



INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E NAS  
PROPRIEDADES DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
ESTABILIZADO COM NIÓBIO SOLDADAS COM O PROCESSO GTAW

Arthur Costa Gonzaga

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro

Agosto de 2012

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E NAS  
PROPRIEDADES DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
ESTABILIZADO COM NIÓBIO SOLDADAS COM O PROCESSO GTAW

Arthur Costa Gonzaga

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPODOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) 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.

Examinada por:

---

Prof. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

---

Prof<sup>a</sup> Annelise Zeemann do Pinho, D.Sc.

---

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

---

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2012

Gonzaga, Arthur Costa

Influência de tratamentos térmicos na microestrutura e nas propriedades de juntas de aço inoxidável austenítico estabilizado com nióbio soldadas com o processo GTAW / Arthur Costa Gonzaga. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVIII, 109 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 94-97.

1. Sensitização. 2. Soldagem. 3. AISI 347. 4. Estabilização. I. Payão Filho, João da Cruz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À toda minha família,*

*Meu “chão” no mundo.*

***Eu dedico este trabalho.***

## **AGRADECIMENTOS**

*À Santíssima Trindade, composta pelo Divino Pai Eterno, Jesus Cristo e o Espírito Santo, pelo dom da vida e por permitir que eu esteja aqui aprendendo a viver.*

*Aos meus pais, José Gonzaga e Janete, que com muito carinho e determinação, não mediram esforços para que eu chegasse até esta importante etapa de minha vida.*

*À minha irmã, Nathalia, pela força e o interesse em meu crescimento.*

*À minha esposa, Tatiana, que durante esses dois anos e meio de curso de mestrado teve a dura missão de suportar “ausências” mesmo que presente fisicamente, testemunhado minhas inúmeras noites não dormidas em função dos estudos, bem como presenciado tantos outros momentos sem passeio, sem diversão, sem lazer, mas muito trabalho.*

*Ao Prof. Dr. João da Cruz Payão Filho, pelo acolhimento e oportunidade dada de realizar um trabalho de pesquisa de mestrado em Engenharia Metalúrgica.*

*À Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Annelise Zeemann do Pinho, pelo interesse, acompanhamento e confiança em meu trabalho, além dos ensinamentos e críticas construtivas.*

*À empresa Chemtech Serviços de Engenharia e Software Ltda, nas pessoas dos Eng. César Augustus Coelho Tavares, Eng. Daniel dos Santos Lustosa e Eng. Matheus Maragno Biava e aos demais não nominados, por terem permitido a flexibilização de meus horários de trabalho, e dessa maneira, proporcionara oportunidade de cursar o mestrado.*

*À empresa Tecmetal Consultoria em Materiais Ltda, nas pessoas de Annelise, Carlos Henrique, Paulo Roberto, Adriana, André, Christian, Daiane, Estevão, Everton, Gleison, Gustavo, João, Jonatan, José Reis, Paulo Castro, Pedro, Rogério e aos demais não nominados, por todo o apoio prestado na condução deste trabalho e pelo fornecimento dos materiais de estudo.*

*À empresa Brastêmpera Beneficiamento de Metais Ltda, na pessoa do Eng. Italo de Carvalho, pelo apoio prestado na realização de determinados tratamentos térmicos.*

*Ao LABMETT/TEC/UFF, nas pessoas dos Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares e Prof. Dr. Juan Manuel Pardal, pelo grande apoio na realização de ensaios de DL-EPR.*

*Ao PEMM/COPPE/UFRJ, através de seus corpos docente, discente e de funcionários, pela infra-estrutura de estudo e por todo o aprendizado.*

*A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação.*

*“Pois quando sou fraco, então é que sou forte.”*

*2Cor 12,10*

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

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA MICROESTRUTURA E NAS  
PROPRIEDADES DE JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
ESTABILIZADO COM NIÓBIO SOLDADAS COM O PROCESSO GTAW

Arthur Costa Gonzaga

Agosto/2012

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho investigou a influência de tratamentos térmicos pós-soldagem de solubilização e/ou estabilização na microestrutura e propriedades de resistência a sensitização em peças soldadas de aço inoxidável austenítico estabilizado ao nióbio (AISI 347), principalmente no metal de base e na zona afetada pelo calor, sob envelhecimento. Efetuaram-se cordões sobre uma curva (*bead on pipe*) e diferentes combinações de tratamentos, desde a condição “como soldado” até a aplicação de solubilização a 1040 °C/1 h seguida de estabilização a 850 °C/1 h, com e sem envelhecimento a 675 °C/2 h, verificando-se que quaisquer dos tratamentos pós-soldagem aplicados tornaram esses materiais resistentes à sensitização. Posteriormente, uniões soldadas foram confeccionadas e parte delas foi submetida ao envelhecimento (600 °C/100 h); e outra parte, a estabilização (850 °C/1 h) seguida de envelhecimento, constatando-se que a adoção do tratamento térmico de estabilização sem solubilização anterior tornou-se medida suficiente para resistir à sensitização na zona afetada pelo calor dessas juntas soldadas. Os testes de avaliação de susceptibilidade à corrosão intergranular utilizados foram os da ASTM A-262 (Práticas A e E) e o de DL-EPR.

Palavras-chave: sensitização, soldagem, AISI 347, estabilização.

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

INFLUENCE OF THE HEAT TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND  
ON THE PROPERTIES OF THE AUSTENITIC STAINLESS STEEL STABILIZED  
WITH NIOBIUM JOINTS WELDED BY THE GTAW PROCESS

Arthur Costa Gonzaga

August/2012

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present study investigated the influence of the solution annealing and/or stabilization post-weld heat treatment on the microstructure and on the sensitization resistance properties in welded parts from niobium stabilized austenitic stainless steels (AISI 347), mainly in parent metal and in the heat affected zone under aging. We carried out bead on pipe and some different treatment combinations, from the condition "as welded" to the application of solution annealing at 1040 ° C / 1 h followed by stabilization at 850 ° C / 1 h, with and without aging at 675 ° C / 2 h, and verifying that any of the post-weld heat treatment applied became these materials resistant to sensitization. Subsequently, welded joints were prepared and part of them was subjected to aging (600 ° C/100 h), and elsewhere, stabilization (850 ° C / 1 h) followed by aging, noting that the adoption of the stabilization heat treatment without previous solution annealing became far enough to withstand the sensitization in the heat affected zone of these welded joints. Tests to assess the susceptibility to intergranular corrosion used were the ASTM A-262 (Practices A and E) and DL-EPR.

Keywords: sensitization, welding, AISI 347, stabilization.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 - Ambientes industriais em alta temperatura: Serpentinhas de fornos industriais	4
2.2 - Materiais potenciais em tubulações e serpentinas de fornos: Aços Inoxidáveis .....	6
2.2.1 - Aços inoxidáveis de maior diversidade industrial: Austeníticos .....	6
2.2.1.1 - Aços inoxidáveis austeníticos para aplicações em altas temperaturas: Estabilizados .....	8
2.3 - Processos de soldagem .....	11
2.3.1 - Processo de soldagem TIG (GTAW) .....	11
2.3.1.1 - Processo TIG com arame quente ( <i>hot wire</i> ) .....	13
2.4 - Metalurgia da soldagem .....	16
2.4.1 - Trincas de liquação ( <i>liquation cracking</i> ) e trincas de reaquecimento ( <i>reheat cracking</i> ) por efeitos da operação de soldagem .....	17
2.4.2 - Alterações microestruturais e estudo das precipitações na ZAC de juntas soldadas .....	18
2.4.2.1 - Carbonetos $M_{23}C_6$ .....	19
2.4.2.2 - Carbonetos MC .....	23
2.5 - Estudos das propriedades de resistência à corrosão em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos estabilizados .....	25
2.5.1 - Sensitização .....	25
2.5.1.1 - Métodos de análise de sensitização .....	27
2.5.1.1.1 - Análise Microestrutural: ASTM A-262 .....	27
2.5.1.1.1.1 - ASTM A-262 - Prática A .....	28
2.5.1.1.1.2 - ASTM A-262 - Prática E .....	29
2.5.1.1.2 - Técnicas eletroquímicas: EPR .....	30
2.5.1.1.2.1 - SL-EPR .....	30
2.5.1.1.2.2 - DL-EPR .....	33
2.5.1.1.2.3 - S-EPR .....	35
2.5.2 - Corrosão intergranular ou intercrystalina .....	35
2.5.3 - Corrosão incisiva ou de "fio de faca" .....	40
2.6 - Tratamentos térmicos pós-soldagem de juntas soldadas de aços inoxidáveis estabilizados .....	44
2.6.1 - Solubilização .....	45
2.6.2 - Estabilização .....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	51
3.1 - Materiais .....	51
3.1.1 - Curvas de serpentinas .....	51
3.1.1.1 - Especificação .....	51
3.1.1.2 - Composição química .....	51
3.1.1.3 - Microestruturas .....	52
3.2 - Metodologia .....	53
3.2.1 - Soldagem .....	53
3.2.1.1 - Processo de soldagem .....	53
3.2.1.2 - Consumível de soldagem .....	53
3.2.1.3 - Procedimento de cordões sob tubo ( <i>bead on pipe</i> ) .....	54
3.2.1.4 - Procedimento de união soldada .....	56
3.2.1.5 - Metais de solda .....	57
3.2.2 - Tratamentos térmicos pós-soldagem .....	58
3.2.2.1 - Tratamentos nos cordões de solda sobre a curva I ( <i>bead on pipe</i> ) .....	58
3.2.2.2 - Tratamentos nas juntas soldadas das curvas II e III .....	61
3.2.3 - Análise microestrutural .....	63

3.2.3.1 - Preparação de corpos-de-prova para ensaios metalográficos .....	63
3.2.3.1.1 - Operação de corte e esmerilhamento .....	64
3.2.3.1.2 - Embutimento metalográfico .....	64
3.2.3.1.3 - Lixamento .....	64
3.2.3.1.4 - Polimento .....	64
3.2.4 - Ensaios de corrosão .....	64
3.2.4.1 - ASTM A-262 - Prática A .....	65
3.2.4.1.1 - Ataque metalográfico com solução de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ e registro microscópico .....	65
3.2.4.2 - ASTM A-262 - Prática E .....	66
3.2.4.2.1 - Preparação do corpo-de-prova .....	66
3.2.4.2.2 - Limpeza ultra-sônica do corpo-de-prova .....	67
3.2.4.2.3 - Ataque com solução de 6% <sub>peso</sub> de $CuSO_4$ e 16% <sub>peso</sub> de $H_2SO_4$ .....	67
3.2.4.2.4 - Etapa do dobramento .....	68
3.2.4.2.5 - Verificação de trincas por esteremicroscopia .....	69
3.2.4.2.6 - Corte em região de interesse, preparação metalográfica (ASTM A-262 Prática A) e verificação de trincas por microscopia óptica .....	69
3.2.4.3 - DL-EPR .....	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
4.1 - Análise microestrutural .....	72
4.1.1 - Cordões de solda ( <i>bead on pipe</i> ) .....	72
4.2 - Resistência à corrosão .....	78
4.2.1 - ASTM A-262 - Práticas A e E .....	78
4.2.2 - DL-EPR .....	85
4.3 - Considerações sobre TTPS .....	90
5. CONCLUSÕES .....	92
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94
8. ANEXO 01 .....	98

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Conjunto de tubulação com tubos e curvas soldados entre si. ....	3
Figura 2.1: Desenho esquemático das principais partes de um forno industrial, com a presença das serpentinas das seções de convecção e de radiação (SAMPAIO, 2012). ....	5
Figura 2.2: (a) Serpentinas de hidrocarbonetos da seção de convecção; (b) e (c) Serpentinas de hidrocarbonetos da seção de radiação (SAMPAIO, 2012). ....	6
Figura 2.3: Modificações e composições a partir do aço AISI 304 para obtenção de propriedades especiais (PADILHA; GUEDES, 2004). ....	7
Figura 2.4: Gráfico de tensão x Temperatura para o AISI 304 em caldeiras na indústria de refino (API-530, 2003). ....	10
Figura 2.5: Gráfico de tensão x Temperatura para o AISI 347 em caldeiras na indústria de refino (API-530, 2003). ....	10
Figura 2.6: Esquema do processo de soldagem TIG com aplicação de metal de adição (MARQUES et al., 2009). ....	12
Figura 2.7: Gráfico de taxa de deposição x energia do arco para soldagem TIG com arame frio e arame quente (IRVING, 1966 apud HENON, 2011). ....	14
Figura 2.8: Diagrama esquemático do método de soldagem TIG com arame quente (KATSUYOSHI et al., 2003 apud HENON, 2011). ....	14
Figura 2.9: O arame quente entra pela parte de trás da poça de fusão (HENON, 2011). ....	15
Figura 2.10: Relação do tipo de gás de proteção e efeito de profundidade de penetração em juntas soldadas (HENON, 2011). ....	16
Figura 2.11: Trincas intergranulares na ZAC e na região não misturada do MS de uma peça de aço inoxidável austenítico (FOLKHARD, 1988 apud FERREIRA, 2008).....	17
Figura 2.12: Principais tratamentos térmicos e transformações que ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos, entre a temperatura ambiente e o estado líquido, com destaque para as precipitações de carbonetos (PLAUT et al., 2007; TOTTEN, 2007). ....	19
Figura 2.13: Curvas de sensibilização correlacionando temperatura, tempo e teor de carbono de aço inoxidável tipo AISI 304 (GENTIL, 2003). ....	20
Figura 2.14: Diagrama da cinética de precipitação de $M_{23}C_6$ em AISI 304 solubilizado (CARVAJAL, 1995 apud FERREIRA, 2008).....	21
Figura 2.15: Morfologia dos carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grão em função da temperatura de sensibilização (CARVAJAL, 1995 apud FERREIRA, 2008). ....	22
Figura 2.16: Curvas esquemáticas da precipitação dos carbonetos NbC ou TiC e $Cr_{23}C_6$ nos aços inoxidáveis austeníticos (TAVARES et al., 2008). ....	23
Figura 2.17: Sensibilização de aço inoxidável, devido à precipitação de carbonetos de cromo (SILVA; MEI, 2006). ....	25
Figura 2.18: Representação esquemática da sensibilização em uma junta soldada de aço inoxidável austenítico (FERREIRA, 2008). ....	26
Figura 2.19: Micrografias das estruturas (a) “Step” (500x); (b) “Dual” (250x); (c) “Ditches” (500x) (ASTM A-262, 2010). ....	28
Figura 2.20: Corpo-de-prova submetido ao dobramento após o ataque ácido da norma ASTM A-262 - Prática E (ASTM A-262, 2010). ....	29
Figura 2.21: Curvas esquemáticas do ensaio SL-EPR para o aço AISI 304 na condição sensibilizada e não sensibilizada, segundo o critério da densidade de corrente de pico da curva de reativação $i_r$ (WOLYNEC, 2003).....	31
Figura 2.22: Curvas esquemáticas do ensaio SL-EPR para o aço AISI 304 na condição sensibilizada e não sensibilizada, segundo o critério da densidade de carga de ativação Q (SEDRICKS,1996). ....	31
Figura 2.23: Microestruturas esquemáticas pós-ensaio de EPR (ASTM G-108,	

1994).....	32
Figura 2.24: Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) (WOLYNEC, 2003; SILVA, 2007). .....	34
Figura 2.25: Ilustração esquemática das partículas de $Cr_{23}C_6$ que se precipitaram ao longo dos contornos de grãos no aço inoxidável, juntamente com as respectivas zonas com empobrecimento do Cr (CALLISTER JR, 2002). .....	35
Figura 2.26: Degradação da solda em um aço inoxidável. As regiões ao longo das quais as ranhuras se formaram sofreram sensitização com o resfriamento da solda (UHLIG; REVIE, 1985 apud CALLISTER JR, 2002). .....	36
Figura 2.27: Corrosão intergranular na ZAC de uma junta soldada de aço inoxidável austenítico (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). .....	37
Figura 2.28: Representação esquemática de precipitações de $Cr_{23}C_6$ em aços inoxidáveis austeníticos aquecidos na faixa de temperatura de sensitização (PANOSSIAN, 1993). .....	38
Figura 2.29: Fluxograma do mecanismo de corrosão intergranular por sensitização (FEDELE, 2010a). .....	38
Figura 2.30: Representação esquemática do contorno de grão em um aço inoxidável sensitizado (SILVA, 1981 apud SILVA, 2007). .....	39
Figura 2.31: Quadro-resumo das recomendações de uso dos aços inoxidáveis austeníticos quanto ao risco de corrosão intergranular (TELLES, 2003). .....	40
Figura 2.32: Mecanismos de ataque de corrosão incisiva em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos (esquemático): (a) Dissolução de TiC ou NbC durante o ciclo térmico de soldagem inicial; (b) Precipitação de $Cr_{23}C_6$ na região de baixo pico de temperatura da ZAC seguido de deposição da segunda camada. (As curvas em “C” correspondentes às precipitações de TiC/NbC e $Cr_{23}C_6$ na zona de crescimento de grão estão deslocadas para a direita) (GRONG, 1997). .....	41
Figura 2.33: Seção longitudinal a corpo-de-prova de material similar ao AISI 347L soldado, submetido a ensaio de corrosão intergranular segundo norma equivalente a ASTM A-262 Prática E (COLPAERT, 2008). .....	42
Figura 2.34: Localização do “ <i>knife line attack</i> ” em juntas soldadas de aços inoxidáveis estabilizados (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). .....	43
Figura 2.35: Efeito do desempenho da soldagem sobre a resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos estabilizados Ti/Nb: (a) Baixa resistência contra o ataque de corrosão incisiva; (b) Alta resistência contra o ataque de corrosão incisiva (KOU, 1987 apud GRONG, 1997). .....	43
Figura 2.36: Representação esquemática dos locais de ocorrência da corrosão intergranular em juntas soldadas, evidenciando as diferenças entre a corrosão por sensitização ( <i>weld decay</i> ) e a corrosão em linha de faca ( <i>knife line attack</i> ) (FEDELE, 2010b). .....	44
Figura 2.37: Precipitados de $M_{23}C_6$ em contorno de grão em aço inoxidável austenítico observado através de MET (PADILHA; RIOS, 2002 apud TOTTEN, 2007). .....	45
Figura 2.38: Micrografia óptica que apresenta o início de recristalização secundária em aço AISI 321 após o tratamento térmico de solubilização (PADILHA et al., 2003 apud TOTTEN, 2007). .....	46
Figura 2.39: Ciclos térmicos dos TTPS’s de solubilização seguido de estabilização. ....	48
Figura 2.40: Representação esquemática do perfil de temperatura da zona de ligação de uma junta soldada de aço AISI 347, com destaque para as reações de precipitação e de dissolução de carbonetos NbC e $Cr_{23}C_6$ (FEDELE, 2010b). .....	49
Figura 3.1: Curvas (a) I; (b) II; (c) III, na condição “como recebida”. .....	51
Figura 3.2: Microestruturas presentes em aço inoxidável estabilizado AISI 347 extraídos a partir de diferentes regiões da curva I, na condição “como recebida”, sem nenhum tratamento térmico adicional. (a) Região de centro. (b) Região de	

centro; (c) Região de superfície; (d) Região de superfície.....	52
Figura 3.3: (a) Máquina de soldagem; (b) Operação de soldagem em uma das peças. ....	53
Figura 3.4: Consumível de soldagem. ....	54
Figura 3.5: Cordões de solda sob tubo realizados na Curva I. ....	54
Figura 3.6: Representação esquemática da execução dos cordões de solda sob tubo sobre a curva I em posição 2G. ....	55
Figura 3.7: Macrografias de seções transversais dos cordões de solda sobre a curva I com (a) 1 passe; (b) 2 passes.....	55
Figura 3.8: Uniões soldadas nas curvas III e II, da esquerda para a direita, com os respectivos dimensionais. ....	56
Figura 3.9: “Chanfro” em formato de “V” preparado na curva II. ....	56
Figura 3.10: Macrografias de seções transversais das uniões soldadas executadas na posição 2G, nas curvas (a) II; e (b) III. ....	57
Figura 3.11: Fluxograma de TTPS’s realizados em cordões de solda sobre a curva I. ....	58
Figura 3.12: Forno tipo “câmara” para execução de tratamentos térmicos. ....	59
Figura 3.13: Macrografias do cordão de solda aplicado na curva I nas diferentes amostras. ....	60
Figura 3.14: Macrografias dos cordões de solda aplicados na curva I nas diferentes amostras.....	61
Figura 3.15: Fluxograma de TTPS’s realizados nas uniões soldadas das curvas II e III. ....	62
Figura 3.16: Forno tipo “T” para realização de tratamento de estabilização. ....	62
Figura 3.17: Fluxograma com os procedimentos metalográficos adotados na realização de análises microscópicas. ....	63
Figura 3.18: Corpo-de-prova para realização do ensaio ASTM A-262 - Prática A ..	65
Figura 3.19: Execução de ataque metalográfico sobre a superfície de corpo-de-prova segundo a norma ASTM A-262 - Prática A, para análise microscópica. ....	65
Figura 3.20: Fluxograma com os procedimentos adotados para preparação e execução do ensaio de corrosão segundo a norma ASTM A-262 - Prática E. ....	66
Figura 3.21: Corpo-de-prova para realização do ensaio ASTM A-262 - Prática E ..	67
Figura 3.22: Limpeza ultra-sônica de corpos-de-prova. ....	67
Figura 3.23: (a) Corpos-de-prova recobertos com Cu em pó antes do ataque químico; (b) Aparato experimental do ensaio ASTM A-262 - Prática E .....	68
Figura 3.24: (a) Máquina universal de ensaios mecânicos; (b) Realização do ensaio de dobramento; (c) Exemplo de corpo-de-prova após o ensaio de dobramento. ....	68
Figura 3.25: Exemplos de corpos-de-prova submetidos ao ensaio de dobramento cortados para detecção de trincas microscópicas na região da ZAC e atacados segundo a norma ASTM A-262 - Prática A. ....	69
Figura 3.26: Conjunto de realização do ensaio de DL-EPR (PARDAL, 2009) .....	70
Figura 3.27: Esquema da célula eletrolítica do ensaio de DL-EPR (PARDAL, 2009). ....	70
Figura 3.28: (a) Eletrodo de trabalho no interior da célula eletrolítica; (b) Dois eletrodos de trabalho, com destaque para a região de avaliação do grau de sensibilização na superfície de ensaio (superior) e o fio de Cu fixo na amostra na superfície oposta (inferior).....	71
Figura 4.1: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I, considerando-se apenas efeitos da soldagem (sem TTPS e sem envelhecimento). (a) A1 - Região de MB (centro); (b) A1-1P - Região de ZAC/ZL/MS; (c) A1 - Região de MB (centro); (d) A1-1P - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	72
Figura 4.2: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I sem TTPS e com envelhecimento. (a) A2 - Região de MB (centro); (b) A2-1P - Região de	

ZAC/ZL/MS; (c) A2 - Região de MB (superfície); (d) A2-2P - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	73
Figura 4.3: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I com TTPS de solubilização (a) B1 - Região de MB (centro) (sem envelhecimento); (b) B1-1P - Região de ZAC/ZL/MS (sem envelhecimento); (c) B2 - Região de MB (centro) (com envelhecimento); (d) B2-1P - Região de ZAC/ZL/MS (com envelhecimento). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	74
Figura 4.4: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I com TTPS de estabilização. (a) C1 - Região de MB (centro) (sem envelhecimento); (b) C1-1P - Região de ZAC/ZL/MS (sem envelhecimento); (c) C2 - Região de MB (centro) (com envelhecimento); (d) C2-1P - Região de ZAC/ZL/MS (com envelhecimento). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	75
Figura 4.5: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I com TTPS's de solubilização seguido de estabilização (a) D1 - Região de MB (centro) (sem envelhecimento); (b) D1-1P - Região de ZAC/ZL/MS (sem envelhecimento); (c) D2 - Região de MB (centro) (com envelhecimento); (d) D2-1P - Região de ZAC/ZL/MS (com envelhecimento). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	76
Figura 4.6: Micrografias de amostras de junta soldada da curva III submetida apenas ao envelhecimento após a soldagem (a) F2 - Região de MB (centro); (b) F2 - Região de ZAC/ZL/MS; (c) F2 - Região de MB (superfície); (d) F2 - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	79
Figura 4.7: Micrografias de amostras de junta soldada da curva III com TTPS de estabilização seguido de envelhecimento (a) F1 - Região de MB (centro); (b) F1 - Região de ZAC/ZL/MS; (c) F1 - Região de MB (superfície); (d) F1 - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	80
Figura 4.8: Junta soldada da curva III submetida apenas ao envelhecimento após a operação de soldagem (F2) (a) Macrografia da seção transversal do corpo-de-prova antes do ensaio de dobramento de acordo com ASTM A-262 - Prática E; (b) Macrografia da seção transversal do corpo-de-prova após o ensaio de dobramento; (c) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras; (d) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	81
Figura 4.9: Junta soldada da curva III com TTPS de estabilização seguido de envelhecimento (F1) (a) Macrografia da seção transversal do corpo-de-prova antes do ensaio de dobramento de acordo com ASTM A-262 – Prática E; (b) Macrografia da seção transversal do corpo-de-prova dobrado; (c) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras; (d) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	82
Figura 4.10: Gráficos de densidade de corrente x potencial do eletrodo de calomelano saturado extraídos a partir de diferentes regiões das juntas soldadas das curvas II e III mediante o ensaio de DL-EPR. ....	85
Figura 4.11: Indicação dos limites de grau de sensitização (%) obtidos para cada uma das condições de corpo-de-prova em cada uma das regiões (MB e/ou ZAC) nas juntas soldadas das curvas II e III. ....	86
Figura 4.12: Imagens da curva II na condição “como recebida”, composta apenas de MB, apenas com os tratamentos térmicos de fabricação, sem passar por estabilização e/ou envelhecimento posterior (E0), nas regiões de ensaios de DL-EPR. ....	87
Figura 4.13: Imagens da junta soldada da curva II submetida apenas ao envelhecimento (E2) (a) Macrografia da região do ensaio de DL-EPR; (b)	

Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC/MB; (c) Micrografia da região de MB; (d) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC. ....	88
Figura 4.14: Imagens da junta soldada da curva II submetida ao TTPS de estabilização e envelhecimento (E1) (a) Macrografia da região do ensaio de DL-EPR; (b) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC/MB; (c) Micrografia da região de MB; (d) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC. ....	89
Figura 8.1: Micrografias (a) A1 - MB (centro); (b) A1 - MB (superfície); (c) A2 - MB (centro); (d) A2 - MB (superfície); (e) B1 - MB (centro); (f) B1 - MB (superfície); (g) B2 - MB (centro); (h) B2 - MB (superfície). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	99
Figura 8.2: Micrografias (a) C1 - MB (centro); (b) C1 - MB (superfície); (c) C2 - MB (centro); (d) C2 - MB (superfície); (e) D1 - MB (centro); (f) D1 - MB (superfície); (g) D2 - MB (centro); (h) D2 - MB (superfície). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	100
Figura 8.3: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com apenas 1 cordão de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	101
Figura 8.4: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com apenas 1 cordão de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	102
Figura 8.5: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com 2 cordões de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	103
Figura 8.6: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com 2 cordões de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	104
Figura 8.7: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC de corpos de prova ASTM A-262 - Prática A (a) E1; (b) E1; (c) E2; (d) E2; (e) F1; (f) F1; (g) F2; (h) F2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	105
Figura 8.8: Micrografias de corpos dobrados ASTM A-262 - Prática E após o dobramento: (a) E1; (b) E1; (c) E2; (d) E2; (e) F1; (f) F1; (g) F2; (h) F2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	106
Figura 8.9: Macrografias das superfícies após o ensaio de DL-EPR: (a) E1 (MS/ZL/ZAC/MB); (b) E2 (MS/ZL/ZAC/MB); Micrografias, com ampliações de 50x, de superfícies ensaiadas pela técnica de DL-EPR: (c) E1 (MS/ZL/ZAC/MB); (d) E2 (MS/ZL/ZAC/MB); Micrografias, com ampliações de 200x, de superfícies após o ensaio de DL-EPR: (e) E0 (MB); (f) E2 (MB). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	107
Figura 8.10: Macrografias das superfícies após o ensaio de DL-EPR: (a) F1 (MS/ZL/ZAC/MB); (b) F2 (MS/ZL/ZAC/MB); Micrografias, com ampliação de 200x, das superfícies que sofreram o ensaio de DL-EPR: (c) F1 (MS/ZL/ZAC); (d) F2 (MS/ZL/ZAC); (e) F1 (MB); (f) F2 (MB). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico. ....	108
Figura 8.11: Gráfico de Força x Deformação obtido por ensaio de tração para CP's da junta soldada da curva II em três diferentes condições de tratamento: Azul: sem TTPS de estabilização e com envelhecimento / Verde: sem TTPS e sem envelhecimento / Vermelho: com TTPS de estabilização e sem envelhecimento. ....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composições químicas (% <sub>Peso</sub> ) de aços da série 300 (PLAUT et al., 2007). .....	8
Tabela 2.2: Faixas de temperatura de sensibilização para alguns aços inoxidáveis austeníticos (NACE RP 0170, 2004). .....	27
Tabela 3.1: Composição química das curvas na condição “como recebida”. .....	52
Tabela 3.2: Composição química do consumível de soldagem. ....	54
Tabela 3.3: Parâmetros de soldagem dos cordões de solda sobre a curva I. ....	55
Tabela 3.4: Parâmetros de soldagem da união soldada na curva II. ....	56
Tabela 3.5: Parâmetros de soldagem da união soldada na curva III. ....	57
Tabela 3.6: Composição química dos metais de solda originários dos procedimentos de soldagem realizados nas curvas I, II e III. ....	58
Tabela 3.7: Identificação dos corpos-de-prova dos cordões de solda sobre a curva I com os devidos tratamentos a que foram submetidos. ....	59
Tabela 3.8: Identificação dos corpos-de-prova de juntas soldadas nas curvas II e III e as respectivas condições a que foram submetidos. ....	63
Tabela 8.1: Tabela-resumo dos resultados de teste de corrosão por meio da norma ASTM A-262 - Prática A para as diferentes amostras de cordões de solda sobre a curva I (“ <i>bead on pipe</i> ”). .....	98
Tabela 8.2: Tabela-resumo dos resultados de teste de corrosão através dos ensaios qualitativos ASTM A-262 - Práticas A e E e quantitativo de DL-EPR para as diferentes regiões de juntas soldadas sobre as curvas II e III.....	98
Tabela 8.3: Resultado do ensaio de tração realizado em corpos-de-prova de junta soldada da curva II após submissão a três condições de tratamento. ....	109

## LISTA DESÍMBOLOS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	<i>Association Society for Testing Materials</i>
AWS	<i>American Welding Society</i>
CFC	Cúbico de Face Centrada
CP	Corpo-de-Prova
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Carboneto de Cromo
Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Nitretos de Cromo
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sulfato de Cobre (II) Penta-hidratado
DL-EPR	<i>Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technique</i>
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EPR	<i>Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technique</i>
GMAW	<i>Gas Metal Arc Welding</i>
GTAW	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ácido Oxálico ou Ácido Etanodióico Dihidratado
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
H <sub>2</sub> S <sub>x</sub> O <sub>6</sub>	Ácidos Politiônicos
HCl	Ácido Clorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
KSCN	Tiocianato de Potássio
LEIS	<i>Local Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
M(C,N)	Carbonitretos de Metal M
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Carboneto de Metal M
M <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Carbosulfetos de Metal M
MA	Metal de Adição
MB	Metal de Base
MC	Carbonetos de Metal M
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIG	<i>Metal Inert Gas</i>
MN	Nitretos de Metal M
MS	Metal de Solda
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>

Nb(CN)	Carbonitreto de Nióbio
NbC	Carboneto de Nióbio
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i>
S-EPR	<i>Simplifield Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technique</i>
SL-EPR	<i>Single Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technique</i>
SMAW	<i>Shielded Metal Arc Welding</i>
TiC	Carboneto de Titânio
TiCN	Carbonitreto de Titânio
TIG	<i>Tungsten Inert Gas</i>
TiN	Nitreto de Titânio
TTPS	Tratamento Térmico Pós-Soldagem
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
UV	Ultravioleta
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
ZL	Zona de Ligação
ZTA	Zona Termicamente Afetada
$\delta$	Ferrita Delta
$\sigma$	Fase Sigma

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos, em geral, são susceptíveis à corrosão intergranular, por meio de empobrecimento em Cr das regiões adjacentes aos contornos de grão através da precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$  ( $M = Cr$ ), e para reduzir essa possibilidade, é costume adicionar elementos com maior afinidade com o C, tais como o Ti (AISI 321) e o Nb (AISI 347), para formar carbonetos MC ( $M = Ti, Nb, V$  ou Zr), reduzindo o conteúdo de C em solução sólida, tornando esses aços “estabilizados” (PADILHA; GUEDES, 2004; SEDRIKS, 1996).

Os aços estabilizados ao titânio ou ao nióbio são especificados para serviços em temperaturas elevadas, na ordem de 500 °C até 675 °C, principalmente em tubulações e fornos industriais de refinarias de petróleo, termoelétricas e petroquímicas. No entanto, mesmo eles sendo “estabilizados”, se não receberem os cuidados adequados durante a fabricação ou na soldagem das peças, ou se em operação atingirem uma faixa de temperatura crítica, podem sofrer sensitização e causar fragilização, resultando na falha do componente e/ou equipamento prematuramente (KOWAKA et al., 1977 apud SILVA et al., 2012; SOLABARRIA, SAN JUAN, 1994 apud SILVA et al., 2012).

As normas de fabricação de componentes, a exemplo da ASTM A-403, estabelecem como obrigatória a realização de tratamento térmico de solubilização, em temperaturas superiores a 1000 °C, de maneira que os carbonetos de cromo possam se solubilizar, seguido de uma taxa de resfriamento suficiente para prevenir reprecipitação. Porém, quanto ao tratamento térmico de estabilização a uma temperatura inferior a 1000 °C, entre 815 °C e 870 °C, por exemplo, subsequente à solubilização original, estese torna um requisito suplementar da norma, adotado quando requerido com o cliente.

Entretanto, alguns exemplos de especificações técnicas para materiais de tubulação de refino de petróleo estabelecem que as peças soldadas em aços AISI 321 e AISI 347, inclusive os graus de alto C, devem, necessariamente, sofrer tratamento térmico de estabilização em temperaturas adequadas, durante tempo suficiente para que se promova a precipitação dos elementos estabilizantes (Ti ou Nb). E para assegurar a efetividade do tratamento térmico de estabilização, esses aços devem ser submetidos aos testes de detecção à susceptibilidade ao ataque intergranular de acordo com a norma ASTM A-262 (Prática A), na condição “sensitizada” a 675 °C ao menos por 1 h.

A respeito de serpentinas de fornos industriais de pré-aquecimento de unidades de dessulfurização de petróleo, por exemplo, que podem atingir temperaturas de até

600 °C (condição crítica de sensitização), seja durante curtos períodos de tempo de operação, seja em pontos localizados da peça, e que requerem operações de soldagem em campo, as regiões de ZAC das juntas soldadas sensitizadas podem acarretar em danos irreparáveis de corrosão intergranular, para algumas condições de meios, por exemplo, estabelecidos durante “parada” de unidade, devendo-se avaliar a necessidade de realização de TTPS em temperaturas superiores a 800 °C, mesmo que se trate de peça soldada de aço inoxidável austenítico estabilizado ao nióbio (AISI 347).

Mediante o cenário exposto, a pesquisa foi dividida em duas partes: a primeira consistiu num trabalho de avaliação da influência dos ciclos térmicos no aço AISI 347, em peça com formato de “curva”, bem como da evolução das microestruturas ao serem submetidas aos diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem; enquanto que a segunda parte tratou da avaliação de juntas soldadas com ciclos propostos tomados por base a primeira parte. Os ciclos de TTPS estudados foram os de solubilização e de estabilização.

Como aspecto motivacional do trabalho, a Figura 1.1 ilustra uma oficina contendo tubos e curvas, soldados entre si, onde se considera que cada um dos componentes são fornecidos tratados termicamente com solubilização seguido de estabilização, e ao serem unidos por técnica de soldagem, há alguns pontos a serem esclarecidos, tais como: i) o estudo da necessidade de realização, em campo, de tratamentos térmicos pós-soldagem de solubilização e de estabilização em toda a linha (peça), ou apenas nas regiões sob influência direta da soldagem, a exemplo da zona afetada pelo calor, de modo a se prevenir a corrosão intergranular mediante sensitização; ii) a verificação das regiões de zona afetada pelo calor em juntas soldadas, onde os tratamentos térmicos realizados em fábrica por si promovem a proteção contra a sensitização, fenômeno este que pode ocorrer durante a soldagem ou no envelhecimento; iii) observação se a aplicação de solubilização seguida da estabilização torna-se realmente necessária, ou se para reestabilizar a região de interesse é possível realizar apenas o tratamento de estabilização.

Tubo de AISI 347 com tratamentos de solubilização e estabilização “de fábrica”

Região crítica sob influência dos ciclos de soldagem



Curva de AISI 347 com tratamentos de solubilização e estabilização “de fábrica”

Figura 1.1: Conjunto de tubulação com tubos e curvas soldados entre si.

Dessa forma, o trabalho de pesquisa objetivou a realização do estudo da influência de TTPS's na microestrutura e nas propriedades de resistência à corrosão intergranular em juntas de aço AISI 347 soldadas com o processo GTAW, em regiões de ZAC e de MB, de modo a se propor alternativas de tratamentos para prevenção de sensitização.

Durante o trabalho, foram realizadas operações de soldagem por meio da técnica *hot wire*GTAW (TIG com arame quente) em peças forjadas em forma de “curva” de AISI 347. Em seguida, foram executadas diferentes combinações de TTPS de solubilização e/ou estabilização nas peças soldadas, além de proporcionar condições de envelhecimento propícias à ocorrência de sensitização.

De modo a se avaliar os efeitos da exposição das peças soldadas, com e sem tratamentos térmicos, às condições propensas à sensitização, na avaliação da ocorrência de corrosão intergranular, foram aplicadas técnicas qualitativas (ASTM A-262 - Práticas A e E) e quantitativa (DL-EPR), com a observação de microestruturas, realização de ensaios mecânicos e determinação de graus de sensitização de diferentes regiões de interesse, principalmente no MB e na ZAC.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Ambientes industriais em alta temperatura: Serpentinhas de fornos industriais

Na maioria das unidades de refinação e petroquímica, o produto processado precisa ser aquecido antes de entrar num sistema de reação ou de separação, e para promover o aquecimento são aplicados os fornos, que utilizam o calor gerado pela queima de gás ou de óleo combustível (PAULO SOBRINHO, 2012; SAMPAIO, 2012).

Os fornos são equipamentos de grande importância técnica industrial, requerendo atenção na operação, acompanhamento, manutenção e inspeção, pois, são neles que geralmente estão os limites operacionais das unidades, além de serem críticos por serem responsáveis pelo maior número de ocorrências graves em refinarias. Eles possuem grande importância econômica, visto que os fornos de aquecimento, por exemplo, representam cerca de 20% do investimento total em uma unidade de destilação e 80% do consumo de energia das unidades (PAULO SOBRINHO, 2012; SAMPAIO, 2012).

Os fornos consistem de uma ou mais serpentinhas de tubos colocadas dentro de uma câmara de combustão, a fim de aquecer o produto, que passa internamente nos tubos. A serpentina poderá ser um tubo contínuo, ou constituído de uma série de tubos interligados entre si na sua extremidade, por meio de cabeçotes, curvas de retorno ou coletores (PAULO SOBRINHO, 2012; SAMPAIO, 2012).

A serpentina transporta os hidrocarbonetos, ou misturas de gases a serem aquecidos, e constitui-se de vários tubos interligados entre si por meio de conexões das mais variadas. Essas conexões são de diversas formas, e são conhecidas comumente como cabeçotes. Nos fornos que operam em altas temperaturas é mais comum o uso de curvas de retorno (PAULO SOBRINHO, 2012; SAMPAIO, 2012).

Os tubos são geralmente colocados próximo às paredes laterais e ao teto da câmara de combustão. Quanto ao arranjo, na seção de radiação procura-se espaçar os tubos para obter uma boa distribuição do calor; e na seção de convecção, procura-se aproximar os tubos, de maneira a obter uma alta velocidade dos gases e, portanto, uma troca térmica mais eficiente. Eles podem ser lisos e aletados ou pinados, fabricados em aço-carbono, aço-liga ao cromo ou em aço inoxidável (PAULO SOBRINHO, 2012; SAMPAIO, 2012).

O uso de cabeçotes de retorno tem por finalidade a aplicação de limpeza mecânica interna aos tubos dos fornos que operam com fluidos sujeitos a grande incrustação e coqueamento e requer que eles sejam instalados externamente à

câmara de combustão, evitando-se altos fluxos de calor e facilitando-se limpeza dos tubos (SAMPAIO, 2012).

Atualmente, com o advento da limpeza através de vapor d'água e de ar (decoqueamento) a tendência é usar-se as curvas de retorno, de custo bem mais baixo que o cabeçote. As curvas de retorno são soldadas às extremidades dos tubos. Quando se utilizam essas curvas, elas podem localizar-se dentro da câmara (SAMPAIO, 2012).

O material dos cabeçotes e curvas de retorno deve ser compatível com o dos tubos, conforme as condições de projeto e operação da serpentina (VILHENA, 1995).

A Figura 2.1 apresenta um desenho esquemático das partes de um forno industrial de tubos horizontais, com a presença das serpentinas.

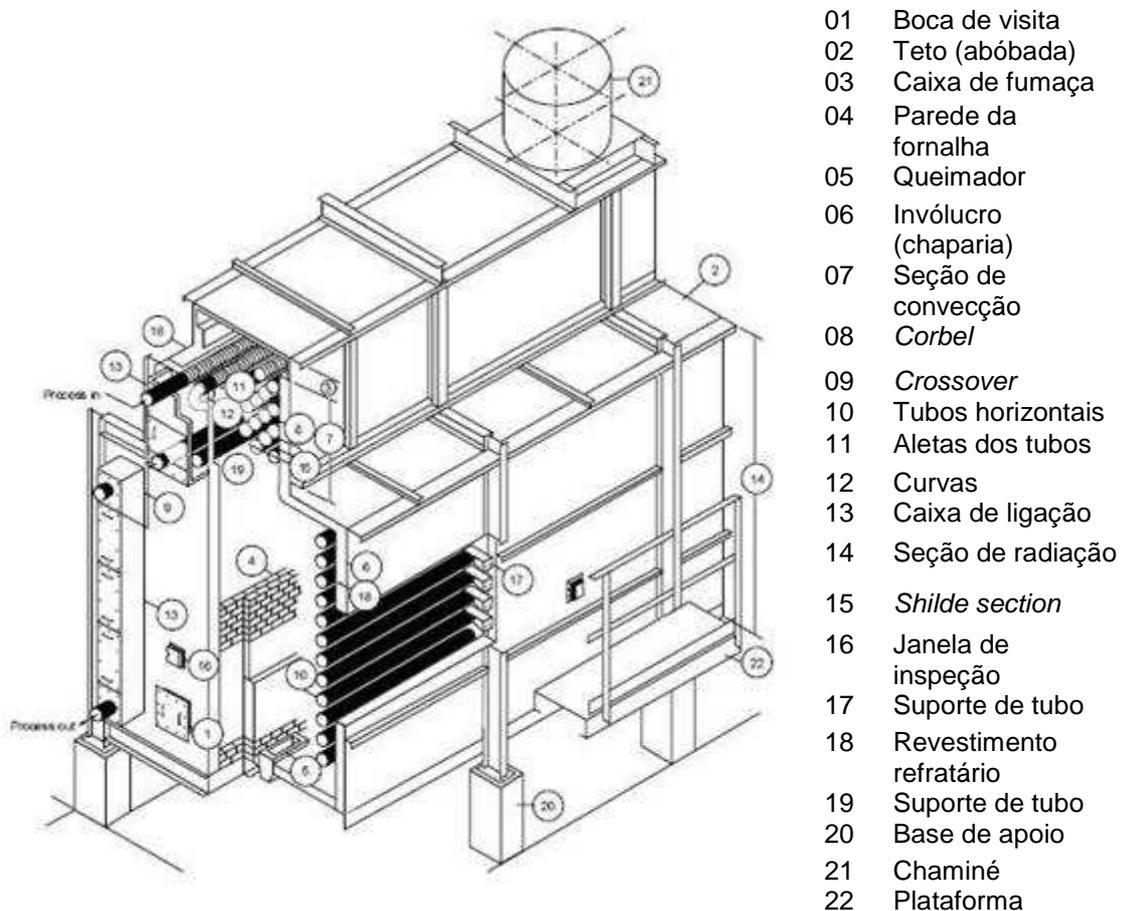


Figura 2.1: Desenho esquemático das principais partes de um forno industrial, com a presença das serpentinas das seções de convecção e de radiação (SAMPAIO, 2012).

A Figura 2.2 apresenta exemplos de serpentinas de fornos industriais, com as curvas nas serpentinas, que podem ser fabricadas em aço inoxidável estabilizado.

