benéfico do nitrogênio, pela repulsão do nitrogênio dos contornos de grão. Essa reação de repulsão pode ser vista na Figura 4, a qual mostra que o nitrogênio segregar rapidamente para os contornos dos grãos, e essa concentração permanece quase constante. O fósforo segregar muito lentamente, mas como essa taxa aumenta, o nitrogênio é repelido dos contornos de grão.

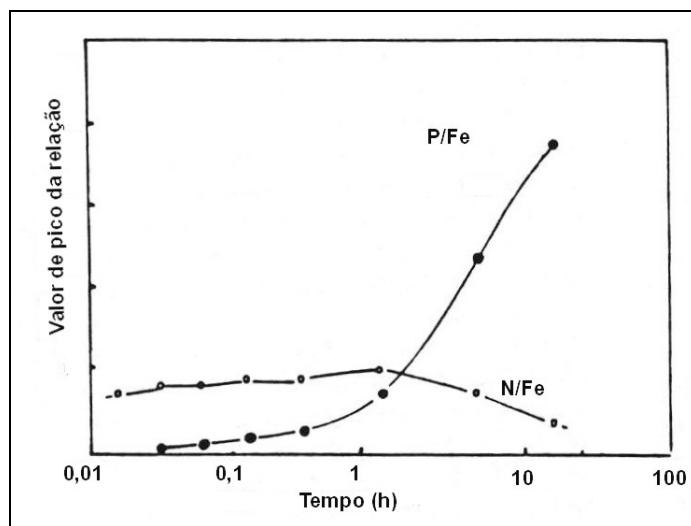


Figura 4 – Relação entre o fósforo e o nitrogênio no contorno de grão a 700 °C (Lundin et al, 1986).

* Manganês

Tal como o níquel, o manganês é um formador de austenita, mantendo-a estável a temperatura ambiente. Mas, contrariamente ao níquel, o manganês forma carbonetos mistos do tipo $(Fe-Mn)_3C$ (Folkhard, 1984).

Briant, 1982 mostrou que a adição de manganês no aço AISI 304 contendo nitrogênio (isotermicamente sensitizado a 600°C), tem um efeito benéfico no retardo da precipitação dos carbonetos de cromo (Hull et al, 1967).

Na soldagem de aços austeníticos o manganês é adicionado para reduzir a atividade do carbono aumentando a sua solubilidade. A precipitação de carbonetos é diminuída e assim ele se apresenta como seu inibidor (Briant et al, 1982).

De acordo com Bäumel, a adição de manganês no aço inoxidável reduz a atividade do carbono e aumenta a solubilidade do mesmo. Desta forma, a taxa de precipitação do carboneto é vagarosamente diminuída. O efeito do manganês tem especial importância na soldagem de aços austeníticos puros, já que este

elemento é geralmente adicionado em teores de 4% a 6% para reduzir a sensibilidade à fratura a quente (Bäumel, 1975).

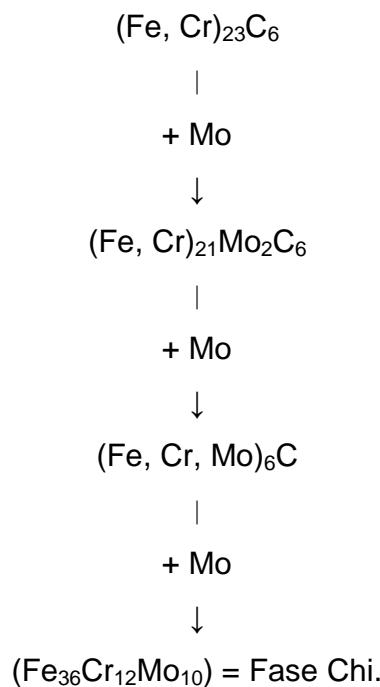
O manganês é usado para aumentar a solubilidade do nitrogênio nos aços austeníticos de alta dureza. Em geral, o manganês não tem uma influência marcante na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Assim, a redução da taxa de precipitação $M_{23}C_6$ é aceita de acordo com Bäumel como um aspecto favorável nas soldas e ligas.

* Molibdênio

De acordo com Edström e Ljundberg o molibdênio influência no processo de precipitação de carbonetos nos aços inoxidáveis austeníticos, desde que os elementos de liga sejam redutores da solubilidade de carbono na austenita (Edström e Ljundberg, 1964).

De acordo com Wiegand e Doruk a precipitação de carbonetos é acelerada em altas temperaturas enquanto que a baixa temperatura é diminuída. Quando o molibdênio está presente ele é também incorporado como $M_{23}C_6$. Portanto a precipitação de cromo é acompanhada da precipitação de molibdênio (Wiegand e Doruk, 1962).

Nos trabalhos desenvolvidos por Kügler em aços austeníticos contendo molibdênio, o carboneto $M_{23}C_6$ é o primeiro precipitado na faixa de temperatura entre 750°C a 850°C. Com o aumento do tempo de recristalizado, este carboneto restabelece as atividades do molibdênio, o qual, sendo um elemento formador de carbonetos, torna-se de modo crescente dissolvido no $M_{23}C_6$, com uma simultânea diminuição do conteúdo de carbono. Primeiro formam-se os carbonetos contendo ferro, cromo e molibdênio, depois estes são convertidos na fase Chi ($Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$) com aproximadamente 1% de carbono. Para ligas austeníticas de cromo-níquel-molibdênio, Kügler (Kügler 1976) descreve este esquema de precipitação da seguinte forma:



Com o incremento do conteúdo de molibdênio, a precipitação de M_{23}C_6 e a corrosão intergranular ficam muito influenciadas pela precipitação de fases intermetálicas (Chi, Laves e Sigma).

O molibdênio também reforça o efeito benéfico do nitrogênio. As ligas contendo 2% Mo necessitaram apenas de 11% Cr para prevenir a corrosão no teste de Strauss. Ao passo que as ligas sem molibdênio necessitaram de 15% de cromo para essa prevenção. A adição de molibdênio pode eliminar a possibilidade do efeito maléfico da martensita na sensitização (Lundin et al 1986, Briant et al 1982, Strawstron et al 1969, Tedmon et al 1971).

A adição de 2% Mo ao aço inoxidável 18%Cr-15%Ni aumenta consideravelmente o tempo requerido para produzir a sensitização, pelo teste com solução ácida de sulfato de cobre. Este efeito benéfico do molibdênio pode ser comprovado pela Figura 5 (Lundin et al, 1986).

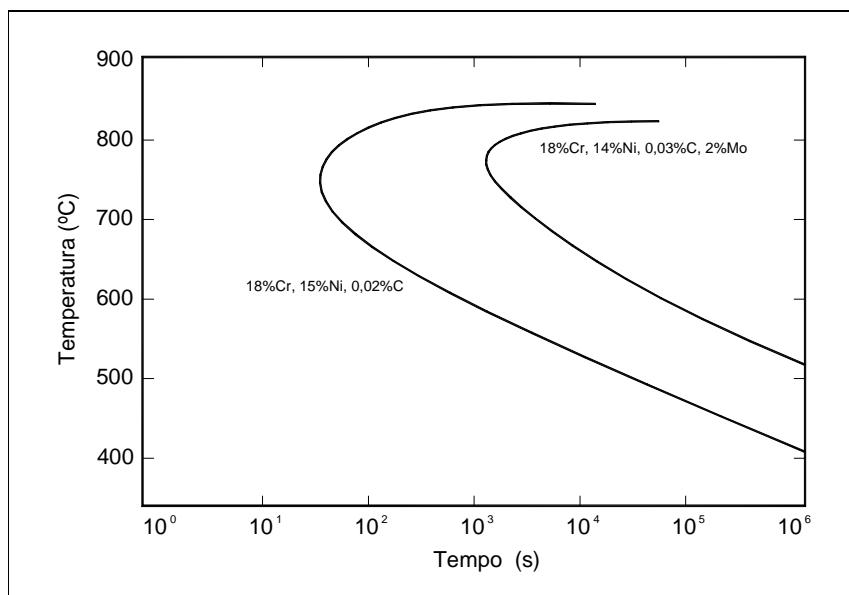


Figura 5 – Efeito do molibdênio na redução da sensitização do aço inoxidável com 18% Cr -15%Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (Lundin et al, 1986).

