

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇO
INOXIDÁVEL FERRÍTICO UNS S43932

Raylander Rocha Pessoa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Dr. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2008

PESSOA, RAYLANDER ROCHA

Estudo da resistência à corrosão em
juntas soldadas de aço inoxidável ferrítico
UNS S43932 [Rio de Janeiro] 2008

IX. 108 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.
Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2008)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Corrosão

2. Aço inox ferrítico UNS S43932

3. Soldagem MIG com metal de adição
ER430LNb e ER308LSi

I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

A DEUS, que me deu saúde e paz para superar mais este desafio
À meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram em todas as decisões
À minha esposa e filho que tanto amo!

Agradecimentos:

Desejo registrar aqui meus sinceros agradecimentos, aos que de alguma forma contribuíram na realização e conclusão deste trabalho.

Ao professor D. Sc. José Antônio Ponciano, orientador, e ao seu chará, o pesquisador M. Sc. José Antônio Nunes, co-orientador, pela paciência e dedicação mostrada ao longo deste trabalho.

À antiga Acesita, hoje ArcelorMittal Inox Brasil, nas pessoas de seu Diretor de Operações – Paulo Magalhães, do Gerente Geral de Inox – Clênio Guimarães e do Gerente e amigo pessoal – Alexandre Serrano, pelo constante apoio que me brindaram ao longo de todo o curso, bem como aos amigos Ronaldo Claret e Antônio Luiz Cerize que foram as primeiras pessoas que acreditaram na minha capacidade, viabilizando minha participação no curso de mestrado.

Aos amigos técnicos e pesquisadores do Centro de Pesquisas que sempre estiveram à disposição para me auxiliar no que fosse preciso. Em especial às equipes dos laboratórios de soldagem e corrosão pela confecção das amostras e realização de parte dos ensaios, leitura crítica e discussão de algumas partes do trabalho.

Ao amigo e colega Rodney, Pesquisador da ArcelorMittal Inox Brasil, pela leitura crítica e discussão do trabalho.

Aos amigos da Metalurgia Inox, que durante este período, me auxiliaram a superar mais um desafio pessoal e profissional. À equipe do Laboratório Inox pela realização dos ensaios fora de rotina, em especial ao Técnico Metalúrgico Wesley Castro pela prontidão e qualidade no atendimento às solicitações.

Às grandes amigas que construí no curto período que estive no Rio de Janeiro e na COPPE.

Aos estagiários Wallace e Leticia e aos alunos de iniciação científica Leonardo e Jacqueline que muito me auxiliaram na preparação das amostras e realização dos ensaios.

Aos professores do Laboratório de Corrosão da UFRJ/COPPE que muito me auxiliaram na orientação e troca de idéias sobre temas diversos relacionados à esta dissertação.

À minha família ROCHA PESSOA, que aumentou durante este período, pois me casei com uma maravilhosa mulher que me deu um filho abençoado por DEUS. Amo todos vocês!

Por fim, agradeço a DEUS por ter me proporcionado esta oportunidade e pela força, saúde e perseverança que me foi dada durante toda minha vida.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇO
INOXIDÁVEL FERRÍTICO UNS S43932

Raylander Rocha Pessoa

Março/2008

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A utilização de metais de adição, confeccionados em aços inoxidáveis ferríticos para soldagem MIG (Metal Inert Gas), tem aumentado cada vez mais na indústria em substituição aos consumíveis austeníticos para a união de aços inoxidáveis ferríticos. Além do menor custo, tem-se verificado que as soldas, obtidas com esse metal de adição, apresentam qualidade equivalente, ou superior, àquelas obtidas com arames austeníticos. Dentro deste escopo, o presente trabalho avalia comparativamente a resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico UNS S43932, soldado pelo processo MIG, com metal de adição de aço inoxidável austenítico (ER308LSi) ou ferrítico (ER430LNb). Ensaios de polarização, impedância e imersão/emersão alternadas foram realizados em alguns ambientes pré-definidos que servem como parâmetro de comparação para a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. As curvas de polarização e os diagramas de Bode, obtidos em NaCl 3,5% (pH3 e pH7), a exemplo das curvas de polarização obtidas em H₂SO₄, sugerem que o metal de adição ER430LNb possui melhor resistência à corrosão quando comparado ao metal de adição ER308LSi. Os resultados de imersão/emersão alternadas não demonstraram diferença de comportamento entre os aços testados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE IN WELDED FERRITIC STAINLESS
STEEL UNS S43932

Raylander Rocha Pessoa

March/2008

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical Engineering Materials Science

The use of weld metals, made of ferritic stainless steels for MIG (Metal Inert Gas) welding process, has been considerable increasing in the industry replacing the consumable austenitic for the union of ferritic stainless steels. Besides the smallest cost, it has been verifying that the welds, obtained with this weld metal, present equivalent quality, or higher, than those obtained with austenitic wires. Inside of this scope, the present work evaluates comparatively the corrosion resistance of the ferritic stainless steel UNS S43932, welded by the MIG process, with weld metal of austenitic stainless steel (ER308LSi) or ferritic (ER430LNb). Polarization tests, impedance and alternate immersion/emersion were made in some predefined environments that provide as comparison parameter of corrosion resistance for the stainless steels. The polarization curves and the Bode diagrams obtained in NaCl 3,5% (pH3 and pH7), i.e. the polarization curves obtained in H₂SO₄, suggest that the weld metal ER430LNb has better corrosion resistance when compared to the weld metal ER308LSi. The alternate immersion/emersion results did not demonstrate different performance among the tested steels.

ÍNDICE ANALÍTICO

	PÁGINA
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1 – OBJETIVOS:	3
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1 – AÇOS INOXIDÁVEIS:	4
II.1.1 – Definição:	4
II.1.2 – Tipos de aços inoxidáveis:	5
II.1.3 – Austeníticos x Ferríticos:	7
II.2 – AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS:	11
II.2.1 – Efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos:	12
II.2.2 – Aço inox ferrítico UNS S43932:	14
II.3 – RESISTÊNCIA À CORROSÃO:	19
II.3.1 – Corrosão localizada por pites:	20
II.3.2 – Corrosão intergranular:	21
II.3.3 – Corrosão galvânica:	24
II.3.4 – Diagrama de Pourbaix:	26
II.4 – ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO:	28
II.4.1 – Curva de polarização:	28
II.4.2 – Diagrama de impedância:	35
II.4.3 – Imersão/emersão alternadas:	39
II.5 – PROCESSO DE SOLDAGEM:	41
II.5.1 – Principais tipos de transferência:	42
CAPÍTULO III - METODOLOGIA E MATERIAIS.....	44
III.1 – SOLDAGEM DAS AMOSTRAS:	45
III.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS ENSAIOS DE CORROSÃO:	46
III.2.1 – Polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 - 1N:	47
III.2.2 – Polarização potenciodinâmica e impedância em NaCl 3,5%:	48
III.2.3 – Imersão/emersão alternadas em NaCl 3,5%:	50
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
IV.1 – SOLDAGEM DAS AMOSTRAS:	53

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA:.....	54
IV.2.1 – Material: UNS S43932 com solda ER430LNb:.....	54
IV.2.2 – Material: UNS S43932 com solda ER308LSi:	56
IV.3 – ENSAIOS DE CORROSÃO:.....	57
IV.3.1 – Polarização potenciodinâmica:	57
IV.3.2 – Espectroscopia de impedância eletroquímica:.....	71
IV.3.3 – Imersão/emersão alternadas:.....	79
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	100
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são reconhecidamente materiais de grande importância no cenário mundial, graças às suas características mecânicas, resistência à corrosão, beleza e assepsia. Eles compõem peças-chave de equipamentos que exigem elevada resistência à corrosão na maioria das indústrias químicas, petroquímicas, de energia e de processos, possuindo uma importância econômica e tecnológica muito superior ao demonstrado pelo total consumido [1]. Por exemplo, na década de 70, os aços inoxidáveis representaram menos de 2% do total de aço produzido nos Estados Unidos.

Nos últimos anos, tem-se observado um aumento exacerbado do preço do Ni (níquel) (Figura I.1), elemento de liga que caracteriza os aços inoxidáveis da série austenítica. Outro elemento de liga que é de suma importância aos aços inoxidáveis austeníticos, e também teve seu preço “inflacionado”, é o Mo (molibdênio) (Figura I.2) que está presente no aço inoxidável AISI316 (AISI – Association of Iron and Steel Industry).

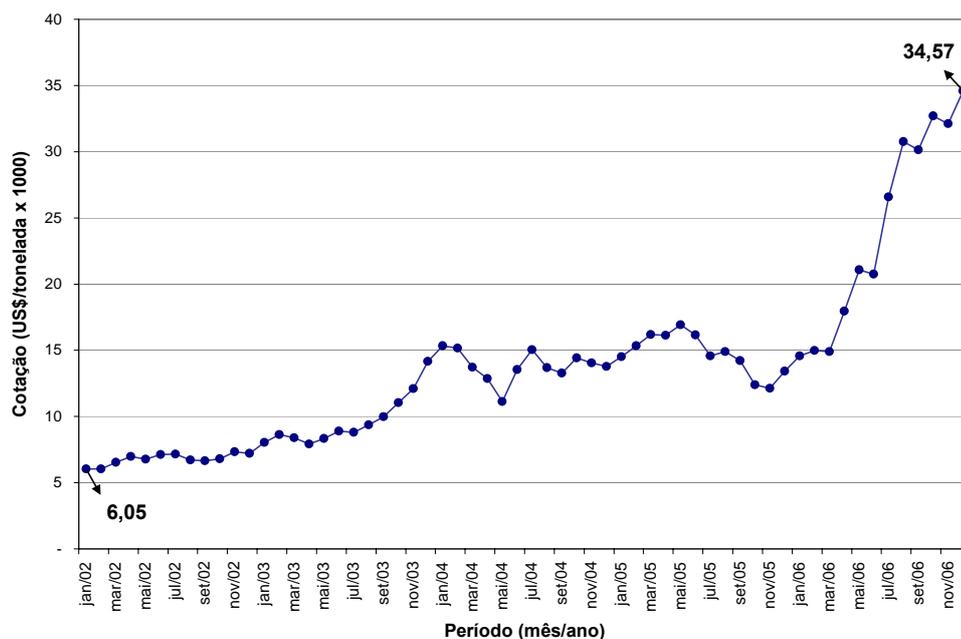


Figura I.1: Cotação de Níquel - Média Mensal 2002 a 2006. [2]

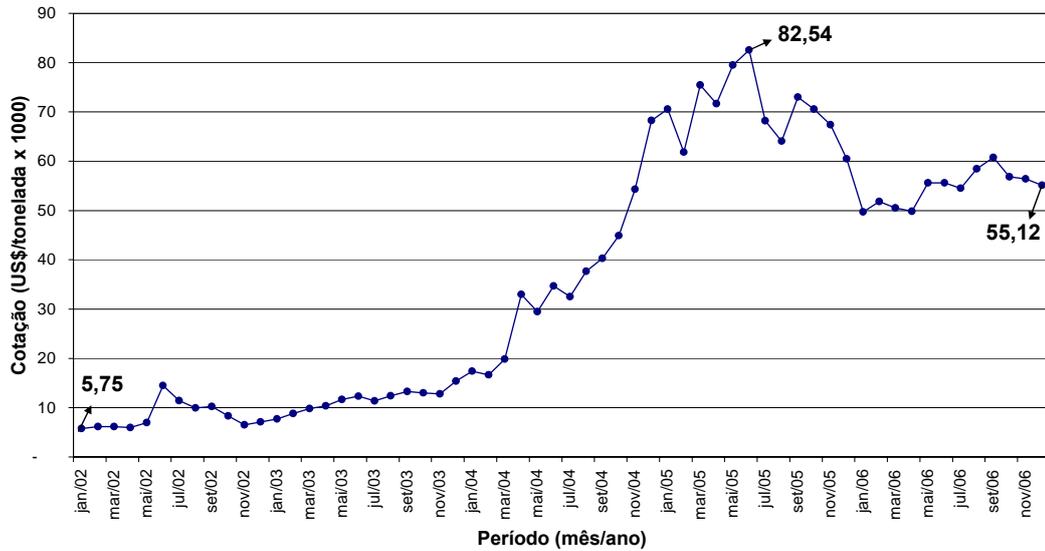


Figura I.2: Cotação de Molibdênio - Média Mensal 2002 a 2006. [2]

Diante deste quadro econômico mundial de ligas, o mercado vem buscando alternativas de aços inoxidáveis que possuam características de trabalhabilidade e resistência à corrosão mais próxima àquelas apresentadas pelo aço AISI304, que é o aço inoxidável mais consumido no mundo, possuindo em sua composição química em torno de 8 a 10% de Ni.

Em alguns países como a China, optou-se por substituir o aço AISI304 pelos aços inoxidáveis austeníticos da série 200, que substituem em sua composição o Ni pelo Mn (manganês). Porém, o mercado brasileiro tem optado pela utilização de aços inoxidáveis ferríticos (série 400), que possuem outros elementos de liga, não tão voláteis no mercado internacional atualmente, como é o caso do nióbio (Nb) e o titânio (Ti), que são elementos estabilizantes e inibem a formação de carbonetos de cromo e a conseqüente corrosão intergranular. Um aço ferrítico que vem substituindo o AISI304 em algumas aplicações com sucesso é o aço inoxidável ferrítico UNS S43932 (aço 439 da norma UNS – Unified Numbering System), estabilizado com titânio e nióbio para um melhor desempenho em corrosão, soldagem e estampagem.

I.1 – OBJETIVOS:

O principal objetivo do presente trabalho envolve o estudo comparativo da resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico UNS S43932, soldado pelo processo MIG (Metal Inert Gas), com metal de adição de aço inoxidável austenítico (ER308LSi) ou ferrítico (ER430LNb), utilizando-se de ensaios de polarização, impedância e imersão/emersão alternadas, em alguns ambientes pré-definidos que servem de parâmetro de comparação para resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

Ao final do trabalho, objetiva-se definir a melhor combinação entre metal base ferrítico e metal de adição (ferrítico ou austenítico), além de avaliar a influência do cordão de solda sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico UNS S43932, visando a substituição do aço inoxidável AISI304 em aplicações de corrosividade moderada e que exigem solda, como por exemplo: cubas, coifas, fogões, fornos elétricos, microondas, geladeiras, utensílios domésticos, revestimentos internos e mesa de pias.

Também serão sugeridas algumas idéias para trabalhos futuros, que poderão ser desenvolvidos dentro da própria ArcelorMittal Inox Brasil ou não.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – AÇOS INOXIDÁVEIS:

II.1.1 – Definição:

Segundo Sedriks [1] e o ASM Specialty Handbook [4], os aços inoxidáveis são ligas de ferro contendo um mínimo de 11% de cromo, aproximadamente, quantidade suficiente para prevenir a formação de óxidos de ferro em diversos ambientes, como por exemplo, atmosferas desprovidas de poluição, como as rurais (Figura II.1) [1]; sendo esta característica a que deu a esses materiais o nome de não oxidável (inoxidável). Sua resistência à corrosão é proporcionada por uma fina camada de óxido de cromo, impermeável e aderente, que envolve toda a superfície do material, à qual pode ser auto regenerativa em vários ambientes e condições, impedindo a ação de agentes agressivos [5]. Essa camada é denominada filme de passivação.

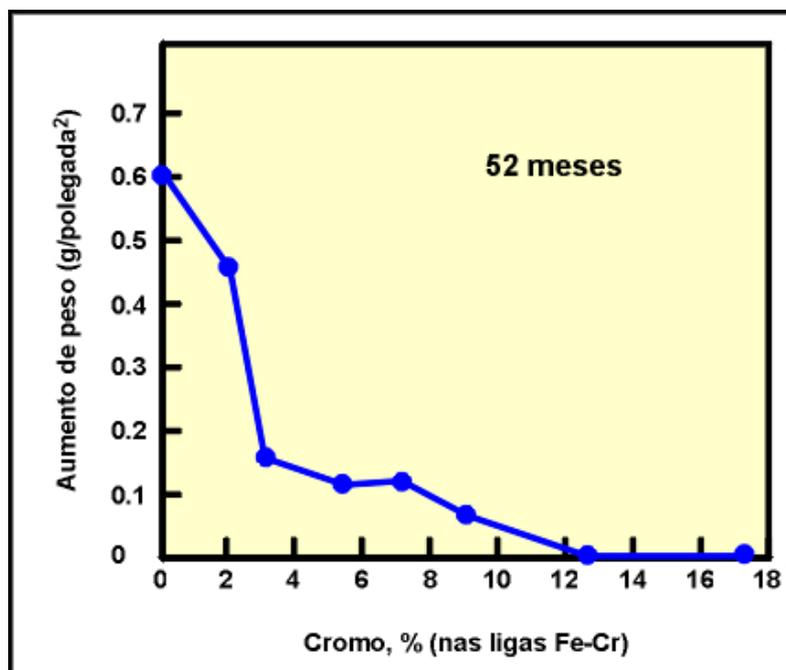


Figura II.1: Oxidação das ligas Fe-Cr em atmosferas rurais em 52 meses. [1]

Os aços ligados são produzidos para cobrir uma larga escala de propriedades mecânicas e físicas para aplicações distintas. Além de ferro e cromo, todo aço inoxidável possui um pouco de carbono, sempre com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da liga, geralmente na faixa de 0,01 a 0,50%, podendo chegar acima de 1,00%, como é o caso do aço inoxidável martensítico 440 usado em embreagens eletromagnéticas [4]. Porém, a quantidade de carbono deve ser bem controlada, pois quanto maior a sua quantidade na liga, maior é a quantidade de cromo necessária, devido ao fato de o carbono retirar da liga, algo próximo de 17 vezes sua massa em cromo para formar carbonetos, efeito este chamado de sensitização, que compromete a resistência à corrosão do material na região próxima ao contorno de grão, pois essa zona fica empobrecida em cromo livre dos carbonetos.

Outros elementos de liga são adicionados para melhorar a resistência à corrosão, trabalhabilidade e propriedades mecânicas. Dentre estes se destacam níquel, molibdênio, cobre, titânio, nióbio, silício, alumínio, enxofre e outros que provocam alterações metalúrgicas [4,6].

II.1.2 – Tipos de aços inoxidáveis:

Costuma-se dividir os aços inoxidáveis em cinco grupos distintos [7]: austenítico, ferrítico, martensítico, duplex e endurecível por precipitação; sendo os três primeiros os mais comumente selecionados nas mais diversas aplicações.

Os aços austeníticos (série 200 e 300) que compõem a maior família em número de ligas e aplicações, caracterizam-se pela estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (CFC), por serem não magnéticos e não endurecíveis por tratamento térmico, possuindo em sua composição química aproximadamente 18%Cr e 8%Ni em massa para a série 300, 15%Cr e 7%Mn em massa para a série 200 [4]. Estes aços são de excelente trabalhabilidade, com elevada ductilidade, podendo ser substancialmente endurecidos por trabalho a frio [1,4]. Os aços austeníticos, baixa liga, podem vir a ser magnéticos devido à transformação da austenita em martensita, proveniente de trabalho a frio, deformação intensa, operações de usinagem ou conformação [8].

Os aços ferríticos (série 400) caracterizam-se pela estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado (CCC), a mesma característica do ferro à temperatura ambiente. Esta liga é magnética e não pode ser endurecida por tratamento térmico, possuindo em sua composição química em torno de 11 a 30% de cromo, e valores residuais de elementos austenitizantes como Ni, C e N. Sua principal vantagem é a resistência à corrosão sob tensão em presença de cloreto, corrosão atmosférica e oxidação, oferecidas a um baixo custo em relação aos demais aços inoxidáveis. Porém como este aço é de difícil soldabilidade, são adicionados, em alguns casos, elementos estabilizantes (Ti e Nb) que previnem a sensitização e melhoram o seu desempenho em soldagem [4].

Os aços martensíticos (também da série 400) caracterizam-se pela estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) e por serem magnéticos, podendo ser endurecidos e temperados por tratamento térmico, como o aço carbono baixa liga, porém com elevada resistência à corrosão, característica dos aços inoxidáveis [4]. Possuem em torno de 11,5 a 18%Cr e 0,15 a 1,00%C, e quanto maior o teor de carbono (C), maior a sua resistência ao desgaste abrasivo, porém com uma perda considerável em ductilidade e tenacidade. Alguns elementos de liga, como Ni e Mo, podem ser adicionados com o intuito de melhorar sua tenacidade e resistência à corrosão, porém esta adição deve ser limitada, pois adições em grandes quantidades podem resultar em uma microestrutura não totalmente martensítica [4].

O aço duplex caracteriza-se pela presença de duas fases microestruturais distintas – fases austenítica e ferrítica. É uma liga moderadamente magnética, não endurecível por tratamento térmico, com elevados teores de cromo (18 a 26%), níquel (4 a 8%) e molibdênio (3 a 5%), o que lhes proporciona uma resistência à corrosão sob tensão fraturante superior à liga austenítica, uma melhor tenacidade e ductilidade em relação à ferrítica, e propriedades mecânicas (LR e LE) até duas vezes maiores que aquelas dos aços inoxidáveis austeníticos [4]. Possui uma limitação quando se faz necessária soldagem em campo, pois essa operação exige um elevado controle dos parâmetros de soldagem para que não ocorra um grande desequilíbrio entre as fases existentes que deve ser de 1:1, já que relações diferentes podem comprometer seu

desempenho em relação à corrosão [1].

Os aços endurecíveis por precipitação são ligas cromo - níquel que, como o próprio nome sugere, podem ser endurecíveis por tratamento térmico. Subdividem-se em martensíticos, semi austeníticos e austeníticos. Os martensíticos são geralmente fornecidos nas condições martensíticas e o endurecimento por precipitação é alcançado por um tratamento de envelhecimento/encruamento na parte fabricada. Os aços semi austeníticos são fornecidos na condição austenítica, sendo essa austenita transformada em martensita por tratamento térmico antes do endurecimento por precipitação. Os aços austeníticos são endurecidos através de precipitação mantendo-se a própria fase austenítica.

Dentre os aços expostos, o mais consumido atualmente é o aço inoxidável austenítico AISI304, porém devido a fatores mercadológicos já citados, como a elevação de preços do níquel, existe uma crescente substituição deste pelos aços inoxidáveis ferríticos.

II.1.3 – Austeníticos x Ferríticos:

O crescente uso de arames inoxidáveis ferríticos para a soldagem de aços inoxidáveis ferríticos, tornou fundamental o conhecimento do comportamento destes arames durante o processo de soldagem e das características da junta soldada. Além do menor custo, a vantagem do uso dos arames ferríticos é a proximidade dos valores do coeficiente de expansão térmica destes com o coeficiente do metal base. O uso de arames inoxidáveis austeníticos pode levar ou acelerar a ocorrência de fadiga térmica em função das diferentes dilatações térmicas dos materiais.

Renaudot et al [3] realizaram testes em um arame ferrítico estabilizado ao nióbio e concluíram que os cordões de solda obtidos mostraram boa qualidade de forma, microestrutura, ductilidade e resistência à corrosão intergranular. E ainda afirmam que a qualidade da junta soldada realizada com o arame ER430LNb foi pelo menos a mesma obtida com o arame austenítico ER308LSi.

Os aços inoxidáveis ferríticos têm baixo nível de intersticiais ($C+N < 300$ ppm) e podem ser estabilizados com titânio e/ou nióbio. Têm boa ductilidade e promovem a estabilidade da ferrita em alta temperatura. A adição de nióbio nos aços inoxidáveis ferríticos promove a precipitação de uma fase intermetálica do tipo Fe_2Nb que melhora a resistência mecânica e, em particular, a resistência à fluência em alta temperatura [9].

Os aços ferríticos, ao contrário dos austeníticos, apresentam alta condutividade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica o que faz com que eles tenham melhor desempenho que os austeníticos em aplicações onde possa ocorrer fadiga térmica, ou seja, em situações onde ocorrem ciclos térmicos [10].

Os coeficientes de expansão térmica dos aços inoxidáveis ferríticos são menores do que os dos aços austeníticos (Tabela II.1) [14], fazendo com que os ferríticos sejam menos sensíveis ao fenômeno de oxidação em alta temperatura.

Tabela II.1 – Coeficiente de expansão térmica dos aços inoxidáveis ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$). [14]

Aço	20 °C – 100 °C	20 °C – 200 °C	20 °C – 400 °C	20 °C – 600 °C	20 °C – 800 °C
409	10,5	11,0	11,5	12,1	12,8
439	10,2	10,5	11,0	12,1	12,8
441	10,5	11,0	11,5	12,1	12,8
436	11,0	11,7	12,1	12,7	14,2
304	17,5	18,0	18,5	19,5	21,0

A resistência mecânica em alta temperatura para os diversos tipos de aço inoxidável é mostrada na Figura II.2 [11], conforme os ensaios de caracterização realizados para aços utilizados no sistema de exaustão.

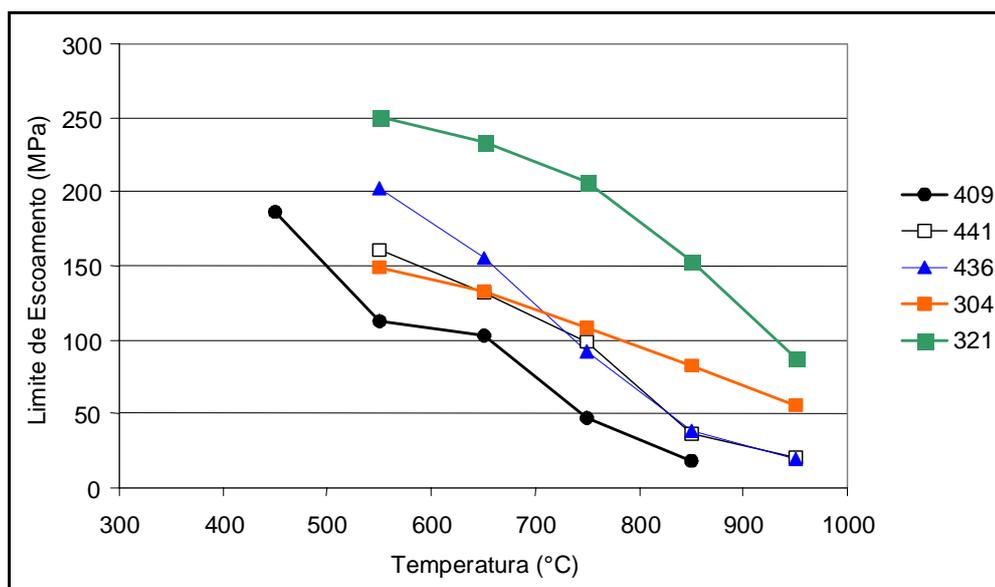


Figura II.2 – Resistência mecânica em alta temperatura para os aços inoxidáveis. [11]

Mesmo tendo uma menor resistência mecânica em alta temperatura, quando comparados aos aços austeníticos tipo AISI304 e AISI321, uma outra grande vantagem dos aços inoxidáveis ferríticos estabilizados, é seu melhor comportamento frente à oxidação cíclica [12].

Este comportamento é comprovado por Sato e Tanue [13] na Figura II.3, para oxidação cíclica dos aços inoxidáveis ferríticos DIN441 (17%Cr e 0,4%Mo), AISI436 (16%Cr e 0,75%Mo) e AISI444 (17,5%Cr e 1,75%Mo) e inoxidáveis austeníticos AISI304 (18%Cr e 8%Ni), AISI321 (17%Cr e 9%Ni) e R20-12 (20%Cr e 12%Ni).

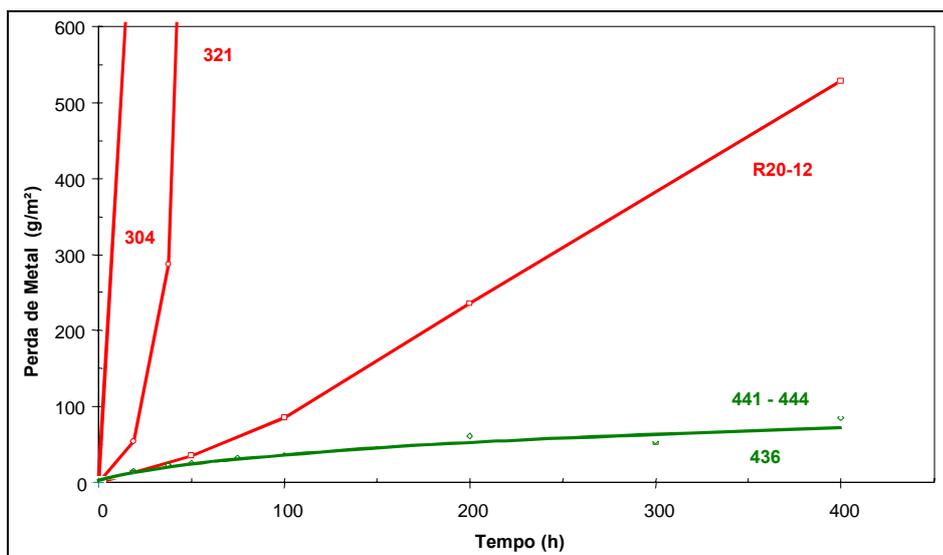


Figura II.3 – Ensaio de oxidação cíclica à 950°C ao ar. [13]

Resultados de ensaios para caracterização da resistência à corrosão dos principais aços inoxidáveis que vêm sendo utilizados em componentes de escapamento veicular como, por exemplo, o ensaio eletroquímico para determinação do potencial de pite, e o ensaio “Dip-Dry” (que simula a corrosão cíclica em meio de composição típica do condensado), são mostrados nas Figuras II.4 [17] e II.5 [18], respectivamente.

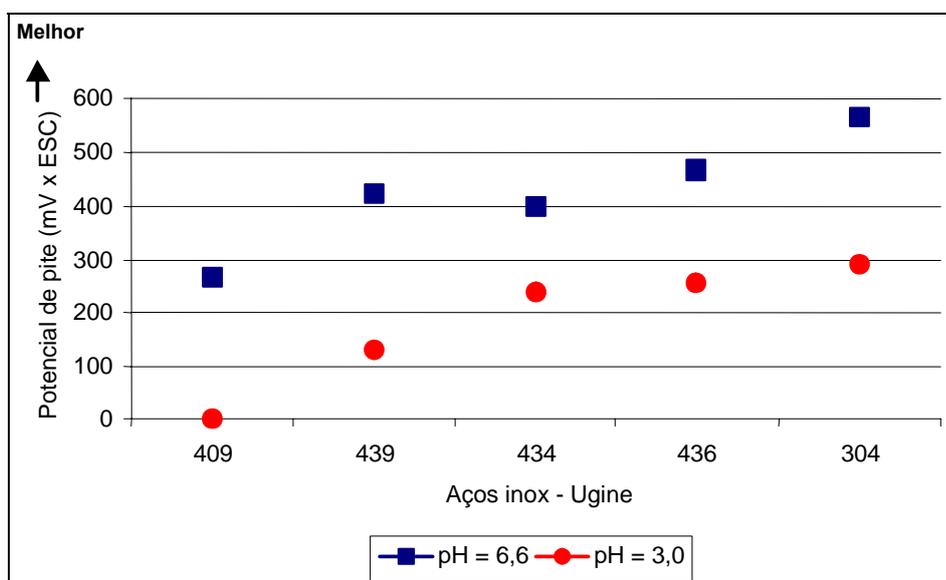


Figura II.4 – Potencial de pite determinado através de ensaio de polarização em NaCl 3,5% (pH6,6 e pH3) a 70°C, para os diversos tipos de aços inoxidáveis usados no escapamento. [17]

Estes resultados mostram que à medida que se aumenta o teor de cromo, como nas ligas UNS S43932 e DIN441, maior é a resistência à corrosão, principalmente à corrosão pelo condensado, conforme é mostrado no ensaio “Dip-Dry”. A adição de molibdênio melhora ainda mais esta resistência à corrosão, como nas ligas AISI434 e AISI436, reduzindo a diferença de desempenho frente à corrosão entre os aços inoxidáveis ferríticos e o austenítico AISI304 [16, 17].

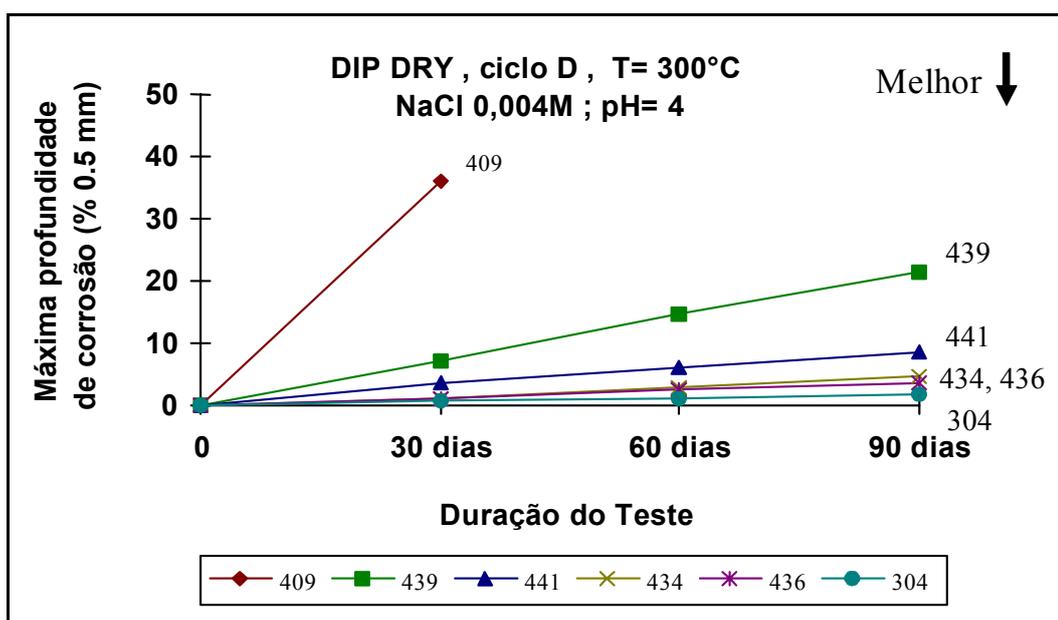


Figura II.5 – Resultados do ensaio de corrosão cíclica tipo “Dip-Dry”. [18]

II.2 – AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS:

A composição química típica dos aços inoxidáveis ferríticos, mais comumente encontrados, está relacionada na Tabela II.2 [24], sendo o aço AISI430 o mais consumido. No passado, este aço era utilizado para quase todas as aplicações em aços inoxidáveis ferríticos, contendo cromo na faixa entre 14 e 18%. Especificando cromo na faixa inferior melhora-se a soldabilidade, a resistência ao impacto, o limite de resistência e a dureza, mas compromete-se a resistência à corrosão. Com o cromo no limite superior, tem-se um ganho quanto à resistência à corrosão, particularmente quando em presença de ácidos oxidantes, mas perde-se em propriedades mecânicas. Atualmente, o aço 430 tem o cromo especificado entre 16 e 18% [1].

Tabela II.2: Composição química de alguns aços inoxidáveis ferríticos (% em massa – Valores máximos, salvo onde a faixa é indicada). [24]

ASTM (UNS)	AISI	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Outros
S40910	409	0,030	1,000	1,000	0,040	0,020	10,5 a 11,7	0,500	-	0,030	$6(C+N) \leq Ti \leq 0,50$
S43000	430	0,120	1,000	1,000	0,040	0,030	16,0 a 18,0	0,750	-	-	-
S43932	-	0,030	1,000	1,000	0,040	0,030	17,0 a 19,0	0,500	-	0,030	$0,20+4(C+N) \leq Ti+Nb \leq 0,75$
S44400	444	0,025	1,000	1,000	0,040	0,030	17,5 a 19,5	1,000	1,75 a 2,50	0,035	$0,20+4(C+N) \leq Ti+Nb \leq 0,80$

II.2.1 – Efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos:

Os aços inoxidáveis ferríticos exibem uma elevada resistência à corrosão em diversos meios. Porém, quando estes aços são resfriados de temperaturas na faixa de 900°C a 1150°C, o alto coeficiente de difusão do carbono (C) e do nitrogênio (N) nestas ligas determina uma rápida precipitação intergranular de carbonetos e nitretos de cromo, tornando o aço mais suscetível à corrosão intergranular. Uma das maneiras de se minimizar este problema é reduzir o teor de C e N contido na liga. Outra saída é adicionar elementos de liga que são estabilizantes do C e do N, como o nióbio (Nb) e o titânio (Ti), os quais formam carbetos e nitretos preferencialmente ao cromo que permanece em solução, melhorando assim a resistência à corrosão intergranular do aço [18]. Este é o principal motivo da adição de nióbio nos aços inoxidáveis ferríticos, sendo que a quantidade necessária para se conseguir esta estabilização é aproximadamente 8 a 11 vezes a massa de C+N [19].

Do ponto de vista metalúrgico, ao aumentar o teor de nióbio nos aços inoxidáveis, tem-se provocado um aumento na dureza e no limite de resistência, com uma significativa perda de ductilidade. Contudo, em termos de resistência à corrosão, a adição de nióbio, provoca um aumento no potencial de pite do aço inoxidável [19].

O produto de corrosão gerado pela adição de nióbio na liga pode ter dois efeitos: no primeiro momento ele aumenta a taxa de corrosão com a despolarização catódica; porém, no segundo momento ele reduz a taxa de corrosão à medida que se aumenta a polarização anódica. O primeiro fato ocorre devido ao aumento do potencial e da taxa de corrosão que aumentam simultaneamente com o tempo. O segundo efeito deve-se às características protetoras do produto de corrosão gerado, rico em Nb, que dificulta o acesso do eletrólito à superfície metálica, reduzindo a área exposta [19]. Quando na sua forma pura, o nióbio demonstra um filme anódico estável de óxido formado em uma larga faixa de potencial anódico, mesmo em soluções concentradas de íons cloreto.