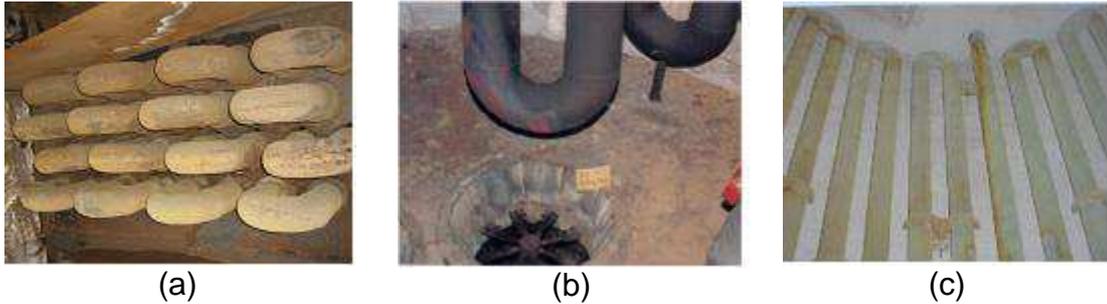


Figura 2.2: (a) Serpentina de hidrocarbonetos da seção de convecção; (b) e (c) Serpentina de hidrocarbonetos da seção de radiação (SAMPAIO, 2012).

## 2.2 - Materiais potenciais em tubulações e serpentinas de fornos: Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de Fe, Cr, além de C, Ni e outros elementos. Eles são selecionados em função da excelente resistência à corrosão. Todos os aços inoxidáveis contêm ao menos 12% Cr, que permite a formação de camada superficial uniforme e protetora de óxidos de cromo quando expostos em atmosferas oxidantes. O Cr é o elemento de liga que torna o aço “inoxidável” (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Esses aços desempenham papel importante no mundo moderno atual, mesmo que representem apenas 2% da produção de todo aço do planeta. A produção total de aço em 2005 ultrapassou a barreira de  $10^9$  toneladas de material (PLAUT et al., 2007).

Há variados tipos de aços inoxidáveis, baseados na microestrutura ou no mecanismo de endurecimento, dividindo-se em diferentes grupos, tais como: martensíticos, austeníticos, ferríticos, austeníticos-ferríticos (duplex) e endurecíveis por precipitação (MODENESI, 2001; ASKELAND; PHULÉ, 2008).

### 2.2.1 - Aços inoxidáveis de maior diversidade industrial: Austeníticos

Os Aços inoxidáveis austeníticos incluem, principalmente, as ligas Fe-Cr-Ni, embora existam ligas em que parte ou todo o Ni foi substituído por Mn e N. Eles apresentam microestrutura predominantemente austenítica, não sendo endurecíveis por tratamento térmico e contêm cerca de 6% a 26% Ni, 16% a 30% Cr e entre 0,03% e 0,3% C, e com alto teor de elementos de liga, e são, dentre os aços inoxidáveis, os materiais de melhor soldabilidade e resistência geral à corrosão (MODENESI, 2001).

Esses aços foram desenvolvidos na Alemanha, no início do século XX, e até o ano de 2007 representavam mais de  $\frac{2}{3}$  da produção de aço inoxidável mundial (PLAUT et al., 2007).

Eles possuem aplicações industriais, desde a fabricação de produtos domésticos até a utilização em indústrias química, farmacêutica, alimentícia e petroquímica, evitando ataques corrosivos de combustões de gases, vapores e processos químicos, em máquinas, dutos, tubulações, instrumentos, sendo os mais comuns e utilizados dentre os aços inoxidáveis, devido a uma combinação favorável de propriedades, tais como a resistência à corrosão em ambientes agressivos; possibilidade de aplicações em altas e/ou baixas temperaturas; boa conformabilidade e soldabilidade; excelente ductilidade; elevada tenacidade em baixas temperaturas, visto que não possuem temperatura de transição dúctil-frágil; não ferromagnéticos e de estrutura cristalina FCC (SILVA, 2007; SOUSA, 2006; SILVA; MEI, 2006; ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A resistência à corrosão é obtida pela solução sólida de Cr e podem ser ainda trabalhados a frio para aumentar a resistência mecânica. O efeito de encruamento é mais intenso nos aços inoxidáveis austeníticos do que nos ferríticos (ASKELAND; PHULÉ, 2008; SILVA; MEI, 2006).

As normas de cada país apresentam diversas composições químicas distintas para exigências específicas, conforme apresentado na Figura 2.3 para os aços inoxidáveis obtidos a partir do AISI 304 ("aço 18-8"), para a norma americana AISI:

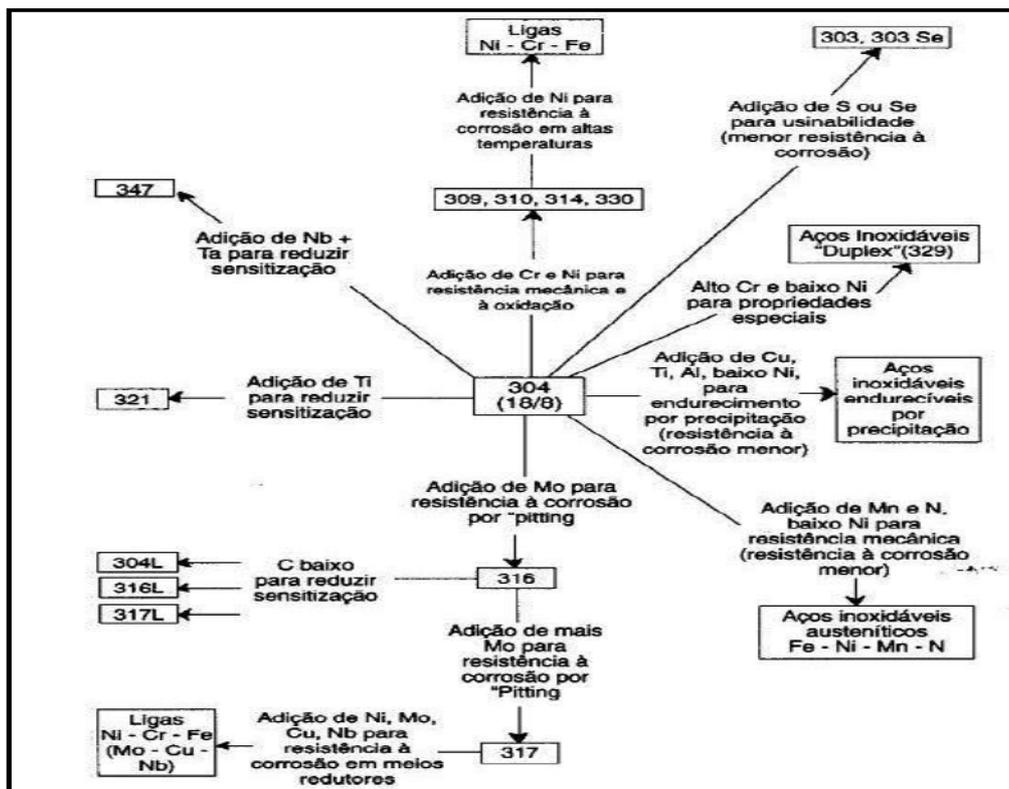


Figura 2.3: Modificações e composições a partir do aço AISI 304 para obtenção de propriedades especiais (PADILHA; GUEDES, 2004).

A Tabela 2.1 apresenta as composições químicas dos principais aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 2.1: Composições químicas (%<sub>Peso</sub>) de aços da série 300 (PLAUT et al., 2007).

AISI	UNS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	Outros
304	S30400	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	8,0 - 10,5	-	-	-
304H	S30409	0,04 - 0,10	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	8,0 - 10,5	-	-	-
304L	S30403	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	8,0 - 12,0	-	-	-
304N	S30400	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	8,0 - 10,5	-	0,10 - 0,16	-
304LN	S30451	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	8,0 - 12,0	-	0,10 - 0,16	-
308	S30800	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	19,00 - 21,00	10,0 - 12,0	-	-	-
309	S30900	≤ 0,20	≤ 2,00	≤ 1,00	22,00 - 24,00	12,0 - 15,0	-	-	-
310	S31000	≤ 0,25	≤ 2,00	≤ 1,00	24,00 - 26,00	19,0 - 22,0	-	-	-
316	S31600	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	16,00 - 18,00	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	-	-
316H	S31609	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	16,00 - 18,00	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	-	-
316L	S31603	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	16,00 - 18,00	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	-	-
316LN	S31653	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	16,00 - 18,00	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	0,10 - 0,16	-
316N	S31651	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	16,00 - 18,00	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	0,10 - 0,16	-
317	S31700	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	11,0 - 15,0	3,0 - 4,0	-	-
317L	S31703	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	18,00 - 20,00	11,0 - 15,0	3,0 - 4,0	-	-
321	S32100	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	17,00 - 19,00	9,0 - 12,0	-	-	Ti ≥ 5 x %C
321H	S32109	0,04 - 0,10	≤ 2,00	≤ 1,00	17,00 - 19,00	9,0 - 12,0	-	-	Ti ≥ 5 x %C
347	S34700	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	17,00 - 19,00	9,0 - 13,0	-	-	Nb ≥ 10 x %C
347H	S34709	0,04 - 0,10	≤ 2,00	≤ 1,00	17,00 - 19,00	9,0 - 13,0	-	-	1,0 ≥ Nb ≥ 10 x %C

### 2.2.1.1 - Aços inoxidáveis austeníticos para aplicações em altas temperaturas: Estabilizados

Os aços AISI 347 e AISI 321 foram desenvolvidos para evitar a sensitização do material, ou seja, a adição de pequenas quantidades de elementos de liga estabilizantes, tais como Nb e Ti nesses aços, com os devidos cuidados pode prevenir a corrosão intergranular nesses materiais (SILVA, 2007).

A sensitização é um fenômeno pelo qual a precipitação de carbonetos ricos em Cr ocorre dentro de uma faixa de temperaturas entre 370 °C e 815 °C em contornos de grão, acarretando de as regiões adjacentes a eles ficarem empobrecidas em Cr e por causa disso, tornando-se anódicas em relação ao resto do metal, sendo atacadas, preferencialmente, pelo meio corrosivo; enquanto que a corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado na superfície metálica, na qual uma faixa estreita é corroída preferencialmente ao longo dos contornos de grãos. Nos aços inoxidáveis austeníticos, a precipitação de fases ricas em Cr, principalmente Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e fases intermetálicas ricas em Cr, em contornos de grãos causa o aparecimento da corrosão intergranular (PADILHA; GUEDES, 2004).

Os elementos de liga Nb e Ti apresentam uma maior afinidade com o C do que com o Cr e induzem a formação de carbonetos, reduzindo drasticamente a quantidade de C em solução na matriz. Os elementos estabilizantes nos aços inoxidáveis austeníticos minimizam ou até eliminam a sensitização, além de promoverem ainda, a inibição do crescimento de grão (atuação como agente refinador de grão), pelo ancoramento dos contornos de grão por partículas de precipitados (SILVA, 2007).

O Nb, assim como o Ti, reduz a sensibilidade à corrosão intergranular combinando-se com o C, além de ambos promoverem a formação de ferrita, ou seja, serem alfacináveis, bem como aumentarem a resistência à fluência através do controle da morfologia dos carbonetos (MODENESI, 2001; PADILHA; GUEDES, 2004).

O aço AISI 347 é muito aplicado em serviços que exigem uma exposição prolongada a altas temperaturas, onde entre 450 °C e 800 °C o aço estabilizado pode ser tratado termicamente para proporcionar a máxima precipitação de carbonetos de NbC, evitando-se a sensitização (HAROE et al., 1993; KINA et al., 2008).

Duas causas principais são responsáveis pela boa resistência mecânica a quente, principalmente a resistência à fluência dos aços inoxidáveis austeníticos: i) a difusão na austenita é muito mais lenta que a difusão na ferrita, o que torna os processos de recuperação e de precipitação de fases intermediárias fragilizantes mais lentos; e ii) a austenita apresenta um número menor de sistemas de escorregamento que a ferrita e energias de defeito de empilhamento consideravelmente mais baixas, o que torna a ocorrência do mecanismo de escorregamento com desvio (*cross slip*) de discordâncias mais difícil (PADILHA; GUEDES, 2004).

Em aço estabilizado, tal como o AISI 347, a precipitação de carbonetos secundários do tipo MC, a exemplo do NbC, exerce um efeito bastante acentuado na resistência à fluência do material, quando comparado com um aço não estabilizado, como o AISI 304. Para que o efeito dos carbonetos MC seja mais acentuado é importante que a precipitação ocorra durante o ensaio ou na utilização e uma leve pré-deformação a frio facilita a precipitação de carbonetos finos nas discordâncias e defeitos de empilhamento (PADILHA; GUEDES, 2004).

Além das propriedades de resistência à corrosão intergranular, em termos de propriedade mecânica, a presença de nióbio no aço estabilizado, bem como o tamanho de grão e o teor de carbono são exemplos de contribuições que permitem a alteração do limite de escoamento, em que, conforme as Figuras 2.4 e 2.5, o aço AISI 347 quando comparado com o AISI 304, o primeiro dispõe de maior limite de escoamento (curva “4”) em todas as faixas de temperatura de projeto, além de proporcionar maior resistência à ruptura (curva “9”) e maior tensão elástica (curva “5”) (API-530, 2003). Porém, o efeito da sensitização é bastante pronunciado no aço não-estabilizado AISI 304.

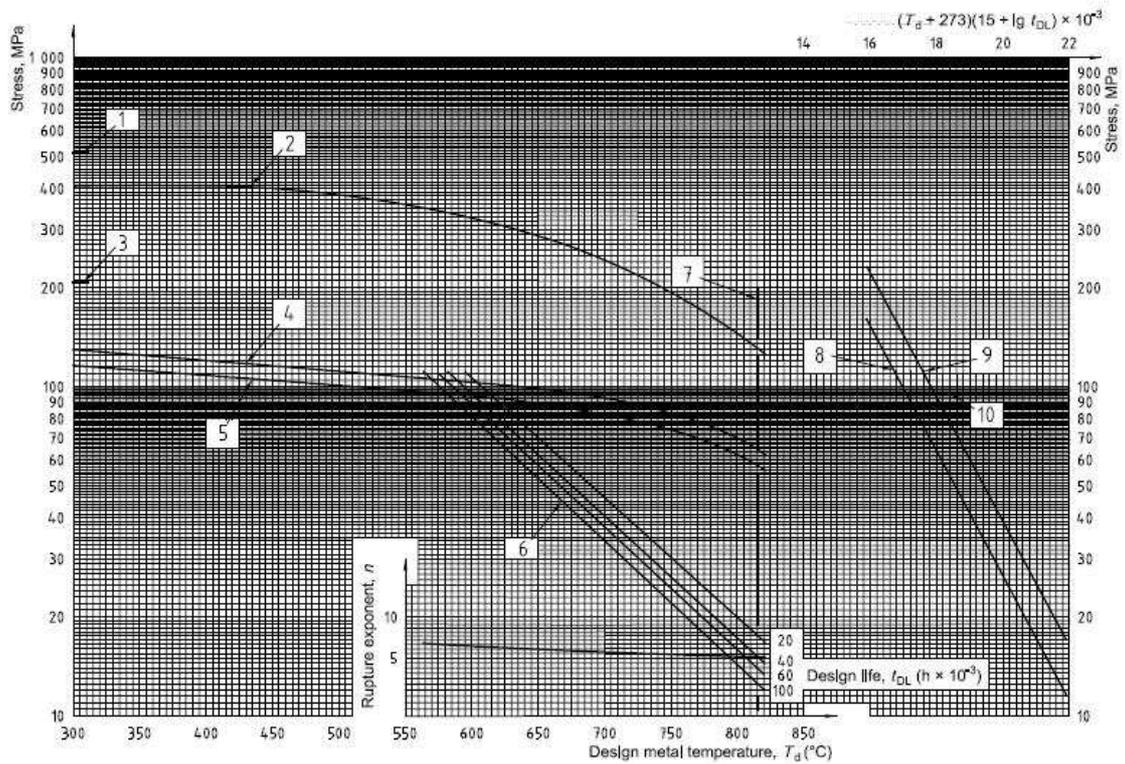


Figura 2.4: Gráfico de tensão x Temperatura para o AISI 304 em caldeiras na indústria de refino (API-530, 2003).

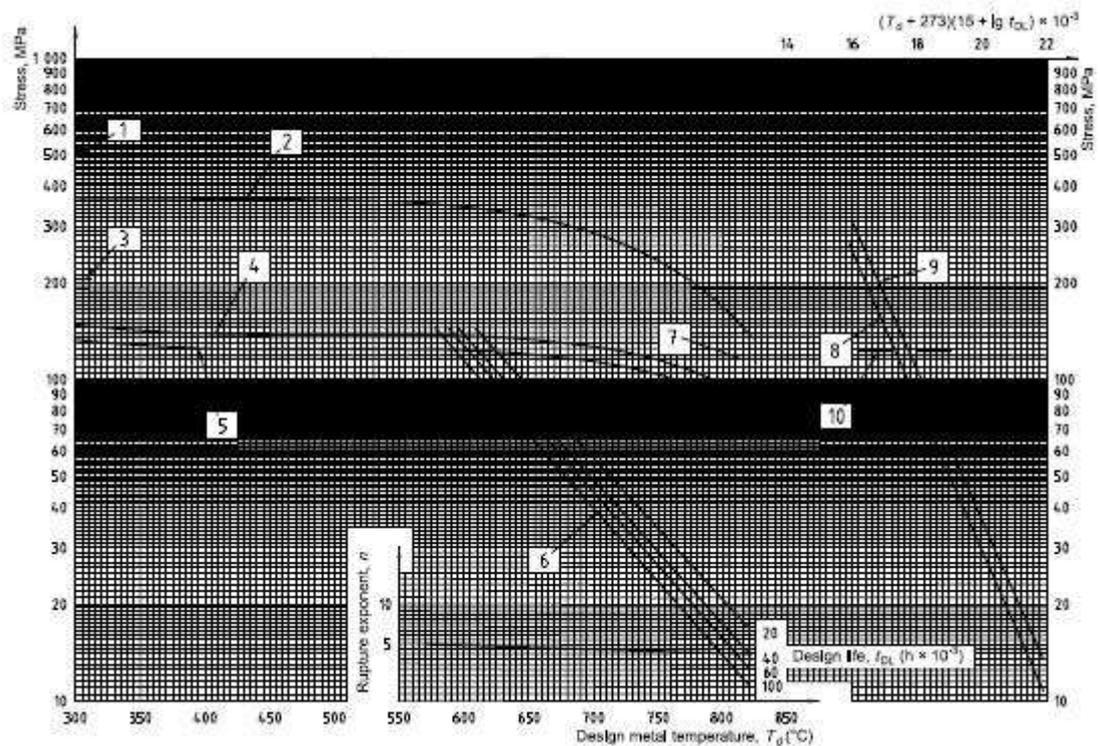


Figura 2.5: Gráfico de tensão x Temperatura para o AISI 347 em caldeiras na indústria de refino (API-530, 2003).

Legenda: 1 - Resistência à tração mínima especificada / 2 - Resistência à tração / 3 - Limite de escoamento mínimo especificado / 4 - Limite de escoamento / 5 - Tensão elástica permitível / 6 - Tensão de ruptura permitível / 7 -

Temperatura de projeto limitante / 8 - Resistência a ruptura mínima / 9 - Resistência a ruptura média / 10 - Projeto elástico que governa acima da referida tensão.

## **2.3 - Processos de soldagem**

A soldagem é o principal processo utilizado na união permanente de peças metálicas, permitindo a montagem de conjuntos com rapidez, segurança e economia. As juntas soldadas, desde que executadas corretamente, são por si mesmas estanques, não havendo necessidade de se recorrer a nenhum tipo de artifício para prevenção de vazamentos, mesmo sob pressão elevada (MARQUES et al., 2009).

Os processos de soldagem a arco elétrico de maior utilização industrial para a soldagem de aços inoxidáveis são: eletrodos revestidos (SMAW), TIG (GTAW) e MIG (GMAW), embora vários outros também sejam usados. O processo SMAW é utilizado para serviços gerais, particularmente em campo e em diferentes posições. Já o GMAW é requerido para juntas de maior espessura, conferindo uma maior produtividade. Enquanto que o GTAW é amplamente utilizado em peças de menor espessura, principalmente em passes de raiz em soldas de tubulações, tanto na forma mecanizada, quanto automatizada (MODENESI, 2001).

### **2.3.1 - Processo de soldagem TIG (GTAW)**

A soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa é um processo no qual a união de peças metálicas é produzida pelo aquecimento e fusão destas através de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de W, não consumível, e as peças a serem unidas (MARQUES et al., 2009).

A proteção da poça de fusão e do arco contra a contaminação pela atmosfera é realizada por uma nuvem de gás inerte ou mistura de gases inertes. O processo de soldagem pode ser executado ou não com metal de adição e este, quando usado, é aplicado diretamente na poça de fusão. A Figura 2.6 apresenta um esquema do processo TIG.

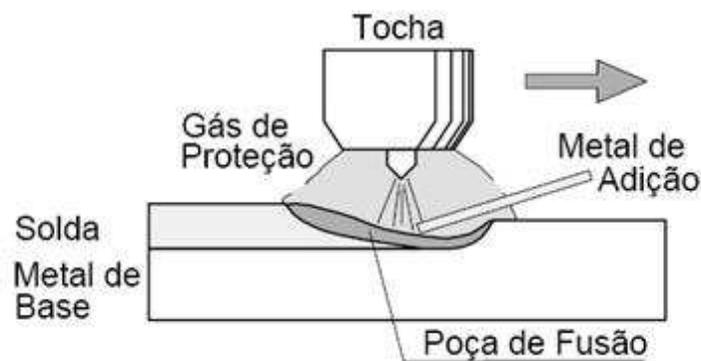


Figura 2.6: Esquema do processo de soldagem TIG com aplicação de metal de adição (MARQUES et al., 2009).

As principais aplicações industriais da soldagem TIG são: costura e união de topo de tubos de aço inoxidável; soldagem de metais difíceis de serem soldados por outros processos, tais como Al, Mg e Ti, particularmente de peças leves ou de precisão, em função das soldas de ótima qualidade, na indústria aeroespacial; bem como na preparação de passes de raiz em tubulações de aço carbono e outros materiais (MARQUES et al., 2009).

Algumas vantagens do processo são: produção de soldas de alta qualidade, geralmente livres de defeitos e dos respingos; utilização com ou sem metal de adição; aplicação em quase todos os metais de base, inclusive em juntas dissimilares; controle preciso das variáveis da soldagem; presença de fonte de calor concentrada que minimiza a ZAC e suas distorções (FERREIRA, 2008).

Como limitações do processo, destacam-se: processo com baixa taxa de deposição; dificuldade de manter a proteção em ambientes com circulação de ar; possibilidade de inclusões de W no caso de haver contato do eletrodo de tungstênio com a poça de fusão, bem como contaminação da solda se o metal de adição não for adequadamente protegido; e emissão intensa de radiação UV (FERREIRA, 2008).

Conforme a norma ASME – Secção IX, as variáveis de processo para a qualificação de procedimento de soldagem TIG são: metais de base; metais de adição; pré-aquecimento; gás de proteção. Os principais fatores que afetam a preparação da junta nos metais de base para os processos de soldagem por fusão são: tipo e espessura do material a ser soldado, processo de soldagem utilizado, grau de penetração do metal fundido, posição de soldagem e controle de distorção. O tipo e espessura do metal estão relacionados com a transmissão de calor através da junta. Assim, para materiais com elevada condutividade térmica, a junta deve ser projetada de forma a diminuir a perda de calor. Para diminuir a perda de calor utiliza-se chanfro simples em “V” (FERREIRA, 2008).

Com relação aos gases de proteção, os mais empregados são o Ar e o He com pureza de 99,99% e as misturas entre eles, além de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Para soldagem de aços inoxidáveis pelo processo TIG, utiliza-se o gás Ar ou He com corrente contínua de polaridade direta. A soldagem com Ar tem algumas vantagens sobre o He, pois possibilita um arco mais suave, estável, de fácil controle e penetração mais reduzida se comparada com o He. Outro fator importante é o custo mais reduzido do Ar em comparação ao He, possibilitando maior utilização do Ar (FERREIRA, 2008).

A soldagem TIG dispõe de variantes, dentre elas a de arame quente (*hot wire*).

#### 2.3.1.1 - Processo TIG com arame quente (*hot wire*)

No modo de soldagem com arame quente, o metal de adição na forma de arame é comumente acrescentado às soldas no processo GTAW, particularmente quando espessuras de parede maiores estão sendo soldadas. Com o TIG convencional, o arame é introduzido na extremidade da poça de fusão sob temperatura ambiente, ou seja, na forma “fria” (*cold wire*). A energia do arco é requisitada para fundir o arame, reduzindo a eficiência do processo (HENON, 2011). Já na soldagem com arame quente, o arame é alimentado pré-aquecido por resistência utilizando-se corrente alternada (ZEEMANN et al., 2011). Quase toda a energia total do arco de soldagem está disponível para penetração ou para gerar uma poça de fusão, onde a velocidade de soldagem pode ser aumentada de duas a três vezes. O resultado é que mais arame quente pode ser depositado e as taxas de preenchimento são aumentadas (HENON, 2011).

O modo “*hot wire*” oferece maiores taxas de deposição com velocidades de soldagem mais altas em relação ao “*cold wire*”, de modo a se permitirem menores aportes de calor. Normalmente, ele é utilizado na posição plana para aumento da taxa de deposição. O processo “*hot wire*” é empregado com sucesso em “*cladding*” e nos aços inoxidáveis, ligas de Ni e de Cu e Ti. Geralmente aplicado em sistemas mecanizados ou automatizados (ZEEMANN et al., 2011). A Figura 2.7 estabelece um comparativo de taxas de deposição e energias do arco entre arame quente e arame frio.

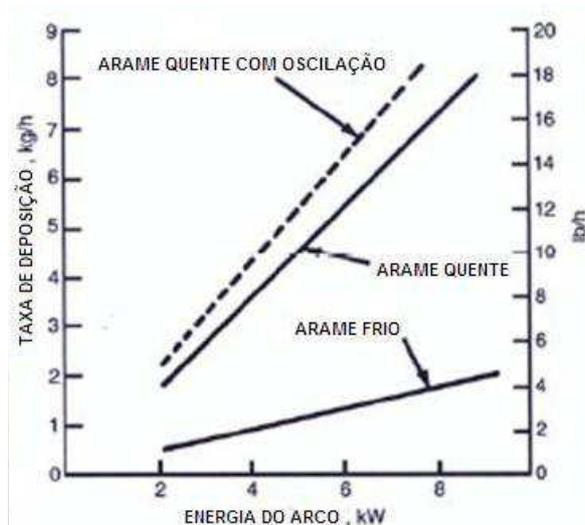


Figura 2.7: Gráfico de taxa de deposição x energia do arco para soldagem TIG com arame frio e arame quente (IRVING, 1966 apud HENON, 2011).

A Figura 2.8 apresenta o método de soldagem TIG com arame quente.

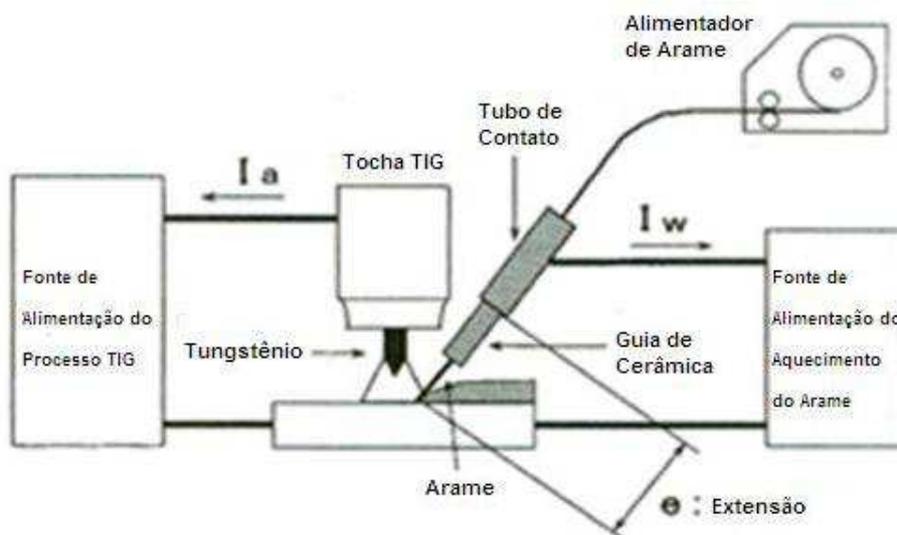


Figura 2.8: Diagrama esquemático do método de soldagem TIG com arame quente (KATSUYOSHI et al., 2003 apud HENON, 2011).

A resistência elétrica é determinada pelo comprimento do arame de fora e maiores valores de diâmetro do arame proporcionam menores resistências (HENON, 2011). Nessa técnica com arame quente, o fornecimento de energia elétrica aquece o arame antes que ele chegue à poça de fusão. O arame é alimentado dentro da poça de fusão imediatamente atrás do arco (GOLDSBERRY, 2011; BRANDI, 1992).

Os principais parâmetros do processo TIG com arame quente são os seguintes:

*Arame de entrada:* a localização desse arame para a poça de fusão é crítica, onde a entrada do arame se dá na parte traseira da poça com o arame depositado na

depressão atrás do arco elétrico com o aumento da poça de fusão, conforme explicitado na Figura 2.9, permitindo-se maior velocidade de soldagem do que com arame frio, onde a entrada do arame é na extremidade da poça (HENON, 2011).

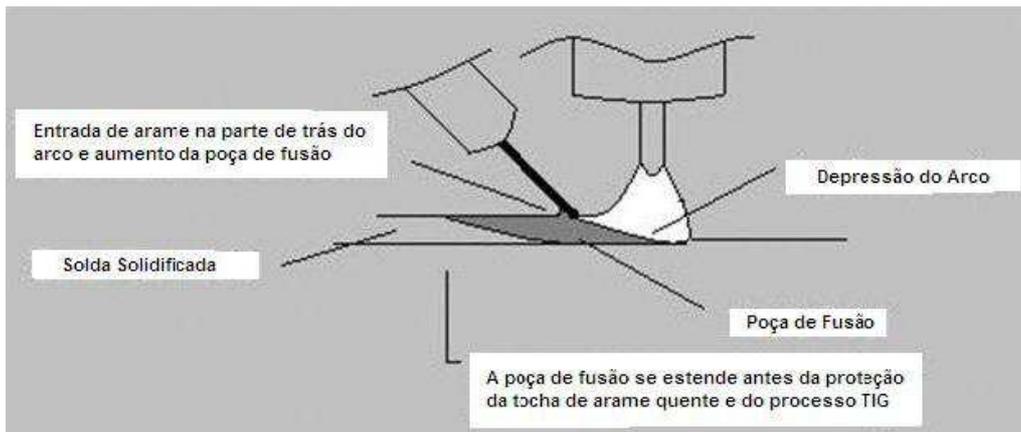


Figura 2.9: O arame quente entra pela parte de trás da poça de fusão (HENON, 2011).

*Geometria do arame:* As configurações do arame (comprimento, diâmetro e material) devem ser ajustadas de modo que o arame seja aquecido até uma temperatura pouco abaixo do ponto de fusão, uma vez que este entra na poça de fusão. A corrente de soldagem tem maior efeito sobre o aquecimento do que a tensão (HENON, 2011).

*Aporte de calor:* não há uma fórmula padrão e algumas considerações de energia de soldagem são utilizadas para aquecer o arame, que funciona como metal de adição, dificultando a determinação do aporte de calor (HENON, 2011).

*Gás de proteção:* o propósito do gás de proteção é impedir a oxidação do eletrodo e proteger a poça de fusão, que apesar do W fundir em alta temperatura, sua oxidação ocorre em patamar muito mais abaixo (MACHADO, 1996). A composição do gás de proteção ou misturas tem um efeito importante sobre a forma do cordão de solda, tal como apresentado na Figura 2.10, onde, por exemplo, a forma de grânulo produzida com o He é ideal para operações de soldagem de revestimento. Já com o uso de Ar há uma produção de um perfil mais arredondado, em que a adição de pequena quantidade de H<sub>2</sub>, em alguns materiais, tais como os aços inoxidáveis austeníticos, acentua a penetração e reduz a formação de óxidos (HENON, 2011).

A adição do H<sub>2</sub> ao gás Ar produz um arco muito mais quente, e conseqüentemente o cordão produzido torna-se mais estreito e a seção transversal do metal de solda tende a ser retangular (MACHADO, 1996).

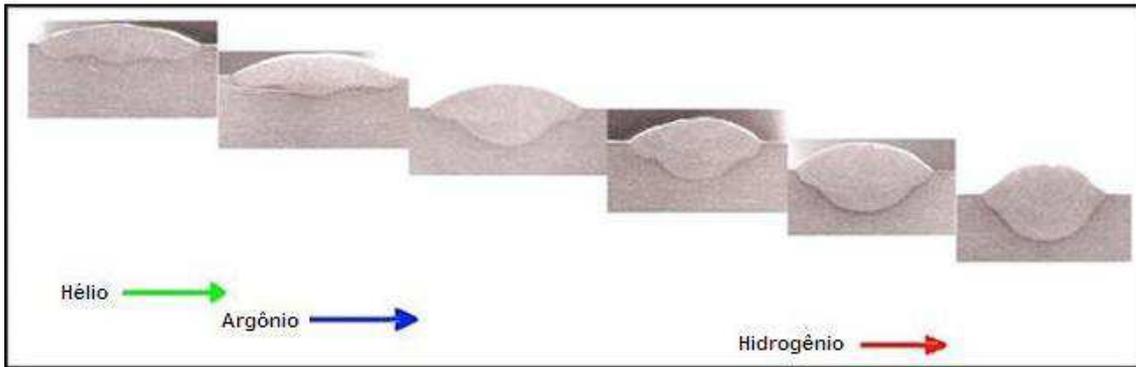


Figura 2.10: Relação do tipo de gás de proteção e efeito de profundidade de penetração em juntas soldadas (HENON, 2011).

O gás Ar é mais utilizado do que o He no processo TIG, decorrente às características de possibilitar arco mais suave, penetração reduzida, baixo custo e alta disponibilidade, melhor proteção com baixos fluxos e melhor partida do arco elétrico. A menor penetração é particularmente útil na soldagem de materiais finos ou soldagens verticais ou sobre cabeça (BRACARENSE, 2000).

Ao utilizar-se o gás He como gás de proteção, é possível obter uma solda com maior penetração, devido ao maior potencial de ionização deste gás (BRACARENSE, 2000), e desta forma obtém-se uma poça de fusão muito mais quente e fluida (MACHADO, 1996). O He transmite maior calor para uma mesma corrente e tensão que o Ar e, portanto, é particularmente importante na soldagem de peças espessas ou materiais com alta condutividade térmica como o Cu (BRACARENSE, 2000).

Características intermediárias podem ser obtidas através da mistura dos dois gases (BRACARENSE, 2000), em que misturas Ar/He têm sido indicadas para soldagem com arame quente em sulcos, tendo sido aplicadas em amanteigamentos (HENON, 2011).

O desenvolvimento contínuo de equipamentos de GTAW e o aprimoramento da tecnologia de arame quente (*hot wire*) tem resultado em aumento de aplicações, em busca de soldas de melhor qualidade e com elevada produtividade (HENON, 2011).

## 2.4 - Metalurgia da soldagem

A soldagem é o principal processo de união em nível industrial para os aços, muito associada com aquecimento excessivo e mudanças microestruturais, ocasionadas pela energia térmica, influenciando diretamente as diferentes regiões da junta soldada, dentre elas o MS, ZL e a ZAC, com possibilidade de formação de trincas de liquação (*liquation cracking*), de reaquecimento (*reheat cracking*) e

sensitização (com alterações microestruturais), gerando-se as trincas intergranulares, modificando-se propriedades mecânicas e corrosivas dos materiais soldados (FERREIRA, 2008; UMORU, 2008).

Ao se soldar um aço inoxidável austenítico, as regiões de MS e ZAC normalmente não apresentam propriedades e características similares ao MB. Pois, se por um lado a composição química do MS difere daquela do MB, por outro lado, durante a soldagem, ambas as regiões são submetidas a ciclos térmicos que podem causar alterações microestruturais na ZAC, por exemplo, enquanto que o MB praticamente não é afetado por ciclos térmicos. Por esse motivo, em geral, o MB apresenta maior resistência, ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão do que o MS e a ZAC (FERREIRA, 2008).

#### ***2.4.1 - Trincas de liquação (liquation cracking) e trincas de reaquecimento (reheat cracking) por efeitos da operação de soldagem***

Em determinadas situações, trincas podem surgir no MB/ZAC adjacente à linha de fusão após a soldagem. As trincas de liquação formadas são intergranulares, podendo se iniciar na região da ZAC ou nas regiões não misturadas e parcialmente fundidas (ZL) e se propagar para a região bem adjacente à ZAC (Figura 2.11) (MODENESI, 2001).

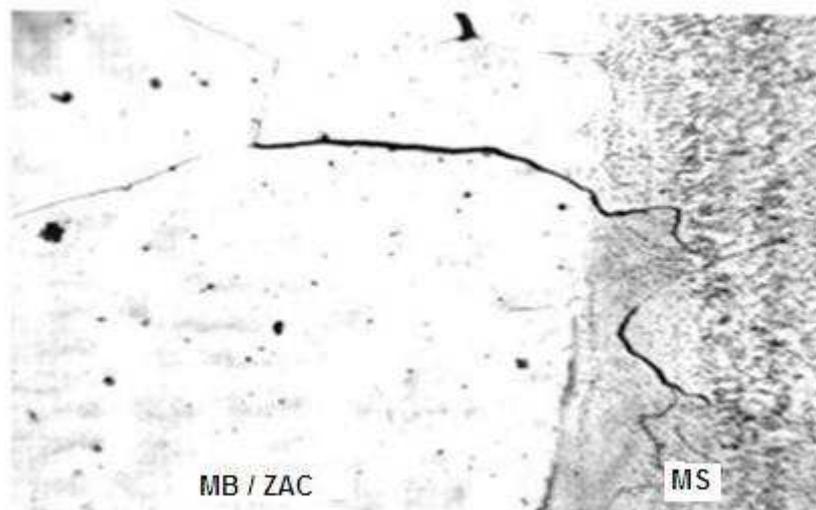


Figura 2.11: Trincas intergranulares na ZAC e na região não misturada do MS de uma peça de aço inoxidável austenítico (FOLKHARD, 1988 apud FERREIRA, 2008).

Assim como as trincas de solidificação, as de liquação são decorrentes à formação de compostos de baixo ponto de fusão em regiões submetidos a altas

temperaturas, podendo se propagar até regiões submetidas a temperaturas menores, onde estas trincas não ocorrem (MODENESI, 2001).

A segregação de impurezas ocorre basicamente nas regiões de ZAC que atingem elevadas temperaturas, causada pelo enriquecimento em soluto onde os sulfetos presentes no material se dissolvem na austenita e migram para os contornos de grão em solução sólida (MODENESI, 2001).

Testes em materiais sensitizados indicaram que Nb, Zr e B são elementos prejudiciais e que a sensitização aumentava em aços contendo Nb, quando o tamanho de grão era aumentado por algum tratamento térmico à alta temperatura. Por outro lado, a formação de trincas é suprimida pelo uso de MA com temperatura de fusão inferior a do MB, indicando que a fissuração ocorre a temperaturas muito elevadas, tal como durante a soldagem (MODENESI, 2001).

Além de serem sensíveis à fissuração na ZAC durante a soldagem, os aços inoxidáveis auteníticos contendo Nb também podem trincar na região adjacente ao MS durante um TTPS ou em serviço a alta temperatura (superior a 500 °C). Já as trincas de reaquecimento são típicas de aços resistentes à fluência quando submetidos à TTPS, por efeito de endurecimento por precipitação. As trincas também são intergranulares e se desenvolvem na ZAC, em geral mais afastada da zona de ligação (MODENESI, 2001).

Dentre os aços inoxidáveis austeníticos mais comuns, os estabilizados com Nb (AISI 347) e com Ti (AISI 321) são uns dos mais sensíveis à esta forma de fissuração na ZAC (MODENESI, 2001).

#### ***2.4.2 - Alterações microestruturais e estudo das precipitações na ZAC de juntas soldadas***

Durante a operação de soldagem podem ocorrer mudanças microestruturais significativas na ZAC dos aços inoxidáveis austeníticos que influenciam na resistência a corrosão, causando diminuição da dureza, crescimento de grãos e precipitação de fases secundárias, além de possibilitar o surgimento de trincas intergranulares (trincas que se propagam seguindo os contornos de grão em virtude das tensões residuais provenientes da fabricação do aço ou durante operação desse material em condições de trabalho) (FERREIRA, 2008).

A precipitação de fases secundárias pode diminuir consideravelmente a resistência a corrosão dessa classe de aços inoxidáveis, ocasionando a corrosão intergranular que se propaga de forma não visível a “olho nu” propiciando um agravante a mais na ZAC da junta soldada do aço austenítico (FERREIRA, 2008).

A precipitação em aços inoxidáveis austeníticos tem sido muito estudada. Para os aços da série 300 com ou sem Nb/Ti, as precipitações de carbonetos  $M_{23}C_6$  e de fase  $\sigma$  podem surgir durante tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 650 °C até 850 °C (GUAN et al., 2005). A Figura 2.12, com o auxílio de diagrama TTT, apresenta esquematicamente as principais transformações que ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos durante o processamento ou utilização.

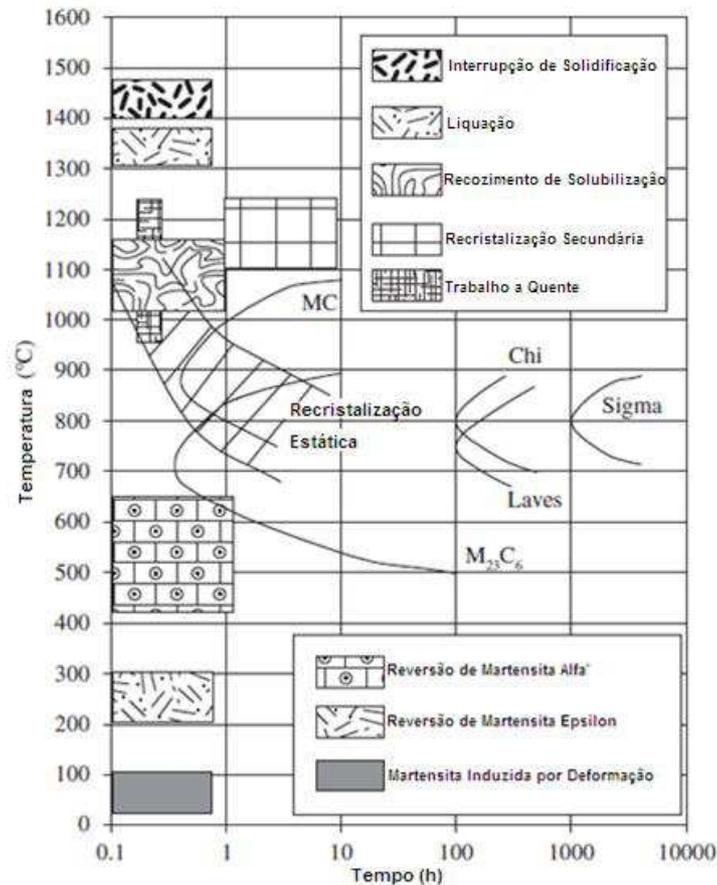


Figura 2.12: Principais tratamentos térmicos e transformações que ocorrem em aços inoxidáveis austeníticos, entre a temperatura ambiente e o estado líquido, com destaque para as precipitações de carbonetos (PLAUT et al., 2007; TOTTEN, 2007).

A Figura 2.12 revela que a temperatura de início da precipitação dos carbonetos termodinamicamente mais estáveis MC é deslocada para temperaturas mais elevadas se comparadas com a temperatura de início da precipitação dos carbonetos ricos em cromo menos estáveis do tipo  $M_{23}C_6$  (TOTTEN, 2007).

#### 2.4.2.1 - Carbonetos $M_{23}C_6$

A precipitação de carbonetos, em geral, ocorre na ZAC durante a soldagem de aços inoxidáveis austeníticos (GUAN et al., 2005), em diferentes regiões da

microestrutura, porém sua velocidade é maior quando esta ocorre em contornos de grão ou de macla (MODENESI, 2001).

Uma grande quantidade de precipitação de carbonetos é observada em soldas com AISI 321 imediatamente após a soldagem, enquanto que uma quantidade relativamente pequena é encontrada na solda com AISI 347 em decorrência do efeito do Nb presente neste aço. Isso indica que o carboneto é uma fase com precipitação preferencial quando comparada com a fase  $\sigma$ , ou seja, a precipitação de carbonetos requer apenas difusão de C para os sítios com maior concentração de carbonetos fortes, tais como com elementos Cr, Mo (GUAN et al., 2005).