* Nióbio

É formador de ferrita e carbonetos. Adicionado ao aço austenítico aumenta a resistência à corrosão intergranular. O nióbio apresenta uma grande afinidade com o carbono. Este efeito é usado para reter o carbono, formando carboneto de nióbio, muito estável, promovendo assim melhoria na resistência à corrosão intergranular. A proporção mínima de nióbio para ocorrer esta estabilização é de oito vezes a percentagem de carbono (Folkhard, 1984).

* Níquel

Contrariamente ao efeito do cromo, o níquel não reduz, mas aumenta consideravelmente a área da austenita. Com o aumento do níquel a área de ocorrência da transformação γ - α é transferida de 900 °C para 350 °C. Ocorrendo

um resfriamento rápido esta estrutura é mantida na temperatura ambiente (Folkhard, 1988).

Diebold e Weinger relatam que se obtém uma alta resistência à corrosão intergranular em uma liga 20/25 Cr-Ni, com adições de molibdênio, nitrogênio e um conteúdo limitado a 0,02% de carbono. A influência negativa do níquel na resistência à corrosão intergranular é particularmente observada em ligas à base de níquel com alto teor de molibdênio (Diebold e Weinger, 1974).

A susceptibilidade à sensitização do aço inoxidável austenítico aumenta com seu teor de níquel. Sugere-se que a solubilidade do carbono na austenita diminua com o aumento do teor de níquel (Tedmon et al, 1971).

* Nitrogênio

Altos teores de nitrogênio são empregados nos aços inoxidáveis austeníticos com a finalidade de atribuir maiores resistências mecânicas e à corrosão, quando comparado aos aços inoxidáveis de baixo teor de nitrogênio (Aidar et al, 1996).

A influência do nitrogênio na cinética da sensitização é muito complexa e dependente da presença de outros elementos de liga. Pesquisas informam que uma quantidade acima de 0,16 % de nitrogênio incrementa a resistência à sensitização pelo retardamento da precipitação e crescimento do Cr_{23}C_6 (Mozhi, T et al, 1985).

De acordo com Mulford et al (1983) o efeito benéfico do nitrogênio é dependente da temperatura. Isto poderá ser observado na Figura 6. Esta figura mostra que a adição do nitrogênio (0,13%) aumenta o tempo necessário para que ocorra a sensitização, exceto para temperaturas na faixa de 600°C.

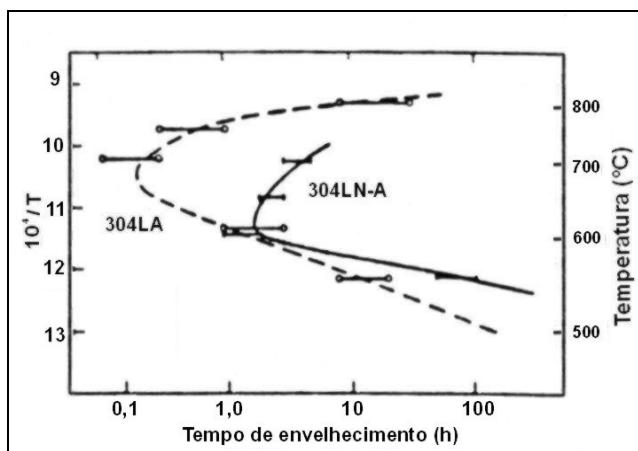


Figura 6 – Resposta das ligas 304LA (0,002%N) e 304LN-A (0,13%N) ao teste modificado de Strauss (Mulford et al, 1983).

Estudos mostram que, pequenas quantidades de δ -ferrita (5 a 10%) influenciam, consideravelmente, nas propriedades mecânicas das soldas em aços austeníticos (Takalo et al, (1979) e Thoms, (1978)). Sabendo-se que o nitrogênio é um forte formador de austenita, a adição de pequenas quantidades de nitrogênio no argônio utilizado como gás de proteção durante a soldagem, diminui drasticamente a quantidade de δ -ferrita na solda dos aços austeníticos(Delong et al, (1956) e Vitek et al, (1983)).

Outros pesquisadores afirmam que o nitrogênio atua retardando a nucleação e crescimento dos carbonetos nos contornos de grão, aumentando assim o tempo necessário para ocorrer a sensitização e que, esse efeito benéfico do nitrogênio é fortemente dependente tanto da quantidade de carbono contido na liga quanto da temperatura a que essa liga está submetida (Tedmon et al (1971), Briant (1980)).

Relata-se ainda que a adição de 0,04% a 0,12% de nitrogênio no aço 304 de alto carbono (0,65%) e a adição de 0,04% a 1,00% de nitrogênio no aço 304 de baixo carbono (0,02%), provoca um retardamento na nucleação e no crescimento dos carbonetos de cromo nos contornos dos grãos, segundo a norma ASTM A262A. Mostra-se também, que a adição de 0,08% a 0,16%N no aço 316L provoca um aumento na resistência à corrosão e aumenta o tempo necessário

para ocorrer a sensitização da liga segundo a norma ASTM A262E (Tedmon et al (1971), Oh et al 2000, Mulford 1983, Shankar et al 1999).

Relata-se ainda que a presença do nitrogênio retarda em muito a formação de martensita, produzida por deformação, que tem a tendência de aumentar a susceptibilidade à sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Sabe-se ainda que a presença de manganês e molibdênio aumenta ou promove o efeito benéfico no nitrogênio em retardar a nucleação e crescimento dos carbonetos nos contornos de grão (Murr et al (1997), Briant et al (1982), Strawstron et al (1969), Tedmon et al (1971)).

Alguns pesquisadores mostram que o nitrogênio tem um efeito prejudicial com relação à sensitização. Um teor médio de nitrogênio similar ao teor de carbono induz à precipitação de componentes Cr-N e ao empobrecimento de regiões adjacentes ao contorno do grão. Menciona-se ainda, que o nitrogênio pode formar precipitados ricos em cromo, como os nitretos de cromo e os carbonitretos de cromo, que podem resultar em sensitização ao redor dos precipitados. Afirma-se também que para ligas de baixo carbono essa sensitização é negligenciável (Shankar et al, 1999).

* Silício

O silício tem apresentado um pequeno efeito benéfico na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. A adição de 4% a 5% de silício promove um aumento na resistência à corrosão nos aços austeníticos quando sujeitos ao ataque de ácido nítrico (Folkhard, 1984).

Armijo têm mostrado que ligas austeníticas Fe-Cr-Ni, contendo de 2% a 4% de silício são muito resistentes à corrosão intergranular, quando colocadas em soluções altamente oxidantes de HNO_3 . Entretanto, ligas contendo somente de 0,5% a 1% de silício corroem rapidamente neste ambiente. Estes autores afirmam que, a resistência à corrosão das ligas que contém silício se dá pela formação de um filme passivador rico em silício (Armijo, 1968).

Briant afirma que, a adição de 0,1% de Si no aço 304 desloca a curva TTS (Tempo-Temperatura-Sensitização) para maiores temperaturas e diminui o tempo requerido para produzir o fenômeno da sensitização no teste de Strauss modificado (Briant, 1980).

O silício promove a sensitização em aços inoxidáveis comerciais e nos de alta pureza. Aços contendo molibdênio são mais sensíveis a adição de silício. Este aumento da susceptibilidade à sensitização em soluções altamente oxidantes é devido à segregação de silício nos contornos de grão (Armijo, 1968; Joshi 1972).

* Titânio

Sabe-se que os elementos nióbio e o titânio são fortes formadores de carbonetos. Eles são utilizados, por esta razão, para a retenção do carbono na forma estável de carbonetos de titânio e carbonetos de nióbio, reduzindo assim a precipitação de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e desta maneira o limite de susceptibilidade da ligas para a corrosão intergranular. Para um processo típico de nucleação e crescimento, a curva Transformação – Tempo – Temperatura tem a forma de C em que o máximo da curva está posicionado aproximadamente a 750 °C conforme Figura 7.