Falleiros e Wolyneec [19] sugerem que a presença de enxofre (S) e fósforo (P) na liga de aço inox ferrítico, precipitados na forma de sulfitos e fosfitos, reduzem a resistência à corrosão, abaixando o sobre potencial de hidrogênio.

Segundo Yazawa et al. [21], a adição de Ti, associado à redução do teor de C aos níveis mais baixos possíveis e ao ajuste do N, favorece uma boa estampabilidade e um baixo nível de estrias, defeito que surge durante a deformação a frio dos aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados.

Em Gentil [22] pode ser encontrada uma tabela (Tabela II. 3) que apresenta o efeito qualitativo, na resistência à corrosão por pite, da adição de alguns elementos nas ligas de aços inoxidáveis.

Tabela II.3 – Influência na corrosão por pites da adição de elementos de liga em aços inoxidáveis. [22]

Elemento	Resistência à formação de pite
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Silício	Diminui; aumenta quando presente com Mo
Titânio e Nióbio	Diminui em FeCl ₃ ; sem efeito em outros meios
Enxofre e Selênio	Diminui
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensitizado
Nitrogênio	Aumenta

Outros elementos já foram estudados nos aços inoxidáveis ferríticos, como o

cobre, o vanádio e o rutênio, mas o efeito na resistência a corrosão não foi tão significativo quanto ao do molibdênio (Mo) [7, 19, 21], que proporciona uma significativa melhora na resistência à corrosão.

Sabe-se que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se deve à formação de uma película protetora na superfície do material, resultante da combinação entre o gás oxigênio do ambiente e o cromo existente na composição química do aço. A formação desta fina, invisível, incolor, não porosa, contínua, aderente, resistente à abrasão, insolúvel, camada de óxido de cromo, chamada “camada passiva”, é praticamente instantânea e espontânea [23].

II.2.2 – Aço inox ferrítico UNS S43932:

O uso dos aços inoxidáveis ferríticos tem aumentado acentuadamente, especialmente na indústria automobilística, com a utilização principal em sistemas de exaustão veicular, onde o efeito do processo de estabilização química e das propriedades mecânicas tem sido fundamental para o aumento da garantia dos novos veículos. O aço inox utilizado nesta aplicação é o AISI409 com 11,5% de cromo, e estabilizado ao titânio. No entanto, o aço inoxidável UNS S43932, que é duplamente estabilizado com Ti e Nb, vem conquistando espaço, não só na linha automotiva como também na linha branca e arquitetural. Fato este proporcionado pela sua melhor qualidade superficial, soldabilidade, conformabilidade a frio e maior resistência à corrosão e oxidação a temperaturas mais altas, quando comparado aos demais aços ferríticos como AISI430, AISI409, AISI444, etc [18]. Além disso, o aço UNS S43932 é totalmente imune à corrosão sob tensão e não possui níquel ou molibdênio em sua composição (Tabela II.2) [24], o que o torna mais competitivo no mercado.

II.2.1.1 – Problemas e dificuldades na soldabilidade do aço inoxidável UNS S43932:

A soldabilidade de um material é uma propriedade bastante complexa, uma vez que envolve, desde a facilidade com que o material é soldado até o comportamento da junta soldada em serviço. No caso dos aços inoxidáveis, a soldagem, do ponto de vista

metalúrgico, pode ser analisada através de diversos diagramas, entre eles o de Espy, WRC e Schaeffler (Figura II.6) [4]. O estudo destes diagramas permite prever a microestrutura das juntas soldadas e contribui na definição do melhor metal de adição a ser utilizado.

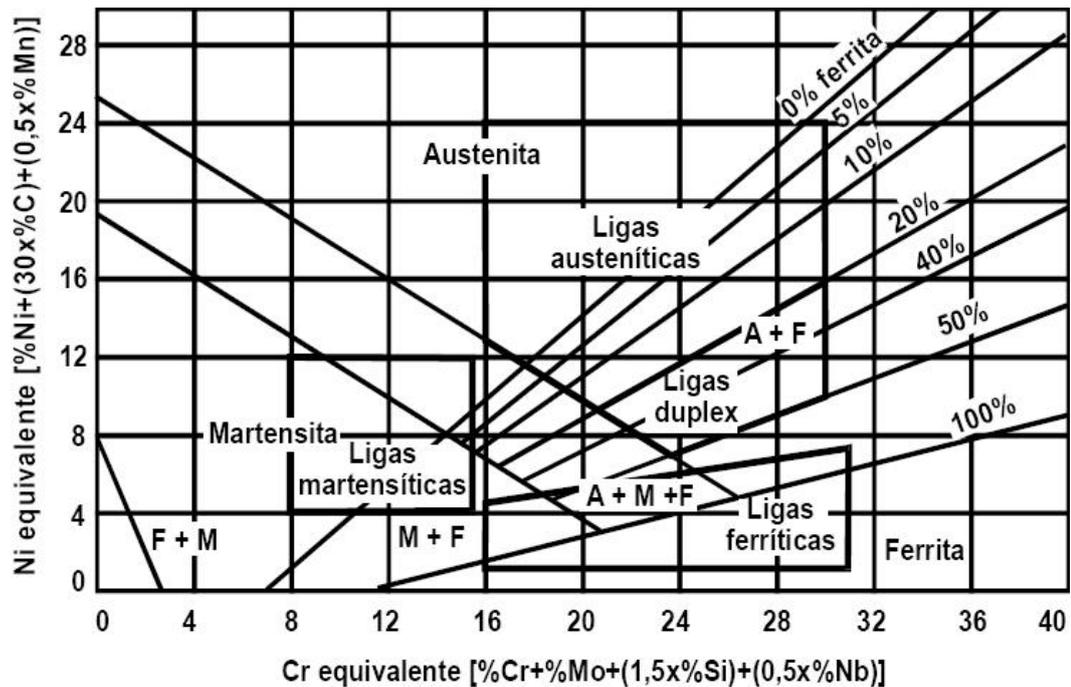


Figura.II.6 – Diagrama de Schaeffler para os aços inoxidáveis. [4]

Uma série de complicações de natureza metalúrgica e características da estrutura ferrítica deste aço podem influenciar o seu comportamento em corrosão. Alguns dos problemas metalúrgicos referenciados são: baixa ductilidade na condição soldada e sensitização [1, 9].

II.2.1.1.1 – Ductilidade em solda:

A falta de ductilidade na região soldada é a maior dificuldade associada à soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos. Quatro fatores podem contribuir para agravar este efeito, que são: crescimento de grão, fragilização a 475°C, fragilização a altas temperaturas por carbonitretos e a formação de fase sigma. Estes quatro fatores são agravados pelo aumento do teor de cromo nos aços inoxidáveis ferríticos. Então, em aços inoxidáveis ferríticos não estabilizados, verifica-se que a resistência à corrosão está

inversamente relacionada à ductilidade da solda (Figura II. 7) [1], ou seja, um aço com menor teor de cromo pode ser mais facilmente soldado, porém sua resistência à corrosão fica reduzida [1,4].

Em alguns casos os aços inoxidáveis ferríticos podem ser soldados empregando-se metais de adição austeníticos (308, 309 e 310), os quais podem produzir soldas de grande ductilidade e tenacidade [4]. Além disso, a utilização de um material diferente do metal base pode comprometer a resistência à corrosão ou permitir o surgimento de outros problemas relacionados ao diferente coeficiente de expansão térmica [25].

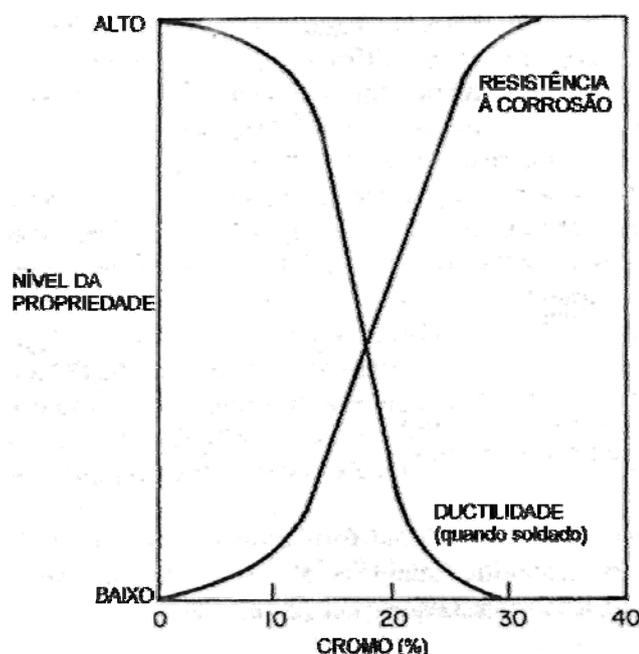


Figura.II.7 – Efeito do cromo nas propriedades do aço inoxidável ferrítico. [1]

II.2.1.1.2 – Sensitização:

Após certos ciclos térmicos, como durante o processo de soldagem, tanto os aços inoxidáveis ferríticos quanto os austeníticos estão sujeitos ao efeito de sensitização. Porém, não existem tantos estudos para os aços ferríticos quanto para os austeníticos.

Observando-se a Figura II.8, que relaciona a presença de cada fase com solubilidade do carbono em uma liga Fe – 18%Cr, entende-se melhor a estrutura

metalúrgica que é suscetível ao ataque intergranular. Verifica-se que a fase alfa (α) possui uma baixa solubilidade de carbono, que se presente em qualquer quantidade significativa em solução sólida em elevadas temperaturas, precipita-se na forma de carbonetos durante o resfriamento, comprometendo assim a sua resistência ao ataque intergranular. Portanto, soldas e zona termicamente afetadas que experimentam temperaturas acima da linha *P-L* (Figura II.8) [1] são suscetíveis ao ataque intergranular. A melhor maneira de reverter esta condição é recozer novamente o material sensitizado até aproximadamente 800°C, provocando a redifusão do cromo, ou seja, a recomposição do cromo nas regiões descromizadas.

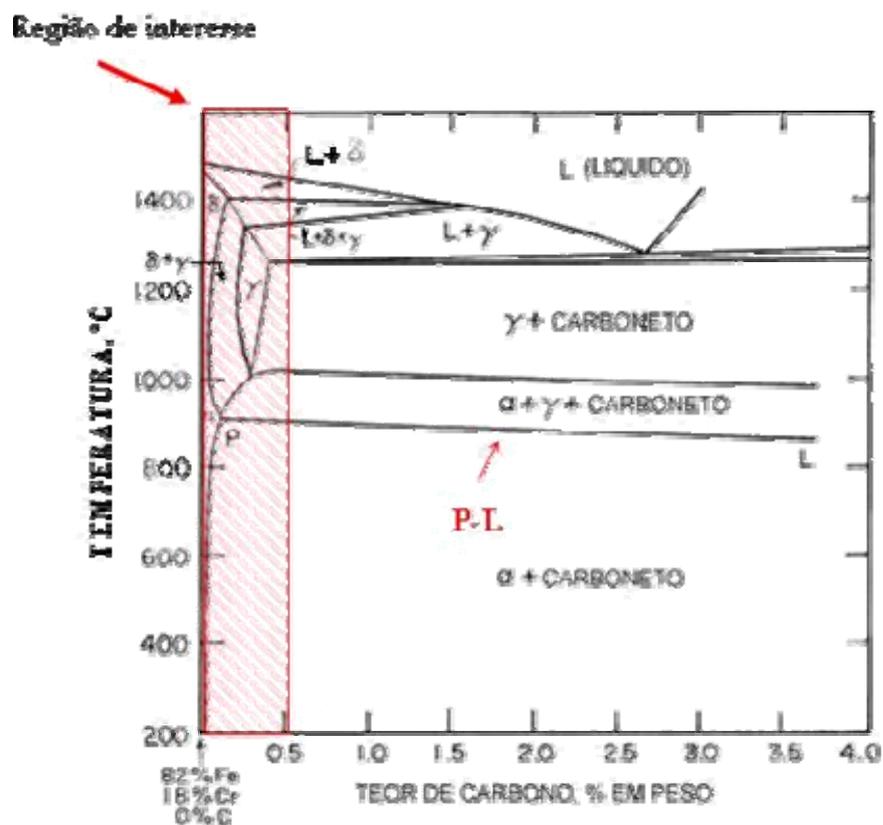


Figura II.8 – Diagrama de fase pseudobinário para liga Fe – 18%Cr variando-se o teor de Carbono. [1]

Estudos mais recentes [18, 19, 21] sobre sensitização em aços inoxidáveis ferríticos, suportam a teoria de que o mecanismo de ataque intergranular em aços ferríticos e austeníticos provém do mesmo fenômeno, ou seja, empobrecimento em cromo da matriz próxima devido à sua precipitação no contorno de grão em

forma de carbonetos e nitretos. Durante o resfriamento, a solubilidade do carbono e do nitrogênio é muito reduzida, o que permite a sua rápida precipitação no contorno de grão. Tratamentos térmicos de recozimento permitem a redistribuição do cromo na matriz, equalizando as regiões empobrecidas próximas ao contorno de grão [26]. Com isso, a diferença entre o fenômeno de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos baseia-se na menor solubilidade de carbono e nitrogênio na ferrita que na austenita, e conseqüentemente a precipitação mais rápida de carbonetos e nitretos na ferrita. A faixa de temperatura na qual a sensitização ocorre e a cinética dos processos são significativamente diferentes para os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, sendo mais rápida nos ferríticos [1, 9, 28]. A Figura II.9 mostra esquematicamente a cinética de precipitação/sensitização para os aços ferríticos e austeníticos.

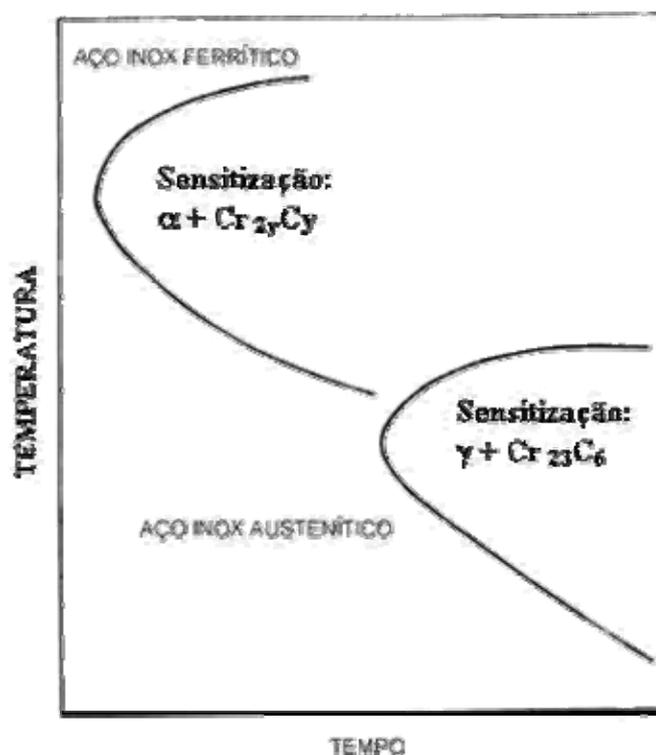


Figura II.9 – Cinética de precipitação/sensitização em aços austeníticos e ferríticos, esquemático [1, 9, 28].

Os baixos teores de carbono mais nitrogênio e a adição de elementos estabilizantes, melhoram a soldabilidade e diminuem as chances da ocorrência de sensitização. Os elementos estabilizantes (Ti e Nb) formam carbonetos e nitretos

estáveis, diminuindo a quantidade de carbono e nitrogênio disponível para a formação de carbonetos e nitretos de cromo e também de martensita [9].

A adição de C e/ou N expande o campo austenítico levando à formação de austenita em altas temperaturas para valores de cromo maiores que os 12,7% citados anteriormente (Figura II.10) [27].

Aumentando-se os teores de C e N, respectivamente, de 0,004% para 0,19% e de 0,002% para 0,02%, o teor de cromo necessário para ter-se uma liga ferrítica a qualquer temperatura salta de 11,5% para 26%. Do mesmo modo, aumentando-se os teores de C e N, respectivamente, de 0,004% para 0,05% e de 0,002% para 0,25%, a fronteira do campo austeníticos salta de 11,5% para 28% de cromo [28]. Esse efeito do C e N mostra claramente a vantagem de se terem baixos valores destes elementos quando o objetivo é evitar-se a formação de martensita.

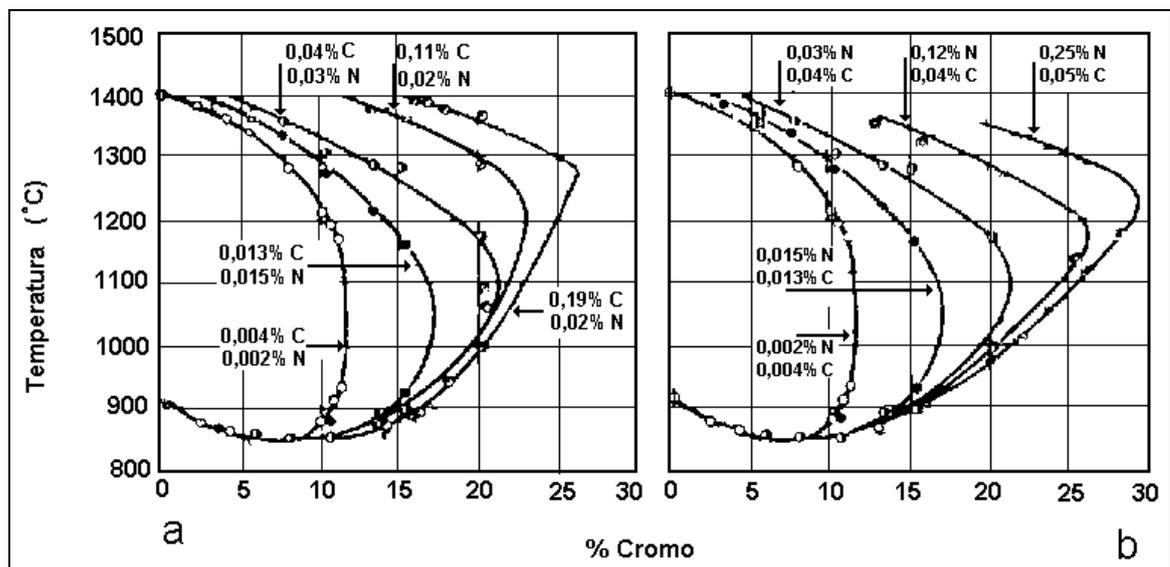


Figura II.10 – Expansão do campo austeníticos em função do aumento dos teores de C e N. [27]

II.3 – RESISTÊNCIA À CORROSÃO:

Ensaio de corrosão são geralmente utilizados para se conhecer a resistência à corrosão de um determinado material em um determinado meio. São também utilizados

com o objetivo de comparar o desempenho de dois ou mais materiais em um mesmo meio, ou de um mesmo material em diferentes meios, e também quando em condições operacionais equivalentes.

A seguir serão apresentados alguns tipos de corrosão e ensaios de avaliação qualitativa, que serão foco desta análise.

II.3.1 – Corrosão localizada por pites:

A corrosão localizada por pites é o principal tipo de corrosão encontrado nos aços inoxidáveis. Ocorre em pontos ou em pequenas áreas dispersas em uma superfície metálica produzindo pequenas cavidades que se caracterizam por apresentar seu fundo em forma angulosa, profundidade geralmente maior que o seu diâmetro e baixa perda de massa. É uma das formas mais destrutivas de corrosão e muitas vezes um pite fica encoberto pelo próprio produto de corrosão dificultando sua visualização [1, 7, 29]. Sua existência ou não depende muito das condições do meio ao qual o metal está exposto, principalmente em ambientes contendo elementos halogênios como os íons cloretos [5].

Defeitos superficiais (como rugosidade elevada e arranhões) ou intrínsecos (discordâncias, inclusões e precipitados) são importantes fatores que podem promover ou agravar a ocorrência da corrosão localizada por pite [29, 30]. A soldagem no aço inox influencia consideravelmente sua resistência à corrosão localizada, contudo este efeito pode ser eliminado por tratamentos adequados após soldagem, como recozimento [26].

Em meios cloretados, a água adsorvida e a presença de elevado teor de cloreto (Cl^-) pode perfurar a camada passiva do metal formando um pite, que possui uma grande concentração de MCl ($\text{M} = \text{metal}$) e, como um resultado da hidrólise ($\text{M}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}^+ \text{Cl}^-$), uma alta concentração de íons hidrogênio. Ambos os íons hidrogênio e cloreto estimulam a dissolução do metal, e o processo de corrosão torna-se acelerado com o tempo [7].

Numa superfície passiva contendo um pite, pode-se considerar a existência de

uma pequena região ativa (A_a – área anódica) e de uma grande região passiva (A_c – área catódica) (Figura II.11). As correntes anódicas (i_a) e catódicas (i_c) em uma superfície não polarizada externamente (ou seja, mantida em seu potencial a circuito aberto) são iguais em valor absoluto. Logo, a densidade de corrente na área anódica (I_a) é muito elevada, o que explica a velocidade de propagação desta forma de corrosão [31].

$$\text{Ou seja, se } i_a = i_c \longrightarrow I_a = \frac{i_a}{A_a} \text{ e } I_c = \frac{i_c}{A_c}, \text{ logo} \quad (\text{II.1})$$

$$I_a \times A_a = I_c \times A_c \longrightarrow \frac{I_a}{I_c} = \frac{A_c}{A_a} \text{ e } \frac{A_c}{A_a} \gg 1, \text{ logo } I_a \gg I_c \quad (\text{II.2})$$

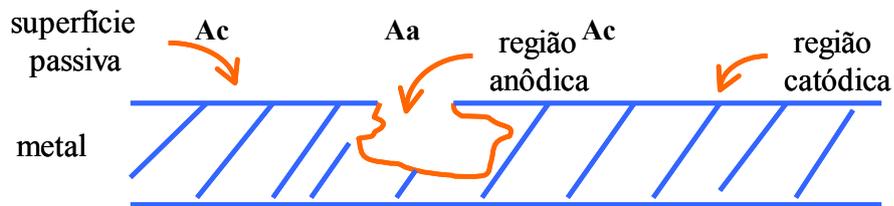


Figura II.11 – Caracterização da corrosão por pite. [31]

II.3.2 – Corrosão intergranular:

A corrosão intergranular (Figura II.12) é promovida por uma mudança na composição química do aço na região próxima ao contorno de grão. Este fenômeno, conhecido como sensitização (Figura II.13), torna o aço mais suscetível a vários tipos de corrosão (pites, sob tensão, etc.) nesta região. Esta sensitização ocorre quando os aços inoxidáveis ferríticos são resfriados a partir da temperatura na qual se forma a austenita, como no caso do resfriamento nas regiões próximas ao cordão de solda [31].

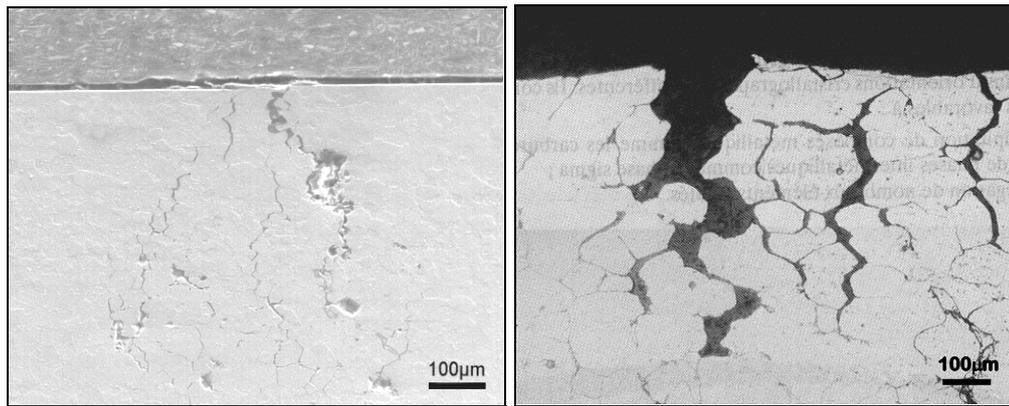


Figura II.12 – Corrosão e fratura intergranular. Aumento: 100x [31]

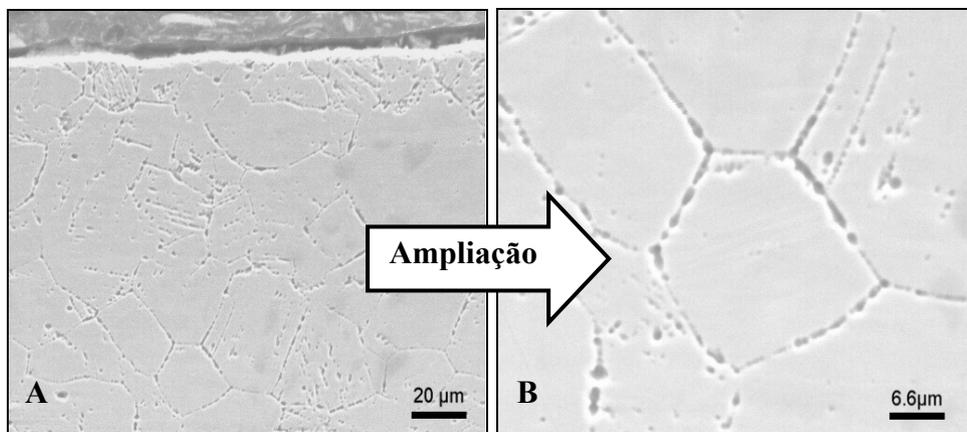


Figura II.13 – Sensitização do metal : precipitação de carbonetos de cromo no contorno de grão. Aumento: a)500x e b)1500x. [31]

Durante a operação de soldagem, há a formação de um gradiente de temperatura no material, havendo na região de sensitização a precipitação dos carbonetos de cromo. Quando então este material é colocado em meio corrosivo (oxidante), pode haver um ataque localizado nesta região (Figura II.14) [31].

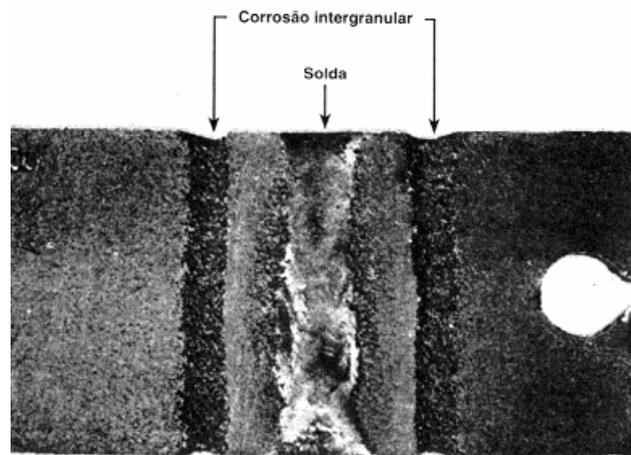


Figura II.14 – Degradação da solda por corrosão intergranular. [31]

Esta formação de carboneto de cromo (Cr_{23}C_6) pode ser revertida por um tratamento de homogeneização, como recozimentos subcríticos que restauram a resistência à corrosão.

Um forma de se verificar a ocorrência de corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos em laboratório, é a utilização do chamado ensaio de Strauss, que segundo a norma ASTM A 763 (Prática Z) [32], consiste em submeter o material ao ataque de uma solução de sulfato de cobre, acidificado com ácido sulfúrico em ebulição durante 24 horas com cobre metálico. Após o ataque, as amostras são dobradas em torno de um mandril e examinadas metalograficamente.

Outra forma de se avaliar a ocorrência de corrosão intergranular é o método de reativação potencioestática (EPR) [33].

Os aços inoxidáveis ferríticos podem ser protegidos contra corrosão intergranular pela adoção das seguintes medidas [1, 29]:

- Submeter o material sensibilizado a um tratamento térmico a elevada temperatura, na qual todas as partículas de carboneto de cromo sejam redissolvidas, seguido de resfriamento rápido;

- Utilizar preferencialmente aços com teor de carbono abaixo de 0,03%, de modo que a formação de carboneto seja minimizada;
- Adicionar ao aço inoxidável elementos de liga estabilizantes, tal como o nióbio e ou titânio, que apresente maior tendência a formar carbonetos do que o cromo, de modo que o Cr permaneça em solução sólida.

II.3.3 – Corrosão galvânica:

Como este trabalho contempla a utilização de metais dissimilares num processo de união por soldagem, à corrosão galvânica poderia ser um resultado indesejado deste acoplamento [34]. Quando dois metais não passivados, com diferentes potenciais de corrosão (E_{corr}) na série galvânica, são imersos em uma solução corrosiva (eletrólito), ocorre uma diferença de potencial e conseqüentemente a transferência de elétrons. Tem-se então a ocorrência de um tipo de corrosão classificada como galvânica.

Para que exista corrosão galvânica, além de um par galvânico entre metais diferentes, onde ao menos um esteja no estado ativo, é necessário que o meio ambiente seja um eletrólito condutor.

A corrosão galvânica pode ser generalizada ou localizada, dependendo da configuração do par de materiais, da natureza dos filmes induzidos e da natureza dos metais e ligas envolvidas. Baboian e Pohlman [35] distinguiram tais métodos em cinco categorias: a) Metais diferentes; b) Condutores não-metálicos se tornando catodos em pares galvânicos; c) Coberturas metálicas de metal nobre e as de metal de sacrifício; d) Proteção catódica e e) Deposição de íons metálicos.

Na corrosão galvânica, a relação entre as áreas anódicas e catódicas é muito importante. A pior situação consiste em uma área catódica grande e uma área anódica pequena, pois uma área anódica pequena dará lugar a uma densidade de corrente anódica elevada e a uma alta taxa de corrosão no metal menos nobre [34, 36].

Para um determinado fluxo de elétrons entre as duas áreas, a densidade

de corrente será muito maior na área menor, e a densidade de corrente é proporcional à taxa de corrosão. Por exemplo, entre uma chapa de aço carbono com rebites de aço inox e outra de inox com rebites de aço carbono, em solução aquosa, a opção mais acertada é a primeira, pois desta forma haverá uma grande área anódica (aço carbono) e uma pequena área catódica (inox), fazendo com que a corrosão ocorra mais lentamente.

Na tabela II.5, os principais metais e ligas mais usadas estão dispostos seguindo sua maior ou menor tendência a sofrer corrosão em água do mar [22].

Tabela II.5: Série galvânica em água do mar. [22]

Extremidade anódica (corrosão)	
1. Magnésio	24. Latão Almirantado
2. Ligas de Magnésio	25. Latão Alumínio
3. Zinco	26. Latão Vermelho
4. Alclad 38	27. Cobre
5. Alumínio 3S	28. Bronze
6. Alumínio 61S	29. Cupro-Níquel 90/10
7. Alumínio 63S	30. Cupro-Níquel 70/30 (baixo teor de ferro)
8. Alumínio 52	31. Cupro-Níquel 70/30 (alto teor de ferro)
9. Cádmio	32. Níquel (passivo)
10. Aço doce	33. Inconel (passivo)
11. Aço baixo teor liga	34. Monel
12. Aço-liga	35. Hastelloy C
13. Ferro fundido	36. Aço AISI 410 (passivo)
14. Aço AISI 410 (ativo)	37. Aço AISI 430 (passivo)
15. Aço AISI 430 (ativo)	38. Aço AISI 304 (passivo)
16. Aço AISI 304 (ativo)	39. Aço AISI 316 (passivo)
17. Aço AISI 316 (ativo)	40. Titânio
18. Chumbo	41. Prata
19. Estanho	42. Grafite
20. Níquel (ativo)	43. Ouro
21. Inconel (ativo)	44. Platina
22. Metal Muntz	Extremidade catódica (proteção)
23. Latão Amarelo	

A avaliação deste processo corrosivo pode ser feita através de ensaios de polarização potenciodinâmica, e o método de superposição das curvas de polarização [34, 37]. A taxa de corrosão galvânica pode ser prevista de forma aproximada através da superposição das curvas de polarização dos dois componentes do par galvânico. Quando os potenciais de corrosão do anodo e do catodo estão afastados de pelo menos 120mV,

esta previsão é bastante precisa [38]. A intersecção das duas curvas de polarização fornece o valor do potencial galvânico (E_g) do par e a taxa de corrosão galvânica (I_g) [34].

Segundo SANTOS et al., a diferença de potencial encontrada entre os aços inoxidáveis AISI444 e AISI304 é de aproximadamente 28mV para a superfície lixada e 238mV para o acabamento industrial, sendo o AISI304 anódico em relação ao AISI444 [34].

Para VIEIRA et al., a soldagem de aços ferríticos semi estabilizados (AISI409 e UNS S43932), com metal de adição austenítico (ER308 e ER309) e processo MIG (metal inert gas) não proporciona a formação de par galvânico [39].

II.3.4 – Diagrama de Pourbaix

Uma forma gráfica de se avaliar e entender os fenômenos que ocorrem em um processo, que envolve reação químicas e eletroquímicas ao mesmo tempo, é através dos diagramas de equilíbrio eletroquímico desenvolvidos por Pourbaix [36]. Estes diagramas são traçados em função do pH e do potencial do eletrodo. As Figuras II.15 e II.16 mostram os diagramas relativos ao caso do ferro e do cromo, respectivamente, em soluções aquosas diluídas.

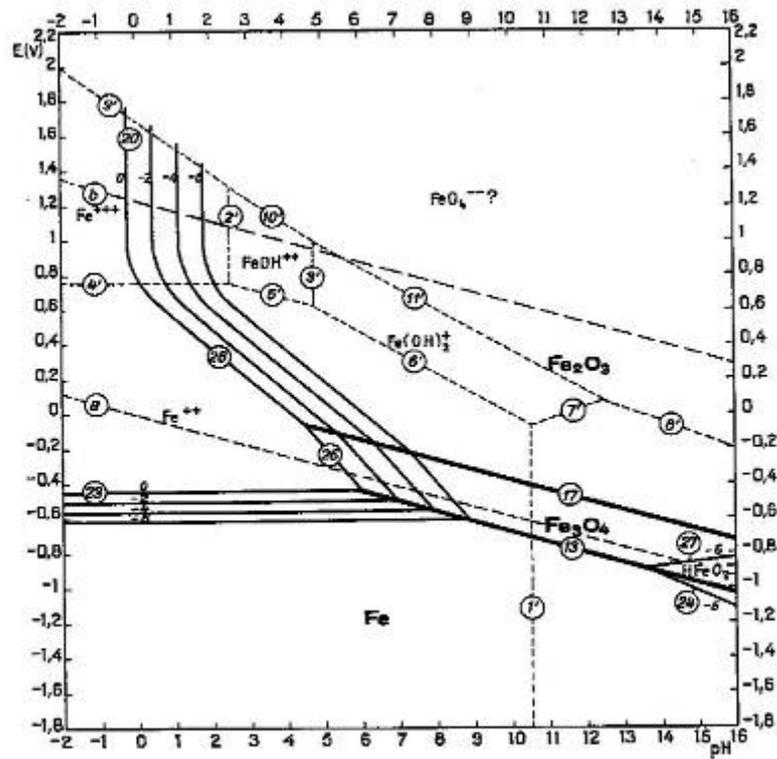


Figura II.15 – Diagrama de equilíbrio E x pH para o sistema Fe-H₂O, a 25°C. [36]

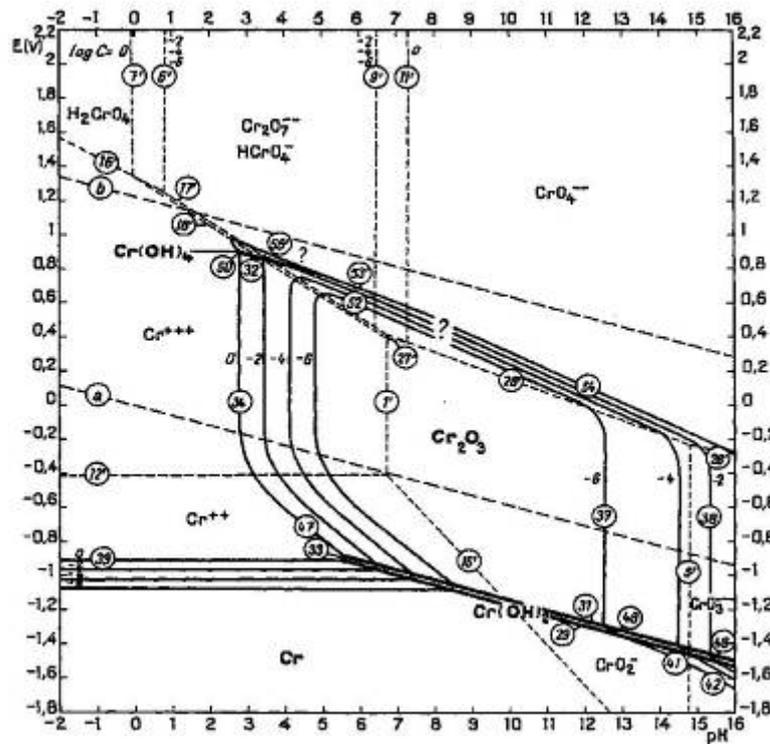


Figura II.16 – Diagrama de equilíbrio E x pH para o sistema Cr-H₂O, a 25°C. [36]

Para se converter um potencial de eletrodo, em volts (V), que foi medido na escala do hidrogênio (ENH) para um potencial na escala do calomelano saturado (ECS) ou prata|cloreto de prata (Ag/AgCl), ou vice-versa, basta efetuar as seguintes operações [22]:

$$E^{\circ} (\text{escala hidrogênio}) = E^{\circ} (\text{escala calomelano saturado}) + 0,242 \quad (\text{II.3})$$

$$E^{\circ} (\text{escala hidrogênio}) = E^{\circ} (\text{escala prata/cloreto de prata}) + 0,288 \quad (\text{II.4})$$

$$E^{\circ} (\text{escala calomelano saturado}) = E^{\circ} (\text{escala prata/cloreto de prata}) + 0,046 \quad (\text{II.5})$$

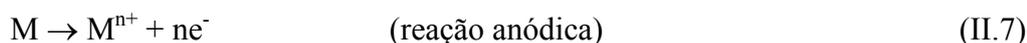
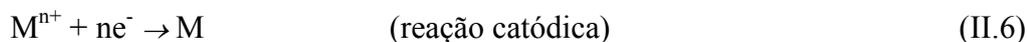
II.4 – ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO:

As técnicas eletroquímicas para determinação de taxas de corrosão de aços inoxidáveis em ambientes agressivos são largamente utilizadas e com relativo sucesso [1, 25, 26, 34, 37, 39, 40]. Neste trabalho serão descritas algumas destas técnicas, aplicáveis para se avaliar qualitativamente o desempenho das juntas soldadas em questão. Dentre as técnicas mencionadas estão, a curva de polarização e o diagrama de impedância, além do teste que simula a corrosividade do material em ambiente atmosférico de forma acelerada (imersão/emersão alternada). Para verificação da ocorrência de sensitização e conseqüente possibilidade de ocorrência de corrosão intergranular, são realizados ataques como preconiza a norma ASTM A-763 [32] para aços inoxidáveis [22, 31]. Após a realização dos testes, as amostras são analisadas por inspeção visual e por microscopia ótica e/ou eletrônica de varredura (MEV).