A fase  $M_{23}C_6$  é um carboneto de estrutura cristalina CFC, que pode ser formado durante um resfriamento lento ou em uma breve permanência entre cerca de 500 °C e 900 °C, com a composição  $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$ , conforme apresentado na Figura 2.12. Os carbonetos  $Cr_{23}C_6$  são os mais comuns nos aços inoxidáveis austeníticos, extremamente prejudiciais à ductilidade a baixas temperaturas desses materiais e à resistência à corrosão, sendo os principais responsáveis pela ocorrência do fenômeno de sensitização e consequente corrosão intergranular (PLAUT et al., 2007; MODENESI, 2001; SILVA; MEI, 2006).

A Figura 2.13 apresenta as curvas de sensitização, evidenciando que a rapidez da formação de carbonetos depende fortemente do % de C, da temperatura e do tempo de aquecimento. A precipitação de  $Cr_{23}C_6$  ocorre na região à direita das curvas (GENTIL, 2003).

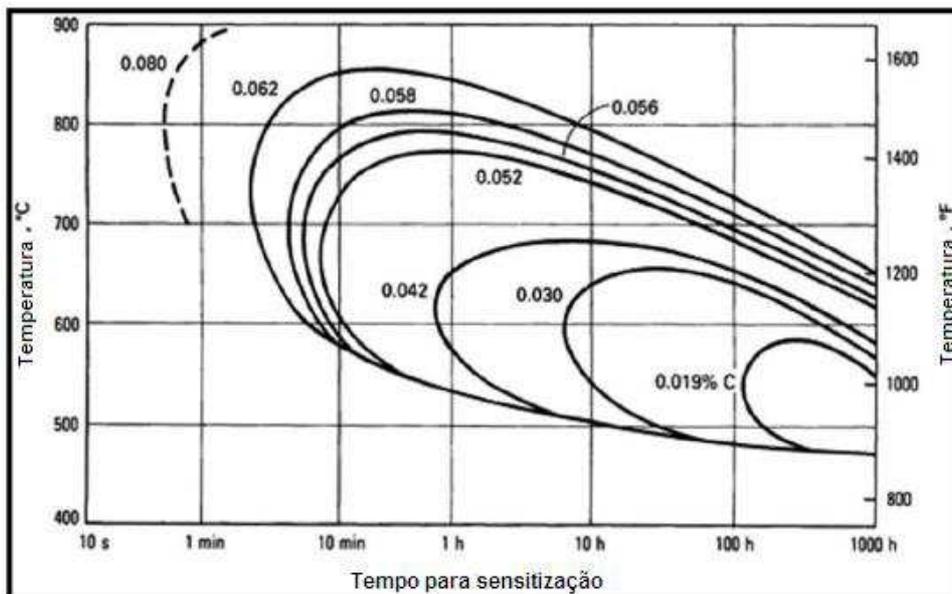


Figura 2.13: Curvas de sensitização correlacionando temperatura, tempo e teor de carbono de aço inoxidável tipo AISI 304 (GENTIL, 2003).

A cinética de precipitação de  $Cr_{23}C_6$  obedece a uma ordem preferencial de defeitos na estrutura cristalina. Primeiramente, os  $Cr_{23}C_6$  precipitam nos contornos de grão, depois nos contornos de macla incoerente, seguido dos contornos de macla coerente e finalmente no interior dos grãos, em discordâncias, conforme indicado na Figura 2.14, para um aço inoxidável austenítico AISI 304 com 0,05% C e solubilizado a 1250 °C (PADILHA; GUEDES, 2004; CARVAJAL, 1995 apud FERREIRA, 2008).

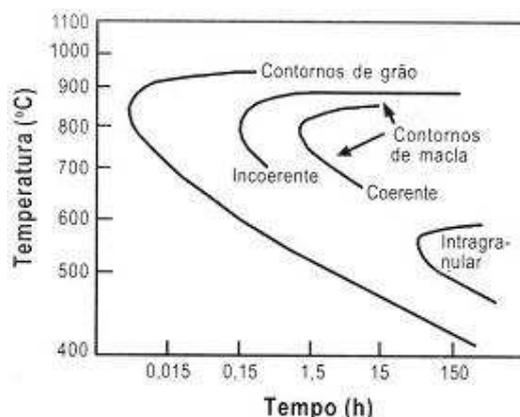


Figura 2.14: Diagrama da cinética de precipitação de  $M_{23}C_6$  em AISI 304 solubilizado (CARVAJAL, 1995 apud FERREIRA, 2008).

A respeito das discordâncias, elas promovem o aumento da difusão do Cr através da criação de vacâncias como também de outros defeitos cristalinos, como os dos cruzamentos de micro-bandas de cisalhamento, favorecendo energeticamente a nucleação de precipitações pontuais no interior dos grãos. A interseção destas bandas promove a nucleação de pontos de martensita em aços AISI 304, embora a martensita não seja a precursora da precipitação do  $M_{23}C_6$ , atuando apenas na termodinâmica e na cinética da precipitação do carboneto (CAMPOS, 2003).

A morfologia dos precipitados de  $M_{23}C_6$  tem forte dependência com a temperatura, onde em torno de 600 °C, os carbonetos assumem a forma de placas finas contínuas, devido à pequena mobilidade dos contornos ou interface de grãos. Entre 600 e 800 °C, eles assumem formas de dendritas finas e alongadas formados nos interstícios dos contornos de grão e crescem. Quanto maior o tempo de permanência nesse intervalo de temperatura, maiores o crescimento e espessura desses precipitados (CARVAJAL, 1995 apud FERREIRA, 2008).

A Figura 2.15 apresenta um gráfico que estabelece a relação entre a quantidade relativa e a temperatura de sensibilização com as morfologias dos carbonetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão.

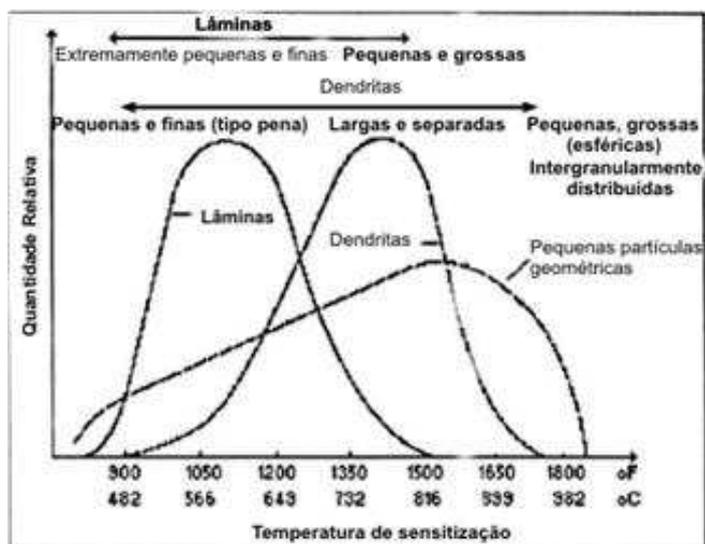


Figura 2.15: Morfologia dos carbonetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão em função da temperatura de sensitização (CARVAJAL, 1995 apud FERREIRA, 2008).

O tamanho de grão exerce forte influência na precipitação de carbonetos  $M_{23}C_6$ , porém ainda não há um consenso entre os pesquisadores quanto a este assunto. BELTRAN et al. (1997) observou, por exemplo, que o tempo de sensitização é drasticamente reduzido quando tamanho de grão é reduzido de 150  $\mu m$  para 15  $\mu m$ , para um aço inoxidável 304 submetido a temperatura de 625°C (BELTRAN et al., 1997 apud CAMPOS, 2003). Enquanto que segundo FOLKHARD (1988), o aumento do tamanho dos precipitados ocorre em virtude de uma diminuição na quantidade de contornos disponíveis por unidade de volume ocasionando uma supersaturação de lacunas de carbonetos (FOLKHARD, 1988 apud FERREIRA, 2008), onde quanto maior for o tamanho de grão mais rapidamente haverá a precipitação nos contornos de  $Cr_{23}C_6$  através do fenômeno da sensitização, contribuindo para um avanço da corrosão intergranular (FERREIRA, 2008).

O crescimento de grãos pode ocorrer de dois modos: i) normal e ii) anormal. Durante o modo normal, o crescimento dos grãos ocorre continuamente e gradualmente, de tal forma que a distribuição de tamanho de grão mantém-se aproximadamente constante. Já na forma anormal, ou com recristalização secundária, alguns grãos crescem rapidamente, enquanto a maioria dos grãos permanece com diâmetros aproximadamente constantes, o que torna a distribuição de tamanho de grão altamente heterogênea (SILVA, 2007).

Em um metal totalmente recristalizado, o crescimento de grão ocorre motivado pela diminuição na energia superficial dos contornos de grão, visto que, à medida que grãos crescem, sendo outros reduzidos e alguns completamente consumidos, a área total de contorno de grão diminui e, em consequência, a energia total de contorno de

grão decresce com a temperatura, sendo o agente primordial da mudança. O crescimento de grão é um fenômeno termicamente ativado, onde os fatores como tempo, temperatura, átomos do soluto, partículas de precipitados, etc., podem influenciar de diferentes formas (SILVA, 2007).

#### 2.4.2.2 - Carbonetos MC

O método mais utilizado para retardar a formação do carboneto  $M_{23}C_6$  é a adição de elementos de liga fortemente formadores de carbonetos, a exemplo de V, Nb, Ti e Ta. Quando estes elementos são adicionados numa junta soldada, os carbonetos MC são formados em substituição ao  $M_{23}C_6$ , diminuindo a possibilidade de ocorrência da sensitização e melhorando as propriedades mecânicas do material (LO et al., 2009).

Comparando com os precipitados de  $M_{23}C_6$ , os carbonetos MC possuem menor energia interfacial e, portanto, estes últimos são menos prejudiciais para algumas das propriedades, como a resistência à fluência. Além disso, em aços inoxidáveis austeníticos envelhecidos entre 600 °C e 800 °C, a taxa de crescimento de MC é menor do que de  $M_{23}C_6$ , tal como apresentado na Figura 2.16 (LO et al., 2009).

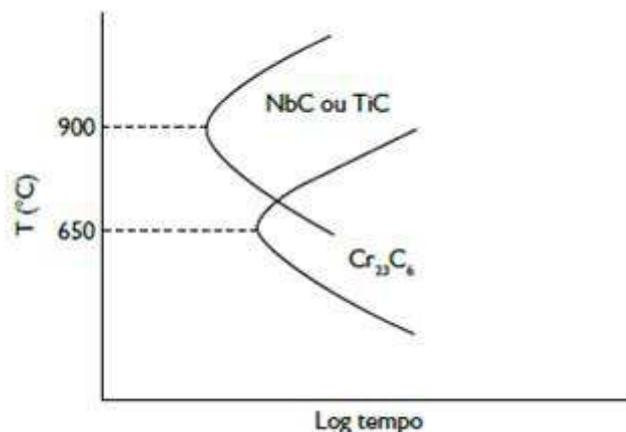


Figura 2.16: Curvas esquemáticas da precipitação dos carbonetos NbC ou TiC e  $Cr_{23}C_6$  nos aços inoxidáveis austeníticos (TAVARES et al., 2008).

Em geral, a adição de elementos estabilizantes conduz a uma resistência à corrosão da junta soldada. A formação de carbonetos MC mais finos conduz a propriedades mecânicas mais favoráveis, ou seja, esses carbonetos também são capazes de inibir o crescimento de grãos. Dessa forma, é sempre desejável manter os carbonetos de elementos estabilizantes os mais finos possíveis enquanto que os carbonetos mais grosseiros degradam as propriedades da junta soldada, diminuindo a resistência à fluência-fadiga e à fratura (LO et al., 2009).

Para aço estabilizado ao Ti, após o tratamento térmico de solubilização, apenas parte do C se combina com o Ti e o restante permanece em solução. Em temperaturas inferiores a 600 °C a cinética de formação de  $Cr_{23}C_6$ , apesar de metaestável, é mais favorável do que a do TiC, ao passo que acima desta temperatura tem-se o contrário (PADILHA, 1981 apud SILVA, 2001).

Enquanto que para o aço estabilizado ao Nb, após solubilização a 1050 °C verificou-se que as amostras submetidas ao envelhecimento a 550 °C sofreram sensitização provocada pela formação de  $Cr_{23}C_6$  pelo C que permaneceu em solução após o tratamento térmico de solubilização, ao passo que em outras temperaturas investigadas (670 °C, 790 °C e 910 °C), este C deve ter-se combinado com o elemento estabilizante, evitando a ocorrência da sensitização (TEODORO; WOLINEC, 1996 apud SILVA, 2001).

Um aspecto importante do efeito dos estabilizadores é a difusividade. Se por um lado, baixas difusividades são positivas, pois contribuem para um baixo coalescimento dos precipitados tipo MC, por outro lado, quanto menor a difusividade do estabilizador, mais favorecida fica a precipitação da fase metaestável  $M_{23}C_6$ . A presença desta fase, cuja precipitação é favorecida cineticamente, é praticamente inevitável, embora para tempos longos de envelhecimento ela se dissolva, dando lugar aos carbonetos MC que são mais estáveis (SILVA, 2001).

Outro ponto relevante é com respeito ao tamanho de grão, que embora nos aços inoxidáveis austeníticos a adição de elementos microligantes estabilizantes, a exemplo do Nb e Ti, tenham a função de inibir a sensitização, eles promovem ainda a inibição do crescimento de grão, pelo ancoramento dos contornos de grão por partículas de precipitados (SILVA, 2007).

Este efeito é originado do fato de que quando uma partícula de precipitado é interceptada por um contorno de grão, uma pequena área do contorno de grão é substituída pela superfície da partícula. Desta forma, para o desancoramento e retorno ao movimento do contorno para longe da partícula será necessário um adicional de energia, ou seja, um aumento na área do contorno de grão (SILVA, 2007).

A presença de uma fração volumétrica considerável de partículas de precipitados distribuídas aleatoriamente no material restringe e, até cessa o crescimento de grãos normal. Entretanto, o crescimento de grãos anormal ocorre se este material for submetido a temperaturas nas quais as partículas coalescem e/ou dissolvem, liberando partes de alguns contornos para se moverem (SILVA, 2007).

Além dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e MC, outros, tais como  $M_6C$  e  $M_7C_3$ , também podem ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos (PADILHA; GUEDES, 2004).

## 2.5 - Estudos das propriedades de resistência à corrosão em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos estabilizados

Há várias preocupações relacionadas com corrosão, trincamentos e efeitos metalúrgicos tanto durante a fabricação quanto em serviço. Elas podem ser tratadas e evitadas por meio da seleção do tipo apropriado de material, bem como o uso das etapas de fabricação e soldagem apropriadas. Quanto aos danos referentes ao serviço tem-se a sensitização e corrosão intergranular, corrosão incisiva, dentre outros associadas com a soldagem de componentes (SHARGAY; SINGH, 2002). Alguns dos danos sofridos pelos materiais em estudo são explicitados neste trabalho.

### 2.5.1 - Sensitização

A sensitização é um fenômeno originário da precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão do aço inoxidável (PANOSSIAN, 1993). O principal carboneto precipitado é o  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e, portanto, cada átomo de C retira de solução da matriz austenítica, aproximadamente, quatro átomos de Cr. Como resultado, a região da austenita ao redor dos precipitados fica empobrecida em Cr e, portanto susceptível à corrosão, tal como ilustrado na Figura 2.17:

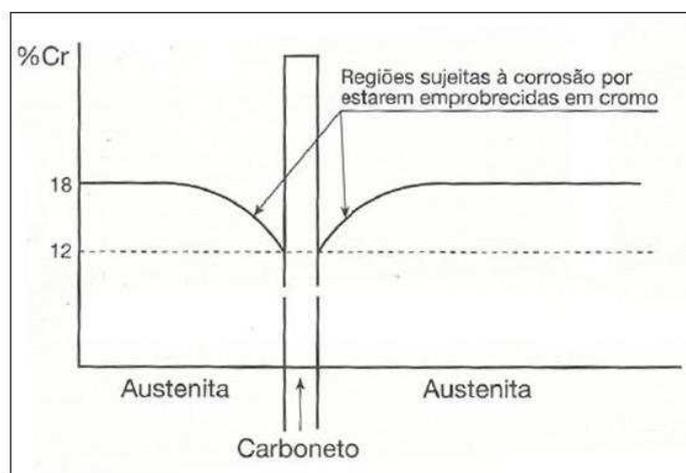


Figura 2.17: Sensitização de aço inoxidável, devido à precipitação de carbonetos de cromo (SILVA; MEI, 2006).

A sensitização pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos no resfriamento lento após o tratamento térmico de solubilização (ou no forjamento), no alívio de tensões na faixa de precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (aquecidos e mantidos entre 370 °C e 815 °C) ou nas operações de soldagem (SILVA; MEI, 2006; NACE RP 0170, 2004).

Os processos de soldagem podem submeter os aços inoxidáveis a ciclos térmicos que conduzem a sensitização (COLPAERT, 2008). Quando a sensitização ocorre na soldagem, permite, posteriormente, corrosão localizada na ZAC, na região que permaneceu mais tempo na temperatura de sensitização (SILVA; MEI, 2006).

A Figura 2.18 mostra como se localizam os precipitados de  $Cr_{23}C_6$  em uma junta soldada de aço inoxidável austenítico, em geral, nos contornos de grão da ZAC (FERREIRA, 2008).

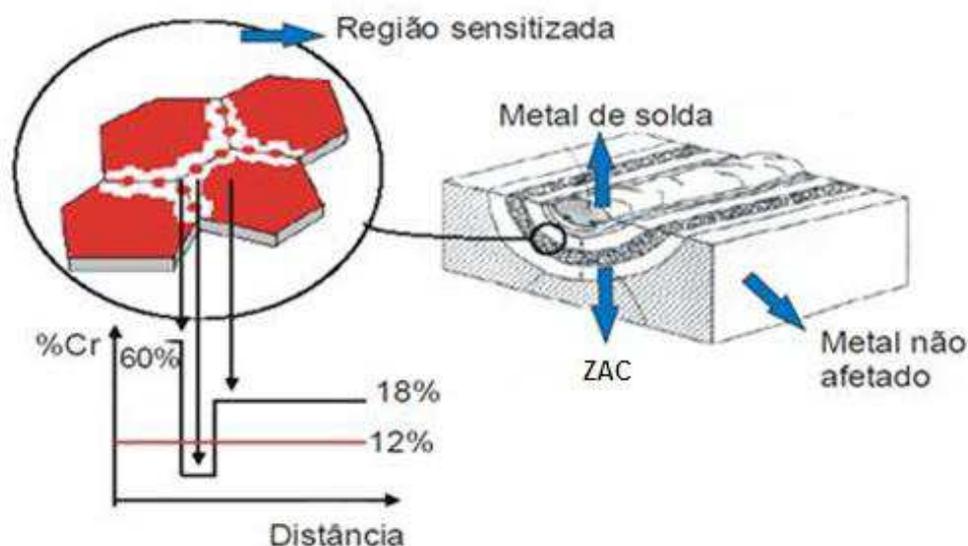


Figura 2.18: Representação esquemática da sensitização em uma junta soldada de aço inoxidável austenítico (FERREIRA, 2008).

A corrosão de um aço sensitizado somente ocorre, naturalmente, na presença de meios corrosivos capazes de causar o fenômeno da sensitização (SILVA; MEI, 2006; NACE RP 0170, 2004).

A tendência à sensitização depende das condições termodinâmicas e cinéticas de precipitação de carbonetos no aço, onde as peças soldadas empregadas por tempo longo na faixa de temperatura em que a cinética de precipitação do  $Cr_{23}C_6$  é mais rápida podem sofrer com a sensitização (SILVA; MEI, 2006; NACE RP 0170, 2004).

Em muitos casos, a sensitização ocorre na ZAC como uma consequência direta do ciclo térmico de soldagem. Deve-se notar, no entanto, que a faixa de temperatura de alívio de tensões para a maioria dos aços inoxidáveis austeníticos sobrepõe a faixa de precipitação de carbonetos. Cuidados adicionais devem ser tomados para não haver sensitização da estrutura durante o TTPS, sendo uma preocupação especial em caso de ligas com teores superiores a 0,04 wt% C (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A Tabela 2.2 apresenta faixas de temperatura de sensitização em alguns aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 2.2: Faixas de temperatura de sensitização para alguns aços inoxidáveis austeníticos (NACE RP 0170, 2004).

<b>Aço Inoxidável Austenítico</b>	<b>Faixa de temperatura de sensitização (°C)</b>
AISI 304	370 - 815
AISI 316	370 - 815
AISI 304H	370 - 815
AISI 316H	370 - 815
AISI 321	400 - 815
AISI 347	400 - 815

A sensitização não é um fenômeno de detecção visível a olho nu, sendo requeridos ensaios com ataques químicos metalográficos, tais como os especificados na norma ASTM A-262, para visualização microscópica (TELLES, 2003).

#### *2.5.1.1 - Métodos de análise de sensitização*

Ao longo dos anos, testes específicos de avaliação da susceptibilidade de várias ligas ao ataque intergranular, considerando os mecanismos do fenômeno de sensitização para diferentes materiais, foram desenvolvidos e padronizados, destacando-se duas metodologias: i) análises microestruturais; e ii) ensaios eletroquímicos (ANÔNIMO, 2002; CAMPOS, 2003; PHULL, 2003).

Os ensaios para caracterizar a sensitização e a corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos estão especificados na norma ASTM A-262 e se baseiam, em sua maioria, na imersão de pequenos corpos-de-prova em soluções ácidas aquecidas. Em seguida, é realizada a determinação do grau de sensitização por perda de peso por unidade de área (Práticas B, C e F) ou por meio de dobramento do corpo-de-prova e verificação de fissuras (Prática E) (GENTIL, 2003).

Além do método de análise microestrutural através da norma ASTM A-262 para a avaliação e a detecção da ocorrência de regiões sensitizadas tanto na ZAC quanto no MS das juntas soldadas, provocada pelo ciclo térmico de soldagem, há os ensaios conhecidos como EPR, que são não-destrutivos, quantitativos e mais eficientes que os primeiros (SILVA, 2007; LO et al., 2009; SILVA et al., 2005).

##### *2.5.1.1.1 - Análise Microestrutural: ASTM A-262*

A norma ASTM A-262 documenta diversos procedimentos para a identificação da sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. Essa norma é dividida em Práticas A, B, C, E e F, em que a primeira delas trata de um método de gravação com ácido

oxálico e estudos metalográficos, enquanto que as demais trabalham com testes de imersão com soluções de ácidos de diferentes composições e concentrações (STEIGERWALD, 1987; PHULL, 2003; FRITZ, 2003; ASTM A-262, 2010).

#### 2.5.1.1.1.1 - ASTM A-262 - Prática A

O teste pelo ácido oxálico é um método rápido de identificação através de um ataque simples na superfície da amostra do material analisado, a qual revela a microestrutura com a precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (CAMPOS, 2003).

Para a realização do ensaio, uma superfície de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$  ou mais é submetida a um polimento de granulometria até  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Essa superfície polida é transformada em ânodo através da formação de um circuito utilizando um eletrodo auxiliar (o cátodo, que pode ser um aço inoxidável, grafite ou platina) e uma solução de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a uma concentração de 10%. Utiliza-se uma fonte para o ataque da superfície do material durante 1,5 min. a  $1,0\text{ A/cm}^2$ . O resultado desse procedimento mostra um dos três seguintes tipos de estruturas atacadas:

- “*Step*” (Figura 2.19a): Degraus somente entre os grãos, e sem “*ditches*” nos contornos de grãos - não há a sensitização do material.
- “*Dual*” (Figura 2.19b): Alguns “*ditches*” em contornos de grãos, além de degraus, mas nenhum grão completamente circundado por “*ditches*”.
- “*Ditch*” (Figura 2.19c): Um ou mais grãos completamente circundados por “*ditches*”.

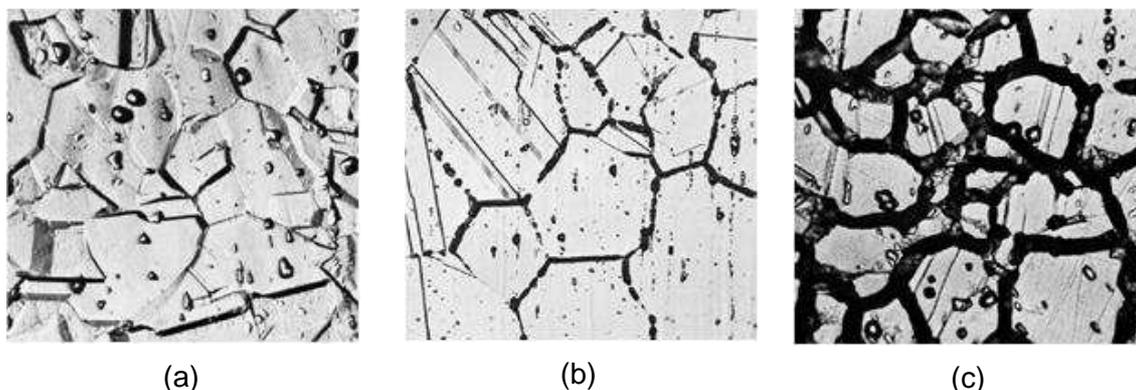


Figura 2.19: Micrografias das estruturas (a) “*Step*” (500x); (b) “*Dual*” (250x); (c) “*Ditches*” (500x) (ASTM A-262, 2010).

A avaliação microestrutural de amostras contendo estruturas “*step*” ou daquelas que apresentam os grãos completamente rodeados por “*ditches*” pode ser realizada de maneira ágil e direta, já nos casos onde aparecem estruturas do tipo “*dual*” tornam-se necessários a realização de uma investigação mais extensiva. Caso seja encontrado

um grão completamente rodeado por “*ditches*”, esta estrutura deverá ser classificada como “*ditch*” (ASTM A-262, 2010).

As amostras com microestruturas “*step*” são consideradas resistentes à corrosão intergranular e não requerem testes posteriores de susceptibilidade a essa forma de corrosão. Por outro lado, amostras com microestruturas indicativas de precipitação de carbonetos (ex: “*ditch*”) devem ser sujeitas a uma das outras práticas da norma ASTM A-262, como a Prática E (STEIGERWALD, 1987; FRITZ, 2003; PHULL, 2003).

#### 2.5.1.1.1.2 - ASTM A-262 - Prática E

Também conhecida como “Ensaio de *Strauss*”, a Prática E da norma ASTM A-262 também é utilizada para a determinação de corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos e consiste na exposição, por imersão, durante um mínimo de 15 h, de um corpo-de-prova apropriado, envolvido completamente em limalhas ou grãos de Cu metálico, em uma solução em ebulição contendo  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 16%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ASTM A-262, 2010; CAMPOS, 2003; GENTIL, 2003; PHULL, 2003).

O envolvimento do Cu metálico na superfície do corpo-de-prova analisado durante o ensaio favorece a formação de par galvânico com o aço inoxidável como ânodo e o Cu como cátodo. O íon  $\text{Cu}^{2+}$  age como agente oxidante, atacando as áreas com decréscimo de Cr (GENTIL, 2003).

Após o ataque ácido, o corpo-de-prova é submetido a um dobramento em torno de um mandril de 1,27 cm, com ângulo de  $180^\circ$  e com um diâmetro igual a espessura do espécime que está sendo dobrado (Figura 2.20), e para a avaliação da corrosão intergranular é realizado um exame visual dos espécimes, objetivando detectar trincas e fissuras após o dobramento, além de exame metalográfico, onde a corrosão e as fissuras intergranulares revelam a presença de sensitização (ASTM A-262, 2010; CAMPOS, 2003; GENTIL, 2003; PHULL, 2003).

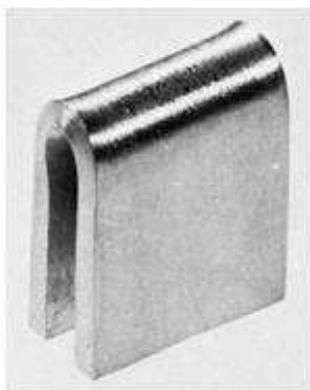


Figura 2.20: Corpo-de-prova submetido ao dobramento após o ataque ácido da norma ASTM A-262 - Prática E (ASTM A-262, 2010).

Esse teste ácido indica a susceptibilidade ao ataque intergranular associado com a precipitação de carbonetos ricos em cromo em aços inoxidáveis austeníticos, não possibilitando a detecção de fase  $\sigma$ . Esse teste pode ser utilizado para avaliar o tratamento térmico do material “como recebido”, além de poder ser usado também para verificar a eficácia das adições de elementos estabilizantes (Nb, Ti, por exemplo) e reduções do teor de C para melhorar a resistência à corrosão intergranular. Todos os produtos forjados e juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos podem ser avaliados por esse teste (ASTM A-262, 2010; PHULL, 2003).

#### 2.5.1.1.2 - Técnicas eletroquímicas: EPR

A determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos pode ainda ser realizada por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética, conhecida como EPR, com a existência de três variações: i) SL-EPR: de ciclo simples, com apenas um “loop” para fazer a varredura no material; ii) DL-EPR: de ciclo duplo, com dois “loops” na varredura; e iii) S-EPR: simplificada (WOLYNEC, 2003).

##### 2.5.1.1.2.1 - SL-EPR

O ensaio de ciclo simples foi desenvolvido como um meio não-destrutivo para a determinação quantitativa do grau de sensibilização em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 304L e está padronizado pela norma ASTM G-108 (WOLYNEC, 2003).

O ensaio consiste em proceder ao levantamento numa solução ácida de uma curva de polarização do aço por meio da técnica potenciocinética a partir da varredura com potencial controlado na região passivada até o potencial de corrosão em um eletrólito específico (CAMPOS, 2003; WOLYNEC, 2003).

Para medir o grau de sensibilização de um aço inoxidável há dois critérios: O primeiro deles utiliza a densidade de corrente de pico da curva de reativação  $i_r$ , isto é, o valor desta corrente seria a própria medida do grau de sensibilização, conforme indicado na Figura 2.21. As densidades de corrente observadas na região de reativação dependem do grau de sensibilização do aço. Assim, para um aço sensibilizado, o valor de  $i_r$  é sensivelmente maior do que a de um aço não sensibilizado. No segundo critério, a medida do grau de sensibilização é estabelecida através da carga normalizada  $P_a$ , e para obter este parâmetro, determina-se a densidade de carga de ativação  $Q$  (em  $C/cm^2$ ), que é numericamente igual à área compreendida entre a curva

do pico de reativação e o eixo dos potenciais, apresentado na Figura 2.22, desde que este eixo seja convertido em unidade de tempo, ou seja,  $Q$  representa a carga elétrica total produzida pela dissolução metálica durante o intervalo de tempo em que ocorre a reativação (WOLYNEC, 2003).

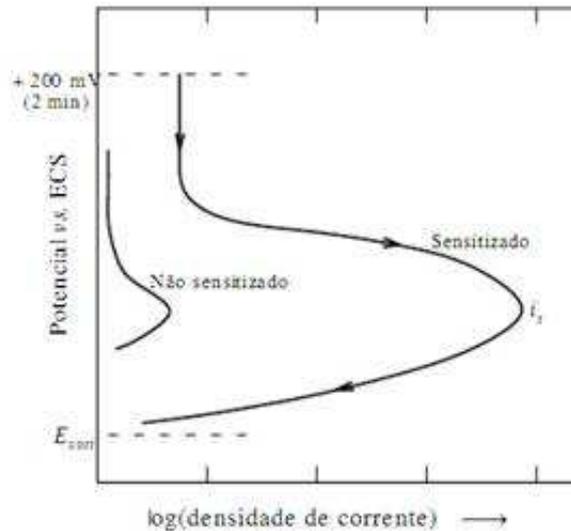


Figura 2.21: Curvas esquemáticas do ensaio SL-EPR para o aço AISI 304 na condição sensibilizada e não sensibilizada, segundo o critério da densidade de corrente de pico da curva de reativação  $i_r$  (WOLYNEC, 2003).

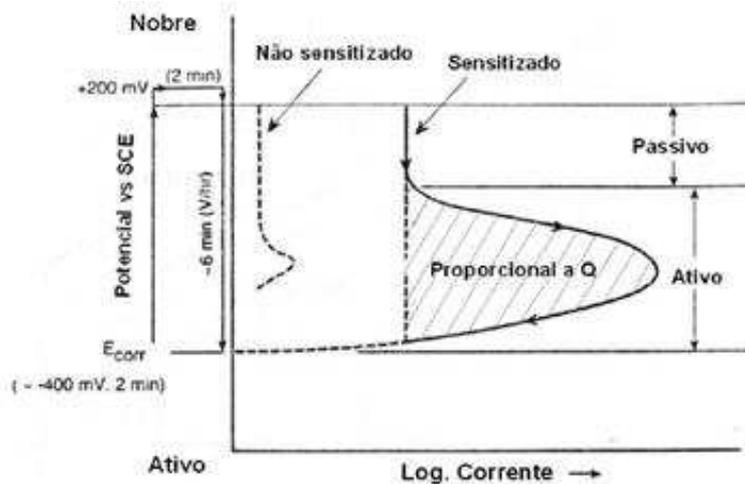


Figura 2.22: Curvas esquemáticas do ensaio SL-EPR para o aço AISI 304 na condição sensibilizada e não sensibilizada, segundo o critério da densidade de carga de ativação  $Q$  (SEDRIKS, 1996).

O método SL-EPR baseia-se na ruptura do filme passivo no contorno de grão, que é a região onde o filme passivo apresenta-se mais instável decorrente à precipitação de  $Cr_{23}C_6$ , quando um potencial reverso é aplicado (CAMPOS, 2003).

Utilizando-se do critério da quantidade de carga elétrica gerada durante a reativação eletroquímica imposta pela aplicação do potencial, da qual é gerada uma curva simples, conforme mostrado na Figura 2.22, quanto maior a carga  $Q$ , maior é o grau de sensibilização do material (CAMPOS, 2003).

Antes de ser atingido o potencial de corrosão, o aço passa pela região ativa, na qual a densidade de corrente aumenta, atinge um máximo e depois decresce até valor nulo no potencial de corrosão. Tem-se assim uma reativação da superfície metálica, justificando-se o nome atribuído ao ensaio. O eletrólito aplicado no ensaio consiste na solução de 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,01 M KSCN, em ambiente de temperatura de  $(30 \pm 1) ^\circ C$ , com o ensaio iniciando no potencial de +200 mV(ECS), no qual a amostra fica mantida por 2 min. para assegurar a total passivação. A varredura é realizada com uma taxa de reativação de 6 V/h numa superfície de amostra de granulometria de 1  $\mu m$ , obtida mediante polimento (WOLYNEC, 2003).

Admitindo-se que numa amostra de aço sensibilizado, a dissolução se dá exclusivamente nos contornos de grão, de forma uniforme e assumindo largura uniforme de contorno de  $2 \times (5 \times 10^{-5})$  cm (Figura 2.23), é possível determinar o valor do grau de sensibilização, dado por  $P_a$ , através da Equação 2.1:

$$P_a = Q/X \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde:

$P_a$  =Carga normalizada (C/cm<sup>2</sup>)

$Q$  =Carga de mudança de reativação (C)

$$X = A_s [5,1 \times 10^{-3} e^{0,35G}]$$

$A_s$  =Área da amostra (cm<sup>2</sup>)

$G$  =Tamanho de grão com Ampliação de 100x (de acordo com o método de ensaio estabelecido na norma ASTM E-112).

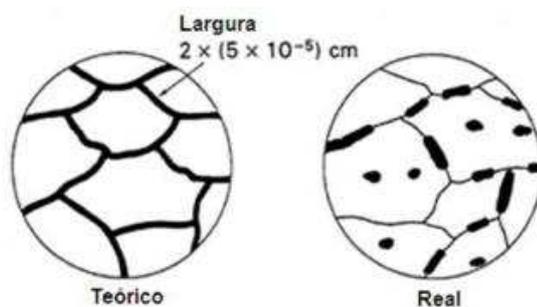


Figura 2.23: Microestruturas esquemáticas pós-ensaio de EPR (ASTM G-108, 1994).

Observando-se a Figura 2.23, o cálculo de  $P_a$  é baseado nos pressupostos da condição teórica, porém os casos reais mais comuns de sensibilização moderada geralmente resultam em uma combinação de ataque intergranular com pequenos pites no interior dos grãos (ASTM G-108, 1994).

Dessa forma, o parâmetro  $P_a$  teria vantagem sobre a densidade de corrente de pico  $i_r$ , por considerar o tamanho de grão do material ensaiado, tornando mais confiável a comparação entre materiais distintos. No entanto, a confiabilidade do parâmetro  $P_a$  tem sido questionada, visto que em muitas amostras apenas segmentos de contorno de grão são atacados [*dual structures*] e, além disso, por se formarem pites junto a inclusões não metálicas (STREICHER, 1995 apud WOLYNEC, 2003).

O ensaio de EPR envolve a medição da quantidade de carga resultante da corrosão das regiões com a falta de Cr em torno das partículas de precipitados de  $Cr_{23}C_6$ . A maioria dessas partículas em uma microestrutura sensibilizada está localizada nos contornos de grão. No entanto, partículas discretas localizadas dentro dos grãos também contribuem para a carga total medida, conforme apresentadas na Figura 2.23 (ASTM G-108, 1994).

Portanto, é importante examinar a microestrutura da liga ou da junta soldada após a realização de um ensaio de EPR para determinar a proporção relativa de sítios de corrosão associados com precipitados intergranular *versus* intragranular. Os sítios de ataque intergranular são semelhantes aos “*ditches*” dos contornos de grão, tais como definidos na Prática A da norma ASTM A-262 (ASTM G-108, 1994).

Esse método tem encontrado grande aceitação nos estudos dos efeitos de sensibilização sobre a corrosão intergranular e no comportamento do material em corrosão sob tensão intergranular. A técnica da EPR tem sido utilizada com sucesso para avaliar outros aços inoxidáveis, além de AISI 304 e AISI 304L, e também ligas de Ni, mas as condições de teste e os critérios de avaliação utilizados foram alterados em cada caso com respeito aos aplicados na norma ASTM G-108 (ASTM G-108, 1994).

#### 2.5.1.1.2.2 - DL-EPR

Neste método de ensaio de ciclo duplo, a composição da solução, os componentes da célula e a temperatura em que o teste é realizado são os mesmos utilizados no SL-EPR. No entanto, tanto o ciclo de varrimento potencioestático como o acabamento da superfície da amostra, bem como os parâmetros de medição do grau de sensibilização são distintos do de ciclo simples (CAMPOS, 2003; WOLYNEC, 2003).

A respeito da sequência de polarização, em lugar de iniciar o ensaio num potencial em que o material já se encontra no estado passivo tal como ocorre no SL-

EPR, no presente método a amostra é polarizada potenciocineticamente a partir do potencial de corrosão até um potencial em que ela fica passivada [(para os aços inoxidáveis austeníticos este potencial é em torno de + 300 mV(ECS)] e, em seguida, a direção do varrimento é invertida, e a amostra é polarizada, com a mesma velocidade de varrimento, de volta ao potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003).

O emprego da polarização anódica no ensaio dispensa um polimento mais acurado, sendo suficiente acabamento com lixa de granulometria de até 150  $\mu\text{m}$ , enquanto que no ensaio de ciclo simples a superfície de ensaio requer polimento até a pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra e, além disso, ela dissolve as inclusões não metálicas que podem induzir corrosão por pite (CAMPOS, 2003; WOLYNEC, 2003).

Este método de DL-EPR é baseado na estabilidade de um estado passivo que depende do Cr contido na solução sólida, detectando assim a principal causa da corrosão intergranular, ou seja, o empobrecimento de Cr na matriz, que ocorre através da precipitação de complexos carbonetos de cromo (SILVA, 2007; LO et al., 2009; SILVA et al., 2005). O resultado deste ensaio é apresentado na forma de duas curvas com pico levantadas em um gráfico, conforme ilustrado na Figura 2.24.

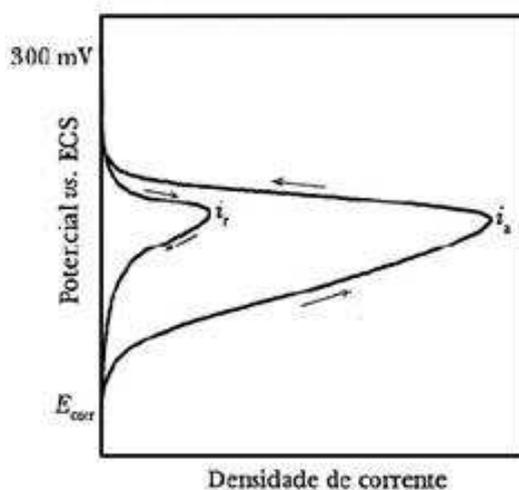


Figura 2.24: Curva esquemática do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) (WOLYNEC, 2003; SILVA, 2007).

De acordo com a Figura 2.24, uma curva é referente à polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação), com densidade de corrente do pico, designada com  $i_a$ , e a outra à polarização reversa, catódica (que é uma curva de reativação), tendo a densidade de corrente de pico  $i_r$ . A razão  $i_r/i_a$  é utilizada como medida do grau de sensibilização sofrida pela amostra, onde  $i_a$  é a máxima corrente a que o maior “loop” atingiu e  $i_r$  é a máxima corrente atingida

pelo menor “loop” (CAMPOS, 2003; WOLYNEC, 2003; SILVA et al., 2005; SILVA, 2007; LO et al., 2009).

Para considerar um material como “sensitizado”, a microestrutura deve ser do tipo “ditch” e possuir grau de sensitização superior a 0,05 (5%) (LOPEZ et al., 1997).

#### 2.5.1.1.2.3 - S-EPR

Este ensaio simplificado é de ciclo simples, entretanto inclui polimento eletrolítico prévio no potencial de pico de polarização anódica por 2 min. Assim, neste método, a preparação da superfície da amostra por lixamento é a do ensaio DL-EPR, enquanto a técnica de levantamento da curva de reativação é o do ensaio SL-EPR. A medida do grau de sensitização é realizada normalmente mediante o valor de  $i_r$ , podendo-se empregar também a carga normalizada  $P_a$  (WOLYNEC, 2003).

### 2.5.2 - Corrosão intergranular ou intercrystalina

A corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos para algumas ligas e em ambientes específicos. O resultado final é que uma amostra macroscópica se desintegra ao longo dos seus contornos de grãos. Esse tipo de corrosão prevalece principalmente em alguns tipos de aços inoxidáveis quando aquecidos a temperaturas entre 500 °C e 800 °C por período de tempo suficientemente longo. Nesse tipo de dano ocorre a formação de pequenas partículas de precipitado de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , através da reação entre o Cr e o C no aço inoxidável. Essas partículas se formam ao longo dos contornos de grãos, como indicado na Figura 2.25 (CALLISTER JR, 2002).

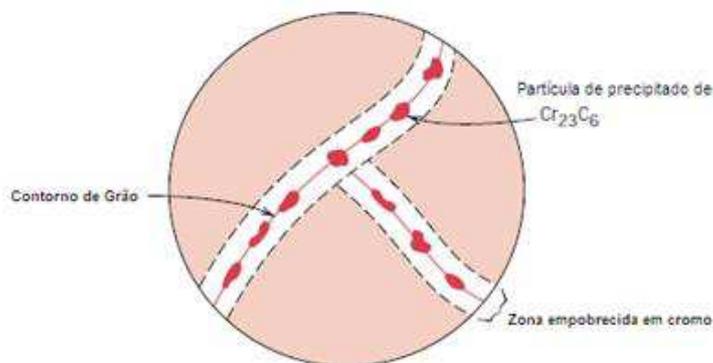


Figura 2.25: Ilustração esquemática das partículas de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  que se precipitaram ao longo dos contornos de grãos no aço inoxidável, juntamente com as respectivas zonas com empobrecimento do Cr (CALLISTER JR, 2002).

Determinados elementos podem ser segregados para os contornos de grão (regiões de mais alta energia e, por isso, sítios preferenciais de precipitação de segundas fases) do aço em determinadas temperaturas. Em algumas condições, isso pode deixar os contornos de grão de aços inoxidáveis austeníticos muito reativos, originando a corrosão intergranular (COLPAERT, 2008).

Tanto o Cr como o C deve se deslocar por difusão para os contornos de grãos, a fim de formar os precipitados, o que deixa uma zona pobre em Cr adjacente ao contorno de grão. Conseqüentemente, essa região do contorno de grão fica então altamente susceptível à corrosão intergranular (CALLISTER JR, 2002).

Os aços inoxidáveis austeníticos contendo C em teores acima de 0,03% são mais susceptíveis à corrosão intergranular quando sensibilizados (PANOSSIAN, 1993).

A corrosão intergranular é um problema importante na soldagem de aços inoxidáveis, quando é frequentemente chamado de degradação da solda (*weld decay*). A Figura 2.26 mostra esse tipo de corrosão intergranular (CALLISTER JR, 2002).