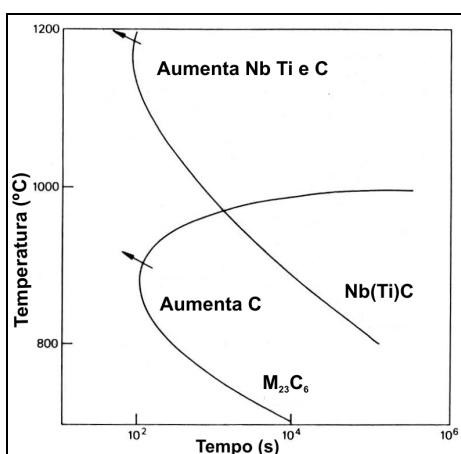


Figura 7 – Curva Tempo-temperatura para $M_{23}C_6$ e $Nb(Ti)C$ em um aço austenítico (Honeycombe, 1995).

O titânio é um forte formador de ferrita e de carbonetos. É adicionado ao aço austenítico para incrementar a resistência à corrosão intergranular, mas também melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Juntamente com o carbono formam o carboneto de titânio (TiC), de grande estabilidade. A proporção de titânio para a retenção do carbono é de quatro vezes a percentagem de carbono (Folkhard, 1984).

2.4 EFEITOS DA VARIAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO NA SENSITIZAÇÃO

Os carbonetos de cromo nos contornos de grão dos aços inoxidáveis austeníticos têm sido estudados por algumas décadas. Muitas investigações revelam que a precipitação de carbonetos de cromo pode ocorrer em um variado número de morfologias.

Uma série de documentos de Stickler e Vinckier (1963) usando a técnica de extração réplica de carbono, forneceram informações a respeito dos sítios nos quais as precipitações de carbonetos ocorreram. De acordo com Stickler e Vinckier 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 depende da natureza do contorno de grão. Carbonetos nos contornos de grão gêmeos coerentes formam finos triângulos eqüiláteros. Enquanto que, nos contornos de grão gêmeos incoerentes, eles possuem o formato trapezoidal, várias formas geométricas ou dentríticas podem ocorrer nas interfaces ferrita-delta-austenita. A morfologia dos precipitados nos contornos de grão muda com o tempo. Esta mudança morfológica é finalmente representada por dentritos em forma de pequenas plumas, formas grosseiras e também idiomórficas. Exposição a elevadas temperaturas acelera estas mudanças. A morfologia também depende da temperatura de sensitização.

Quando a temperatura de sensitização aumenta os dentritos tornam-se mais espessos (Dacada et al, 1969).

Stickler e Vinckier (1963) concluíram que existe uma correspondência direta entre o comportamento da corrosão e a morfologia dos contornos de grão dos carbonetos. A baixa resistência à corrosão intergranular está associada a partículas pequenas, e uma alta resistência está associada a partículas dentríticas isoladas.

Tedmon et al (1971) observaram que foi possível formar carbonetos a temperaturas maiores sem um empobrecimento de cromo muito severo. Com o reaquecimento em temperaturas mais baixas, resultou no aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular. De fato, Tedmon et al, 1971 separaram os aspectos nucleação e difusão do empobrecimento de cromo. Os carbonetos podem ser nucleados por meio de uma breve exposição na faixa da temperatura normal de sensitização, sem um danoso empobrecimento de cromo. Entretanto, se a nucleação for seguida de um tratamento térmico abaixo da faixa da temperatura normal de sensitização, um severo empobrecimento de cromo pode ocorrer. Este fenômeno idealizado por Povich, 1978 é conhecido como BTS (Baixa Temperatura de Sensitização).

Muitos estudos sobre a sensitização na zona afetada pelo calor na soldagem têm mostrado que não surgem novas nucleações de carbonetos durante o tratamento térmico a baixa temperatura, mas os carbonetos nucleados durante a soldagem aumentam de tamanho.

As mudanças micro-estruturais mais importantes que ocorreram durante a baixa temperatura de sensitização, foram nas áreas dos contornos de grãos envoltos por carbonetos (Povich, 1978).

Os parâmetros exatos que influenciam a baixa temperatura de sensitização não estão ainda bem especificados, mas os parâmetros importantes para a sensitização, tais como, composição química, tamanho de grão, trabalho a frio e histórico térmico, devem ser fatores influentes (Povich, 1978).

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 et al 1963, Chihal et al 1970).

A Figura 8 mostra que existe uma dependência das energias de interface das estruturas de contorno de grão.

Estudos de Stickler e Vinckier, 1963 citados por Trillo et al (1995) demonstram que existe uma dependência na energia interfacial nas estruturas dos contornos de grão. 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).

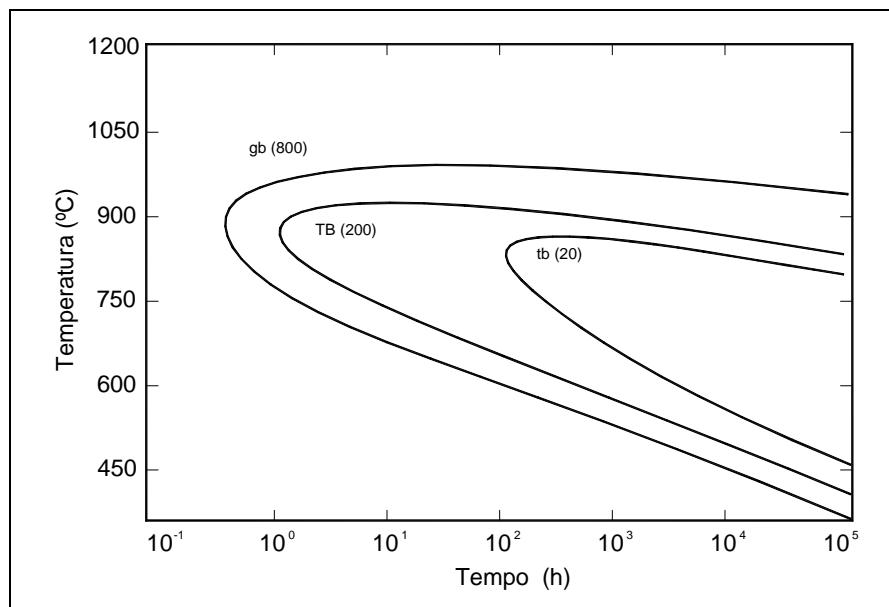


Figura 8 – Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes tipos de contorno de grão no aço inoxidável 304 (Trillo et al 1995). As energias superficiais livres estão apresentadas dentro dos parênteses em mJ/mm^2 a uma temperatura de 1060°C .

Trillo e Murr (1978) relatam em suas pesquisas que a grande resistência à precipitação de carbonetos nos contornos de grão gêmeos coerentes, é devida a baixa energia nestes contornos. Isto sugere que 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 (Kokawa et al, 2000).

Watanabe introduziu a concepção de “contorno de grão, forma e controle”, a qual busca caracterizar a distribuição dos contornos de grãos, incluindo a alta incidência dos contornos de grão com baixo número de sítios de reticulados coincidentes (Watanable et al, 1999).

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 (Murr, 1978 e Povich, 1978) 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. Assemelha-se ao modelo idealizado por Strawstron et al (1969) onde a cinética de precipitação de carbonetos e a cinética da sensitização (ou reativação) são proporcionais ao quadrado do tamanho do grão.

2.5 EFEITOS DA DEFORMAÇÃO NA SENSITIZAÇÃO

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 grande ângulo, os quais permitem um rápido incremento na difusão do cromo e uma maior nucleação de carbonetos (Parvathavarthini, 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 (Parvathavarthini, 2002). A relação do grau de trabalho a frio é diretamente proporcional à difusividade do cromo. Com o aumento da temperatura, a difusividade torna-se maior e ocorre uma parcial recuperação localizada devido ao efeito do trabalho a frio. Por esta razão, o efeito do trabalho a frio no comportamento da sensitização a alta temperatura é menos pronunciado.