II.4.1 – Curva de polarização:

A curva de polarização é a representação da relação entre a densidade de corrente de polarização e o potencial imposto a uma interface metal/eletrólito. Utilizando-se uma fonte externa de polarização e dois eletrodos auxiliares (referência e contra-eletródo), tendo-se como eletródo principal de trabalho o material metálico que se deseja avaliar, em presença de um eletrólito, que é o meio corrosivo. Imergindo-se um metal (M) em uma solução, observa-se na interface metal-eletrólito uma diferença

de potencial (ddp) devido à dupla camada elétrica ali formada. Nessa interface ocorrem, então, reações catódicas e anódicas do tipo:



Sendo iguais as velocidades destas reações, ou seja, se a velocidade da reação de redução for igual à velocidade da reação de oxidação, pode-se dizer que o processo está num estado estacionário, considerado como sendo o de equilíbrio. Tem-se então um Potencial de Equilíbrio E_0 .

Caso esta reação afaste-se do equilíbrio por uma sobretensão (η), onde $\eta = E - E_0$, tem-se uma polarização anódica se for positiva e catódica caso negativa.

$$\eta > 0 \Rightarrow E - E_0 > 0 \Rightarrow \text{polarização anódica} \quad (\text{II.8})$$

$$\eta < 0 \Rightarrow E - E_0 < 0 \Rightarrow \text{polarização catódica} \quad (\text{II.9})$$

A polarização pode ser de controle galvanostático, galvanocinético, potenciostático ou potenciocinético. Nos dois primeiros casos, aplicam-se uma densidade de corrente e se obtém a medida do potencial; nos demais casos, aplicam-se um potencial e se tem a leitura da corrente. Quando há um par galvânico, o potencial e a corrente de corrosão são determinados pela interseção das retas anódicas e catódicas do par.

Várias informações podem ser obtidas a partir das curvas de polarização, tais como a corrente crítica do material para o eletrólito em questão, que é o valor máximo de corrente obtido antes do início da passivação, além de outras variáveis (Figura II.17) [31].

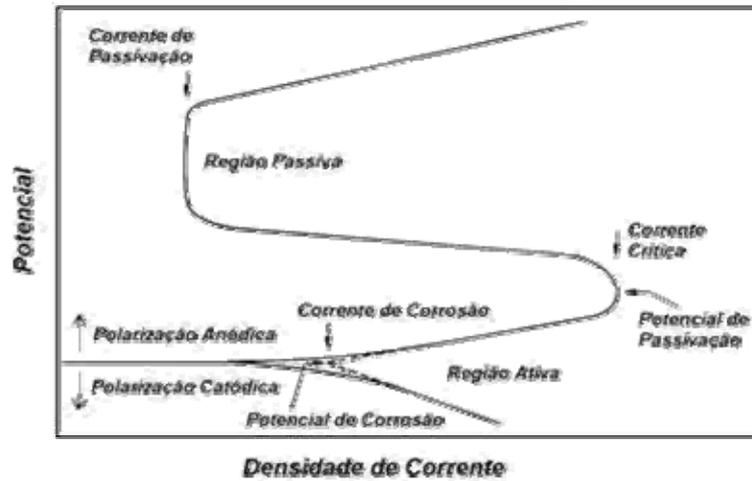


Figura II.17 – Informações contidas numa curva de polarização.[31]

Algumas variáveis influenciam fortemente os métodos de análise de corrosão, dentre elas a aeração, que em corrosão significa a quantidade de gás oxigênio dissolvido no meio. O efeito do gás oxigênio dissolvido no meio sobre a taxa de corrosão depende fundamentalmente se o metal apresenta passivação em meio oxidante.

Para metais que apresentam passivação em meios oxidantes, a aeração reduz a taxa de corrosão, enquanto que a ausência da aeração aumenta esse valor. A Figura II.18 [41] mostra esquematicamente essa influência.

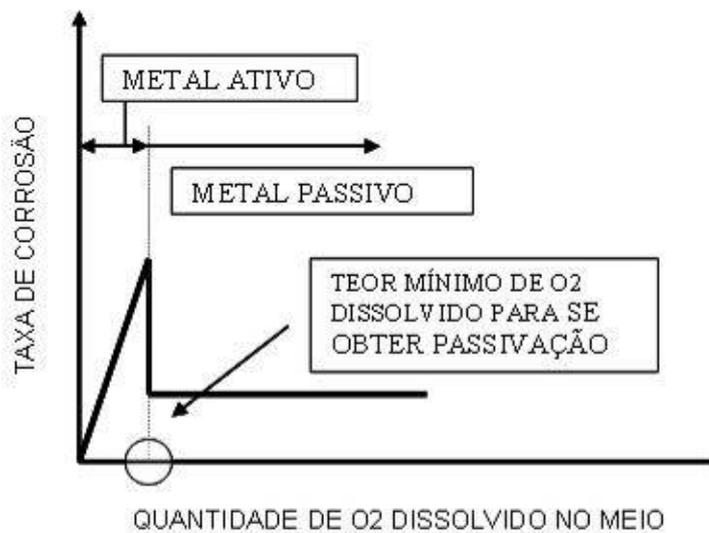


Figura II.18 – Influência da aeração do meio sobre a taxa de corrosão de metais que apresentam passivação. [41]

Para os metais que não apresentam passivação em meios areados, a aeração aumenta a taxa de corrosão do metal até o limite solubilidade do gás oxigênio no meio, porque este tem um efeito despolarizante, que é a quebra de uma barreira que o meio cria próximo à interface metal; solução que dificulta a aproximação dos íons até a superfície metálica para descarregarem (Figura II.19) [41].

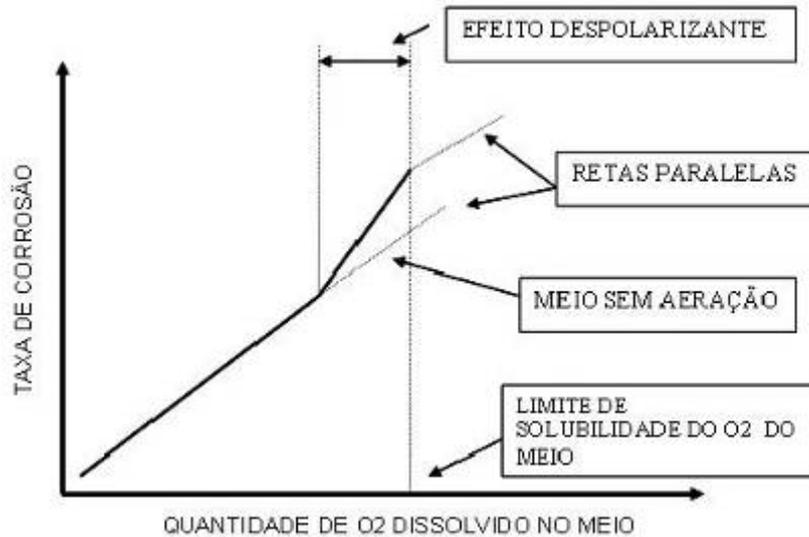


Figura II.19 – Influência da aeração do meio sobre a taxa de corrosão de metais que não sofrem passivação. [41]

A influência da concentração iônica do hidrogênio no meio (pH) tem grande importância quando o meio é aquoso, principalmente meio corrosivo. Essa influência está bem representada na Figura II.20 [41].

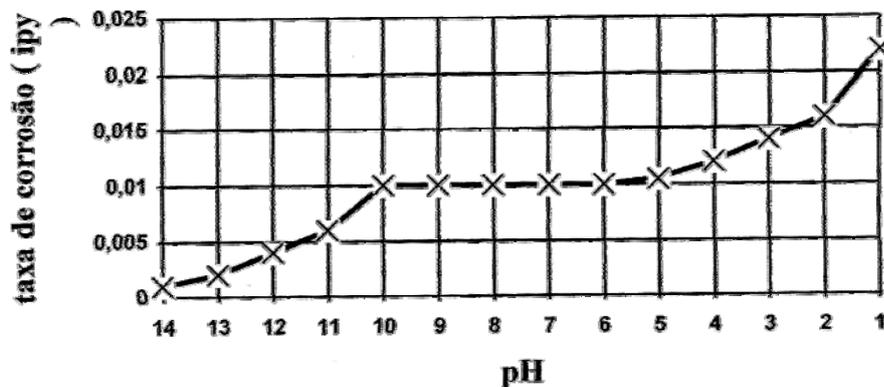


Figura II.20 – Influência do pH do meio corrosivo na corrosão do aço carbono. [41]

O pH do meio influencia na corrosão através da modificação do tipo e/ou velocidade das reações catódicas do processo corrosivo. Um aumento ou redução na reação catódica provoca o efeito contrário na reação anódica, dessa forma, as modificações observadas na Figura II.20 podem ser justificadas como segue:

- Valores de pH inferiores a 5

Nessas situações, a taxa de corrosão aumenta com a redução do pH porque a reação catódica é uma reação de redução do cátion hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$), portanto, quanto menor o pH do meio, maior será a quantidade de íons hidrogênio possíveis de reagirem, ou seja, mais reagentes, mais reação. Outro fato que colabora com o aumento da corrosão é que a solubilidade do produto de corrosão aumenta com a redução do pH, expondo mais rapidamente a superfície metálica à corrosão (não há barreira).

- Valores de pH entre 5 e 10

Para essas situações, a taxa de corrosão independe do pH, dependendo apenas da quantidade de gás oxigênio dissolvido e da sua taxa de difusão no meio. Pois a reação catódica nessa faixa de pH passa a ser uma reação de redução do gás oxigênio ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}^-$). O resultado é uma taxa de corrosão constante, mesmo variando-se o pH do meio.

- Valores de pH acima de 10

A reação catódica continua sendo a reação de redução do gás oxigênio que independe do pH, dependendo apenas da quantidade de gás oxigênio dissolvido e da sua velocidade de difusão no meio. O aumento do pH, melhora a estabilidade do produto de corrosão no meio, promovendo uma passivação da superfície metálica, com conseqüente redução da taxa de corrosão do metal, pela formação de uma barreira eficiente.

Os ensaios de polarização com controle de potencial podem ser de dois tipos:

i) Potenciodinâmicos, nos quais se tem a variação contínua do potencial de eletrodo, medindo-se continuamente a corrente em função do tempo t ;

ii) Potenciostáticos, nos quais se têm a variação descontínua do potencial de eletrodo, modificando-o gradualmente, ponto a ponto, e medindo-se a corrente correspondente após sua estabilização ou após um tempo determinado.

Nos ensaios com controle de corrente teríamos: Galvanodinâmicos ou Galvanostáticos.

A Figura II.21 [31] apresenta um esquema do sistema de medições com potenciostato e de uma célula de polarização.

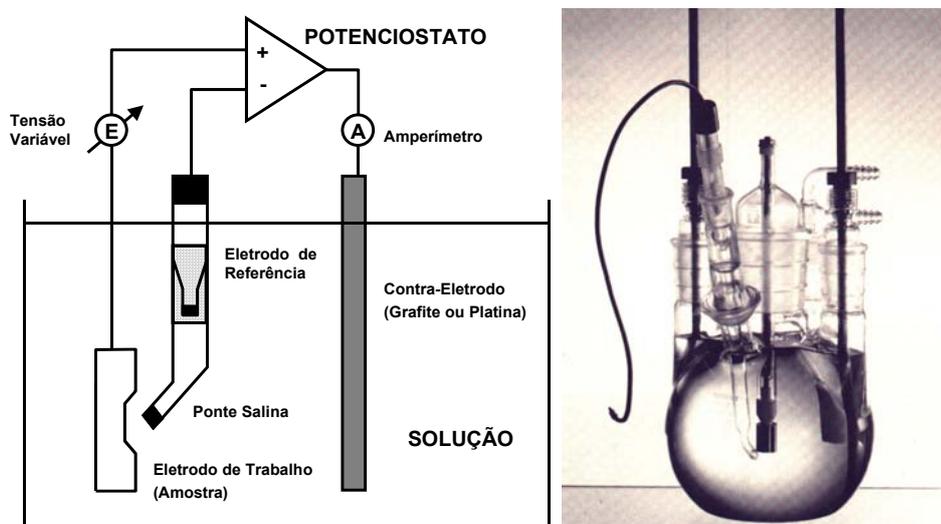


Figura II.21 – Sistema de polarização com potenciostato e célula eletroquímica. [31]

Exemplos de curvas de polarização em duas diferentes soluções podem ser encontrados nas Figuras II.22 e II.23 [18]. As curvas comparam alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A norma que define este tipo de ensaio é a ASTM G5 (Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements) [42].

1) Curva em solução 3,5% NaCl (pH = 8,0): a principal variável observada é o potencial de pite – quanto maior o potencial de pite, melhor a resistência à corrosão do aço inoxidável (Figura II.22).

2) Curva de polarização em solução 1N H₂SO₄: as principais variáveis são a densidade de corrente crítica, atingida antes do início da passivação, e a densidade de corrente de passivação (Figura II.23).

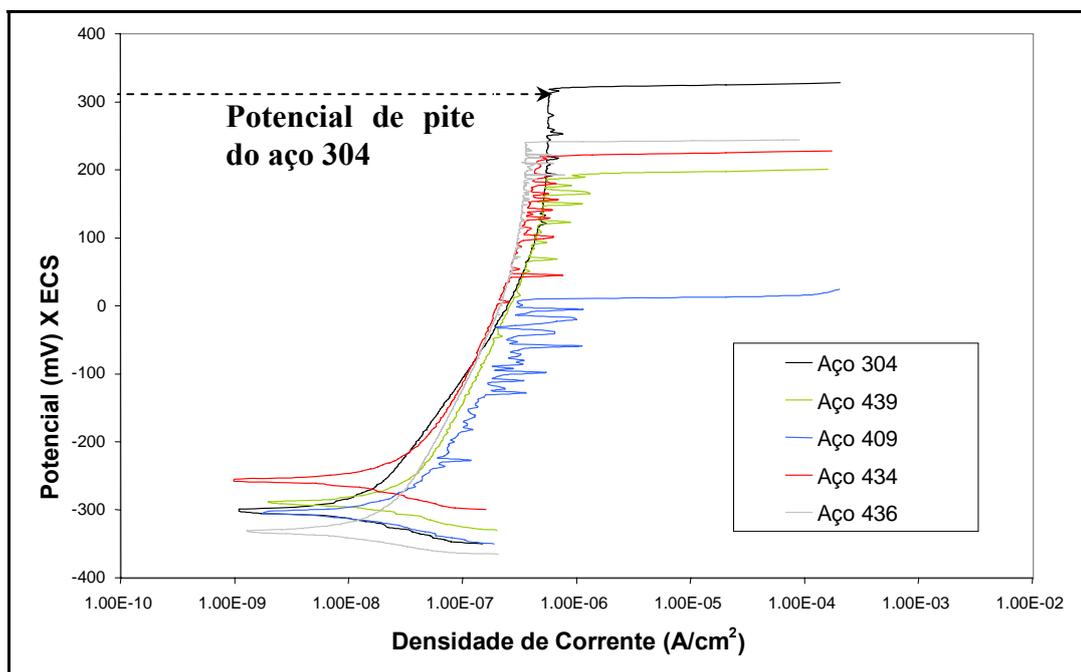


Figura II.22 – Curva de polarização em solução 3,5% NaCl. [18]

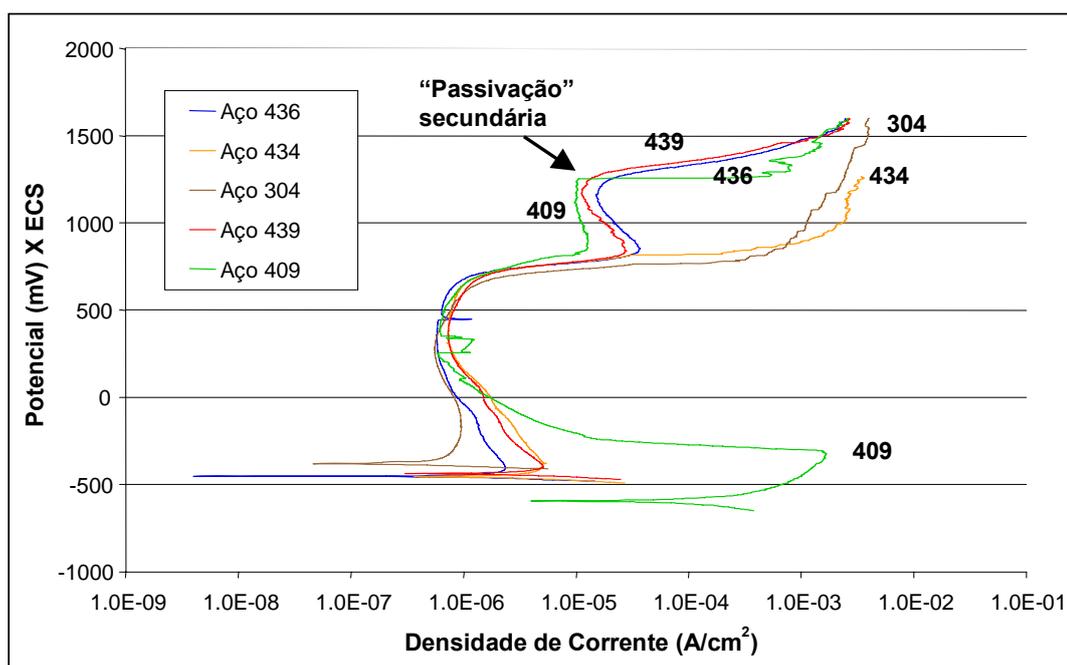


Figura II.23 – Curva de polarização em solução 1N H₂SO₄. [18]

II.4.2 – Diagrama de impedância:

A técnica de impedância eletroquímica [40] tem possibilitado grandes avanços nos estudos da corrosão principalmente em sistemas com eletrodos recobertos com um filme de alta resistência.

O nome “Espectroscopia de Impedância Eletroquímica” (EIE) foi proposto inicialmente por Mansfeld [20]. Segundo Mattos [43], o termo impedância, Z , pode ser definido como sendo a relação entre uma perturbação em potencial, ΔE , e sua resposta em corrente, ΔI , ambas senoidais [23].

O método de EIE é uma técnica na qual uma pequena amplitude de sinal, usualmente numa tensão de 5 a 50mV, é aplicada sobre uma amostra, em uma faixa de frequência específica; para sistemas de corrosão, a faixa de frequência é de 1mHz a 0,1MHz. Em outras palavras, este método consiste na aplicação de uma pequena perturbação de potencial ou de corrente, sob a forma de uma onda senoidal de potencial em que V_0 é a amplitude e ω a frequência angular. Registrando-se a resposta de corrente do sistema em que I_0 é a amplitude do sinal de corrente e ϕ a diferença de fase entre os

dois sinais (Figura II.24) [40].

$$V(t) = V_0 \text{ sen } \omega t \quad (\text{II.10})$$

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (\text{II.11})$$

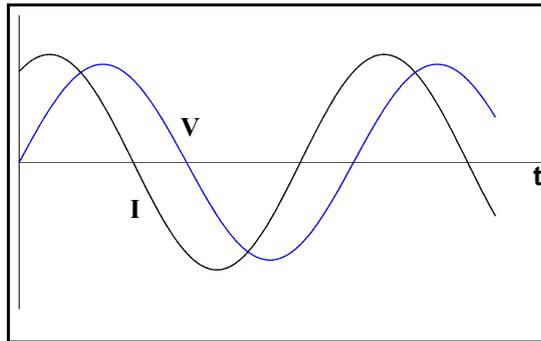


Figura II.24 – Resposta da corrente e do potencial do sistema. [40]

A impedância, Z , do sistema será:

$$V = R \times I \quad (\text{II.12})$$

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \text{ sen } \omega t}{I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi)} \quad (\text{II.13})$$

Os resultados obtidos para os vários valores de frequência da perturbação imposta podem ser representados num diagrama de coordenadas retangulares $Z_{\text{real}} (Z')$ e $Z_{\text{imag}} (-Z'')$, designado por Diagrama de Nyquist (Figura II.25) [40].

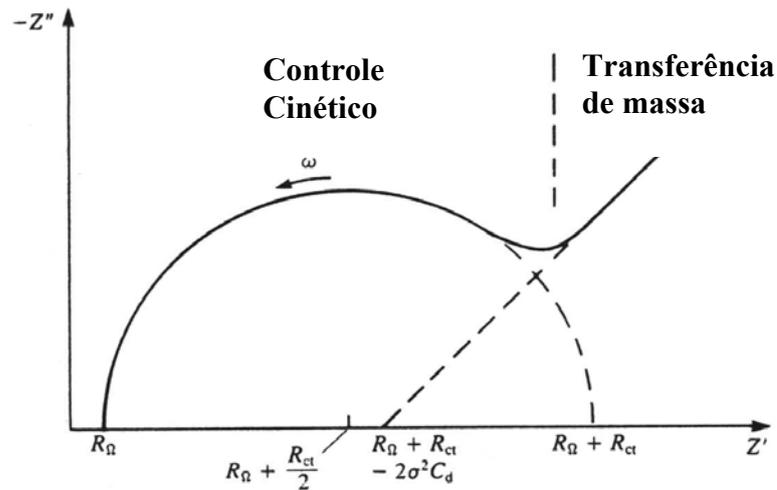


Figura II.25 – Diagrama de Nyquist. [40]

Dentro da análise do método EIE, procura-se criar um circuito elétrico equivalente ao sistema corrosivo, utilizando-se resistores e capacitores em série e em paralelo (Figura II.26) [44]. Onde se tem: Resistência do eletrólito (R_{Ω}), Resistência à polarização (R_p), Z = módulo de impedância na frequência de perturbação máxima (f), Cdl = Capacitância da dupla camada e $\pi = 3,141592$.

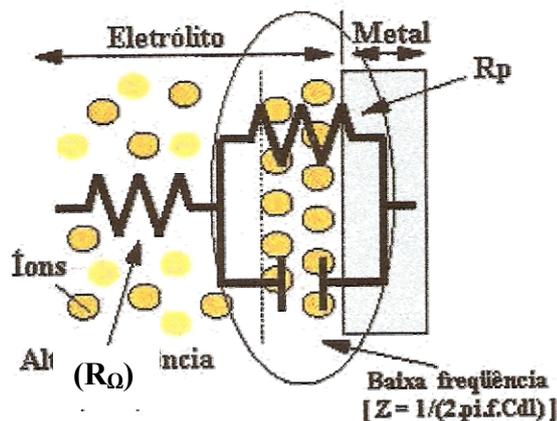


Figura II.26 – Representação esquemática da interface metal/eletrólito em um processo corrosivo. [44]

No seio da solução, representada na Figura II.26, as espécies iônicas encontram-se dispersas; no entanto, à medida que estas se aproximam da superfície do metal,

os íons sofrem o processo de polarização, passando a um estado de maior organização no campo elétrico, dentro de uma pequena faixa, chamada de “ Dupla Camada Elétrica”, devido à separação das cargas positivas das negativas que atuam como um capacitor dielétrico. Os tipos mais comuns de circuitos equivalentes e o diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser representados conforme a Figura II.27 [23]; as impedâncias no eixo imaginário ($-Z''$) e no eixo real (Z') também estão representadas. Ambos os casos são característicos de controle cinético de reação, por transferência de carga na interface [44], caracterizados pelo arco capacitivo (semi círculo).

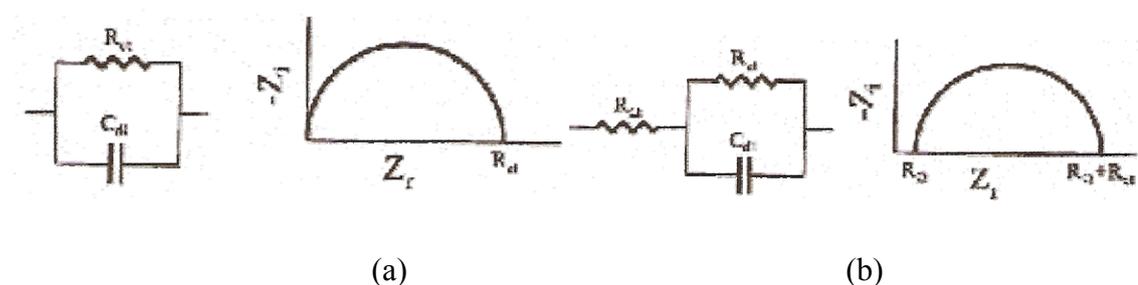


Figura II.27 – a) Representação da dupla camada elétrica com a resistência de polarização (R_p ou R_{ct}) em paralelo com a capacitância (C_{dl}); b) análogo à Figura II.21, exibindo-se a resistência do eletrólito ($R\Omega$). [23]

Caso o mecanismo de difusão (na região de baixa frequência) também esteja presente, outro elemento elétrico entra no circuito equivalente. Este elemento relaciona-se com o processo de transferência de massa iônica na interface metal/eletrólito, sendo chamado de impedância de Warburg (Z_w) (Figura II.28) [45].

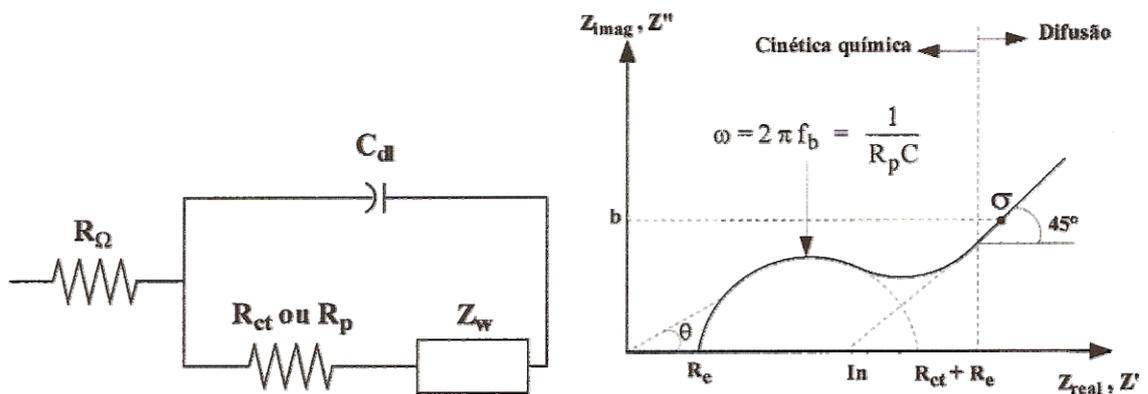


Figura II.28 – Representação esquemática do circuito elétrico equivalente de um processo corrosivo controlado por um mecanismo cinético e difusional.[45]

Segundo Wolyne [37], quando não é possível realizar medidas em frequências muito baixas, as quais são necessárias para a obtenção do semicírculo para um sistema de corrosão muito baixa e/ou uma capacitância muito elevada, a representação designada por Diagramas de Bode (Figura II.29) [40], pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência para o ponto de inflexão em $\phi = 45^\circ$ e assim permitir a determinação da Resistência de Polarização (R_p). Esta proposição, contudo, restringe-se a um diagrama composto por um único arco capacitivo.

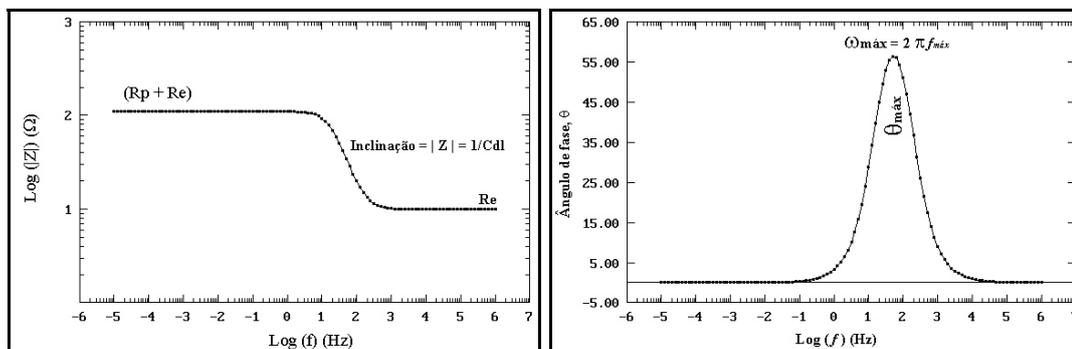


Figura II.29 – Diagramas de Bode. [40]

II.4.3 – Imersão/emersão alternadas:

O ensaio de imersão/emersão (Figura II.30) [7] foi desenvolvido nos laboratórios do CEBELCOR - Bélgica, tendo como principal aplicação a avaliação, em curto prazo, do comportamento em longo prazo dos materiais.

Durante a etapa de imersão as amostras passam por uma solução que simula a composição química da atmosfera a ser testada, enquanto que na emersão as amostras passam por uma etapa de secagem que pode ser natural, ao ar, ou forçada, com o uso de lâmpadas.

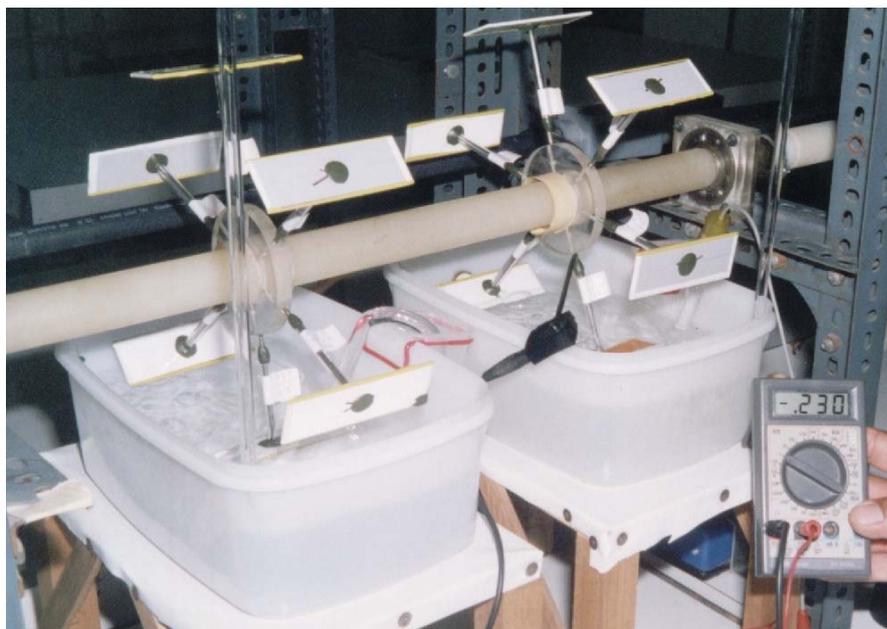


Figura II.30 – Equipamento de imersão/emersão alternadas. [6]

As amostras (de uma a seis) são presas a uma haste de latão, com 100mm de comprimento, a qual é presa a um eixo que gira a uma velocidade constante estabelecida, fazendo com que as amostras fiquem sujeitas a etapas cíclicas de imersão e emersão em um meio definido de acordo com a condição de aplicação do material visada. Para que o latão das hastes não influencie no resultado das medidas de potencial de eletrodo, a parte imersa é isolada eletricamente por recobrimento com resina epóxi (Araldite).

O potencial de eletrodo é medido, para cada amostra em contato com a solução, em relação ao eletrodo de calomelano saturado com o auxílio de um multímetro.

O ensaio é realizado em presença de ar, borbulhado constantemente dentro do recipiente, com isso tem-se uma perda considerável de eletrólito por evaporação e respingo. A quantidade excedente se faz evacuar naturalmente de modo a manter o

nível superior constante. A temperatura de secagem, no período de emersão, é regulada com lâmpadas na parte superior, no local oposto ao da imersão total.

A avaliação dos resultados é feita pela observação visual (comparativa) e por medida periódica do potencial natural (OCP - Open Circuit Potential), que é o potencial em circuito aberto, ou seja, sem a passagem de corrente. O perfil da curva OCP vs. tempo sugere o comportamento do material em longo prazo.

II.5 – PROCESSO DE SOLDAGEM:

O processo de soldagem MIG (Metal Inert Gas) tem por mecanismo a coalescência dos metais, pelo aquecimento e fusão, por meio do estabelecimento de um arco elétrico entre o eletrodo consumível e o metal base. Desta forma, a zona fundida é uma mistura entre o metal base e o eletrodo consumível. Proteção gasosa é utilizada para evitar contaminação pela atmosfera e facilitar a abertura do arco.

As principais vantagens da utilização do processo MIG são: a sua alta produtividade, quando comparado aos processos TIG (Tungsten Inert Gas) e RW (Resistance Welding); sua versatilidade quanto aos tipos de aços e espessuras e sua menor exigência de habilidade na operação. Este último fato deve-se à capacidade do processo, em manter a altura do arco aproximadamente constante, quando da utilização de fontes com tensão constante.

A principal limitação deste processo é a grande sensibilidade aos parâmetros elétricos de operação, além da grande interdependência entre estes parâmetros, os quais têm influência direta nas características do cordão de solda depositado e na estabilidade do processo [46].

Para o processo MIG deve-se ter em mente a física do processo, antes mesmo de se preocupar com as características metalúrgicas da solda. O tipo de transferência metálica é altamente influenciado pelas características da fonte e pelos insumos utilizados [47]. O tipo de transferência, por sua vez, tem forte influência nas características metalúrgicas da solda, como também na geometria do cordão.

São três os tipos básicos de transferência metálica: curto circuito, globular e spray.

II.5.1 – Principais tipos de transferência:

II.5.1.1 – Transferência por Curto Circuito:

Este tipo de transferência se divide em dois momentos, um primeiro momento onde há o arco elétrico, e um segundo momento em que o metal fundido na ponta do eletrodo toca a poça de fusão (neste momento o arco é extinto) e se transfere para a mesma. Durante a fase de arco, a corrente, relativamente baixa, que percorre o circuito não é suficiente para gerar uma pressão eletromagnética capaz de separar a gota do eletrodo. No momento do curto-circuito ocorre um pico de corrente, em função da menor resistividade elétrica, gerando uma pressão eletromagnética de magnitude suficiente para estrangular o metal fundido próximo ao eletrodo, promovendo o desprendimento da gota. Conhecido como efeito Pinch, a pressão eletromagnética é o principal agente da separação metálica na maioria dos modos de transferência.

A transferência por curto-circuito caracteriza-se também por uma grande instabilidade do arco, podendo gerar grande quantidade de respingos [46].

II.5.1.2 – Transferência globular:

Nesta transferência, o metal líquido na ponta do eletrodo forma uma gota que cresce, tornando-se maior que o diâmetro do eletrodo. A gota desprende-se, quando seu tamanho é grande o suficiente para que a força gravitacional, que é função de sua massa, torne-se maior que a força da tensão superficial que age impedindo o desprendimento da gota [48]. Embora existam forças eletromagnéticas o Efeito Pinch age de forma secundária neste tipo de transferência. Por este motivo, não é possível a utilização deste tipo de transferência fora da posição plana. Além disso, a transferência da gota para a poça de fusão é imprevisível e, em geral, inconstante, o que pode prejudicar a qualidade do cordão.

Uma variação deste modo de transferência é a transferência globular repelida.

Neste caso a gota formada na ponta do eletrodo é repelida para o lado por ação de forças eletromagnéticas e jatos de vapor que agem de baixo para cima na gota. Neste caso o arco localiza-se na parte de baixo da gota. Este tipo de transferência é indesejável em função da alta instabilidade do arco e elevado nível de respingos [48].

II.5.1.3 – Transferência spray:

Este tipo de transferência é conhecido como transferência spray e a faixa de valores de corrente onde há a transição de globular para spray é conhecida como corrente de transição.

Na transferência spray o arco é bastante estável, a ocorrência de respingos é muito pequena e o cordão é bastante regular [46].

A Figura II.31 [46] mostra de modo esquemático os tipos de transferência que deverão ocorrer para pares de tensão e corrente. Note que a transferência por curto-circuito ocorre para valores baixos de tensão (menor comprimento do arco), a transferência globular para valores médios de tensão e valores baixos de corrente, e que a transferência spray ocorre para valores médios/altos de tensão e valores altos de corrente.