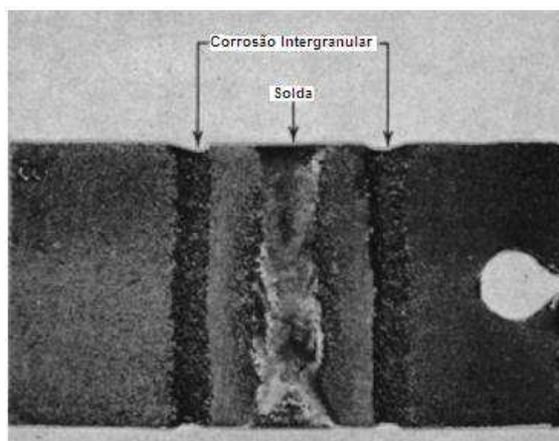


Figura 2.26: Degradação da solda em um aço inoxidável. As regiões ao longo das quais as ranhuras se formaram sofreram sensibilização com o resfriamento da solda (UHLIG; REVIE, 1985 apud CALLISTER JR, 2002).

Se um aço inoxidável não estabilizado, como o AISI 304, com cerca de 0,07%<sub>peso</sub> C ou mais, for soldado e então exposto a certos meios corrosivos, o material pode ser rapidamente atacado em regiões da ZAC afastadas da solda e paralelas a esta (*weld decay*) (GRONG, 1997; MODENESI, 2001). Ou seja, a corrosão intergranular ocorreu em faixas paralelas ao cordão de solda, onde a temperatura do material atingiu a faixa de sensibilização por um tempo suficiente (TELLES, 2003).

As regiões mais sensíveis ao processo corrosivo da sensibilização são aquelas aquecidas, durante a soldagem, a temperaturas em torno de 650 °C. Essas regiões atacadas são associadas com a precipitação de carbonetos de cromo, principalmente o  $Cr_{23}C_6$ , nos contornos de grão da austenita, com uma diminuição dos átomos de Cr

em regiões adjacentes aos contornos, com a corrosão se processando ao longo destes contornos, causando uma separação dos grãos. A severidade da corrosão intergranular aumenta com o teor de C e com a agressividade do meio (MODENESI, 2001; NACE RP 0170, 2004; SOUSA et al., 2006).

A Figura 2.27 apresenta a aparência de uma solda que sofreu ataque intergranular na ZAC. Na superfície da solda exposta ao ambiente corrosivo, frequentemente aparece uma área linear do ataque paralela ao contorno de fusão, na forma de faixas simétricas e paralelas em cada lado da solda. Na seção transversal, um ataque severo (ou decaimento da solda) pode ser observado ao longo de uma faixa sensitizada na ZAC. Nota-se que essa faixa está em certa distância do contorno de fusão. Isto é devido ao fato de que a precipitação de carboneto levar a sensitização ocorrer na faixa de temperatura de 600 °C até 850 °C. Acima desta faixa de temperatura, os carbonetos voltam para a solução e, assim, a região adjacente ao contorno de fusão é relativamente livre de carbonetos (considerando taxas de resfriamento rápidas o suficiente para suprimir a precipitação de carbonetos durante o resfriamento) (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

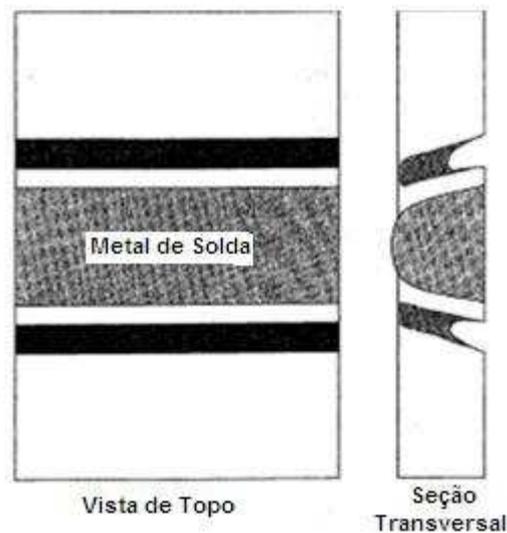


Figura 2.27: Corrosão intergranular na ZAC de uma junta soldada de aço inoxidável austenítico (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Há diferentes mecanismos propostos para a explicação do fenômeno da corrosão intergranular, onde o principal deles é o da precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  nos contornos de grão do material em uma faixa de temperatura em que a velocidade de difusão do Cr no aço é relativamente baixa (MODENESI, 2001).

A Figura 2.28 apresenta como ocorrem as precipitações de carbonetos ricos em cromo em aços inoxidáveis austeníticos na faixa de temperatura de sensitização:

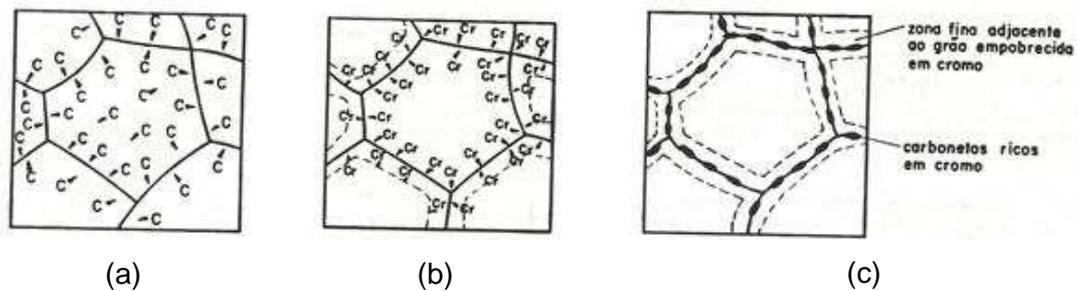


Figura 2.28: Representação esquemática de precipitações de  $Cr_{23}C_6$  em aços inoxidáveis austeníticos aquecidos na faixa de temperatura de sensitização (PANOSSIAN, 1993).

Na Figura 2.28 têm-se: a) todo o C difunde-se para os contornos; b) apenas o Cr das regiões vizinhas do contorno dirige-se ao contorno; c) ocorrência da precipitação de  $Cr_{23}C_6$  e conseqüente empobrecimento de Cr numa zona fina adjacente aos contornos, a qual não pode ser eliminada pela difusão de átomos de Cr das regiões mais afastadas dos contornos de grão (PANOSSIAN, 1993; MODENESI, 2001).

O mecanismo da sensitização pode ser mais bem compreendido através da análise do fluxograma apresentado na Figura 2.29:

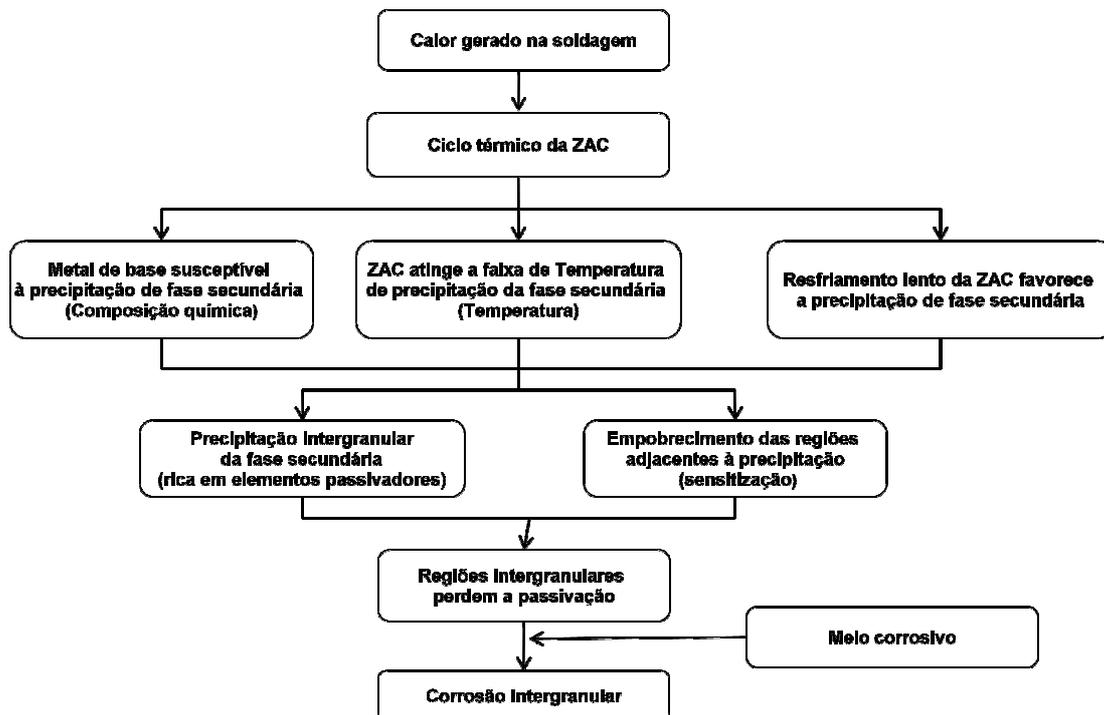


Figura 2.29: Fluxograma do mecanismo de corrosão intergranular por sensitização (FEDELE, 2010a).

O calor gerado na soldagem é responsável por promover uma seqüência de aquecimentos e resfriamentos na ZAC da junta soldada. Este ciclo térmico pode

contribuir para a formação de fases secundárias na microestrutura do componente soldado. A precipitação destas fases depende basicamente da composição química do material, das temperaturas atingidas pela ZAC durante a soldagem e do tempo de permanência nestas temperaturas (FEDELE, 2010a).

Durante a exposição a ambientes corrosivo, tais como com presença de soluções de  $H_2SO_4$ , misturas de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  ou de  $HCl$  e  $HNO_3$ , dentre outros, os próprios carbonetos não seriam atacados, mas sim a fina região empobrecida de Cr e, portanto, menos resistente à corrosão (MODENESI, 2001).

Outro modelo para explicar a corrosão intergranular indica que os precipitados seriam coerentes e as tensões devidas a esta coerência se concentrariam nos contornos de grão, tornando-os sensíveis à corrosão preferencial (MODENESI, 2001).

Outra proposta considera que o ataque preferencial dos contornos de grão devido à precipitação estaria associado com o fato dos carbonetos serem mais resistentes à corrosão e que, portanto, formariam ao longo dos contornos de grão, regiões empobrecidas de Cr anódicas sujeitas à corrosão galvânica, conforme apresentado na Figura 2.30 (MODENESI, 2001).

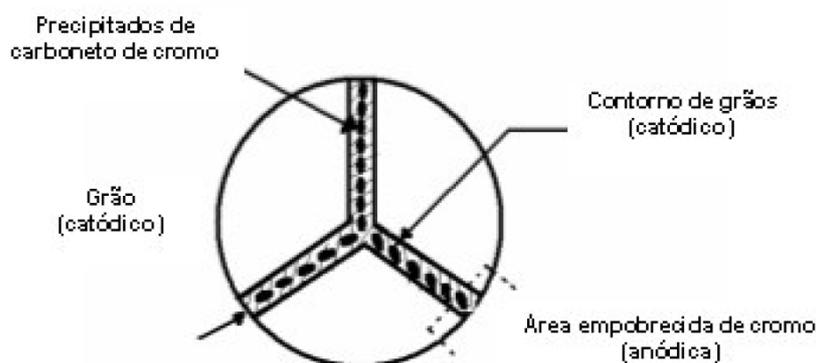


Figura 2.30: Representação esquemática do contorno de grão em um aço inoxidável sensibilizado (SILVA, 1981 apud SILVA, 2007).

Essa precipitação de carbonetos de cromo inicia as células microscópicas de corrosão galvânica entre o interior do grão e as regiões de contornos de grão onde o Cr é excluído (MESSER et al., 2004).

Os aços inoxidáveis sensibilizados podem, ainda, sofrer corrosão sob tensão em presença de  $H_2S_xO_6$ , em temperatura ambiente ou elevada e mesmo com um nível de tensões de tração bastante baixo. Esses ácidos podem se formar em equipamentos que trabalham com hidrocarbonetos em temperaturas elevadas, durante as paradas do equipamento, pela reação do ar e da umidade com os produtos da corrosão contendo sulfetos (TELLES, 2003).

Há pelo menos quatro métodos utilizados para mitigar, minimizar ou prevenir a ocorrência de corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos, que são eles:

- i) tratamento térmico de solubilização;
- ii) tratamento térmico de recuperação da zona fina empobrecida em Cr;
- iii) aços inoxidáveis com teores de C extra-baixos (inferiores a 0,03%), tais como AISI 304L, 316L e 317L;
- iv) aços inoxidáveis austeníticos quimicamente estabilizados com Ti ou Nb, tais como AISI 321, 347 e 316Ti (PANOSSIAN, 1993; NACE RP 0170, 2004; PLAUT et al., 2007; SILVA, 2007; OH et al., 2000).

É importante observar também que a simples ocorrência da sensitização não impede o emprego de um material, sendo possível, em muitos casos, a utilização de aços inoxidáveis sensitizados ou trabalhando na faixa de temperaturas de sensitização, desde que não haja risco de corrosão intergranular. O quadro-resumo da Figura 2.31 apresenta recomendações do uso de aços inoxidáveis austeníticos quanto ao risco de corrosão intergranular (TELLES, 2003).

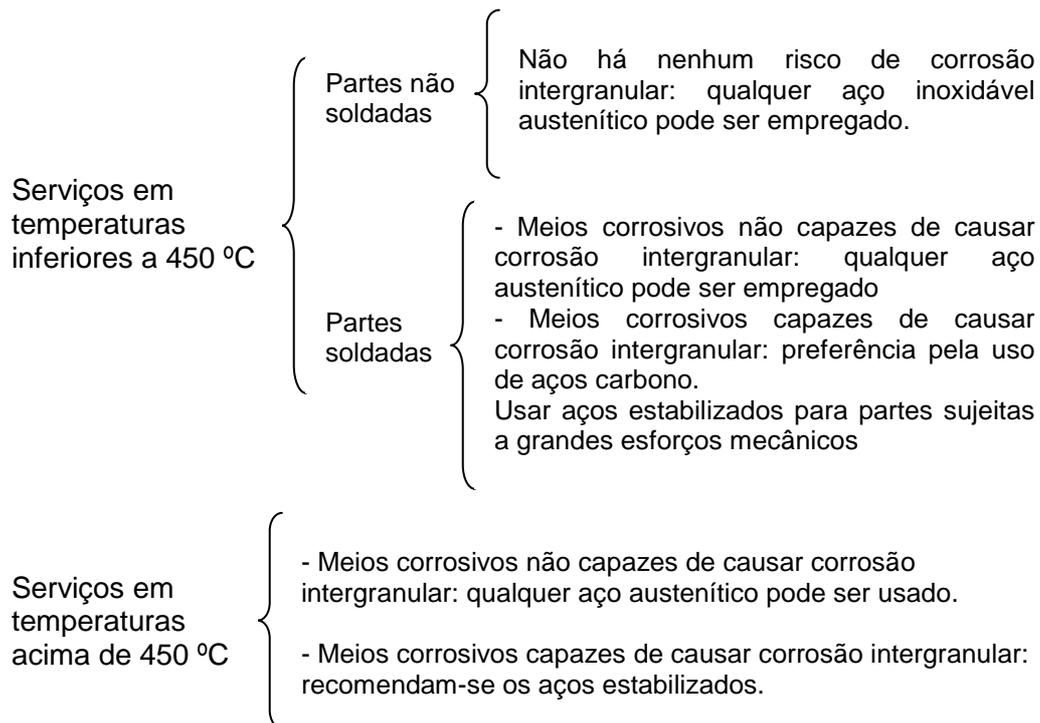


Figura 2.31: Quadro-resumo das recomendações de uso dos aços inoxidáveis austeníticos quanto ao risco de corrosão intergranular (TELLES, 2003).

### 2.5.3 - Corrosão incisiva ou de "fio de faca"

Geralmente, os aços inoxidáveis austeníticos são comercializados no estado solubilizado, de modo que a sua utilização não deveria causar problemas de corrosão

intergranular. No entanto, na prática, vários são os casos de falhas de equipamentos fabricados com esse tipo de aço, com a grande maioria associada a peças submetidas a processos de soldagem. Este fenômeno, denominado popularmente “envenenamento por soldas”, ocorre porque durante as operações de soldagem algumas regiões do metal podem ficar na faixa de temperatura de sensitização, em intervalos de tempo suficiente para precipitação de carbonetos (PANOSSIAN, 1993).

Assim como a “*weld decay*”, a corrosão incisiva também está relacionada com a precipitação intergranular de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , porém difere da anterior, visto que o ataque corrosivo ocorre em uma região estreita adjacente à linha de fusão após a soldagem multi-passe de aços inoxidáveis estabilizados Ti/Nb. Como mostrado na Figura 2.32, a origem do ataque de “fio de faca” pode ser atribuído a dissolução de TiC ou NbC durante o ciclo térmico inicial da solda nas regiões da ZAC onde a temperatura de pico tem sido acima de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Uma vez que a taxa de resfriamento dentro do regime de alta temperatura é muito elevada, a reprecipitação de TiC ou NbC não tem lugar no resfriamento. Isto deixa o C livre para reagir com o Cr durante o reaquecimento subsequente a temperaturas de pico de cerca de  $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ , seguindo da deposição da segunda camada (passe de enchimento) (GRONG, 1997).

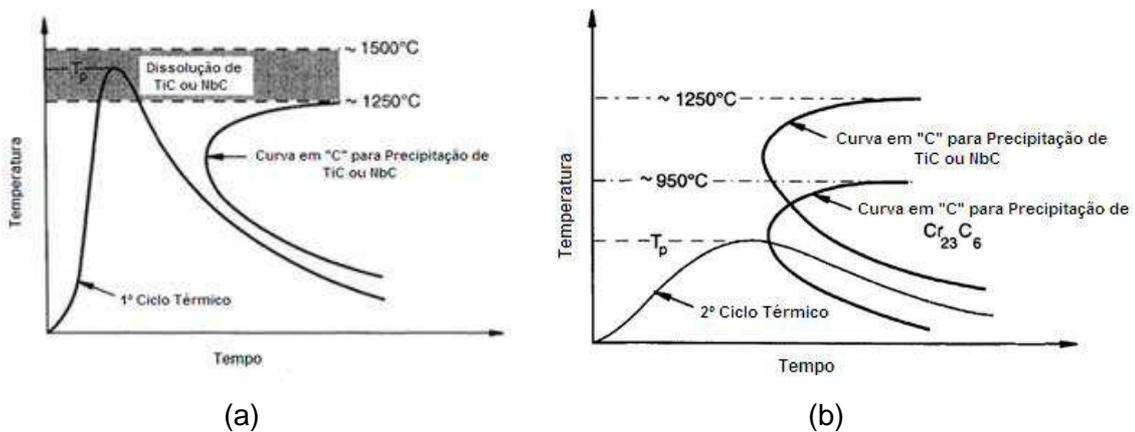


Figura 2.32: Mecanismos de ataque de corrosão incisiva em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos (esquemático): (a) Dissolução de TiC ou NbC durante o ciclo térmico de soldagem inicial; (b) Precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  na região de baixo pico de temperatura da ZAC seguido de deposição da segunda camada. (As curvas em “C” correspondentes às precipitações de TiC/NbC e  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  na zona de crescimento de grão estão deslocadas para a direita) (GRONG, 1997).

Ao submeter os aços inoxidáveis austeníticos a processos de soldagem, podem acontecer transformações estruturais que podem resultar em falhas em serviço, em que na região onde ocorre a fusão a temperatura é muito elevada, sendo no mínimo igual ao seu ponto de fusão. A certa distância dessa região, a temperatura é bastante

baixa, sendo, em geral, igual à temperatura ambiente. Entre essas duas regiões haverá um gradiente de temperatura, evidenciando a presença de uma região com temperaturas dentro da faixa que ocorre a sensitização do material, que sofrerá com o ataque intergranular quando, posteriormente, o metal soldado for exposto a um meio capaz de causar o ataque intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos sensitizados. Na região do gradiente de temperatura é possível ocorrer solubilização dos NbC ou TiC (PANOSSIAN, 1993).

Caso o metal soldado seja rapidamente resfriado, poderá não ocorrer precipitação de NbC/TiC, de modo que a faixa imediatamente adjacente à região soldada será uma região com completa dissolução de carbonetos. Se, após isto, este material for submetido a um tratamento térmico de alívio de tensões, feita numa faixa de temperatura que coincida com a da sensitização, haverá precipitação de  $Cr_{23}C_6$  e o material será susceptível à corrosão intergranular à semelhança dos aços não-estabilizados, que trata-se do “*knife line attack*” ou de “fio de faca” (PANOSSIAN, 1993; TELLES, 2003).

O “*knife line attack*” trata-se de uma manifestação clássica do fenômeno da sensitização, porém para aços estabilizados, onde uma “linha” paralela à linha de fusão da solda, no MB, sofre um ciclo térmico que conduz à precipitação de carbonetos e sensitização, como mostrado na Figura 2.33:

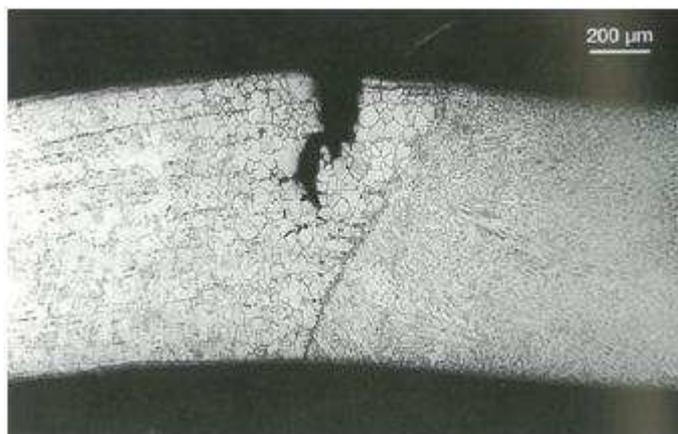


Figura 2.33: Seção longitudinal a corpo-de-prova de material similar ao AISI 347L soldado, submetido a ensaio de corrosão intergranular segundo norma equivalente a ASTM A-262 Prática E (COLPAERT, 2008).

Na Figura 2.33, a região tracionada rompeu, na ZAC, com fratura intergranular após cerca de 15º de dobramento (COLPAERT, 2008).

No “*knife line attack*”, o ataque intergranular pode ocorrer em certas situações de juntas soldadas de aços estabilizados normalmente numa faixa estreita imediatamente adjacente ao contorno da zona de fusão, conforme apresentado na Figura 2.34. Este

tipo de dano ocorre quando os carbonetos estabilizados (NbC ou TiC) se dissolvem em elevadas temperaturas (até em torno de 1200 °C) na região adjacente à zona de fusão. A esta temperatura, parte dos carbonetos de Ti e de Nb dissolvem-se no aço, permanecendo alguma quantidade de C livre, caso haja um resfriamento rápido do material. Após o resfriamento, os carbonetos  $Cr_{23}C_6$  se formam mais rapidamente do que os NbC ou TiC, resultando numa região estreitamente sensitizada. Em regiões mais distantes do contorno da zona de fusão, NbC ou TiC não se dissolvem e a sensitização não acontece (TELLES, 2003; LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

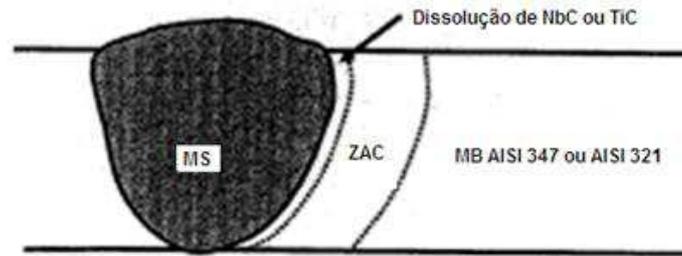


Figura 2.34:Localização do“knife line attack” em juntas soldadas de aços inoxidáveis estabilizados(LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

O ataque corrosivo de “fio de faca” é geralmente observado em juntas soldadas onde o segundo passe (topo) sobrepõe-se a parte inferior da linha de fusão do primeiro passe (raiz), como indicado na Figura 2.35a. Na prática, o problema pode ser eliminado pela simples reversão na sequência de soldagem ou pela alteração do processo de soldagem de modo que o segundo passe sobreponha mais o ponto central do que a parte inferior do passe de raiz, conforme ilustrado na Figura 2.35b (GRONG, 1997).

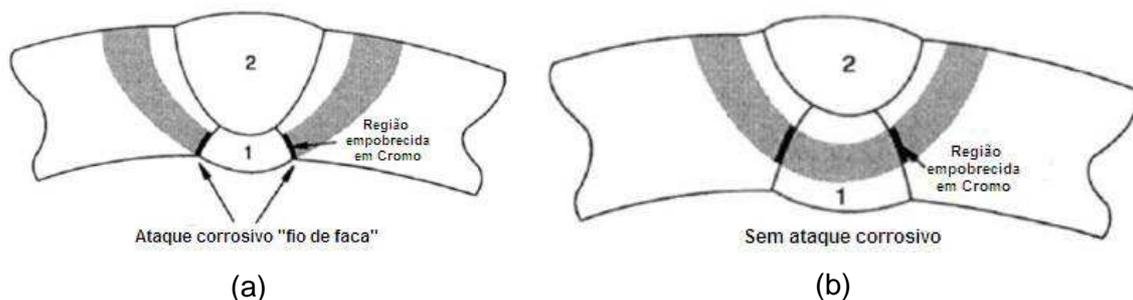


Figura 2.35:Efeito do desempenho da soldagem sobre a resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos estabilizados Ti/Nb: (a) Baixa resistência contra o ataque de corrosão incisiva; (b) Alta resistência contra o ataque de corrosão incisiva (KOU, 1987 apud GRONG, 1997).

A corrosão incisiva ocorre com mais frequência nos aços com Ti (AISI 321) e, mais raramente, nos AISI 347 (com Nb) e 348 (com Nb + Ta). Os aços com Ti têm,

também, maior tendência à geração de fase  $\sigma$ , pois o Ti favorece o aparecimento desse componente (TELLES, 2003).

A Figura 2.36 apresenta um comparativo esquemático entre as diferentes formas de corrosão intergranular em uma junta soldada (FEDELE, 2010b).

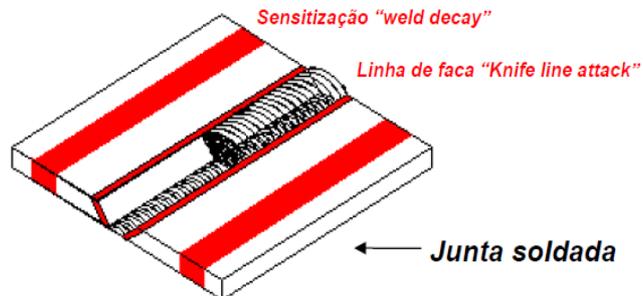


Figura 2.36: Representação esquemática dos locais de ocorrência da corrosão intergranular em juntas soldadas, evidenciando as diferenças entre a corrosão por sensitização (*weld decay*) e a corrosão em linha de faca (*knife line attack*) (FEDELE, 2010b).

O “*knife line attack*” apresenta duas características distintas do ataque para os aços não-estabilizados, que são: i) No caso dos aços estabilizados, o ataque acontece numa zona imediatamente adjacente à região soldada, enquanto nos aços não-estabilizados, a certa distância da região soldada; ii) a história metalúrgica responsável pelo ataque intergranular é diferente em cada caso.

O ataque “*knife line*” também pode ser evitado pela realização de tratamento térmico de estabilização, logo após a soldagem (PANOSSIAN, 1993).

## 2.6 - Tratamentos térmicos pós-soldagem de juntas soldadas de aços inoxidáveis estabilizados

Os tratamentos térmicos pós-soldagem são ferramentas frequentemente usadas para modificar as microestruturas das juntas soldadas com o objetivo de obter certas propriedades desejáveis aos materiais (UMORU, 2008).

Os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados podem sofrer vários tipos de tratamentos térmicos, porém os mais expressivos após as operações de soldagem são os de solubilização e estabilização.

### 2.6.1 - Solubilização

Solubilização é o tratamento térmico mais frequentemente especificado para os aços inoxidáveis austeníticos, antes da real utilização. O principal objetivo desse tratamento é dissolver as fases precipitadas durante o processamento termomecânico do material, a exemplo do  $M_{23}C_6$  (Figura 2.37) (TOTTEN, 2007).

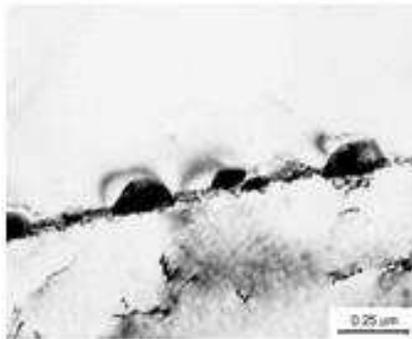


Figura 2.37: Precipitados de  $M_{23}C_6$  em contorno de grão em aço inoxidável austenítico observado através de MET (PADILHA; RIOS, 2002 apud TOTTEN, 2007).

Esse tratamento térmico deve ser realizado no mínimo a 900 °C, visto que a precipitação de  $M_{23}C_6$  pode ocorrer entre 450 °C e 900°C, de 1 a 10 horas, porém recomenda-se entre 1035 °C e 1120 °C, seguido de rápido resfriamento até a temperatura ambiente, para evitar reprecipitações, empregado em juntas soldadas com temperatura de operação na faixa de 400°C até 900 °C (PANOSSIAN, 1993; MODENESI, 2001; SOUSA et al., 2006; GIMENES JR., 1997; TOTTEN, 2007).

Com a solubilização, tem-se dissolução dos carbonetos através de um alívio pleno, para prevenir a precipitação intergranular de carbonetos (GIMENES JR., 1997).

O tratamento de solubilização (*solution annealing*) alivia praticamente todas as tensões residuais de soldagem relacionados, dissolve os  $M_{23}C_6$ , promove a conversão de ferrita  $\delta$  para austenita em equilíbrio de fases e esferoidiza a ferrita remanescente, obtendo para o MS resistência à corrosão comparável ao MB (MESSER et al., 2004).

Os carbonetos devem ser completamente dissolvidos, mas eles se dissolvem lentamente. O crescimento de grãos limita a máxima temperatura de solubilização. Em particular, o crescimento de grãos anormal, também conhecido como recristalização secundária, deve ser evitado (TOTTEN, 2007).

Para os aços inoxidáveis austeníticos convencionais (ex: AISI 304, 304L) as temperaturas de solubilização estão entre 1010 °C e 1120 °C. Já para os aços com teores de carbono mais altos, como AISI 309 e 310, ou com Mo, como AISI 316, 316L, 317 e 317L, a temperatura mínima aumenta para 1040 °C. No caso dos aços

inoxidáveis estabilizados, que são mais propensos à recristalização secundária (Figura 2.38), quando comparado aos aços não-estabilizados, a faixa de temperatura desse tratamento térmico deve estar em um valor mais baixo, entre 955 °C e 1065 °C, para o AISI 321, e mais estreito, entre 980 °C e 1065 °C, para o AISI 347 (TOTTEN, 2007).

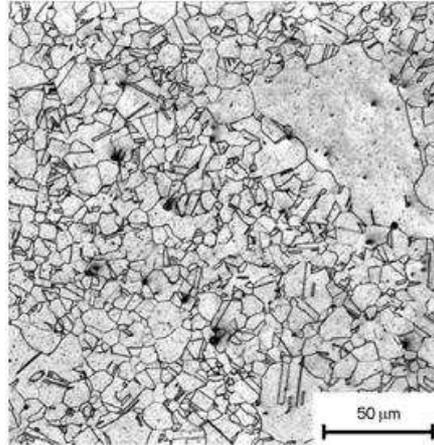


Figura 2.38: Micrografia óptica que apresenta o início de recristalização secundária em aço AISI 321 após o tratamento térmico de solubilização (PADILHA et al., 2003 apud TOTTEN, 2007).

Acima de 1035 °C, os carbonetos ricos em cromo são solubilizados na matriz austenítica, ou seja, ocorre a dissolução parcial ou total dos precipitados de carbonetos de cromo (PANOSSIAN, 1993; SOUSA et al., 2006; SILVA, 2007).

É muito importante que o resfriamento seja suficientemente rápido, de modo a possibilitar que, durante a passagem pela faixa crítica, não ocorra a sensitização, garantindo a obtenção de uma liga em que todo o C e Cr estão na forma de solução sólida na matriz austenítica, que fica supersaturada em C, livre de carbonetos ricos em cromo em contornos de grão, principais causadores da corrosão intergranular, ou seja, obtendo o aço inoxidável solubilizado (PANOSSIAN, 1993; SILVA, 2007).

Estes cuidados são muito empregados na fabricação de chapas ou outros produtos de aço inoxidável, sendo que a sua maioria é comercializada na forma solubilizada. No entanto, se tais produtos forem posteriormente soldados, devem ser submetidos a um novo tratamento de solubilização, que dependendo das dimensões dos equipamentos acabados pode-se tornar uma prática inviável economicamente (PANOSSIAN, 1993).

Porém, o tratamento de solubilização em temperatura abaixo de 1035 °C pode resultar em uma ferrita  $\delta$  não dissolvida, que posteriormente pode gerar fase  $\sigma$  e retenção prejudicial de carbonetos  $M_{23}C_6$  que afetam as propriedades de fluência do metal (MESSER et al., 2004).

Altas temperaturas retardam a conversão de ferrita para austenita, onde em casos de temperaturas superiores a 1079 °C dissolve os Nb(CN) mais largos existentes. Com a diminuição de temperatura, o Nb depois reprecipita como uma estrutura mais fina, causando queda na ductilidade do material (MESSER et al., 2004).

Decorrente à necessidade de um resfriamento muito rápido, esse tipo de tratamento só torna-se viável de ser realizado em peças de dimensões moderadas ou com pequenas espessuras de material. O tratamento de solubilização é usualmente exigido nas Especificações de Material de tubos com costura soldada e em peças forjadas ou fundidas, para tentar desfazer a sensitização causada no processo de fabricação desses materiais (TELLES, 2003).

### **2.6.2 - Estabilização**

A corrosão intergranular pode ser prevenida e/ou removida através de tratamentos térmicos da junta soldada. O primeiro deles é o tratamento de solubilização, explicitado anteriormente, seguido do tratamento de estabilização, que consiste na realização de aquecimento entre 870 e 900 °C por um determinado período de tempo (MODENESI, 2001).

O tratamento térmico de estabilização é utilizado para os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados de maneira a assegurar a máxima resistência à corrosão intergranular. Depois do tratamento de solubilização, apenas parte do C está ligado na forma de fases primárias, tais como os MC, M(C,N), MN, ou  $M_4C_2S_2$ . O C remanescente permanece em solução sólida e pode precipitar como carbonetos secundários MC ou  $M_{23}C_6$  a temperaturas mais baixas, uma vez que a solubilidade na austenita sob 900 °C é muito baixa (TOTTEN, 2007).

O tratamento térmico de estabilização, em geral, é realizado apenas após o material ter sido submetido ao tratamento de solubilização, pois a estabilização sem o tratamento de solubilização pode resultar numa resistência à corrosão intergranular menor em componentes soldados e/ou fundidos, entretanto a realização dos dois tratamentos térmicos pode ser dispendiosa ou impraticável, conforme as condições (NACE RP 0170, 2004; KINA et al., 2008).

A Figura 2.39 apresenta uma representação clássica dos ciclos térmicos dos TTPS's de solubilização seguido de estabilização, através de um gráfico de Temperatura *versus* tempo, com os devidos resfriamentos.

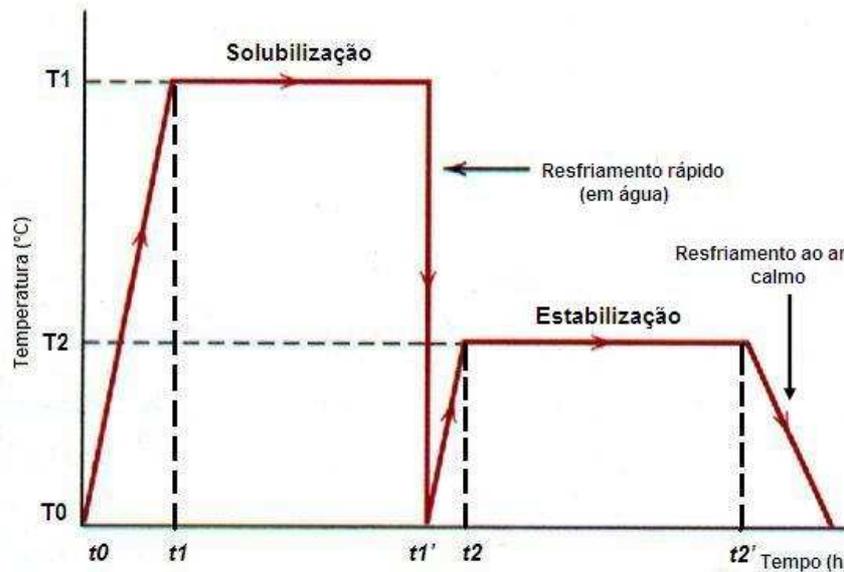


Figura 2.39: Ciclos térmicos dos TTPS's de solubilização seguido de estabilização.

O principal objetivo da estabilização é promover a precipitação de todo o C presente no aço como carbonetos TiC ou de NbC e preservar o Cr em solução sólida durante o serviço em alta temperatura (MOURA et al., 2008). Este tratamento pode completar a precipitação, remover microtensões junto aos contornos de grão ou causar a difusão de Cr para as áreas empobrecidas (MODENESI, 2001).

Os aços inoxidáveis estabilizados são os que contêm como elemento de liga, Ti ou Nb. Estes elementos formam carbonetos mais estáveis do que os ricos em Cr, tendo como função a remoção de C de solução sólida evitando, assim, a precipitação de  $Cr_{23}C_6$ . As ligas mais comuns são as de AISI 321 e AISI 347 (PANOSSIAN, 1993).

Os aços estabilizados AISI 347 e AISI 321 trabalhados podem ser utilizados em temperaturas na faixa de 500°C a 800°C, mas para tal devem passar por um tratamento térmico de estabilização. A estabilização deve provocar a precipitação dos carbonetos (NbC ou TiC), retirando todo C de solução sólida. A Figura 2.12 apresenta, de forma esquemática, as curvas TTT de NbC e  $Cr_{23}C_6$ . Caso um aço solubilizado a cerca de 1.100°C venha a ser utilizado na faixa de 500°C a 800°C, deve experimentar primeiramente a formação de  $Cr_{23}C_6$ , e não do NbC. Dessa forma, a estabilização em temperaturas próximas ao nariz da curva do NbC é importante para aplicações na faixa de sensitização (450°C-800°C)(TAVARES et al., 2008).

Os carbonetos ricos em Cr podem formar-se durante o resfriamento no tratamento térmico pós-soldagem e durante as operações em alta temperatura entre 427 °C e 843 °C, porém a taxa mais rápida de formação de  $Cr_{23}C_6$  se dá entre 649 °C e 677 °C (MESSER et al., 2004).

O teor de N deve ser considerado nos aços estabilizados com Ti, não porque a precipitação de  $Cr_xN_y$  seja problemática nos aços inoxidáveis austeníticos, mas porque o Ti reage prontamente com o N formando o TiN que é muito estável. Assim, se o N não for considerado, o Ti remanescente da reação com o N poderá não ser suficiente para reagir com o C presente na liga. Além disso, deve-se citar o fato de que os TiCN são solúveis em meios altamente oxidantes, como ácido nítrico em ebulição. Dessa forma, em se tratando de um material resistente a tais meios, é preferível a escolha dos aços estabilizados com Nb (PANOSSIAN, 1993).

Os aços inoxidáveis estabilizados exibem maior resistência à sensitização quando comparado com os aços inoxidáveis de baixo C (AISI 304L e AISI 316L), que por sua vez apresentam maior resistência que os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 (não estabilizados). Na faixa de alto teor de C, a menor resistência à sensitização é atribuída principalmente às partículas grosseiras de Nb(CN) não dissolvidas durante a simulação de solda, enquanto que na faixa de baixo teor de C, a maior resistência pode ser atribuída a formação de partículas finas de Nb(CN) e NbCr(CN) durante o envelhecimento. O Nb mostrou-se também ser um agente estabilizante mais eficiente do que o Ti. A melhor resistência à sensitização do AISI 347 pode ser atribuída ao efeito estabilizante pela formação de carbonitretos que reduzem o teor de C dissolvido na matriz austenítica (OH et al., 2000; LIMA et al., 2005).

Para melhor entendimento do tratamento térmico de estabilização e de seus efeitos, a Figura 2.40 apresenta umas faixas de temperatura de formação e dissolução dos carbonetos para o aço inoxidável estabilizado com Nb.

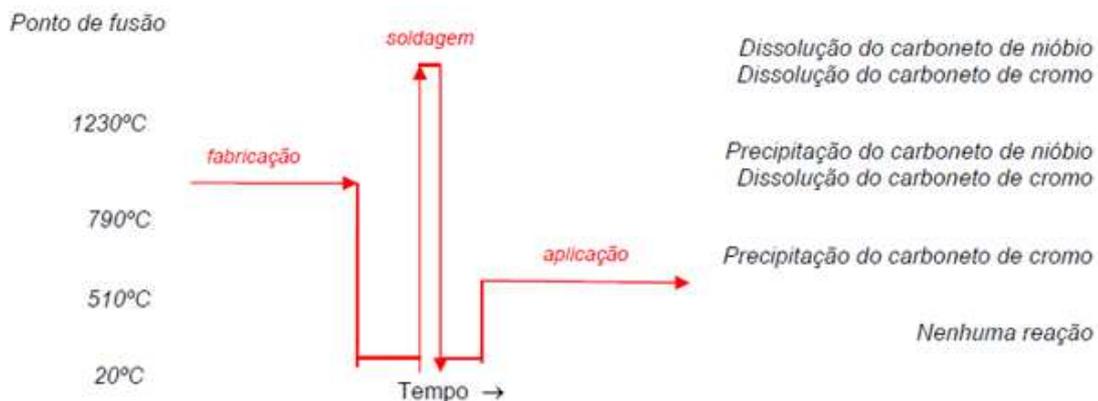


Figura 2.40: Representação esquemática do perfil de temperatura da zona de ligação de uma junta soldada de aço AISI 347, com destaque para as reações de precipitação e de dissolução de carbonetos NbC e  $Cr_{23}C_6$  (FEDELE, 2010b).

Na faixa de temperatura acima de 1230 °C ocorre dissolução tanto de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , como dos NbC. Entre 790 °C e 1230 °C ocorre precipitação de NbC e não de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ; e entre 510 °C e 790 °C é que ocorre a precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (PANOSSIAN, 1993).

De acordo com a Tabela 2.3, se o aço inoxidável for aquecido a temperaturas superiores a 1230 °C e resfriado rapidamente, à temperatura ambiente, não haverá carbonetos e todo o C estará em solução sólida. Se esta liga for aquecida posteriormente, à temperatura entre 510 °C e 790 °C haverá precipitação de carbonetos ricos em cromo, de maneira semelhante aos aços não-estabilizados e a liga sofrerá corrosão intergranular (PANOSSIAN, 1993).

Se, no entanto, a liga após o tratamento de completa solubilização for mantida entre 790 °C e 1230 °C, todo o C será consumido para a precipitação de NbC. Após resfriamento, ter-se-á, de fato, um aço inoxidável estabilizado. Esta liga não sofrerá sensitização se posteriormente for aquecida e mantida na faixa propícia à precipitação de carbonetos ricos em cromo. Este é o estado em que os aços inoxidáveis estabilizados devem ser comercializados (PANOSSIAN, 1993).

Esses aços inoxidáveis estabilizados apresentam outras vantagens relacionadas às adições de Ti e Nb, elementos adicionados para formação de TiC e NbC e estabilizarem o aço, prevenindo-os da sensitização de 450 °C até 850 °C e da consequente corrosão intergranular; bem como possibilitando o uso desses aços em altas temperaturas, visto que os carbonetos finos e partículas de carbonitretos conferem aumento da resistência à fluência do aço. Entretanto, para os serviços na faixa de temperatura de sensitização, o aço deve ser tratado previamente termicamente em altas temperaturas para promover as precipitações de Nb e Ti (MOURA et al., 2008; KINA et al., 2008).

A necessidade de aplicação de TTPS's, a exemplo de tratamentos de alívio de tensões ou até mesmo de estabilização, pode gerar dúvidas e controvérsias no que diz respeito aos aços estabilizados. O benefício da estabilização sobre as soldas é assegurar que o C livre resultante da dissolução de carbonetos de cromo reprecipite como NbC ou TiC. Entretanto, para muitas aplicações, o risco de carbonetos de cromo intergranulares resultantes da pequena quantidade de C livre remanescente é pequeno o suficiente para que a necessidade de efetivar estabilização seja considerada desnecessária. Um segundo benefício da estabilização é promover o alívio das tensões de soldagem (SHARGAY; SINGH, 2002).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O aço utilizado neste trabalho foi o do tipo AISI 347, fornecido a partir de curvas de serpentinas de fornos da indústria do petróleo, enquanto que o processo executado para a soldagem das peças foi o do TIG com arame quente (*hot wire* GTAW), com o consumível também em aço inoxidável austenítico estabilizado ao nióbio. Os métodos de avaliação da susceptibilidade à sensitização foram os propostos na norma ASTM A-262, nas práticas A e E, bem como a técnica de DL-EPR.