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. Isto

induz a um curto caminho de difusão para o carbono. Uma vez que, a atividade do carbono é reduzida, a atividade do cromo próxima à precipitação intergranular de carbonetos aumenta, devido à ligeira homogeneização e o material não mais apresenta marcas de empobrecimento de cromo nos contornos de grão, acentuando os resultados da recuperação da sensitização.

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 (Parvathavarthini et al, 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 durante a deformação a temperatura ambiente (Briant et al (1980), Trillo et al (1995), Advani et al (1993), Burtler (1986) e Shrinivas et al (1994)).

É bem conhecido que as cinéticas de difusão do cromo e do carbono, as quais controlam a formação de carboneto de cromo, são mais rápidas na α – martensita cúbica de corpo centrado do que na austenita de face centrada (Briant et al (1980), Advani et al (1991), Smithels et al (1976)). Por outro lado o efeito do trabalho a frio em um aço tipo 316 SS, no qual a transformação α – martensita não ocorre durante a deformação na temperatura ambiente, é explicado em termos de uma maior difusividade do cromo e de uma diminuição da barreira energética para a nucleação de carbonetos nos contornos dos grãos, da microestrutura deformada (Parvathavarthini et al 1989, Briant et al 1980, Advani et al 1991 e Smithels et al 1976).

Outras possibilidades para o aumento da velocidade de sensitização com o trabalho a frio, podem ser relacionadas com os defeitos pontuais e vazios microestruturais, na difusão reportada por Murr et al 1990.

Bain et al (1983) e Tedmon et al (1971) mostraram que, o trabalho a frio anterior ao tratamento térmico de sensitização, produzia uma distribuição mais uniforme dos carbonetos e uma redução na variação da temperatura para uma

máxima susceptibilidade à corrosão intergranular. A deformação também diminui o tempo de recuperação (reativação) das zonas empobrecidas de cromo nas temperaturas de sensitização.

Rollason, 1934 também descobriu que, o trabalho a frio em um aço inoxidável tipo 304, acelerava o tratamento de sensitização, baixando a temperatura média para alcançar o processo de ataque intergranular, medido através da ASTM A 262 prática E.

Segundo os pesquisadores Murr et al (1982) entre 12% a 15% de deformação e 30% de deformação, o ataque da sensitização tornou-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 sensitizou os contornos de grão, tanto pela ativação das descontinuidades dos contornos de grão ou criando novas descontinuidades descritas inicialmente por 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 sensitização.

Murr e Wang (1995) demonstraram que um aço tipo 304 pode ter sua estrutura dos contornos de grão bastante alterada por uma deformação de tração entre 2% e 12%.

A austenita, em muitos aços inoxidáveis ligados, pode transformar-se em martensita. Isto pode ocorrer em condições de tratamento, quando a temperatura de M_s (temperatura de início da martensita) está acima da temperatura ambiente, ou poderá ocorrer durante a refrigeração de muitas ligas mesmo a temperatura M_s estando abaixo da temperatura ambiente. Nessas ligas, a temperatura M_d (temperatura de início da martensita por deformação) pode estar acima da temperatura ambiente, assim a martensita poderá ser formada por deformação. A Figura 9 mostra dados referentes à formação de martensita induzida por deformação em um aço 18%Cr-8%Ni com 0,016% e 0,127%C(Lundin et al, 1986).

Para o aço com 0,016% de C, a temperatura M_d . Para uma deformação de 40% aproximadamente 90 °C apenas uma pequena quantidade de martensita é formada (Figura 9). Com a redução de temperatura, a deformação crítica para a formação de martensita diminui, e aumenta a quantidade de martensita que pode ser formada (Abduluyahed et al, 2001).

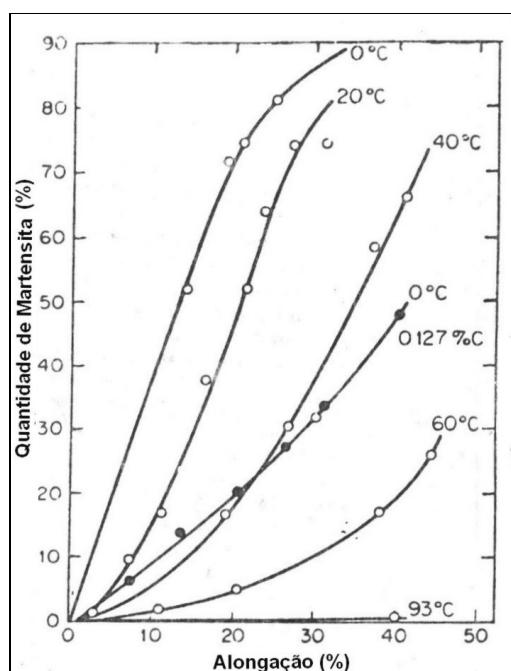


Figura 9 – Quantidade de martensita formada em um aço 0,016% C-8,6% Ni-18,5% Cr (círculo aberto) e 0,127% C-8,1% Ni-19,8% Cr (círculo fechado) por deformações a várias temperaturas (Lundin et al, 1986).

Em um aço tipo 304 acima de 15% de deformação a percentagem de α – martensita corresponde ao percentual deformado. Se esta aproximação for verdadeira para um aço tipo 316 a condição de 30% de deformação poderia corresponder a aproximadamente 30% de α – martensita dentro da matriz, e isto poderia influenciar o teste de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC), também conhecido como EPR.

Watanabe et al (1999) nas suas pesquisas, encontraram que a resistência à corrosão intergranular de um aço inoxidável tipo 304 aumentava com o trabalho

a frio, antes e depois do tratamento térmico de sensitização medidos pelo teste de Strauss.

Recentemente, Briant e Ritter (1980) têm investigado o efeito da deformação induzindo a martensita na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Eles mostraram que se a martensita está presente antes da sensitização, a temperatura requerida para causar a sensitização é muito menor do que em um material austenítico puro e o tempo requerido para a sensitização na maior temperatura de sensitização é muito reduzido. Estes autores afirmam que estes resultados, por eles encontrados, ocorreram porque as taxas de difusão do carbono e cromo são muito mais altas na martensita tetragonal de corpo centrado do que na fase austenítica cúbica de face centrada. Assim, os carbonetos de cromo cresceram mais rapidamente a uma menor temperatura na martensita do que na austenita.

A solubilidade do carbono é também menor na martensita do que na austenita. Sendo assim, a energia para formar carbonetos é muito maior na martensita tetragonal de corpo centrado.

Briant et al, 1981 verificaram que a presença de martensita mudou o modo de ataque de intergranular para transgranular. As razões são devidas, preferencialmente, às precipitações dos carbonetos nas lâminas de martensita, isto é, nos seus contornos.

Briant et al, 1981 descobriram que a presença de martensita foi necessária para causar uma rápida recuperação e explicaram que a sensitização ocorrida não foi grande em virtude da alta densidade de carbonetos formados dentro da martensita.

De acordo com as investigações de Briant et al (1981) pode-se chegar a conclusão que teores menores de carbono originam mais martensita produzida por uma determinada quantidade de deformação. Por esta razão, a melhoria alcançada pela diminuição do conteúdo de carbono é relativamente contrabalanceada pelo incremento da quantidade de martensita. Assim, aços inoxidáveis com teores extremamente baixos de carbono são utilizados para evitar o problema de sensitização, na fabricação ou outros processos de deformação.

Hahin et al (1973) têm examinado o efeito da martensita no comportamento da corrosão e da corrosão sob tensão na solução de NHO_3 e constataram que, a martensita não apenas ampliou a taxa de corrosão quando as amostras foram presas na condição ativa, mas também, aumentou a densidade de corrente requerida para a repassivação.

Vermilea e Indig (1972) têm mostrado que, a martensita produzida por deformação no aço inoxidável induz a aceleração da taxa de crescimento do filme de óxido de cromo em água à alta temperatura. Esta aceleração da taxa de crescimento do filme deverá aumentar a cinética da iniciação da fratura e propagação de trincas. Afirmam também, que a reação do denso filme sobre a martensita deve-se ao empobrecimento de cromo dentro da martensita, resultado da precipitação de carboneto de cromo na martensita, em água a temperatura de 289°C.

