

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE JUNTAS
SOLDADAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO POR FEIXE DE
ELÉTRONS BAIXO VÁCUO

José Mario de Aquino

São Carlos
Ano 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE JUNTAS
SOLDADAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO POR FEIXE DE
ELÉTRONS BAIXO VÁCUO

José Mario de Aquino

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

Ano 2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A657ac

Aquino, José Mario de.

Avaliação do comportamento eletroquímico de juntas soldadas de aço inoxidável supermartensítico por feixe de elétrons baixo vácuo / José Mario de Aquino. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

171 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Aço supermartensítico. 2. Soldagem por fusão. 3. Feixe de elétrons. 4. Resistência a corrosão. I. Título.

CDD: 541.37 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Aparecido e Terezinha e a minha irmã Aline, pelo apoio e incentivo.

VITAE DO CANDIDATO

Licenciado em Química pela UFSCar (2005), Bacharel em Química pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOSÉ MARIO DE AQUINO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 28 DE FEVEREIRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI
ORIENTADOR
UFSCAR



Prof. Dr. ALBERTO MOREIRA JORGE JÚNIOR
UFSCAR



Profa. Dra. ROSEANA DA EXALTAÇÃO TREVISAN
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, pela assistência e orientação prestados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Celso Roberto Ribeiro, junto a GKSS, pelo fornecimento do material necessário a realização dos ensaios.

Ao amigo Fabrício Simão dos Santos, pelas várias horas dedicadas a discussões e auxílio na realização deste trabalho.

Aos amigos Carlos Alberto Della Rovere, Thaís de Paula Busquim e Fábio Calciollari, por acreditarem em mim.

Aos técnicos e funcionários do DEMa, pela atenção e disponibilidade.

Ao técnico José Augusto, do grupo de cristalografia do IFSC, pela atenção na realização dos ensaios de raios X.

Ao PPG-CEM e ao DEMa, pela disponibilidade de equipamentos e serviços.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES - pelo suporte financeiro

RESUMO

A avaliação eletroquímica das juntas soldadas de aços inoxidáveis supermartensíticos, pelo processo de feixe de elétrons utilizando baixo vácuo, foi realizada através de ensaios de polarização anódica potenciodinâmico, de corrosão intergranular por meio da técnica de reativação de ciclo duplo, de corrosão por pites através de voltametria cíclica e por medidas da taxa de corrosão, utilizando-se da técnica de resistência de polarização. O material estudado consistia em amostras extraídas do interior de juntas, por eletroerosão, dando origem a corpos de prova representativos do metal de base, zona termicamente afetada e metal de solda. O metal de base era um aço supermartensítico de média (12Cr-4,5Ni-1,5Mo) e alta (12Cr-6,5Ni-2,5Mo) liga, soldados com adição de consumível do tipo "matching". A fim de se comparar o efeito da adição de consumível nos ensaios eletroquímicos, analisaram-se os corpos de prova de soldas sem consumível, autógena. Os ensaios eletroquímicos mostraram que a resistência à corrosão nas juntas soldadas aumenta do metal de base para o metal de solda, com a zona termicamente afetada sofrendo eventos de redissolução de precipitados. No levantamento das curvas de polarização, verificou-se o surgimento de um segundo pico de ativação, principalmente para o metal de base. Tal fenômeno também ocorreu nas curvas dos ensaios de corrosão intergranular. Foi possível constatar que tal fenômeno é decorrente da corrosão de regiões distintas, durante a reativação catódica. Além disso, o grau de sensitização, representado por regiões com falta de cromo, medido pela corrosão intergranular, mostrou uma relação indireta com o potencial de pite: quanto mais áreas sensitizadas, maior a probabilidade de nucleação de pites; assim, menor é o seu potencial. As medidas da resistência de polarização mostraram uma dependência com relação à região catódica nas amostras da média liga.

ABSTRACT

**ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF LOW VACUUM ELECTRON BEAM
WELDMENTS OF SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL**

The electrochemical evaluation of low vacuum electron beam weldments of supermartensitic stainless steel was carried out in terms of anodic polarization in potentiodynamic regime, intergranular corrosion by double loop electrochemical reactivation technique, pitting corrosion determination by cyclic voltammetry and by the measurement of the corrosion rate employing the polarization resistance method. The studied materials consisted of specimens extracted from the inner part of the weldments, by electroerosion, which resulted in representative samples of the base metal, heat affected zone and weld metal. The base material was a medium (12Cr-4,5Ni-1,5Mo) and high (12Cr-6,5Ni-2,5Mo) alloy of supermartensitic steel which was welded using matching consumables. In addition, samples of the autogenous condition were submitted to the analyses in order to compare the consumable effect on the corrosion behaviour. The electrochemical tests revealed that the corrosion resistance increased from the base to the weld metal, with the occurrence of precipitation redissolution in the heat affected zone. During the polarization measurements, a second activation peak arose mainly from the base metal samples. This phenomenon also appeared along the intergranular measurements and was due to the corrosion of distinct regions when cathodically reactivated. Furthermore, the degree of sensitization, represented by chromium depleted regions and measured according to intergranular corrosion tests, showed an indirect relation with pitting potential: as the sensitization areas increase, so the probability to nucleate a pit, and hence the lower is its potential. The polarization resistance method showed a dependence with the cathodic range in the medium alloy samples.

PUBLICAÇÕES

AQUINO, J.M.; KURI, S.E.; RIBEIRO, C.R. Caracterização microestrutural de juntas soldadas de aço inoxidável supermartensítico por feixe de elétrons baixo vácuo. In: JORNADA CIENTÍFICA DA UFSCAR, 6., 10-14 out. 2005, São Carlos. **Anais...** São Carlos, 2005.

SÚMARIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Aços Inoxidáveis Supermartensíticos	3
2.1.1 Metalurgia dos Supermartensíticos.....	4
2.1.1.1 Influência do Carbono e Nitrogênio	4
2.1.1.2 Influência do Níquel.....	6
2.1.1.3 Influência do Molibdênio.....	7
2.1.1.4 Influência de outros elementos de liga	8
2.1.2 Composição Química	8
2.1.3 Microestrutura, Tratamento Térmico e Propriedades	10
2.1.3.1 Precipitação de Carbetos	13
2.2 Fundamentos de Soldagem	14
2.3 Soldagem por Feixe de elétrons baixo vácuo (SFE-BV)	16
2.3.1 Introdução	16
2.3.2 Funcionamento	17
2.3.3 Seleção de Consumíveis.....	19
2.3.4 Solidificação e Microestrutura	20
2.3.5 Vantagens do SFE-BV	23
2.3.6 Limitações do SFE-BV	23
2.4 Zona Termicamente Afetada (ZTA) de Soldas.....	24
2.5 Resistência à Corrosão	29

2.5.1	Curvas de Polarização em H ₂ SO ₄	31
2.5.2	Corrosão Intergranular.....	36
2.5.2.1	Ensaio de ciclo simples (SL-EPR)	38
2.5.2.2	Ensaio de ciclo duplo (DL-EPR)	40
2.5.2.2.1	Interpretação das Curvas de Ciclo Duplo	41
2.5.2.3	Outras aplicações da técnica de EPR	43
2.5.3	Corrosão Localizada.....	43
2.5.3.1	Determinação do potencial de pite	51
2.5.4	Corrosão Generalizada.....	52
2.5.4.1	Descrição do método de polarização linear	53
2.5.4.2	Efeito da Composição química na taxa de corrosão.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1	Material Estudado: Condições Preliminares	61
3.1.1	Geometria da Junta	62
3.1.2	Parâmetros de Soldagem	62
3.2	Material Estudado: Confecção dos corpos de prova para estudo	63
3.3	Análise Química	65
3.4	Caracterização Microestrutural.....	67
3.4.1	Análise Metalográfica	67
3.4.2	Macrografia.....	67
3.4.3	Microscopia Ótica (MO).....	68
3.4.3.1	Quantificação de Ferrita- δ	68
3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
3.4.5	Difração de Raios X (DRX).....	69
3.4.6	Ensaio Eletroquímico	70
3.4.6.1	Sistema Eletroquímico.....	71
3.4.6.2	Confecção do Eletrodo de Trabalho	72
3.4.7	Técnicas Eletroquímicas.....	74
3.4.7.1	Levantamento das curvas de polarização anódicas	74
3.4.7.2	Corrosão Intergranular.....	75
3.4.7.3	Corrosão Localizada.....	76
3.4.7.4	Determinação da Taxa de Corrosão.....	77

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1	Caracterização Microestrutural - Metal de Base	81
4.2	Caracterização Microestrutural - Zona Termicamente Afetada	86
4.2.1	Quantificação da Ferrita- δ	91
4.3	Caracterização Microestrutural - Metal de Solda	93
4.4	Ensaio Eletroquímico.....	97
4.4.1	Curvas de Polarização Anódica - Metal de Base	97
4.4.2	Curvas de Polarização Anódica - Zona Termicamente Afetada.....	102
4.4.3	Curvas de Polarização Anódica - Metal de Solda	104
4.4.4	Corrosão Intergranular - Metal de Base	108
4.4.5	Corrosão Intergranular - Zona Termicamente Afetada.....	116
4.4.6	Corrosão Intergranular - Metal de Solda	125
4.4.7	Corrosão Localizada - Metal de Base	131
4.4.8	Corrosão Localizada - Zona Termicamente Afetada.....	134
4.4.9	Corrosão Localizada - Metal de Solda	138
4.4.10	Comparação entre o grau de sensibilização e a suscetibilidade ao pite....	142
4.4.11	Corrosão Generalizada - Metal de Base	145
4.4.12	Corrosão Generalizada - Zona Termicamente Afetada.....	147
4.4.13	Corrosão Generalizada - Metal de Solda	148
5	CONCLUSÃO	151
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Problemas na soldagem dos aços inoxidáveis.....	3
Tabela 2.2 Composição nominal dos supermartensíticos para atuação em diferentes meios corrosivos.....	9
Tabela 2.3 Sub-divisão da ZTA.....	26
Tabela 3.1 Parâmetros de Soldagem utilizados no processo de feixe de elétrons	63
Tabela 3.2 Composição química do MB e MS.	66
Tabela 3.3 Fração da área do MS na ZTA na condição com consumível.....	73
Tabela 4.1 Variação composicional da ferrita- δ no MB da média e alta liga, em relação à matriz (% em peso).	83
Tabela 4.2 Intensidade integrada (I) e fração volumétrica (f_v) da austenita retida no MB.....	85
Tabela 4.3 Variação composicional da ferrita- δ na ZTA, em relação à matriz (% em peso).	90
Tabela 4.4 Perfil de fração volumétrica da fase δ	91
Tabela 4.5 Intensidade integrada (I) e fração volumétrica (f_v) da austenita retida na ZTA	92
Tabela 4.6 Intensidade integrada (I) e fração volumétrica (f_v) da austenita retida no MS.....	97
Tabela 4.7 Dados de Polarização em 0,05 M H ₂ SO ₄ para o MB.	99
Tabela 4.8 Dados de Polarização em 0,05 M H ₂ SO ₄ para a ZTA.	103
Tabela 4.9 Dados de Polarização em 0,05 M H ₂ SO ₄ para o MS com consumível.....	106
Tabela 4.10 Densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_R) para o MB.....	114
Tabela 4.11 Densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_R) para a ZTA.	117
Tabela 4.12 Densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_R) para o MS.....	126
Tabela 4.13 Dados do método de resistência de polarização para o MB.	146

Tabela 4.14 Dados do método de resistência de polarização para a ZTA. 147

Tabela 4.15 Dados do método de resistência de polarização para o MS..... 150

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Influência do teor de Carbono no campo de estabilidade austenítico: a) para um aço contendo 0,01% de carbono e b) com conteúdo de carbono 0,2%	5
Figura 2.2 a) Influência do níquel na expansão do campo γ b) Efeito do níquel e cromo na temperatura M_s	6
Figura 2.3 Influência do Mo na estabilidade do campo austenítico.....	7
Figura 2.4 Influência da temperatura de revenimento no conteúdo de austenita retida.	12
Figura 2.5 Curva de temperatura versus tempo para um ponto Z ao lado da região soldada.....	15
Figura 2.6 Distribuição da temperatura ao longo da junta soldada	16
Figura 2.7 Esquema de funcionamento de um sistema de soldagem por feixe de elétrons.	18
Figura 2.8 Dispersão do feixe de elétrons de acordo com a pressão ambiente.	19
Figura 2.9 Diagrama de constituição de fases.	22
Figura 2.10 Desalinhamento provocado pelo magnetismo do material a ser soldado.	24
Figura 2.11 Correspondência entre a temperatura atingida em cada região da junta soldada com a respectiva transformação metalúrgica.	25
Figura 2.12 Curva de polarização em H_2SO_4 , para um metal que sofre passivação	31
Figura 2.13 Curva de polarização esquemática para a técnica SL-EPR.....	39
Figura 2.14 Curva esquemática do ensaio DL-EPR.....	41
Figura 2.15 Curva de polarização para a determinação do potencial de pite e de repassivação.	48
Figura 2.16 Determinação do potencial de pite em curvas potenciodinâmicas	52
Figura 2.17 Tangente à curva experimental de E vs i.	54

Figura 2.18 Efeito do conteúdo de Cr na taxa de corrosão: a) 60°C e b) 150°C	57
Figura 2.19 a) Efeito da temperatura e b) do conteúdo de carbono em diferentes temperaturas de revenimento na taxa de corrosão.....	57
Figura 2.20 Efeito do Molibdênio na taxa de corrosão.	58
Figura 2.21 Efeito do níquel a) e do cobre b) na taxa de corrosão.....	59
Figura 3.1 Esquema ilustrativo de uma junta soldada por FE-BV: MB (região clara), ZTA (região cinza) e MS (região escura).....	61
Figura 3.2 Configuração da junta soldada por FE-BV	62
Figura 3.3 Seção transversal de uma junta soldada por feixe de elétrons baixo vácuo.....	64
Figura 3.4 a) Local de extração dos corpos de prova: 1) junta soldada com adição de consumível e 2) junta soldada autógena. b) geometria dos microflats após fatiamento	64
Figura 3.5 Sistema eletroquímico utilizado nos ensaios: 1) célula eletroquímica; 2) potenciostato; 3) computador.....	71
Figura 3.6 Eletrodo de trabalho: a) vista frontal e b) lateral do eletrodo de trabalho.....	72
Figura 3.7 Corpo de prova do tipo microflat com a região da haste circulada. .	72
Figura 3.8 Macrografia dos microflats da ZTA após ensaio de corrosão intergranular: a) microflat 40 ZTma e b) 29ZTha. A linha branca delimita a separação entre MS e ZTA.....	73
Figura 4.1 Microestrutura do MB das classes de média a) e b) e alta liga c) e d).	81
Figura 4.2 Microestrutura do MB revelando a presença de estrias da fase δ : a) média liga e b) alta liga.....	82
Figura 4.3 Estria de ferrita- δ no MB da média liga.....	83
Figura 4.4 Difrátograma do MB: a) média liga e b) alta liga.	84
Figura 4.5 Microestrutura da ZTA da classe de média liga: a) próxima à linha de fusão, b e c) interior da ZTA e d) próximo ao MB.	86
Figura 4.6 Microestrutura da ZTA da classe de alta liga: a) próxima à linha de fusão, b e c) interior da ZTA e d) próximo ao MB.	87