#### 3.1 - Materiais

##### 3.1.1 - Curvas de serpentinas

###### 3.1.1.1 - Especificação

Curvas I, II e III: Curva 90° de raio curto, ASTM A-403 Gr. WP347, Ø 8" e 10 mm espessura de parede, na condição solubilizada e estabilizada "de fábrica".

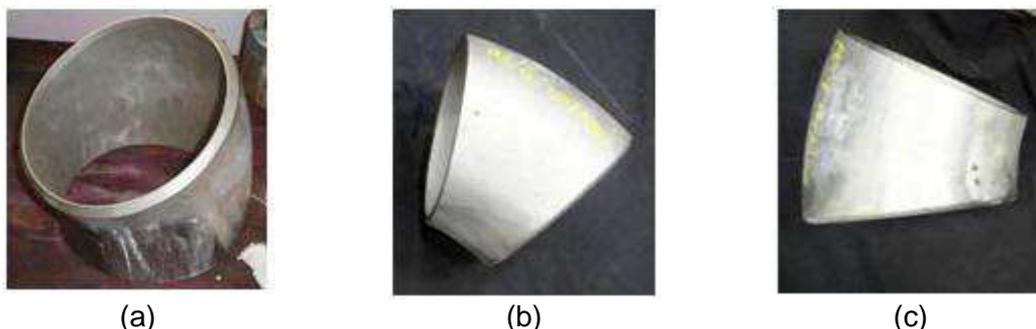


Figura 3.1: Curvas (a) I; (b) II; (c) III, na condição "como recebida".

###### 3.1.1.2 - Composição química

A composição química dos materiais estudados neste trabalho de pesquisa foi determinada através da técnica de espectrometria de emissão óptica, com fornecimento de Ar com pureza mínima de 99,999% (grau 5.0), proporcionando uma atmosfera inerte na câmara onde há a excitação eletrônica da(s) amostra(s).

A Tabela 3.1 apresenta a composição química das curvas I, II e III na condição "como recebida", efetivando-se um comparativo com os dados da norma ASTM A-403.

Tabela 3.1: Composição química das curvas na condição “como recebida”.

Elemento químico	Composição química (% em massa)			
	Curva I	Curva II	Curva III	ASTM A-403 Gr. WP 347
C	0,049	0,053	0,050	0,08 máx.
Mn	1,32	1,34	1,31	2,00 máx.
P	0,028	0,028	0,029	0,045 máx.
S	0,013	0,006	0,005	0,030 máx.
Si	0,40	0,30	0,35	1,00 máx.
Ni	10,30	9,75	9,65	9,00 - 12,00
Cr	16,57	17,47	17,42	17,00 - 19,00
Mo	0,56	0,18	0,53	-
Nb	0,560	0,520	0,469	10 x C mín. /1,10 máx.
Ti	0,006	0,006	0,007	-
Fe	balanço	balanço	balanço	balanço
Outros	< 0,477	< 0,274	< 0,307	-
Nb/C	11,42	9,81	9,38	-

### 3.1.1.3 - Microestruturas

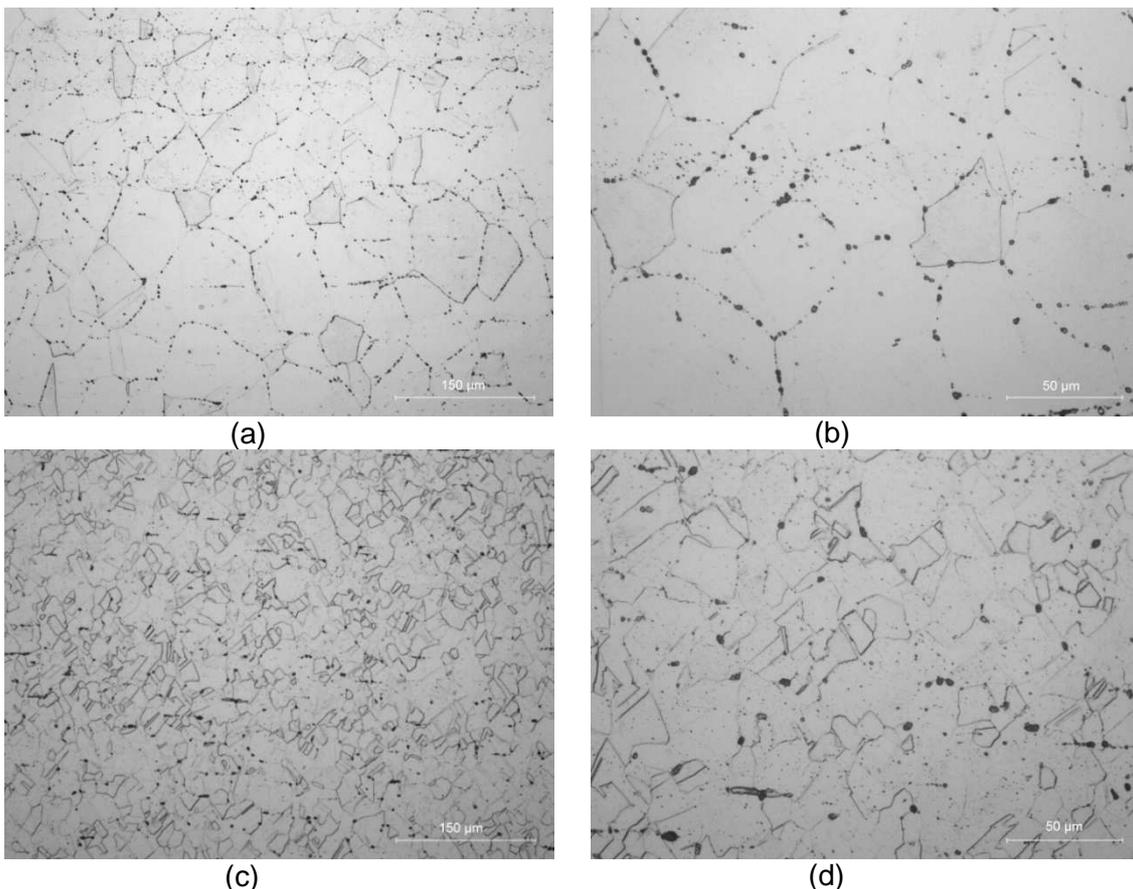


Figura 3.2: Microestruturas presentes em aço inoxidável estabilizado AISI 347 extraídos a partir de diferentes regiões da curva I, na condição “como recebida”, sem nenhum tratamento térmico adicional. (a) Região de centro. (b) Região de centro; (c) Região de superfície; (d) Região de superfície.

Mediante a Figura 3.2, observou-se que o material “como recebido”, ou seja, a peça em forma de “curva” em AISI 347 condição solubilizada e estabilizada “de fábrica”, apresentou a presença de austenita, bem como, provavelmente, precipitados de NbC e Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> intragranulares e intergranulares, além de variações de tamanho de grão entre o centro e a superfície, com os grãos maiores e mais ordenados no centro.

## 3.2 - Metodologia

### 3.2.1 - Soldagem

#### 3.2.1.1 - Processo de soldagem

As operações de soldagem foram executadas sobre as curvas na posição horizontal (2G), sem pré-aquecimento, empregando-se o processo de soldagem TIG com arame quente, com gás de proteção Ar (99,999% de pureza), através de uma máquina de soldagem automatizada TIG ARC-05P. A Figura 3.3 apresenta a máquina de soldagem e a realização desse processo.

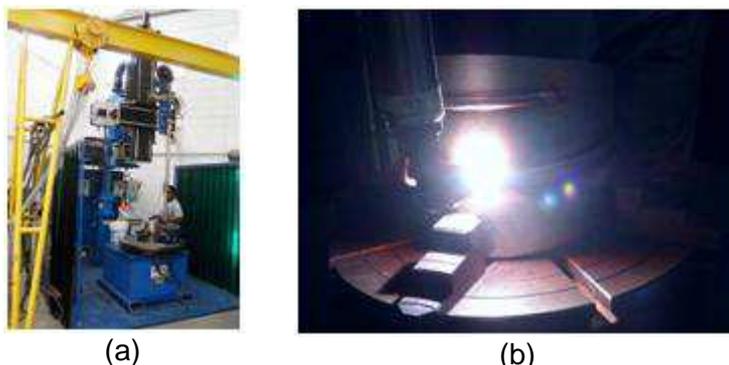


Figura 3.3: (a) Máquina de soldagem; b) Operação de soldagem em uma das peças.

#### 3.2.1.2 - Consumível de soldagem

Arame de Ø 1,2 mm, de acordo com as normas EN ISO 14343-A - G 19 9 Nb Si e AWS A5.9/5.9M ER 347Si.

A Figura 3.4 e a Tabela 3.2 apresentam, respectivamente, o consumível de soldagem aplicado como MA; e a devida composição química, segundo dados do fornecedor, comparando-se com a norma AWS A5.9.



Figura 3.4: Consumível de soldagem.

Tabela 3.2: Composição química do consumível de soldagem.

Elemento químico	Composição química (% em massa)	
	Fornecedor	AWS A5.9 ER 347 Si
C	0,035	0,08 máx.
Mn	1,59	1,00 - 2,50
P	0,017	0,030 máx.
S	0,003	0,030 máx.
Si	0,76	0,65 - 1,00
Ni	9,860	9,00 - 11,00
Cr	19,31	19,00 - 21,50
Mo	0,03	0,75 máx.
Nb	0,54	10 x C mín. / 1,00 máx.
Cu	0,15	0,75 máx.
N	0,05	-
Fe	balanço	balanço
Outros	< 0,500	-
Nb/C	15,42	-

### 3.2.1.3 - Procedimento de cordões sob tubo (*bead on pipe*)

A Figura 3.5 apresenta os cordões de solda sob tubo realizados na curva I.

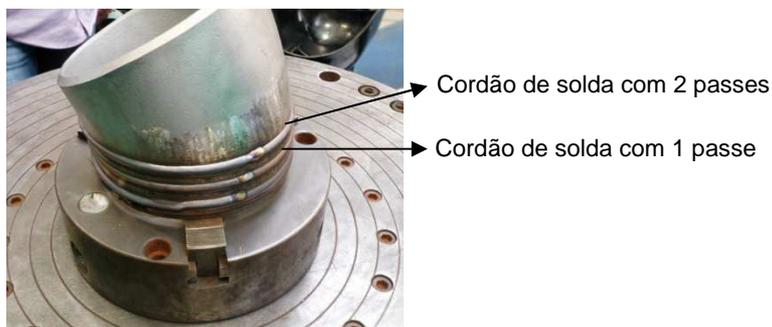


Figura 3.5: Cordões de solda sob tubo realizados na Curva I.

As Figura 3.6 e Tabela 3.3 apresentam, respectivamente, as configurações de execução dos cordões de solda sobre a curva I e os parâmetros de soldagem nesses cordões.

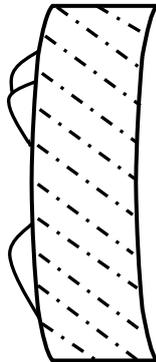
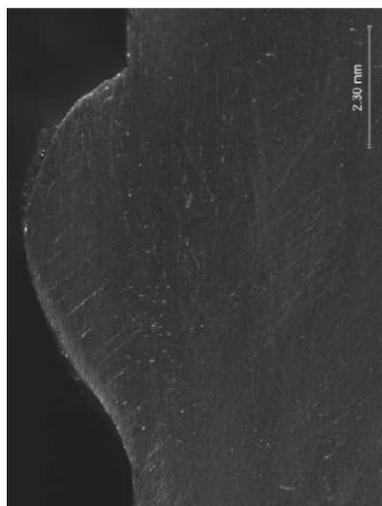


Figura 3.6: Representação esquemática da execução dos cordões de solda sob tubo sobre a curva I em posição 2G.

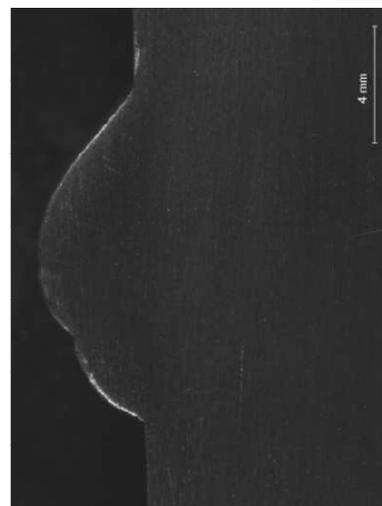
Tabela 3.3: Parâmetros de soldagem dos cordões de solda sobre a curva I.

Cordão	Parâmetros da soldagem				Parâmetros do arame quente		
	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (mm/min)	Aporte de Calor (KJ/mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (mm/min)
1 passe	210	13,5	248,9	0,68	55	2,8	2413
2 passes	210	13,5	248,9	0,68	55	2,8	2413

A Figura 3.7 apresenta as macrografias de seções transversais dos passes dos cordões de solda sobre a curva I (*bead on pipe*).



(a)



(b)

Figura 3.7: Macrografias de seções transversais dos cordões de solda sobre a curva I com (a) 1 passe; (b) 2 passes.

### 3.2.1.4 - Procedimento de união soldada

Na Figura 3.8 são apresentadas as uniões soldadas nas curvas II e III.

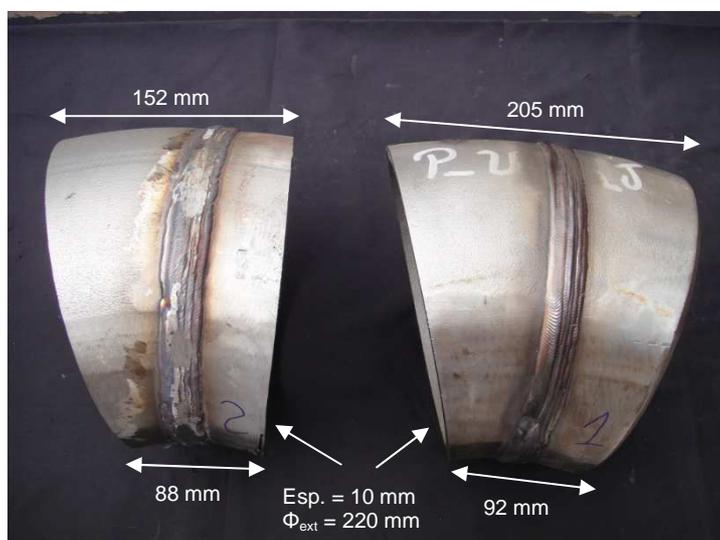


Figura 3.8: Uniões soldadas nas curvas III e II, da esquerda para a direita, com os respectivos dimensionais.

A Figura 3.9 apresenta o “chanfro” em formato de “V” preparado na curva II, através de usinagem em torno mecânico.



Figura 3.9: “Chanfro” em formato de “V” preparado na curva II.

As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam os parâmetros de soldagem das uniões soldadas nas curvas II e III, respectivamente.

Tabela 3.4: Parâmetros de soldagem da união soldada na curva II.

Camadas	Parâmetros da soldagem				Parâmetros do arame quente		
	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (mm/min)	Aporte de Calor (KJ/mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (mm/min)
01 (1º passe)	162 - 199	12,2 - 12,9	221,0	0,54 - 0,70	58 - 61	3,0	2210
01 (2º passe)	199 - 200	12,0 - 12,5	221,0	0,65 - 0,68	69 - 71	3,0	2210
02 (1º - 3º passes)	199 - 200	11,1 - 12,0	221,0	0,60 - 0,65	69 - 73	3,0	2210
03 (1º - 5º passes)	209 - 210	12,0 - 12,7	221,0	0,68 - 0,72	58 - 69	3,0	2210

Tabela 3.5: Parâmetros de soldagem da união soldada na curva III.

Camadas	Parâmetros da soldagem				Parâmetros do arame quente		
	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (mm/min)	Aporte de Calor (KJ/mm)	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (mm/min)
01 (1 <sup>o</sup> passe)	186 - 229	11,8 - 12,0	221,0	0,60 - 0,75	80 - 82	3,0	2210
02 (2 <sup>o</sup> passe)	229 - 230	11,9 - 12,0	221,0	0,74 - 0,75	80 - 81	3,0	2210
03 (1 <sup>o</sup> - 2 <sup>o</sup> passes)	229 - 240	11,0 - 12,4	221,0	0,68 - 0,81	79 - 80	3,0	2210
04 (1 <sup>o</sup> - 3 <sup>o</sup> passes)	238 - 240	10,0 - 13,0	221,0	0,65 - 0,85	80 - 85	3,0	2210

A Figura 3.10 apresenta as macrografias de seções transversais das uniões soldadas executadas nas curvas II e III.

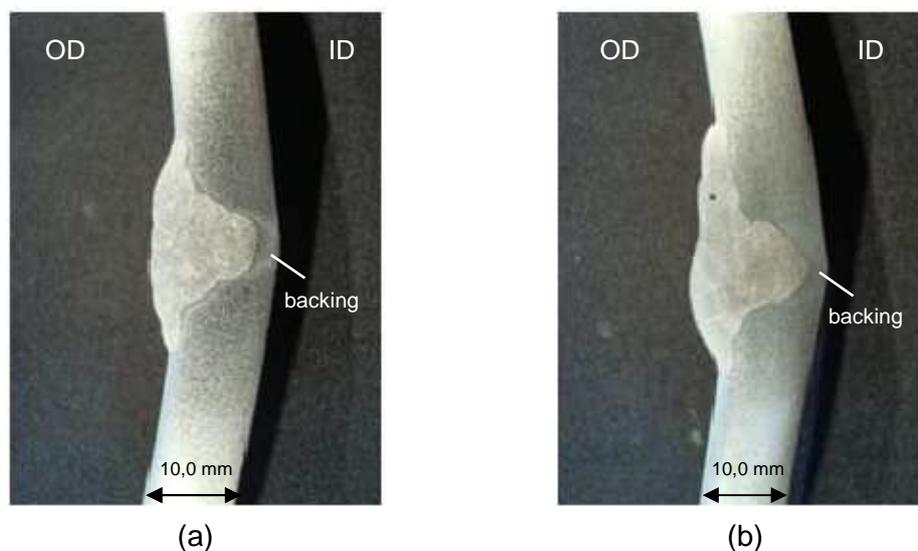


Figura 3.10: Macrografias de seções transversais das uniões soldadas executadas na posição 2G, nas curvas (a) II; e (b) III.

### 3.2.1.5 -Metais de solda

A Tabela 3.6 apresenta a composição química dos metais de solda obtidos através dos cordões sob tudo (“*bead on pipe*”) na curva I, e das uniões soldadas executadas nas curvas II e III.

Tabela 3.6: Composição química dos metais de solda originários dos procedimentos de soldagem realizados nas curvas I, II e III.

Elemento químico	Composição química (% em massa)				
	Curva I	Curva II	Curva III	ASTM A-403 Gr. WP 347	AWS A5.9 ER 347 Si
C	0,045	0,046	0,041	0,08 máx.	0,08 máx.
Mn	1,47	1,46	1,47	2,00 máx.	1,00 - 2,50
P	0,020	0,020	0,020	0,045 máx.	0,030 máx.
S	0,009	0,006	0,006	0,030 máx.	0,030 máx.
Si	0,69	0,58	0,62	1,00 máx.	0,65 - 1,00
Ni	10,42	10,05	10,14	9,00 - 12,00	9,00 - 11,00
Cr	18,16	19,02	19,07	17,00 - 19,00	19,00 - 21,50
Mo	0,12	0,08	0,09	-	0,75 máx.
Nb	0,62	0,53	0,53	10 x C mín./1,10 máx.	10 x C mín./1,00 máx.
Ti	0,0064	0,0074	0,0071	-	-
Cu	0,16	0,143	0,149	-	0,75 máx.
Fe	balanço	balanço	balanço	balanço	balanço
Outros	< 0,206	< 0,147	< 0,146	-	-
Nb/C	13,77	11,52	12,93	-	-

### 3.2.2 - Tratamentos térmicos pós-soldagem

Os tratamentos térmicos pós-soldagem foram realizados em duas partes:

#### 3.2.2.1 - Tratamentos nos cordões de solda sobre a curva I (*bead on pipe*)

A Figura 3.11 apresenta um fluxograma com as possibilidades de tratamentos térmicos realizados nos cordões de solda sobre a curva I.

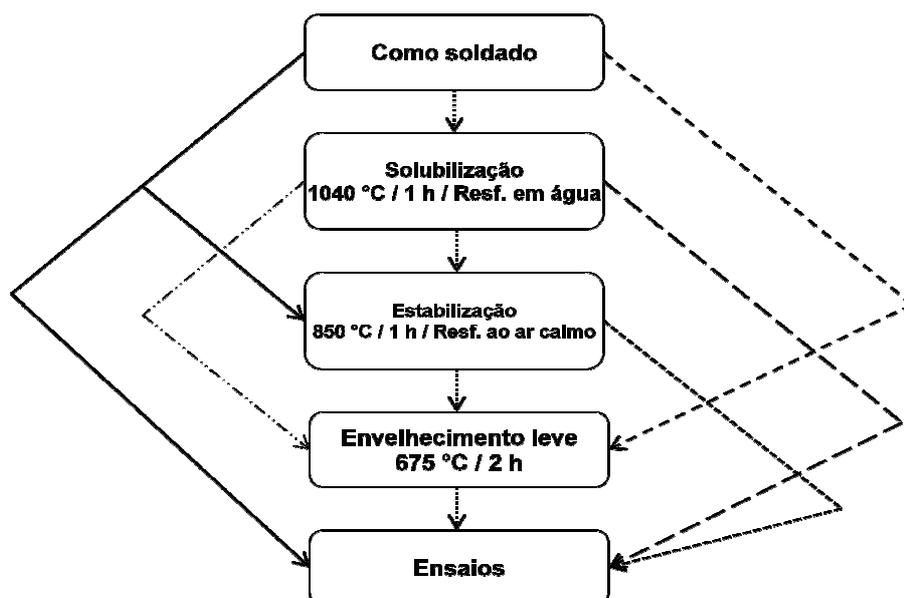


Figura 3.11: Fluxograma de TTPS's realizados em cordões de solda sobre a curva I.

Os TTPS's dos cordões de solda sobre a curva I e envelhecimento "leve" foram realizados em forno tipo "câmara", com controle de temperatura próprio e termopar independente (Figura 3.12).



Figura 3.12: Forno tipo "câmara" para execução de tratamentos térmicos.

Os tratamentos de solubilização e de estabilização foram realizados segundo a norma de fabricação do material (ASTM A-403), com os resfriamentos dos corpos-de-prova realizados em água e ao ar calmo, até a temperatura ambiente, respectivamente.

O envelhecimento é um tratamento que simula uma condição extrema de temperatura (na faixa crítica de sensitização), em torno de 675 °C conforme a norma ASTM A-262, que o material pode ficar exposto, porém de forma "leve" por ser tratar de um tempo de exposição relativamente curto (em torno de 2 h). O resfriamento dos corpos-de-prova foi realizado no interior do forno.

A Tabela 3.7 apresenta a identificação dos corpos-de-prova dos cordões de solda sobre a curva I e as condições a que foram submetidos.

Tabela 3.7: Identificação dos corpos-de-prova dos cordões de solda sobre a curva I com os devidos tratamentos a que foram submetidos.

<b>Corpo-de-Prova</b>	<b>Nº de passes</b>	<b>Condições (na ordem de aplicação)</b>
A1_1P	1	Como soldado
A2_1P	1	Como soldado / Envelhecido
B1_1P	1	Como soldado / Solubilizado
B2_1P	1	Como soldado / Solubilizado / Envelhecido
C1_1P	1	Como soldado / Estabilizado
C2_1P	1	Como soldado / Estabilizado / Envelhecido
D1_1P	1	Como soldado / Solubilizado / Estabilizado
D2_1P	1	Como soldado / Solubilizado / Estabilizado / Envelhecido
A1_2P	2	Como soldado
A2_2P	2	Como soldado / Envelhecido
B1_2P	2	Como soldado / Solubilizado
B2_2P	2	Como soldado / Solubilizado / Envelhecido
C1_2P	2	Como soldado / Estabilizado
C2_2P	2	Como soldado / Estabilizado / Envelhecido
D1_2P	2	Como soldado / Solubilizado / Estabilizado
D2_2P	2	Como soldado / Solubilizado / Estabilizado / Envelhecido

Na Figura 3.13 são apresentadas as macrografias do cordão de solda aplicados sobre a curva I para cada um dos corpos-de-prova com 1 passe.

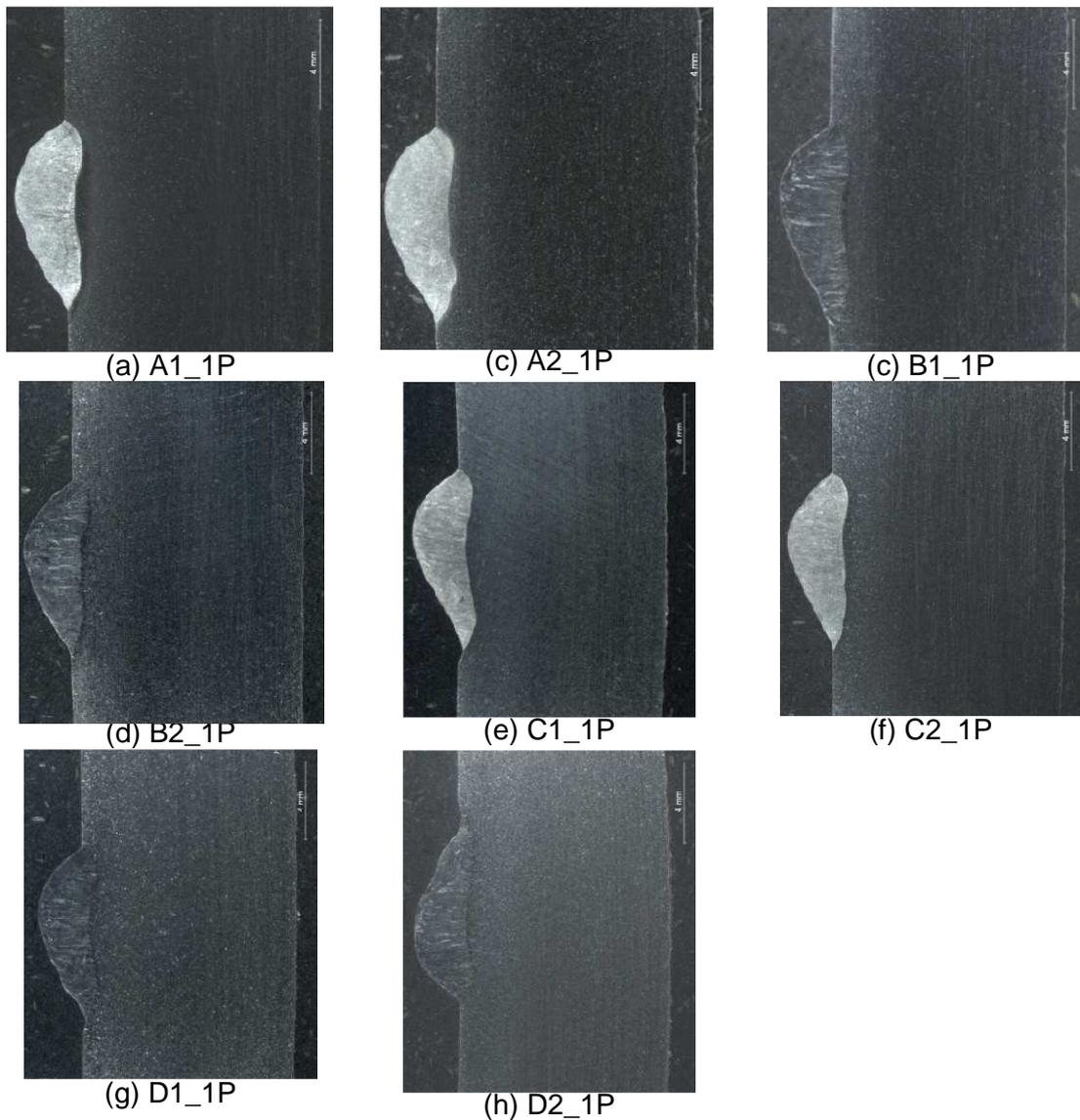


Figura 3.13: Macrografias do cordão de solda aplicado na curva I nas diferentes amostras.

Na Figura 3.14 são apresentadas as macrografias dos cordões de solda aplicados sobre na curva I em cada um dos corpos-de-prova com 2 passes.

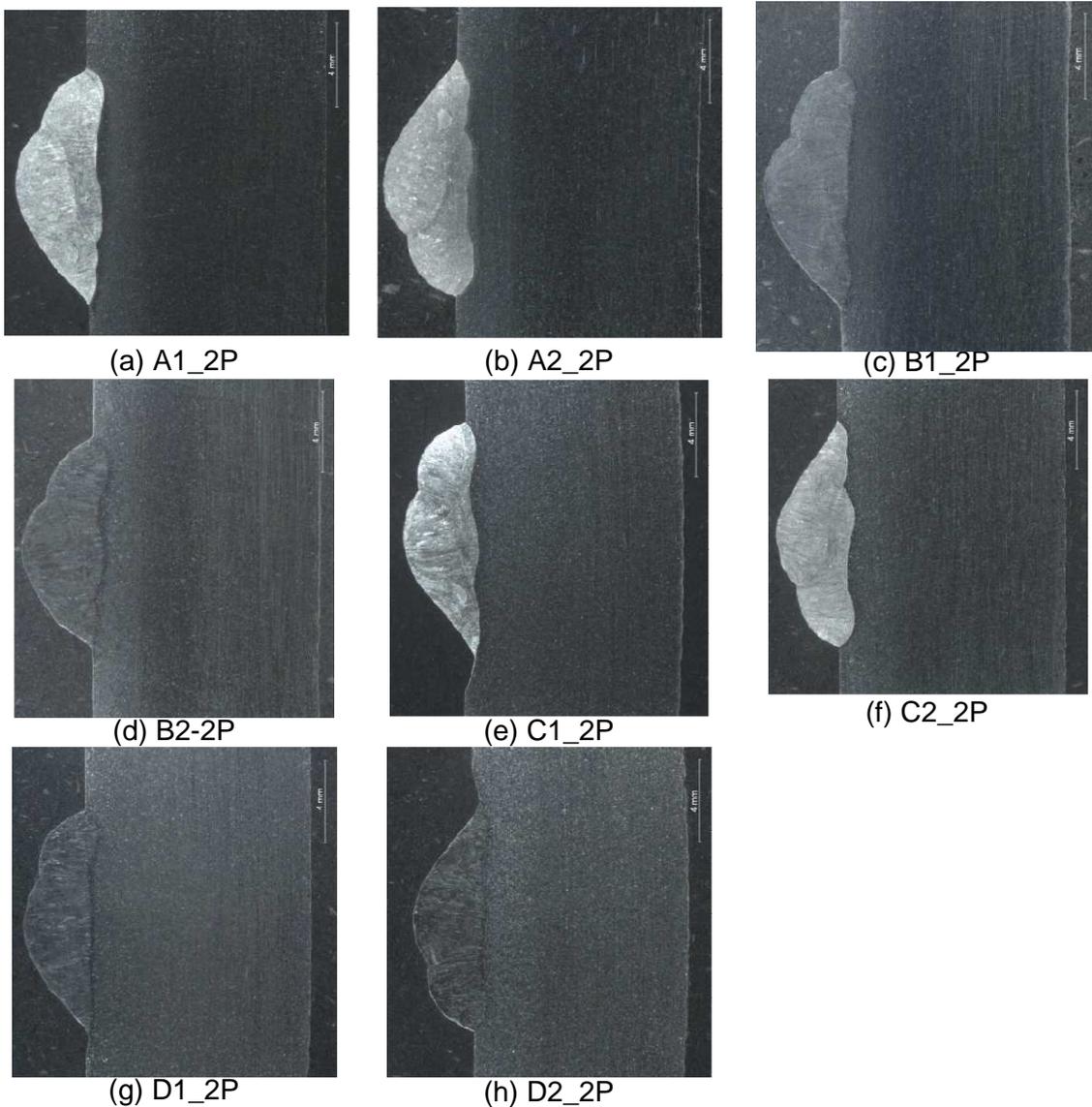


Figura 3.14: Macrografias dos cordões de solda aplicados na curva I nas diferentes amostras.

### 3.2.2.2 - Tratamentos nas juntas soldadas das curvas II e III

A Figura 3.15 apresenta um fluxograma com as possibilidades de tratamentos térmicos realizados nas uniões soldadas das curvas II e III.

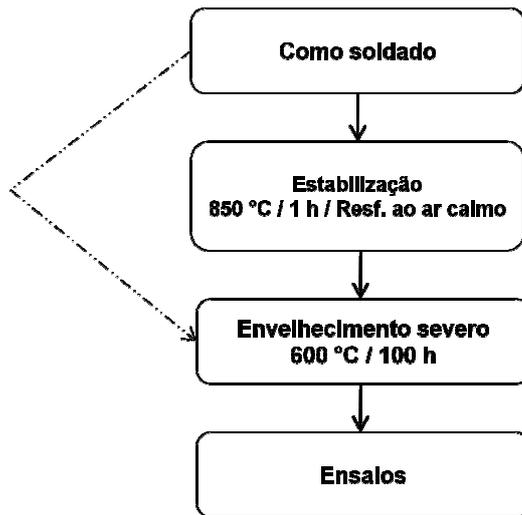


Figura 3.15: Fluxograma de TTPS's realizados nas uniões soldadas das curvas II e III.

Essa parte do trabalho tratou como condições de estudo a realização do tratamento térmico de estabilização e/ou do envelhecimento “severo”.

A estabilização foi realizada segundo a norma ASTM A-403, a 850 °C durante 1 h, em forno tipo “T” automatizado e sob atmosfera controlada, mostrado na Figura 3.16, e posterior resfriamento do corpo-de-prova ao ar calmo até a temperatura ambiente.



Figura 3.16: Forno tipo “T” para realização de tratamento de estabilização.

A aplicação do envelhecimento “severo” nos corpos-de-prova das juntas soldadas das curvas II e III foi executada em condições de temperatura e tempo que simulam períodos críticos operacionais, pelos quais os materiais podem ser submetidos em serpentinas para fornos na indústria de refino de petróleo, bem como em tubulações industriais.

O envelhecimento foi realizado a 600 °C durante 100 h, com controle de temperatura em termopar tipo K de Cromel/Alumel em forno tipo “câmara” (Figura 3.12), e posterior resfriamento no interior do forno, até a temperatura ambiente.

A Tabela 3.8 identifica os corpos-de-prova das juntas soldadas nas curvas II e III e as condições a que foram submetidos.

Tabela 3.8: Identificação dos corpos-de-prova de juntas soldadas nas curvas II e III e as respectivas condições a que foram submetidos.

Identificação	Curva	Tratamentos (na ordem de aplicação)
E0	II	Como recebido
E1	II	Como soldado / Estabilizado / Envelhecido
E2	II	Como soldado / Envelhecido
F1	III	Como soldado / Estabilizado / Envelhecido
F2	III	Como soldado / Envelhecido

### 3.2.3 - Análise microestrutural

Anteriormente ao ataque químico da superfície para revelação de microestruturas tem-se uma prévia preparação metalográfica, descrita a seguir:

#### 3.2.3.1 - Preparação de corpos-de-prova para ensaios metalográficos

A Figura 3.17 apresenta os fluxogramas com as etapas de preparação metalográfica de corpos-de-prova para a realização de análises microscópicas:

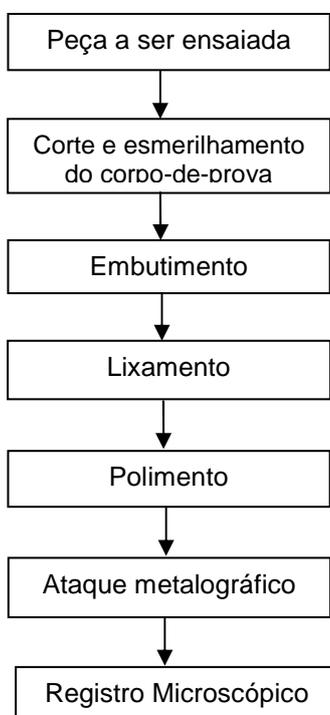


Figura 3.17: Fluxograma com os procedimentos metalográficos adotados na realização de análises microscópicas.

#### 3.2.3.1.1 - Operação de corte e esmerilhamento

Os corpos-de-prova a serem analisados foram cortados através de método a frio, mediante cortadeira “serra fita” para realização de cortes primários diretamente a partir das peças soldadas. Para um corte mais preciso utilizou-se cortadeira de bancada de disco abrasivo com refrigeração, além de esmeril comum para acabamentos mais grosseiros em extremidades.

#### 3.2.3.1.2 - Embutimento metalográfico

O embutimento metalográfico foi realizado a quente em resina fenólica (baquelite) em embutidora metalográfica com pressão entre 100 e 150 Kgf/cm<sup>2</sup>, além de sistema de aquecimento e refrigeração controlado eletronicamente, com tempos de aplicação de 12 min e 8 min, respectivamente, para cada corpo-de-prova embutido.

#### 3.2.3.1.3 - Lixamento

O lixamento de superfícies para exames em escala microscópica foi realizado em lixadeira motorizada sob refrigeração e lubrificação com água, com o uso de lixas d'água de óxido de alumínio fixada em disco rotativo de granulometria na sequência 100, 220, 320, 400 e 600.

#### 3.2.3.1.4 - Polimento

O polimento dos corpos-de-prova foi executado em politriz com o abrasivo pasta de diamante Tipo S, na ordem decrescente de granulometrias de 15 µm, 6 µm, 3 µm e 1 µm.

Após a operação do polimento efetuou-se a lavagem em água corrente e a secagem imediata da superfície com o auxílio de álcool etílico, e posterior aplicação de jato de ar quente, para evitar a presença de manchas de secagem.

### **3.2.4 - Ensaios de corrosão**

Ensaios de corrosão foram conduzidos para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos materiais, em especial nas regiões de ZAC, tanto nos cordões de solda sobre a curva I, quanto nas juntas soldadas realizadas nas curvas II e III.

Os principais ensaios de corrosão executados nos corpos-de-prova foram: i) ASTM A-262 - Prática A; ii) ASTM A-262 - Prática E; iii) DL-EPR.

#### 3.2.4.1 - ASTM A-262 - Prática A

Esses ensaios foram executados em diferentes corpos-de-prova com a finalidade de verificação de sensitização, mediante a caracterização das microestruturas em “*ditch*”, “*dual*” ou “*step*”. A presença de grãos revelados circundados por completo com precipitações de carbonetos  $M_{23}C_6$ , ou seja, de característica “*ditch*”, é sinal de ocorrência de sensitização do material.

Antes de sofrer o ataque metalográfico com solução de ácido oxálico, cada corpo-de-prova submetido à técnica ASTM A-262 - Prática A foi submetido à preparação metalográfica prevista na Figura 3.17.

##### 3.2.4.1.1 - Ataque metalográfico com solução de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ e registro microscópico

Preparou-se uma solução de ataque de concentração de 10%, em peso, de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (10,0 g de reagente diluído em 100,0 mL de água destilada), e com o uso de uma fonte de corrente direta, o corpo-de-prova polido (Figura 3.18) (ânodo) foi atacado por imersão pela solução ácida no interior de um becker com superfície metálica (cátodo) aplicando-se uma densidade de corrente de aproximadamente  $1 A/cm^2$ , a temperatura ambiente, durante 30 s. A Figura 3.19 apresenta o conjunto usado para a realização do ataque por meio da ASTM A-262 - Prática A:



Figura 3.18: Corpo-de-prova para realização do ensaio ASTM A-262 - Prática A.



Figura 3.19: Execução de ataque metalográfico sobre a superfície de corpo-de-prova segundo a norma ASTM A-262 - Prática A, para análise microscópica.

Após a realização do ataque, cada corpo-de-prova foi lavado em água corrente para interromper a ação do reativo, seguindo-se da aplicação de álcool e secagem através de jato de ar quente.

As verificações microscópicas se deram basicamente em microscópio óptico.

#### 3.2.4.2 - ASTM A-262 - Prática E

Este ensaio é realizado, obrigatoriamente, em corpos-de-prova tidos como “reprovados” no ensaio ASTM A-262 – Prática A, ou seja, que apresentaram a ocorrência de sensitização (micrografias com presença microestruturas “*ditch*”), mas pode ser executado, facultativamente, nos casos de corpos-de-prova com presença de microestruturas “*step*” ou “*dual*”.

A Figura 3.20 apresenta o fluxograma com as etapas de preparação para execução do ensaio ASTM A-262 - Prática E.

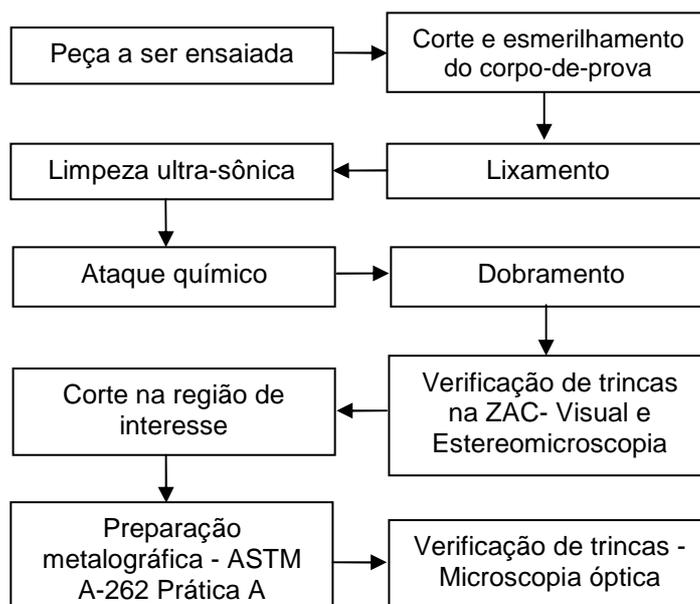


Figura 3.20: Fluxograma com os procedimentos adotados para preparação e execução do ensaio de corrosão segundo a norma ASTM A-262 - Prática E.

##### 3.2.4.2.1 - Preparação do corpo-de-prova

A Figura 3.21 apresenta um modelo de corpo-de-prova para realização do ensaio ASTM A-262 - Prática E, cortado a frio e lixado da granulometria 100 até a 600 (em ambos os lados da solda), e posterior secagem com jato de ar quente.



Figura 3.21: Corpo-de-prova para realização do ensaio ASTM A-262 - Prática E.

#### 3.2.4.2.2 - Limpeza ultra-sônica do corpo-de-prova

A limpeza ultra-sônica antes da realização do ataque químico objetiva remover os contaminantes mais complexos sem comprometer a integridade ou danificar a superfície que está sendo limpa, sendo um dos métodos de limpeza não abrasivos e que não utilizam dissolução do substrato dos mais eficientes (QUITMEYER, J. apud PEREIRA, A. H. A., 2010; PUSKAR, A. apud PEREIRA, A. H. A., 2010).

A Figura 3.22 mostra a limpeza ultra-sônica de dois corpos-de-prova a serem submetidos ao ataque químico posterior.



Figura 3.22: Limpeza ultra-sônica de corpos-de-prova.

#### 3.2.4.2.3 - Ataque com solução de 6%<sub>peso</sub> de $\text{CuSO}_4$ e 16%<sub>peso</sub> de $\text{H}_2\text{SO}_4$

Para realização do ataque utilizou-se os seguintes reagentes, vidrarias e equipamentos:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P. A.;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; Cu em pó P. A. de 99% de pureza; água deionizada por troca iônica; placa de aquecimento elétrico; condensador *Allihn* com 4 bulbos conectado à rede de água; balão de *Erlenmeyer* de 1000 mL; suportes de vidro para os corpos-de-prova; becker.

A preparação da solução de ataque se deu com a dissolução de 100 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 700 mL de água deionizada, e posterior adição de 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P. A., acrescentando mais 1000 mL com água deionizada. Posteriormente, à temperatura ambiente, os corpos-de-prova foram inseridos no balão de *Erlenmeyer* com o uso dos suportes de vidro e a superfície deles foi recoberta com Cu em pó (Figura 3.23a), para depois utilizar no recipiente com os corpos-de-prova 700 mL da solução preparada.

O aparato de condensador *Allihn* com 4 bulbos conectado ao balão de Erlenmeyer e à rede de fornecimento de água de circulação (Figura 3.23b) foi colocado sobre uma placa de aquecimento a 300 °C, e mantido na condição de ebulição durante 15 h. O início do teste de fato se dá quando a solução encontra-se em ponto de ebulição.