Kamide et al (1979) têm testado a susceptibilidade à corrosão sobre tensão em um aço 304, pré-deformado na solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$. Eles descobriram que a martensita formada pela deformação se dissolve em preferência a matriz austenítica e assim, contribuindo não somente para a iniciação da corrosão sobre tensão, mas também a propagação de trinca.

Cigada et al (1982) relatam que a redução à resistência à corrosão sob tensão não é devida à precipitação de carbonetos ricos em cromo, que podem ter sido incrementadas pela presença da martensita. Eles sugerem que isto está relacionado ao aumento do nível interno de micro-tensões as quais são produzidas pela reordenação recíproca das fases da austenita e martensita.

Em meio às investigações, Cigada et al (1982) descobriram que os aços 304L e 316L deformados de 10% a 15% a temperatura ambiente, seguido de um tratamento térmico de 400°C, apresentaram um incremento na resistência à susceptibilidade à trinca da corrosão sob tensão. Entretanto, nos aços deformados a - 196°C e tratados a 400°C, ocorreu uma redução na resistência à corrosão sob tensão.

2.6 SENSITIZAÇÃO NA SOLDAGEM DE AÇOS AUSTENÍTICOS

A sensitização, quando ocorre na soldagem, 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 (Figura 10).

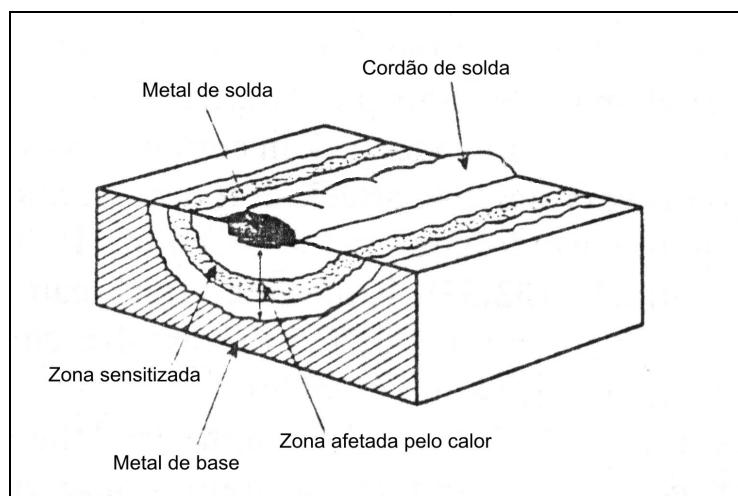


Figura 10 – Zonas de uma solda em um aço inoxidável austenítico (Sedricks, 1996).

A formação das zonas pobres em cromo nos contornos de grão requer uma combinação específica de tempo, temperatura e composição. No material adjacente à solda, essa combinação pode ou não ocorrer, dependendo de um certo número de fatores. A susceptibilidade à corrosão em materiais soldados depende dos fatores descritos a seguir.

- Composição e microestrutura do metal de base e do metal de solda.
- Condições metalúrgicas do metal de base antes da soldagem (histórico térmico anterior e histórico do trabalho mecânico sofrido pelo mesmo).
- Processo de soldagem (TIG, MIG, eletrodo revestido, etc.).
- Tipo de atmosfera protetora.

- Espessura do material a ser soldado, extensão e geometria do depósito;
- Energia de soldagem.
- Temperatura a que o material é submetido antes e depois da soldagem.

Segundo Lundin et al (1986) 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, independentemente 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, o que provoca a precipitação de grande quantidade de carbonetos de cromo nos contornos de grãos e discordâncias, causando o empobrecimento de cromo na região (Lundin et al, (1986)). Isto pode ser observado através da Figura 11.

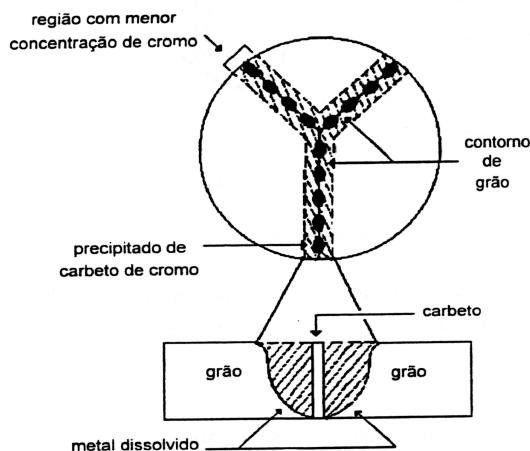


Figura 11– Sensitização em aços inoxidáveis austeníticos (Costa e Silva, 1988).

2.7 AVALIAÇÃO DA SENSITIZAÇÃO

A metodologia de determinação da sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos utiliza as práticas utilizadas pela norma ASTM 262, por meio da prática A, que utiliza o ácido oxálico (para os aços da classe 304) e o perclorato de amônia (para o aço da classe 316) para o ataque da superfície do material e revelação de sua estrutura, juntamente com os carbonetos precipitados ao longo dos contornos de grãos. Entretanto essas técnicas têm três deficiências principais:

- Não quantificam o grau de sensitização;
- Não são rápidas.
- São destrutivas.

A norma ASTM A 262 93 apresenta as seguintes microestruturas para avaliação de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos:

Estrutura “*Step*” → degraus entre grãos, não há sensitização;

Estrutura “*Dual*” → *ditches* nos contornos de grão, mas não chegam a circundar-los completamente;

Estrutura “*Ditch*” → um ou mais grãos completamente circundado por *ditches*.

As figuras 12, 13 e 14 apresentam micrografias destas estruturas citadas na norma ASTM A 262.

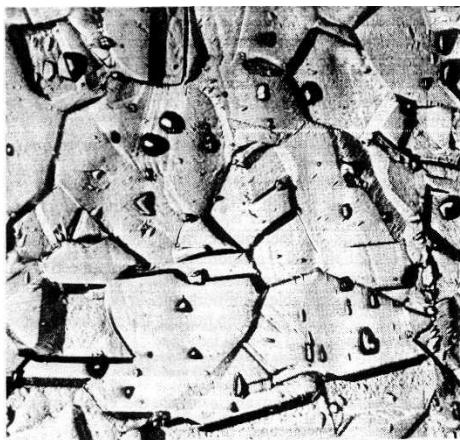


Figura 12 – Estrutura “step” 500X (ASTM, 1994).

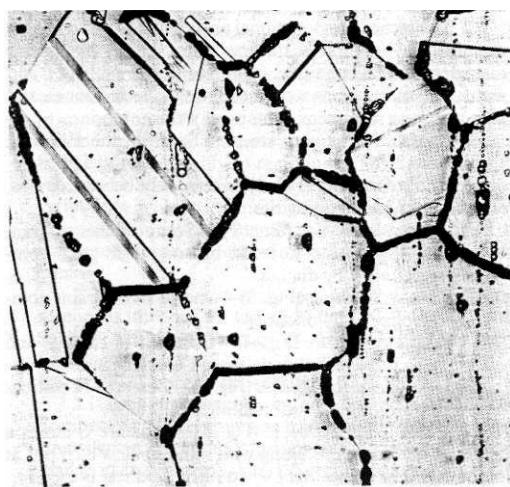


Figura 13 – Estrutura “dual” 250x (ASTM, 1994).

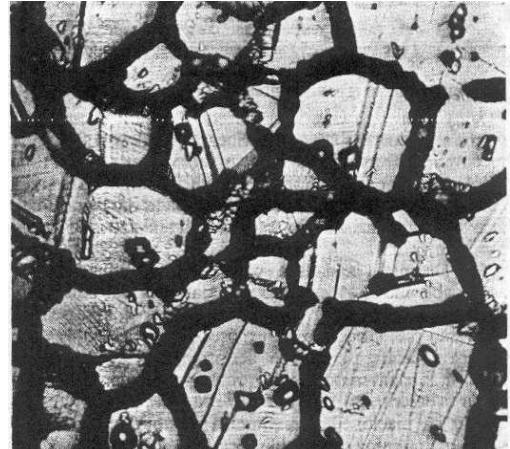


Figura 14 – estrutura “ditches” 500x (ASTM, 1994).