Figura 4.7 Ferrita- δ próxima à linha de fusão na ZTA da média liga.....	88
Figura 4.8 Ferrita- δ próxima à linha de fusão na ZTA: a) média liga e b) alta liga. LF corresponde à linha de fusão.	89
Figura 4.9 Microestrutura da ZTA na região da fase δ : a) média liga e b) alta liga.	89
Figura 4.10 Difratoograma da ZTA: a) média liga e b) alta liga.....	93
Figura 4.11 Microestrutura do MS das classes de média a) e alta liga b).....	94
Figura 4.12 Difratoograma do MS com consumível: a) média liga e b) alta liga.	95
Figura 4.13 Difratoograma do MS autógeno: a) média liga e b) alta liga.	96
Figura 4.14 Curva de polarização dos MB a 10 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	98
Figura 4.15 Curva de polarização dos MB a 1 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	100
Figura 4.16 a) Microestrutura correspondente ao 1° pico de ativação e b) ao 2° pico de ativação, para as amostras do MB da média liga.	101
Figura 4.17 Curva de polarização da ZTA a 10 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	102
Figura 4.18 Curva de polarização da ZTA a 1 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	104
Figura 4.19 Curva de polarização do MS: a) com consumível e b) autógena, a 10 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	105
Figura 4.20 Curva de polarização do MS: a) com consumível e b) autógena, a 1 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	107
Figura 4.21 Curva de reativação potenciodinâmica para o MB.....	109
Figura 4.22 Curva de polarização anódica para o MB da alta liga.....	110
Figura 4.23 Microestrutura do MB da alta liga: a) 1° pico e b) 2° pico de ativação.....	110
Figura 4.24 Curva de reativação catódica para o MB da alta liga.	112
Figura 4.25 Microestrutura do MB da alta liga após ensaio de reativação catódica: a) 1° pico de reativação e b) 2° pico de reativação.....	112
Figura 4.26 Microestrutura do MB após o ensaio de corrosão intergranular: a) média liga e b) alta liga.	115

Figura 4.27 Curva de reativação potenciodinâmica para a ZTA.....	116
Figura 4.28 Microestrutura de MO da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) ZTA próxima à linha de fusão, b) Interior da ZTA e c) ZTA próxima ao MB.....	117
Figura 4.29 Microestrutura de MO da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) ZTA próxima à linha de fusão, b) interior da ZTA e c) ZTA próxima ao MB.....	119
Figura 4.30 Microestrutura de MEV da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) ZTA próxima ao MB, b) interior da ZTA e c) ZTA próxima à linha de fusão.	121
Figura 4.31 Microestrutura de MEV da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) ZTA próxima ao MB b) interior da ZTA e c) ZTA próxima à linha de fusão.	122
Figura 4.32 Curva de reativação potenciodinâmica para o MS: a) com consumível e b) sem consumível.	125
Figura 4.33 Microestrutura de MO do MS após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) com consumível e b) autógena.	127
Figura 4.34 Microestrutura de MO do MS após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) com consumível e b) autógena.	128
Figura 4.35 Microestrutura de MEV do MS após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) com consumível e b) autógena.	129
Figura 4.36 Microestrutura de MEV do MS após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) com consumível e b) autógena.	130
Figura 4.37 Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite do MB.	132
Figura 4.38 Morfologia dos pites formados no MB: a) média liga e b) alta liga.	133
Figura 4.39 Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite da ZTA.....	135
Figura 4.40 Morfologia dos pites formados na ZTA da média liga próximo ao MB: a) superfície e b) interior do pite.....	136

Figura 4.41 Morfologia dos pites formados na ZTA da alta liga, próximo à linha de fusão: a) superfície e b) interior do pite.....	137
Figura 4.42 Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite do MS: a) com consumível e b) autógena.....	138
Figura 4.43 Morfologia dos pites formados no MS da Média liga: a) com consumível e b) autógena.....	140
Figura 4.44 Morfologia dos pites formados no MS da Alta liga: a) com consumível e b) autógena.....	141
Figura 4.45 Micrografia representativa do regime aleatório dos pites formados no MS da média liga com consumível.....	142
Figura 4.46 Gráfico comparativo entre o grau de sensitização e a suscetibilidade do pite: a) média liga e b) alta liga.....	143
Figura 4.47 Curvas de polarização para a determinação da taxa de corrosão no MB.....	145
Figura 4.48 Curvas de polarização para a determinação da taxa de corrosão na ZTA.....	147
Figura 4.49 Curvas de polarização para a determinação da taxa de corrosão no MS: a) com consumível e b) autógena.....	149

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

MB - Metal de Base.

ZTA - Zona Termicamente Afetada.

MS - Metal de Solda.

SFE-BV - Soldagem por feixe de elétrons - baixo vácuo.

E_{corr} - Potencial de corrosão.

$i_{\text{crítica}}$ - Densidade de corrente crítica.

E_{PP} - Potencial de passivação primário.

i_{P} - Densidade de corrente passiva.

E_{P} - Potencial de passivação.

E_{PS} - Potencial de passivação secundária.

SL-EPR - Curva de reativação eletroquímica potenciocinética, utilizando ciclo simples.

DL-EPR - Curva de reativação eletroquímica potenciocinética, utilizando ciclo duplo.

i_{a} - Densidade de corrente de ativação.

i_{R} - Densidade de corrente de reativação.

E_{PITE} - Potencial de Pite.

β_{a} - declive anódico de tafel.

β_{c} - declive catódico de tafel.

R_{P} - Resistência de polarização.

I_{α}^{110} - Intensidade integrada para o plano α (110).

I_{γ}^{111} - Intensidade integrada para o plano γ (111).

f_{V}^{α} - Fração volumétrica da martensita/ferrita.

f_{V}^{γ} - Fração volumétrica da austenita.

ET - Eletrodo de trabalho.

MO - Microscopia ótica.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

DRX - Difração de raios X.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos são uma classe dos inoxidáveis que possuem elevada resistência mecânica, atingida pelo seu alto conteúdo de carbono (em torno de 1%), aliado ao tratamento térmico de têmpera. No entanto, sua baixa tenacidade e soldabilidade, devido ao alto conteúdo de carbono, tornam seu uso limitado. Diante dessa perspectiva, surge na década de 90 um novo tipo de aço visando melhorar a tenacidade e, principalmente, a soldabilidade do martensítico convencional, mantendo suas propriedades mecânicas características. As principais mudanças metalúrgicas empregadas nesse novo tipo de material, que ficou conhecido como uma subclasse dos martensíticos, foram a diminuição do teor de carbono para teores em torno de 0,01%, a adição de molibdênio em níveis até 3% e de 4-6% de níquel em vista de obterem-se melhores níveis de resistência à corrosão e de garantir-se uma estrutura martensítica, característica dos excelentes níveis de resistência mecânica.

Esse novo tipo de aço inoxidável ficou conhecido como supermartensítico, sendo o termo “super” uma alusão à melhora de sua resistência à corrosão e à soldabilidade. Apresenta-se como alternativa aos tradicionais aços carbono e inoxidáveis dúplex, aliando-se baixos custos de produção e manutenção com excelentes níveis de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, sendo prioritariamente empregado nas linhas de produção e escoamento de gás e petróleo. Os aços supermartensíticos não possuem uma divisão em classes padronizadas internacionalmente, porém podem subdividir-se em classes denominadas de baixa (11Cr-2Ni), média (12Cr-4,5Ni-1,5Mo) e alta (12Cr-6,5Ni-2,5Mo) liga, designadas a fim de se obter as mesmas propriedades mecânicas com diferentes níveis de resistência à corrosão em meios ácidos, contendo H_2S e CO_2 , ou neutros, contendo cloretos (Cl^-), devido à presença de elementos como Ni e Mo em proporções variáveis.

O baixo teor de carbono propiciou uma melhora na soldabilidade deste aço, devido à minimização de efeitos como fragilização e sensitização,

ocasionados pela alta precipitação de carbeto de cromo, principalmente do tipo $M_{23}C_6$, com a conseqüente formação de zonas empobrecidas em Cr. Essas regiões fazem-se presentes particularmente na zona termicamente afetada de soldas, onde há um intenso gradiente de temperatura propício a tal precipitação.

Paralelamente, o advento e o emprego de novos processos de soldagem por fusão, como o de feixe de elétrons baixo vácuo (FE-BV), a laser e por plasma induzido, conhecidos pela alta densidade de energia, além dos processos de soldagem no estado sólido, como os de fricção, propiciaram a confecção de juntas de alta qualidade, sem tratamento térmico de pré ou pós soldagem, podendo inclusive serem aplicados em campos “offshore”. Dentre esses processos, o de feixe de elétrons ganha destaque, pois passou de uma técnica restrita e dispendiosa, devido à necessidade de gerar vácuo de excelente qualidade durante a operação, para um processo extremamente versátil, podendo ser empregado em distintos níveis de pressão, inclusive no modo sem vácuo e para peças com geometria complexa. Outras características inerentes ao processo estão relacionadas a sua alta velocidade de soldagem, emprego em materiais de grande espessura sem a necessidade de consumível, além da produção de uma estreita região afetada pelo calor.

Assim, o conjunto formado pelo aço supermartensítico e o processo de soldagem por feixe de elétrons, será estudado em função da avaliação eletroquímica do material após ser soldado. Esta avaliação será efetuada distintamente nas três regiões características de uma junta soldada, por meio da extração de corpos de prova do interior das juntas, compreendendo o metal de base (região não afetada pelo fluxo de calor da solda), zona termicamente afetada (região de distintos gradientes térmicos) e o metal de solda (região fundida e solidificada rapidamente), e consistirá em ensaios de polarização anódica, suscetibilidade à corrosão intergranular, de resistência ao pite e de resistência à polarização. Espera-se com este trabalho, adquirir informações imprescindíveis à avaliação do comportamento eletroquímico de uma junta soldada do aço supermartensítico e contribuir com a literatura para este material, que no presente momento é escassa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços Inoxidáveis Supermartensíticos

Os aços inoxidáveis possuem importância tecnológica devido a sua alta resistência à oxidação e à corrosão, apresentando um conteúdo de cromo na faixa de 12-27% em peso, que é o elemento principal responsável por tal resistência. Dentre os tipos de aços inoxidáveis, o martensítico ganha destaque devido a sua alta resistência mecânica e elevada dureza, atingidas pela estrutura martensítica, cujas propriedades são dependentes do conteúdo de carbono [1;2]. Contudo, este tipo de inoxidável não é normalmente soldado devido ao seu alto conteúdo de carbono (maior que 0,1%), o que acarreta a produção de trincas, especialmente se o hidrogênio estiver presente. A tabela 2.1 ilustra os principais tipos de problemas enfrentados durante a soldagem dos aços inoxidáveis.

Tabela 2.1 Problemas na soldagem dos aços inoxidáveis [1]

Aço Inoxidável	Problemas típicos	Algumas soluções
Austenítico	Trincas de Solidificação, ataque intergranular, trincas a quente nas regiões parcialmente fundidas	Uso de consumíveis apropriados mantendo 4-10% ferrita; Tratamento térmicos de pós soldagem; Uso de baixa densidade de energia
Ferrítico	Baixa tenacidade devido ao crescimento de grão na zona termicamente afetada e contorno de grão martensítico	Uso de baixa densidade de energia, ou adição de formadores de carbeto ou nitretos para suprir crescimento.
Martensítico	Trincas por hidrogênio	Uso de pré e pós aquecimento

Diante dessa perspectiva, surge no começo dos anos 90, um novo tipo de aço inoxidável que se apresenta como uma subclasse dos martensíticos convencionais, aliando as características propriedades mecânicas com uma excelente melhora na soldabilidade e resistência à corrosão, conseguida em função do baixo conteúdo de carbono e de outros elementos de liga [3;4]. Estes aços são denominados de inoxidáveis supermartensíticos. O termo “super” reflete o melhor desempenho desta subclasse em termos de resistência à corrosão e à soldabilidade [7]. Consistem basicamente em uma estrutura martensítica, com baixo nível de carbono. Essa série de características e propriedades torna este aço desejável do ponto de vista econômico [5].

2.1.1 Metalurgia dos Supermartensíticos

2.1.1.1 Influência do Carbono e Nitrogênio

Os aços inoxidáveis supermartensíticos baseiam-se na metalurgia dos martensíticos convencionais pela redução do teor de carbono na matriz, provocando uma redução na dureza e como resultado aumentando a tenacidade da liga. Pelos diagramas da figura 2.1, observa-se como a área de estabilidade da austenita (γ) é aumentada pelo conteúdo de carbono. O nitrogênio também caracteriza-se por ser um elemento estabilizante da fase γ .

A análise do campo de estabilidade austenítico é importante pois, é a partir do resfriamento no campo austenítico, que se obtém uma estrutura martensítica através de mecanismos não-difusionais.

Para teores de carbono menor que 0,01%, figura 2.1a, o campo austenítico desaparece para teores de Cromo (Cr) maior que 13%; já com 0,2% de carbono, figura 2.1b, aquele campo é expandido para maiores teores de Cr.

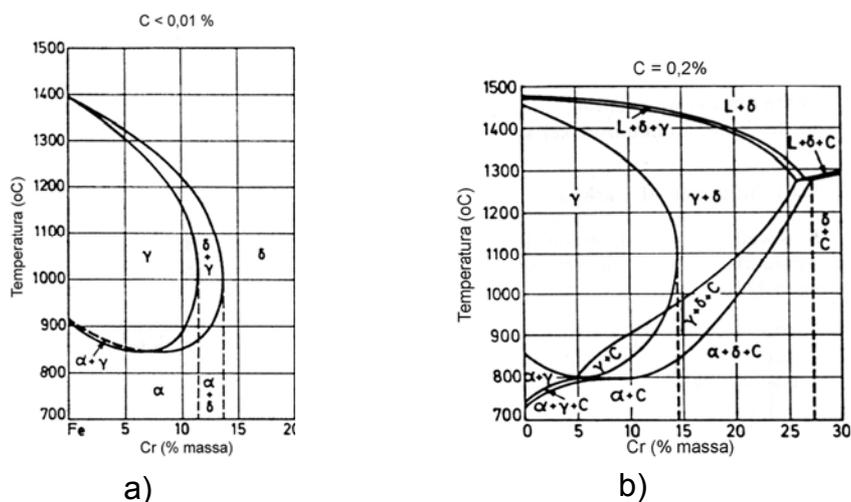


Figura 2.1 Influência do teor de Carbono no campo de estabilidade austenítico: a) para um aço contendo 0,01% de carbono e b) com conteúdo de carbono 0,2% [6].