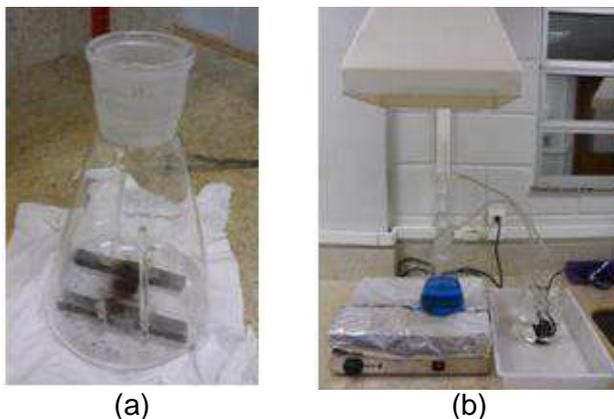


Figura 3.23: (a) Corpos-de-prova recobertos com Cu em pó antes do ataque químico; (b) Aparato experimental do ensaio ASTM A-262 - Prática E.

#### 3.2.4.2.4 - Etapa do dobramento

Os corpos-de-prova atacados segundo a ASTM A-262 - Prática E (Figura 3.21) foram submetidos ao ensaio de dobramento a 180°, por meio de uma máquina universal de ensaios mecânicos do tipo bifuso autoportante, com capacidade máxima de 20000 Kgf de carga, porém com cargas de compressão aplicadas de aproximadamente 2500 Kgf, aplicando-se um cutelo de diâmetro de 11,81 mm, apresentada nas Figuras 3.24a e 3.24b:

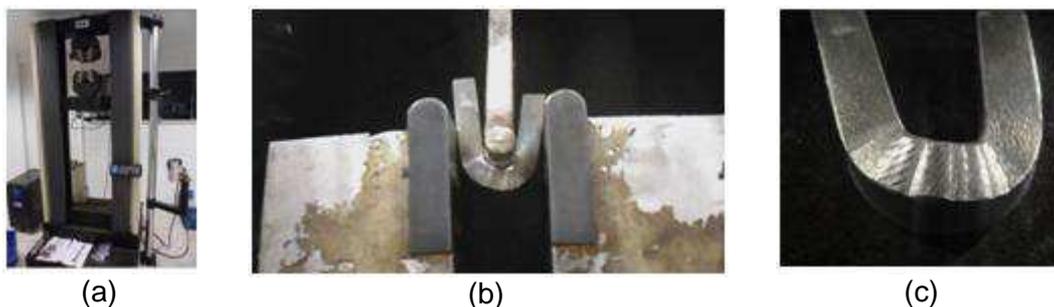


Figura 3.24: (a) Máquina universal de ensaios mecânicos; (b) Realização do ensaio de dobramento; (c) Exemplo de corpo-de-prova após o ensaio de dobramento.

#### 3.2.4.2.5 - Verificação de trincas por estereomicroscopia

Os corpos-de-prova após o dobramento (Figura 3.24c) foram verificados por meio visual, para detecção de trincas na região da ZAC, bem como através de estereomicroscopia binocular com zoom de 0,67x a 4,5x (Ampliação de 6,7x a 90x), com razão de zoom de 6,7:1.

#### 3.2.4.2.6 - Corte em região de interesse, preparação metalográfica (ASTM A-262 Prática A) e verificação de trincas por microscopia óptica

Os corpos-de-prova dobrados foram então cortados de modo a serem preservadas as trincas visualizadas a olho nu, bem como em estereomicroscopia, e em seguida preparados para análise de trincas microscópicas na região da ZAC, segundo a norma ASTM A-262 - Prática A (Figura 3.25), com realização de etapas metalográficas de embutimento; lixamento em lixa de granulometria de 100 até 600; polimento em politrizes com granulometrias sequenciais de 15 µm, 6 µm, 3 µm e 1 µm; ataque com solução de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  e finalmente a verificação de microtrincas em microscópio óptico.



Figura 3.25: Exemplos de corpos-de-prova submetidos ao ensaio de dobramento cortados para detecção de trincas microscópicas na região da ZAC e atacados segundo a norma ASTM A-262 - Prática A.

#### 3.2.4.3 - DL-EPR

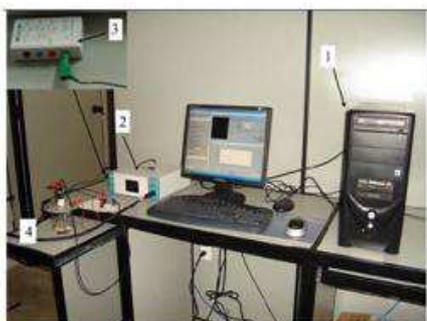
Normalmente, uma região sensibilizada pode ser avaliada qualitativamente pela norma ASTM A-262. Dessa forma, a técnica eletroquímica de DL-EPR torna-se uma opção para a determinação quantitativa do grau de sensibilização de uma determinada região da amostra.

Esta técnica é baseada no fato de que ao diminuir-se o potencial aplicado ao material, a partir de uma condição onde este se apresenta completamente passivado, haverá a quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em Cr. Os resultados das perdas de resistência à corrosão, devido às regiões pobres em

Cr, neste ensaio são avaliados através da razão entre o pico da corrente de reativação ( $I_r$ ) e o da corrente de ativação ( $I_a$ ) na varredura anódica, em que quanto  $I_r/I_a$  mais próximo de “zero”, menor a susceptibilidade à corrosão intergranular (PARDAL, 2009).

Como um parâmetro de referência, um material sensibilizado apresenta uma região com microestrutura “*ditch*” com razão  $I_r/I_a > 0,05$  (LOPEZ et al., 1997).

Os ensaios de DL-EPR foram efetuados por meio do conjunto apresentado na Figura 3.26:

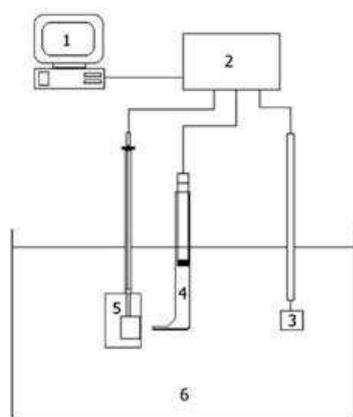


Legenda:

- 1 - Computador com o *software* de recolhimento de dados
- 2 - Potenciostato
- 3 - *Dummy cell*
- 4 - Célula eletroquímica

Figura 3.26: Conjunto de realização do ensaio de DL-EPR (PARDAL, 2009).

A Figura 3.27 mostra, esquematicamente, os elementos da célula eletrolítica.



Legenda:

- 1 - Computador
- 2 - Potenciostato
- 3 - Contra-eletródo de Pt
- 4 - Capilar de Luggin / Eletrodo de calomelano saturado
- 5 - Eletrodo de trabalho sobre a amostra
- 6 - Bécker com a solução do ensaio

Figura 3.27: Esquema da célula eletrolítica do ensaio de DL-EPR (PARDAL, 2009).

A confecção do eletrodo de trabalho foi efetuada por meio de um “rasgo” na superfície oposta de ensaio de cada amostra, inserindo-se um pedaço de fio de Cu, para em seguida realizar o embutimento a frio, preparado com resina acrílica de polímero metil metacrilato e com o catalisador de monômero de metil metacrilato, aguardando-se 30 min para que a reação de cura se complete.

Após o embutimento, a superfície de cada amostra em contato com o eletrólito foi submetida ao lixamento até a lixa com granulometria 400 e posterior limpeza em água e secagem forçada. De modo a se evitar a corrosão por frestas, as laterais e os

vértices do eletrodo em contato com a resina foram recobertas com esmalte incolor, deixando-se sem recobrimento apenas a região metálica de interesse do ensaio.

A Figura 3.28 apresenta um exemplo do eletrodo de trabalho durante realização do ensaio no interior da célula eletrolítica, bem como dois eletrodos de trabalho preparados para o ensaio.

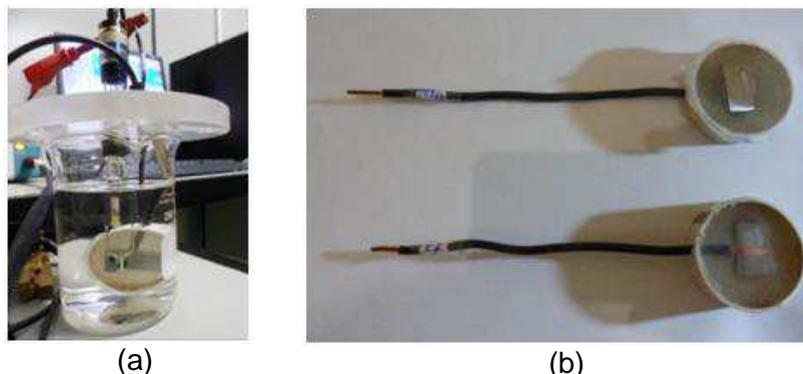


Figura 3.28: (a) Eletrodo de trabalho no interior da célula eletrolítica; (b) Dois eletrodos de trabalho, com destaque para a região de avaliação do grau de sensibilização na superfície de ensaio (superior) e o fio de Cu fixo na amostra na superfície oposta (inferior).

O ensaio de DL-EPR foi conduzido com uma solução aquosa de trabalho composta de 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,01 M KSCN. Neste caso, o experimento se dá início após a estabilização do potencial com o circuito aberto (após cerca de 20 min). Em seguida, o potencial, medido em relação ao eletrodo de referência, foi aumentado no sentido anódico com taxa de  $1 \text{ mV}_{ECS}/\text{s}$  até  $0,3 \text{ V}_{ECS}$ . Finalmente, atingido este valor, a varredura fica invertida no sentido catódico até o valor original do potencial de circuito aberto (LIMA-NETO et al., 2008).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Análise microestrutural

No Anexo 01 podem ser encontrados macrografias, micrografias e demais resultados mais completos das amostras estudadas.

#### 4.1.1 - Cordões de solda (*bead on pipe*)

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 trataram dos efeitos térmicos sobre os cordões de solda sobre a curva I, considerando-se a região de MB e/ou as interfaces entre ZAC/ZL/MS, nas condições distintas de TTPS e/ou envelhecimento. O MS propriamente dito não foi objetivo deste trabalho.

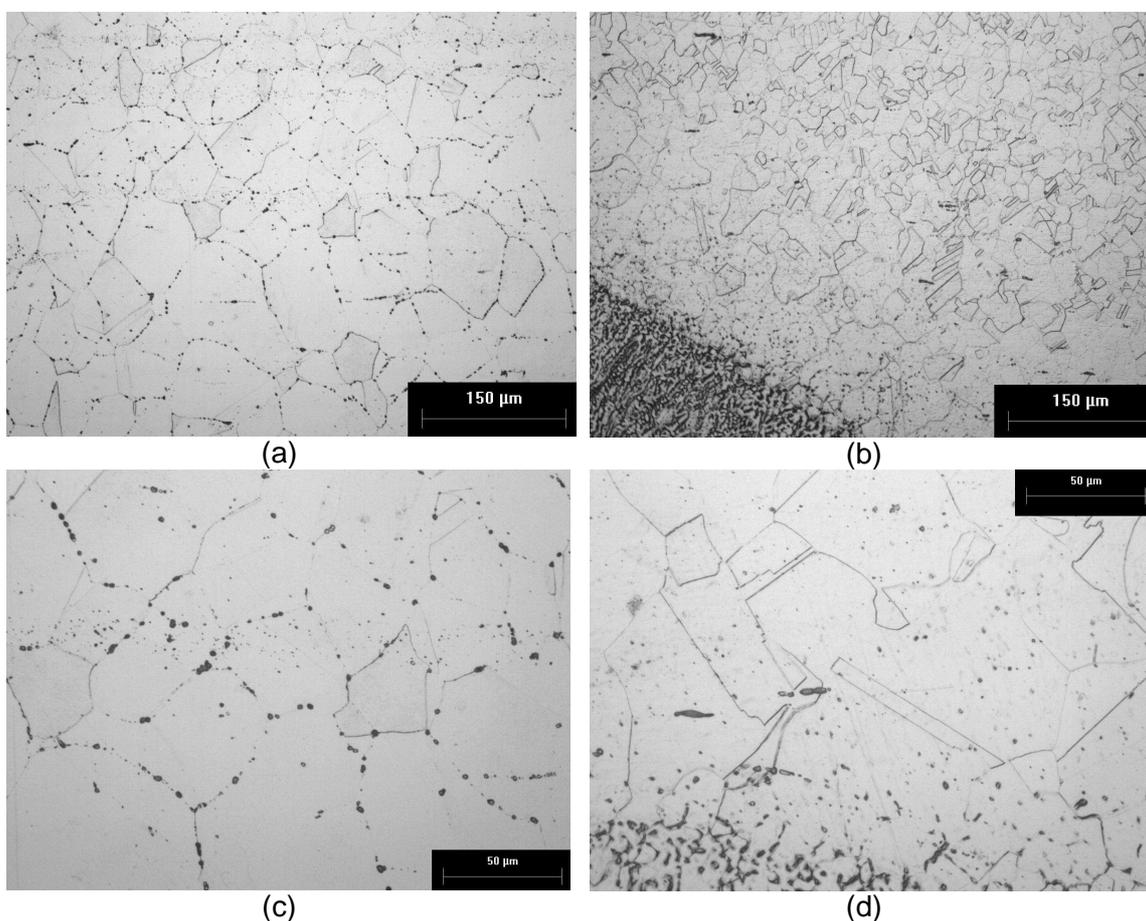


Figura 4.1: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I, considerando-se apenas efeitos da soldagem (sem TTPS e sem envelhecimento). (a) A1 - Região de MB (centro); (b) A1-1P - Região de ZAC/ZL/MS; (c) A1 - Região de MB (centro); (d) A1-1P - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

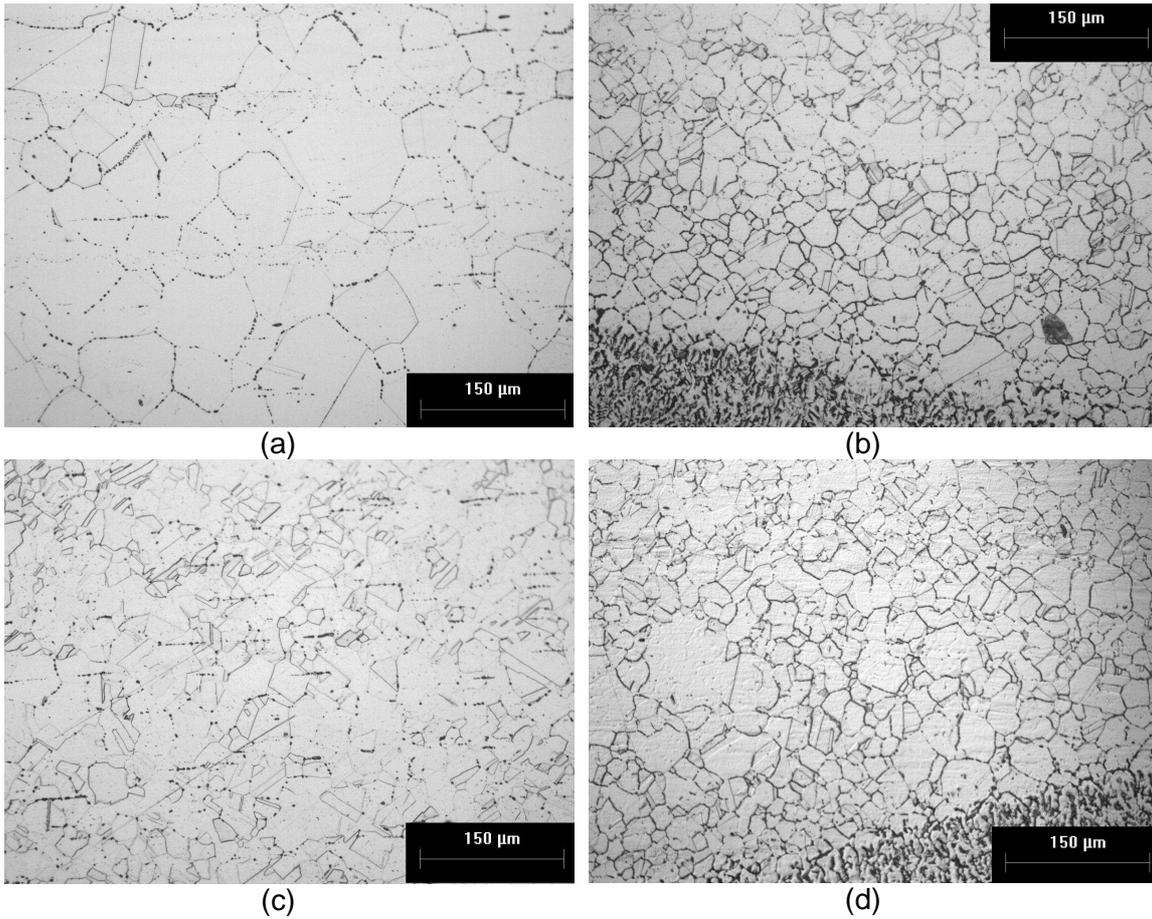


Figura 4.2: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva Isem TTPS e com envelhecimento. (a) A2 - Região de MB (centro); (b) A2-1P - Região de ZAC/ZL/MS; (c) A2 - Região de MB (superfície); (d) A2-2P - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

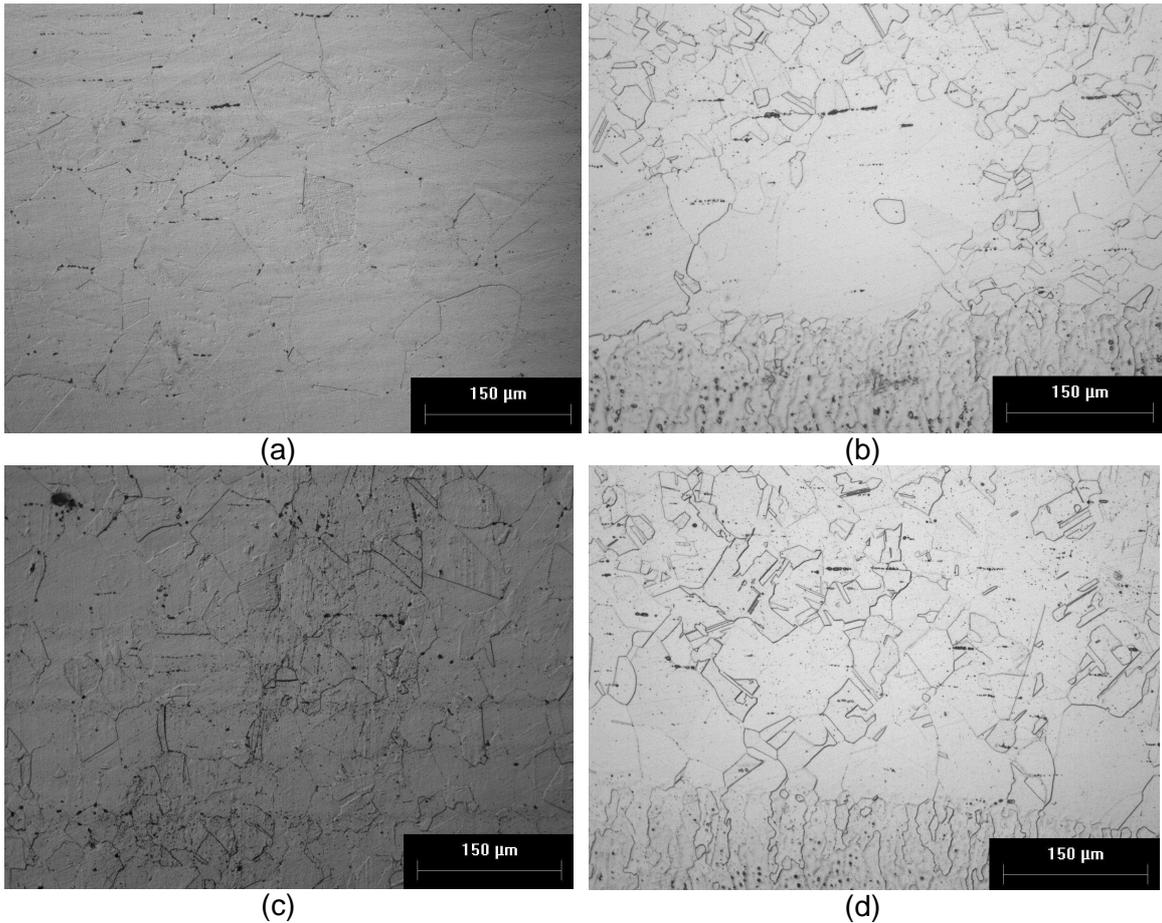


Figura 4.3: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I com TTPS de solubilização (a) B1 - Região de MB (centro) (sem envelhecimento); (b) B1-1P - Região de ZAC/ZL/MS (sem envelhecimento); (c) B2 - Região de MB (centro) (com envelhecimento); (d) B2-1P - Região de ZAC/ZL/MS (com envelhecimento). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

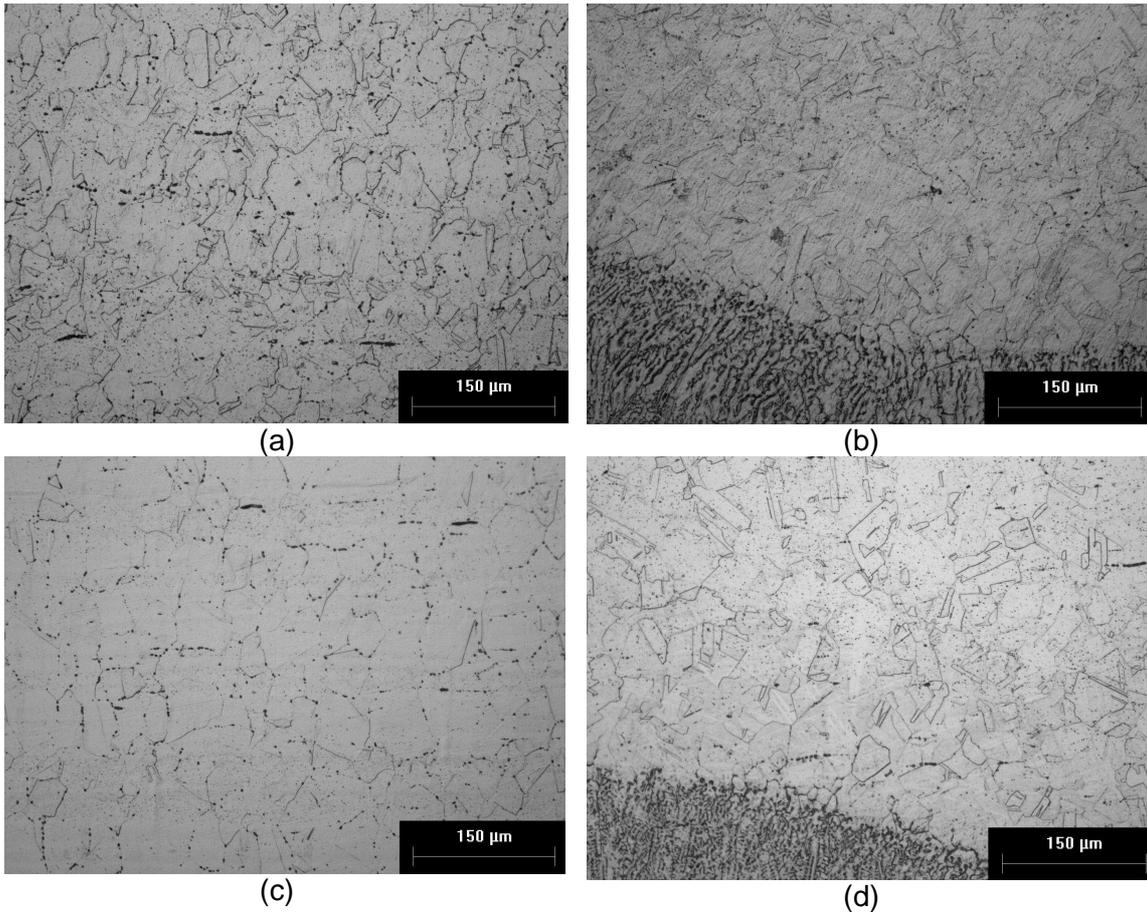


Figura 4.4: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I com TTPS de estabilização. (a) C1 - Região de MB (centro) (sem envelhecimento); (b) C1-1P - Região de ZAC/ZL/MS (sem envelhecimento); (c) C2 - Região de MB (centro) (com envelhecimento); (d) C2-1P - Região de ZAC/ZL/MS (com envelhecimento).Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

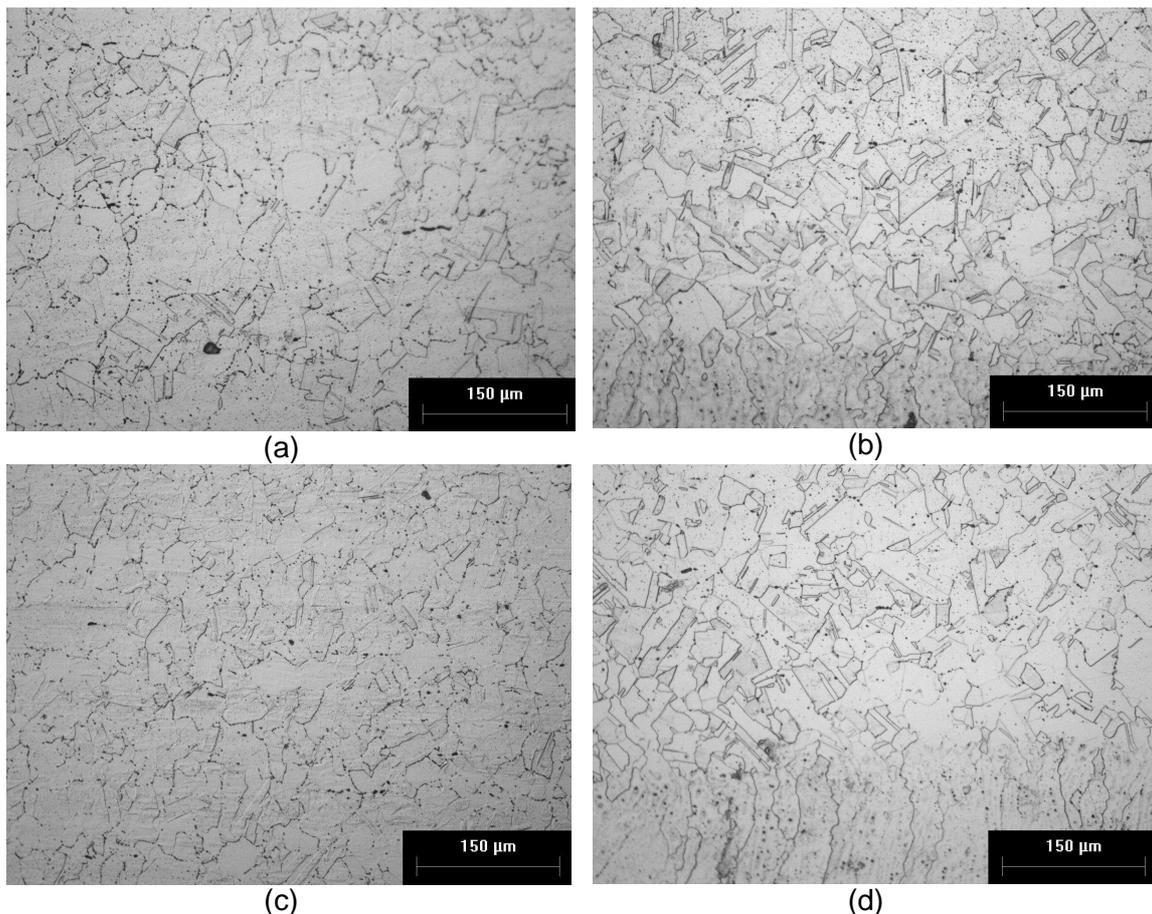


Figura 4.5: Micrografias das amostras de cordões sobre a curva I com TTPS's de solubilização seguido de estabilização (a) D1 - Região de MB (centro) (sem envelhecimento); (b) D1-1P - Região de ZAC/ZL/MS (sem envelhecimento); (c) D2 - Região de MB (centro) (com envelhecimento); (d) D2-1P - Região de ZAC/ZL/MS (com envelhecimento). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

Como evidência das transformações microestruturais, de acordo com a Figura 4.1, observou-se que com apenas os efeitos térmicos das operações de soldagem e de resfriamento, ou seja, o calor gerado na soldagem por si, sem promoção de envelhecimento em condição propícia à sensitização, não foi possível propiciar a dissolução completa de precipitados de NbC, tanto na região de MB quanto de interfaces de ZAC/ZL/MS, considerando-se um ou dois cordões de solda sobre a peça, contando com a presença de, provavelmente, precipitações de NbC primários, mais grosseiros e incoerentes em termos de morfologia, além de precipitados secundários de NbC, mais finos, presentes tanto no interior quanto nos contornos de grãos, bem como partículas mais grosseiras de Nb(C,N) não dissolvidas. Outro ponto importante é que os efeitos térmicos de soldagem não foram capazes de proporcionar sensitização, visto que nenhum dos grãos ficou completamente envolvido com precipitados de

carbonetos  $M_{23}C_6$ , preservando o efeito da estabilização original do material, em especial, na região da ZAC.

Com a aplicação de envelhecimento posterior à soldagem, apresentada na Figura 4.2, na região de interfaces de ZAC/ZL/MS foi possível observar o fenômeno da sensitização, visto que os contornos de um de mais grãos de austenita permaneceram completamente circundados de precipitados de  $M_{23}C_6$ , ocasionando a corrosão intergranular. A respeito da região de MB, tanto no centro do corpo-de-prova quanto na superfície, a estabilização original de fábrica foi suficiente em causar a prevenção da sensitização, mas, em razão da morfologia, provavelmente ainda foram verificados precipitados de  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão austeníticos, bem como partículas mais grosseiras de precipitados Nb(C,N) não dissolvidas.

Nas situações em que os cordões de solda sobre a curva (*bead on pipe*) receberam algum tipo de TTPS, tal como solubilização e/ou estabilização, com ou sem envelhecimento após esses tratamentos térmicos, representados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, os TTPS's efetivados tornaram-se eficazes quanto à prevenção do fenômeno de sensitização na região da ZAC e conseqüente resistência à corrosão intergranular com a presença de pouquíssimas precipitações de carbonetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grãos, tal como apresentados nas Figuras 4.3b, 4.3d, 4.4b, 4.4d, 4.5b e 4.5d, bem como de maclas, causadas por baixas energias de defeito de empilhamento e, possivelmente, alguns precipitados de carbonetos NbC primários (grosseiros), de maior estabilidade termodinâmica, não dissolvidos nos tratamentos térmicos.

Nas Figuras 4.3b, 4.1d, observaram-se, provavelmente, algumas precipitações enfileiradas de  $M_{23}C_6$ , não necessariamente nos contornos de grão, mas em uma região estreita, paralela ao cordão de solda, entre a ZAC e o MB, um pouco mais afastado da ZL. Possivelmente, essas precipitações propiciam corrosão incisiva, que é uma variante da corrosão intergranular, em virtude de que com o TTPS de solubilização realizado, uma parte dos carbonetos NbC se dissolveu liberando carbono, e no resfriamento, que embora seja rapidamente, pode passar na faixa crítica de 600 °C a 850 °C, possibilitando a precipitação inicial do carboneto  $M_{23}C_6$ , mais favorecido cineticamente que os carbonetos MC, visto que a difusão de Cr torna-se mais rápida que a do Nb e o Cr está presente em maior concentração (PADILHA; GUEDES, 2004).

Nos cordões de solda em que após a soldagem, seja com um, seja com dois passes, foram realizados os TTPS's de solubilização seguido de estabilização, sem (Figura 4.5b) e com (Figura 4.5d) posterior envelhecimento. Após longos tempos de exposição, os prováveis carbonetos  $M_{23}C_6$  foram substituídos por carbonetos mais estáveis do tipo MC. A precipitação dos carbonetos MC secundários ocorreu

preferencialmente nos contornos de grãos (PADILHA; GUEGES, 2004). Nas Figuras 4.5b e 4.5d, possivelmente, uma série de pequenos carbonetos secundários foi encontrada, principalmente de  $M_{23}C_6$  (nos contornos de grãos austeníticos, mas sem circundar por completo esses grãos) e de NbC (tanto no interior dos grãos quanto nos contornos de grão). O curioso é que ao se comparar com os casos onde foram realizados apenas solubilização ou apenas estabilização, como TTPS, a combinação de solubilização seguida de estabilização propiciou mais precipitados de  $M_{23}C_6$ .

Considerando-se a região de MB dos cordões de solda, representada nas Figuras 4.3a, 4.3c, 4.4a, 4.4c, 4.5a, 4.5c, a aplicação de TTPS's não foi suficiente em proporcionar a dissolução completa de precipitados de carbonetos  $M_{23}C_6$ , tanto na condição com ou sem envelhecimento, principalmente nos casos onde apenas foram realizados estabilização como tratamento térmico (Figuras 4.4a e 4.4c), mas em todas as situações, os precipitados de carbonetos  $M_{23}C_6$  não circundaram por completo nenhum dos grãos, não sofrendo com a sensitização em caso de envelhecimento. Observaram-se, provavelmente, precipitações de NbC grosseiros no interior dos grãos nas Figuras 4.5a e 4.5c.

O importante a ser destacado é que na realização de qualquer uma das combinações de TTPS: i) solubilização de carbonetos em temperaturas superiores a 1000 °C seguido de resfriamento rápido em água; ii) estabilização a 850 °C seguido de resfriamento lento até a temperatura ambiente; iii) solubilização seguida de estabilização, nas condições descritas; em todos os casos, ao se realizar o envelhecimento posterior em uma condição crítica de temperatura para susceptibilidade à corrosão intergranular, em torno de 675 °C, não propiciaram a sensitização das regiões da ZAC e do MB, seja com um ou com dois passes nos cordões de solda, e conseqüentemente obtendo-se resistência à corrosão intergranular.

## **4.2 - Resistência à corrosão**

### **4.2.1 - ASTM A-262 - Práticas A e E**

As Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 indicam os resultados, na forma de micrografias e macrografias, dos testes qualitativos de corrosão mediante a norma ASTM A-262 - Práticas A e E.

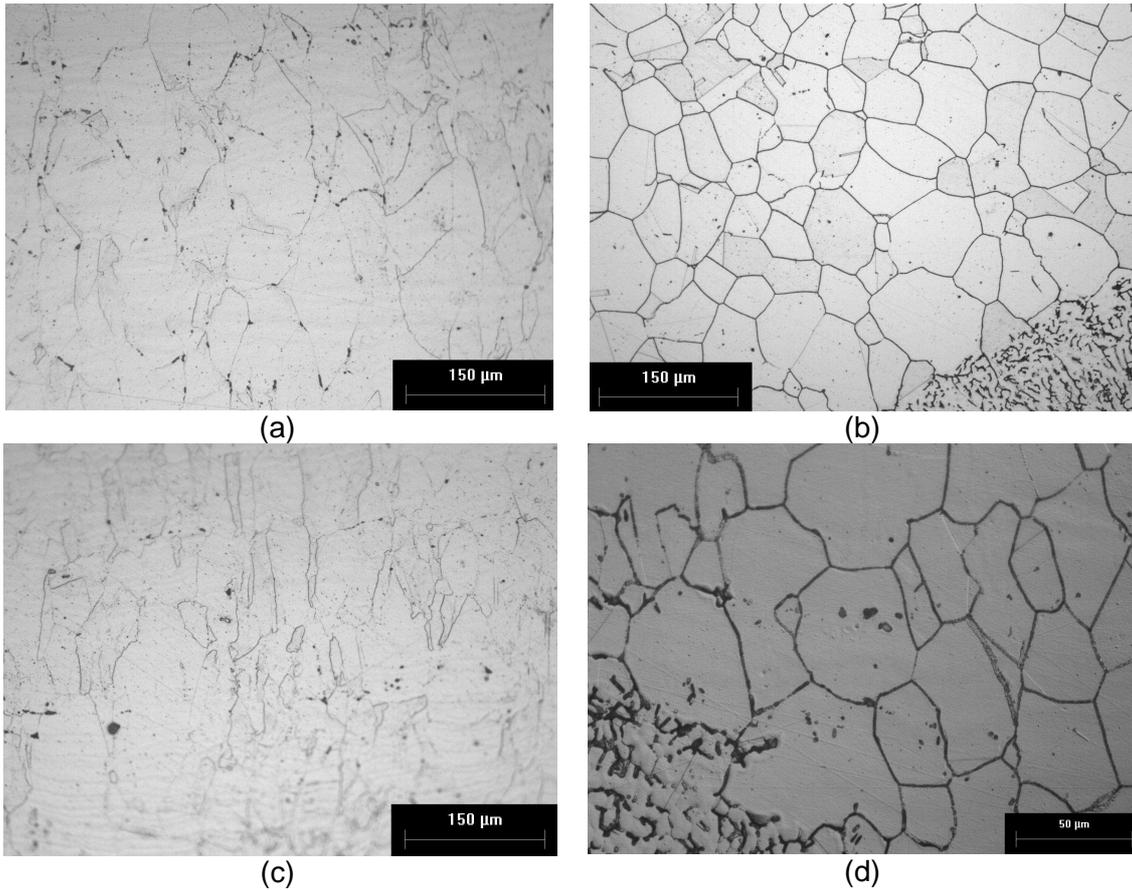


Figura 4.6: Micrografias de amostras de junta soldada da curva III submetida apenas ao envelhecimento após a soldagem (a) F2 - Região de MB (centro); (b) F2 - Região de ZAC/ZL/MS; (c) F2 - Região de MB (superfície); (d) F2 - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

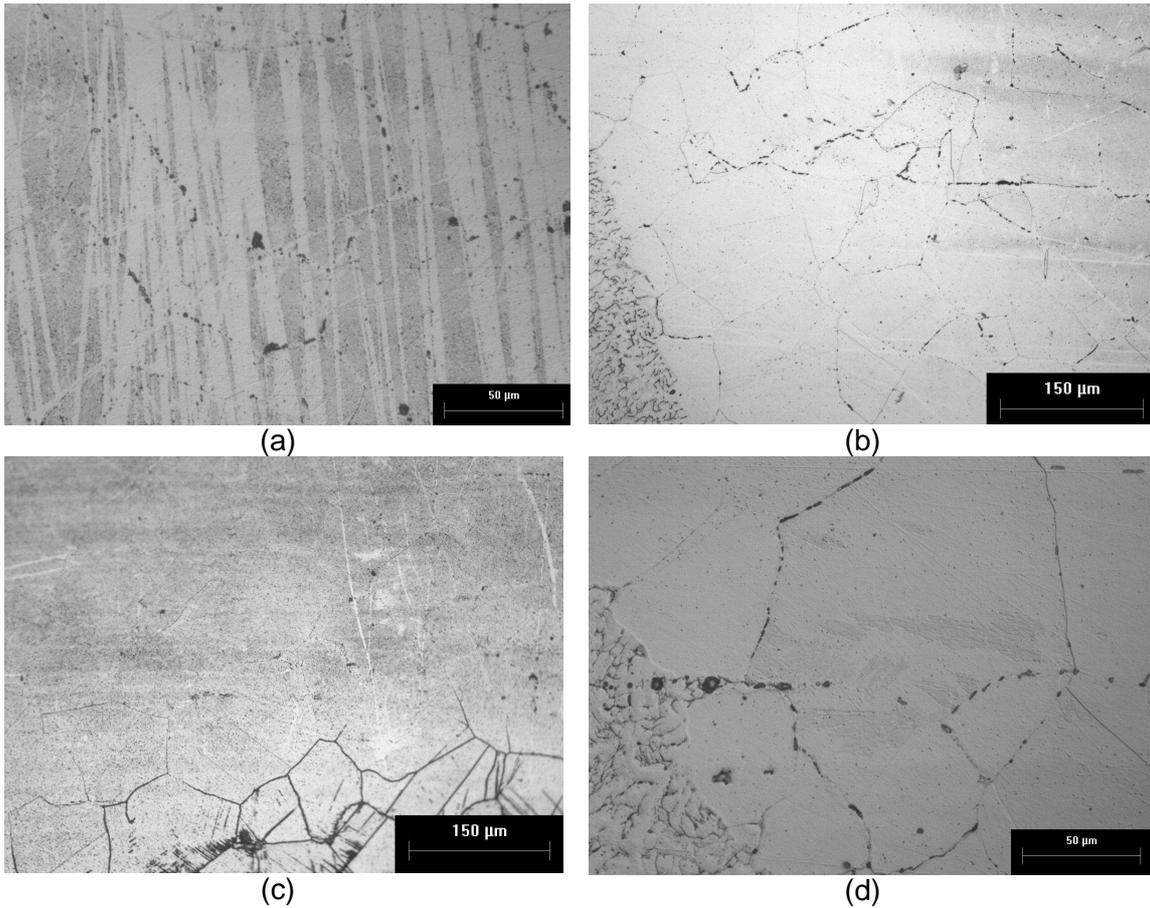


Figura 4.7: Micrografias de amostras de junta soldada da curva III com TTPS de estabilização seguido de envelhecimento (a) F1 - Região de MB (centro); (b) F1 - Região de ZAC/ZL/MS; (c) F1 - Região de MB (superfície); (d) F1 - Região de ZAC/ZL/MS. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

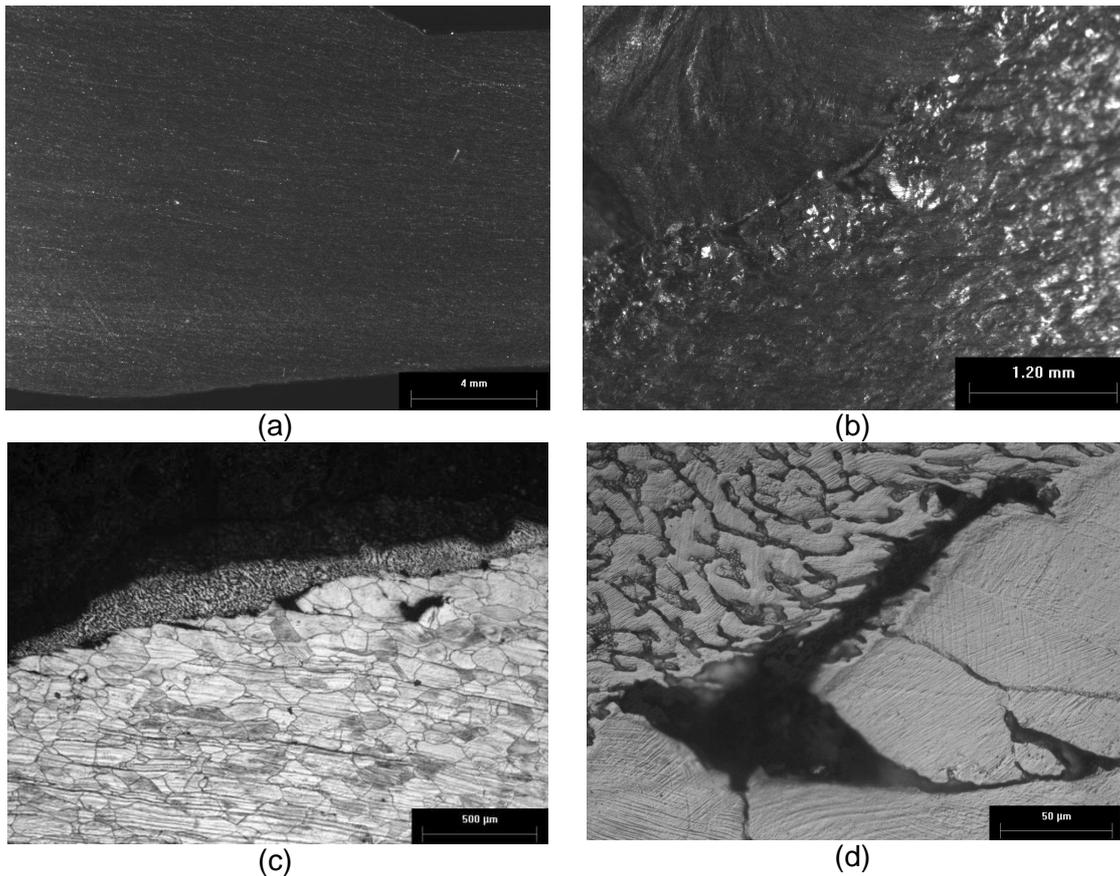


Figura 4.8: Junta soldada da curva III submetida apenas ao envelhecimento após a operação de soldagem (F2) (a) Macrografiada seção transversal do corpo-de-prova antes do ensaio de dobramento de acordo com ASTM A-262 - Prática E; (b) Macrografiada seção transversal do corpo-de-prova após o ensaio de dobramento; (c) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras; (d) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

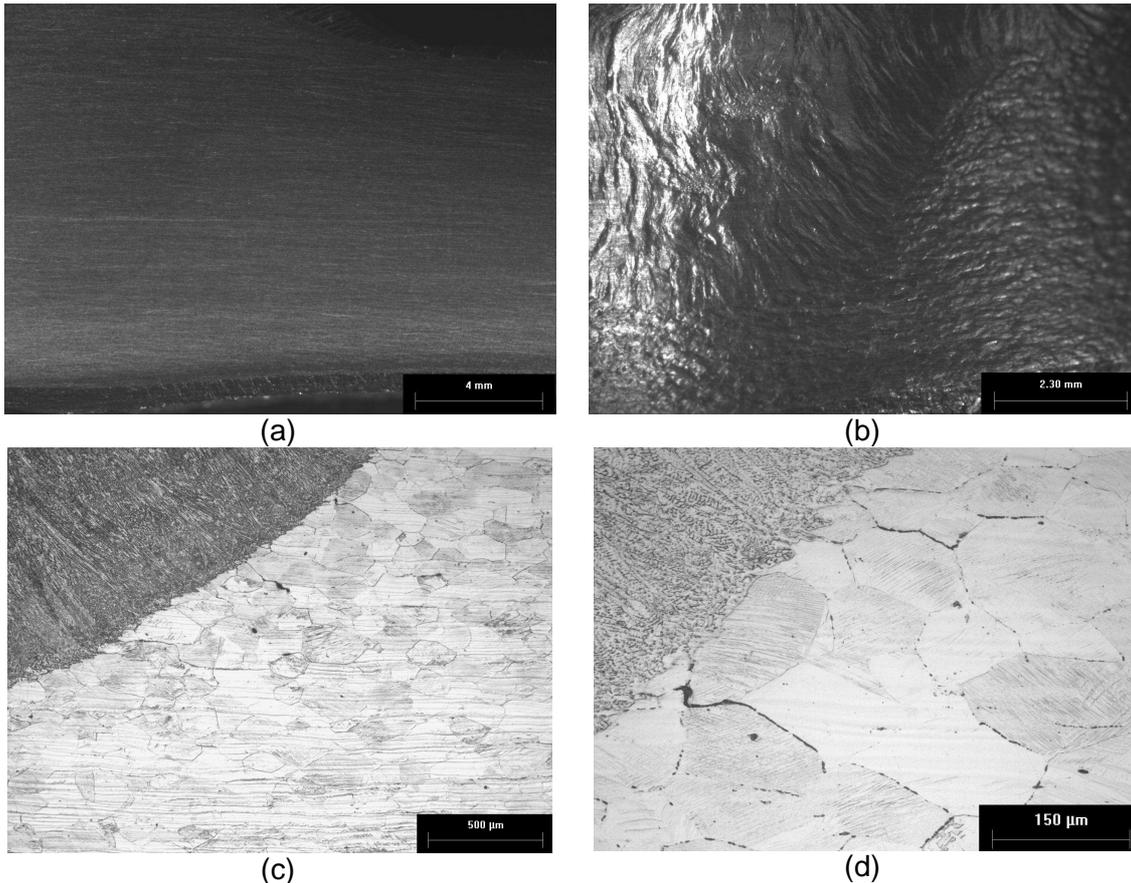


Figura 4.9: Junta soldada da curva III com TTPS de estabilização seguido de envelhecimento (F1) (a) Macrografia da seção transversal do corpo-de-prova antes do ensaio de dobramento de acordo com ASTM A-262 – Prática E; (b) Macrografia da seção transversal do corpo-de-prova dobrado; (c) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras; (d) Micrografia da região de ZAC/ZL/MS da junta soldada do corpo-de-prova dobrado para visualização de microtrincas/fissuras. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as micrografias obtidas a partir do ataque metalográfico segundo a norma ASTM A-262 - Prática A, nas regiões de MB e de interfaces entre ZAC/ZL/MS da junta soldada da curva III, confeccionada com aço inoxidável austenítico estabilizado ao Nb, nas condições de envelhecimento e TTPS seguido de envelhecimento, respectivamente.