A avaliação microestrutural de amostras contendo estruturas “*step*” ou àquelas que apresentam os grãos completamente rodeados por “*ditches*” pode ser feita de maneira rápida e direta. Nos casos onde aparecem estruturas do tipo “*dual*”, será necessário efetuar uma investigação mais extensiva. Se for encontrado um grão completamente rodeado por “*ditches*”, esta estrutura deverá ser classificada como “*ditch*” (ASTM 1994).

2.8 TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CÍCLICA (PERC)

Para este ensaio, o corpo de prova (eletrodo de trabalho) é submetido a uma varredura de potencial na direção anódica a partir do potencial de corrosão (varredura de ativação), até atingir a região de passivação, quando então a direção de varredura é revertida até o potencial de corrosão (varredura de reativação). Neste experimento, o grau de sensitização é determinado pela razão entre a máxima corrente gerada pela varredura de reativação (I_r) e a máxima corrente gerada pela corrente de ativação (I_a): I_r/I_a (Akashi et al, 1980). É comum utilizar-se a solução 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN a 30°C como eletrólito e o valor de 1mv/s como velocidade de varredura.

A Figura 15 mostra curvas potenciocinéticas típicas obtidas através da técnica PERC, para um material não sensitizado (Figura 15a) e para um material sensitizado (Figura 15b), respectivamente. Detectam-se nestes gráficos o pico máximo de corrente gerado pela energia de ativação (I_a) e o pico máximo de corrente gerado pela varredura de reativação (I_r), presente apenas no ensaio da amostra sensitizada.

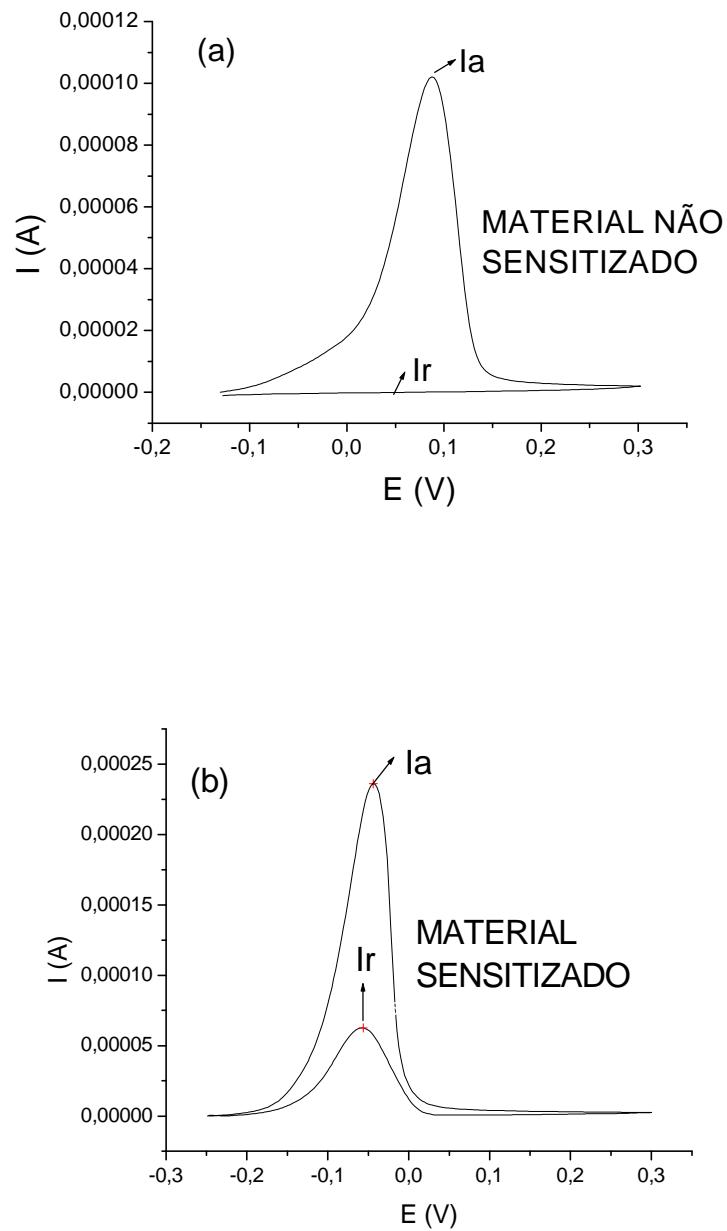


Figura 15 - Curvas típicas obtidas através da técnica PERC para o material não sensitizado (a) e material sensitizado (b).

A relação entre o método PERC, o teste oxálico e a taxa de corrosão no teste com o ácido sulfúrico (50%)-sulfato férrico (ASTM A 262 – Prática B), para os aços da família 304, é mostrada na Figura 16.

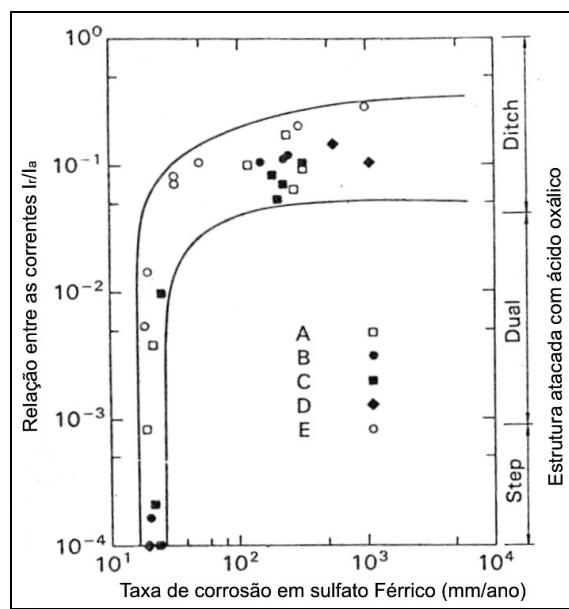


Figura 16 – Comparação entre o método PERC, sulfato férrico-50% ácido sulfúrico e o teste com ácido oxálico para os aços AISI 304 e 304L (Majidi et al, 1986).

No teste PERC, as taxas de corrente (I_R/I_A) menor que 0,001 correspondem a estruturas “step”. Taxas entre 0,001 e 0,05 correspondem a estrutura “dual”. Valores maiores que 0,05 correspondem a estruturas “ditch”. Estas relações aplicam-se para materiais com tamanho de grão ASTM em torno de 3,5 (Majidi et al, 1986).

2.9 SIMULAÇÃO DA EXTENSÃO DA ZONA SENSITIZADA UTILIZANDO PROGRAMA ESPECÍFICO

Recentemente, foi desenvolvido pela empresa SOLDASOFT um “software”, que através dos parâmetros de soldagem, da T_0 e T_i , do processo aplicado e do teor de carbono da liga a ser soldada, consegue prevê a extensão da zona sensitizada e o início da formação do precipitado, tomando como referência, o início da zona de fusão (Figura 17).

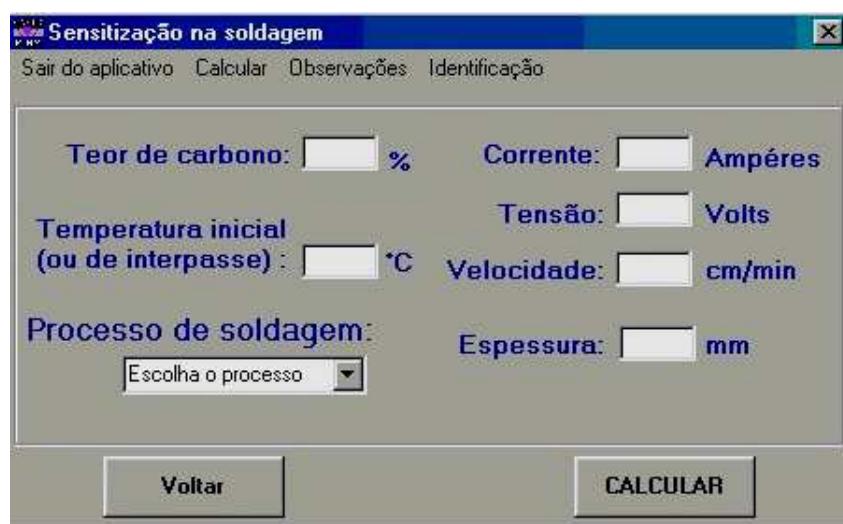


Figura 17 – Tela do programa sensitização.