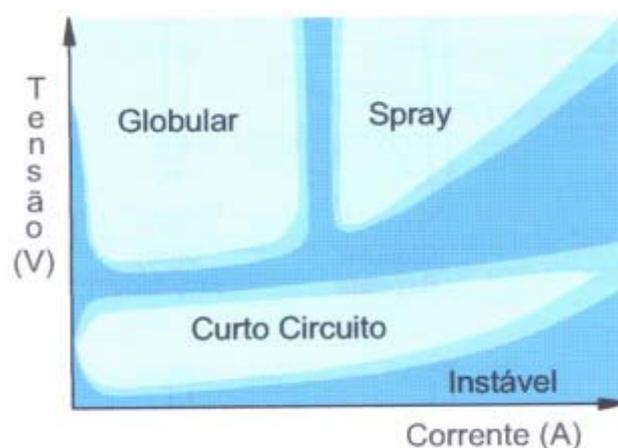


Figura II.31 – Mapa de transferência (pares tensão, corrente) esquemático. [46]

CAPÍTULO III

METODOLOGIA E MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizado o aço inoxidável ferrítico estabilizado com titânio e nióbio UNS S43932 (ASTM A240) (Tabela III.1). Esse material foi soldado, por deposição de metal de adição, pelo processo MIG (Metal Inert Gas), com metal de adição de aços inoxidáveis austenítico (AWS ER308LSi) e ferrítico (AWS ER430LNb) [9] (Tabela III.2). Procurou-se avaliar a sua resistência à corrosão em meios agressivos (meio ácido com e sem a presença de cloreto, além de meio neutro com cloreto), com o intuito de definir qual a melhor combinação entre o metal base ferrítico e o metal de adição ferrítico ou austenítico.

Tabela III.1: Composição química do UNS S43932 estabilizado.

Aço	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	N
439	0,01	0,48	0,17	0,18	17,03	0,01	0,15	0,18	0,01

Tabela III.2 – Composição química dos metais de adição [9].

Arame	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	N
308LSi	0,015	0,710	1,920	10,550	19,840	0,500	-	-	-
430LNb	0,017	0,400	0,300	3,000	18,000	0,040	0,010	0,320	0,017

As amostras do aço inoxidável ferrítico estabilizado UNS S43932 foram obtidas do fluxo normal de produção de laminados a frio da ArcelorMittal Inox Brasil no padrão de acabamento 2B (recozido, decapado, com posterior passe de encruamento), na espessura de 1,50mm. O comportamento, frente à corrosão, dos materiais foi analisado por medidas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e potencial OCP medido no ensaio de imersão/emersão alternadas (IEA). Todas as análises foram realizadas em triplicata, de modo a obter um resultado mais consistente e com a menor variabilidade possível.

Para análises complementares, foi considerado o método de inspeção visual, que é o primeiro passo de uma investigação científica. Esta prática envolveu não somente a observação de variações no aspecto externo da superfície da amostra, mas também do meio corrosivo. Também foram consideradas as análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura (maiores aumentos) que serviram para quantificar e caracterizar a morfologia do processo de corrosão. Para revelar a microestrutura foi utilizado um ataque químico por imersão a temperatura ambiente e o reagente químico empregado para os aços ferríticos foi o Villela (50ml de ácido clorídrico e 10g de ácido pícrico em 1000ml de álcool etílico). O ataque utilizado para os austeníticos foi com ácido oxálico segundo os procedimentos da Prática W (ASTM A763 - 99) [32].

III.1 – SOLDAGEM DAS AMOSTRAS:

Foram confeccionados 45 corpos-de-prova, de 150 x 300mm, soldados por deposição de metal de adição, através do processo MIG/MAG utilizando arame Ferrítico (ER430LNb) e Austenítico (ER308LSi), ambos com diâmetro de 1,0mm, sobre o material inoxidável UNS S43932 (1,50 mm de espessura) com os parâmetros de soldagem [9] descritos na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Parâmetros de processo definidos para soldagem das amostras [9].

Processo: MIG/MAG		Gás de Proteção Gás: AGAMIX 12 Composição: Argônio + 2% de Oxigênio Fabricante: AGA Vazão: 10 a 14 l/min	
<p style="text-align: center;">Junta</p> <p>Tipo: Junta de Topo Abertura: Sem abertura Cobre junta: Não</p>  <p>Barra de cobre sem rasgo</p>		Características Elétricas Corrente: 92 a 98A (CC Polaridade +) Tensão: 15 a 17 V Obs.: Tipo Transf. Metálica: Curto-Circuito	
<p style="text-align: center;">Metal de Base</p> <p>Tipo: Chapa Aço: 439 Espessura: 1,50 mm Acabamento: 2B Dimensão Corpo de prova: 150 x 300mm</p>		Procedimentos de Soldagem Veloc. Arame: 4,0 a 4,5 m/min Veloc. Soldagem: 40 a 45 cm/min DBCP: 18mm Diâm. Int. Bocal: 14mm Limpeza inicial: Álcool Etílico Cordão (reto/transç.): Reto Deposição: Cordão depositado no sentido de laminação Nº Passes: 1	
Metais de Adição			
<u>ER 308Lsi</u>	<u>ER 430LNb</u>		
Classificação: AWS A5.9/ASME SFA 5.8	Classificação: Sem classificação		
Diâmetro: 1,00mm	Diâmetro: 1,00mm		
Fornecedor: MR Soldas	Fornecedor: Importado		

III.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS ENSAIOS DE CORROSÃO:

As amostras de UNS S43932 foram soldadas e o reforço de seus cordões de solda fresados e lixados até sua completa remoção, para assim minimizar a condição de fresta e o possível acúmulo de resíduos durante os ensaios. Elas foram cortadas nas dimensões já definidas (30 x 30mm para os ensaios de polarização e impedância; 40 x 40mm para o ensaio de imersão e emersão alternadas) e posteriormente lixadas com granulometria 200, 400 e finalizadas com lixa #600, sendo rotacionadas de 90° entre lixas. Segundo Araújo et al. [23] e Santos et al. [34] o acabamento superficial exerce uma grande influência no comportamento da resistência à corrosão dos aços.

Os aços foram testados em três diferentes meios corrosivos, pois estes simulam a maior parte dos ambientes aos qual o aço inoxidável UNS S43932 estará exposto:

- H_2SO_4 na concentração de 1N;
- NaCl na concentração de 3,5% (água do mar sintética) em pH 3 e pH 7;

O ácido sulfúrico 1N foi escolhido em função de o aço ensaiado encontrar-se na fase ativa para essa concentração [49].

O ajuste do pH da solução de NaCl 3,5% foi feito adicionando-se gotas de NaOH 0,4molar para atingir e estabilizar a solução em pH = 7, e adicionado gotas de HCl 1,0molar para ajustar a solução em pH = 3.

III.2.1 – Polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 - 1N:

As curvas de polarização potenciodinâmicas, em H_2SO_4 - 1N, realizadas na ArcelorMittal Inox Brasil, foram obtidas com o auxílio do Potenciostato/Galvanostato Modelo 273A da EG & G Instruments – Princeton Applied Research (Figura III.1) [7] conectado a um computador e controlado pelo programa Corrosion Measurement & Analysis Software (352/252). Este potenciostato foi conectado a uma célula eletroquímica (Flat-Cell) (Figura III.2) [7] com eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência, contra-eletrodo de platina e a amostra em questão como eletrodo de trabalho.



Figura III.1 – Potenciostato/Galvanostato modelo 273A da EG & G Instruments – Princeton Applied Research. [7]

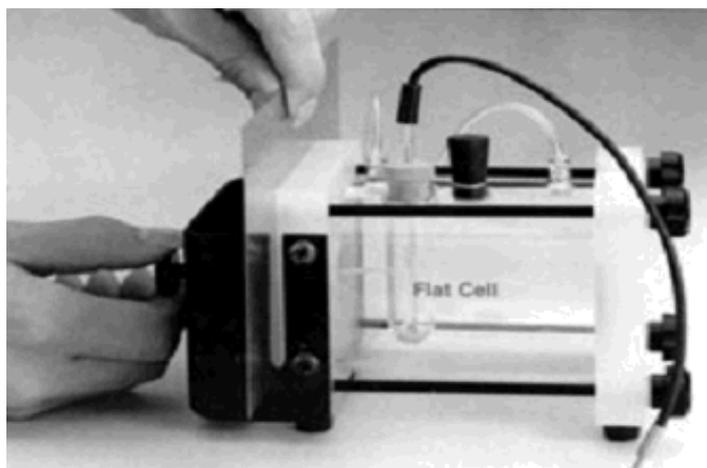


Figura III.2 – Célula eletroquímica: Flat- Cell. [7]

As amostras foram lavadas com água corrente entre as lixas e ao término do processo de lixamento com bucha macia e detergente; foram limpas em ultra-som, com álcool etílico, por 10min seguido de secagem com N_2 . Elas foram posicionadas no porta-amostra com a superfície lixada voltada para fora e o porta-amostra colocado em um dessecador por 12 horas. Após este prazo, elas foram posicionadas lateralmente na Flat-Cell, com a superfície lixada voltada para dentro da célula, foi realizada a purga da solução por 1 hora, já que a amostra é diretamente adaptada a este tipo de célula eletroquímica. A área de contato com a solução é de $1,00\text{cm}^2$. A curva de polarização foi iniciada a 50mV abaixo do potencial de corrosão.

II.2.2 – Polarização potenciodinâmica e impedância em NaCl 3,5%:

As curvas de polarização potenciodinâmicas e de EIE, em NaCl 3,5%, realizadas na UFRJ/COPPE, foram obtidas com o auxílio do equipamento modular Potenciostático/Galvanostático AutoLab/PGSTAT30 (Figura III.3a), gerenciado pelo software GPES – General Purpose Electrochemical System, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. Este potenciostato foi conectado a uma célula eletroquímica (Figura III.3b) com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, contra-eletrodo de platina e a amostra em questão como eletrodo de trabalho.



(a)

(b)

Figura III.3 – a) Equipamento modular Potenciostático/Galvanostático AutoLab/PGSTAT30 e b) Célula Eletroquímica.

As amostras foram lavadas entre as lixas e ao término do processo de lixamento com água destilada e álcool etílico; seguido de secagem com ar quente. Após o lixamento, um fio de cobre foi colado na face oposta ao lixamento, utilizando-se cola prata e resina epóxi (Araldite) para uma melhor fixação. Na face lixada, foi colada com resina epóxi um anel polimérico, que possui uma área interna de $1,00\text{cm}^2$, que corresponde à área de trabalho. O restante da superfície foi coberta com silicone (Figura III.4). Elas foram posicionadas no porta-amostra com a superfície lixada voltada para fora e o porta-amostra colocado em um dessecador por 12 horas.



Figura III.4 – Preparação do corpo-de-prova para polarização e impedância

A preparação dos corpos-de-prova, para avaliação potenciodinâmica do cordão de solda, foi realizada de forma similar à descrita na Figura III.4, porém procurou-se isolar apenas o cordão de solda com resina epóxi, cobrindo o restante com silicone, expondo uma área de trabalho igual a $1,00\text{cm}^2$ (Figura III.5) para posterior avaliação de existência de par galvânico, através de superposição das curvas de polarização do metal base e do metal de adição, conforme descrito na revisão bibliográfica [34, 37, 38].

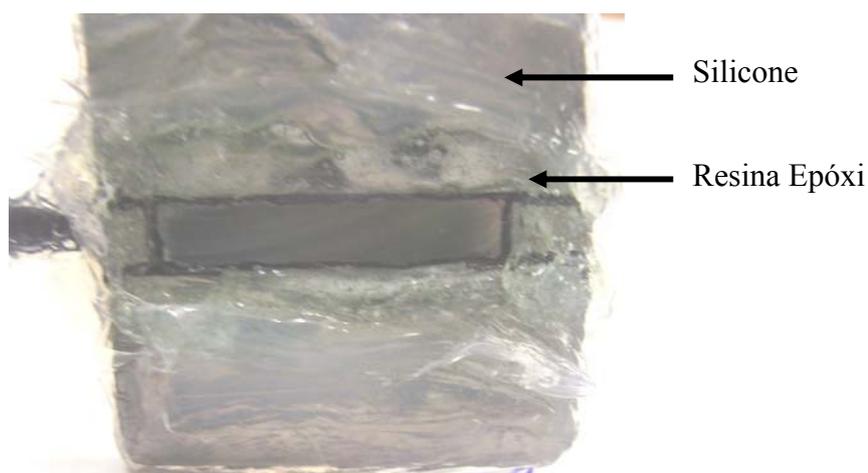


Figura III.5 – Corpo-de-prova para avaliação do cordão de solda.

Para os ensaios de polarização, a faixa de potencial utilizado na varredura foi de -1V até 1V , em relação ao potencial de corrosão, sendo realizada até valores de densidade de corrente de aproximadamente $0,01\text{A}/\text{cm}^2$.

Para o ensaio de impedância, as amostras foram inicialmente imersas durante 30 minutos, para estabilização de seu potencial de corrosão ($E_{\text{corrosão}} = E_0$). Logo após foi feita a varredura em frequência, com uma amplitude de perturbação de 10mV_{rms} sendo composta por um total de 40 pontos por ensaio. A faixa de frequência adotada foi de 1kHz a 100mHz , resultando em 10 pontos de medida para cada década de frequência.

III.2.3 – Imersão/emersão alternadas em NaCl 3,5%:

Para o ensaio de imersão e emersão alternadas ($40 \times 40\text{mm}$), também realizados na UFRJ/COPPE, as amostras foram lavadas entre as lixas e ao término do processo de lixamento com água destilada e álcool etílico; seguido de secagem com ar quente. Após

o lixamento, receberam um furo com rosca, em uma das arestas, para adaptação de uma haste de latão, que a liga a uma roda presa em um eixo giratório. Cada roda é direcionada a uma cuba que comporta até 6 hastes, o eixo é ligado a um rotor que gira com velocidade constante de 1 rotação/hora. Para que o latão das hastes não influencie no resultado das medidas de potencial de eletrodo, a parte imersa é isolada eletricamente por recobrimento com resina epóxi (Araldite). A face não lixada e as bordas das amostras também são recobertas com resina epóxi, avaliando-se assim apenas a face lixada (externa ao eixo).

Para facilitar as discussões, convencionou-se adotar as seguintes denominações para os aços em estudo:

- 439 – Aço UNS S43932;
- 430 – Aço UNS S43932 com solda ER430LNb;
- 308 – Aço UNS S43932 com solda ER308LSi.

As amostras de imersão e emersão alternadas foram divididas em 4 grupos: Cubas A, B, C e D, sendo que as duas primeiras A e B continham a solução com pH 3, e as duas seguintes C e D com pH 7 (Figura III.6). Dessa forma, as amostras ficaram dispostas e identificadas nas cubas da seguinte maneira:

- Cuba A (pH = 3) – 2 amostras de cada aço: A 439 I, A 439 II, A 308 I, A 308 II, A 430 I e A 430 II;
- Cuba B (pH = 3) – 1 amostra de cada aço: B 439, B 308 e B 430;
- Cuba C (pH = 7) – 2 amostras de cada aço: C 439 I, C 439 II, C 308 I, C 308 II, C 430 I e C 430 II;
- Cuba D (pH = 7) – 1 amostra de cada aço: D 439, D 308 e D 430.



Figura III.6 – Montagem do ensaio e imersão e emersão alternadas.

Durante o ensaio foi necessária a reposição das soluções, já que as cubas são aeradas, havendo evaporação e gotejamento de solução para fora das cubas, sendo necessário repor a solução e completar a dos galões de vidro.

Foi planejada uma parada para limpeza e troca total de solução, após 5 semanas, antecedendo ao acendimento das lâmpadas.

Os dados foram coletados com a utilização de um multímetro e um eletrodo de calomelano saturado, de forma que a leitura se deu no momento em que a cada amostra presa em uma haste, encontrava-se totalmente imersa a uma posição perpendicular à linha da solução contida na cuba. A leitura foi realizada duas vezes ao dia, e os potenciais medidos foram convertidos em um gráfico de potencial (mV) por tempo (dia e hora).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – SOLDAGEM DAS AMOSTRAS:

As amostras utilizadas nos ensaios de corrosão propostos no Capítulo III de “Materiais e Métodos”, foram soldadas conforme os parâmetros descritos na Tabela III.3.

Em conformidade aos resultados obtidos por Renaudot [3] e Madeira [9], não foi observada diferença, em termos de soldabilidade, na utilização do arame ferrítico (ER430LNb) para o austenítico (ER308LSi).

Através das curvas de aquisição de parâmetros de soldagem (Figura IV.1), notou-se uma diferença na deposição de material ao longo do processo. As curvas de parâmetros de soldagem mostraram esta diferença de formação de gotas entre um arame e outro no mesmo espaço de tempo. O arame ferrítico apresentou quantidades de formação de gotas praticamente o dobro do arame austenítico. Foram realizadas várias soldas obtendo o mesmo efeito. As curvas mostraram-se características de transferência metálica por curto-circuito.

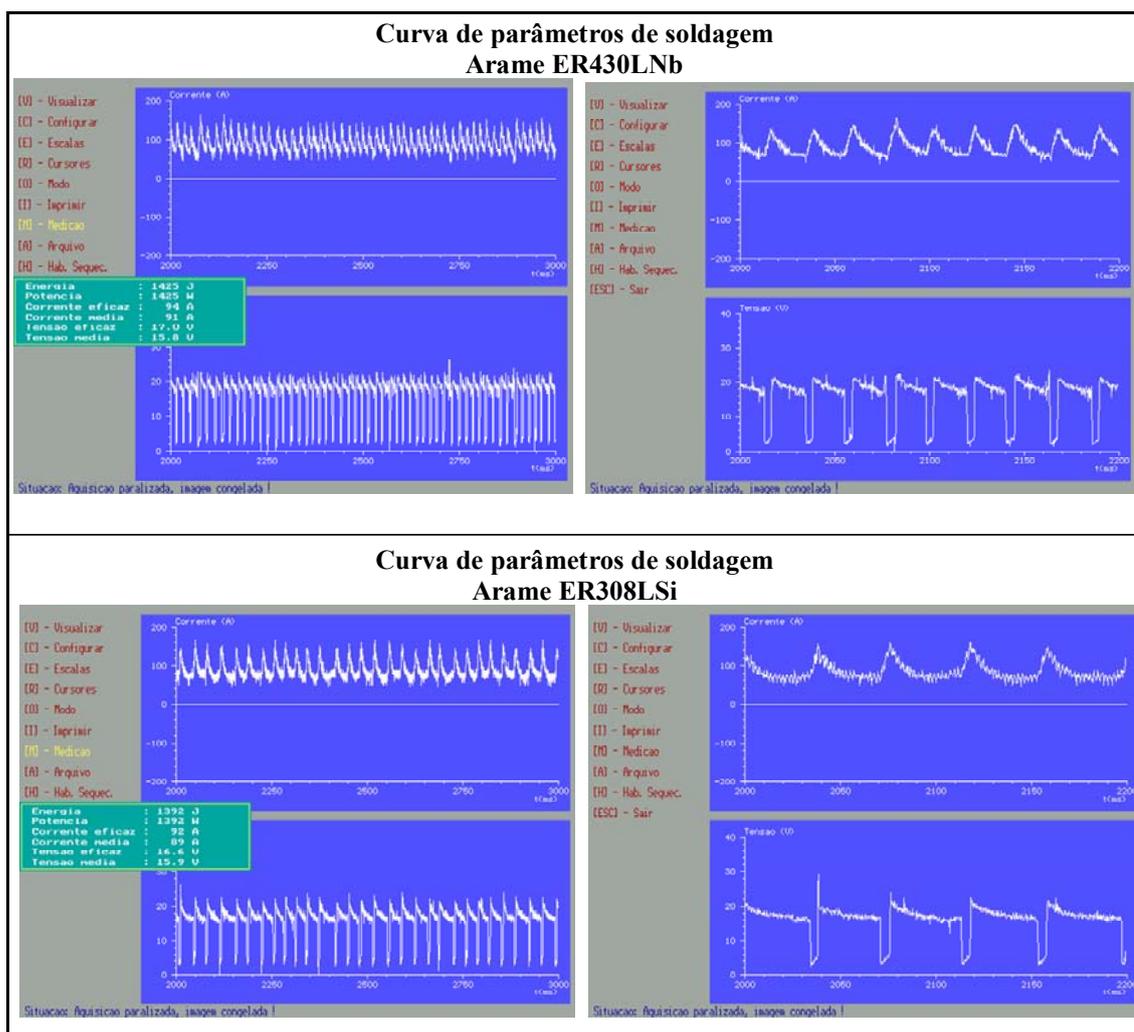


Figura IV.1 – Curvas de aquisição de parâmetros de soldagem

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA:

Para revelar a microestrutura das amostras deste trabalho, estas foram atacadas quimicamente, conforme descrito no Capítulo III de “Metodologia e Materiais”, e analisadas por microscopia ótica.

IV.2.1 – Material: UNS S43932 com solda ER430LNb:

A análise metalográfica do metal de base (MB) (UNS S43932) apresentou estrutura ferrítica bem recristalizada com tamanho de grão de 7 a 6 ASTM (Figura IV.2). A zona termicamente afetada (ZTA) apresentou estrutura bem recristalizada com

tamanho de grão na faixa de 4 a 6 ASTM. O cordão de solda (ER430LNb) não apresentou falha nem vazio interno. Não foi observada a presença de martensita e nem a precipitação de carbonetos de cromo em nenhuma das fases.

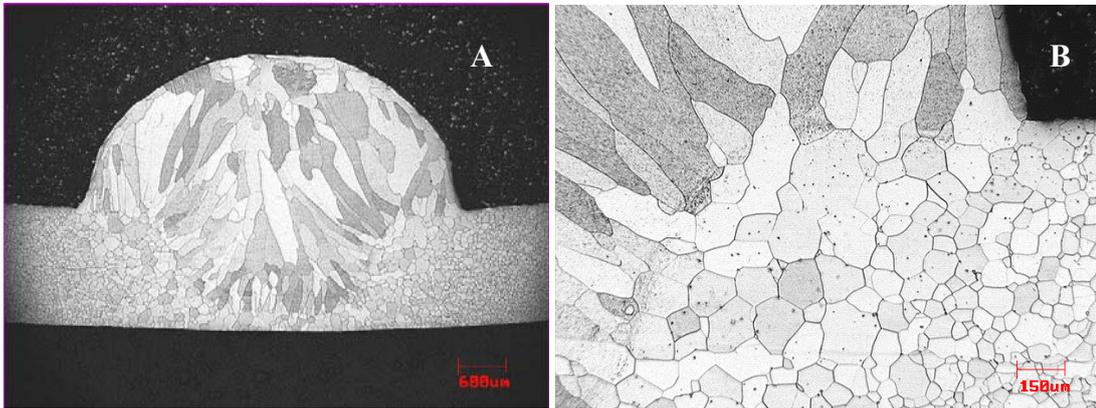


Figura IV.2 – Micrografia de amostra após ataque com Villela. Aumento: a)12,5x e b)50x.

Foi retirado o topo do cordão de solda, através de usinagem refrigerada a óleo, e observada a estrutura da região com o intuito de verificar a formação de martensita na superfície.

Avaliando-se estas amostras, após o processo de usinagem, verifica-se que os grãos estão bem recristalizados, tanto na ZTA quanto no MB e não foi detectada a presença de martensita (Figura IV.3). Na ZTA o tamanho de grão está entre 4 e 5 ASTM e no MB entre 7 e 8 ASTM.

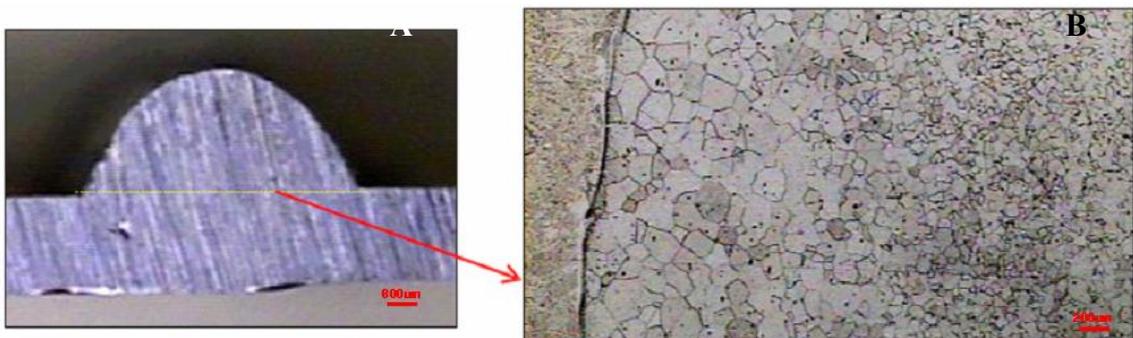


Figura IV.3 – Micrografia da superfície após a remoção do cordão de solda. Aumento: a)12,5x e b)50x

IV.2.2 – Material: UNS S43932 com solda ER308LSi:

A análise metalográfica do metal de base (UNS S43932) apresentou estrutura ferrítica bem recristalizada com tamanho de grão de 7 a 6 ASTM (Figura IV.4). A região termicamente afetada apresentou estrutura bem recristalizada com tamanho de grão na faixa de 5 a 4 ASTM.

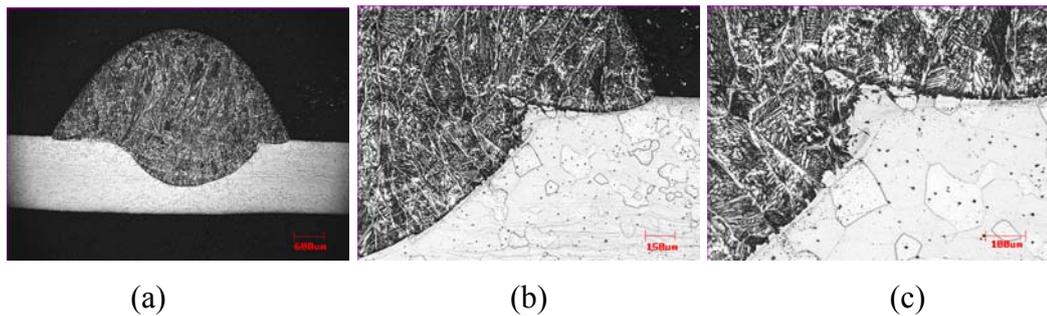


Figura IV.4 – Micrografia de amostra após ataque com Oxálico. Aumento: a)12,5x, b)50x. e c)100x.

A microestrutura da zona fundida pôde ser prevista através do diagrama de Schaeffler [4] (Figura IV.5) utilizando-se da composição química do metal base utilizado (UNS S43932) e do arame austenítico (ER308LSi). Para isso, os equivalentes de cromo e níquel e foram calculados, através das equações: $Cr_{eq.} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$ e $Ni_{eq.} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn$. Com isso, os valores obtidos para o UNS S43932 foram: $Cr_{eq.} = 17,85$ e $Ni_{eq.} = 0,56$ e para o ER308LSi: $Cr_{eq.} = 21,41$ e $Ni_{eq.} = 12,11$. Com esses dados, e com o diagrama de Schaeffler, verificou-se que a zona fundida fica numa região austeno-ferrítica, resultado da dissolução do metal base ferrítico com o metal de adição austenítico (Figura IV.4).

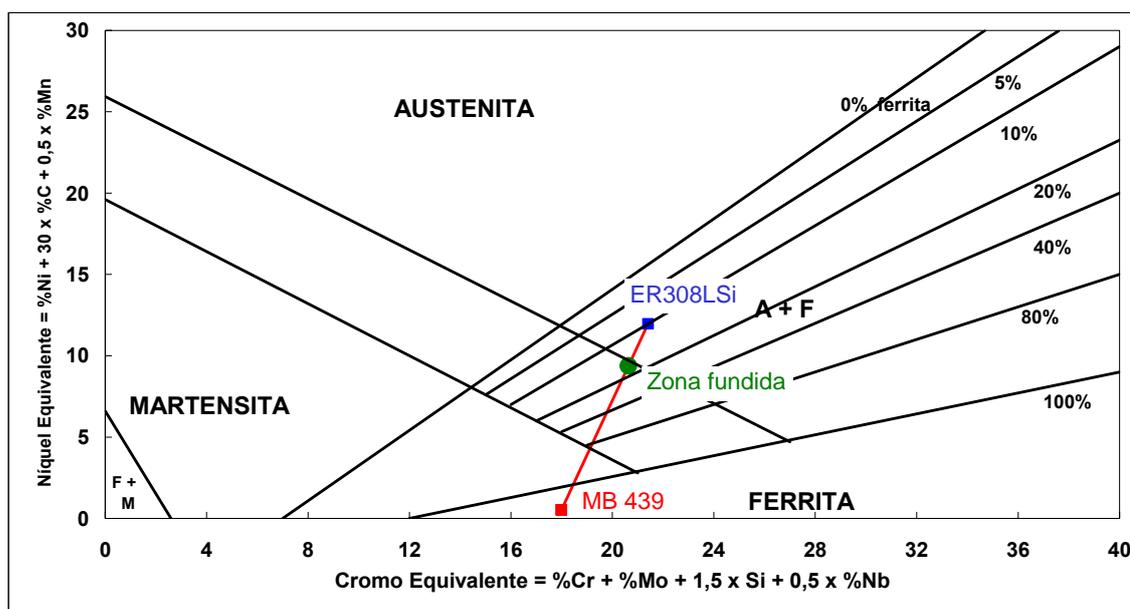


Figura IV.5 – Diagrama de Scheffler que indica as fases presentes numa zona fundida composta pelos aços inoxidáveis UNS S43932 e ER308LSi.

IV.3 – ENSAIOS DE CORROSÃO:

IV.3.1 – Polarização potenciodinâmica:

Os aços deste trabalho foram ensaiados por polarização potenciodinâmica, conforme as condições descritas no Capítulo III, referente aos “Materiais e Métodos”.

As curvas de polarização obtidas nos ensaios em H_2SO_4 (Figuras IV.6 a IV.8) apresentaram nos potenciais anódicos iniciais dissolução ativa até o potencial de início de passivação, onde é alcançada a densidade de corrente máxima em dissolução ativa. A partir deste potencial se encontra a faixa de passivação, que se mantém até um potencial mais elevado de aproximadamente 1000mVECS. A partir deste ponto a corrente volta a aumentar, por um processo de evolução de oxigênio, uma vez que este coincide com a linha de equilíbrio que define o início da reação de oxidação com evolução de oxigênio, que se encontra em um potencial de aproximadamente 980mVECS neste pH, segundo o diagrama de Pourbaix [36]. Em potenciais próximos a 100mVECS, observa-se uma oscilação no valor de densidade de corrente, o que pode representar um processo eletroquímico devido a mudanças das características do filme de passivação formado.

Porém nesse potencial, para o pH considerado não se tem indicação de transição de óxidos de ferro ou de cromo segundo os diagramas de Pourbaix correspondentes [36]. Esse efeito deve ser investigado em maior extensão com a realização de estudos complementares.

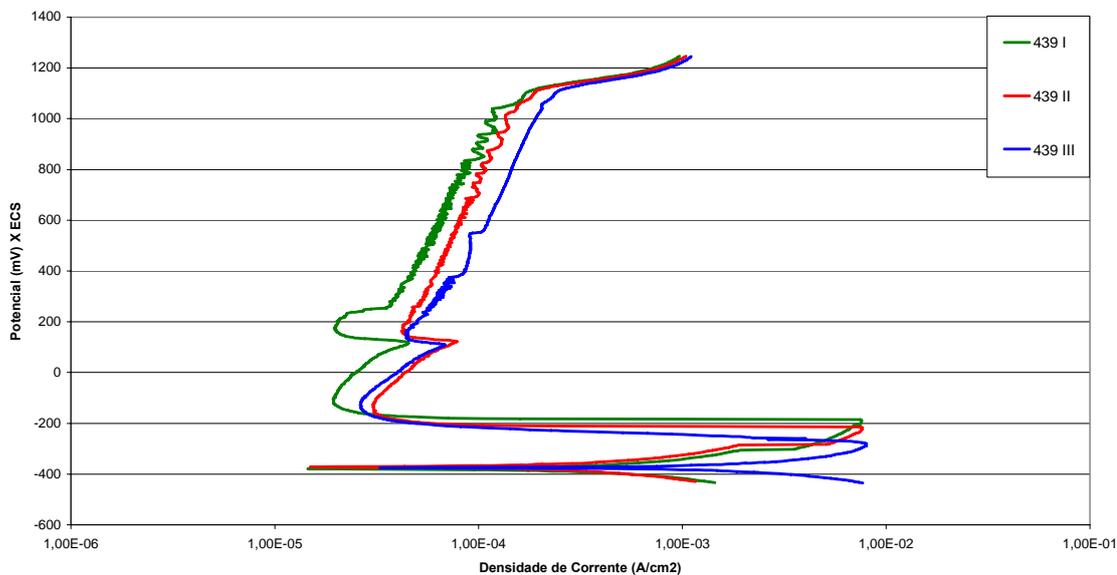


Figura IV.6 – Curvas de polarização do aço 439 em H₂SO₄ - 1N.

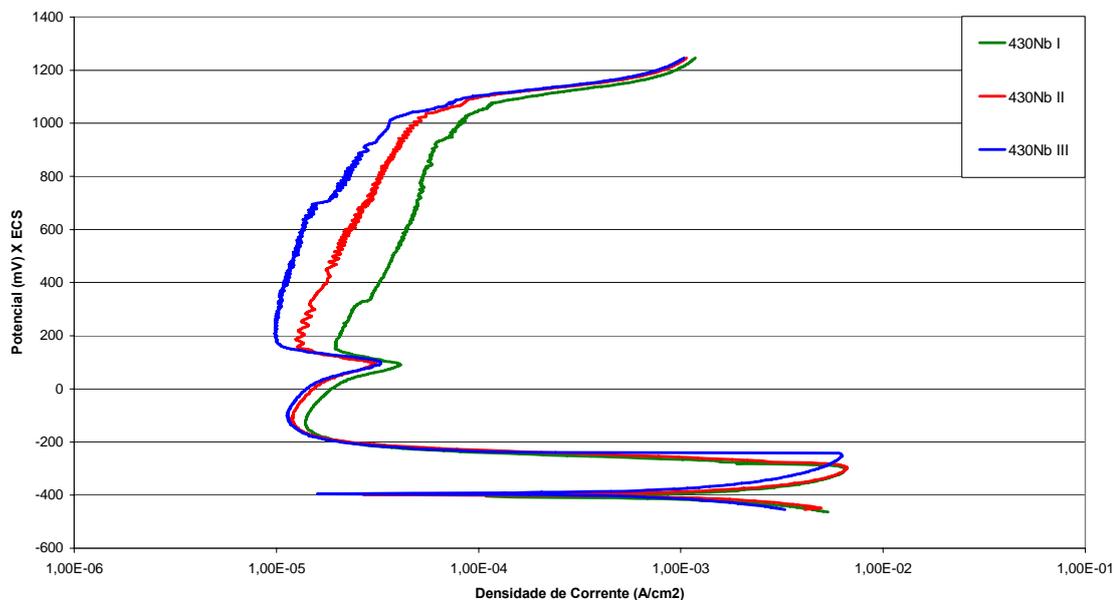


Figura IV.7 – Curvas de polarização do aço 439 soldado com 430Nb em H₂SO₄ - 1N.

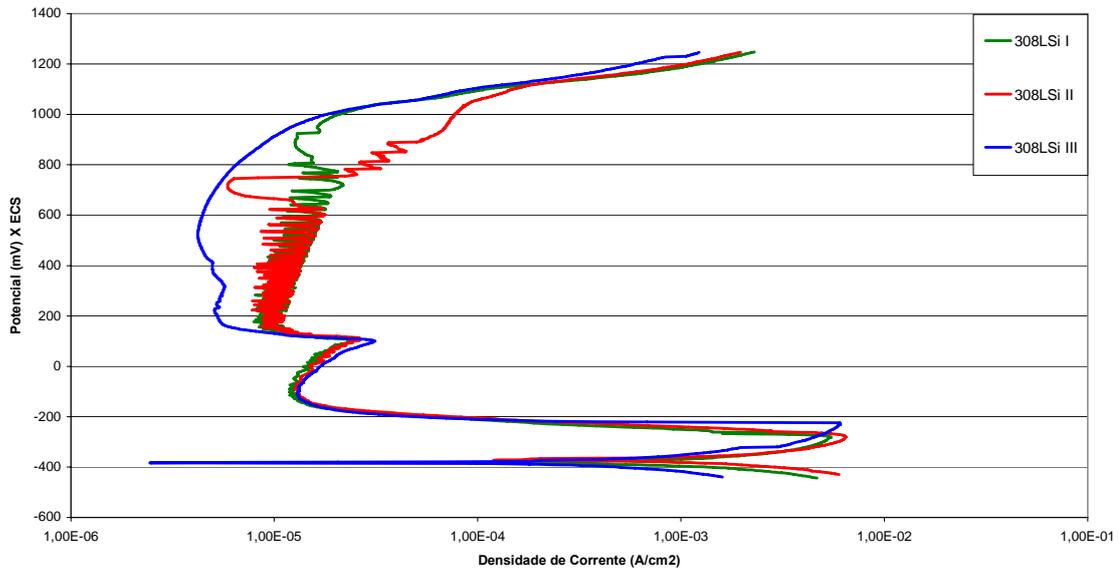


Figura IV.8 – Curvas de polarização do aço 439 soldado com 308LSi em H₂SO₄ - 1N.

A Tabela IV.1 resume os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), faixa de passivação (ΔE), corrente máxima em dissolução ativa, denominada densidade de corrente crítica ($i_{critica}$), e densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos nos aços em estudo, em H₂SO₄ - 1N.