Porém, o aumento excessivo no teor de carbono, assim como no de nitrogênio, provoca alguns problemas como [6]:

- a precipitação de carbetos do tipo $M_{23}C_6$ (indicado na figura 2.1b pela letra C, em baixas temperaturas), o que torna a matriz sensibilizada, provocando a perda de cromo, com conseqüente diminuição da resistência à corrosão;
- com o aumento do conteúdo de carbono, a dureza da matriz martensítica aumenta prontamente [2] e, conseqüentemente, torna-se susceptível à trincas a frio induzidas pelo hidrogênio e à probabilidade de corrosão do tipo SSC (Sulphide Stress Corrosion cracking);
- a presença de 11-13% de Cr e de 0-3% de Mo podem favorecer a formação de uma série de precipitados como $M_{23}C_6$ e M_2X , que diminuem o conteúdo daqueles elementos em solução sólida, comprometendo a resistência à corrosão [3].

Assim, tanto o conteúdo de carbono como o de nitrogênio devem ser mantidos o mais baixo possível, perto de 0,01% em peso [3;6]. Como um mínimo de 11% de Cr é necessário para garantir adequado desempenho frente à corrosão, uma combinação de 11-13% Cr com 0,01% C é desejável para, além disso, assegurar boa tenacidade e soldabilidade. Contudo, pelo diagrama da figura 2.1a, percebe-se que esta liga encontra-se próxima à região $\alpha+\delta$,

sendo a ferrita- δ uma fase indesejada [6;7]. Assim, para se evitar a formação desta fase, é necessária a expansão do campo de γ , realizada por meio da adição de outros elementos de liga [6-8].

2.1.1.2 Influência do Níquel

O diagrama da figura 2.2a mostra como a região austenítica é expandida com a adição crescente de Níquel (Ni) em direção ao aumento da quantidade de Cr. Esse efeito do Ni foi importante no desenvolvimento dos aços martensíticos baixo carbono, uma vez que devido ao alargamento do campo γ , a formação de ferrita- δ foi grandemente restringida, assegurando uma matriz austenítica estável.

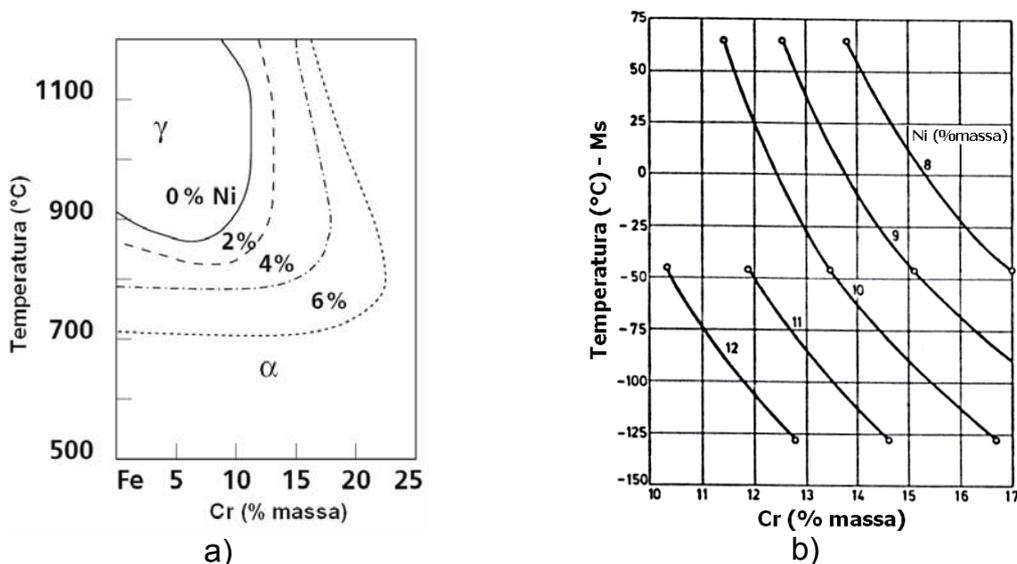


Figura 2.2 a) Influência do níquel na expansão do campo γ b) Efeito do níquel e cromo na temperatura M_s [6].

Como conseqüência da estabilidade da fase γ , a temperatura de início (M_s) e final (M_f) da transformação martensítica, durante o resfriamento, são diminuídas, com M_f situando-se perto da temperatura ambiente. Isto causa a retenção de boa parte da austenita, comprometendo as propriedades

mecânicas [5]. A figura 2.2b ilustra como os elementos Cr e Ni influenciam a diminuição da temperatura de início da transformação martensítica.

2.1.1.3 Influência do Molibdênio

É um dos mais importantes elementos de ligas do aço inoxidável, ao lado de Cr e Ni, sendo adicionado em níveis de até 3% em peso, para aumentar a resistência à corrosão [3;6].

O molibdênio (Mo) promove a desestabilização do campo austenítico, promovendo a formação de ferrita- δ , como se pode observar na figura 2.3.

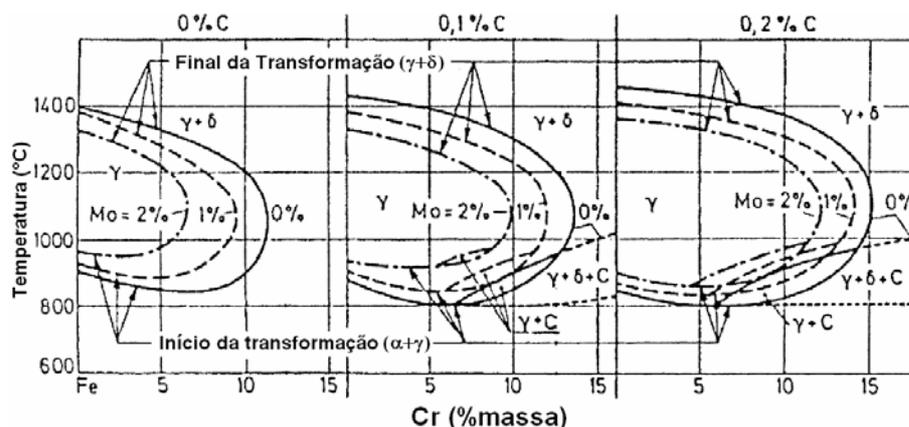


Figura 2.3 Influência do Mo na estabilidade do campo austenítico [8].

O diagrama ilustra como a fronteira γ é deslocada em função do conteúdo de carbono, Cr e Mo, a fim de se limitar ou evitar a formação de ferrita- δ . O deslocamento da fronteira de γ para maiores temperaturas, com o aumento de Mo, é importante nos processos de tratamento térmico em aços sensitizados, uma vez que se atinge o campo austenítico em altas temperaturas, com conseqüente dissolução de carbeto [6].

2.1.1.4 Influência de outros elementos de liga

Alguns outros elementos de liga são adicionados ao aço supermartensítico para facilitar seu processamento e modificar suas propriedades [3;6]. Seus efeitos são:

- Elementos estabilizantes da austenita

Manganês: é adicionado em concentrações até 2% em peso para substituir o Ni, que é mais caro. É utilizado como desoxidante. Aumenta a resistência à fluência e à solubilidade do nitrogênio na matriz [6].

Cobre: melhora as propriedades de resistência à corrosão em ambientes com CO₂ ou com CO₂/H₂S [6,9].

- Elementos estabilizantes da ferrita

Silício: utilizado como desoxidante durante a fabricação. Melhora a corrosão por esfoliação. Segundo Kimura, M. et al. e Leem, D.S. et al. [10;11], o silício pode atuar na retenção de um maior conteúdo de austenita, pois de acordo com Folkhard, E. [6], o silício aumenta o conteúdo de carbono em solução sólida, contribuindo para a estabilidade da fase γ .

Titânio e Nióbio: possuem alta afinidade por carbono, limitando assim a precipitação de carbonitretos de Cr, Ni e Mo, pela formação de carbonitretos mais estáveis do tipo Ti(CN) ou NbC, o que pode provocar endurecimento secundário durante revenimento. Contudo, adições excessivas podem provocar a formação de compostos intermetálicos de baixo ponto de fusão [6]. Além disso, o titânio também possui um efeito de manter uma microestrutura refinada na zona afetada termicamente devido ao efeito de precipitados do tipo TiN [12;13].

2.1.2 Composição Química

Com o objetivo de otimizar os custos e de obterem-se características comuns dos aços supermartensíticos, foram desenvolvidos três tipos de

classes [5;14] que combinam propriedades mecânicas similares para operação em diferentes meios corrosivos, conforme ilustra a tabela 2.2.

As várias classes dos supermartensíticos são principalmente empregadas nas linhas de produção e escoamento de gás e óleo em indústrias petrolíferas, em ambientes como o subaquático. Outros tipos de indústrias, particularmente as de geração de energia, de processos químicos, de alimentos e de transporte, já reconheceram a potencialidade, inclusive econômica, desse tipo de inoxidável [14].

Tabela 2.2 Composição nominal dos supermartensíticos para atuação em diferentes meios corrosivos [14;15].

Classificação dos Supermartensíticos			
Elementos de Liga	Baixa Liga	Média Liga	Alta Liga
C	< 0,015	< 0,015	< 0,015
Mn	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Si	0,15	0,15	0,15
Cr	11	12	12
Ni	2	4,5	6,5
Mo	< 0,5	1,5	2,5
Cu	0,4	0,4	0,4
N	< 0,012	< 0,012	< 0,012
Condições de operação			
Temperatura (°C)	20-100	20-100	20-100
pCO ₂ (bar)	10	20	20
pH ₂ S (mbar)	-	5	50
Cl ⁻ (ppm)	600 - 1.10 ⁵	600 - 1.10 ⁵	600 - 1.10 ⁵
pH	3,5 – 4,5	3,5 – 4,5	3,5 – 4,5

Algumas observações devem ser notadas:

- 1) A composição das classes pode variar de acordo com o fabricante.

- 2) A designação, baixa, média e alta liga são usadas apenas como um guia para indicar a correlação entre propriedades mecânicas e de corrosão [5;14].

2.1.3 Microestrutura, Tratamento Térmico e Propriedades

A microestrutura dos aços supermartensíticos consiste basicamente de martensita, que é obtida por um tratamento térmico de solubilização (ou austenitização), em torno de 970°C [12], seguido de têmpera, geralmente ao ar, devido à susceptibilidade à trincas [13], caracterizado por altas taxas de resfriamento de modo a inibir a decomposição da austenita (γ) em ferrita (α), transformação difusional. Em seu lugar, ocorre uma transformação atérmica e não-difusional, originado pelo cisalhamento da estrutura austenítica, resultando na formação de martensita, cuja temperatura de início (M_s) e final (M_f) é de 260°C, 150°C e de 120°, 20°C respectivamente, para média e alta liga [8]. Desvios da composição química causados por segregação ou precipitação influem diretamente neste parâmetro que, segundo Tsai, M.C. et al. (2002) [16], também se mostra dependente do tamanho de grão austenítico, taxa de resfriamento, defeitos, tensões e deformações, magnetização e presença de outras transformações. Na condição como temperado, não há precipitação de carbeto ou nitretos de cromo e molibdênio [10]. Nesta condição, as ligas apresentam um conjunto de alta resistência mecânica e dureza, com baixa tenacidade [5;7], ocasionado pelos altos níveis internos de tensão da estrutura martensítica. Assim, é efetuado tratamento térmico de revenimento, em torno de A_{c1} , cujo valor encontra-se entre 640°C e 630°C para a média e alta liga, respectivamente [5;12;15]. Dependendo do tempo utilizado no revenimento dessas ligas, geralmente de 20 a 3 minutos para garantir a mesma estrutura [8], submete-se os materiais a uma faixa ente 580°C-650°C [5]. Este procedimento resultará numa matriz martensítica com níveis de tenacidade maiores [17], porém com pequena redução na dureza e na resistência mecânica, ocasionados principalmente pela formação de austenita, que se

encontra finamente distribuída na matriz martensítica [5;12;16-18]. Na condição de “como laminado”, os aços supermartensíticos também recebem tratamentos térmicos de revenimento para refinamento de grão e amaciamento da estrutura, podendo resultar em grãos recristalizados ao longo da direção de laminação [8;15].

O conteúdo volumétrico de austenita retida varia de 10%-20% na média liga, sendo maior que 40% na alta liga [5]. Devido ao seu pequeno tamanho médio, da ordem de nanômetros ou sub-mícrons, a austenita somente é observada utilizando-se de microscopia eletrônica de transmissão [6;18;19]. Apesar de Nose, K. e Asahi, H. (2000) [18], verificarem uma distribuição química distinta de elementos entre a fase martensítica e austenítica, constataram que tal diferença não prejudicou a resistência à corrosão, devido a fase austenítica estar finamente distribuída e dividida. Bilmes, P.D., Solarib, M. e Llorente, C.L. (2001) [17] verificaram que a austenita resultante de tratamento térmico de revenimento, em torno de Ac_1 por 2 horas, apresentou-se com um conteúdo de níquel, manganês e carbono superior ao da matriz martensítica. Segundo Vodarek, V.; Tvrdy, M. e Korgak, A. (2001) [12], existem diversos mecanismos de estabilização da austenita, cujo conteúdo é dependente do teor de níquel [11]. Entretanto, segundo Tsai, M.C. et al. (2002) [16] e Melero, E.J. et al. (2007) [20] a estabilidade da austenita é dependente de seu tamanho de grão, sendo mais estável quanto mais refinada.

De acordo com Folkhard, E. [6], com base em ensaios dilatométricos, a formação da austenita estável inicia-se a partir de 570°C, atingindo um conteúdo volumétrico máximo de 30%, que é dependente do tipo de liga, a 615°C. A partir desta temperatura, a austenita que se forma não é mais estável, transformando-se novamente em martensita.

Assim, de acordo com a figura 2.4, existem três tipos diferentes de austenita: Au₁, austenita retida estável resultante do processo de têmpera, em torno de 7%; Au₂, austenita precipitada durante o revenimento, podendo alcançar teores máximos de 30%, dependendo da composição da liga, a 615°C; e Au₃, austenita instável que durante o resfriamento, após o revenimento, transforma-se em martensita.

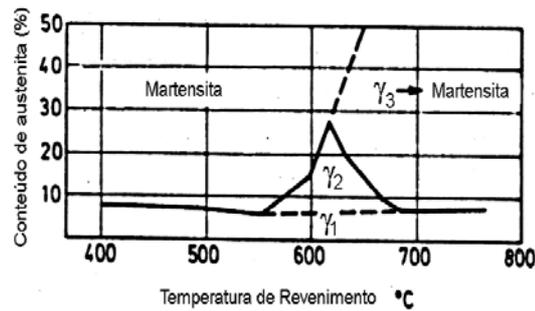


Figura 2.4 Influência da temperatura de revenimento no conteúdo de austenita retida [6].

A austenita resultante é estável mesmo se resfriada a -196°C [3;6;12;17], o que de acordo com Bilmes, P.D., Solarib, M. e Llorente, C.L. (2001) [17], não se deva exclusivamente a fatores composicionais, mas também a fatores subestruturais desta fase. Contudo, a austenita transforma-se em martensita quando submetida à deformações e tensões [12;17], como as decorrentes de tensões térmicas [11], induzidas pelo ciclo térmico da soldagem.