Na concepção foram considerados os fatores descritos a seguir (Quites 2000)

- Para a determinação das faixas sensitizadas da ZAC presume-se de que a sensitização ocorre entre 500 °C e 850 °C. Não se considera então, os efeitos da temperatura de pico do ciclo térmico, o tamanho de grão na região de maior temperatura da ZAC e a velocidade instantânea de resfriamento.

- Utilizou-se somente os resultados de sensitização publicados para materiais livres de tensões.
- Todos os corpos de prova eram não estabilizados (sem estabilizadores como Nb e Ti) e o teor de carbono variou de 0,016% até 0,082%.
- Os corpos de prova foram aquecidos a 1100°C e resfriados em água. Depois foram aquecidos a 65°C/s a duas temperaturas de pico e resfriados a diferentes velocidades de resfriamento. Para todos os corpos de prova, a velocidade de resfriamento era constante. Assim, o efeito do tamanho de grão na alta ZAC, bem como o efeito da precipitação e dissolução de carboneto durante a fase de aquecimento, estão considerados no experimento de modo indireto.
- Conclui-se, baseado no item anterior, que este experimento não simula adequadamente o ciclo térmico de soldagem. Logo, foi criado um modelo para soldagem baseado nos resultados experimentais, mas este modelo terá que ser testado em laboratório e aplicados os devidos fatores de correção.
- Os experimentos foram realizados em apenas duas temperaturas de pico (1000°C e 800°C). Embora não se possa depreender daí a lei de variação da velocidade crítica de resfriamento com a temperatura, pode-se supor, como primeira aproximação, a variação linear.
- Os ataques químicos realizados foram de dois tipos: (a) com ácido oxálico segundo a A262, prática A e (b) segundo a A262, prática E, modificada por Strauss, empregando três dias de exposição.

1.1. POSICIONAMENTO DO PROBLEMA

Aços com teores de cromo superiores a 11% têm a capacidade de formar uma película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva. Esta película protege o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos inorgânicos ou orgânicos), conferindo ao metal uma grande resistência à corrosão. Estes aços recebem a denominação de inoxidáveis. Além disso, a adição de outros elementos de liga (molibdênio, níquel e nitrogênio) aumenta mais ainda a resistência à corrosão (Sedriks, 1996).

Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente, segundo a formulação de *Schaeffler* ou *DeLong* (Solomon e Devine, 1982)) são chamados de austeníticos, por apresentarem esta fase estável em temperaturas até mesmo inferior à ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade (Eckenrod e Pinnow, 1984), mas, no entanto, apresentam elevado custo principalmente devido ao níquel adicionado, e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão (Potgieter e Cortie, 1991).

O fenômeno da sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos, que consiste na precipitação de carbonetos nos contornos de grão e no empobrecimento em cromo da região vizinha, tornando o material susceptível à corrosão intergranular, tem sido bastante investigado. A sensitização requer uma combinação específica de tempo, temperatura e composição, e quando ocorre na soldagem normalmente está associada à zona afetada pelo calor (ZAC) da solda. A certa distância do cordão de solda, o material experimenta temperaturas a níveis de sensitização (500°C a 800 °C) por um período de tempo, suficiente para ocorrer a precipitação de grande quantidade de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, causando o empobrecimento de cromo (Lundin et al, 1986). Se o componente soldado é posteriormente exposto em um ambiente agressivo a área sensitizada pode então, sofrer um processo de corrosão intergranular ou fratura ao longo dos contornos de grão se uma tensão estiver presente.

Alguns aspectos com relação à cinética que envolve tanto o processo de precipitação de carbonetos como o processo de difusão de cromo para a região empobrecida nesse elemento e outros fatores correlatos tais como: composição química do aço austenítico, tamanho do grão, processos de soldagem, energia de soldagem e quantidade de trabalho a frio, etc., apresentam ainda algumas partes obscuras e controversas.

A indústria petrolífera utiliza a soldagem para reparo de alguns equipamentos de aços inoxidáveis da planta de refino. Em função dos níveis de energia gerados durante o reparo e/ou decorrentes da temperatura de operação, pode ocorrer com determinada freqüência o processo de sensitização. Este problema metalúrgico pode vir a comprometer o processo de produção da unidade de refino.

Visando controlar este fenômeno, foi desenvolvido para a Petrobrás um software capaz de identificar a extensão das zonas atacadas pelo fenômeno da sensitização (QUITES, 2000.). Para validar este software, foi proposto ao Laboratório de Engenharia de Soldagem (ENGESOLDA-UFC) o estudo da sensitização em soldagens realizadas com aços AISI 304, AISI 304L, AISI 316 e AISI 316L, utilizando os processos eletrodo revestido, TIG e MIG com variação da energia de soldagem em três níveis.

Este trabalho gerou a dissertação de mestrado “**AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO SENSITIZADA NA SOLDAGEM DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS**” do aluno de mestrado Temístocles de Sousa Luz, defendida em Outubro de 2002.

Em virtude do grande embasamento técnico gerado por este trabalho, torna-se primordial a sua continuidade, norteado pelos resultados e questionamentos, que surgiram durante as execuções dos experimentos, para que se possa aprimorar o software SENSITIZAÇÃO, desenvolver uma metodologia mais adequada para a varredura da ZAC através do método PERC, ampliar o estudo para outros tipos de aços inoxidáveis austeníticos.

1.2. OBJETIVO

Desenvolver uma metodologia que possibilite detectar e avaliar a extensão da zona sensitizada nos aços inoxidáveis, resultante do processo de soldagem. Para isto será desenvolvida uma célula eletroquímica que possibilite, no campo, a detecção de regiões sensitizadas, de forma pontual, rápida e não destrutiva. Serão avaliados os efeitos da energia de soldagem, do tamanho de grão e da deformação no fenômeno da sensitização.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável 316L - (A).....	44
Tabela 2 - Composição química dos aços empregados no trabalho.....	47
Tabela 3 - Parâmetros para as soldagens com o processo eletrodo revestido.....	48
Tabela 4 - Resultado da simulação para a soldagem do AISI 304 com eletrodo revestido.....	71
Tabela 5 – Comparação entre as técnicas utilizadas na medição da extensão sensitizada.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Aço AISI 321 sensitizado a 600°C por 100 h (Silva 2001).....	7
Figura 2 - Efeito do carbono no diagrama de fases de um aço 18Cr-8Ni (Honeycombe 1995).....	10
Figura 3 - Curvas de sensitização relacionando temperatura, tempo e teor de carbono (Gentil, 1996).....	10
Figura 4 - Relação entre o fósforo e o nitrogênio no contorno de grão a 700 °C (Lundin et al 1986).....	14
Figura 5 - Efeito do Molibdênio na redução da sensitização do aço inoxidável com 18% Cr -15%Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (Lundin et al 1986).....	17
Figura 6 - Resposta das ligas 304LA (0,002%N) e 304LN-A (0,13%N) ao teste modificado de Strauss (Mulford et al 1983).....	19
Figura 7 - Curva Tempo-temperatura para $M_{23}C_6$ e Nb(Ti)C em um aço austenítico (Honeycombe1995).....	21
Figura 8 - Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes tipos de contorno de grão no aço inoxidável 304 (Trillo et al 1995). As energias superficiais livres estão apresentadas dentro dos parênteses em mJ/mm^2 a uma temperatura de 1060°C.....	24
Figura 9 - Quantidade de martensita formada em um aço 0,016%C-8,6%Ni-18,5%Cr (círculo aberto) e 0,127%C-8,1%Ni-19,8%Cr (círculo fechado) por deformações a várias temperaturas (Lundin et al 1986).....	29
Figura 10 – Zonas de uma solda em um aço inoxidável austenítico (Sedricks 1996).....	32
Figura 11 – Sensitização em aços inoxidáveis austeníticos (Costa e Silva, 1988).....	33
Figura 12 – Estrutura “step” 500X (ASTM, 1994).....	34
Figura 13 – Estrutura “dual” 250x (ASTM, 1994).....	35
Figura 14 – estrutura “ditches” 500x (ASTM, 1994).....	35