Tabela IV.1: Valores de potencial e densidade de corrente obtidos em H₂SO₄ - 1N.

Grupo	Amostra	E_{corr} (mV)	ΔE (mV)	$i_{critica}$ (mA/cm ²)	i_{pass} (μA/cm ²)
439	439_1	-380	1299	7	72
	439_2	-382	1329	7	98
	439_3	-384	1395	8	133
430	430_1	-404	1359	6	50
	430_2	-407	1347	7	30
	430_3	-404	1293	6	19
308	308_1	-384	1260	5	16
	308_2	-382	1161	6	13
	308_3	-392	1095	6	103

Os resultados médios obtidos, com as curvas de polarização em H₂SO₄ - 1N, estão descritos de forma resumida nas Figuras IV.9 e IV.10, juntamente com suas respectivas barras de desvio padrão, uma vez que todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Avaliando-se os potenciais de corrosão, E_{corr} (Figura IV.9), não se observa diferença significativa entre os valores obtidos para os diferentes materiais, que se encontram entre -405mV a -382mV . Quanto à faixa de passivação, ΔE , observam-se valores superiores para o aço 430 (1333mV) em relação ao aço 308 (1172mV), sendo que ambos são inferiores ao aço 439 (1341mV). Ao se avaliar os valores de densidade de corrente crítica, $i_{crítica}$, (Figura IV.10) não se observou uma diferença significativa, pois se situam na faixa de $6,0\text{mA/cm}^2$ a $7,6\text{mA/cm}^2$. Levando-se em consideração os valores de densidade de corrente de passivação, i_{pass} , nota-se que os materiais avaliados (308 e 430) apresentaram um resultado similar entre eles ($40\mu\text{A/cm}^2$) devido ao grande desvio padrão, sendo que ambos ficaram melhor que o metal base 439 ($101\mu\text{A/cm}^2$).

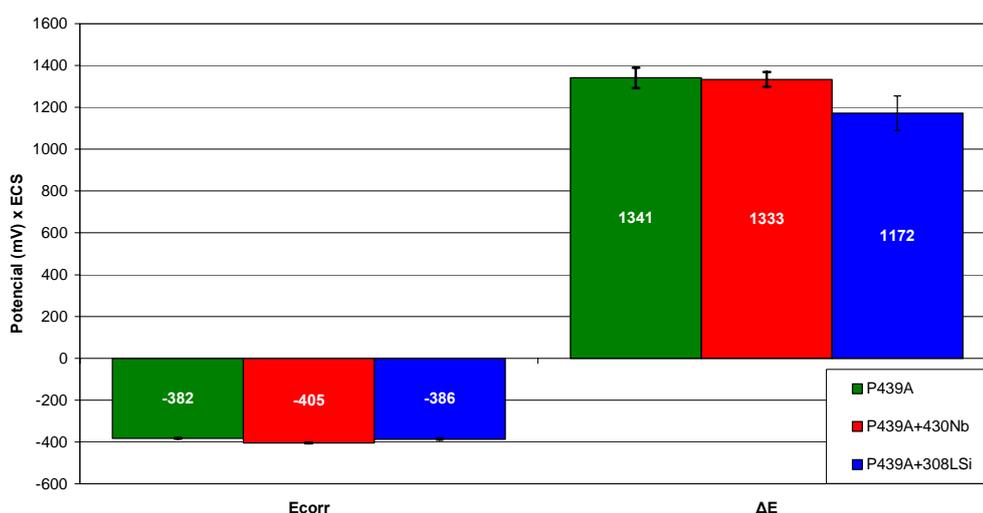


Figura IV.9 – Valores médios de potencial de corrosão e faixa de passivação obtidos em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1\text{N}$.

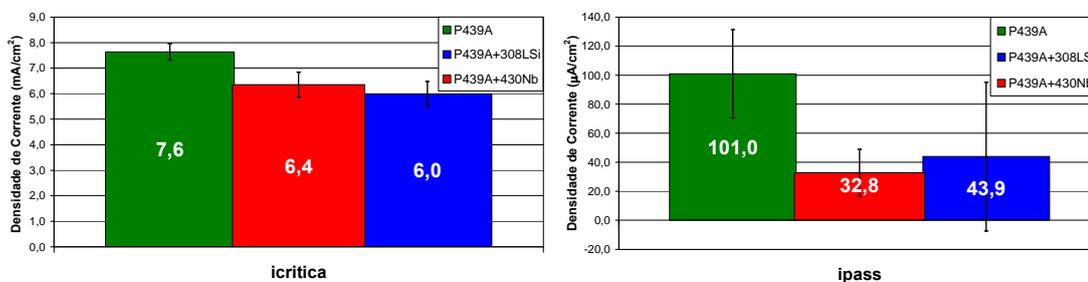


Figura IV.10 – Valores médios de densidade de corrente crítica e de passivação obtidos em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1\text{N}$.

A partir dos resultados obtidos com os ensaios em H_2SO_4 , conclui-se que os aços testados (439, 430 e 308) possuem um comportamento similar quanto à resistência à corrosão.

As curvas de polarização obtidas nos ensaios em NaCl 3,5% em pH3 (Figuras IV.11 a IV.13), apresentaram uma faixa de potencial de passivação que se inicia no potencial de corrosão. Esta corrente de passivação se manteve até um potencial mais elevado, aproximadamente $150mV_{ECS}$, onde a corrente volta a aumentar, por um processo de corrosão localizada por pites, uma vez que este não coincide com a linha de evolução de oxigênio, que se encontra no potencial de aproximadamente $790mV_{ECS}$ neste pH, segundo o diagrama de Pourbaix [36]. Esta constatação foi confirmada através da observação da superfície dos eletrodos que apresentaram vários pontos de corrosão por pites ao final dos ensaios (Figura IV.16).

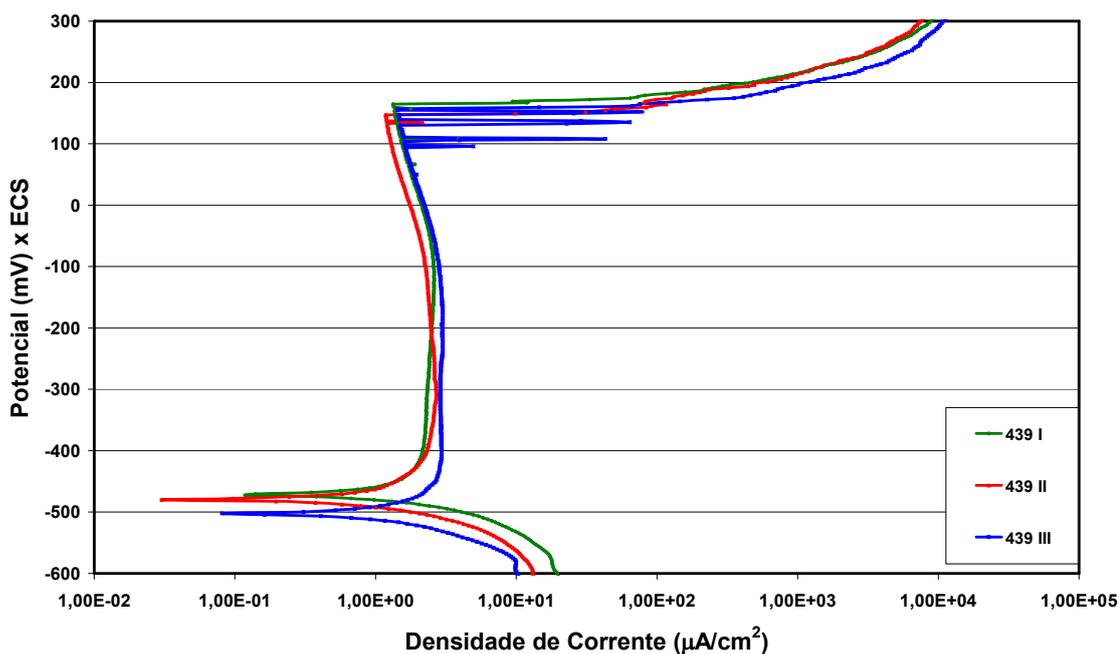


Figura IV.11 – Curvas de polarização do aço 439 em NaCl 3,5% e pH 3.

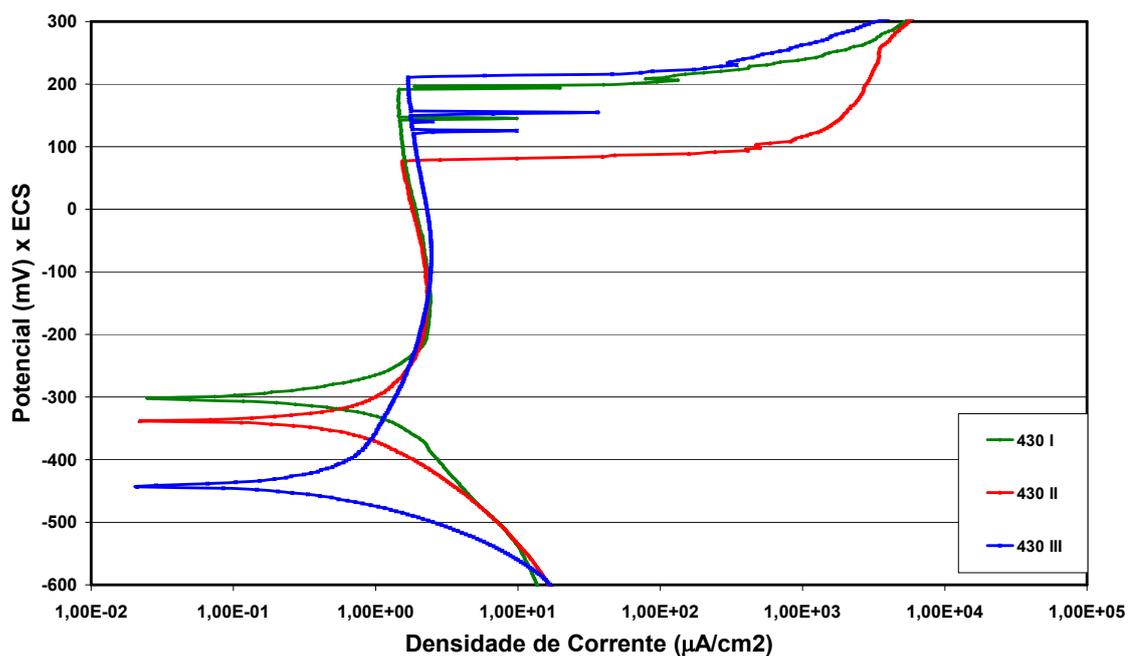


Figura IV.12 – Curvas de polarização do aço 439 soldado com 430Nb em NaCl 3,5% e pH 3.

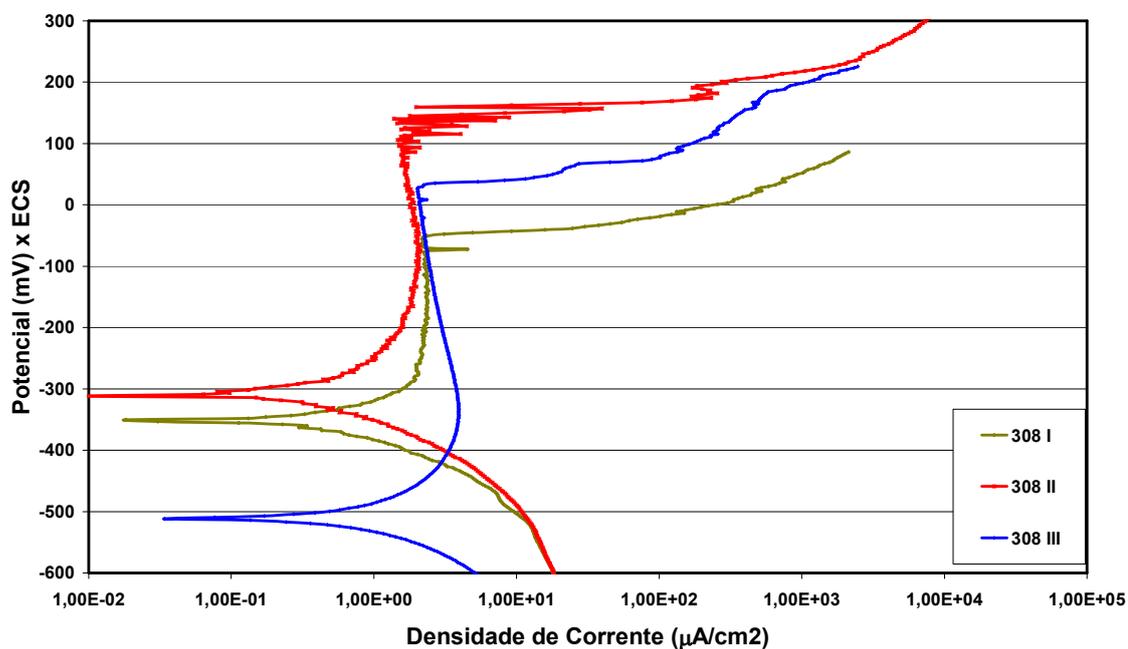


Figura IV.13 – Curvas de polarização do aço 439 soldado com 308LSi em NaCl 3,5% e pH 3.

A Tabela IV.2 resume os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de

pite (E_{pite}), faixa de potencial de passivação (ΔE) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos nos aços em estudo, em NaCl 3,5% pH 3.

Tabela IV.2: Valores de potencial e densidade de corrente obtidos em NaCl 3,5% pH 3.

Grupo	Amostra	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔE (mV)	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
439	439_1	-470,3	164,5	634,8	1,3
	439_2	-477,6	147,4	625,0	1,2
	439_3	-502,0	157,2	659,2	1,4
430	430_1	-301,3	191,3	492,6	1,5
	430_2	-336,0	76,6	412,6	1,5
	430_3	-441,0	210,9	651,9	1,7
308	308_1	-350,6	-50,4	300,3	2,4
	308_3	-309,1	159,6	468,7	2,0
	308_4	-509,3	32,5	541,8	2,2

Os resultados médios obtidos, com as curvas de polarização em NaCl 3,5% - pH 3, estão descritos de forma resumida nas Figuras IV.14 e IV.15, juntamente com suas respectivas barras de desvio padrão.

Avaliando-se os potenciais de corrosão, E_{corr} (Figura IV.14), o aço 430 (-359mV) apresenta valores superiores aos obtidos com o 308 (-390mV) e o 439 (-483mV). Quanto à faixa de passivação, ΔE , observam-se valores superiores para o aço 430 (519mV) em relação ao aço 308 (437mV), sendo que ambos são inferiores ao 439 (640mV). Ao se avaliar os valores de densidade de corrente de passivação, i_{pass} , (Figura IV.15) não se observou uma diferença significativa, situando-se na faixa de $1,3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $2,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

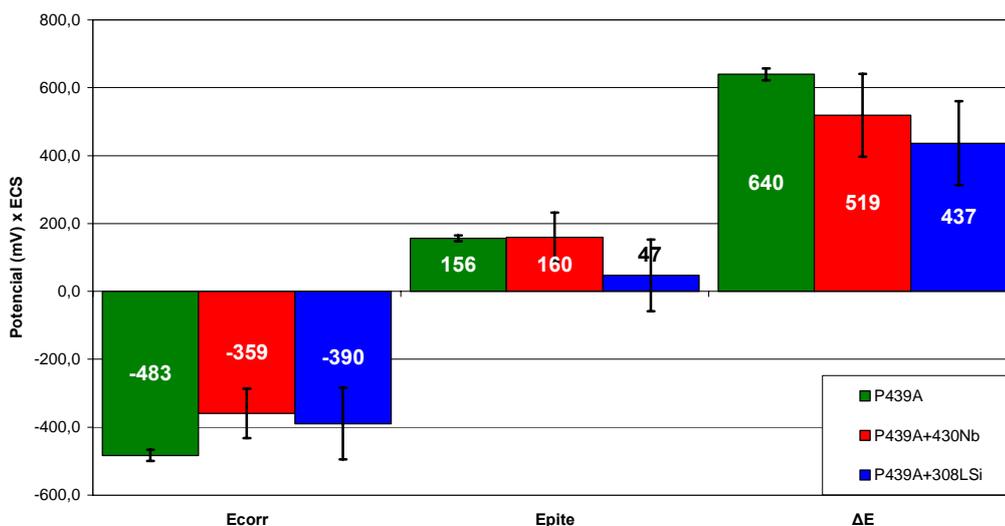


Figura IV.14 – Valores médios de potencial de pite, potencial de corrosão e faixa de passivação obtidos em NaCl 3,5% - pH 3.

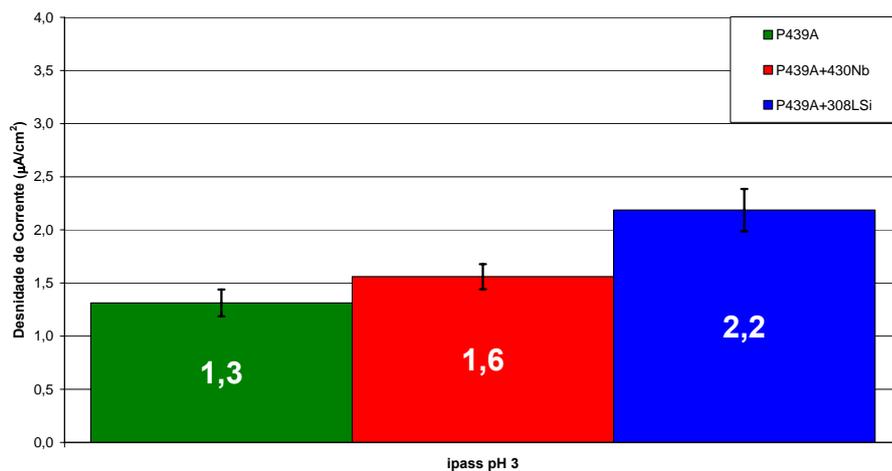


Figura IV.15 – Valores médios de densidade de corrente crítica obtidos em NaCl 3,5% - pH 3.

Uma análise baseada apenas nos resultados de polarização em NaCl 3,5% e pH3, indica que o aço 439 possui uma melhor resistência à corrosão neste meio, seguido dos aços 430 e 308, respectivamente, ou seja, em ambientes com alto nível de íons cloreto e baixo pH, deve-se evitar a utilização de solda, pois esta reduz a faixa de passivação do aço 439, caso não seja possível, deve-se procurar soldar o aço 439 com metal de adição 430.

A partir dos resultados dos ensaios de polarização desenvolvidos em NaCl 3,5% e pH3, observou-se um ataque corrosivo por pites, localizando-se preferencialmente no metal base 439 quando soldado com o metal de adição 308 (Figura IV.16b). Dessa forma, decidiu-se avaliar a possibilidade de ocorrência de corrosão galvânica neste par. O método escolhido foi proposto por Wolyneec [37] e baseia-se na superposição das curvas de polarização dos dois componentes do par galvânico, como descrito no Capítulo II.

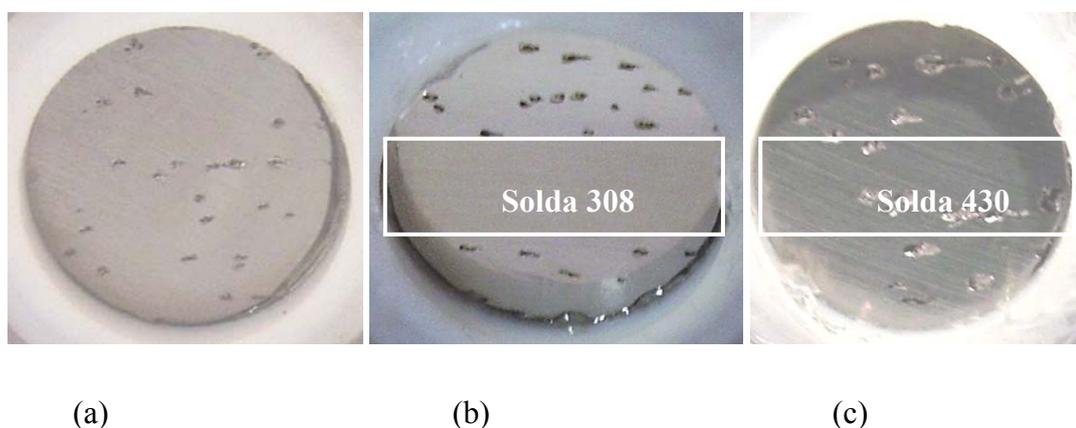


Figura IV.16 – Resultado do ensaio de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% e pH 3 para os aços (a) 439, (b) 308 e (c) 430.

A intersecção da curva de polarização catódica do metal de adição 308 com a curva de polarização anódica do metal base 439 forneceu o valor do potencial galvânico do par ($E_g = -245,7$ mVECS), a densidade de corrente de corrosão galvânica ($I_g = 2,30\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e a diferença de potencial entre o par ($\Delta E_{\text{corr}} = 290$ mVECS). Contudo, segundo a curva de polarização anódica obtida, o processo de corrosão localizada não ocorreria necessariamente no aço 439 (componente anódico do par), neste potencial, pois este material permanece ainda dentro do seu regime de passivação estável quando da intersecção da curva catódica do metal de adição 308 com a curva anódica do metal base 439 (Figura IV.17). A ocorrência de corrosão localizada, contudo torna-se mais provável em um potencial mais positivo do que o potencial a circuito aberto, tendo em vista a natureza probabilística do processo de corrosão por pites.

Com uma avaliação visual na superfície das amostras, após os ensaios de

polarização, pode-se reafirmar os resultados obtidos com as curvas de polarização, ou seja, no ambiente testado, o metal base 439 apresenta menor resistência à corrosão localizada que o metal de adição 308 (Figura IV.16b). O metal base 439 e o metal de adição 430 possuem potenciais de corrosão muito próximos ($\Delta E_{corr} = 10,6mVECS$), sugerindo a inexistência de diferentes probabilidades de ataque por corrosão localizada (Figura IV.16c).

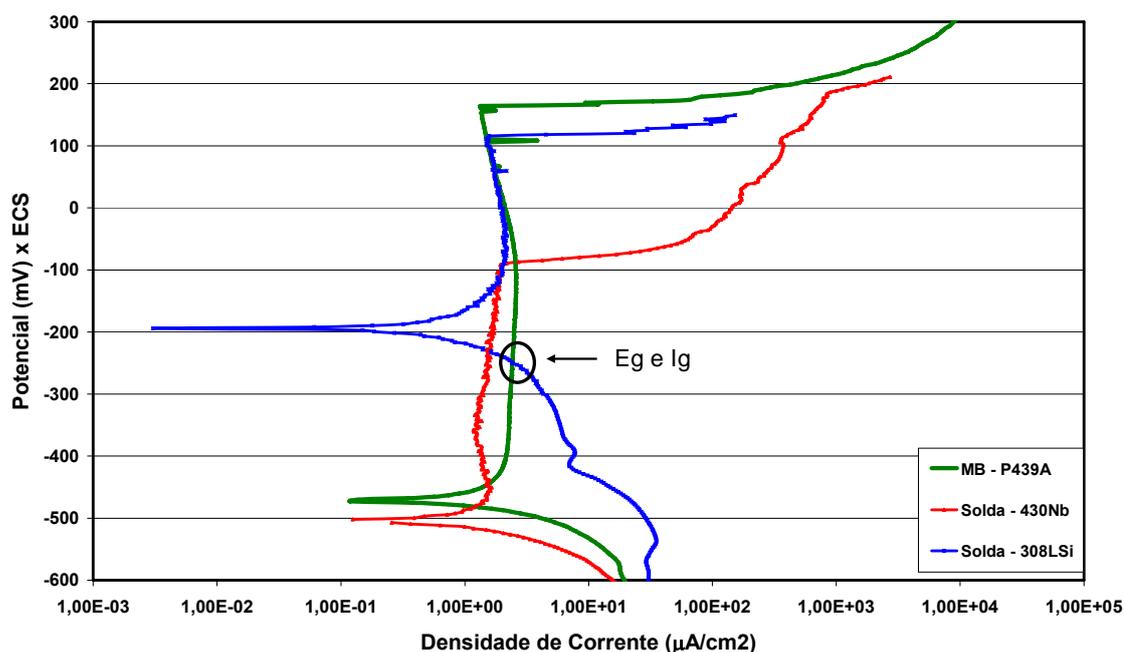


Figura IV.17 – Curvas típicas de polarização em NaCl 3,5% e pH3 dos aços em estudo, avaliados isoladamente.

As curvas de polarização obtidas nos ensaios em NaCl 3,5% em pH7 (Figuras IV.19 a IV.21), a exemplo das curvas obtidas em pH3, também apresentaram uma faixa de potencial de passivação que se inicia no potencial de corrosão. Esta corrente de passivação se manteve até um potencial mais elevado, aproximadamente $250mV_{ECS}$, onde a corrente aumenta por um processo de corrosão localizada por pites, uma vez que este não coincide com a linha de evolução de oxigênio, que se encontra no potencial de aproximadamente $560mV_{ECS}$ neste pH, segundo o diagrama de Pourbaix [36]. Esta constatação foi confirmada através da observação da superfície dos eletrodos que apresentaram vários pontos de corrosão por pites ao final dos ensaios (Figura IV.18).

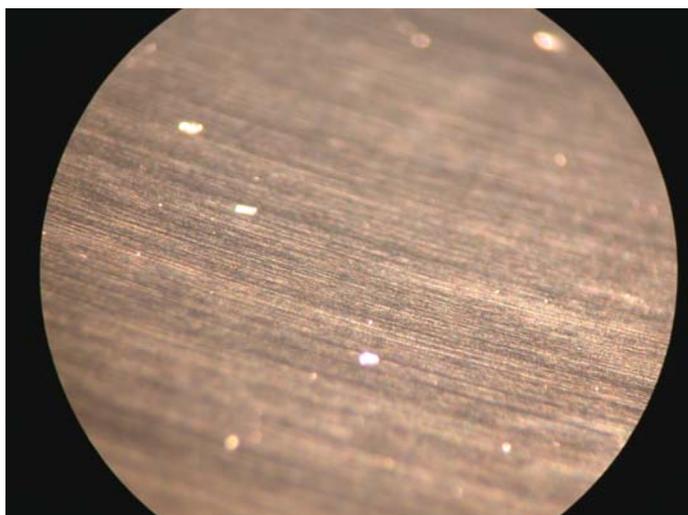


Figura IV.18 – Superfície da amostra após o ensaio de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% e pH 7 para o aço 439.

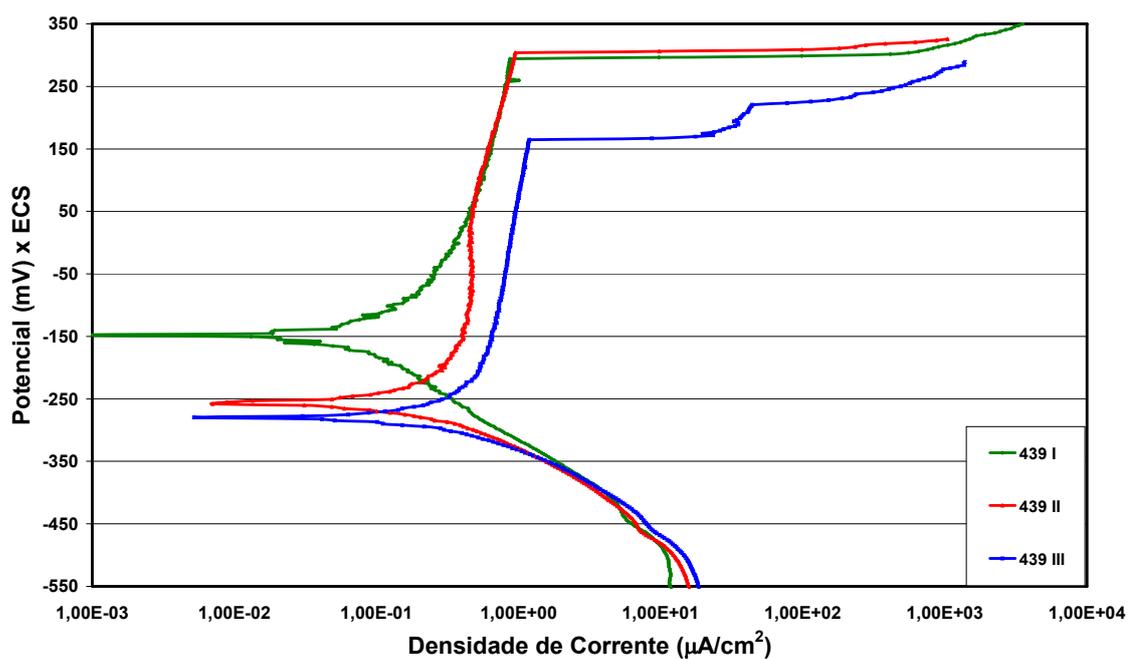


Figura IV.19 – Curvas de polarização do aço 439 em NaCl 3,5% e pH 7.

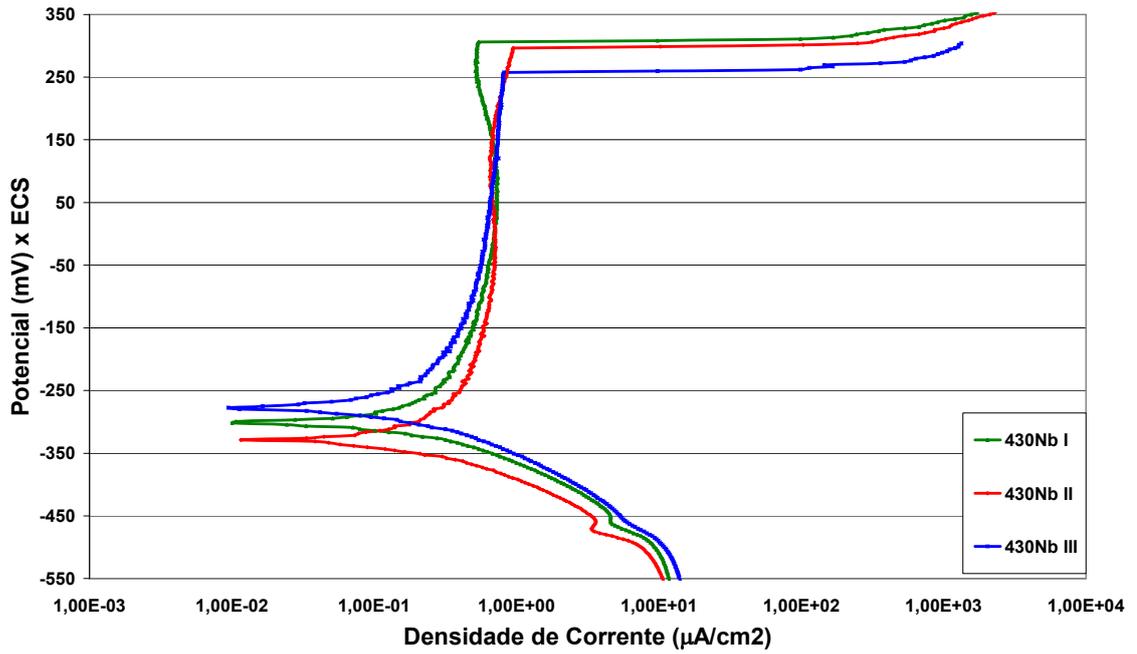


Figura IV.20 – Curvas de polarização do aço 439 soldado com 430Nb em NaCl 3,5% e pH 7.

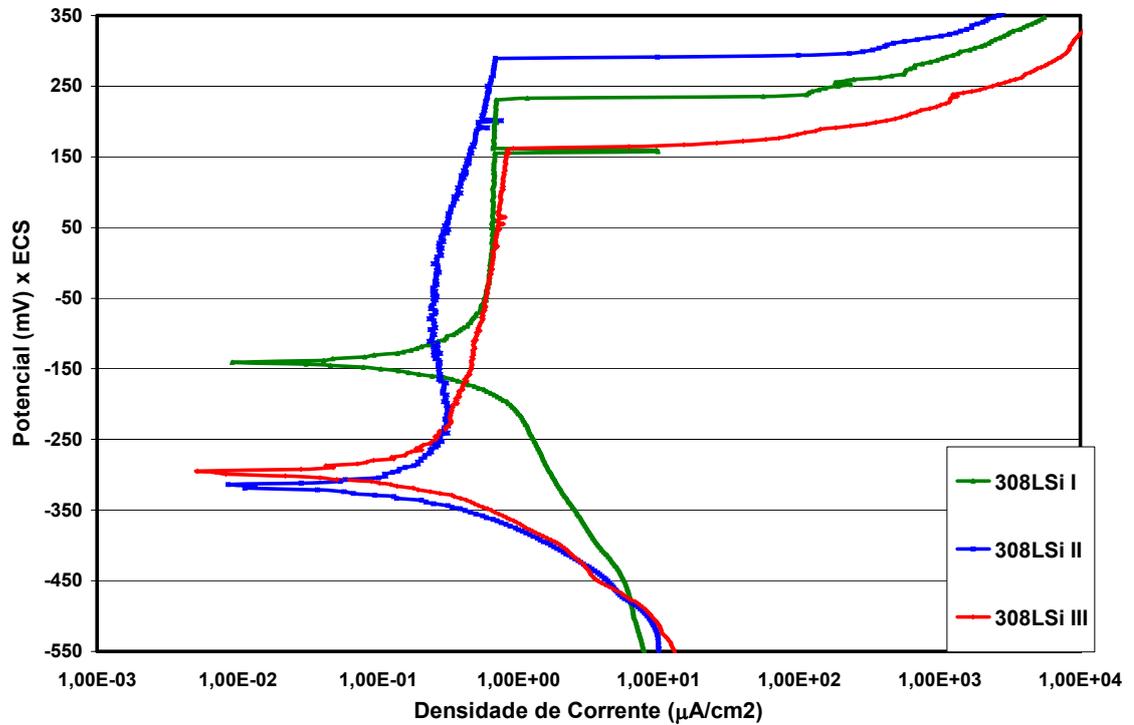


Figura IV.21 – Curvas de polarização do aço 439 soldado com 308LSi em NaCl 3,5% e pH 7.

A Tabela IV.3 resume os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de potencial de passivação (ΔE) e densidade de corrente de passivação (i_{pass}) obtidos nos aços em estudo, em NaCl 3,5% pH 7.

Tabela IV.3: Valores de potencial e densidade de corrente obtidos em NaCl 3,5% pH 7.

Aço	Amostra	E_{corr} (mV)	E_{pite} (mV)	ΔE (mV)	i_{pass} ($\mu A/cm^2$)
439	439_1	-140,7	293,9	434,6	0,9
	439_2	-255,4	303,6	559,0	1,0
	439_3	-277,4	164,5	441,9	0,1
430	430_1	-328,7	296,3	625,0	0,9
	430_2	-299,4	306,6	606,0	0,5
	430_3	-275,0	257,3	532,3	0,8
308	308_2	-140,7	230,4	371,1	0,7
	308_3	-314,0	289,0	603,0	0,7
	308_4	-294,5	162,0	456,5	0,9

Os resultados médios obtidos, com as curvas de polarização em NaCl 3,5% - pH 7, estão descritos de forma resumida nas Figuras IV.22 e IV.23, juntamente com suas respectivas barras de desvio padrão.

Avaliando-se os valores médios de potenciais de corrosão, E_{corr} (Figura IV.22), percebem-se valores superiores para o 439 (-224mV), seguido do 308 (-249mV) e do 430 (-301mV), respectivamente. Quanto à faixa de passivação, ΔE , observam-se valores superiores para o aço 430 (588mV), seguido do 439 (479mV) e do 308 (477mV) que apresentaram (439 e 308) um comportamento muito similar neste meio e pH. Ao se avaliar os valores de densidade de corrente de passivação, i_{pass} , (Figura IV.23) não se observou uma diferença significativa, situando-se na faixa de $0,65\mu A/cm^2$ a $0,77\mu A/cm^2$.

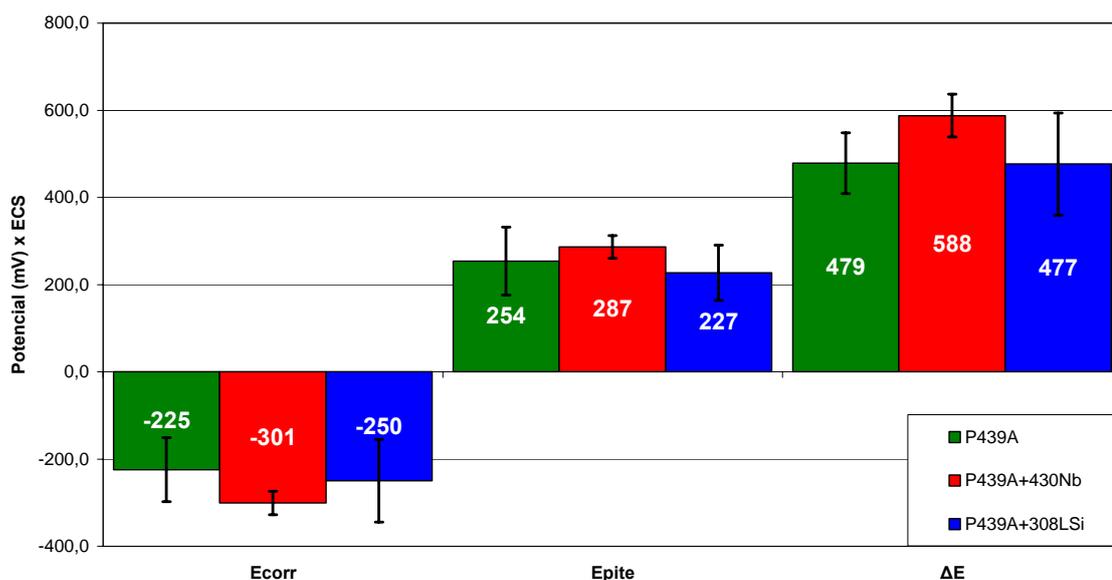


Figura IV.22 – Valores médios de potencial de pite, potencial de corrosão e faixa de passivação obtidos em NaCl 3,5% - pH 7.