As Figuras 4.6a e 4.7a tratam das micrografias na região de MB (no centro do corpo-de-prova), enquanto que as Figuras 4.6c e 4.7c consideram as regiões de superfície do MB. Comparando-se centro e superfície, na condição submetida apenas ao envelhecimento (Figuras 4.6a e 4.6c), observou-se que os tamanhos de grão do centro foram maiores que os da superfície, possivelmente em razão da região

superficial sofrer com mais intensidade as variações de energia, causadas pelos tratamentos térmicos.

A aplicação de TTPS de estabilização (Figura 4.7a) antes do envelhecimento, na região central do MB, proporcionou uma maior uniformidade e maior tamanho de grãos que com apenas submetido ao envelhecimento (Figura 4.6a). Nas regiões de centro do MB, independentemente, das condições térmicas impostas, não foram verificados contornos de grão austeníticos completamente circundados por precipitações de finos carbonetos secundários do tipo  $M_{23}C_6$ , mas apenas parcialmente nos contornos de grão e no interior destes, bem como foram observados, provavelmente, precipitados não dissolvidos de NbC.

Nas regiões de superfície do MB (Figuras 4.6c e 4.7c), observou-se que na condição onde apenas o envelhecimento foi aplicado (Figura 4.6c) ocorreu uma maior uniformidade de localizações de precipitações, enquanto que na condição de submissão ao TTPS de estabilização seguido de envelhecimento (Figura 4.7c), apenas os grãos da extrema superfície foram completamente circundados de precipitados de finos carbonetos secundários do tipo  $M_{23}C_6$ . É importante observar que a região de superfície é sempre muito instável e a dispersão de carbonetos secundários é tanto mais fina quanto menor a temperatura e o tempo de permanência em temperaturas elevadas.

Considerando-se as regiões de interfaces de ZAC/ZL/MS da junta soldada, na condição em que foi realizado apenas o envelhecimento pós-soldagem (Figuras 4.6b e 4.6d) observaram-se precipitações de fase metaestável  $M_{23}C_6$  (com melhor favorecimento cinético) circundando por completo quase todos os grãos austeníticos, evidenciando-se as microestruturas tipo “*ditch*”, comprovando-se a elevada sensitização sofrida na região da ZAC. Já na situação em que foi adotado o TTPS de estabilização com o posterior envelhecimento (Figuras 4.7b e 4.7d), ocorreram precipitados de carbonetos  $M_{23}C_6$  ao longo dos contornos de grão, entretanto de característica “dual”, além de partículas grosseiras de Nb(C,N) (Figura 4.7d), bem como carbonetos de NbC mais finos (Figura 4.7b) e de NbC mais grosseiros (Figura 4.7d) no interior dos grãos, mediante observações de morfologias. Os carbonetos do tipo MC, mais estáveis que os do tipo  $M_{23}C_6$ , surgem nas amostras estabilizadas a partir da dissolução destes últimos, principalmente em longos tempos de envelhecimento.

Um segundo ensaio realizado nas juntas soldadas envelhecidas foi o proposto por meio da norma ASTM A-262 - Prática E, em que após as amostras analisadas ficarem submetidas às condições desfavoráveis de meio corrosivo (em solução de 6%<sub>peso</sub> de  $CuSO_4$  e 16%<sub>peso</sub> de  $H_2SO_4$ , em ebulição durante 15 h) houve um

procedimento de teste de dobramento na região de interesse, em que nesse estudo concentrou-se na interface ZAC/ZL/MS, visando observar a ocorrência de trincas em consequência de corrosão intergranular, obtendo-se as macrografias e micrografias presentes no conjunto de Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente, nas condições de juntas soldadas submetidas apenas ao envelhecimento, e ao TTPS de estabilização seguido de envelhecimento.

As Figuras 4.8a/4.9a e 4.8b/4.9b apresentam, respectivamente, as imagens de macrografia da região da ZAC das juntas soldadas antes e depois do ensaio de dobramento. As imagens presentes nas Figuras 4.8a e 4.9a, antes do dobramento, assim como após o dobramento para a Figura 4.9b (junta soldada com TTPS de estabilização seguido de envelhecimento), não evidenciaram a presença de trincas, mas apenas após o dobramento, para a condição de junta soldada submetida apenas ao envelhecimento (Figura 4.8b), observaram-se trincas nas interfaces de ZAC/ZL/MS, consequência do fenômeno de corrosão intergranular sofrido pela junta soldada na região da ZAC.

De modo a realizar uma verificação mais específica de microtrincas presentes, foram utilizadas micrografias com ataque eletrolítico de ácido oxálico das regiões de interfaces de ZAC/ZL/MS nos corpos-de-prova dobrados mecanicamente, indicados nas Figuras 4.8c, 4.8d, 4.9c e 4.9d. A partir das Figuras 4.8c e 4.8d, com a submissão de envelhecimento e com a falta de TTPS de estabilização na junta soldada, nas regiões de contornos de grão, de mais alta energia, com a presença de precipitados de carbonetos de  $M_{23}C_6$ , além de corrosão intergranular, como efeito prático do dobramento mecânico, comprovaram-se as fraturas sofridas na ZAC das juntas soldadas, principalmente nas imediações da ZL, paralelas ao MS, com inúmeras trincas de mais de 200  $\mu\text{m}$  de comprimento, enquanto que na situação onde se realizou o TTPS de estabilização seguido do envelhecimento (Figuras 4.9c e 4.9d) apareceram apenas algumas poucas microtrincas nos contornos de grão que, diferentemente dos casos sem TTPS de estabilização, não podem ser visualizadas a olho nu ou por meio de macrografia. A norma ASTM A-262 determina que os corpos-de-prova dobrados devam, necessariamente, ser examinados sob baixas ampliações (entre 5x e 20x), e na própria Figura 4.9c (ampliação de 50x) essas microtrincas já aparentam ter menores efeitos fragilizantes.

Dessa forma, verificou-se que a necessidade de TTPS da região da ZAC da junta soldada torna-se uma prática efetiva para evitar as trincas intergranulares. Além disso, essas poucas microtrincas representadas nas Figuras 4.9c e 4.9d não parecem ter ligação direta com o dobramento mecânico propriamente dito, mas sim decorrente ao TTPS realizado. Ao submeter o componente a uma determinada carga, a

deformação ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão, resultando em trincamento intergranular.

#### 4.2.2 - DL-EPR

De modo a avaliar quantitativamente a susceptibilidade à ocorrência de sensitização em diferentes regiões das juntas soldadas das curvas II e III (principalmente MB e ZAC), a técnica de DL-EPR foi utilizada, com os gráficos de densidade de corrente ( $A/cm^2$ ) x potencial ( $V_{ECS}$ ) na Figura 4.10, e graus de sensitização em cada uma das regiões da junta soldada, de modo a verificar a ocorrência de regiões quantitativamente sensitizadas ou não, na Figura 4.11, bem como os conjuntos de Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, com macrografias e micrografias das juntas soldadas da curva II, nas condições “como recebida” (região de MB), apenas envelhecimento, e com TTPS de estabilização seguido de envelhecimento (regiões de MS/ZL/ZAC/MB e de MB), respectivamente.

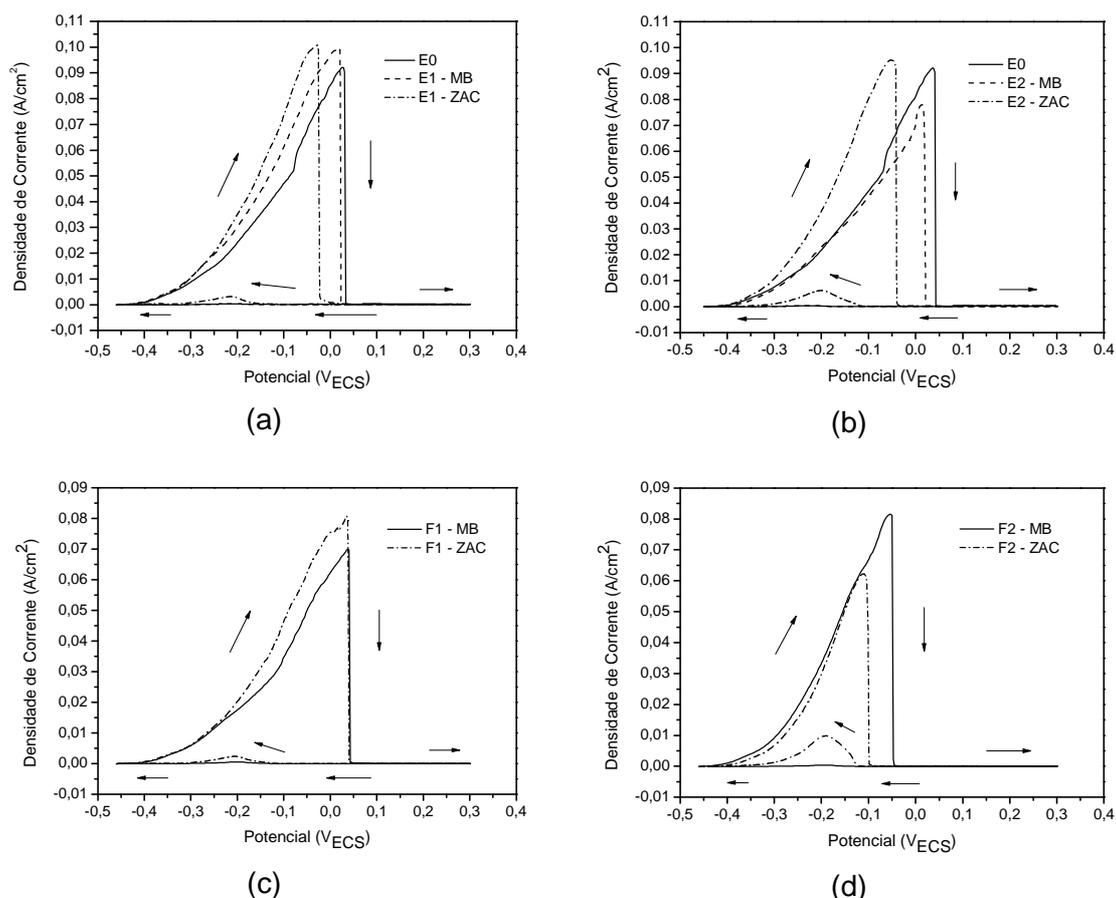


Figura 4.10: Gráficos de densidade de corrente x potencial do eletrodo de calomelano saturado extraídos a partir de diferentes regiões das juntas soldadas das curvas II e III mediante o ensaio de DL-EPR.

Grau de Sensitização (%)	16%				
	15%				15,80%
	14%				
	13%				
	12%				
	11%				ZAC
	10%				
	9%				
	8%				
	7%				
	6%				6,57%
	5%				Sensitizado
	4%				Não sensitizado
	3%			3,13%	
	2%			ZAC 2,95%	
	1%				
	0,75%		0,76%		
	0,50%	MB 0,32%	MB		0,47%
	0,25%				MB
0%		0,27%		0,42%	
	<b>AISI 347 "como recebido"</b>	<b>Curva de AISI 347 soldada e estabilizada e após 100 h de envelhecimento</b>		<b>Curva de AISI 347 soldada e e após 100 h de envelhecimento</b>	

Figura 4.11: Indicação dos limites de graus de sensitização (%) obtidos para cada uma das condições de corpo-de-prova em cada uma das regiões (MB e/ou ZAC) nas juntas soldadas das curvas II e III.

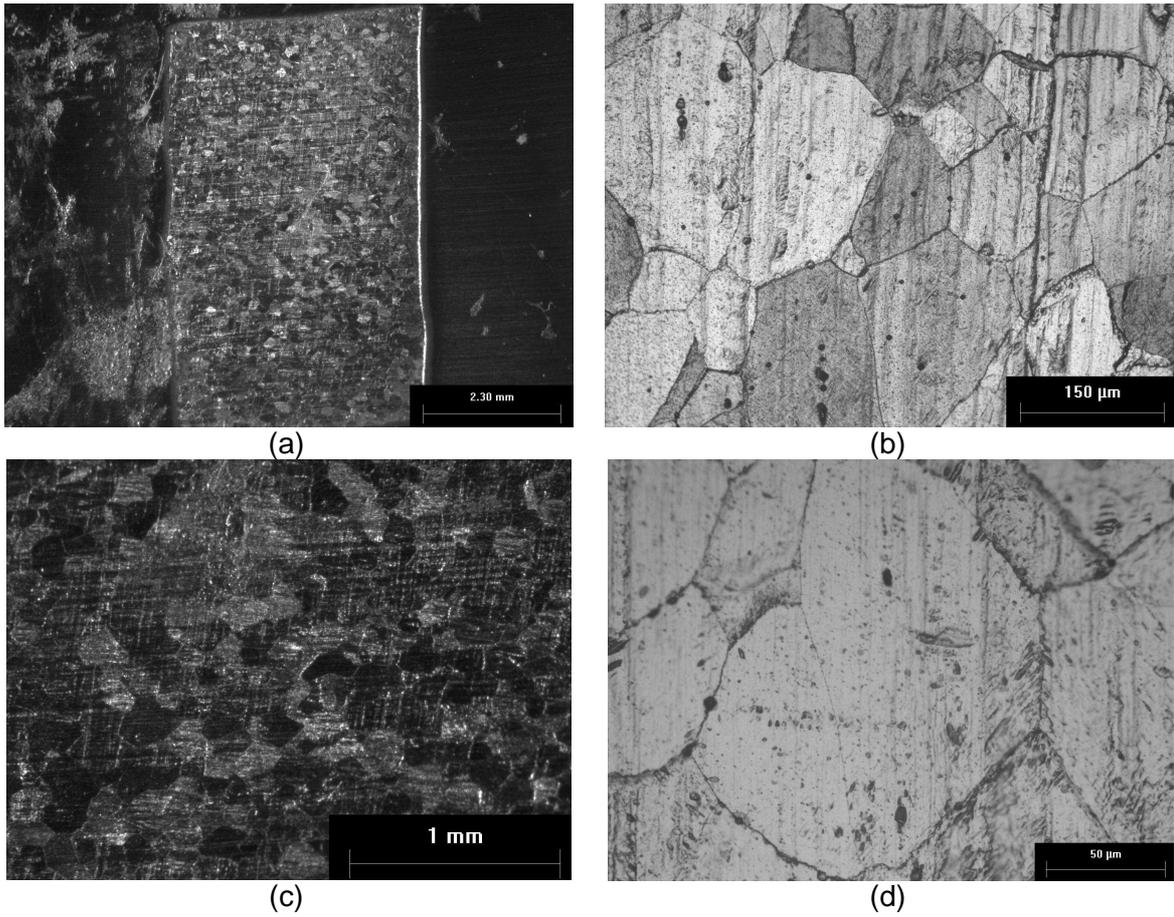


Figura 4.12: Imagens da curva II na condição “como recebida”, composta apenas de MB, apenas com os tratamentos térmicos de fabricação, sem passar por estabilização e/ou envelhecimento posterior (E0), nas regiões de ensaios de DL-EPR.

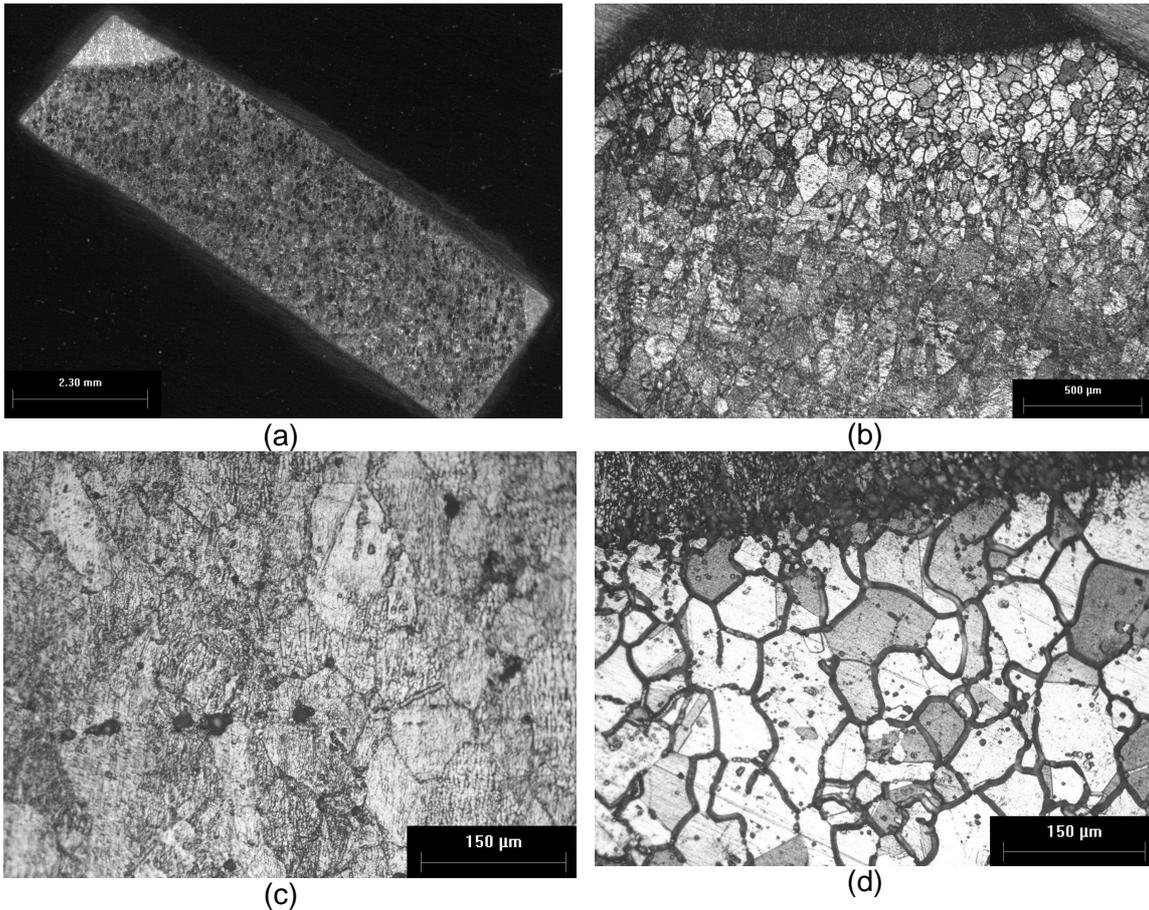


Figura 4.13: Imagens da junta soldada da curva II submetida apenas ao envelhecimento (E2) (a) Macrografia da região do ensaio de DL-EPR; (b) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC/MB; (c) Micrografia da região de MB; (d) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC.

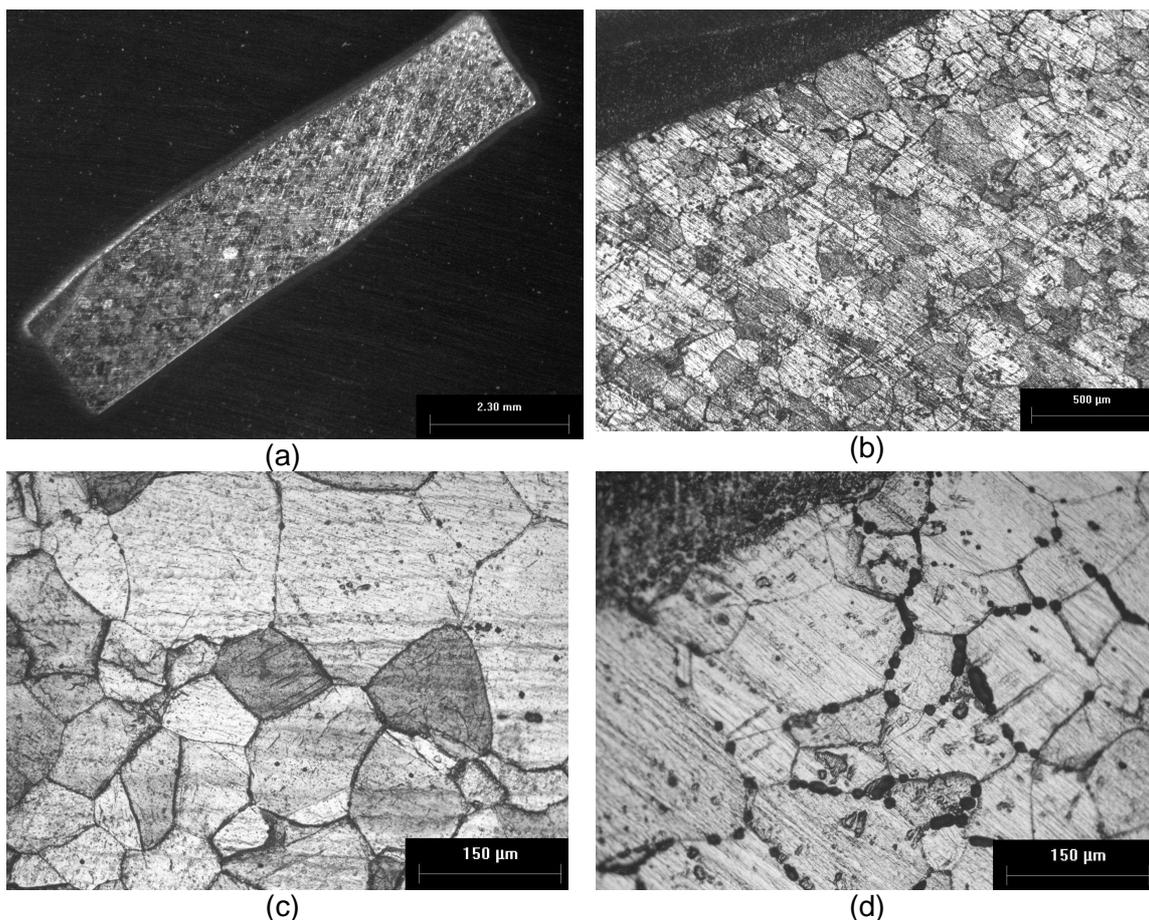


Figura 4.14: Imagens da junta soldada da curva II submetida ao TTPS de estabilização e envelhecimento (E1) (a) Macrografia da região do ensaio de DL-EPR; (b) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC/MB; (c) Micrografia da região de MB; (d) Micrografia das regiões de MS/ZL/ZAC.

A partir do conjunto de gráficos da Figura 4.10, tem-se representados os casos de E0 (“como recebido”, com tratamento térmico originário de fábrica e sem envelhecimento), E1 e F1 (com TTPS de estabilização e envelhecido) e E2 e F2 (apenas submetido ao envelhecimento), para as curvas II (grupo E) e III (grupo F). Observou-se que apenas nas regiões de ZAC (Figuras 4.13b, 4.13d, 4.14b e 4.14d) aconteceram sensitização, em maior ou menor grau, mediante a elevação das curvas de reativação, independente de terem ou não sofrido TTPS de estabilização antes do envelhecimento, entretanto, com o tratamento térmico de estabilização aplicado, as curvas de reativação tiveram elevações mais discretas, obtendo-se graus de sensitização em torno de 3,13% para E1 e 2,95% para F1, considerados aceitáveis por estarem abaixo do limite de 5%. Enquanto que, na situação sem qualquer TTPS, mas apenas o envelhecimento, o grau de sensitização subiu para o valor de 6,57%, para E2 e 15,80%, para F2, tal como evidenciando pelos grãos completamente envolvidos

de carbonetos  $M_{23}C_6$  apresentados nas Figuras 4.13b e 4.13d, na região da ZAC das juntas soldadas submetidas apenas ao envelhecimento.

Uma baixa energia de soldagem pode limitar, porém por si não consegue eliminar o fenômeno de sensitização em uma região de ZAC de junta soldada de aço inoxidável austenítico sem TTPS. Então, a razão para o valor de grau de sensitização de F2 ser bastante superior que para E2, decorre, provavelmente, das faixas de aportes de calor (embora consideradas baixas) atingidas na curva III, relacionada à junta soldada que originou a amostra F2, terem sido maiores que as da curva II, correspondente à junta soldada da amostra E2, conforme parâmetros de soldagem comparados nas Tabelas 3.4 e 3.5, em praticamente todas as camadas.

A respeito dos conjuntos de Figuras 4.12, 4.13c e 4.14c, que tratam das macrografias e micrografias em regiões de MB, o fenômeno de sensitização nessas regiões da junta soldada foi irrisório, com valores de grau de sensitização inferiores a 0,76%, tal como apresentados na Figura 4.11, visto que a influência do ciclo térmico do processo de soldagem capaz de provocar alterações microestruturais foi mínima, não se observando grãos completamente envolvidos de precipitados de carbonetos  $M_{23}C_6$ , mas apenas em algumas regiões de contornos de grãos (Figuras 4.12b, 4.12d, 4.13c, 4.14c) além de precipitados de carbonetos secundários finos de NbC e partículas de Nb(C,N) no interior de grãos.

### **4.3 - Considerações sobre TTPS**

A aplicação de TTPS de solubilização, objetivando-se dissolver total ou parcialmente os carbonetos, principalmente os precipitados descontínuos e os filmes de carbonetos presentes em contornos de grão, aumenta a ductilidade do material, efetuando-se, posteriormente, um envelhecimento em que se controla a precipitação de carbonetos secundários, podendo-se inclusive obter uma precipitação mais intensa desses carbonetos que resulta em maior resistência à fluência. Ao submeter um material a uma maior temperatura de solubilização há uma melhora na distribuição de carbonetos secundários precipitados no interior dos grãos, devido à distribuição mais uniforme dos elementos que os compõem (PADILHA; GUEDES, 2004).

O inconveniente da necessidade de realização do TTPS de solubilização reside no fato de que além das temperaturas necessárias serem bastante elevadas (superiores a 1000 °C), dificultando-se a logística em campo, há a possibilidade de ocorrência de tensões térmicas geradas na região da ZAC de peças soldadas de grande diâmetro e/ou espessura. Dessa maneira, mesmo com a necessidade de execução de tratamento térmicos pós-soldagem em regiões de ZAC de peças de

aço inoxidável austenítico estabilizado ao Nb para se evitar sensitização, uma das alternativas de melhor viabilidade operacional e de característica técnica semelhante ao da solubilização é a aplicação de TTPS de estabilização, apenas. Então, nas juntas soldadas foram estudadas basicamente duas condições de tratamentos: i) estabilização seguida de envelhecimento a 600 °C durante 100 h; ii) apenas envelhecimento nas mesmas condições de temperatura e tempo da anterior, em duplicata (juntas soldadas E e F).

Na região do MB, diferente da ZAC, torna-se indiferente a realização de TTPS, visto que o tratamento dado originalmente pelo fabricante nesses materiais estabilizados ao Nb é suficiente para evitar a sensitização, enquanto que na ZAC da junta soldada, em decorrência dos aportes de calor proporcionadas pela soldagem e com o envelhecimento na faixa crítica de temperatura de sensitização, há forte tendência de desestabilizar essa região, requerendo-se dessa forma uma nova reestabilização antes de submeter as juntas soldadas ao envelhecimento em serviço.

## 5. CONCLUSÕES

Como considerações finais do trabalho, destacam-se os seguintes pontos:

- A realização de operação de soldagem na elaboração de juntas soldadas de aço AISI 347, sem a condução de tratamento térmico pós-soldagem, exerceu um efeito destrutivo da estabilização ao nióbio original de fábrica dos componentes, principalmente na região da zona afetada pelo calor, ao submetê-los às condições críticas de susceptibilidade ao fenômeno da sensitização.
- As execuções de tratamentos térmicos pós-soldagem de solubilização em toda a peça soldada seguida de estabilização localizada na zona afetada pelo calor, ou apenas de aplicação de estabilização localizada, foram meios eficazes de prevenção de corrosão intergranular em juntas soldadas submetidas às condições críticas de sensitização.
- O tratamento térmico pós-soldagem de estabilização da junta soldada de aço estabilizado não se tornou necessário em toda a peça soldada, visto que na região do metal de base, a estabilização ao nióbio original de fábrica demonstrou ser suficiente para prevenir a sensitização, requerendo-se apenas uma reestabilização local da zona afetada pelo calor.
- Caso as condições em serviço de um componente soldado de aço inoxidável estabilizado ao nióbio se situem, por exemplo, em faixa de temperatura de até 450 °C, não se faz necessário realizar tratamentos térmicos pós-soldagem, tanto nas partes soldadas como nas não-soldadas, ou seja, a estabilização original torna-se uma medida suficiente para prevenção do fenômeno da sensitização da junta soldada.
- Em situações onde os serviços são superiores a 450 °C, mas em um patamar uniforme de 600 °C, por exemplo, requer-se a realização local de tratamento térmico de estabilização na junta soldada, principalmente na zona afetada pelo calor. Porém, se houver grande variação de temperatura de serviço na peça soldada, de 550 °C a 700 °C, por exemplo, torna-se aconselhável a condução de tratamentos térmicos de solubilização de toda a peça soldada seguido de estabilização local da zona afetada pelo calor.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Tal como realizado a avaliação de corrosão intergranular na região da ZAC de juntas soldadas de aço inoxidável austenítico estabilizado com Nb (AISI 347), submetidos a diferentes condições de TTPS e de envelhecimento, sugere-se executar estudo semelhante para as juntas soldadas de aço estabilizado com Ti (AISI 321), de modo a se verificar e constatar a necessidade de realização de tratamento térmico para prevenir a ocorrência de sensitização e de corrosão intergranular em juntas soldadas de aço estabilizado.
- Assim como executado o estudo de avaliação de sensitização aos das regiões da ZAC e da ZL das juntas soldadas, sugere-se esse mesmo estudo em diferentes pontos do MS, tanto por meio das técnicas qualitativas da norma ASTM A-262, quanto através das quantitativas de DL-EPR.
- Assim como simuladas as condições críticas de envelhecimento e realizados os testes de corrosão, porém em escala de bancada, tem-se como sugestão prática a monitoração em campo da susceptibilidade à corrosão intergranular de tubulações e/ou equipamentos confeccionados em aço inoxidável austenítico estabilizado ao Nb ou ao Ti, submetidos a diferentes tratamentos térmicos e condições de operação, mediante técnicas não-destrutivas de DL-EPR e de LEIS, em diferentes regiões das juntas soldadas e de metal de base.
- Realização de verificação microscópica dos precipitados de carbonetos e/ou defeitos oriundos da sensitização, nas diferentes regiões das juntas soldadas, de maneira mais detalhada, através de técnicas de MEV e MET.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANÔNIMO, **Creep and stress rupture failures**, Failure Analysis and Prevention, vol. 11, ASM Handbook, *ASM International*, 2002, p. 1530 – 1683
- API-530, **Calculation of heater tube thickness in petroleum refineries**, API, 2003
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., **Ciência e engenharia dos materiais**, São Paulo: Cengage, 594 p., 2008
- ASTM A-262, **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels**, *ASTM International*, 2010
- ASTM A-403, **Standard specification for wrought austenitic stainless steel piping fittings**, *ASTM International*, 2007
- ASTM G-108, **Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steels**, *ASTM International*, 1994
- BRACARENSE, A. Q., **Processo de soldagem TIG - GTAW**, 2000, Disponível em: <[www.infosolda.com.br/new\\_site/getFile.php?t=d&i=125](http://www.infosolda.com.br/new_site/getFile.php?t=d&i=125)> Acesso em: 26 ago. 2012
- BRANDI, S. D., **Processo TIG** in: Soldagem: processos e metalurgia / coordenação: WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELLO, F. D. H., São Paulo: Blücher, 1992
- CALLISTER JR., W. D., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 5. ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 589 p., 2002
- CAMPOS, C. V. F., **Suscetibilidade à corrosão sob tensão dos aços AISI 321 e 347 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub>**. 2003. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.
- FEDELE, R., **Corrosão intergranular em juntas soldadas - Parte II**, Bohler Thyssen Newsletter, 6 ed., 2010a, Disponível em: <<http://btwbr.com.br/files/boletins/Corrosao%20intergranular%20em%20juntas%20soldadas%20-%20PARTE%20II.pdf>> Acesso em: 12 set. 2011
- FEDELE, R., **Corrosão intergranular em juntas soldadas - Parte III**, Bohler Thyssen Newsletter, 7 ed., 2010b, Disponível em: <[http://www.pp7.com.br/bohler/news\\_julho/pdf/bohler\\_aplicacoes\\_corrosao.pdf](http://www.pp7.com.br/bohler/news_julho/pdf/bohler_aplicacoes_corrosao.pdf)> Acesso em: 12 set. 2011
- COLPAERT, H., **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**, 4 ed., São Paulo: Blücher, 672 p., 2008
- FERREIRA, W. E. I., **Influência dos parâmetros de soldagem na sensitização de juntas soldadas em aço inoxidável austenítico AISI 316 soldadas pelo processo TIG**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, São Luís
- FRITZ, J. D., **Effects of metallurgical variables on the corrosion of stainless steels**, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, vol. 13a, ASM Handbook, *ASM International*, 2003, p. 266 - 274
- GENTIL, V., **Corrosão**, 4. ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 341 p., 2003

- GIMENES JR., L., **Tratamento térmico em juntas soldadas**, 38 p., 1997
- GOLDSBERRY, C., **Hot-Wire TIG: not new but gaining appeal**. Disponível em: <[http://weldingdesign.com/mag/wdf\\_71197/](http://weldingdesign.com/mag/wdf_71197/)> Acesso em: 12 set. 2011
- GRONG, Φ., **Metallurgical modelling of welding**, 2.ed., Throdheim: The Institute of Materials, 620 p., 1997
- GUAN, K.; XU, X.; XU, H.; WANG, Z., **Effect of aging at 700 °C on precipitation and toughness of AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds**, *Nuclear Engineering and Design*, v. 235, p. 2485–2494, 2005
- HAROE, B.; ROSEN, A. WALL, I. W., **Evolution of microstructure of AISI 347 stainless steel during heat treatment**, *Materials Science and Technology*, v. 9, 1993
- HENON, B. K., **Advances in automatic hot wire GTAW (TIG) welding**, Disponível em: <<http://www.arcmachines.com/node/2096>> Acesso em: 23 set. 2011
- KINA, A. Y.; SOUZA, V. M.; TAVARES, S. S. M.; SOUZA, J. A.; ABREU, H.F. G., **Influence of heat treatments on the intergranular corrosion resistance of the AISI 347 cast and weld metal for high temperature services**, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 199, p. 391 - 395, 2008
- LIMA, A. S.; NASCIMENTO, A. M.; ABREU, H. F. G.; LIMA NETO, P., **Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L, 316L, 321 and 347**. *Journal of Materials Science*, v. 40, p. 139 - 144, 2005
- LIMA-NETO, P.; FARIAS, J. P.; HERCULANO, L. F. G.; MIRANDA, H. C.; ARAÚJO, W. S.; JORCIN, J. B.; PÉBÈRE, N., **Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques**, *Corrosion Science*, v. 50, p. 1149-1155, 2008
- LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D. J., **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**, Hoboken: John Wiley & Sons, 357 p., 2005
- LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L., **Recent developments in stainless steels**, *Materials Science and Engineering R*, v. 65, p. 39–104, 2009
- LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; AZKARATE, I.; PELAYO, A., **Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels**, *Materials Science and Engineering A*, v. 229, p. 123-128, 1997
- MACHADO, I. V., **Soldagem & técnicas conexas: processos**, Porto Alegre: editado pelo autor, 477 p., 1996
- MARQUES, P. V.; MODENESI, P. J.; BRACARENSE, A. Q., **Soldagem: fundamentos e tecnologia**, 3 ed., Belo Horizonte: Editora UFMG, 362 p., 2009
- MESSER, B.; OPREA, V.; PHILIPS, T., **Optimized heat treatment of 347 type stainless steel alloys for elevated temperature service to minimize cracking**, *Corrosion 2004 Conference & Expo*, Paper 04640, NACE International, Houston, USA, 2004
- MODENESI, P. J., **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**, v. 1, São Paulo: SENAI-SP, 100 p., 2001

MOURA, V.; KINA, A. Y.; TAVARES, S. S. M.; LIMA, L. D.; MAINIER, F. B., **Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel**, *Journal of Materials Science*, v. 43, p. 536 - 540, 2008

NACE RP 0170, **Protection of austenitic stainless steels and other austenitic alloys from polythionic acid stress corrosion cracking during shutdown of refinery equipment**, *NACE International*, 2004

OH, Y. J.; YOON, J. H.; HONG, J. H., **Carbon and nitrogen effects on sensitization resistance of type 347 stainless steels**, *Corrosion*, v. 56, n. 3, 2000

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

PANOSSIAN, Z., **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, v. 1, 1 ed., São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 280 p., 1993

PARDAL, J. M., **Efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex**. 2009. 411 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro.

PAULO SOBRINHO, P., **Operação fornos**. Disponível em: <[http://www.4shared.com/file/iSdrbjFf/Apostila\\_de\\_FORNOS.htm](http://www.4shared.com/file/iSdrbjFf/Apostila_de_FORNOS.htm)> Acesso em: 26 jan. 2012

PEREIRA, A. H. A., **Limpeza ultra-sônica: overview e estado da arte**, ATCP Engenharia Física, 2010, Disponível em: <<http://www.atcp.com.br/imagens/produtos/ceramicas/artigos/RT-ATCP-02.pdf>>, Acesso em 21 mai 2012

PHULL, B., **Evaluating intergranular corrosion**, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, vol 13a, ASM Handbook, *ASM International*, 2003, p 568–571

PLAUT, R. L.; HERRERA, C.; ESCRIBA, D. M.; RIOS, P. R.; PADILHA, A. F., **A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance**, *Materials Research*, v. 10, n. 4, 453-460, 2007

SAMPAIO, R., **Apostila de fornos de processo**. Disponível em: <[www.ebah.com.br/content/ABAAAA0IIAH/apostila-fornos-processo](http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA0IIAH/apostila-fornos-processo)> Acesso em: 26 jan. 2012

SEDRIKS, A. J., **Corrosion of stainless steels**. 2 ed., New York: John Wiley & Sons, 1996.

SHARGAY, C.; SINGH, A., **Thick wall stainless steel piping in hydroprocessing units - heat treatment issues**, *Corrosion 2002 Conference & Expo*, Paper 02478, *NACE International*, Houston, USA, 2002

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R., **Aços e ligas especiais**, 2 ed., São Paulo: Blücher, 646 p., 2006

SILVA, C. C.; MACHADO, J. P. S. E.; SANT'ANA, H. B.; FARIAS, J. P., **Estudo da sensibilização causada pelo ciclo térmico de soldagem no aço inoxidável superferrítico AISI 444**, 3<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás,

Salvador/BA, 2005

SILVA, E. S., **Efeitos do tratamento térmico de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347**. 2007. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, Universidade Federal do Maranhão, São Luís

SILVA, M. J. G., **Estudo da temperatura de solubilização de aços inoxidáveis austeníticos ASTM A312 TP321 para operação em indústria petroquímica**. 2001. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.

SILVA, M. J. G.; MENDES, M. P.; SOUZA, J. A.; LIMA-NETO, P.; ABREU, H. F. G., **Estudo da sensitização em aços inoxidáveis AISI 321 que operam em refinaria de petróleo em temperaturas entre 500 e 600 °C**. Disponível em: <<ftp://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM315/Artigos%20para%20Semin%20E1rios%20IS2012/inox%20refinaria%20Rodrigo.pdf>> Acesso em: 24 jul. 2012

SOUSA, R.C.; CARDOSO FILHO, J. C.; TANAKA, A. A.; OLIVEIRA, A. C.S.; FERREIRA, W. E. I., **Effects of solution heat treatment on grain growth and degree of sensitization of AISI 321 austenitic stainless steel**, *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 2381 - 2386, 2006

STEIGERWALD, R., **Metallurgically influenced corrosion**, *Corrosion*, vol. 13, *ASM Handbook*, ASM International, 1987, p. 262 - 290

TAVARES, S. S. M.; SOUZA, V. M.; SOUZA, J. A.; KINA, A. Y., **Influência dos tratamentos térmicos de estabilização e solubilização na resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 347 fundido**, *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v.4, n.3, p. 18-22, 2008

TELLES, P. C. S., **Materiais para equipamentos de processo**, 6. ed., Rio de Janeiro: Interciência, 275 p., 2003

TOTTEN, G. E., **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**, Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 820 p., 2007

UMORU, L. E., **Effect of weld type and post weld heat treatment on the corrosion resistance of AISI 321 stainless steel in a tar sand digester**, *Emirates Journal for Engineering Research*, v. 13 (2), p. 45 - 50 2008

VILHENA, C. J. C., **Curso de fornos: I - projeto mecânico**. 1995, Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAA92AAD/projeto-mecanico-fornos>> Acesso em: 18 fev. 2012

WOLYNEC, S., **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, 1. ed., São Paulo: EDUSP, 166 p., 2003

ZEEMANN, A.; ALMEIDA, D. M.; DOMINGUES, G.; COSTA, U. P., **A soldagem GTAW (ou TIG)**. Ensino ABC ABS – Disponível em: <[http://www.abs-soldagem.org.br/centraladm/docs/revistas/A%20soldagem%20GTAW%20\(ou%20TIG\).pdf](http://www.abs-soldagem.org.br/centraladm/docs/revistas/A%20soldagem%20GTAW%20(ou%20TIG).pdf)> Acesso em: 09 set. 2011

## 8. ANEXO 01

Tabela 8.1: Tabela-resumo dos resultados de teste de corrosão por meio da norma ASTM A-262 - Prática A para as diferentes amostras de cordões de solda sobre a curva I (“*bead on pipe*”).