A transformação da austenita em ferrita (α), que se processa por nucleação e crescimento, é limitada pelos curtos períodos de revenimento [8]. Entretanto, a distinção entre martensita e ferrita não é possível utilizando-se da técnica de raios X [8,21]. Isto ocorre uma vez que a martensita, em aços martensíticos convencionais, tem estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) com parâmetro de rede “c” maior do que o parâmetro “a” da ferrita (α), que é cúbica de corpo centrado. Com a diminuição do conteúdo de carbono, a relação c/a aproxima-se de 1, e a martensita assume uma estrutura cúbica [8;21].

A ferrita- δ aparece como um microconstituente, devido ao processo de têmpera, com porcentagens inferiores a 1% [12]. Segundo a literatura [13;22-24], a presença desta fase causa a deterioração da resistência mecânica, inclusive nas soldas, através do aumento de trincas advindas da solidificação [25], da fluência (trabalho a quente) e da resistência à corrosão sob tensão, de aços martensíticos e supermartensíticos. Cardoso, P.H.S., et al. (2003) [24],

entretanto, constataram a necessidade de um conteúdo mínimo necessário para otimizar a ductilidade. Hara, T. e Asahi, H. (2000) [23] e Dhooge, A. e Deleu, E. (2002) [26], verificaram a presença de ferrita δ em aços supermartensíticos de média e alta liga, com o formato de estrias nos contornos de grão da fase austenítica prévia. Hara, T. e Asahi, H. (2000) [23] constataram ainda, a geração de regiões empobrecidas em cromo, próximas a esta fase, ocasionadas pela precipitação de carbeto/nitreto de cromo, que segundo Janovec, J., Svoboda, M. e Blach, J. (1998) [27] consistia de carbeto do tipo $M_{23}C_6$. Contudo, não foi observado precipitação intragranular nessa fase, por microscopia eletrônica de transmissão [23].

2.1.3.1 Precipitação de Carbeto

Como ilustrado no diagrama de fases da figura 2.1, o carbono possui uma solubilidade muito baixa no aço inoxidável, a tal ponto que na temperatura ambiente, os aços austeníticos possuem 0,006% de solubilidade para o carbono, que é muito menor no caso dos inoxidáveis ferríticos [6]. A martensita apresenta solubilidade menor que 0,01% após revenimento a 700°C [28].

Se quantidades excessivas de carbono forem dissolvidas no aço inoxidável por um tratamento de solubilização seguido de têmpera, o carbono tenderá a precipitar-se no instante em que a taxa de difusão for propícia. Essa precipitação é um processo dependente do tempo e da temperatura. Além disso, elementos de liga, tais como o níquel e molibdênio, influenciam no processo de precipitação, uma vez que reduzem a solubilidade do carbono na matriz de ligas Fe-Cr-Ni [6]. Entretanto, o titânio e nióbio atuam como estabilizadores do carbono, devido à alta tendência desses elementos para formarem carbeto estáveis à custa do cromo [13].

Os aços inoxidáveis supermartensíticos, mesmo apresentando baixos teores de carbono, não evitam a precipitação de carbeto [13], principalmente o de cromo, acarretando na perda de resistência à corrosão [28]. Tal precipitação decorre do tratamento de revenimento, com o carbono supersaturado em

solução sólida vindo a precipitar-se na forma de $M_{23}C_6$ ou como carbonitretos do tipo $M_2(C,N)$, localizados tanto no interior como nos contornos de grãos [17; 27]. Revenimentos entre 450° e 580°C causaram altas taxas de corrosão, bem como envelhecimento a 425°C, devido ao aumento de precipitados [6].

Segundo a literatura [10;29], o conteúdo de austenita retida atua na diminuição da precipitação de carbeto com cromo e molibdênio, devido a maior dissolução do carbono e nitrogênio nesta fase.

Além dos precipitados com carbono, foi observado por microscopia eletrônica de transmissão, a presença da fase de Laves Fe_2Mo nos contornos da fase austenítica prévia e na matriz martensítica, em amostras revenidas entre 600-670°C, ocasionadas pelo alto conteúdo de molibdênio (2,5%) [4;12; 30;31]. Contudo, segundo Vodarek, V.; Tvrđy, M. e Korgak, A. (2001) [12], necessita-se de um estudo para verificar o efeito da precipitação da fase de Laves, nas propriedades mecânicas e de corrosão do aço supermartensítico.

2.2 Fundamentos de Soldagem

A soldagem propicia ciclos térmicos no material caracterizados por altos picos de temperatura em regiões localizadas, que decrescem conforme se afasta da fonte de calor. A figura 2.5 ilustra uma curva de temperatura em função do tempo para um determinado ponto Z próximo à solda.

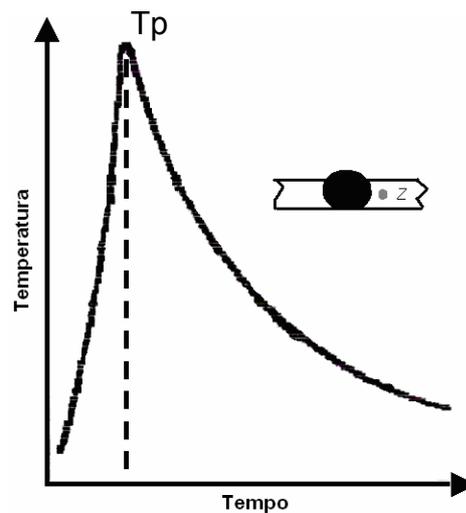


Figura 2.5 Curva de temperatura versus tempo para um ponto Z ao lado da região soldada [33].

Contudo, cada ponto do material localizado próximo à junta experimentará diferentes variações de temperatura. Esta curva é chamada de “ciclo térmico de soldagem”, podendo ser considerada como o “tratamento térmico” que um determinado ponto sofreu durante a soldagem. Algumas características importantes podem ser extraídas dessas curvas, como a temperatura de pico (T_p), que é a temperatura máxima atingida por um ponto, tempo de permanência (t_p) acima de uma temperatura crítica, o tempo de resfriamento (t) entre duas temperaturas T_1 e T_2 ou a velocidade de resfriamento [27]. Conseqüentemente, esses altos gradientes localizados de temperaturas têm grandes efeitos metalúrgicos em cada ponto de solda, que são dependentes do conhecimento das variáveis citadas anteriormente [32].

Outro aspecto importante é a distribuição de temperatura em função da distância desde o centro da solda, chamada de curva de repartição térmica, ilustrada na figura 2.6, que representa as temperaturas máximas atingidas em cada ponto da junta soldada [32].

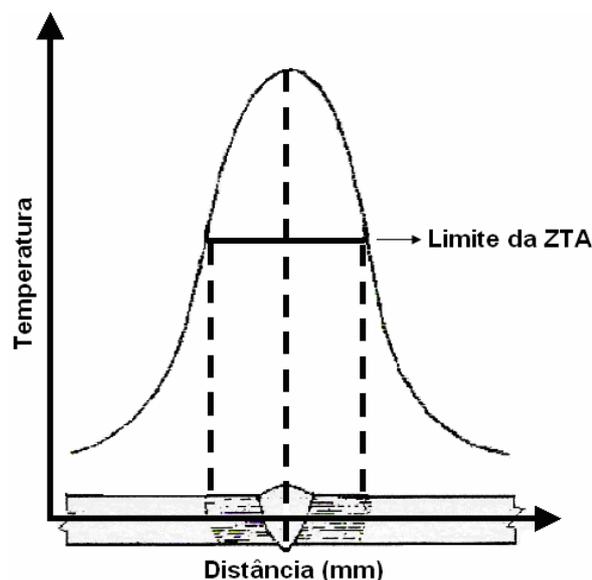


Figura 2.6 Distribuição da temperatura ao longo da junta soldada [33].

Entretanto, os ciclos térmicos e a repartição térmica são dependentes de parâmetros como o tipo de metal de base, com relação a sua condutividade térmica; a geometria e espessura da junta, para o fluxo de calor; da energia de soldagem e temperatura inicial da peça [32].

A curva de repartição térmica permite distinguir três regiões principais, para uma solda por fusão: o metal de base (MB), região não afetada pelo ciclo térmico da solda; zona termicamente afetada (ZTA) ou zona afetada pelo calor (ZAC), região não fundida do metal de base que sofreu mudanças microestruturais e/ou de propriedades ocasionadas pelo ciclo térmico da soldagem; e o metal de solda (MS) ou zona fundida (ZF), região caracterizada pela fusão e solidificação do material. Além disso, pode ser utilizada para determinar a largura da zona afetada termicamente.

2.3 Soldagem por Feixe de elétrons baixo vácuo (SFE-BV)

2.3.1 Introdução

Os processos de soldagem por fusão são os mais utilizados para a união de materiais, sendo os mais conhecidos aqueles a arco elétrico. Estes

processos são caracterizados pela produção de juntas soldadas em múltiplos passes, com adição de material consumível em baixas taxas de deposição [32;34], produzindo uma extensa região afetada pelo calor, além da possibilidade de segregações na região fundida e penetração de gases, como o hidrogênio. Contudo, processos por fusão utilizando uma alta densidade de energia, como o feixe de elétrons, podem ser empregados sem a necessidade de materiais consumíveis, com uma estreita região afetada pelo calor e sem a penetração de gases; no entanto, não restringem problemas gerados por trincas de solidificação ou porosidades, comuns aos processos de soldagem por fusão [35]. Com relação aos processos de soldagem no estado sólido, como os de fricção, sua principal vantagem recai em não possuir os problemas característicos dos processos de fusão, mas ao mesmo tempo são limitados pela geometria da junta a ser soldada [36].

Assim, o processo de soldagem por feixe de elétrons caracteriza-se por uma união de materiais, através da fusão dos mesmos, por um feixe concentrado de elétrons com alta velocidade. A energia para a fusão do material é fornecida pela colisão dos elétrons com o material a ser soldado, transformando sua energia cinética em energia de atrito, calor [36].

2.3.2 Funcionamento

Esse tipo de soldagem de alta densidade de energia foi inicialmente projetado para uso industrial na década de 1920, mas por limitações técnicas e econômicas só foi implementado como meio viável de manufatura em 1950, sendo usado primariamente pela indústria nuclear e, subseqüentemente, pelas indústrias aeronáutica e aeroespacial, devido a sua alta qualidade [37].

A configuração do aparelho de soldagem, que está representado esquematicamente na figura 2.7, é caracterizado por três compartimentos:

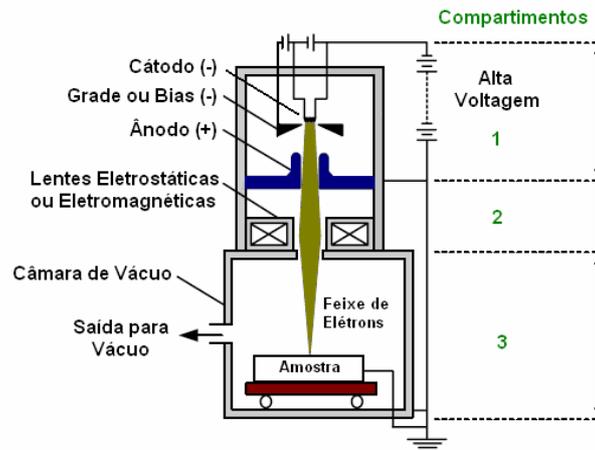


Figura 2.7 Esquema de funcionamento de um sistema de soldagem por feixe de elétrons [1].

- 1) Canhão de geração dos elétrons: esta região, que é o local de geração dos elétrons, é composta de um cátodo de tungstênio, que emite elétrons após a passagem de uma corrente elétrica da ordem de 50-1000 mA [1;36] e com aquecimento direto ou indireto do filamento, emissão termoiônica. Estes elétrons são então focalizados por uma grade negativamente carregada (Bias), logo abaixo do cátodo. Em seguida, o feixe formado é acelerado, através de uma alta diferença de potencial, na faixa de 30-175 kV, em direção ao ânodo (positivo), que é perfurado para permitir a passagem do feixe.
- 2) Sistema de focalização: este sistema é composto de lentes eletrostáticas ou eletromagnéticas, tal que o feixe atinja um diâmetro da ordem de 0,3-0,8 mm, a fim de assegurar alta densidade de energia em regiões minúsculas, perto de 10^{10} W/m². Isto torna possível uma alta penetração do feixe na amostra a ser soldada.
- 3) Câmara de Vácuo: o sistema de vácuo constitui-se na parte mais delicada do processo, pois o feixe que deixa o compartimento do sistema 2 é composto de alta energia. Assim, é necessário um vácuo da ordem de 10^{-5} mbar (alto vácuo) para que o feixe possa soldar materiais com espessuras de até 300 mm para o aço e de 450 mm para ligas de alumínio, sem que haja alargamento do diâmetro do feixe. Contudo,

existem câmaras de vácuo utilizando pressões maiores: médio (10^{-3} - 10^{-1} torr), baixo (10^{-1} -ambiente) e sem vácuo. Isso acarretou no alargamento do diâmetro do feixe, na ionização das moléculas do ar, e na conseqüente diminuição da penetração do mesmo, pois ao ionizar moléculas do ar, perde-se energia, figura 2.8 [37;38].

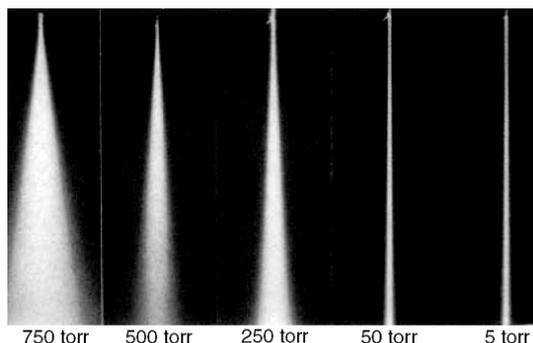


Figura 2.8 Dispersão do feixe de elétrons de acordo com a pressão ambiente [1].

2.3.3 Seleção de Consumíveis

O consumível pode ser adicionado a fim de se evitar trincas de solidificação em metais similares [40] ou mesmo na união de materiais dissimilares, com o intuito de evitar problemas quanto à incompatibilidade metalúrgica, formação e segregação de fases frágeis ou com baixo ponto de fusão [41]. Assim, a escolha do material consumível necessita do preenchimento de alguns requisitos [14;39;40], como resistência mecânica e de corrosão uniformes ao longo da junta, minimizando ou eliminando tratamentos térmicos de pós soldagem e a um baixo custo. Neste sentido, consumíveis de inoxidáveis austeníticos, duplex, superduplex e martensítico não atendem tais requisitos, devido à obtenção de propriedades mecânicas inferiores [40;41] ou mesmo a problemas de corrosão galvânica em função da diferença composicional [42], no caso dos consumíveis austeníticos, duplex e

superduplex. O alto conteúdo de nitrogênio, presente nos metais consumíveis das duas últimas classes citadas, pode levar a porosidade na junta [41]. Assim, metais consumíveis do tipo “matching”, apresentando composição química similar ao do aço supermartensítico alta liga, são utilizados na soldagem de qualquer classe dos supermartensíticos, garantindo propriedades mecânicas e de corrosão similares [43], sem gradientes de composição química significativos [41].