Figura 15 - Curvas típicas obtidas através da técnica PERC para o material não sensitizado (a) e material sensitizado (b).....	37
Figura 16 – Comparação entre o método PERC, Sulfato férrico-50% ácido sulfúrico e o teste com ácido oxálico para os aços AISI 304 e 304L (Majidi et al 1986).....	38
Figura 17 – Tela do programa sensitização.....	39
Figura 18 - Componentes da célula eletrolítica utilizada no teste PERC. Da esquerda para a direita: Tubo Pyrex, pontas de borracha e eletrodos.....	42
Figura 19 – Imagem mostrando o posicionamento da célula eletroquímica sobre a amostra soldada.....	42
Figura 20 - interface gráfica do SENSISTEEL 1.0.....	43
Figura 21 – Esquema de amostragem da execução dos ensaios PERC na ZAC..	49
Figura 22. Seção transversal da solda indicando os parâmetros medidos.....	50
Figura 23 - Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 450°C (24h) (a) (banco de dados do SENSISTEEL 1.0) e o resultado do ensaio PERC (b) (obtido com a célula eletroquímica).....	52
Figura 24 - Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 600°C (24h) (a) e o resultado do ensaio PERC (b).....	52
Figura 25 - Micrografia do aço AISI 304L exposto a 500°C (96h) (a) e o resultado do ensaio PERC (b).....	53
Figura 26– Microestrutura do aço AISI 316L como recebido (1189X) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) e microscopia ótica (b).....	54
Figura 27. – Espectro de análise de energia dispersiva de raios – X em amostra de aço AISI 316L no estado como recebido.....	55
Figura 28 – Ensaios PERC do aço 316L - (A) como recebido.....	56
Figura 29 – Microestrutura do aço AISI 316L - (A) tratado termicamente à temperatura de 675°C por 10h (1264X), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (a) e por microscopia ótica (b).....	57
Figura 30 - Micrografia de amostra do aço 316L - (A) como recebido e submetido à temperatura de 675°C por 10h (632X), obtida por microscopia eletrônica de	

varredura (MEV). Micro região contendo os primeiros precipitados de carboneto cromo.....	58
Figura 31 - Espectro EDX da região do contorno de grão mostrado na Figura 30.....	59
Figura 32 - Ensaio PERC do aço 316L submetido à temperatura de 675°C por 10h. Micro-região com a ocorrência dos primeiros precipitados.....	59
Figura 33 - Micrografia de amostra do aço 316L - (A) laminado 5% e submetido à temperatura de 675°C por 10h (613X). Os pontos escuros são resíduos de baquelita do processo de embutimento da amostra.....	61
Figura 34 - Micrografia de amostra do aço 316L - (A) laminado 15% e submetido à temperatura de 675°C por 10h (1154X).....	61
Figura 35 - Micrografia de amostra do aço 316L (A) solubilizada, obtida por microscopia ótica.....	62
Figura 36 – Micrografia de amostra do aço 316L solubilizado, laminado 5% (a) e 15% (b), obtidas por microscopia ótica.....	63
Figura 37 – Resultado do ensaio PERC do aço 316L – (A) solubilizado, laminado 5% (a) e 15%(b).....	64
Figura 38– Micrografia de amostra do aço 316L – (A)solubilizado, laminado 15% e (a) e o EDX (b).....	65
Figura 39– Dependência da razão Ir/la com a distância da linha de fusão do aço AISI 316L - (B) soldado com energias de 0,7 kJ/mm (a), 1,2 kJ/mm (b) e 2,2 kj/mm (c).....	68
Figura 40 – Micrografias da zona afetada pelo calor do aço AISI 316L – (B) soldado com energias de soldagem de 0,7 kJ/mm (a), 1,2 kJ/mm (b) e 2,1 kJ/mm (c), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
Figura 41 - Dependência da razão Ir/la com a distância da linha de fusão do aço AISI 304 soldado com energias de soldagem de 0,7 kJ/mm (a), 1,2 kJ/mm (b) e 2,2 kj/mm (c). O início e o fim da região sensitizada estão representados por lex e Fex respectivamente.....	73

Figura 42 – Micrografia da zona afetada pelo calor do aço AISI 304 (1000X), soldado com o processo eletrodo revestido (0,7 kJ/mm), obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
Figura 43 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão aproximada de 2,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.....	75
Figura 44 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 2,0 mm a 3,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.....	76
Figura 45 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 3,0 mm a 5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.....	76
Figura 46 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 6,0 mm a 9,5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 1,2 kJ/mm.....	77
Figura 47 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão aproximada de 3,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.....	77
Figura 48 - Microestrutura mostrando a extensão aproximada de 3,0 a 5,0 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.....	78
Figura 49 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão aproximada de 5,0 mm a 7,5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.....	78
Figura 50 - Microestrutura mostrando a solda de deposição e uma extensão de 9,5 mm a 10,5 mm da zona de ligação do aço AISI 304, soldado pelo processo eletrodo revestido, com energia de soldagem de 2,2 kJ/mm.....	79

SUMÁRIO

Agradecimentos	V
Resumo	VI
Abstract	VII
Sumário	VIII
Índice de Figuras	IX
Índice das Tabelas	X
1. Introdução	
1.1 Posicionamento do problema	1
1.2 Objetivos	3
2. Revisão Bibliográfica	
2.1 Aços inoxidáveis austeníticos	4
2.2 Sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos	6
2.3 Influência dos elementos de liga na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos	8
2.4 Efeitos da variação do tamanho de grão na sensitização	22
2.5 Efeitos da deformação na sensitização	26
2.6 Sensitização na soldagem de aços austeníticos	32
2.7 Avaliação da sensitização	34
2.8 Técnica de Polarização Eletroquímica de reativação Cíclica	36
2.9 Simulação da extensão da zona sensitizada	39
3. Materiais e Métodos	
3.1 Concepção de célula eletroquímica para medição pontual	41
3.2 Validação do desempenho da célula	43
3.3 Análise dos parâmetros de início de sensitização do aço AISI 316L Utilizando o método PERC	44
3.4 Efeito do grau de encruamento na sensitização do aço AISI 316L – (A).	45
3.5 Efeito da energia de soldagem na sensitização dos aços AISI 316L – (B) e AISI 304	46
3.6 Simulação da soldagem pelo programa sensitização para os aços AISI 316L –(B) e AISI 304	49

4. Resultados e Discussão

4.1 Validação dos resultados PERC realizados pela célula	51
4.2 Efeito do grau de encruamento do aço AISI 316L – (A)	53
4.2.1 Caracterização do material como recebido	53
4.2.2 Análise dos parâmetros de início de sensitização dos aços AISI 316L utilizando o método PERC	56
4.3 Efeito do grau de encruamento no aço AISI 316L – (A)	60
4.3.1 Material como recebido	60
4.3.2 Material Solubilizado	62
4.4. Avaliação da extensão sensitizada do aço AISI 316L – (B) utilizando o programa “Sensitização”	66
4.5 Avaliação da extensão sensitizada do aço AISI 316L – (B) utilizando o método PERC	66
4.6 Avaliação da extensão sensitizada do aço AISI 304 utilizando o programa “Sensitização”	71
4.7 Avaliação da extensão sensitizada do aço AISI 304 utilizando o método PERC	71
4.8 Resultado da extensão sensitizada para os aços AISI 316L - (B) e AISI 304 obtido com as diversas técnicas empregadas	79
5. Conclusões	81
6. Sugestões para trabalhos futuros	82
7. Referências Bibliográficas	83