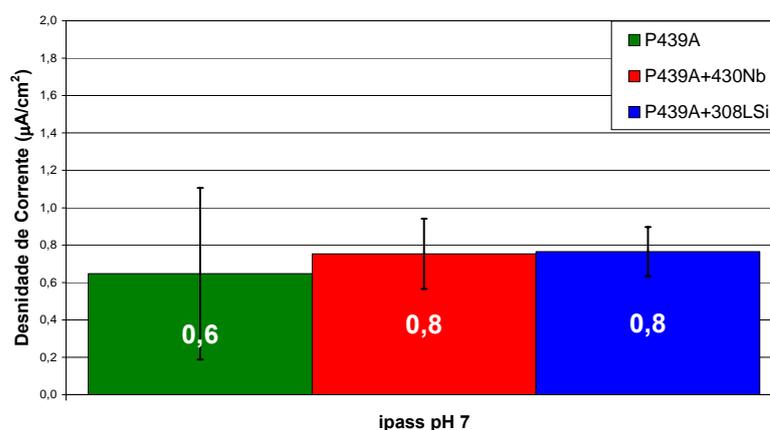


Figura IV.23 – Valores médios de densidade de corrente crítica obtidos em NaCl 3,5% - pH 7.

Diante dos resultados obtidos, com os ensaios de polarização em NaCl 3,5% e pH7, pode-se concluir que o aço 430 possui uma melhor resistência à corrosão neste meio, seguido dos aços 439 e 308, respectivamente, ou seja, em ambientes com alto nível de íons cloreto e pH neutro, sugere-se soldar o aço 439 com metal de adição 430.

Comparando-se os resultados obtidos em pH3 e pH7 (NaCl 3,5%), observa-se que o aumento do pH eleva os valores de potencial de pite, potencial de corrosão e faixa

de passivação, além de baixar o valor da densidade de corrente crítica por se tratar de um ambiente menos agressivo ao aço inoxidável, quando comparado ao pH3. Esta constatação está de acordo com o observado na literatura para estes dois ambientes [5, 18, 50]. A única ressalva ficou por parte do aço UNS S43932 que apresentou uma faixa de passivação menor em pH7 de que em pH3, fato este provocado pelo baixo valor de potencial de corrosão encontrado em pH3.

IV.3.2 – Espectroscopia de impedância eletroquímica:

Os aços deste trabalho foram ensaiados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de NaCl 3,5% - pH 3 e 7, conforme as condições descritas no Capítulo III referente aos “Materiais e Métodos”.

Avaliando-se os diagramas de Bode obtidos em NaCl 3,5% e pH3 (Figuras IV.24 a IV.26), verifica-se que os ângulos de fase, próximos a -75° em médias e baixas frequências, sugerem que estes aços estão passivos no meio ensaiado, com uma resposta sempre capacitiva da interface.

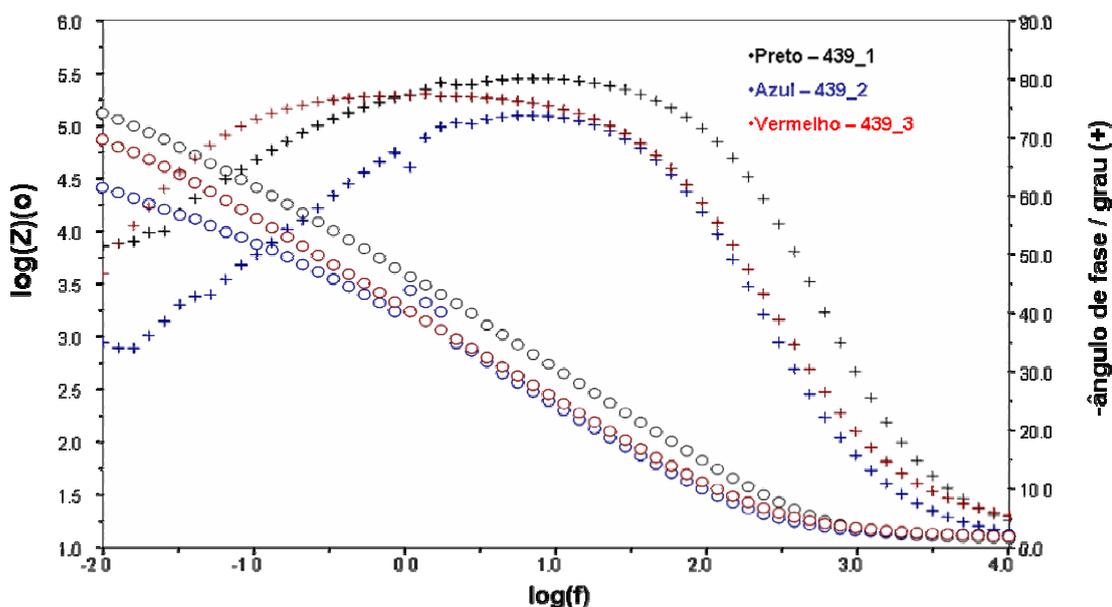


Figura IV.24 – Diagramas de Bode do aço 439 em NaCl 3,5% e pH 3.

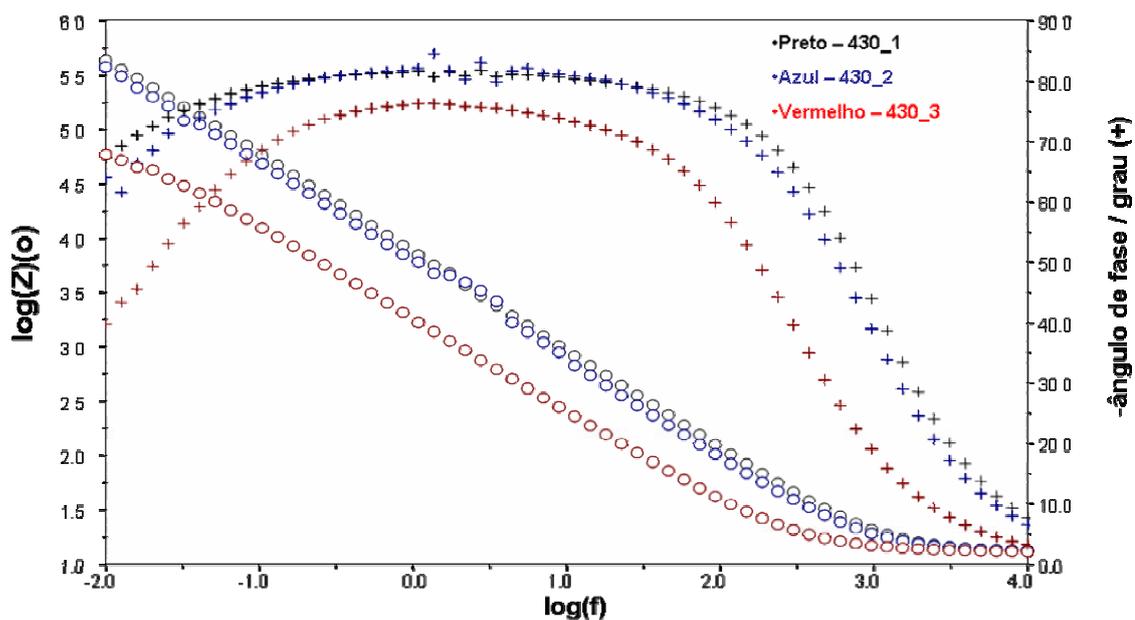


Figura IV.25 – Diagramas de Bode do aço 439 soldado com 430LNb em NaCl 3,5% e pH 3.

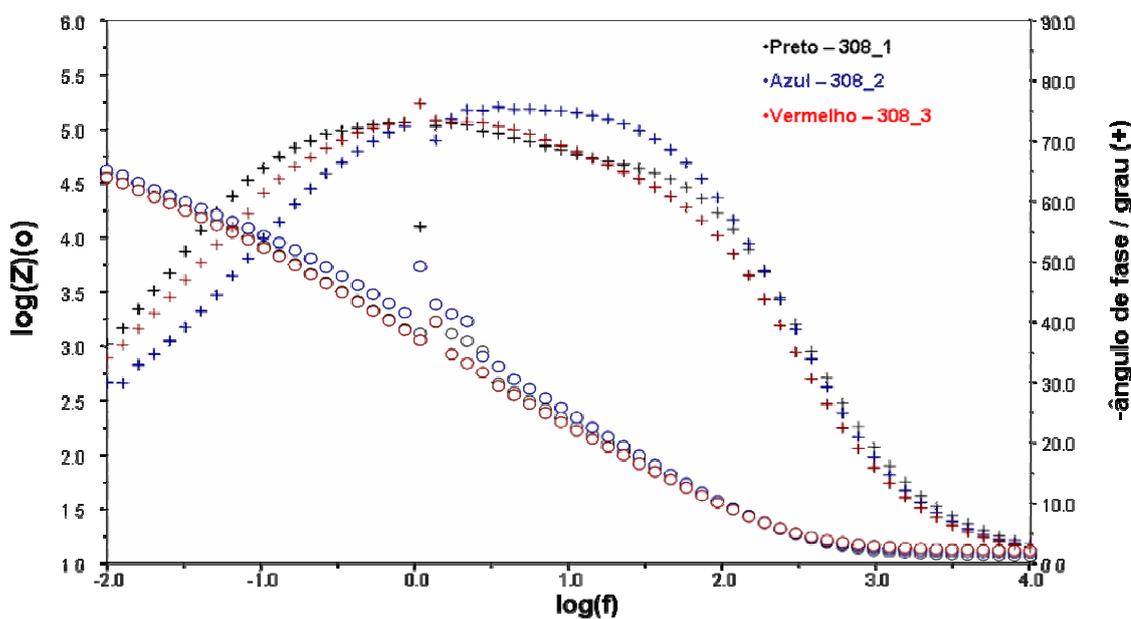


Figura IV.26 – Diagramas de Bode do aço 439 soldado com 308LSi em NaCl 3,5% e pH 3.

A Tabela IV.4 resume os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) em que foram obtidos os diagramas de Bode, valores de frequência onde foram determinados os módulos de impedância ($|Z|$) e os ângulos de fase obtidos nos aços em estudo, em NaCl

3,5% pH 3.

Tabela IV.4: Valores de impedância e ângulo de fase obtidos, em três frequências, para os aços em estudo, em NaCl 3,5% e pH 3.

Grupo	Amostras	Ecorr (mV)	Z (kΩ.cm ²)			Ângulo de fase (graus)		
			0	-1	-2	0	-1	-2
439	439_1	-70,0	3,6	4,5	5,2	76,0	74,0	52,0
	439_2	-92,0	3,5	4,4	4,8	76,0	66,0	52,0
	439_3	-65,0	3,2	3,9	4,4	68,0	50,0	35,0
430	430_1	-278,0	3,9	4,8	5,7	81,0	80,0	68,0
	430_2	-246,0	3,8	4,7	5,6	81,0	79,0	61,0
	430_3	-272,0	3,3	4,2	4,8	76,0	69,0	41,0
308	308_1	-298,0	3,2	4,0	4,6	74,0	65,0	33,7
	308_2	-270,0	3,3	4,1	4,7	74,0	54,0	29,0
	308_3	-303,0	3,1	3,9	4,6	74,0	60,0	35,0

Os resultados médios obtidos, através dos diagramas de Bode em NaCl 3,5% - pH 3, estão descritos de forma resumida nas Figuras IV.27 e IV.28, juntamente com suas respectivas barras de desvio padrão.

Avaliando-se os valores médios de módulo de impedância, em baixas frequências (0,1Hz) (Figura IV.27), percebe-se um melhor desempenho do 430 (4,6kΩxcm²), seguido do 439 (4,4kΩxcm²) e do 308 (4,0kΩxcm²), respectivamente, em função dos valores mais elevados da impedância. Essa constatação é referendada pelos valores de ângulo de fase (Figura IV.28), confirmando-se o melhor desempenho do aço 430 (72,7graus), seguido do 439 (66,7graus) e do 308 (59,7graus) que apresentaram um comportamento muito similar neste meio e pH.

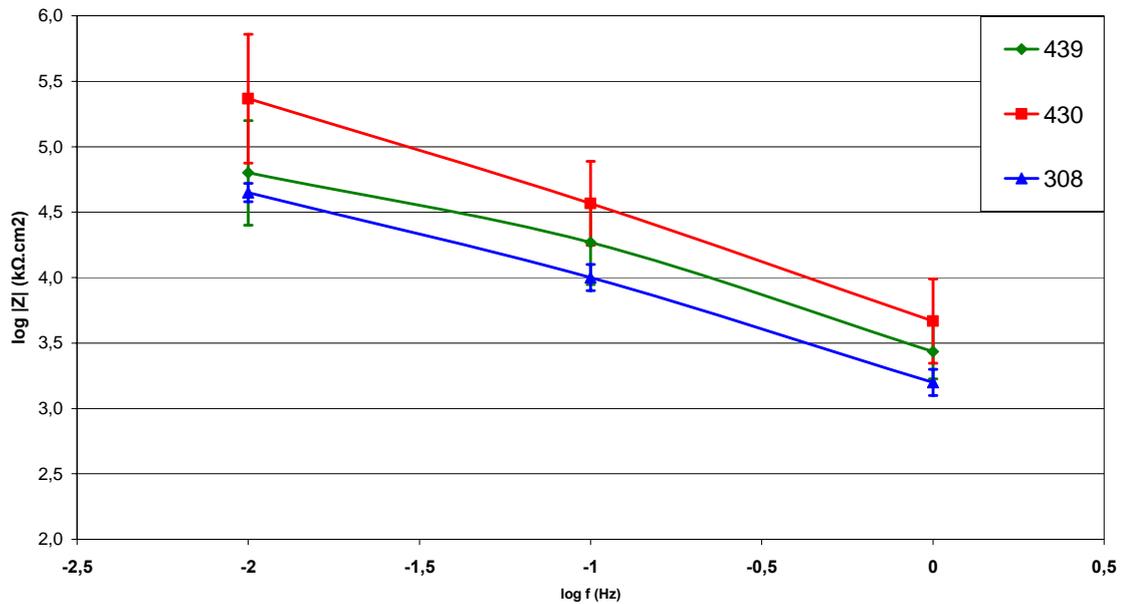


Figura IV.27 – Valores médios de módulo de impedância ($|Z|$) obtidos nos aços em estudo, em NaCl 3,5% e pH 3.

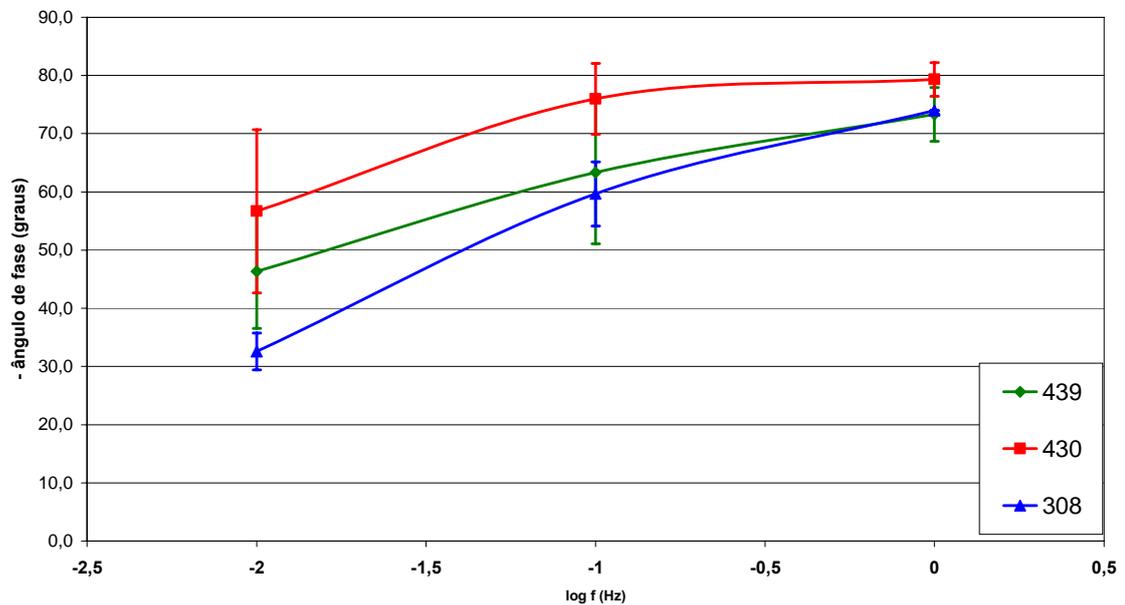


Figura IV.28 – Valores médios de ângulo de fase obtidos nos aços em estudo, em NaCl 3,5% e pH 3.

Diante dos resultados obtidos, com os diagramas de Bode em NaCl 3,5% e pH3, pode-se concluir que o aço 430 possui uma melhor resistência à corrosão neste meio,

seguido dos aços 439 e 308, respectivamente, ou seja, em ambientes com alto nível de íons cloreto e pH baixo, sugere-se soldar o aço 439 com metal de adição 430. Dedução que está coerente com a tendência observada nos ensaios de polarização potenciodinâmica, onde se observou que o aço 430 possui valores superiores de potencial de corrosão e de pite, assim como menores valores de densidade de corrente crítica de corrosão quando comparado aos aços 439 e 308.

Avaliando-se os diagramas de Bode obtidos em NaCl 3,5% e pH7 (Figuras IV.29 a IV.31), verifica-se que os ângulos de fase, próximos a -80° em médias e baixas frequências, sugerem que estes aços estão passivos no meio ensaiado, com uma resposta sempre capacitiva da interface. O diagrama de Bode, para o aço 430, sugere a existência de um segundo arco capacitivo, fato este observado na curva de ângulo de fase, que permanece com valores elevados durante uma maior frequência.

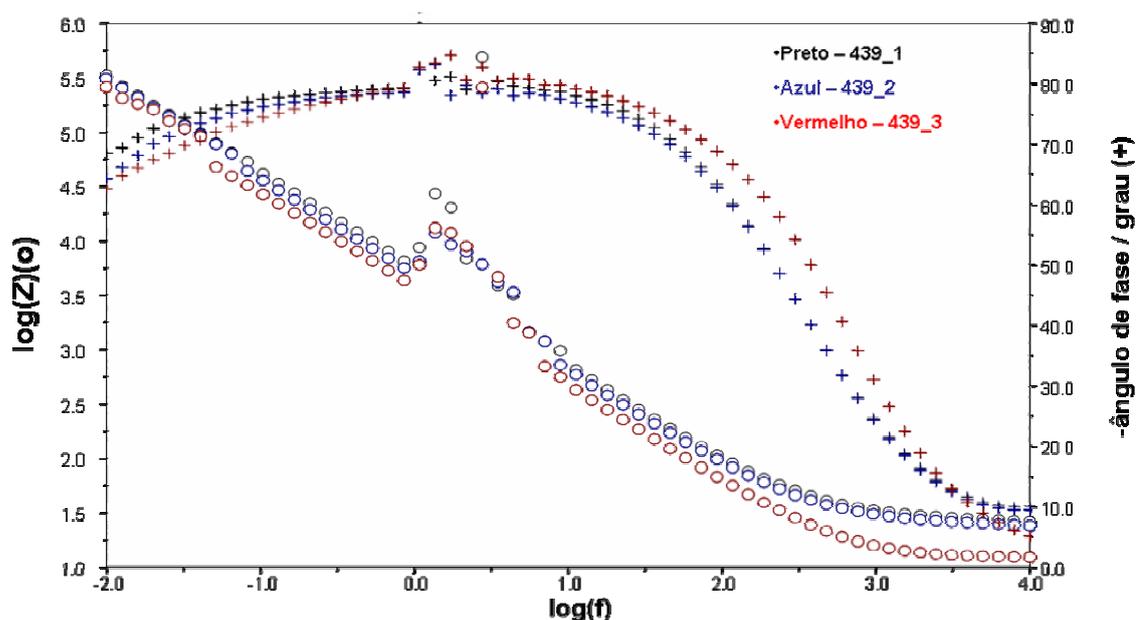


Figura IV.29 – Diagramas de Bode do aço 439 em NaCl 3,5% e pH 7.

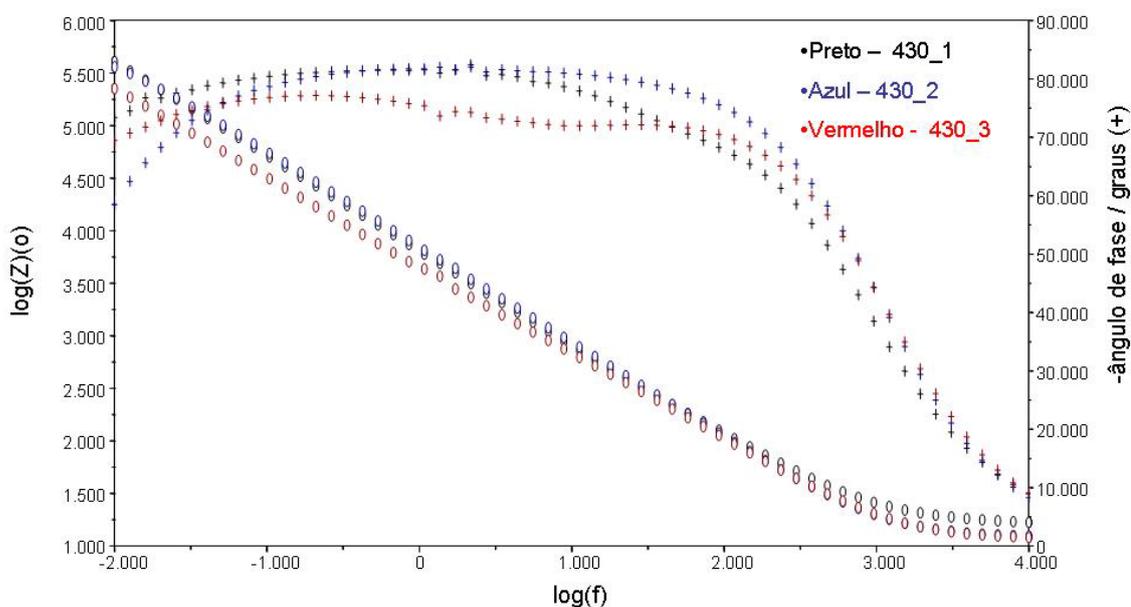


Figura IV.30 – Diagramas de Bode do aço 439 soldado com 430LNb em NaCl 3,5% e pH 7.

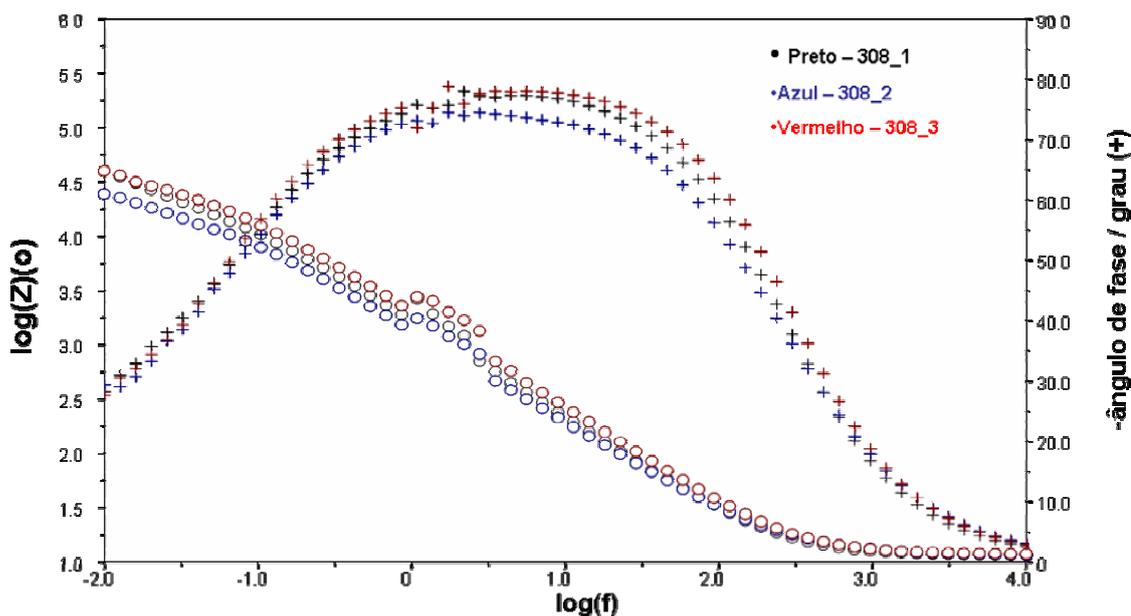


Figura IV.31 – Diagramas de Bode do aço 439 soldado com 308LSi em NaCl 3,5% e pH 7.

A Tabela IV.5 resume os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) em que foram obtidos os diagramas de Bode, os valores de frequência onde foram determinados os módulos de impedância ($|Z|$) e os ângulos de fase obtidos nos aços em estudo, em NaCl

3,5% pH 7.

Tabela IV.5: Valores de impedância e ângulo de fase obtidos, nas referidas frequências, para os aços em estudo, em NaCl 3,5% e pH 7.

Grupo	Amostras	Ecorr (mV)	Z (kΩ.cm ²)			Angulo de fase (graus)		
			0	-1	-2	0	-1	-2
439	439_1	-75,0	3,8	4,7	5,6	80,0	78,0	69,0
	439_2	-85,0	3,7	4,6	5,5	79,0	75,0	65,0
	439_3	-70,0	3,7	4,4	5,5	80,0	75,0	64,0
430	430_1	-180,0	3,7	4,5	5,4	81,0	80,0	74,0
	430_2	-160,0	3,8	4,7	5,6	81,0	79,0	60,0
	430_3	-130,0	3,8	4,7	5,6	76,0	78,0	70,0
308	308_1	-213,0	3,3	4,2	4,6	76,0	56,0	30,0
	308_2	-209,0	3,3	4,1	4,6	75,0	54,0	29,0
	308_3	-200,0	3,2	3,9	4,4	72,0	54,0	29,0

Os resultados médios obtidos, através dos diagramas de Bode em NaCl 3,5% - pH 7, estão descritos de forma resumida nas Figuras IV.32 e IV.33, juntamente com suas respectivas barras de desvio padrão.

Avaliando-se os valores médios de módulo de impedância, em baixas frequências (0,1Hz) (Figura IV.32), percebe-se um desempenho muito aproximado dos aços 430 e 439 (4,6kΩxcm²), sendo ambos superiores ao 308 (4,1kΩxcm²), em função dos valores mais elevados da impedância. Essa constatação é referendada pelos valores de ângulo de fase (Figura IV.33), confirmando-se a proximidade de desempenho do aço 430 (79,0graus) e do aço 439 (76,0graus), os quais são mais resistentes que o aço 308 (54,7graus) neste meio e pH.

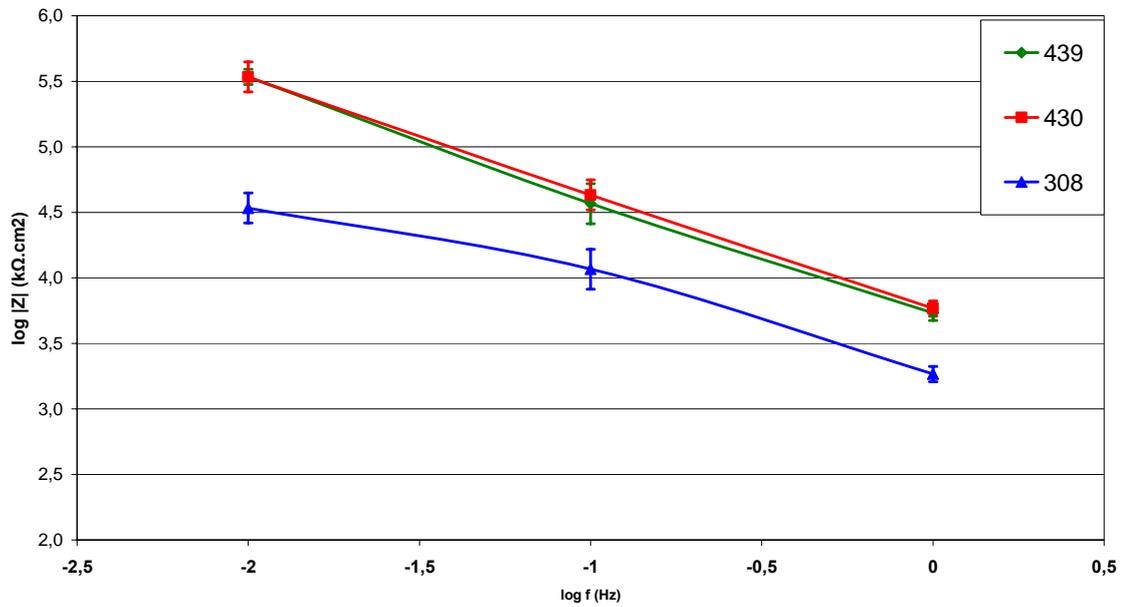


Figura IV.32 – Valores médios de módulo de impedância ($|Z|$) obtidos nos aços em estudo, em NaCl 3,5% e pH 7.

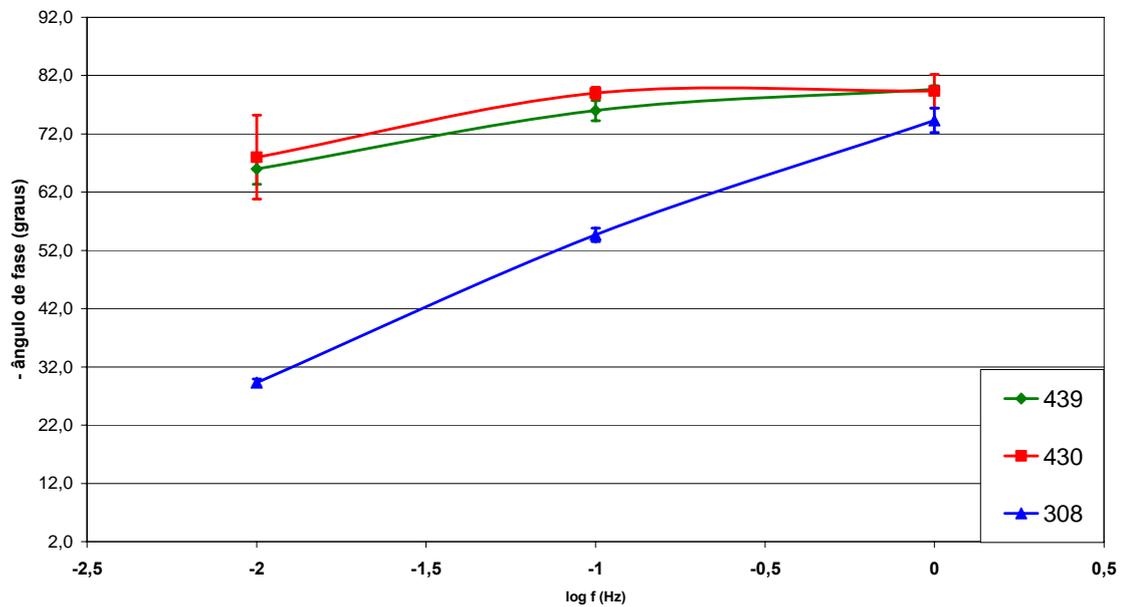


Figura IV.33 – Valores médios de ângulo de fase obtidos nos aços em estudo, em NaCl 3,5% e pH 7.

Diante dos resultados obtidos, com os diagramas de Bode em NaCl 3,5% e pH7, pode-se concluir que o aço 430 e o aço 439 possuem uma resistência à corrosão muito

aproximada neste meio, sendo superiores ao aço 308, ou seja, em ambientes com alto nível de íons cloreto e pH neutro, sugere-se soldar o aço 439 com metal de adição 430. Dedução esta que está coerente com a encontrada ao se utilizar a técnica de polarização potenciodinâmica.

Comparando-se os resultados obtidos em pH 3 e pH 7 (NaCl 3,5%), observa-se que o aumento do pH eleva os valores de módulo de impedância e ângulo de fase, o que sugere uma maior resistência dos aços testados em pH 7 quando comparados em pH 3 em função da maior resistência eletroquímica conferida pelas características dos filmes de passivação formados. Estes resultados, no que se referem ao efeito do pH, estão coerentes com as constatações feitas a partir dos ensaios de polarização anódica. Observa-se que a redução do pH de 7,0 para 3,0 leva à redução dos valores de potencial de corrosão e de pite, assim como a elevação da densidade crítica de corrosão.

Em todos os diagramas de Bode pode-se observar uma oscilação ou ruído instrumental sempre em uma frequência próxima de zero. Esse fato pode ser interpretado como uma característica do sistema de instrumentação utilizado ou interferência externa gerada por outros dispositivos de instrumentação.

IV.3.3 – Imersão/emersão alternadas:

Os aços deste trabalho foram ensaiados por imersão/emersão alternadas, conforme as condições descritas no Capítulo III referente a “Materiais e Métodos”. Os instantes de lavagem do sistema, com a troca da solução, assim como o momento de acendimento das lâmpadas estão registrado nos gráficos.

Durante a realização do ensaio de IEA foi percebida uma maior degradação das amostras contidas nas cubas A e C (Figura IV.34), provavelmente devido à maior quantidade de amostras nelas existentes (6 amostras cada) em comparação com as cubas B e D, que continham um menor número de amostras (3 amostras cada). Outro fator que pode ter contribuído para a maior agressividade na cubas A e C é a maior presença de produtos de corrosão ricos em cromo e ferro que podem ter contribuído para uma maior

agressividade do meio.

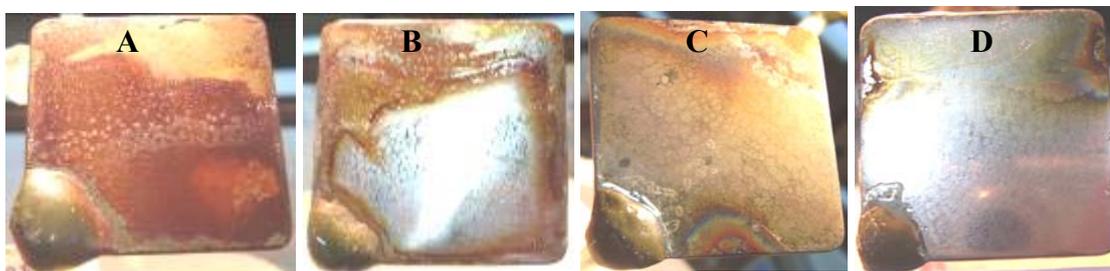


Figura IV.34 – Amostra de P439A na cubas A, B, C e D, respectivamente, após a sexta semana de ensaio.

As amostras foram recobertas com resina epóxi (Araldite), na face oposta ao lixamento e em suas bordas, com o intuito de isolar a face a ser analisada, contudo esta prática propiciou o surgimento de um processo corrosivo chamado de corrosão por fresta ou por aeração diferenciada, evoluindo com o passar do tempo de ensaio para a corrosão generalizada (Figura IV.34).

As cubas foram limpas e as soluções trocadas devido à grande formação de produto de corrosão nas amostras e seu desprendimento dentro das cubas (Figura IV.35).



Figura IV.35 – Situação das cubas A, B, C e D, respectivamente, na finalização dos ensaios (8 semanas).

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH3 estão dispostas na seqüência, com as respectivas imagens da evolução corrosiva das amostras (Figuras IV.36 a IV.48). Os comentários pertinentes a cada gráfico encontram-se dispostos ao longo do texto, porém, avaliando-se as imagens da

evolução corrosiva das amostras ao longo das semanas, fica perceptível o menor ataque corrosivo nas amostras contidas na cuba B, quando comparadas às da cuba A, contudo, esta diferença não ficou evidenciada nos gráficos de potencial ao longo do tempo. O efeito das trocas de solução das cubas, assim como o acendimento das lâmpadas não provocou qualquer alteração na evolução do potencial de eletrodo. Para tempos longos, todos os potenciais de eletrodo estabilizaram-se na faixa de $-300\text{mV}_{\text{ECS}}$ a $-100\text{mV}_{\text{ECS}}$.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH3 (Figura IV.36), para o aço 439 apresentaram uma queda de potencial nas duas primeiras semanas, para aproximadamente $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$, estabilizando-se nesta faixa até o final do ensaio.