A literatura [39;43;44] apresenta resultados comparativos quanto às propriedades mecânicas de juntas soldadas com consumíveis duplex/superduplex e “matching”.

2.3.4 Solidificação e Microestrutura

Os principais parâmetros que controlam a solidificação de ligas fundidas, também controlam a solidificação e a microestrutura de soldas, com relação ao tamanho e à forma de grãos e de eventos de segregação, porosidade e inclusões. Estes parâmetros são a taxa de crescimento, o gradiente de temperatura, superesfriamento, bem como a composição da liga [45]. Contudo, o desenvolvimento microestrutural em soldas é mais complexo devido a processos físicos que ocorrem como interação da fonte de calor com o metal sendo soldado, refusão, fluxo de calor, vaporização, dissolução de gases, tensões e distorções [45].

A solidificação na poça de fusão inicia-se espontaneamente por crescimento epitaxial na região parcialmente fundida, com a morfologia da interface sólido-líquido dependente do gradiente térmico no líquido e no sólido, assim como do superesfriamento constitucional, causado pela redistribuição do soluto na poça de fusão, resultando em segregação [45]. Como a solidificação inicia-se a partir dos grãos da região parcialmente fundida do metal de base, esta fase exercerá influência cristalográfica de modo a favorecer o crescimento de grãos em certas direções, chamadas de direção de crescimento facilitada

(“easy growth directions”) [1;45-48], podendo ou não coincidir com a direção do fluxo de calor da solda. Contudo, durante a soldagem, empregando processos de alta densidade de energia, como os de feixe de elétrons e laser, é comum observarem-se algumas características relacionadas à alta velocidade de solidificação proporcionada pelas altas taxas de resfriamento. A primeira diz respeito ao coeficiente de partição de soluto, k , entre a fase líquida e sólida, que é afetado pela taxa de solidificação de modo que seu aumento, desvia o valor de k para valores próximos a 1. Isto resultará na redução da partição do soluto, com conseqüente mudança na morfologia da interface sólido-líquido, e a um grau reduzido de microsegregação, devido também ao curto período em que o material permanece fundido [1;45;46]. A segunda alteração ocorre no modo de solidificação, resultando na formação de fases termodinamicamente não estáveis. [1;45;47;49].

David, S.A.; Babu, S.S. e Vitek, J.M. (2003), Tsukamoto, S.; Harada, H. e Bhadeshia, H.K.D.H. (1994) e Zambon A. e Bonollo, F. (1994) [45;47;49], mostram exemplos de aços inoxidáveis soldados por feixe de elétrons ou laser, que apresentaram microestruturas metaestáveis ou mesmo de interfaces sólido-líquido que mudaram de morfologia com o aumento da taxa de solidificação. De acordo com a literatura [8;46-50], a microestrutura de soldas por feixe de elétrons, em aços austeníticos e supermartensíticos, revelou o crescimento de dendritas colunares.

A fim de se prever o tipo e a quantidade das fases metalúrgicas nos aços inoxidáveis, Balmforth, M.C. e Lippold, J.C. (2000) [51], desenvolveram um diagrama, figura 2.9, que não é de equilíbrio, para prever a influência da composição química na microestrutura da solda, por meio de equações empíricas. A grande contribuição deste tipo de diagrama é a possibilidade de desenvolvimento de ligas e consumíveis, bem como sua seleção para aplicações específicas. Por ter sido desenvolvido com soldas a arco elétrico (GTAW), este diagrama não se aplica na previsão das fases formadas em processos que empregam alta densidade de energia, uma vez que as altas taxas de resfriamento proporcionam mudanças no modo de solidificação.

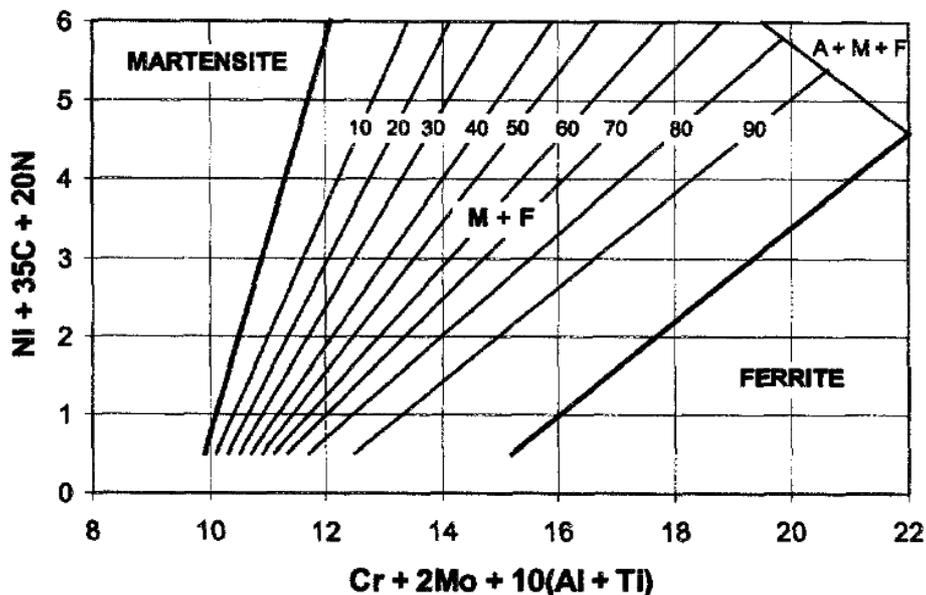


Figura 2.9 Diagrama de constituição de fases [51].

Karlsson, L. et al. (1999) [39], constataram a presença de martensita, ferrita- δ e austenita retida em soldas a arco elétrico dos aços supermartensíticos com consumível “matching”. Segundo o autor, é possível a existência de três morfologias distintas para a fase ferrítica, resultante da transformação incompleta em austenita. O conteúdo de austenita varia de 1%, com consumível sem molibdênio, 3% com consumível contendo 1,5% de Mo e maior que 30% em consumíveis com 2,5% Mo.

Srinivasan, P.B.; Sharkawy, S.W. e Dietzel, W. (2004) [50], verificaram a presença de pequenas quantidades de estrias de ferrita δ na estrutura martensítica temperada, numa junta soldada de aço supermartensítico por feixe de elétrons, com a utilização de consumível matching. O conteúdo de austenita retida não foi medido.

Neubert et al. (2004) [8], por meio de medidas de difração de raios X, verificaram a presença de ferrita e austenita. A transformação de austenita em ferrita (α) é limitada devido às altas taxas de resfriamento da solda, o que inibe o processo que ocorre por nucleação e crescimento.

O conteúdo de austenita retida aumenta com a taxa de resfriamento e temperatura de solubilização devido ao abaixamento da temperatura de início

da transformação martensítica, M_s , [47;52], cuja fórmula empírica com relação ao efeito dos elementos de liga pode ser encontrada na literatura [53]. Outra razão, segundo Tsukamoto, S.; Harada, H. e Bhadeshia, H.K.D.H. (1994) [47], está associada com a direção de crescimento das dendritas de solidificação. Além disso, Zambon, A. e Bonollo, F. (1994) [49], verificaram que o conteúdo de austenita varia com a espessura da região fundida, sendo aproximadamente igual no topo e raiz e consideravelmente menor no centro de juntas soldadas a laser, de aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Tal fenômeno foi atribuído ao processo de resfriamento, que no centro da solda foi menor, devido à condutividade térmica no estado sólido.

2.3.5 Vantagens do SFE-BV

Por se tratar de um processo de alta densidade de energia podem-se conseguir soldas com uma alta penetração, de até 20 mm para o processo baixo vácuo [41], ótima eficiência, através da conversão de energia elétrica em energia de feixe com 95% de aproveitamento, distorções mínimas, extremamente versátil, utilização em materiais considerados difíceis de serem soldados, soldagem em passe único, com ou sem a necessidade de eletrodos consumíveis, altas velocidades de soldagem, além da produção de uma estreita região termicamente afetada [1;37;38;54].

2.3.6 Limitações do SFE-BV

Alto custo de implementação, devido à geração de vácuo, restrição das peças a serem soldadas pelo tamanho da câmara, uso de proteção, devido à emissão de raios X, produzidos na colisão dos elétrons com o material. Dependência da velocidade de soldagem com diferentes tensões de voltagens

e profundidade. Além disso, a alta velocidade deste processo não permite que eventuais bolhas escapem de materiais espessos, acarretando na formação de poros ou mesmo trincas. Outra limitação se refere ao desalinhamento do feixe provocado pelo magnetismo da amostra na região a ser soldada, como ilustra a figura 2.10 [1].



Figura 2.10 Desalinhamento provocado pelo magnetismo do material a ser soldado [1].

2.4 Zona Termicamente Afetada (ZTA) de Soldas

A zona termicamente afetada ou afetada pelo calor, representa uma porção do metal de base que sofreu transformações difusionais no estado sólido gerado pelo ciclo térmico da solda. No caso do processo de soldagem por feixe de elétrons, a ZTA estende-se por poucos milímetros [55]. Contudo, a temperatura atingida muda em diferentes pontos da ZTA, dando origem a um gradiente térmico. Este gradiente, ou mesmo diferenciação térmica, conduzirá a variações microestruturais distintas com relação ao grau e ao tipo de transformação [8]. Assim, a ZTA pode ser subdividida em sub-regiões, que segundo a literatura [3;53;56;57] são dependentes da temperatura atingida. A figura 2.11 mostra a evolução microestrutural na ZTA produzida pelo calor da solda, com base nos trabalhos de Carrouge D. (2002) [3], Akselsen et al.

(2004) [53] e Enerhaug, J., Grong, O. e Steinsmo, U.M. (2001) [56], e tendo como referência os diagramas de fases de ligas Fe-Cr-Ni [6].

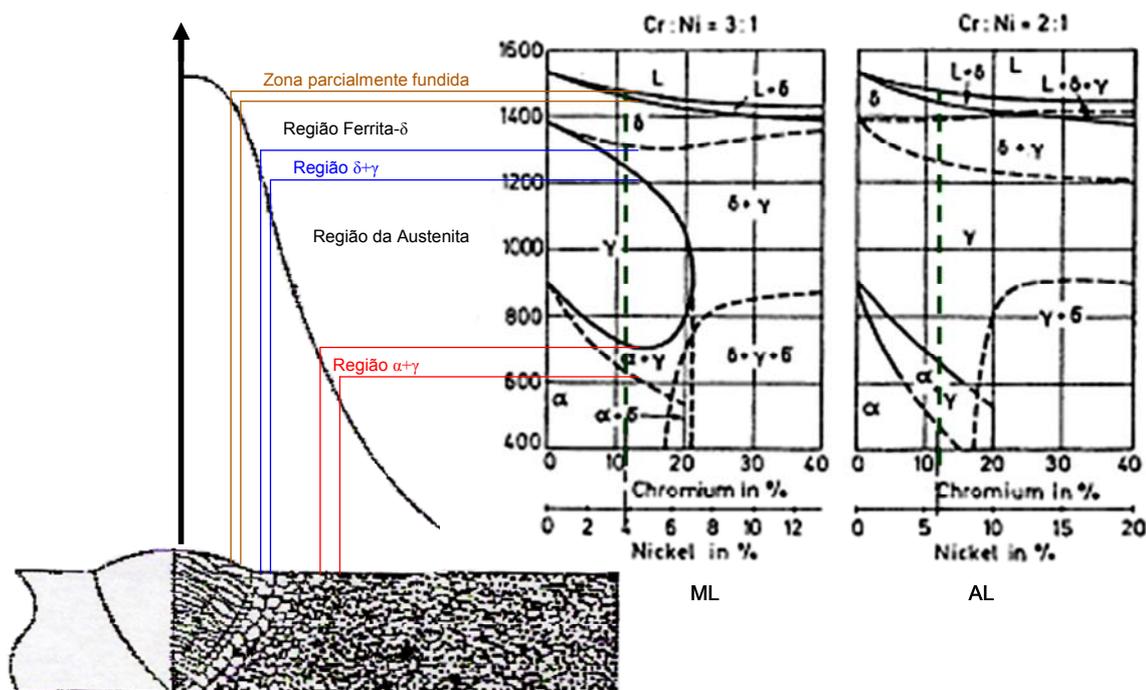


Figura 2.11 Correspondência entre a temperatura atingida em cada região da junta soldada com a respectiva transformação metalúrgica.

A tabela 2.3 mostra separadamente a faixa de temperatura atingida por cada uma das seis regiões na ZTA da figura 2.11, bem como a correspondente transformação metalúrgica, para as classes de média e alta liga, designadas como ML e AL, respectivamente na figura 2.11, em solda a arco elétrico TIG. Existe alguma controvérsia quanto a considerar-se a zona parcialmente fundida como sendo pertencente à ZTA [3;48;51] e com relação à classificação da região em que ocorre precipitação, próxima ao metal de base [53;57].

A principal limitação desses trabalhos diz respeito à utilização de diagramas de fases de equilíbrio para a previsão das mudanças microestruturais, o que não ocorre em uma solda devido ao rápido ciclo térmico e às condições de não-equilíbrio.

Segundo Neubert et al. (2004) [8], a ZTA de soldas realizadas por feixe de elétrons não apresenta uma região parcialmente fundida, com a linha de fusão sendo dificilmente delineada.

Tabela 2.3 Sub-divisão da ZTA [3;53;56].

Região	Característica	Faixa de temperatura de transformação (°C) para média liga	Faixa de temperatura de transformação (°C) para alta liga
1) Zona parcialmente fundida	Região adjacente à linha de fusão, composta pelo metal fundido e ferrita- δ em formação.	~1440 – 1470	~1440 – 1470
2) Região de formação de ferrita- δ	Caracteriza-se pela transformação completa em ferrita- δ , com crescimento de grão.	~1310 – 1440	~1390 – 1440
3) Região de duas fases ($\delta+\gamma$)	Caracterizada pela transformação de γ em δ durante o aquecimento. Região de alta temperatura.	~1200 – 1310	~1260 – 1390
4) Região austenítica	Formação de austenita no aquecimento, numa certa região.	~710 – 1200	~630 – 1260
5) Região de duas fases ($\alpha+\gamma$)	Caracterizada pela transformação parcial de martensita revenida em austenita no aquecimento.	~600 – 710	~460 – 630

A região de formação da ferrita- δ é caracterizada por grãos grosseiros, formados durante o aquecimento, sendo que se decompõem em austenita e, posteriormente, em martensita durante o resfriamento [3;57]. Segundo

Carrouge D. (2002) [3], essa região apresentou austenita em três morfologias distintas: alotriomórfica, intergranular e de widmannstätten [57].

A região de duas fases é composta por grãos refinados, decorrentes da nucleação e crescimento incompleto da ferrita- δ , nos contornos de grão da austenita prévia e intragranularmente [3;56;57].