Amostra	Número de cordões	Condição	Região	Tipo de microestrutura
A1_1P	1	CS	MS/ZL/ZAC	Dual
A2_1P	1	CS/Env	MS/ZL/ZAC	Ditch
B1_1P	1	CS/Sol	MS/ZL/ZAC	Dual
B2_1P	1	CS/Sol/Env	MS/ZL/ZAC	Dual
C1_1P	1	CS/Est	MS/ZL/ZAC	Dual
C2_1P	1	CS/Est/Env	MS/ZL/ZAC	Dual
D1_1P	1	CS/Sol/Est	MS/ZL/ZAC	Dual
D2_1P	1	CS/Sol/Est/Env	MS/ZL/ZAC	Dual
A1_2P	2	CS	MS/ZL/ZAC	Dual
A2_2P	2	CS/Env	MS/ZL/ZAC	Ditch
B1_2P	2	CS/Sol	MS/ZL/ZAC	Dual
B2_2P	2	CS/Sol/Env	MS/ZL/ZAC	Dual
C1_2P	2	CS/Est	MS/ZL/ZAC	Step
C2_2P	2	CS/Est/Env	MS/ZL/ZAC	Dual
D1_2P	2	CS/Sol/Est	MS/ZL/ZAC	Dual
D2_2P	2	CS/Sol/Est/Env	MS/ZL/ZAC	Dual

Tabela 8.2: Tabela-resumo dos resultados de teste de corrosão através dos ensaios qualitativos ASTM A-262 - Práticas A e E e quantitativo de DL-EPR para as diferentes regiões de juntas soldadas sobre as curvas II e III.

Amostra	Condição	Região	ASTM A-262 Prática A	ASTM A-262 Prática E	DL-EPR - Grau de Sensitização (%)
E0	CR	MB	Dual	Não avaliado	0,32
E1	CS/Est/Env	MB	Dual	Não avaliado	0,27
E1	CS/Est/Env	MS/ZL/ZAC	Dual	Poucas microtrincas	3,13
E2	CS/Env	MB	Dual	Não avaliado	0,42
E2	CS/Env	MS/ZL/ZAC	Ditch	Muitas trincas macroscópicas	6,57
F1	CS/Est/Env	MB	Dual	Não avaliado	0,76
F1	CS/Est/Env	MS/ZL/ZAC	Dual	Poucas microtrincas	2,95
F2	CS/Env	MB	Dual	Não avaliado	0,47
F2	CS/Env	MS/ZL/ZAC	Ditch	Muitas trincas macroscópicas	15,80

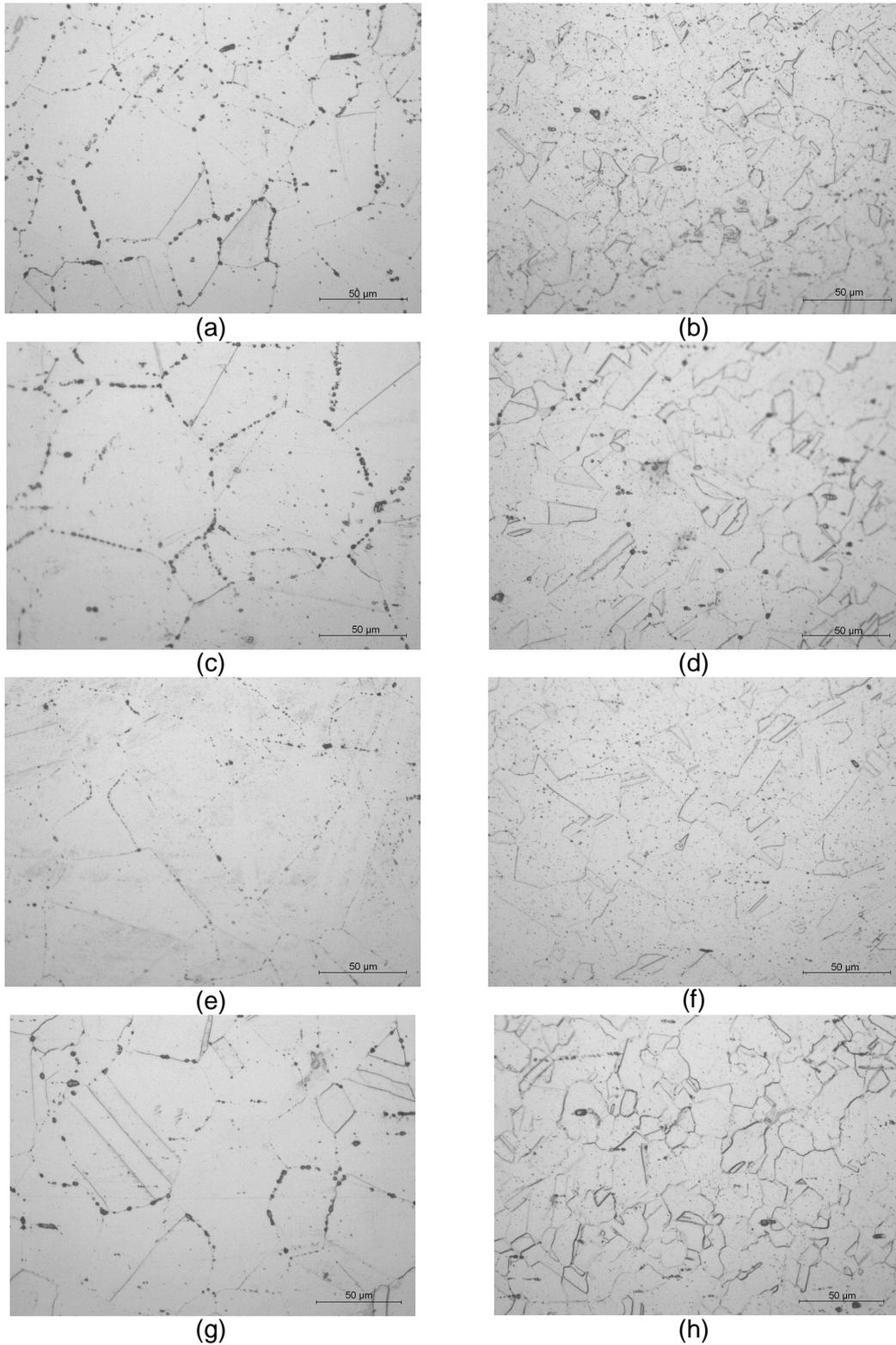


Figura 8.1: Micrografias (a) A1 - MB (centro); (b) A1 - MB (superfície); (c) A2 - MB (centro); (d) A2 - MB (superfície); (e) B1 - MB (centro); (f) B1 - MB (superfície); (g) B2 - MB (centro); (h) B2 - MB (superfície).Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

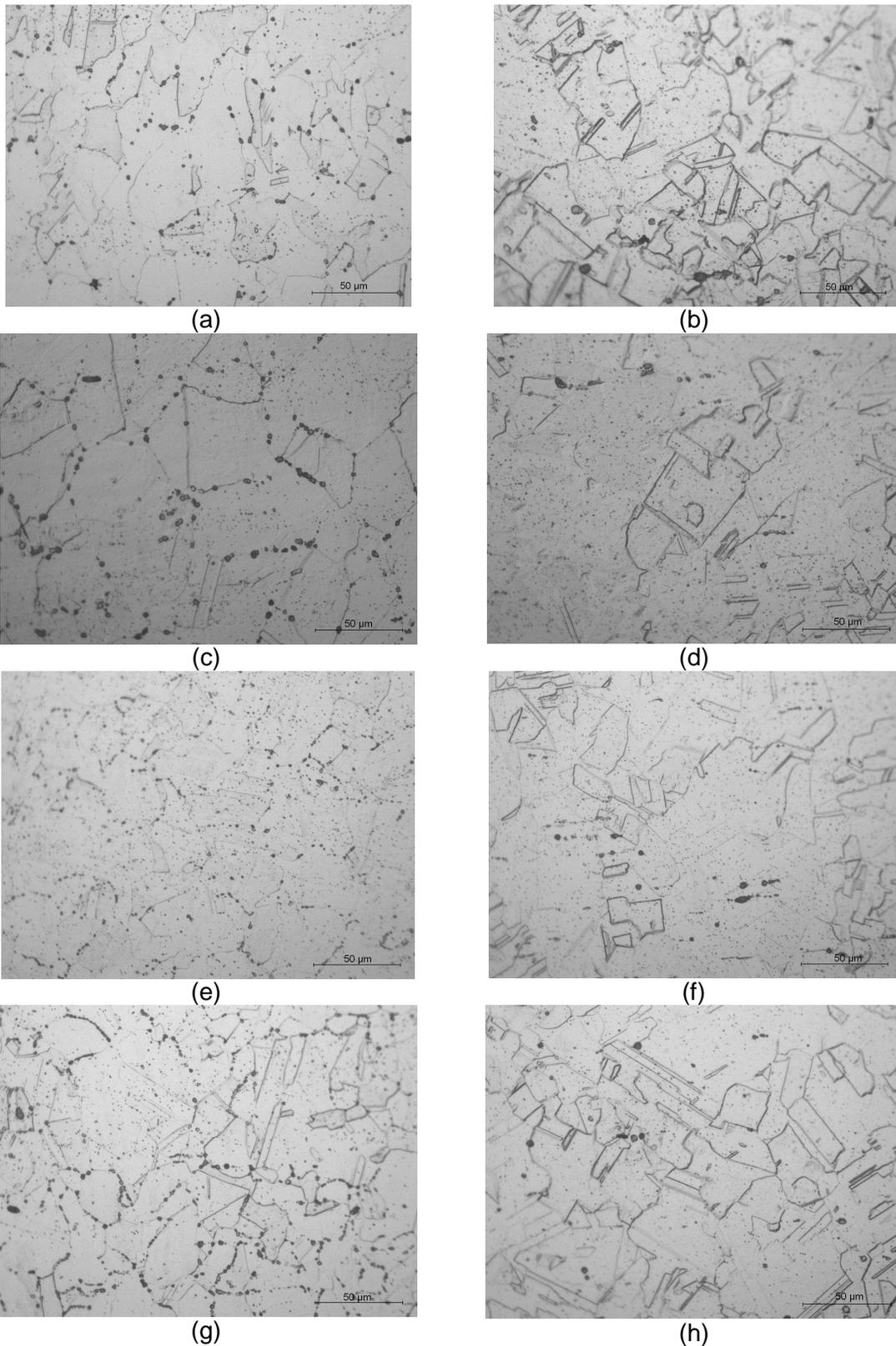
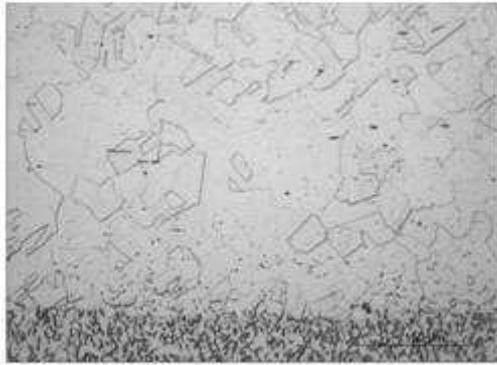
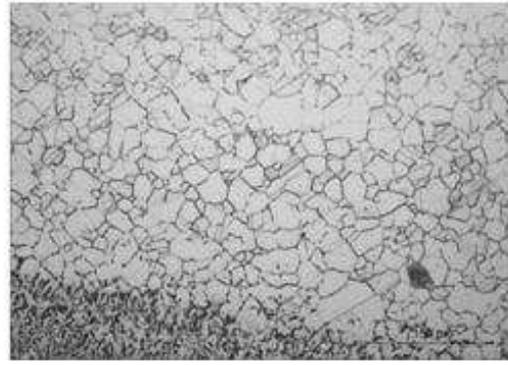


Figura 8.2: Micrografias (a) C1 - MB (centro); (b) C1 - MB (superfície); (c) C2 - MB (centro); (d) C2 - MB (superfície); (e) D1 - MB (centro); (f) D1 - MB (superfície); (g) D2 - MB (centro); (h) D2 - MB (superfície). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.



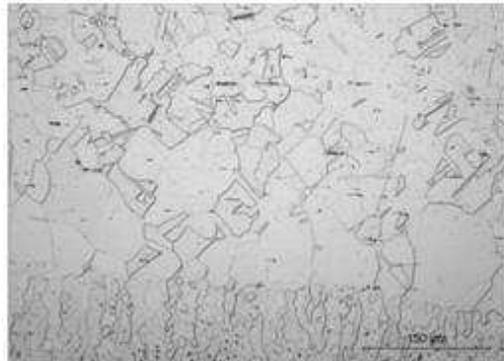
(a)



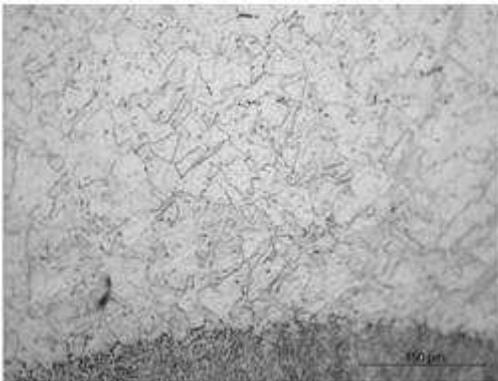
(b)



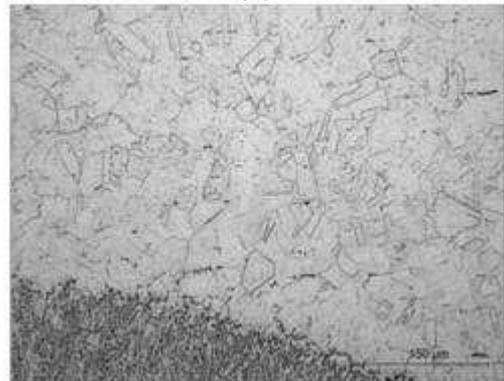
(c)



(d)



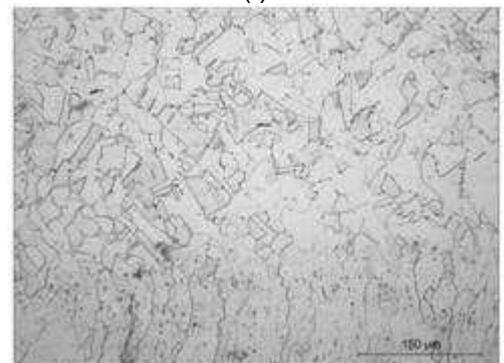
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 8.3: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com apenas 1 cordão de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

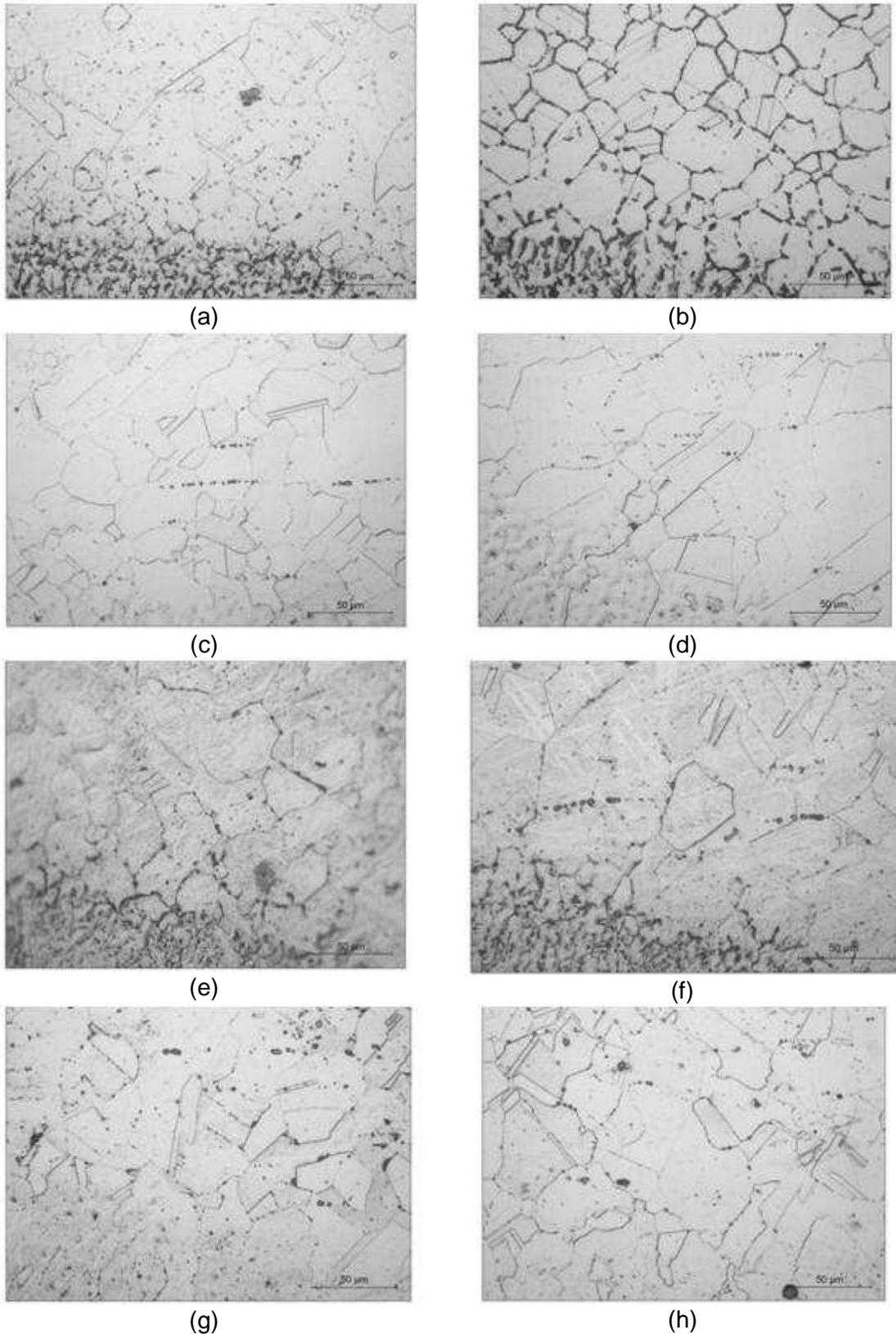


Figura 8.4: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZACnas amostras com apenas 1 cordão de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

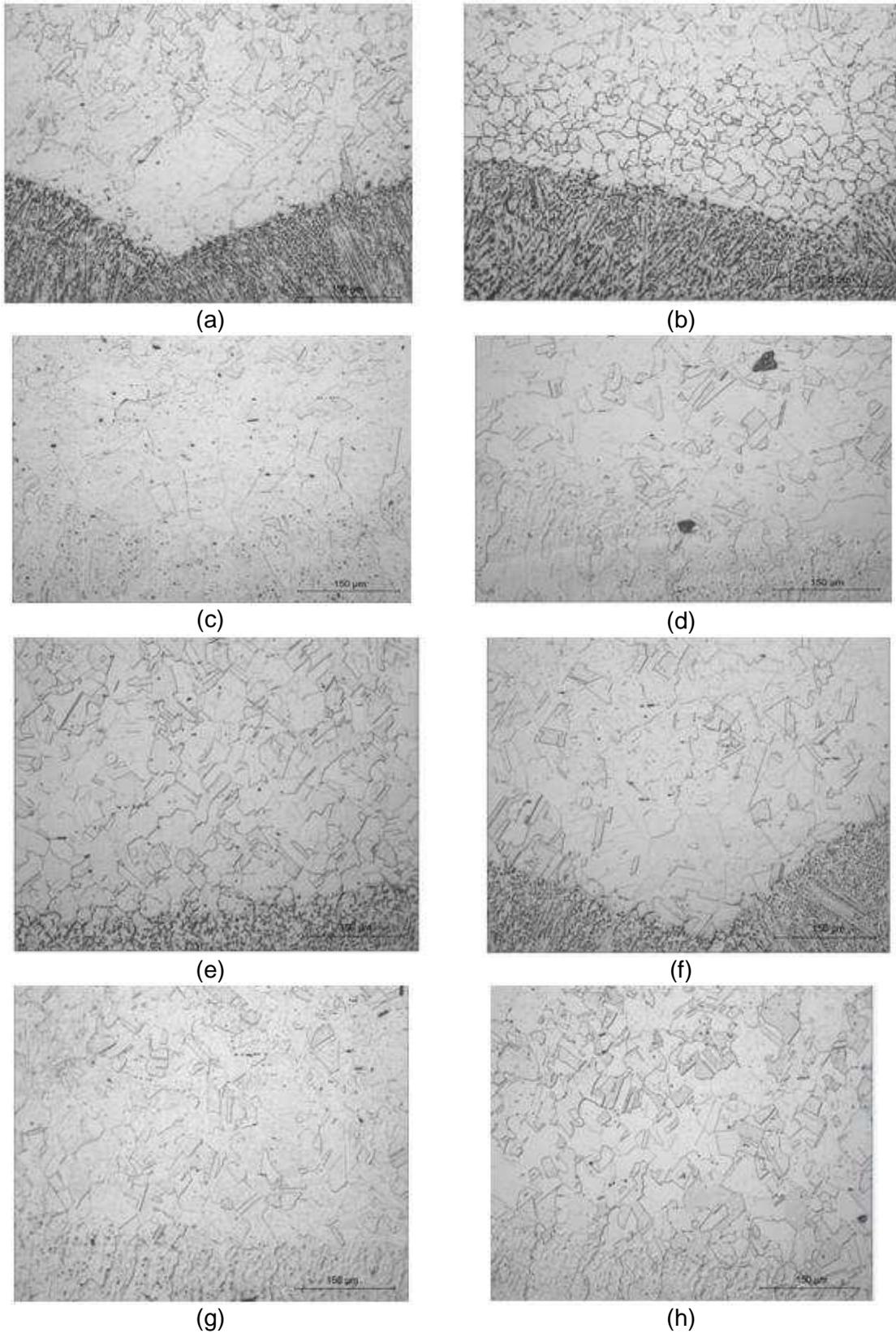


Figura 8.5: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com 2 cordões de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

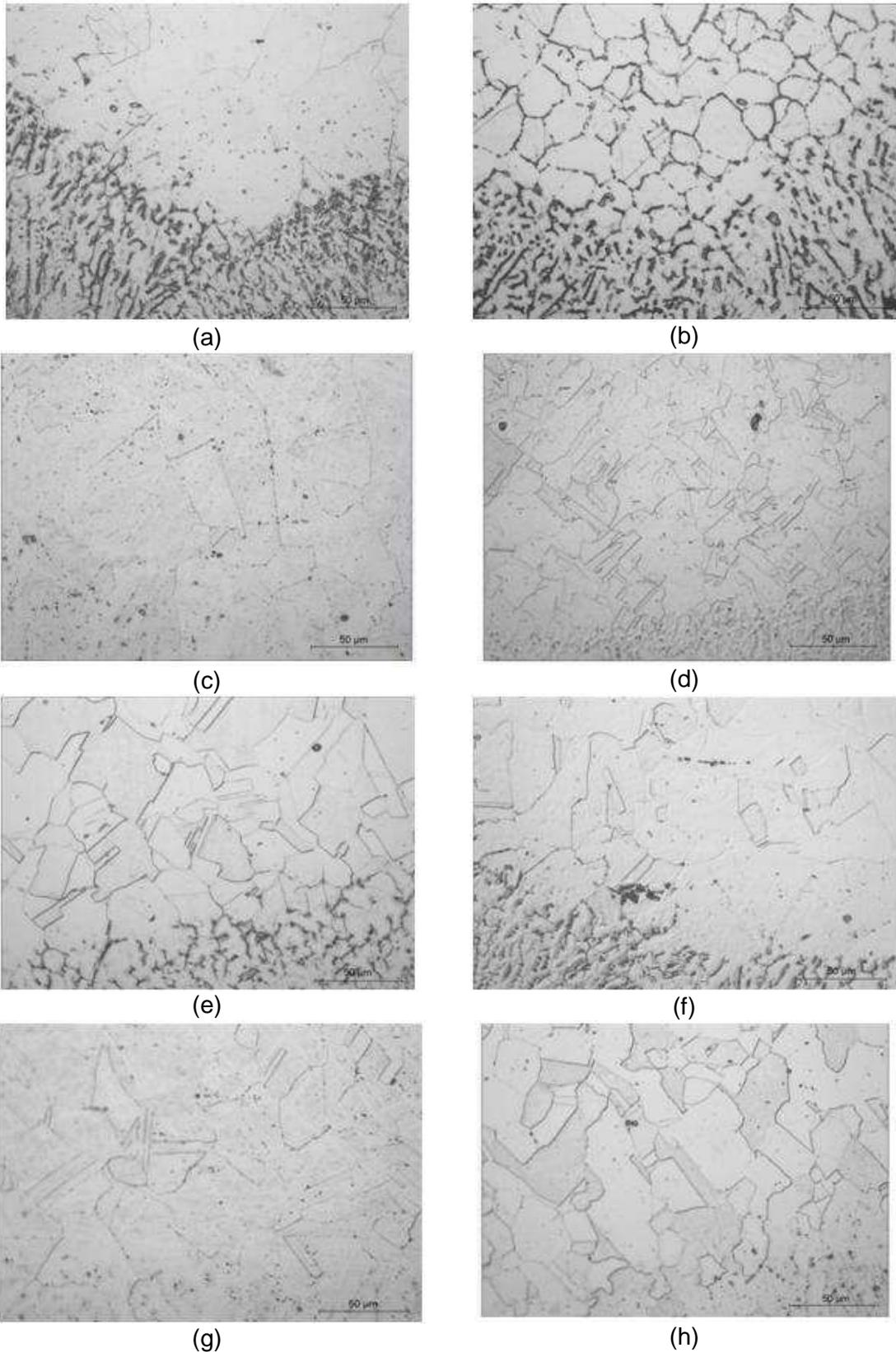


Figura 8.6: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC nas amostras com 2 cordões de solda sobre a curva I (a) A1; (b) A2; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) D1; (h) D2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

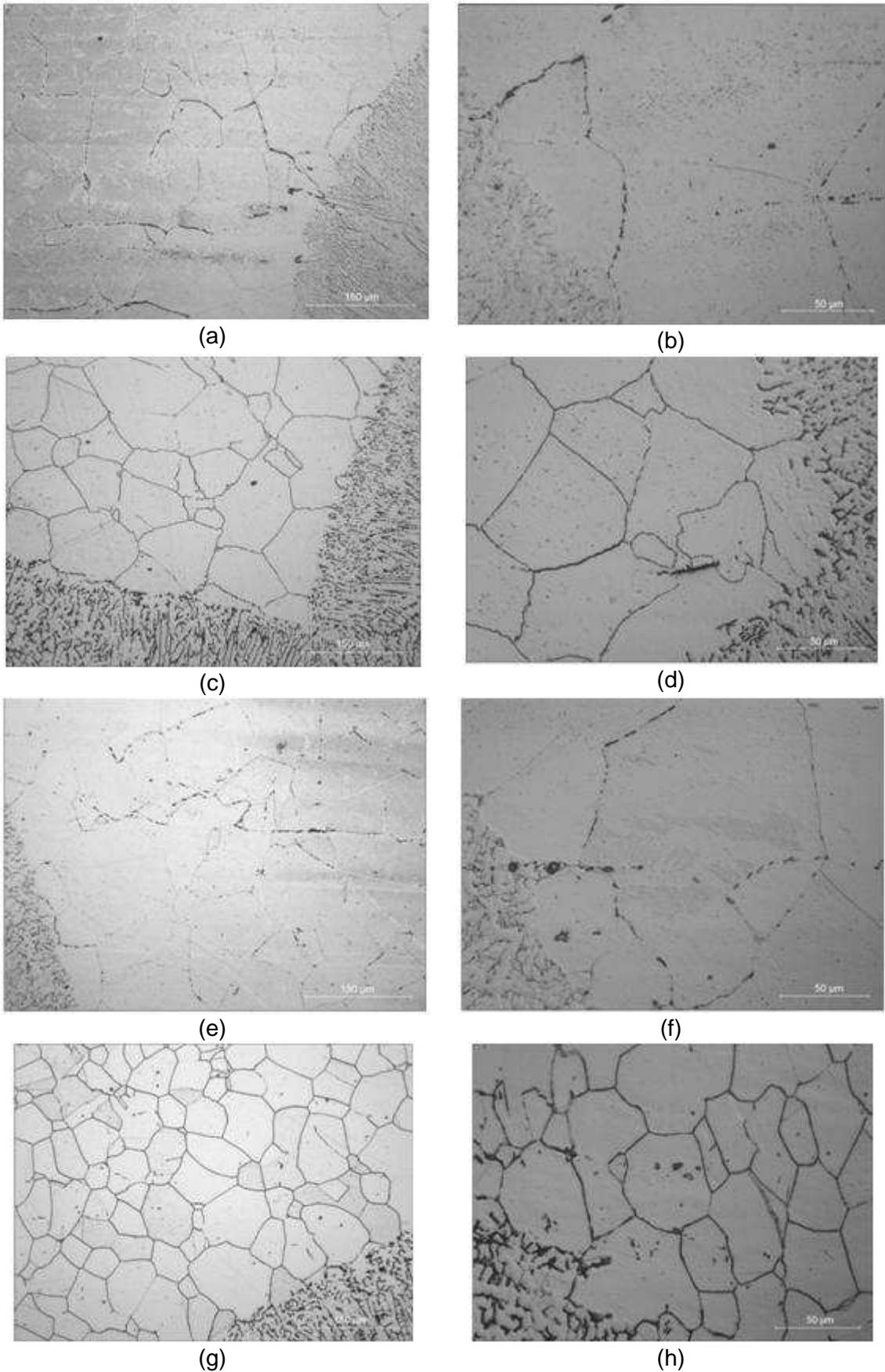


Figura 8.7: Micrografias das regiões de MS/ZL/ZAC de corpos de prova ASTM A-262 - Prática A (a) E1; (b) E1; (c) E2; (d) E2; (e) F1; (f) F1; (g) F2; (h) F2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

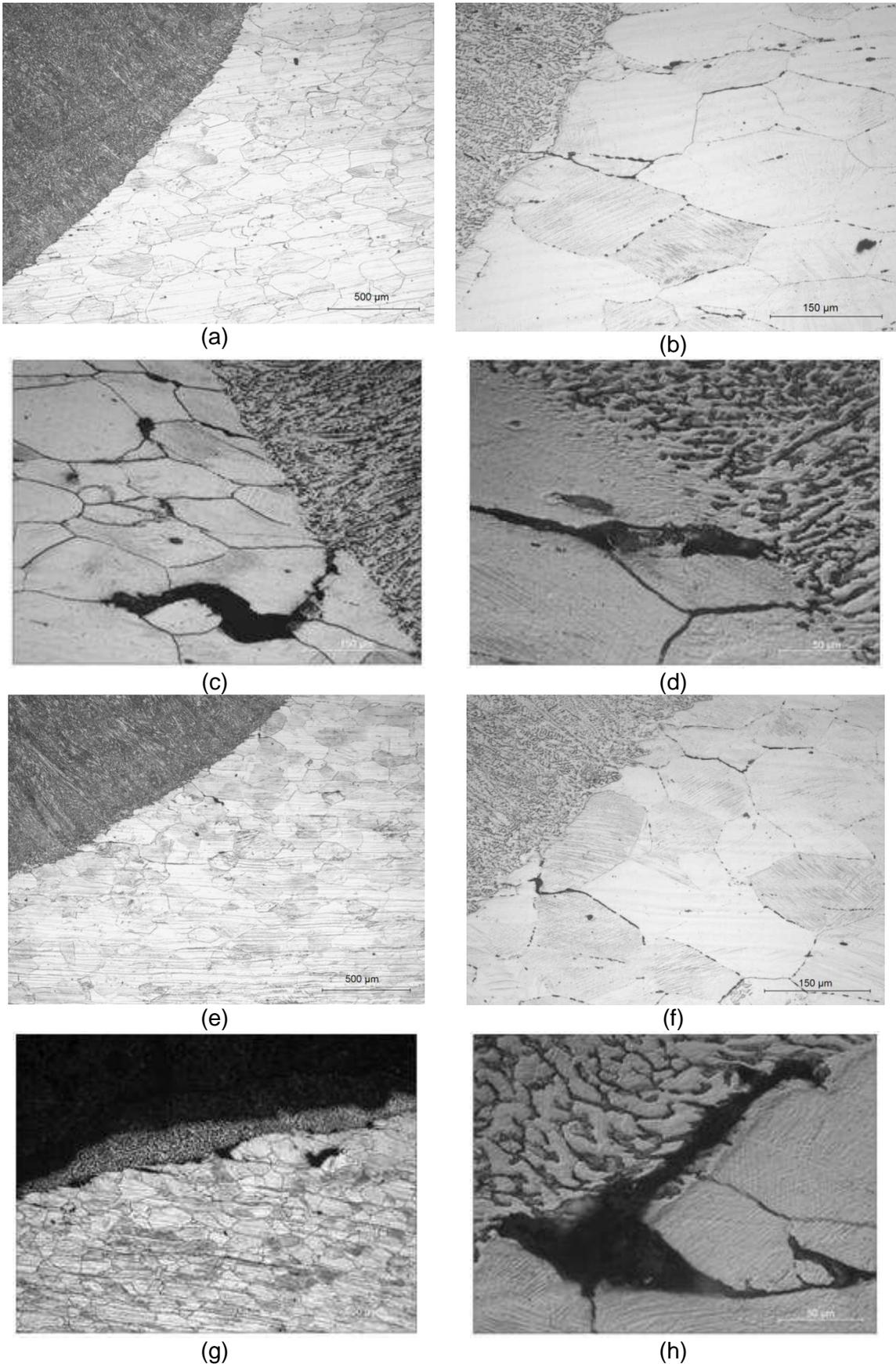
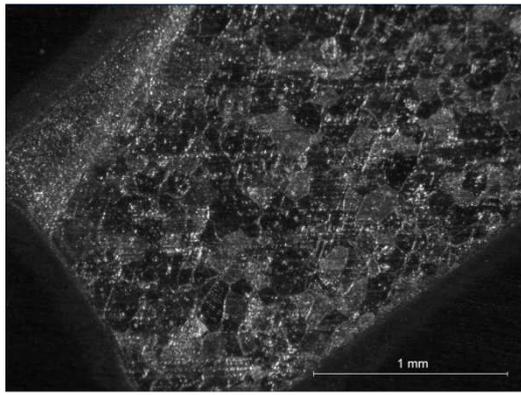
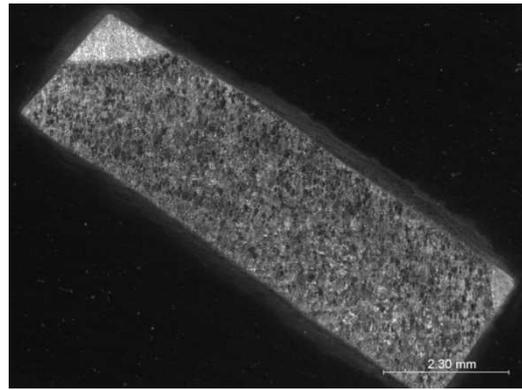


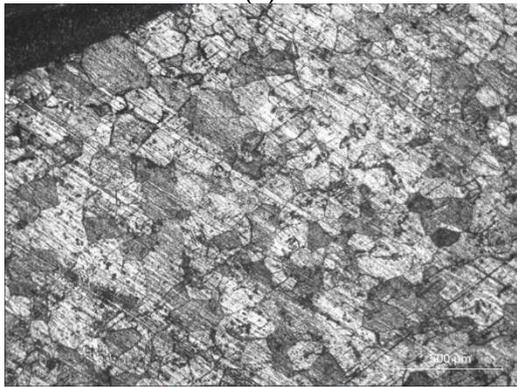
Figura 8.8: Micrografias de corpos dobrados ASTM A-262 - Prática E após o dobramento: (a) E1; (b) E1; (c) E2; (d) E2; (e) F1; (f) F1; (g) F2; (h) F2. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.



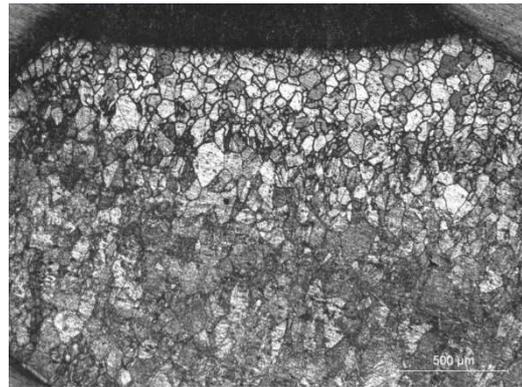
(a)



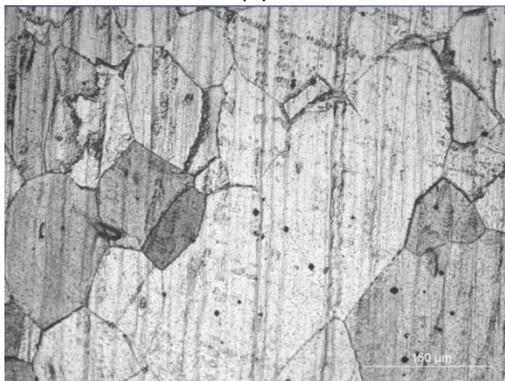
(b)



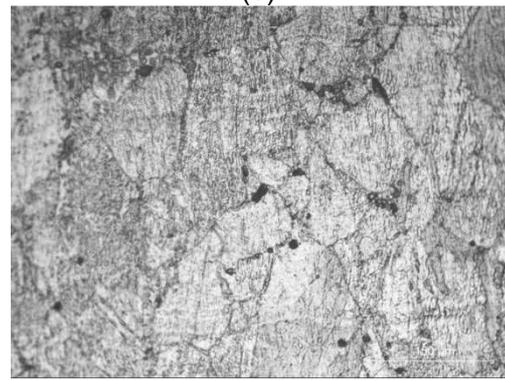
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 8.9: Macrografias das superfícies após o ensaio de DL-EPR: (a) E1 (MS/ZL/ZAC/MB); (b) E2 (MS/ZL/ZAC/MB); Micrografias, com ampliações de 50x, de superfícies ensaiadas pela técnica de DL-EPR: (c) E1 (MS/ZL/ZAC/MB); (d) E2 (MS/ZL/ZAC/MB); Micrografias, com ampliações de 200x, de superfícies após o ensaio de DL-EPR: (e) E0 (MB); (f) E2 (MB). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

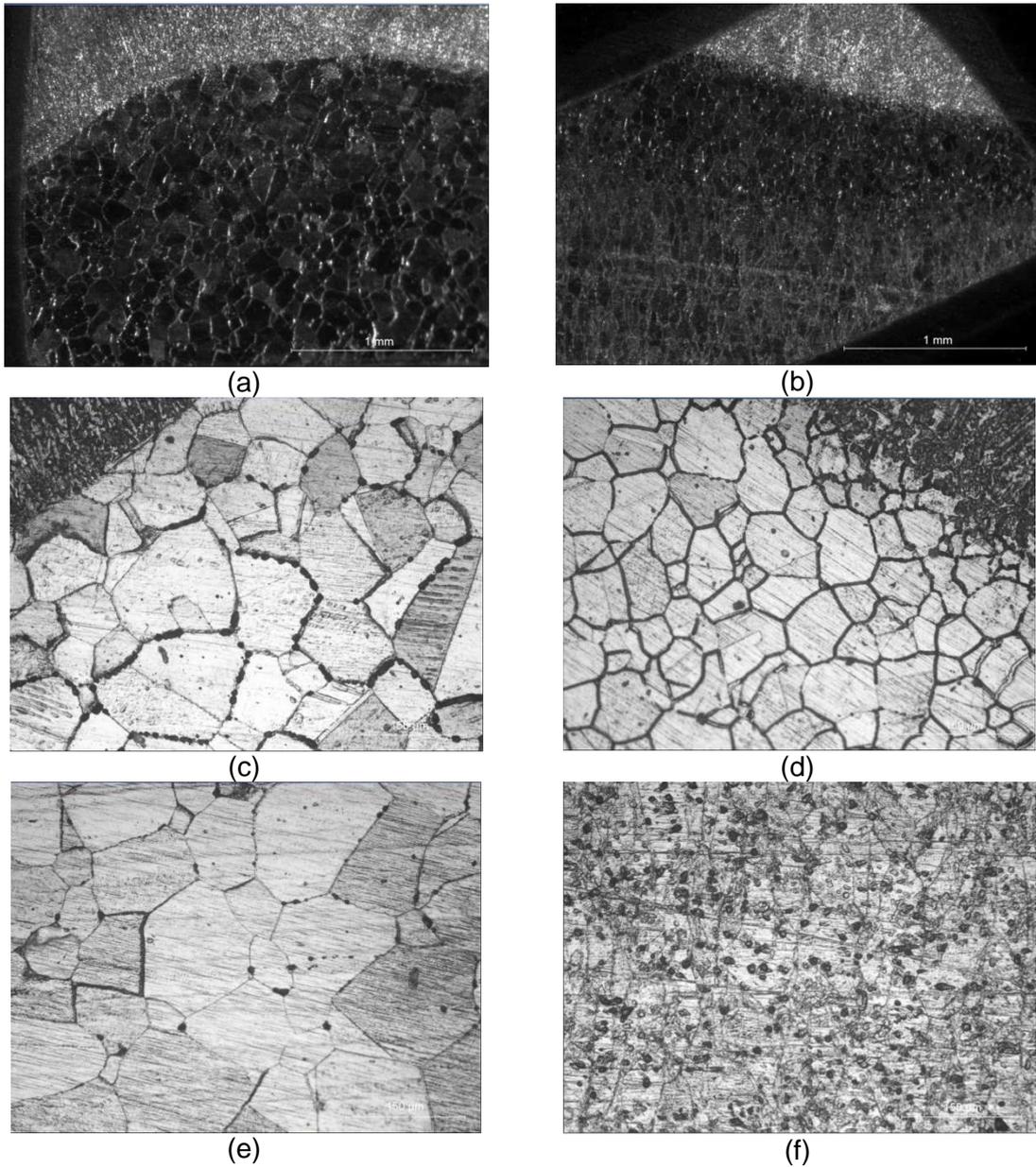


Figura 8.10: Macrografias das superfícies após o ensaio de DL-EPR: (a) F1 (MS/ZL/ZAC/MB); (b) F2 (MS/ZL/ZAC/MB); Micrografias, com ampliação de 200x, das superfícies que sofreram o ensaio de DL-EPR: (c) F1 (MS/ZL/ZAC); (d) F2 (MS/ZL/ZAC); (e) F1 (MB); (f) F2 (MB). Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico.

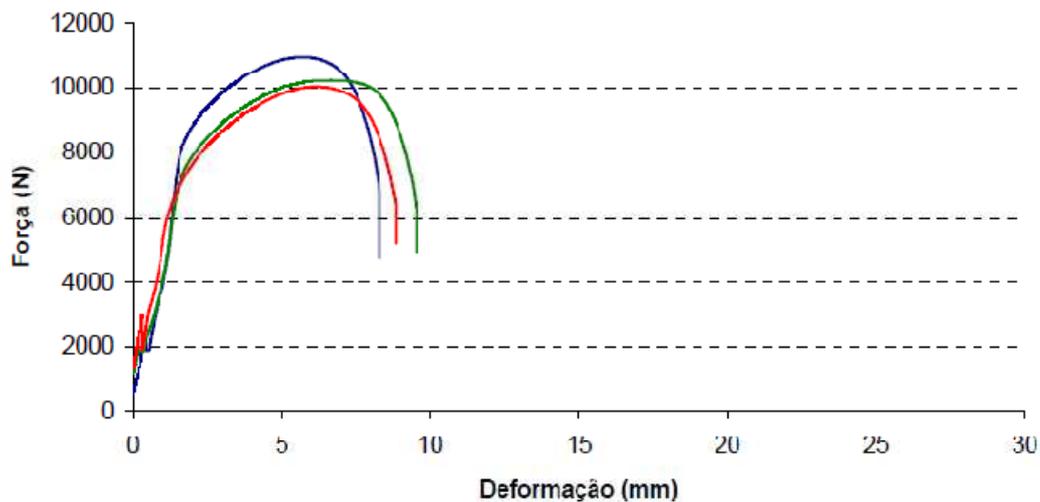


Figura 8.11: Gráfico de Força x Deformação obtido por ensaio de tração para CP'sda junta soldada da curva II em três diferentes condições de tratamento: Azul: sem TTPS de estabilização e com envelhecimento / Verde: sem TTPS e sem envelhecimento / Vermelho: com TTPS de estabilização e sem envelhecimento.

Tabela 8.3: Resultado do ensaio de tração realizado em corpos-de-prova de junta soldada da curva II após submissão a três condições de tratamento.

Condição do CP	$\phi$ CP, mm	Limite de Resistência, MPa [Ksi]	Local da ruptura na junta soldada
Sem Estabilização e Com Envelhecimento	4,75	619 [90]	MB
Sem Estabilização e Sem Envelhecimento	4,75	578 [84]	MB
Com Estabilização e Sem Envelhecimento	4,75	567 [82]	MB