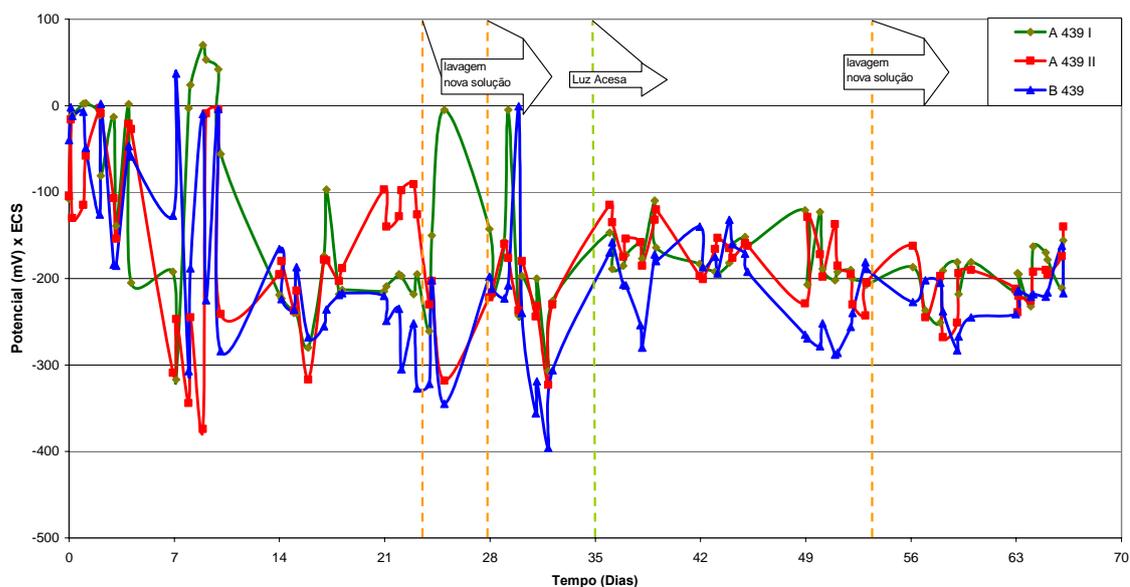


Figura IV.36 – Evolução do potencial de eletrodo do aço 439 em NaCl 3,5% e pH 3.

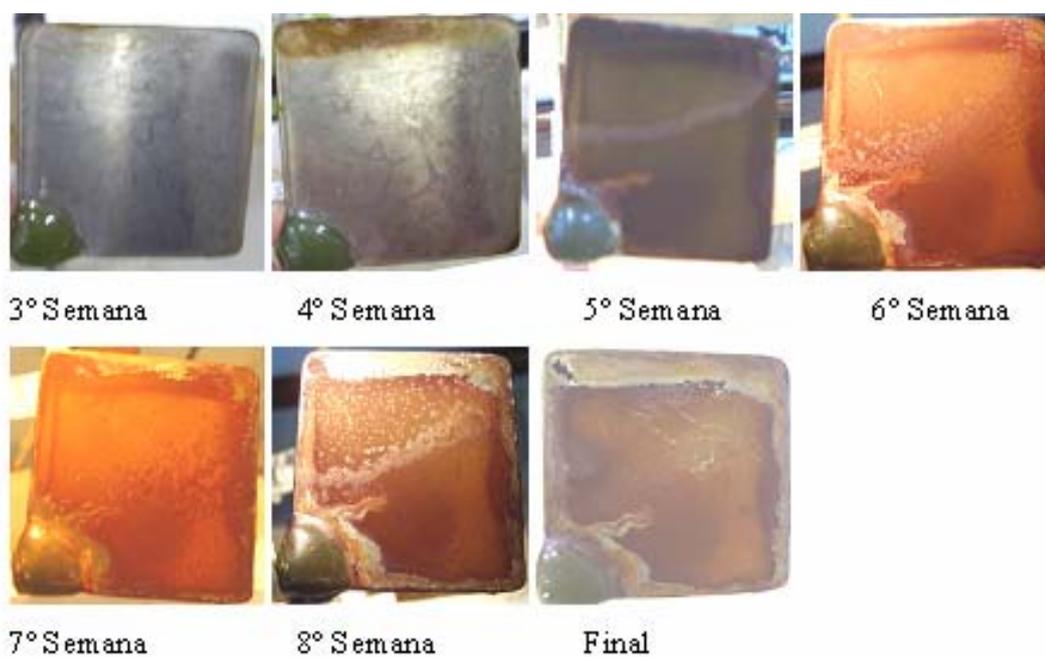


Figura IV.37 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra A 439 I.

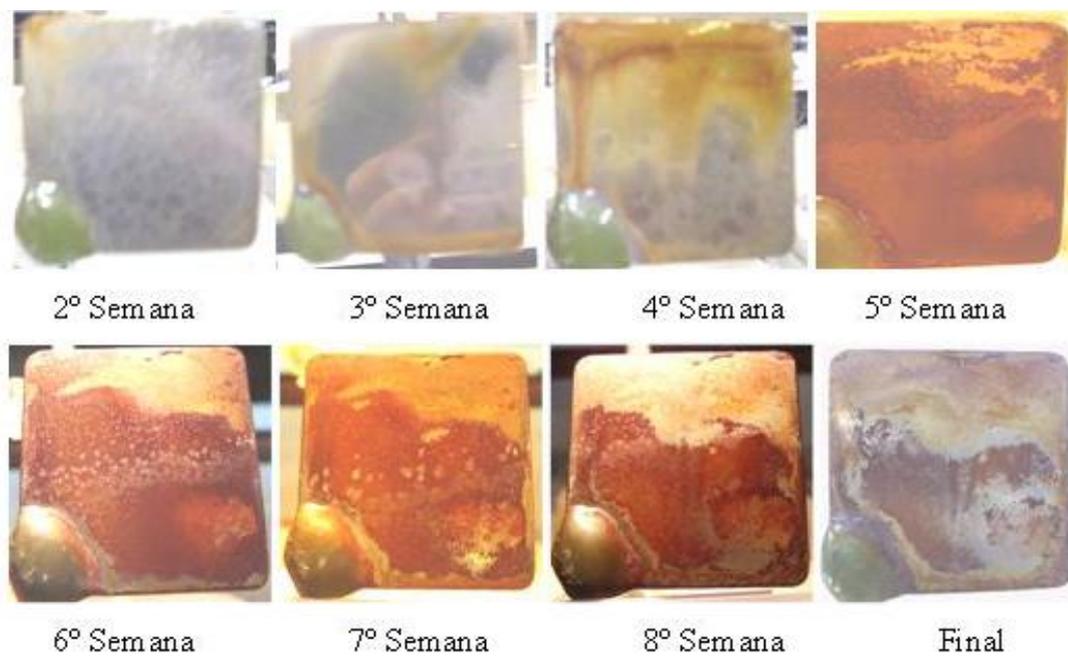


Figura IV.38 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra A 439 II.

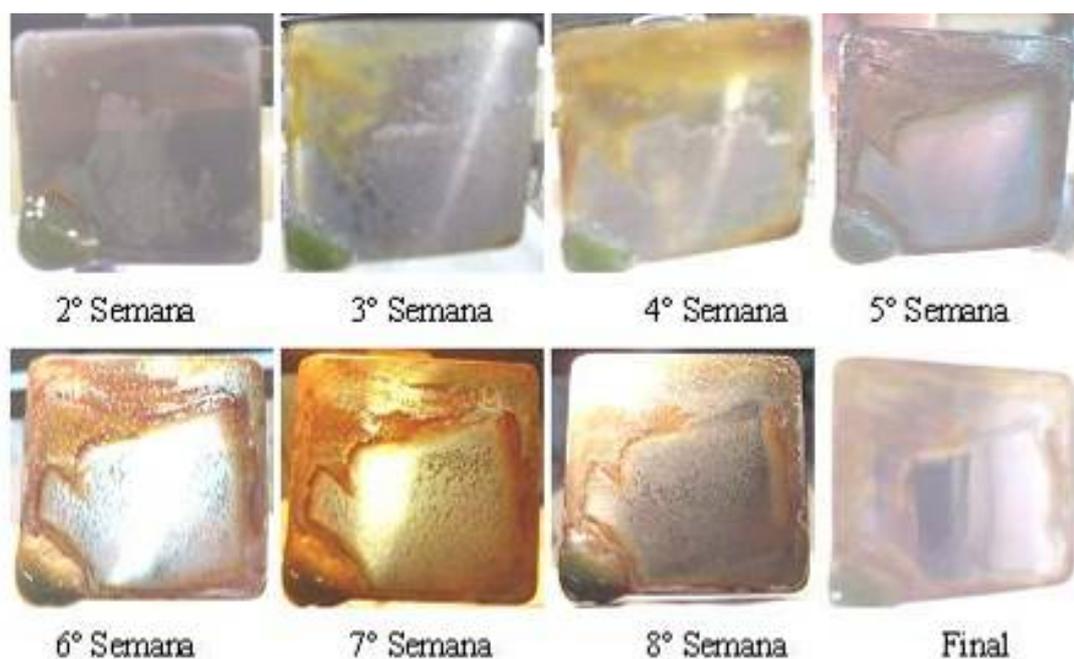


Figura IV.39 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra B 439.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH3, para o aço 430 (Figura IV.40) apresentaram uma queda de potencial mais intensa, quando comparada às do aço 439 (Figura IV.36), nas duas primeiras semanas, chegando a valores próximos de $-400\text{mV}_{\text{ECS}}$, no entanto, o potencial das três amostras apresentou uma elevação, nas duas semanas seguintes, para valores de aproximadamente $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$, onde se estabilizaram até o final do ensaio. Esta queda brusca de potencial, assim como a sua recuperação ao longo do ensaio, podem ter sido causadas pela maior concentração de nióbio no metal de adição, utilizado no 430, que afeta o mecanismo de formação da camada de óxido protetora [18, 19, 26].

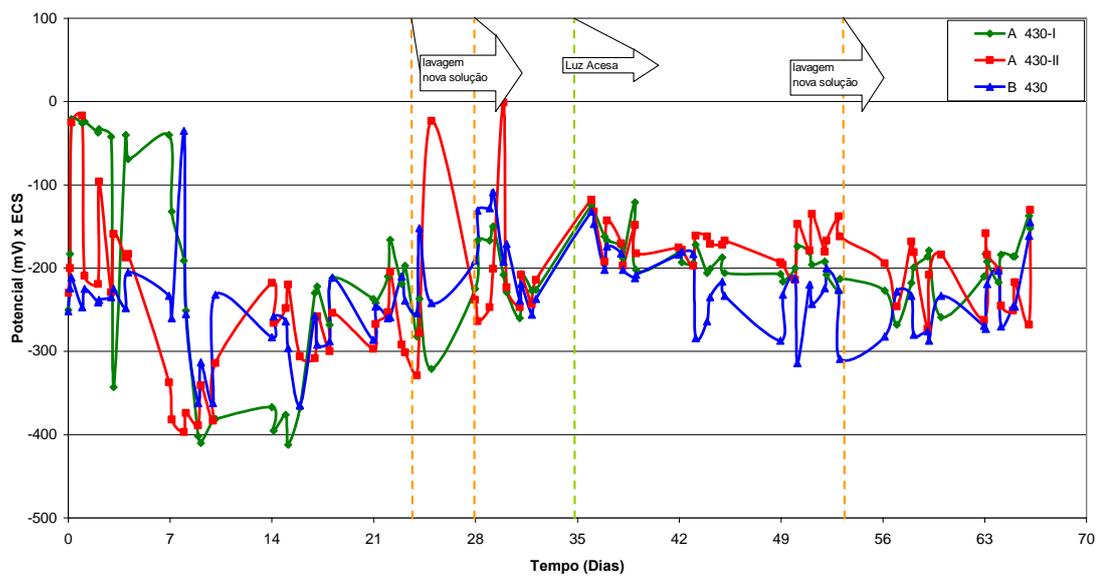


Figura IV.40 – Evolução do potencial de eletrodo do aço 439 soldado com 430LNb em NaCl 3,5% e pH 3.

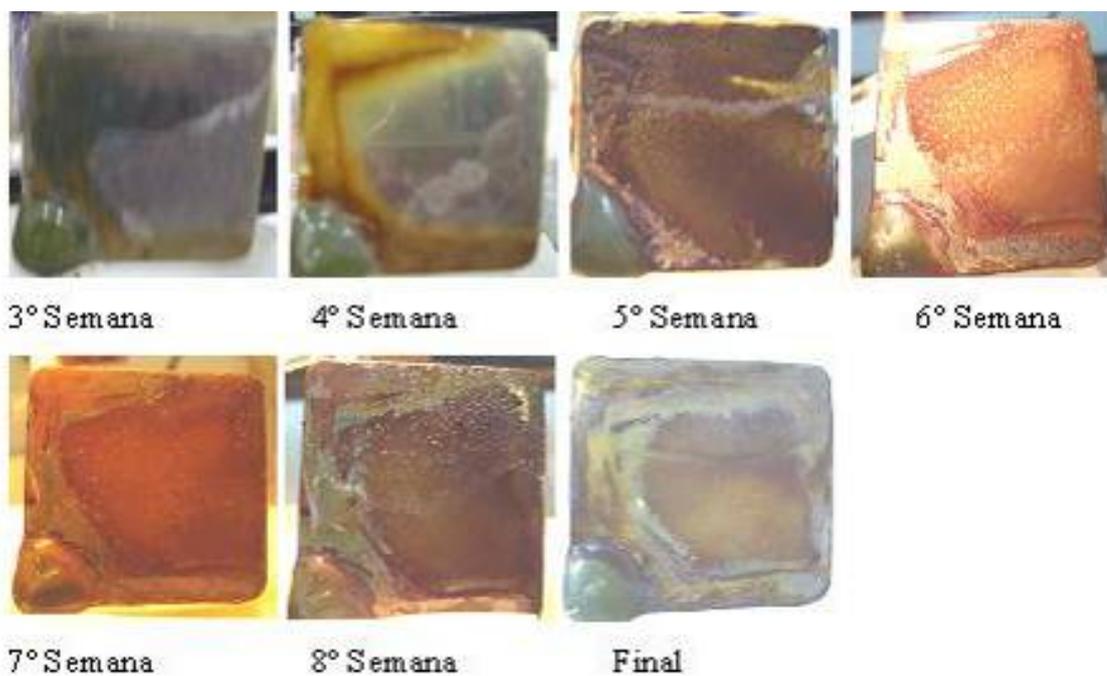


Figura IV.41 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra A 430 I.

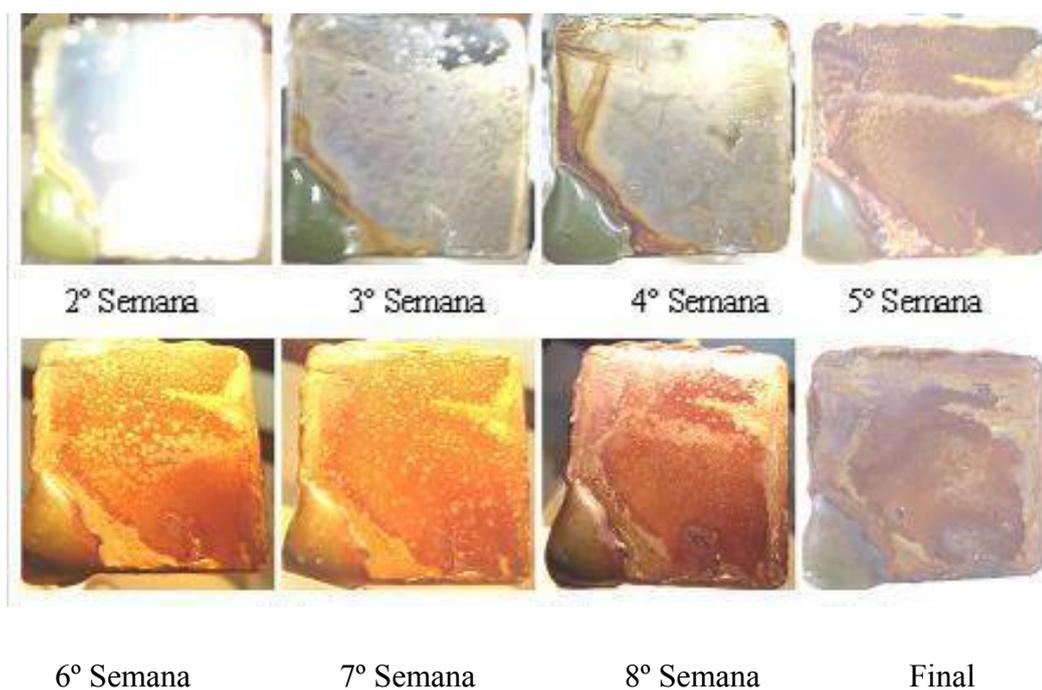


Figura IV.42 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra A 430 II.

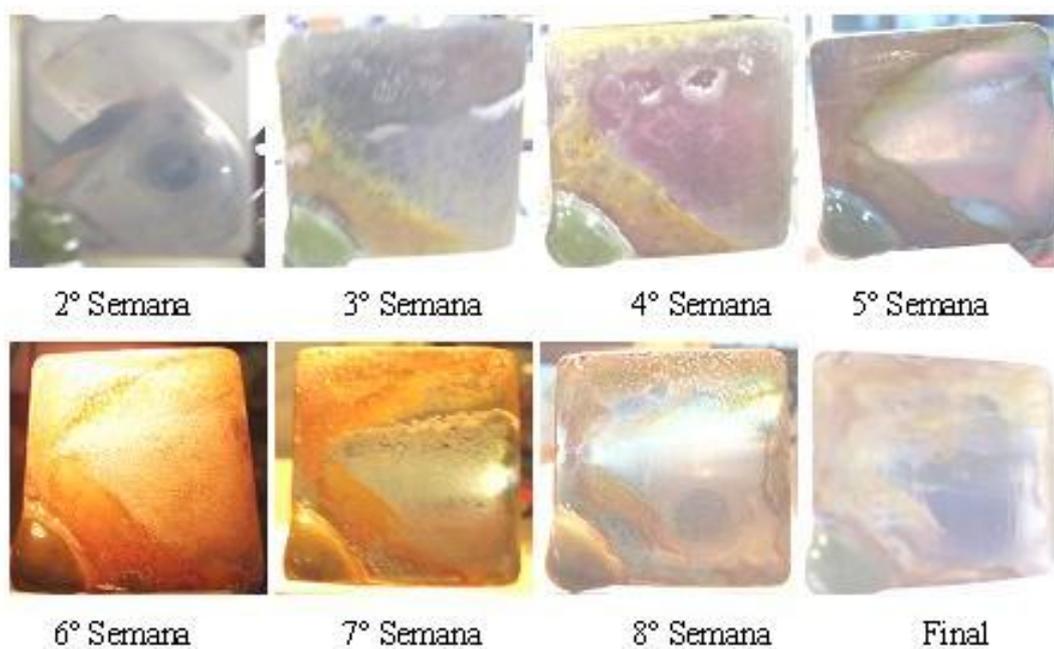


Figura IV.43 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra B 430.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH3, para o aço 308 (Figura IV.44) se apresentaram similares às obtidas com as amostras de 439 (Figura IV.36), ou seja, apresentaram uma queda de potencial nas duas

primeiras semanas, para aproximadamente $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$, estabilizando-se nesta faixa até o final do ensaio.

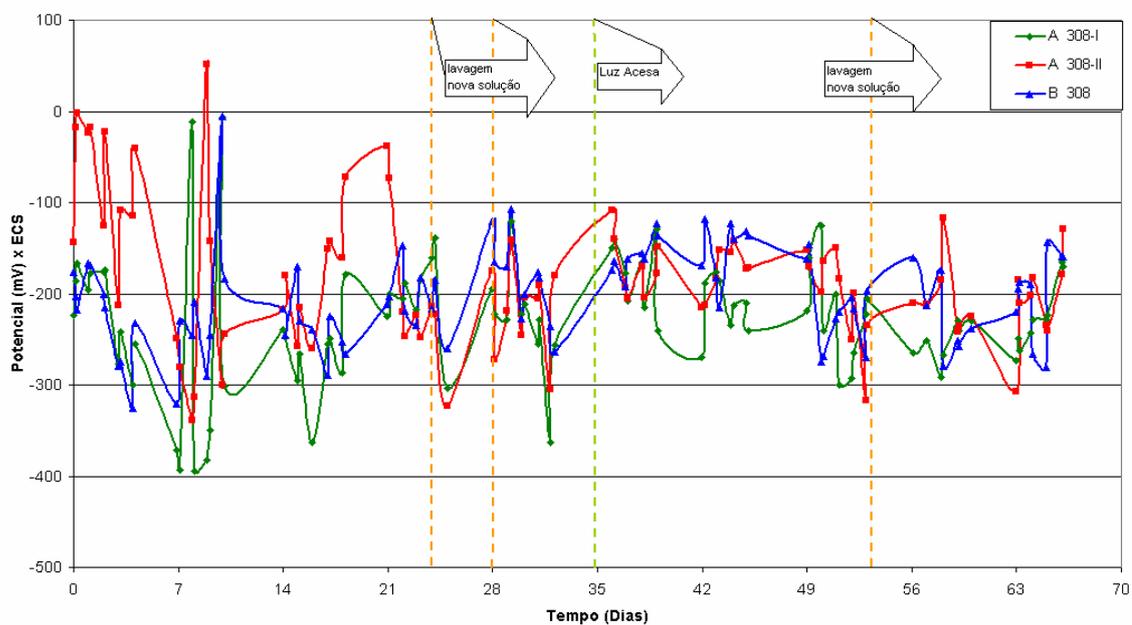


Figura IV.44 – Evolução do potencial de eletrodo do aço 439 soldado com 308LSi em NaCl 3,5% e pH 3.

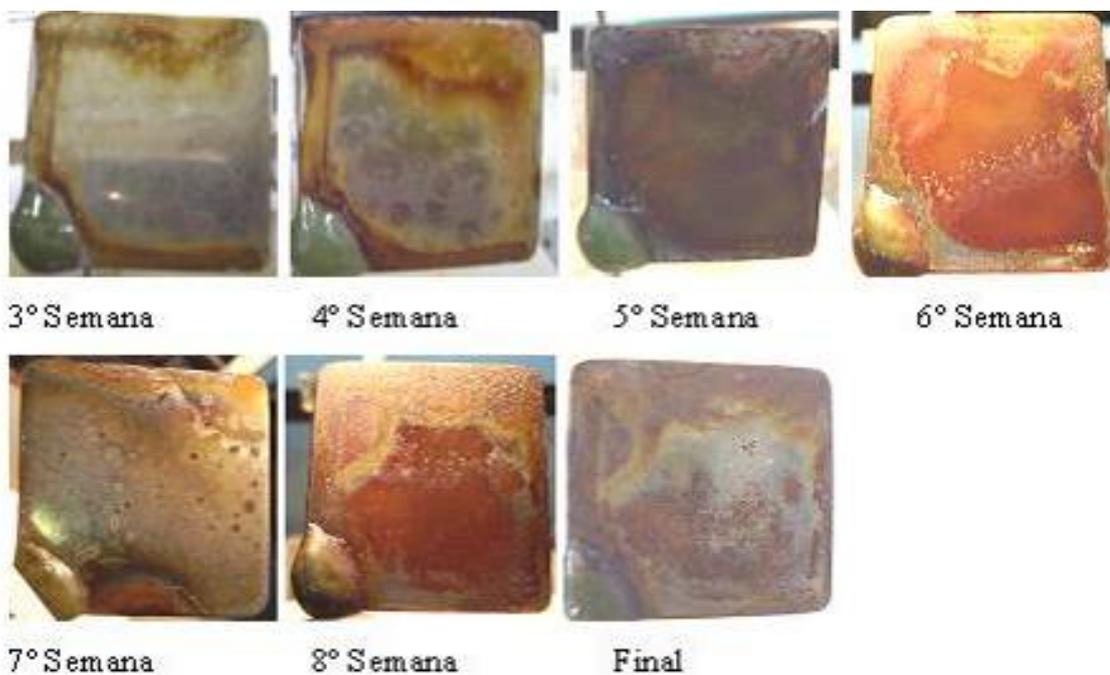


Figura IV.45 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra A 308 I.



Figura IV.46 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra A 308 II.



Figura IV.47 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra B 308.

Avaliando-se a media das curvas para os três aços analisados (Figura IV.48), nota-se uma maior queda do potencial de eletrodo do aço 430 e potenciais mais

elevados para o aço 439, até a primeira lavagem do conjunto de cubas. Para tempos elevados, não foi observada qualquer diferença de potencial entre as três ligas. Analisando os resultados da Figura IV.48, através dos diagramas de Pourbaix de ferro e cromo [36], os aços testados encontram-se ativos para qualquer faixa de potencial observada neste pH.

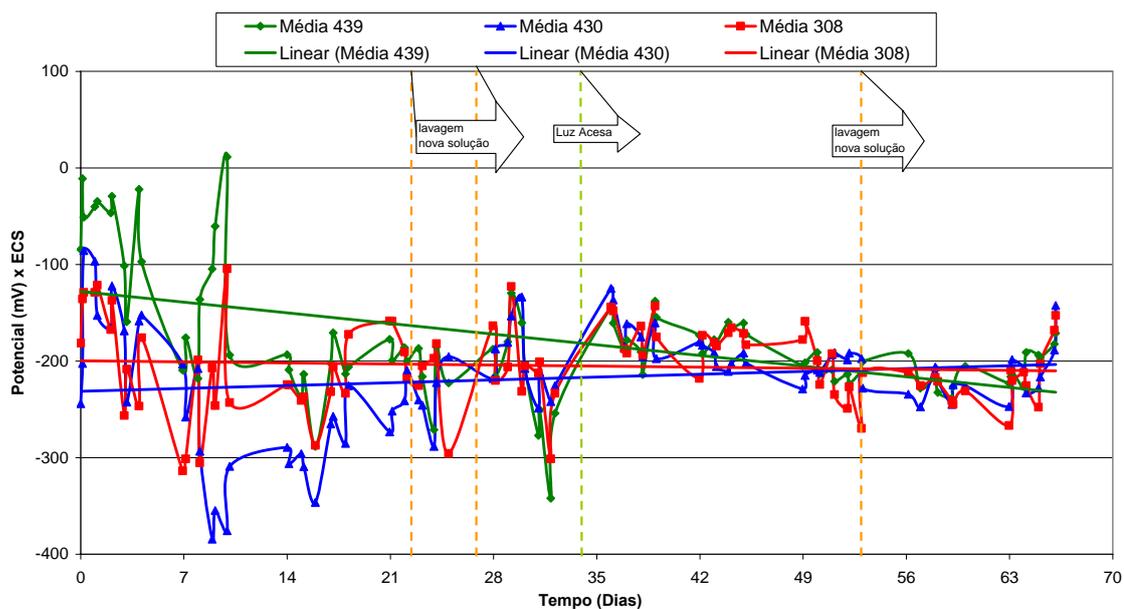


Figura IV.48 – Evolução do potencial de eletrodo em NaCl 3,5% e pH 3 considerando as 3 amostras (cubas A e B).

A partir dos resultados obtidos com os ensaios de IEA em NaCl 3,5% e pH3, constatou-se que o número de amostras por cuba não influenciou no resultado de polarização, apenas no aspecto superficial das amostras, porém, a ocorrência de corrosão por fresta ou por aeração diferenciada pode ter influenciado. Dessa forma pode-se concluir que, nas condições em que foram realizados os ensaios, não existe diferença de desempenho entre as ligas testadas, principalmente em tempos longos.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH7 estão dispostas na seqüência, com as respectivas imagens da evolução corrosiva das amostras (Figura IV.49 a IV.61). Os comentários pertinentes a cada gráfico encontram-se dispostos ao longo do texto. Avaliando-se as imagens da evolução do processo corrosivo das amostras ao longo das semanas, observa-se um ataque

corrosivo menos intenso nas amostras contidas no tanque D, quando comparadas às do tanque C. Esta diferença também ficou evidenciada nos gráficos de potencial ao longo do tempo. O efeito das trocas de solução das cubas, assim como o acendimento das lâmpadas não provocou qualquer alteração na evolução do potencial de eletrodo. Para tempos longos, todos os potenciais de eletrodo estabilizaram-se na faixa de $-350\text{mV}_{\text{ECS}}$ a $-150\text{mV}_{\text{ECS}}$.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH7 (Figura IV.49), para o aço 439 variaram numa faixa de $-250\text{mV}_{\text{ECS}}$ a $100\text{mV}_{\text{ECS}}$ nas quatro primeiras semanas. No decorrer do ensaio, os valores de potencial obtidos seguiram caindo, estabilizando-se ao final do ensaio em aproximadamente $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$.

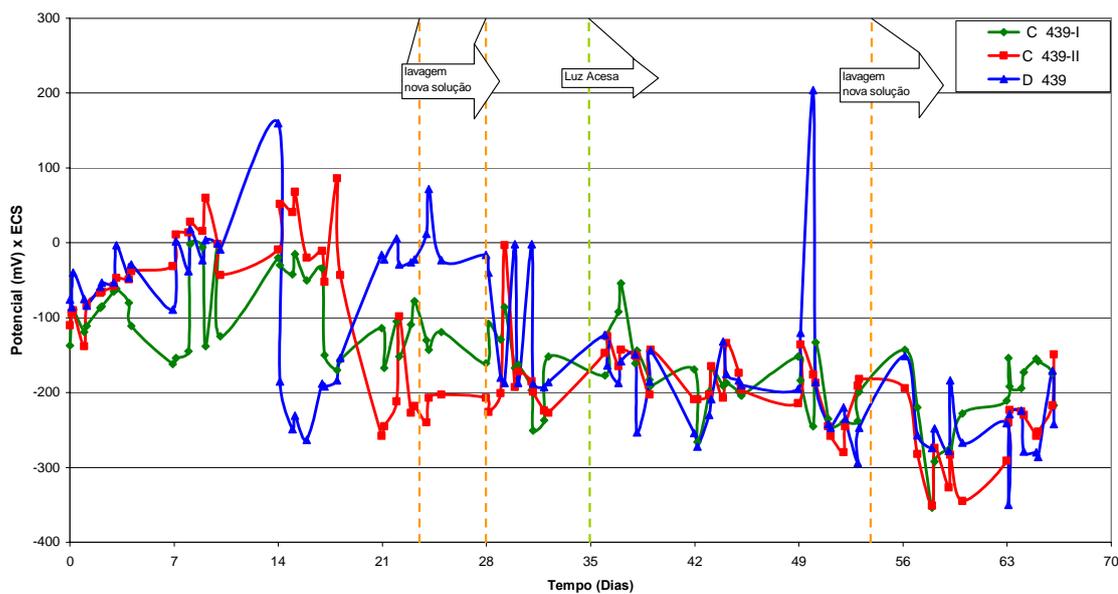


Figura IV.49 – Evolução do potencial de eletrodo do aço 439 em NaCl 3,5% e pH 7.

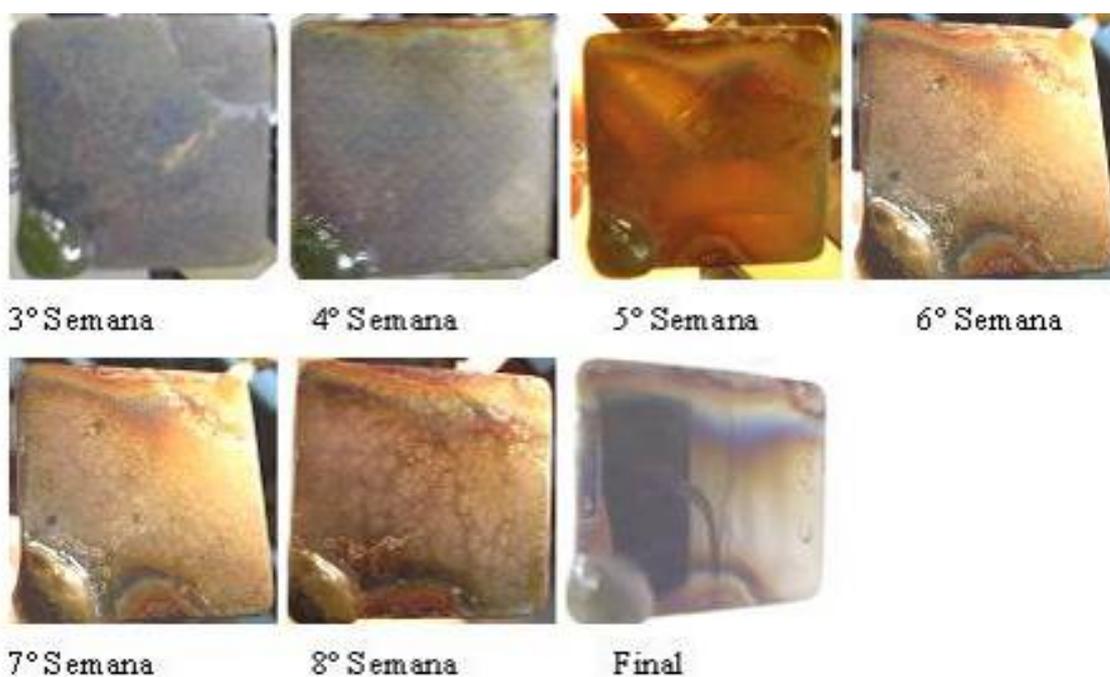


Figura IV.51 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra C 439 I.

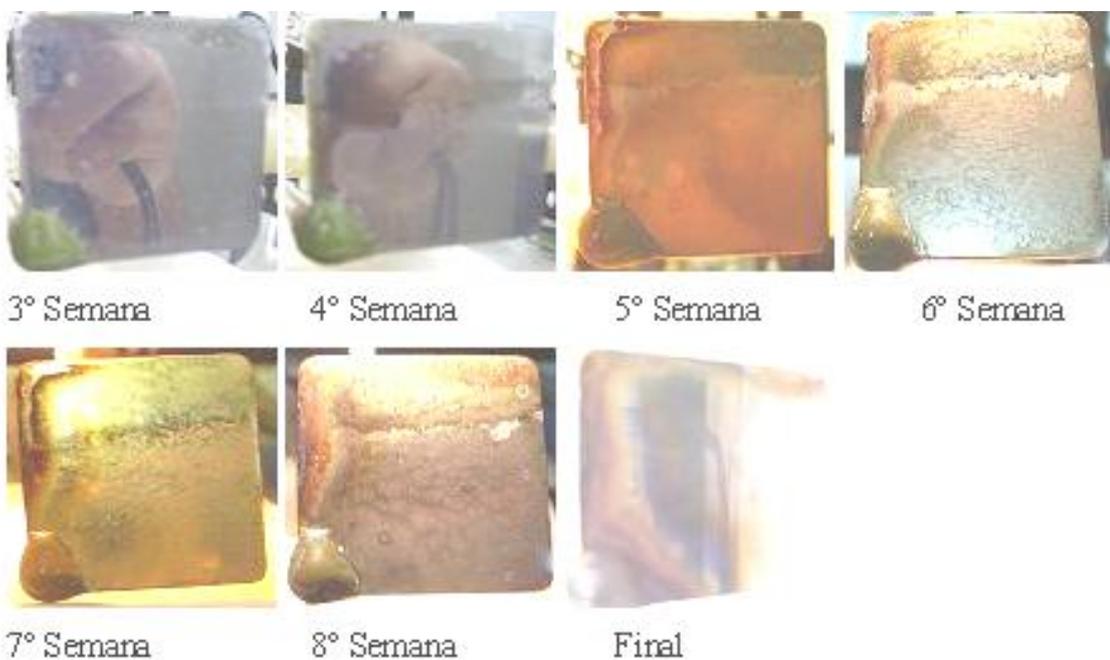


Figura IV.52 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra C 439 II.

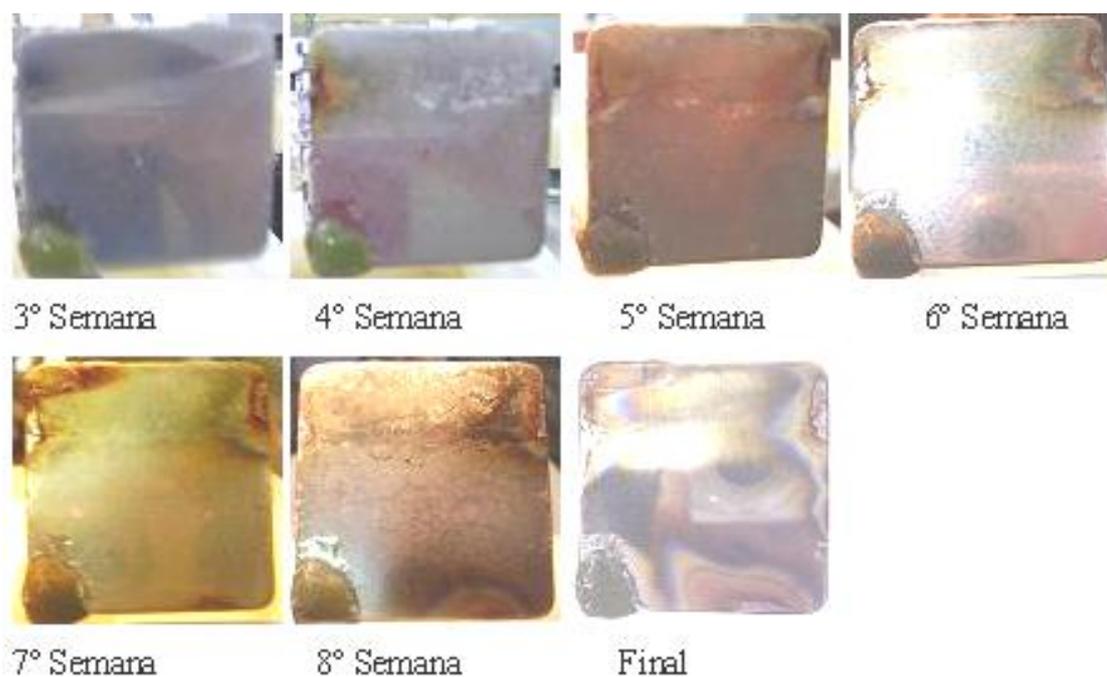


Figura IV.53 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra D 439.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH7, para o aço 430 (Figura IV.54) apresentaram um comportamento distinto para cada amostra nas três primeiras semanas, sendo que a amostra “D 430” sofreu uma queda de potencial logo nos primeiros dias de ensaio, fato este que pode ter sido provocado pela ocorrência de corrosão por fresta já na terceira semana (Figura IV.57), fato que só foi observado nas outras amostras de “C 430 II” (Figuras IV.55) e “C 430 I” (Figura IV.56) a partir da quarta e quinta semanas, respectivamente. Após a quarta semana, os potenciais de todas as amostras se estabilizaram na faixa de $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a $-150 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até o final do ensaio.