Ladanova, E. e Solberg, J.K (2002) e Ladanova, E., Solberg, J.K e Rogne, T. (2006) [19; 58], verificaram a precipitação de partículas de carbeto contendo Fe, Cr, Mo na região próxima à linha de fusão de soldas a arco elétrico, englobando a região de grãos grosseiros e a refinada, regiões 2 e 3 na tabela 2.3, para aços supermartensíticos, contendo ou não titânio. Nos aços sem titânio, as partículas precipitadas eram de carbetos de cromo e ferro, do tipo $(Fe, Cr)_{23}C_6$, com diâmetro entre 10-30 nm. Contudo, no aço contendo titânio, os carbetos eram ricos nesse elemento com algum Cr, Mo, Si. Aplicação de tratamentos térmicos de pós-soldagem intensificou a precipitação e o tamanho das partículas. Além dos contornos de grão, constatou-se a precipitação dessas partículas na interface da martensita com a ferrita. Segundo os autores, a precipitação desses carbetos ocorre devido ao aquecimento provocado por múltiplos passes numa operação de soldagem, fazendo com que o carbono, que estava em solução sólida supersaturada, durante a transformação martensítica, nucleasse e crescesse. Isto ocorre devido ao alto coeficiente de difusão do carbono na ferrita e martensita, em comparação com a da austenita, o que exigiria períodos curtos de aquecimento. No caso do supermartensítico com titânio, devido à alta afinidade deste elemento com o carbono, haveria uma competição entre a formação do carbeto com cromo e titânio, sendo este último formado em maior quantidade. Contudo, durante o revenimento, não se observou o crescimento das partículas de titânio, como as do aço sem esse elemento. Esta característica foi atribuída à presença do molibdênio dissolvido junto com os carbetos de Ti, que devido ao seu baixo coeficiente de difusão, retardaria o crescimento. Entretanto, Carrouge, D. (2002) [3], constatou que partículas de carbonitretos de Ti atuam como iniciadores de trincas.

Assim, essas áreas com falta de cromo, sensibilizadas, seriam propensas à corrosão intergranular, uma vez que seu conteúdo de cromo estaria abaixo do requerido para a formação do filme passivo. Além disso, efeitos galvânicos e relações cátodo/ânodo altas contribuiriam para uma maior susceptibilidade. Desse modo, a presença de titânio garantiria uma menor susceptibilidade a esse tipo de corrosão.

Portanto, a sensibilização de áreas próximas à linha de fusão estaria associada com soldas de múltiplos passes, conforme outras publicações na literatura [52;59-61]. Neste sentido, a solda com passe único ou somente o passe topo produziriam ZTAs com menor propensão à precipitação e, conseqüentemente, à corrosão [59;60].

A presença de ferrita- δ , nesta região da ZTA, como linhas ou estrias normais a solda, foram observadas e estudadas por muitos pesquisadores [3;26;52;59;62]. Carrouge, D. (2002) [3], explicitou o mecanismo de formação dessa fase, constatando por medidas de EDS que a fase δ é enriquecida em elementos ferritizantes como Cr e Mo [24;27], com falta de Ni [57]. Assim, a estabilidade dessa fase deve-se a mecanismos difusionais de elementos substitucionais.

Cardoso, P.H.S. et al. (2003) [24], estudando o efeito da temperatura na formação da fase δ , em aço martensítico AISI 416, afirmaram que essa fase é resultado de uma combinação de efeitos tanto da composição química, que conforme Gooch, T.G., Woolin, P. e Haynes, A.G. (1999) [52] é mais acentuada em aços com baixo níquel e carbono, como da microestrutura e de tratamentos térmicos prévios. Em temperaturas entre 1250-1300°C, a difusão de elementos intersticiais, como o carbono, é alta, provocando a dissolução de carbeto e deixando regiões enriquecidas em Cr, que atuam como sítios preferenciais para a nucleação da ferrita- δ . Em temperaturas superiores, por exemplo, a 1350°C, a difusão tanto do Cr como do C é intensa. Assim, carbeto precipitados durante o revenimento podem redissolver-se, nessas regiões da ZTA, provocando a nucleação da fase δ , que se inicia nos contornos prévios da fase austenítica.

Outros fatores como a taxa de resfriamento [56] e o calor fornecido pela fonte geradora atuam na retenção de ferrita δ [53], conforme estudado por Carrouge D. (2002) [3]. A influência da ferrita δ nas propriedades mecânicas da ZTA, bem como em ensaios de corrosão sob tensão, estão descritas em vários trabalhos na literatura [34;43;53;59;60].

Assim, além da ferrita δ , a microestrutura da ZTA seria composta por martensita revenida, regiões escuras, e não revenida correspondendo às áreas claras, sendo essa última resultante da formação de austenita com conseqüente transformação em martensita novamente [56;61]. Contudo, a presença de coloração pode refletir em outros parâmetros, como tamanho de grão, orientação e porcentagem de transformação, conforme apontado por Neubert et al. (2004) [8], que, além disso, verificaram grãos recristalizados na ZTA de soldas por feixe de elétrons.

Akselsen et al. (2004) [53], apontaram a importância da temperatura de início da transformação martensítica, M_s , na influência da evolução de tensões residuais, na seleção de temperaturas entre passes e no grau de transformação, que segundo Gooch, T.G., Woolin, P. e Haynes, A.G. (1999) [52], alcança 50% de transformação com um resfriamento de 20-50°C abaixo de M_s . Ainda segundo Gooch, T.G., Woolin, P. e Haynes, A.G. (1999) [52], o conteúdo de austenita retida será menor na ZTA em relação ao MB, e na zona fundida de soldas com consumível do tipo “matching”.

2.5 Resistência à Corrosão

A avaliação eletroquímica do comportamento de materiais metálicos em potenciais diferentes do potencial de corrosão ou de estado estacionário, caracterizado como sendo o potencial de equilíbrio estabelecido entre o metal e seu eletrólito, é de interesse prático e teórico na medida em que possibilita a previsão de seu comportamento em diferentes condições de operação.

Os métodos de polarização são baseados na imposição de potenciais distintos daquele de equilíbrio, em metais ou ligas, num dado eletrólito que se

deseja analisar o comportamento resultante. Assim, os ensaios de polarização simulam a corrosão acelerada de um material, não prevendo sua vida útil. A análise gráfica das curvas é feita em curvas de potencial aplicado (E , com relação a uma referência) versus a densidade de corrente (i/A) ou simplesmente a corrente (A). A curva de polarização obtida é representativa do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [63].

Além disso, a área e forma das curvas de polarização dependem da composição e temperatura da solução, assim como da composição química e do tipo e quantidade das fases presentes numa certa liga [64]. A velocidade de varredura com relação ao qual o potencial é aumentado em varreduras potenciodinâmicas também exerce influência na forma da curva e nos valores estabelecidos através dessa.

Nas curvas de polarização de aços inoxidáveis em meio contendo ácido sulfúrico, podem-se distinguir três regiões características: 1) região ativa, em que toda a superfície do material oxida-se, alta densidade de corrente; 2) região passiva, caracterizada pela diminuição da densidade de corrente, devido à formação de um filme passivo, composto principalmente de óxidos de cromo; 3) região transpassiva, aumento da densidade de corrente pela dissolução do filme passivo, com produção de espécies químicas com alto número de oxidação. A figura 2.12 ilustra uma curva esquemática para um aço inoxidável, com ênfase nas regiões descritas anteriormente. A região ativa em aços martensíticos-austeníticos é particularmente importante, devido aos efeitos tanto da composição química, quanto das mudanças microestruturais, relacionadas ao tratamento térmico, na forma da curva obtida [64].

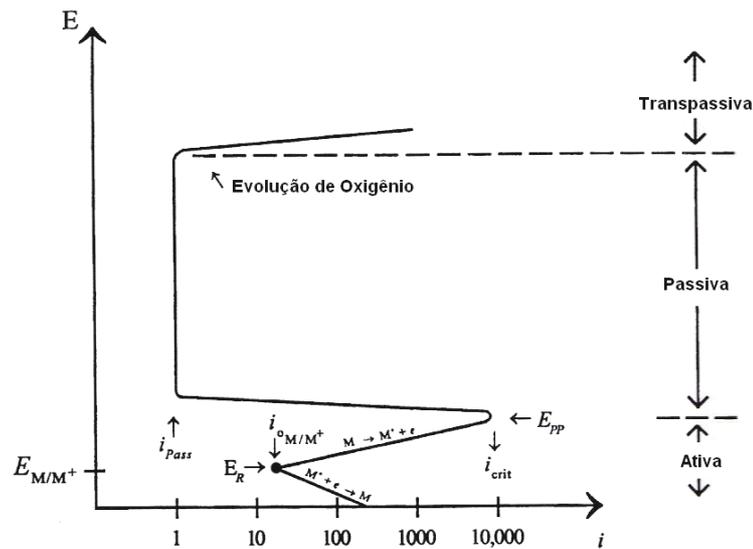


Figura 2.12 Curva de polarização em H_2SO_4 , para um metal que sofre passivação [65].

2.5.1 Curvas de Polarização em H_2SO_4

Segundo a literatura [66-72], é constatado que em alguns casos as curvas de polarização de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos exibem um comportamento na região ativa, caracterizado pelo surgimento de dois picos de densidade de corrente em meio contendo ácido sulfúrico. A ocorrência do segundo máximo, ou pico, de densidade de corrente anódica durante a polarização em ácido sulfúrico tem recebido inúmeras interpretações, sendo estas muito debatidas e não totalmente aceitas. Cabe ressaltar que as investigações efetuadas pelos mais variados autores nos aços inoxidáveis, não elimina a validade de outros. As principais explicações propostas para a interpretação do segundo máximo de densidade de corrente foram agrupadas, e descritas abaixo:

1) Explicação pelo enriquecimento superficial de Níquel em ligas Fe-Cr-Ni.

Conforme apontado por Rockel, M.B. (1971), Magri, M. e Alonso, N. (1993) e Felloni L. et al. (1973) [66;67;68], curvas de polarização anódicas em 1 N H₂SO₄ à 25°C do aço CF8 (18% Cr e 12% Ni), nas condições de austenitizado (1 hora à 1065-1095°C) e sensitizado (25 horas a 675°C, após austenitização), mostraram o surgimento do segundo máximo somente com tempos de imersão da ordem de 100 horas, antes da polarização. Amostras previamente imersas, com 1 hora de duração, não exibiram o segundo pico, mostrando-se similares. Em adição, curvas de polarização para os aços AISI 430 e Fe-16Cr foram levantadas comparativamente com a de uma amostra de níquel puro, após 1 hora de imersão. Os resultados mostraram que, enquanto o aço Fe-16Cr não apresentava o segundo máximo, as amostras do aço AISI 430 mostraram o surgimento do segundo máximo de corrente, cujo potencial é muito próximo do potencial de passivação primário do níquel puro (≈ 0 mV_{ECS}). Esses dados conduziram à conclusão de que o segundo máximo está relacionado com o tempo de imersão antes da polarização, o que ocasionou um enriquecimento superficial de níquel. Análise quantitativa por microsonda eletrônica comprovou tal enriquecimento [67].

Magri, M. e Alonso, N. (1993) [67] comprovaram a existência de segundos máximos em amostras do aço AISI 410, austenitizado e revenido a 975°C e 350°C, respectivamente, em solução 1 N H₂SO₄ a 26°C. Esses máximos surgiram após um tempo de imersão correspondente a 1 hora, antes da polarização. Análise por dispersão de energia em MEV, de amostras mantidas por 6 horas na solução 1 N H₂SO₄, mostraram que o produto de corrosão, em comparação com a matriz, ficou enriquecido em S, P, Ni e Cu, o que teria causado o segundo máximo de corrente.

2) Oxidação de Hidrogênio adsorvido

Na revisão dos trabalhos de Rockel, M.B. (1971) e Magri, M. e Alonso, N. (1993) [66;67], observou-se que no levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas de aços AISI 304 e 430 em 1 N H₂SO₄ a 25°C, houve o aparecimento do segundo máximo de corrente nas amostras previamente tratadas em potenciais catódicos, -800 mV_{ECS}. A amplitude do segundo pico

aumentou com o tempo de tratamento em polarização catódica. Acredita-se que o segundo máximo é causado pela oxidação do hidrogênio atômico adsorvido pelo metal, que seria produzido pela redução de íons hidrogênio solvatados durante o pré-tratamento catódico.

Magri, M. e Alonso, N. (1993) [67], submeteram uma amostra do aço AISI 410, austenitizado a 1100°C, em um pré-tratamento catódico a -770 mV_{ECS} por 1 hora, em solução 1 N H₂SO₄ a 24°C. Constatou-se a não existência do segundo máximo anódico, indicando que, se houve oxidação do hidrogênio absorvido pelo metal, essa não foi significativa para gerar um segundo máximo anódico. Análise microestrutural não revelou a presença de ataques preferenciais nos contornos de grão.

Felloni L. et al. [68] constataram o surgimento do segundo máximo de corrente no aço AISI 430, que aumentava de intensidade em períodos crescentes de imersão. O mesmo fato surgiu para amostras do aço austenítico 302, 304 e 304L, porém o segundo máximo permaneceu ausente quando a polarização foi efetuada sem períodos de pré-imersão. Assim, o surgimento do segundo pico de ativação deve-se ao tempo de imersão, e não do tratamento de pré-polarização catódica, que também foi realizado. Conseqüentemente, a oxidação do hidrogênio não seria diretamente responsável pelo surgimento do segundo pico.

3) Efeito dos íons Fe²⁺

Riggs Junior (1975) [69] comparou curvas de polarização potenciodinâmicas em 1 N H₂SO₄ a 30°C, saturada com H₂ para o aço AISI 430. Houve o aparecimento do segundo máximo em soluções “limpas”, usadas uma única vez e “sujas”, utilizadas várias vezes. Realizando-se a varredura no sentido contrário, de anódico para catódico, não houve o surgimento do segundo máximo, o que o autor atribuiu a não presença de íons Fe²⁺, gerados no primeiro pico de transição. Para comprovar essa hipótese, adicionou-se sulfato de ferro, tal que a concentração de íons Fe²⁺ atingisse 50 ppm, na solução do ácido. A curva de polarização obtida mostrou a presença do segundo máximo,

próximo a +20 mV_{ECS}. Conclui-se que o segundo máximo é dependente da presença dos íons Fe²⁺ em solução.

Magri, M e Alonso, N. (1993) [67], não observaram a presença do segundo máximo de corrente proveniente da presença de íons ferrosos em solução 1 N H₂SO₄ a 25°C, em aços AISI 410 na condição austenitizado e revenido a 975°C e 350°C, respectivamente.