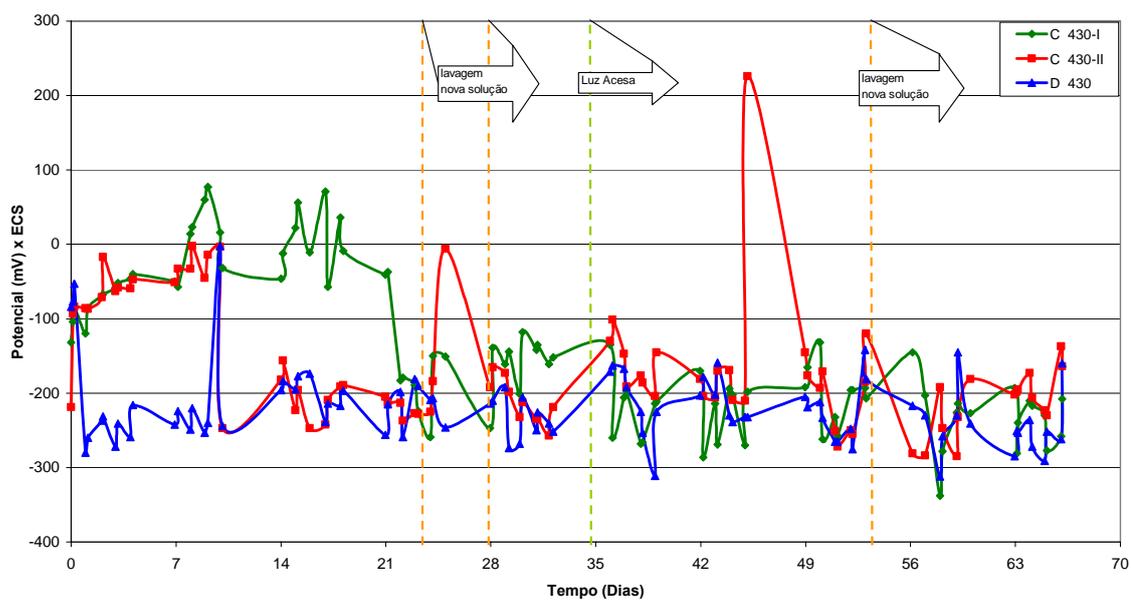


Figura IV.54 – Evolução do potencial de eletrodo do aço 439 soldado com 430LNb em NaCl 3,5% e pH 7.

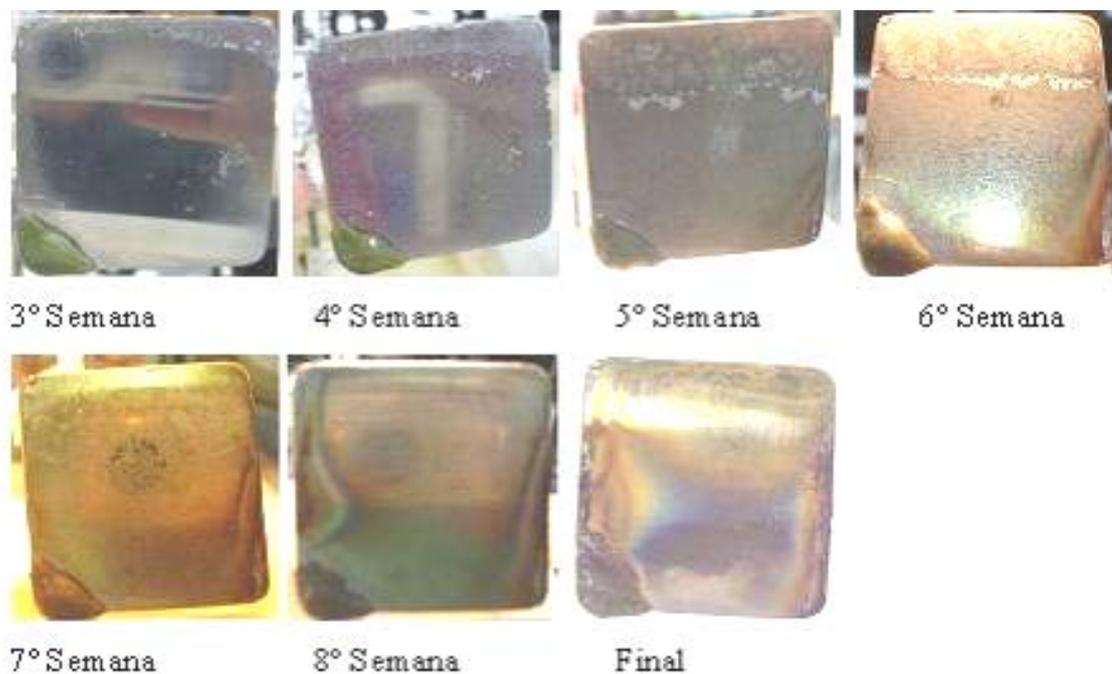


Figura IV.55 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra C 430 I.



Figura IV.56 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra C 430 II.

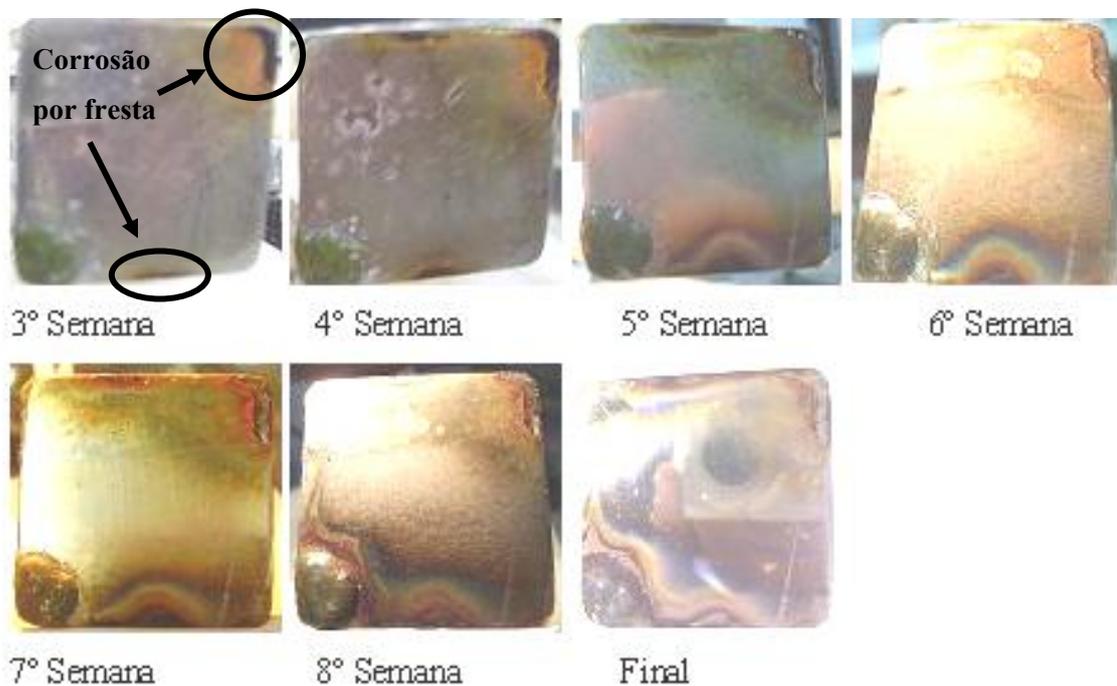


Figura IV.57 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra D 430.

As curvas obtidas nos ensaios de imersão/emersão alternada (IEA), em NaCl 3,5% e pH7, para o aço 308 (Figura IV.58) apresentaram um comportamento distinto para cada cuba de ensaio, sendo que as amostras contidas na cuba C se estabilizaram na

faixa de potencial de aproximadamente $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$ durante a terceira semana. Já a amostra contida na cuba D permaneceu em potenciais acima de $-100\text{mV}_{\text{ECS}}$ até a oitava semana, de onde se estabilizou no mesmo potencial das demais amostras ($-300\text{mV}_{\text{ECS}}$ a $-150\text{mV}_{\text{ECS}}$) até o final do ensaio. Esta diferença de comportamento deve-se, provavelmente, à ocorrência de corrosão por fresta já na terceira semana para a amostra “C308 I” (Figura IV.59) e na quarta semana para a amostra “C308 II” (Figura IV.60), fato que não foi observado na amostras “D 308” (Figuras IV.61).

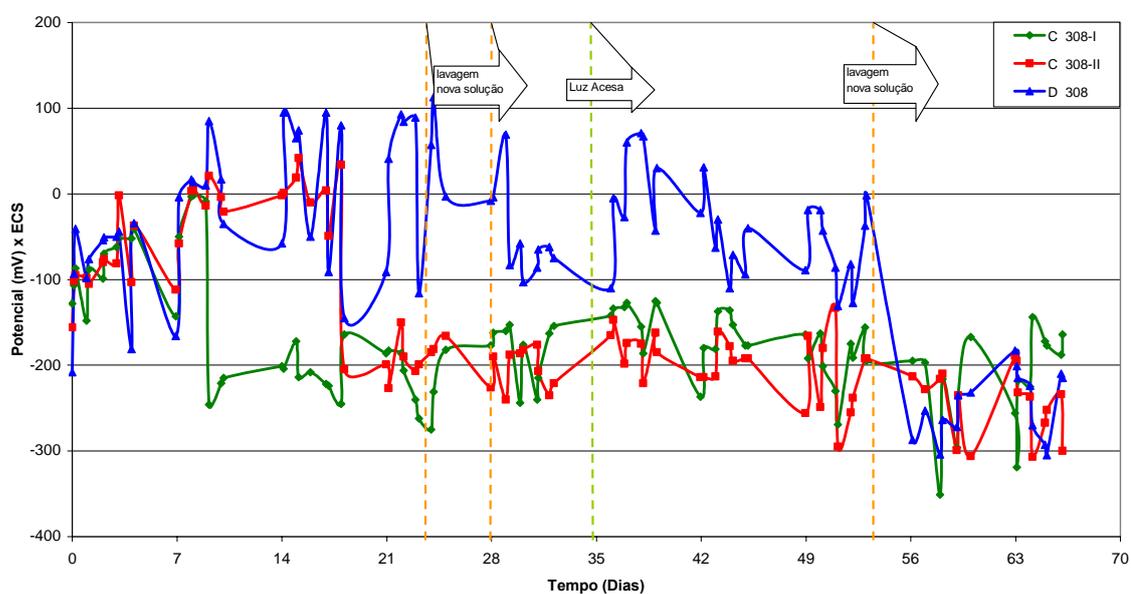


Figura IV.58 – Evolução do potencial de eletrodo do aço 439 soldado com 308LSi em NaCl 3,5% e pH 7.

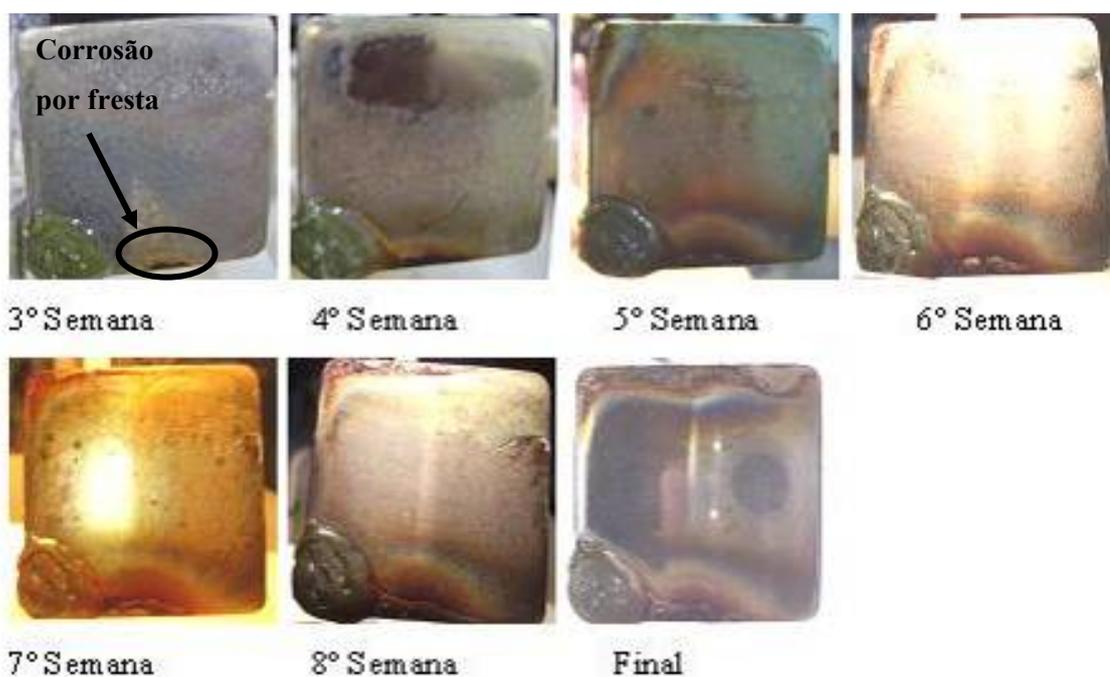


Figura IV.59 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra C 308 I.



Figura IV.60 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra C 308 II.

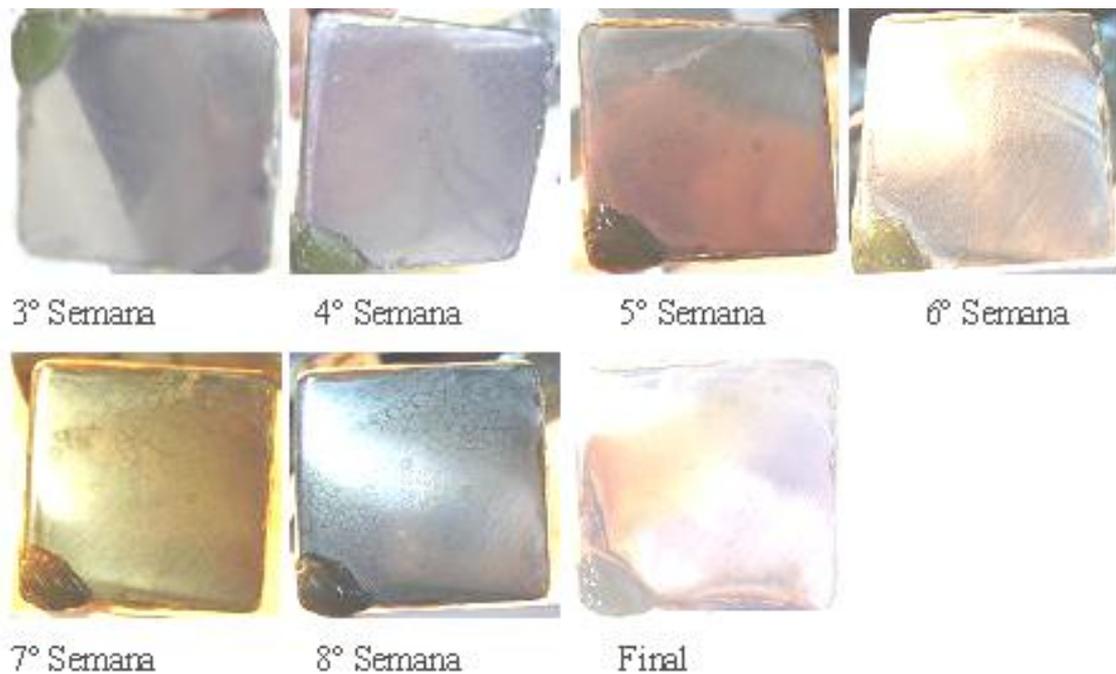


Figura IV.61 – Evolução semanal do aspecto visual da amostra D 308.

Avaliando-se a evolução da média das curvas dos três aços analisados (Figura IV.62), nota-se um comportamento similar entre elas, porém com potenciais maiores para o aço 308, seguido do 439 e do 430, até a oitava semana. Já na última semana, os três aços se estabilizaram em aproximadamente $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$. Analisando os resultados da Figura IV.62, através dos diagramas de Pourbaix de ferro e cromo [36], os aços testados permaneceram passivos durante todo o ensaio em pH7. Vale ressaltar que, em NaCl 3,5% e pH3, todos os aços apresentaram-se ativos durante o decorrer do ensaio, visto a maior agressividade deste pH3 (ácido) quando comparado ao pH7 (neutro).

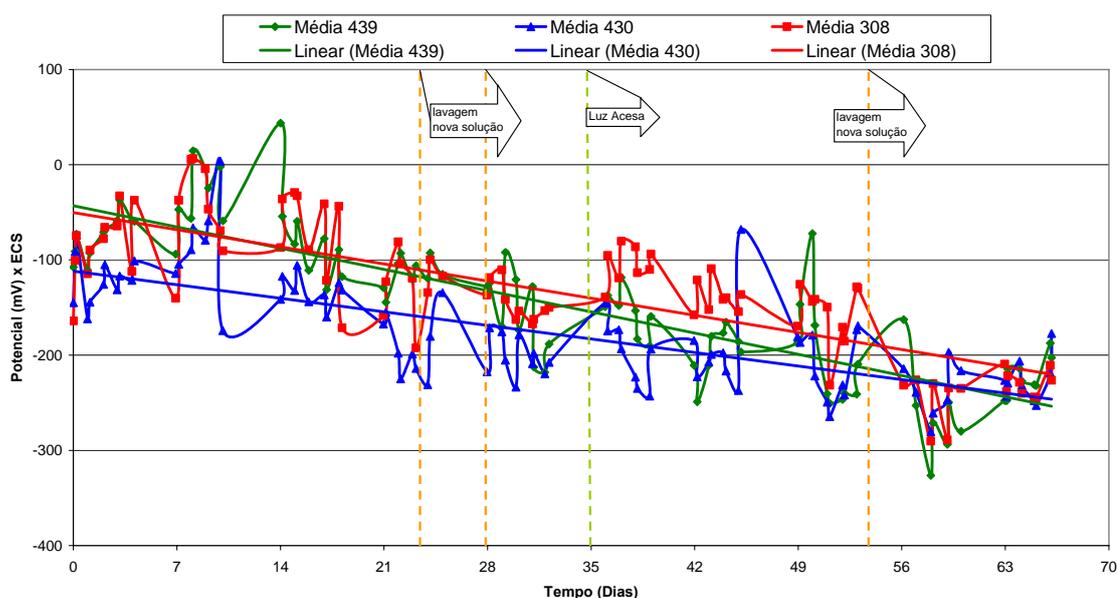


Figura IV.62 – Evolução do potencial de eletrodo em NaCl 3,5% e pH 7 considerando as 3 amostras (cubas C e D).

Como foi percebida uma diferença de comportamento, ao longo do ensaio, entre as amostras contidas nas cubas C e D, decidiu-se avaliar o resultado destes aços em pH7 de forma separada.

Avaliando-se apenas a cuba C (Figura IV.63), não se observa qualquer diferença de desempenho entre as ligas testadas, porém, ao se considerar apenas os resultados das amostras ensaiadas na cuba D (Figura IV.64), este sugere uma superioridade do aço 308, seguido do 439 e do 430, respectivamente, porém esta diferença deixa de existir a partir da oitava semana.

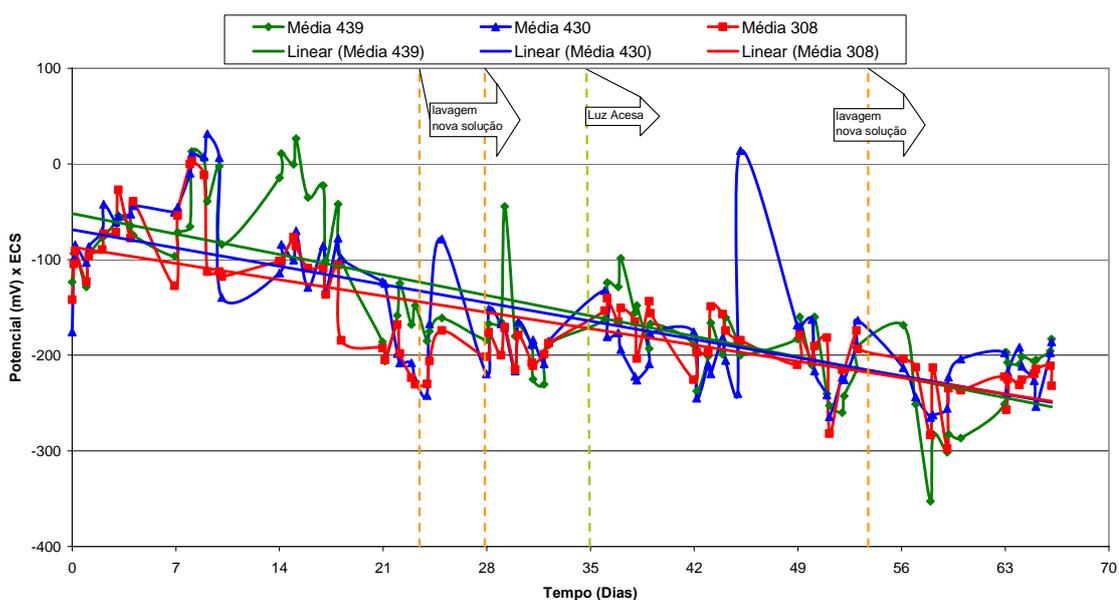


Figura IV.63 – Evolução do potencial de eletrodo em NaCl 3,5% e pH 7 (cuba C).

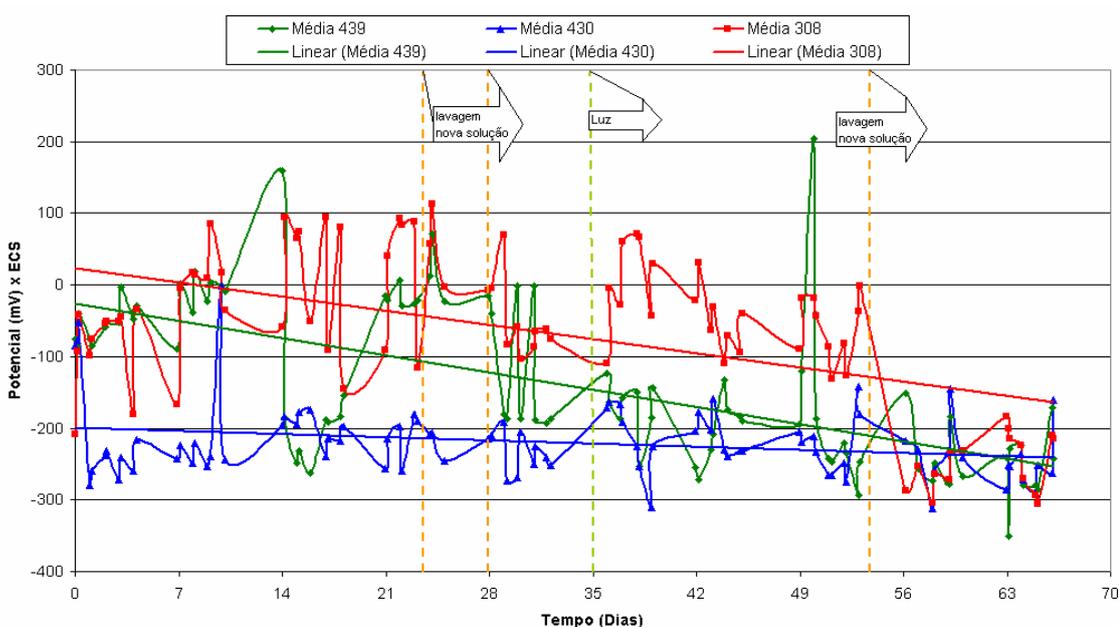


Figura IV.64 – Evolução do potencial de eletrodo em NaCl 3,5% e pH 7 (cuba D).

A partir dos resultados obtidos com os ensaios de IEA em NaCl 3,5% e pH7, constatou-se que o número de amostras por cuba não influenciou no resultado obtido em termos de potenciais medidos ao longo do tempo, influenciando apenas no aspecto superficial das amostras. Porém, a ocorrência de corrosão por fresta ou por aeração diferenciada provavelmente teve um papel decisivo no resultado verificado no que se

refere a evolução do ataque corrosivo ao longo do tempo de ensaio. Dessa forma, constata-se que, através desta técnica, não é possível definir de forma clara qual aço apresentou um melhor desempenho. Os resultados obtidos com a técnica de IEA quando se avalia aços inoxidáveis se mostraram sensíveis à técnica de preparação dos corpos-de-prova adotada. A elevada agressividade do ensaio, promovida também pelas características das soluções definidas, com elevados teores de cloreto, levou a uma cinética de deterioração intensa, não permitindo uma distinção entre as respostas dos diferentes materiais.

Por essa razão, os ensaios de imersão/emersão alternadas não apresentaram resultados conclusivos, visto aos problemas relatados no parágrafo anterior. Estes problemas não foram observados na aplicação das técnicas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica, com as quais foi possível identificar diferenças de desempenho em função das diferentes características dos filmes de passivação formados em cada caso, observadas em ensaios de imersão total dos materiais por um período mais curto.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados e discutidos no presente estudo permite extrair as seguintes conclusões sobre o desempenho dos aços testados:

- Em termos de soldabilidade, não foi observada diferença na utilização do arame ferrítico para o austenítico.
- As curvas de polarização, obtidas nos ensaios em H_2SO_4 , apontaram que os materiais utilizados possuem um comportamento muito aproximado entre eles.
- As curvas de polarização, obtidas nos ensaios em NaCl 3,5% em pH3, indicaram que a utilização de junta soldada afeta negativamente a resistência a corrosão do metal base UNS S43932, reduzindo a sua faixa de passivação. Contudo, se necessário optar por um dos dois metais de adição, o ER430LNb apresenta um melhor resultado que o ER308LSi.
- A partir da avaliação visual na superfície das amostras, após os ensaios de polarização, pode-se reafirmar os resultados obtidos com as curvas de polarização, ou seja, no ambiente testado, o metal base UNS S43932 apresenta menor resistência à corrosão localizada que o metal de adição ER308LSi. Isto não foi observado no metal base UNS S43932, quando soldado com o metal de adição ER430LNb, sugerindo a inexistência de diferentes probabilidades de ataque por corrosão localizada.
- As curvas de polarização, obtidas nos ensaios em NaCl 3,5% em pH7, a exemplo das curvas obtidas em pH3, sugerem que o metal de adição ER430LNb possui uma melhor resistência à corrosão quando comparado ao metal de adição ER308LSi, ou

seja, em ambientes com alto nível de íons cloreto e pH neutro, sugere-se soldar o aço UNS S43932 com metal de adição ER430LNb, que possuem potenciais de corrosão muito próximos.

- Avaliando-se os diagramas de Bode, obtidos nos ensaios de EIE em NaCl 3,5% - pH3 e pH7, verifica-se que os ângulos de fase sugerem que estes aços estão passivos no meio ensaiado, com uma resposta sempre capacitiva da interface. Entretanto, ao se comparar os metais de adição em estudo, pode-se concluir que o ER430LNb apresenta um módulo de impedância mais elevado, correspondendo uma melhor resistência à corrosão neste meio quando comparado ao ER308LSi. Esta conclusão está de acordo com o obtido através da técnica de polarização potenciodinâmica mencionadas na conclusão anterior.
- Os resultados obtidos, com os ensaios de IEA em NaCl 3,5% e pH7, levam às mesmas conclusões observadas em pH3, porém, devido à menor agressividade do meio, em comparação ao pH3, foi possível constatar que a ocorrência de corrosão por fresta ou por aeração diferenciada tem um papel decisivo no resultado. Dessa forma, não é possível definir qual aço possui um melhor desempenho, visto a preparação realizada não ter sido adequada para este tipo de ensaio.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a diferença significativa na deposição de material ao longo do processo de soldagem. As curvas de parâmetros de soldagem mostram esta diferença de formação de gotas entre um arame e outro no mesmo espaço de tempo. O arame ferrítico apresenta quantidades de formação de gotas praticamente o dobro do arame austenítico.
- Estudar a razão da oscilação da densidade de corrente quando o potencial está próximo de $100\text{mV}_{\text{ECS}}$, para o ensaio de polarização em H_2SO_4 1N.
- Estudar as características da camada passiva dos materiais deste trabalho através dos ensaios de impedância eletroquímica em H_2SO_4 .
- Estudar a razão da oscilação ou ruído instrumental na frequência próxima de zero (0), durante a realização do ensaio de EIE.
- Realizar as mesmas técnicas de avaliação do processo corrosivo utilizados neste trabalho, porém em meios que simulem diferentes aplicações dos materiais, como por exemplo, em pias e fogões.
- Estudar a influência do nióbio (Nb), no mecanismo de formação da camada de óxido protetora, no metal de adição 430LNb.
- Estudar alternativas de uma maior adequação dos ensaios de imersão/emersão alternadas (IEA), específica para os aços inoxidáveis ferríticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEDRICKS, A.J. *Corrosion of Stainless Steels*. Wiley, New York, Interscience Publication - John Wiley & Sons, 1979.
- [2] GLOBAL InfoMine: *Cotação de Níquel e Molibdênio – Média mensal 2002 a 2006*. Disponível em: <<http://www.infomine.com/>> Acesso em: 09 dezembro de 2007.
- [3] RENAUDOT, N., SANTACREU, P. O., RAGOT, J., et al., “430LNb - A New Ferritic Welding Wire for Automotive Exhaust Applications”. *SAE 2000 World Congress*, Detroit, Michigan, March, 2000.
- [4] ASM INTERNATIONAL. *ASM Specialty Handbook – Stainless Steels*. First printing, J.R. Davis, pp. 3-12, Dec.1999.
- [5] CARVALHO, S.M., VIEIRA, D.H., GODEFROID, L.B., et al. “Efeito da Concentração de Cloretos na Caracterização Eletroquímica de Aços Inoxidáveis”. *Quarto ENEMET*, São Paulo, SP, 2004.
- [6] SANTANDREA, R., *Análise da Corrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e com Teores Variáveis de Molibdênio*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [7] CARBÓ, H. M. *Aço Inoxidável – Aplicação e Especificação*. In: ACESITA S.A., 1ª edição, pp. 7-17, São Paulo, 2001.
- [8] CALLISTER Jr, W.D. *Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução*. Quinta Edição, Rio de Janeiro, RJ, Editora LTC, 2002.
- [9] MADEIRA, R.P., *Influência do Uso de Arames Inoxidáveis Ferríticos nas Características da Zona Fundida de um Aço Inoxidável Ferrítico com 17% de*

Cromo Bi-estabilizado. Dissertação de M.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.

- [10] INUI, K., NODA, T., SHIMIZU, T., “*Development of the Ferritic Stainless Steel Welding Wire Providing Fine Grain Microstructure Weld Metal for the Components of Automotive Exhaust System*”. SAE International. World Congress and Exhibition, Detroit, USA, 2003. Disponível em: <saе.org/technical/papers/2003-01-0979>.
- [11] HISAMATSU, S., “*Current Status and Future Trends of Automotive Application of Stainless Steel*”. *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, Chiba, Japan, 1991.
- [12] YAMANAKA, M., OTOGURO, Y., MIURA, F., et al., *Service Performance of Stainless Steels for High-Temperature Use*. Nippon Steel Technical Report, v. 22, 1983.
- [13] SATO, E., TANOUE, T., *Present and Future Trends of Materials for Automotive Exhaust System*. Nippon Steel Technical Report, v. 64, 1995.
- [14] ANTONI, L. *Oxidation of Metals*. In: Fifth Seminar on Stainless Steels, Centre de Recherches d’Ugine, Aix-les-Bains, 2000.
- [15] USINOR RECHERCHE ET DEVELOPMENT. *Characteristics of Ugine Stainless Steels for Applications in Automotive Exhaust Systems*. V. 3, Septembre 2000.
- [16] FORTUNATI, S., SASSETI, L., SOULIGNAC, P., “*Ferritic Stainless Steels for the Automotive Exhaust Industry*”. In: *49º CONGRESSO ANUAL DA ABM - Anais do Congresso*, Volume XI, p. 297, São Paulo, 1994.
- [17] FUJITA, N., *New Ferritic Stainless Steels in Automotive Exhaust System for Clean Environment*. Nippon Steel Technical Report, v. 81, 2000.

- [18] CUNTO, J.C.D., *Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis aplicados em sistemas de exaustão de veículos*. In: Acesita S.A. RT10-440, Timóteo, Minas Gerais, Brasil, 2005.
- [19] FALLEIROS, N.A., WOLYNEC, S., “Effect of Niobium on Corrosion Resistance to Sulfuric Acid of 430 Ferritic Stainless Steel”. *Materials Research – Revista Brasileira de Metais*, v. 1, n. 1, pp. 39-45, october, 1998.
- [20] MANSFELD, F. “Don’t be afraid of electrochemical techniques – but use them with care!”. In: *Corrosion*, 44(12), pp. 856-868. Dec., 1988.
- [21] YAZAWA, Y., KATO, Y., KOBAYASHI, M., “Development of Ti-bearing High Performance Ferritic Stainless Steels R430XT, RSX-1”. *Kawasaki Steel Giho, Special Issue on Stainless Steel*, v. 30, n. 2, Japan, pp. 25-30, 1998.
- [22] GENTIL, V., *Corrosão*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Terceira Edição, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- [23] ARAÚJO, C.R., VILLEGAS, E.A., “Estudo da influência do tratamento superficial na corrosão atmosférica do aço inoxidável austenítico AISI304, através de impedância eletroquímica”. *XII Simpósio Mineiro-Metalúrgico da UFMG, Sessão Metalurgia*, Belo Horizonte, pp. 15-36, 2001.
- [24] ASTM A-240. “Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications”, ASTM – American Standard for Testing and Material, 2006.
- [25] SATYANARAYANA, V.V., REDDY, G.M., MOHANDAS, T., “Dissimilar Metal Friction Welding of Austenitic – Ferritic Stainless Steel”. In: *Journal of Materials Processing Technology 160*, Vasavi College of Engineering, pp. 128-137, Hyderabad, India, 2005.
- [26] SOUSA, C.A.C., KURI, S.E., “Relationship between niobium content and pitting

- corrosion resistance in ferritic stainless steels”. *Materials Letters* 25, pp. 57-60, 1995.
- [27] BAERLECKEN, E.B., FISHER, W.A., LORENZ, K., *Stahl und Eisen*, Vol. 81, No 12, pp.768,1961.
- [28] CAMPBELL, R. D., *Ferritic Stainless Steel Welding Metallurgy*. Switzerland: Key Engineering Materials, Vols.69 and 70, pp.167-216, 1992.
- [29] FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*, Terceira Edição, Singapura, McGraw-Hill, 1986.
- [30] CAO, B., WU, Y., DING, B., et al. *Electrochemical behavior of the phase structures of stainless steel in NaCl solution*. In: 15th International Corrosion Congress, Granada, Spain, paper No. 301, 2002.
- [31] CARBO, H.M. *Módulo de Corrosão*. In: Seminário Inox 2000 da Acesita S.A./Grupo Arcelor, Timóteo, MG, 2000.
- [32] ASTM A-763. “Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels”. ASTM – American Standard for Testing and Material, Prática Z, 1999.
- [33] ASTM G 108. “Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels”. ASTM – American Standard for Testing and Material, 1999.
- [34] SANTOS, F.G.D., LINS, V.C., CASTRO, M.M.R., et al., *Corrosão Galvânica de Aços AISI304 e 444 Usados na Indústria de Aquecimento Solar*. 60º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, 2005.
- [35] BABOIAN, R., POHLMAN, S.L., *Galvanic Corrosion*. In: Corrosion Handbook. New York: ASM, p.83-87, 1988.

- [36] POURBAIX, M. *Leçons en Corrosion Electrochimique*. Centre Belge D'Étude de la Corrosion - CEBELCOR, Bruxelles, Belgique, 1975.
- [37] WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.
- [38] HACK, H.P., BABOIAN, R., *Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation*. Filadélfia: ASTM, p. 186-196, 1995.
- [39] VIEIRA, D.H., PINTO, D.F., CARVALHO, J.A.N., et al., *Estudo do Fenômeno de Corrosão em Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis*, 60º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, 2005.
- [40] ARAUJO, C.R. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*. Tese de Doutorado, DEMET/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2003.
- [41] CARVALHO, N.F. *Fundamentos de Corrosão*. Editora da UNISANTA, Santos, SP, Brasil, 2003.
- [42] ASTM G5-72. "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements". ASTM – American Standard for Testing and Material, 1972.
- [43] MATTOS, O.R. *Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica*. In: 9º SENACOR – Seminário Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro: ABRACO. Anais do Seminário. p.1-21, 1982.
- [44] GABRIELLI, C. *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. Solartron Instrumentation Group, 130p. 1998.
- [45] BRET, A. M. O., BRET, C. M. A., *Eletroquímica : Princípios, métodos e aplicações*. Coimbra: Livraria Almedina, 471p., 1996.

- [46] MARQUES, P. V., MODENESI, P.J., BRACERENSE, A. Q., *Soldagem Fundamentos e Tecnologia*. Belo Horizonte: Editora UFMG, p. 233-241, 2005.
- [47] BAIXO, C. E. I., DUTRA, J. C., Estudo da Transferência Metálica no Processo MIG/MAG Através de Projetor e de Tratamentos Oscilográficos de Tensão e Corrente. UFSC, São Carlos, São Paulo, p. 193-209, 1990.
- [48] NORRISH, J. *Advanced Welding Processes*. Bristol, Philadelphia e New York: Institute of Physics Publishing, p. 133-141, 1992.
- [49] GIOSA, J.A. Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI430. Tese de Doutorado, DEMET/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2003.