4) Efeito das zonas empobrecidas em Cromo

Rockel, M.B. (1971) e Magri, M. e Alonso, N. (1993) [66;67], relataram o efeito da taxa de resfriamento em amostras austenitizadas a 1000°C, no surgimento do segundo máximo em aço martensítico 13,6% Cr, 1,6% N, 0,055% C. As curvas de polarização mostraram um decréscimo acentuado no segundo máximo, aumentando a taxa de resfriamento. Amostras submetidas a diferentes temperaturas de revenimento, produziram diferentes intensidades do segundo máximo, com esse presente até o tratamento de 550°C, sendo quase completamente extinto após o revenimento a 600°C. A diminuição do segundo máximo também ocorreu para amostras revenidas a 550°C em tempos crescentes, indo de 6 minutos até 10 horas. A microestrutura consistia de uma matriz martensítica com ferrita δ nos contornos de grãos e carbonetos precipitados na interface ferrita/martensita. O surgimento do segundo máximo foi atribuído à presença de zonas empobrecidas em Cr advinda da precipitação de carbeto, que aumentaram para uma taxa de resfriamento lento. Nos revestimentos realizados por 3 horas em temperaturas abaixo de 600°C, o balanço de Cr na matriz não seria atingido para as áreas empobrecidas o que ocasionou aumento do segundo pico. Contudo, tal balanço proporcionado pela difusão de Cr ocorreu a 550°C para longos períodos de tratamento, próximo a 10 horas o que proporcionou diminuição do segundo máximo.

Rockel, M.B. (1971) [66], comprovou que regiões empobrecidas em cromo, teor entre 8-10%, são responsáveis pelo surgimento do segundo máximo através de experimentos com eletrodos acoplados. Assim, curvas de polarização de aços sensitizados seriam resultantes da superposição de duas curvas parciais, sendo uma resultante das zonas empobrecidas e outra

referente à matriz. Além disso, sabe-se que para ligas Fe-Cr, o potencial de passivação primário e a densidade de corrente crítica aumentam com a diminuição do conteúdo de cromo. Sendo assim, é esperado que o segundo máximo de corrente permaneça num potencial mais nobre do que o potencial correspondente à passivação primária da matriz, que tem maior conteúdo de cromo.

Magri, M., Alonso, N. (1993) [67] realizaram ensaios de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 410, austenizado a 975°C e revenido por 2 horas a 550°C, em solução 1 N H₂SO₄ a 25°C, com tempo de imersão prévio de 2 minutos. Constatou-se o aparecimento do segundo máximo de corrente, devido ao ataque preferencial de zonas empobrecidas em cromo, uma vez que o revenimento a 550°C acelerou a precipitação de carbonetos do tipo M₇C₃ e M₂₃C₆ nos contornos de grão [70].

Magri, M. (1995) [71], através do levantamento das curvas de polarização em 1 N H₂SO₄ para amostras de aço AISI 410, austenitizadas a 975°C e revenidas por 2 horas em diversas temperaturas (entre 200 a 700°C, com intervalos de 50°C) constatou o aparecimento de segundos máximos nas amostras revenidas entre 500 e 700°C, sendo que o pico mais proeminente ocorreu a 550°C. A causa apontada foi o empobrecimento em cromo de certas regiões da matriz.

5) Efeitos composicionais e microestruturais

Cíhal, V. et al. (2002) [64], através de ensaios de reativação potenciodinâmica em solução de 0,5 M H₂SO₄ com 0,01 M KSCN, constataram o aparecimento do segundo máximo de corrente em amostras de aços supermartensíticos, submetidas a revenimentos a 625°C e em dois estágios de 625 e 590°C. Os resultados revelaram a existência do segundo máximo, inclusive com uma densidade de corrente maior que a do primeiro pico. Amostras austenitizadas a 1050°C por 6 horas não revelaram o surgimento do segundo máximo. O surgimento deste pico em -150 mV_{ECS} deve-se ao ataque da fase austenítica possivelmente devido ao seu enriquecimento em níquel, já que este elemento desloca a corrente de passivação primária em direção a

potenciais mais nobres; contudo, uma redução no conteúdo de Cr pode ocorrer simultaneamente. O primeiro máximo de densidade de corrente, a $-350 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, foi atribuído ao ataque da matriz martensítica. Além disso, o nível do segundo máximo aumentou de intensidade em função do aumento no conteúdo de austenita retida na matriz.

Hermas A.A., Morad, M.S. e Ogura, K.A. (1999) [72], mostrou o surgimento do segundo máximo em aço austenítico 304 contendo fósforo, sendo que aquele aumenta de intensidade com o tempo de imersão prévio à polarização e com o aumento da temperatura da solução de H_2SO_4 . Amostras sem o elemento fósforo não apresentaram tal comportamento. Foi constatada uma mudança no declive de Tafel catódico, no aço 304, após longos períodos de imersão, estando relacionado ao acúmulo superficial de fósforo e, conseqüentemente, de hidrogênio, uma vez que o fósforo inibe a reação de recombinação H-H pelo aumento da barreira energética, aumentando assim o tempo de permanência do hidrogênio na superfície do metal. A presença de Cu na superfície dos inoxidáveis, sem o elemento fósforo, também origina o segundo máximo. É proposto que os átomos adsorvidos de hidrogênio atômico serão oxidados novamente, com o conseqüente aparecimento do segundo máximo, conforme descrito anteriormente. Além disso, Magri, M. e Alonso, N. (1993) [67], também constataram um enriquecimento superficial dos elementos S,P,Ni e Cu, relativo a matriz, no surgimento do segundo máximo.

Na revisão do trabalho de Felloni et al. (1973) [68], foi reportado que o segundo máximo de densidade de corrente ocorre em conseqüência da precipitação de compostos de Cu e Mo, em aços endurecidos por precipitação.

2.5.2 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grão devido à alteração em composição química ou de microestrutura, advindas de processos de sensitização. Este fenômeno pode

ocorrer nos aços inoxidáveis devido a fatores como tratamentos térmicos inadequados, soldagem ou longos períodos de exposição do material a temperaturas elevadas em serviço [65], provocando a precipitação nos contornos de grão de carbonetos de cromo, resultando num empobrecimento deste elemento na matriz adjacente ao carboneto precipitado. Tal empobrecimento em cromo não assegura uma passivação adequada e, assim, o material torna-se susceptível à corrosão seletiva nos contornos de grão [73]. Além disso, a aplicação de tensões, como as decorrentes do ciclo térmico de soldagem, com conseqüente deformação, pode aumentar a sensitização em virtude da formação de sítios nucleantes para a precipitação [63].

Os aços martensíticos que são submetidos a tratamentos de revenimento para ajuste dos níveis de dureza e melhora na tenacidade, sofrem uma queda na resistência a corrosão, atribuída aos fenômenos de precipitação de carbonetos, ocorridos durante este tratamento [15;71;74]. Os tratamentos térmicos de austenitização seguidos de têmpera também podem formar carbonetos com a conseqüente alteração de suas propriedades de resistência à corrosão [21;71;75].

Truman, J.E. (1976) [74], propôs três razões para a perda da resistência à corrosão, ocasionada por certos tratamentos térmicos, em aços inoxidáveis martensíticos contendo 0,2%C, 13%Cr. Dentre estas, a mais importante diz respeito à teoria da zona empobrecida em cromo, segundo a qual, carbetos ricos neste elemento são formados ocasionando a produção de regiões com falta de cromo adjacente aos precipitados, o que resultará em corrosão intergranular, conforme exposto acima. Em aços martensíticos baixo carbono, estes podem ser susceptíveis à corrosão intergranular ao longo dos contornos de grão da austenita, após sensitizarem entre 450-600°C. [76].

Nos aços supermartensíticos, áreas reaquecidas de soldas entre 400-450°C causam a precipitação de carbetos de cromo nos contornos da austenita prévia e por toda a martensita, intragranularmente [59]. O revenimento provocado pelos passos subseqüentes são os responsáveis por tal precipitação, na zona termicamente afetada de soldas [19;58;60], ocasionando áreas sensitizadas e susceptíveis a corrosão intergranular [58;61;62]. Esta

precipitação ocorre em função da baixa solubilidade de carbono na austenita e também na martensita [6;28;58]. Segundo Coudreuse, L. et al. (2002) [59], o primeiro passe de soldas não se mostra suscetível à corrosão intergranular como resultado da não precipitação. Contudo, tratamentos térmicos de pós-soldagem podem intensificar a precipitação na ZTA de soldas, inclusive no passe topo [58].

Como apontado por Magri, M. (1995) [71], os aços martensíticos em função de possuírem maior quantidade de discordâncias e agulhas de martensita dentro dos grãos, possuem mais sítios susceptíveis à precipitação. Assim, durante os tratamentos de sensitização, ocasionados tanto por revenimentos quanto pelos ciclos térmicos de soldagem, a precipitação de carbeto acompanhados de zonas empobrecidas em cromo, não se limita aos contornos de grão, mas segue por toda a matriz martensítica, ou seja, intragranularmente.

Existem inúmeros testes para avaliar a sensitização de materiais, como os descritos nas práticas da norma ASTM A262 [77]; contudo, nenhum destes permite uma comparação em termos quantitativos do grau de sensitização, especialmente para materiais pouco sensitizados [65]. Tal determinação pode ser realizada por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica, desenvolvida para proporcionar medidas rápidas e não destrutivas, do grau de sensitização de aços inoxidáveis [65;73]. Atualmente esta técnica possui duas versões: ciclo simples (SL) e ciclo duplo (DL).

2.5.2.1 Ensaio de ciclo simples (SL-EPR)

Desenvolvido originalmente para aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304 e 304L, cuja padronização encontra-se na norma ASTM G108 [78], o ensaio consiste no levantamento de uma curva de polarização potenciodinâmica, em solução composta de 0,5 M H_2SO_4 e 0,01 M KSCN a temperatura de 30°C, numa taxa de varredura equivalente a $6 V.h^{-1}$, com as amostras tendo acabamento superficial em pasta de diamante 1 μm . Após a

amostra atingir um potencial de estado estacionário, E_{corr} , esta é deslocada num potencial na região passiva, $+200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, sendo mantida por 2 minutos a fim de assegurar total passivação. Então, a varredura catódica até E_{corr} é iniciada. Antes de ser atingido o potencial de corrosão, o aço atravessa a região de transição ativa, provocando um aumento na densidade de corrente até um valor máximo, reativação, decrescendo até um valor nulo no potencial de corrosão. A avaliação do grau de sensitização pode ser realizada comparativamente entre duas amostras, com a densidade de corrente de reativação maior para amostras mais sensitizadas. Em um segundo critério, o aumento da densidade de corrente durante a transição ativo-passivo, envolve a passagem de certa quantidade de carga, Q , obtida pela área abaixo da curva de reativação, conforme a figura 2.13.

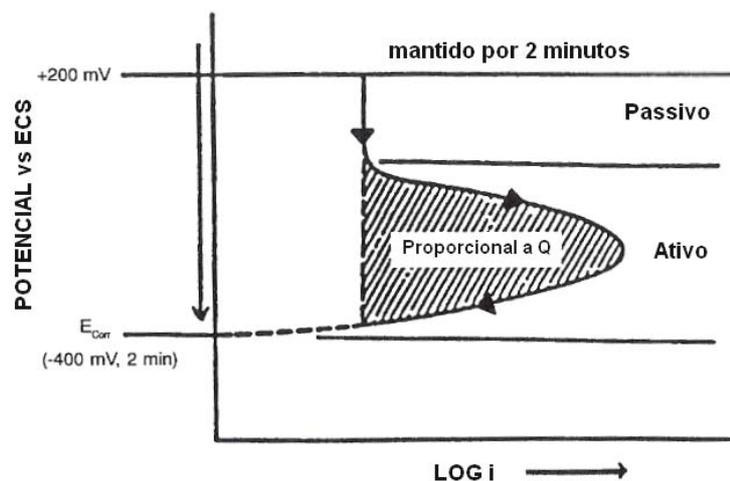


Figura 2.13 Curva de polarização esquemática para a técnica SL-EPR [65].

Como a dissolução se dá nos contornos de grão de forma uniforme, a carga Q é normalizada pela área dos contornos de grão, resultando na expressão [65;73]:

$$P_a = \frac{Q}{\text{ÁreaContorno}} \quad (2.1)$$

onde, P_a é o grau de sensitização, Q a quantidade de carga, com a área do contorno sendo resultante da expressão:

$$\text{Área Contorno} = A_s \cdot [5,09544 \times 10^{-3} \exp(0,34696 \cdot X)] \quad (2.2)$$

onde, A_s é a área da amostra (em cm^2) e X o tamanho de grão com aumento de 100x, de acordo com a mesma ASTM E112 [79].

A confiabilidade do parâmetro P tem sido posta em dúvida, uma vez que em muitas amostras apenas segmentos dos contornos de grão são atacados, além da possível formação de pites junto a inclusões não metálicas [80].

2.5.2.2 Ensaio de ciclo duplo (DL-EPR)

Este método considerado como uma melhora do SL-EPR, se utiliza das mesmas condições de ensaio, dispensando o tratamento com pasta de diamante, sendo suficiente o polimento com lixa na granulação 100.

O ensaio consiste em iniciar-se a varredura a partir do potencial de corrosão em direção a um ponto localizado na região passiva, polarização anódica. Este prévio procedimento encarrega-se de completar o polimento da amostra e de dissolver inclusões não metálicas que possam induzir a corrosão por pites. Em seguida, a varredura é invertida, polarização catódica, até o potencial de corrosão. Durante a primeira varredura, toda a superfície é ativada, contribuindo para o pico de transição ativo-passivo i_a . Contudo, na varredura inversa, somente as áreas dos contornos sensitizados contribuem para a reativação na transição passiva-ativa, proporcionando o valor i_R .

Assim, o grau de sensitização é fornecido pelo quociente entre i_R/i_a , conforme ilustra a figura 2.14, sendo que, para amostras pouco sensitizadas esta relação torna-se muito pequena em função do pequeno valor de i_R , enquanto que para amostras muito sensitizadas, a relação aproxima-se da unidade devido à aproximação de i_R com i_a . As principais vantagens do método DL-EPR são: 1) efetuar acabamento superficial em lixa de granulação 100, 2) pites intragranulares não afetam a razão i_R/i_a e 3) não necessita da medida da área dos contornos de grão. Contudo, Majidi, A.P. et al. [80], mostrou uma boa correlação entre os métodos de ciclo simples e duplo na detecção de

sensitização no aço austenítico 304, além de avaliar os efeitos na variação da taxa de varredura, acabamento superficial, da temperatura da solução e da concentração do depassivante.

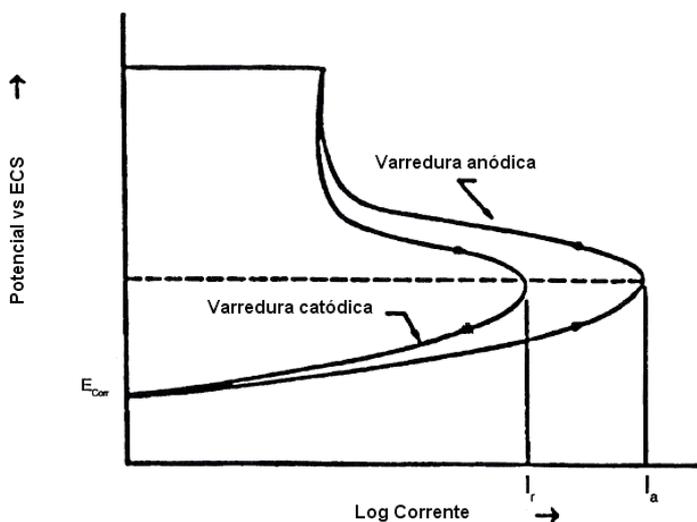


Figura 2.14 Curva esquemática do ensaio DL-EPR [65].

2.5.2.2.1 Interpretação das Curvas de Ciclo Duplo

As curvas de polarização utilizando-se do método de ciclo duplo podem ser divididas em duas partes, correspondentes à polarização anódica e catódica. Assim, como apontado no item 2.1.5.1, as curvas de polarização anódica podem acarretar o surgimento de um segundo máximo de corrente, cujas interpretações seriam resumidamente: 1) enriquecimento superficial de níquel; 2) oxidação de hidrogênio adsorvido; 3) efeito dos íons Fe^{2+} ; 4) efeito das zonas empobrecidas em Cr e 5) efeitos composicionais e microestruturais. Dentre esses, o efeito das zonas empobrecidas em cromo é a mais adequada, uma vez que representa a somatória de uma curva de ativação da matriz, em menor potencial, e uma outra das regiões sensibilizadas em maior potencial [66;70;76].

Durante a polarização catódica, alguns autores também observaram o surgimento de dois picos que se baseiam na reativação de uma superfície

previamente passiva, cujo grau de reativação dependerá da composição química, particularmente do conteúdo de cromo, em solução sólida da matriz. Assim, as regiões com falta de cromo como resultado do processo de sensibilização serão cobertas por um filme passivo pouco eficiente que, na transição para a região ativa, se redissolverá preferencialmente [76].

Segundo Kain, V. et al. (2005) [81], essa distinção é ocasionada pela sensibilização clássica, resultante de regiões empobrecidas em Cr e da sensibilização induzida pela transformação martensítica, em amostras de aço austenítico 304 trabalhadas a frio e morno. Nesses ensaios, observou-se a presença dos dois picos de reativação, sendo o primeiro resultante da sensibilização causada pelas áreas empobrecidas em cromo - nesse caso, os contornos de grão - e o segundo, induzido pela martensita. A reativação da martensita em um potencial mais ativo é decorrente da formação de um maior número de carbeto de cromo nesta fase e, sendo a taxa de difusão maior na martensita, pode-se esperar um perfil de falta de Cr muito menos acentuado nesta fase do que no contorno. Isto faz com que a região intragranular, onde se localiza a martensita, requeira mais tempo (condições mais agressivas) para iniciar o ataque durante o ensaio de EPR.

Cíhal, V. et al. (2002) e Cíhal, V. e Stefec, R. (2001) [64;76], em dois trabalhos distintos, em aços martensíticos baixo carbono temperado e revenido, atribuiu ao primeiro pico de reativação como sendo a dissolução de uma fase rica em níquel, provavelmente a austenita, enquanto que o segundo está relacionado com a dissolução da matriz martensítica. Cíhal, V. et al. (2002) [64], admitiram que o aumento da separação dos picos de densidade de corrente, tanto na ativação quanto na reativação somente tem sido observado em ligas com adição de molibdênio e, após revenimento na região de temperaturas próximas a A_{c1} . Além disso, o pico correspondente à dissolução da fase austenítica aumenta de intensidade pelo aumento de seu conteúdo. Desse modo, a técnica de EPR auxilia também na identificação microestrutural e nas condições de revenimento para obter-se a desejada porcentagem de austenita no material.

2.5.2.3 Outras aplicações da técnica de EPR

Conforme apontado anteriormente, o cromo é o principal elemento responsável pela resistência à corrosão, sendo que a diminuição do seu conteúdo em certas regiões, o que acarreta nas zonas empobrecidas, favorece não somente a susceptibilidade à corrosão intergranular, mas a corrosão por pites, frestas e corrosão sob tensão [66]. Assim como apontado por Cíhal, V. e Stefec, R. (2001) [76], a técnica de EPR pode ser estendida ao estudo de corrosão por pites ou frestas e à investigação de componentes microestruturais como ferrita, fase δ , além de certos carbeto, nitreto, sulfeto, etc. Alguns outros pontos notáveis para estudo são: 1) natureza da precipitação; 2) sensitização em baixas temperaturas; 3) tratamentos termomecânicos de aço inox; 4) soldagem; e 5) fadiga em vasos de pressão.

2.5.3 Corrosão Localizada

A corrosão localizada apresenta-se sob várias formas, sendo o resultado de uma perda acelerada de material em lugares específicos de sua superfície, devido à quebra do filme de óxido protetor, filme passivo, cuja espessura encontra-se na ordem de nanômetros [65;82]. Este tipo de corrosão apresenta um caráter aleatório, sendo dessa forma difícil de ser detectada e monitorada em serviço, uma vez que a grande extensão da superfície não é afetada [65]. Existe uma variedade de formas sob a qual a corrosão localizada pode ocorrer: corrosão por frestas, pite, intergranular, sob tensão, etc. Entretanto, a corrosão por pites será a estudada nesta seção.

Alguns processos físicos importantes controlam a corrosão por pites como: 1) desenvolvimento de uma solução local suficientemente agressiva para destruir a passividade, sendo que a presença dos íons cloreto é a mais danosa, visto ser um ânion de um ácido forte que exhibe considerável solubilidade com os cátions de muitos metais. Além disso, por ser um ânion

relativamente pequeno, apresenta alta difusividade, interferindo na passivação como um contaminante [65;82]; 2) separação física das reações eletroquímicas anódicas e catódicas, o que torna a corrosão por pites autocatalítica, devido às condições que são geradas dentro do pite, pois conforme se processa a reação, o eletrólito dentro do pite torna-se esgotado em espécies redutoras, como o oxigênio. Isso faz com que as reações catódicas sejam deslocadas para a superfície do material. Entretanto, o ambiente no interior do pite torna-se enriquecido em cátions metálicos e espécies aniônicas, como o cloreto, devido à migração causada para balanceamento de cargas positivas geradas na oxidação do metal. Esse acúmulo de íons acarreta na hidrólise com a conseqüente diminuição do pH, tornando o meio mais agressivo, com a conseqüente propagação do pite. Frankel, G.S. (1998) [82], apresenta uma série de trabalhos realizados para se medir a concentração e composição do meio aquoso no interior do pite. Neste sentido, Park, J.O., Matsch, S. e Böhni, H. (2002) [83] através de medidas microeletroquímicas acopladas com microsensores de pH, comprovaram uma significativa diminuição no valor do pH no eletrólito próximo ao pite; 3) estabilidade na taxa de dissolução para crescimento do pite [65;82]. Assim, para a corrosão localizada ocorrer, necessita-se de condições localizadas mais agressivas do que o restante da superfície, tanto em relação ao pH como à concentração de íons cloretos.

Entretanto, o mecanismo de formação e crescimento dos pites segue alguns passos caracterizados por:

Quebra do filme passivo: este processo inicial na corrosão por pites é um dos fenômenos mais discutidos e incertos, por ser uma etapa extremamente rápida e ocorrer em escalas muito reduzidas, tornando sua medição muito difícil. Além disso, dependendo da composição da liga, eletrólito, tempo de exposição e potencial, o filme pode apresentar uma ampla faixa de espessura, estrutura e composição, sendo assim, uma estrutura dinâmica [82;84]. Segundo Frankel, G.S. (1998) e Smialowska, Z.S. (2002) [82;85], os mecanismos de quebra do filme podem ser classificados em três grupos principais: 1) penetração do filme por ânions agressivos, especialmente o Cl^- , sendo auxiliado pelo alto campo elétrico do filme. A dissolução ocorre na interface metal/filme [82;85;86]; 2)

quebra do filme, podendo ser mecânica ou segundo o modelo de movimento de defeitos pontuais gerados por vacâncias na estrutura do filme passivo, que se caracteriza por ser semicondutora [82;85]. Sato, N (1990) [87] explicita o mecanismo de quebra iônica e eletrônica do filme; 3) Adsorção, causada pelo afinamento local do filme passivo pelas espécies adsorvidas, o que proporcionará um aumento local do campo elétrico do filme, conduzindo a sua quebra [82;85]. Contudo, nenhum modelo é totalmente aceito, uma vez que esses mecanismos não são únicos, havendo variações ou mesmo combinações deles, principalmente devido à dispersão de medidas na proposição de certo modelo. Smialowska, Z.S. (2002) [85] apresenta uma revisão de outros mecanismos existentes, bem como suas principais críticas.

Nucleação: é representado pela quebra do filme, seguido de sua repassivação num intervalo de tempo menor que 74 milisegundos [88], sem ocorrência de propagação. Esses fenômenos são de difícil observação devido ao curto tempo de vida e a baixa corrente. Contudo, utilizando-se de amostras adequadas e de equipamentos com alta sensibilidade, consegue-se medir este tipo de evento por meio de medidas potencioestáticas, em curvas de corrente versus o tempo, sendo caracterizadas por um brusco aumento e diminuição de corrente [86;88]. Segundo Burstein, G.T. e Vines, S.P. (2001) [86], este fenômeno ocorre com uma alta frequência e por toda a superfície da amostra, sendo constatado que um mesmo sítio pode renuclear muitas vezes consecutivamente, e não simultaneamente. Isto ocorre, pois é a partir dos eventos de nucleação que se chegará ao crescimento metaestável, entretanto, nem toda nucleação resulta em tal crescimento. Este fenômeno ocorre devido à aniquilação do sítio após consecutivas nucleações, uma vez que a probabilidade de se gerar um crescimento metaestável após a primeira nucleação é cada vez menor [86].

Crescimento Metaestável: resultam da nucleação seguida de propagação por alguns segundos antes da repassivação. Os sítios de nucleação que deram origem a tal crescimento, com conseqüente repassivação, são tidos como aniquilados, não mais sofrendo eventos de nucleação [86;89]. Os pites

metaestáveis podem ser formados em potenciais bem abaixo do potencial de pite (caracterizado por crescimento estável). Esses eventos são caracterizados por um suave aumento na corrente, em medidas potencioestáticas, durante poucos segundos seguido de uma brusca diminuição, ocasionada pela repassivação. O mecanismo de crescimento ocorre numa taxa controlada pela difusão dos íons metálicos e de cloretos, do interior do pite para o eletrólito, podendo sofrer ainda controle por ativação ou por queda ôhmica, principalmente em baixos potenciais [86,89]. A difusão ocorre por uma abertura acima do pite, formada pelo filme remanescente que foi rompido durante a nucleação, servindo como barreira para a não diluição no interior do pite. Assim, conforme o pite expande abaixo de sua cobertura, esta vai tornando-se cada vez mais fraca. Se a cobertura do pite romper totalmente antes do mesmo alcançar um tamanho suficiente para que sua própria profundidade atue como uma barreira à difusão, a solução no interior do pite irá diluir e ele se repassivará. Se a ruptura não for total, a taxa de difusão será aumentada, assim como a dissolução do metal, sem diluição significativa da solução no interior do pite. Porém, se as condições forem ideais para a precipitação de um filme de sal, o pite terá uma grande chance de sobreviver à ruptura de sua cobertura, tornando-se estável, devido à ação do filme salino que mantém a solução concentrada no interior do pite [82;86;88]. De acordo com Isaacs, H.S. (1989) e Williams, D.E.; Stewart, J. e Balkwill, P. (1994) [90;91], a concentração crítica dos produtos de corrosão deve permanecer em torno de 60% da saturação, o que irá garantir altas taxas de dissolução nos inoxidáveis.

Segundo Pistorius, P.C. e Burstein, G.T. (1994) [89], a frequência dos pites metaestáveis diminui com a areação da solução, observado experimentalmente, sendo independente do pH da solução, uma vez que o pite possui sua própria solução interna. A presença de ânions sulfato causa a diminuição dos eventos metaestáveis, devido à baixa solubilidade dos sais formados, com os íons metálicos. A concentração dos íons cloreto na solução também é um fator crítico, estando ligada à geometria do pite, uma vez que, quando formados em sítios estreitos e profundos, necessitam de uma alta concentração de íons cloreto, para que a difusão seja suficiente e garanta seu

crescimento; caso contrário, o crescimento será limitado pela difusão destes ânions, podendo provocar repassivação do sítio.

Crescimento Estável: o crescimento estável dos pites somente ocorrerá após a passagem pelo estágio metaestável, sem sofrer repassivação. A estabilidade dos pites, nos aços inoxidáveis, será alcançada se o valor mínimo do produto $i \cdot r$, alcançar $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$, com i sendo a densidade de corrente crítica do pite e r o raio do pite, assumindo ser de forma hemisférica. Este produto é conhecido como produto de estabilidade do pite, sendo baseado no modelo de Galvele [82;86;90]. Outro fator que assegura a estabilidade de crescimento é a concentração no interior do pite, conforme exposto acima. Segundo Ilevbare, G.O., Burstein, G.T. (2001) [88], a concentração crítica dos íons metálicos dentro do pite é de 3,6M. Dessa maneira, o crescimento estável do pite irá ocorrer, tal que sua própria profundidade irá atuar como barreira à difusão, sendo independente da cobertura prévia do filme. A taxa de crescimento pode ser controlada por queda ôhmica ou pela taxa de difusão, existindo indícios para os dois comportamentos [65;82;86].

O crescimento estável é caracterizado por um aumento sucessivo da corrente em ensaios potencioestáticos de i vs t . Em varreduras potenciodinâmicas, originando curvas de potencial vs logaritmo da densidade de corrente, o potencial de pite também é caracterizado pelo brusco aumento da densidade de corrente. Outra característica interessante deste tipo de ensaio, em curvas potenciodinâmicas, é a possibilidade de obter-se o potencial de repassivação invertendo-se a direção de varredura do potencial em uma certa densidade de corrente, após o aumento sucessivo. A caracterização deste potencial ocorre pelo ponto originado no cruzamento das duas varreduras, conforme indica a figura 2.15. Assim, a diferença entre o potencial de pite (E_p ou E_{PITE}) e o de repassivação (E_{rp}), resultando numa histerese, é tida como uma medida da susceptibilidade à corrosão por pites [82].

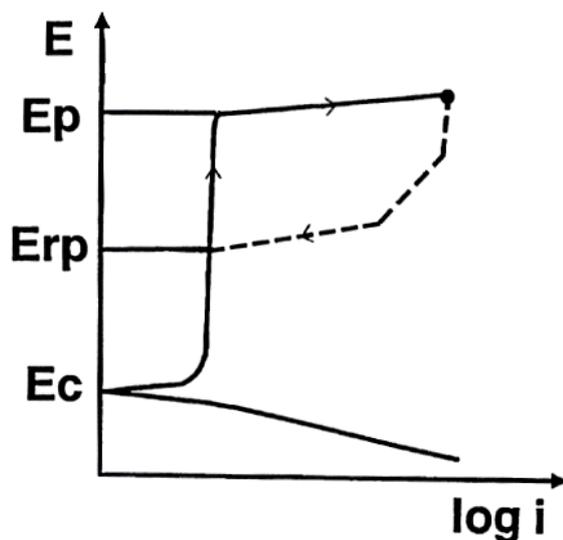


Figura 2.15 Curva de polarização para a determinação do potencial de pite e de repassivação [65].

A corrosão por pites está ligada a uma série de fatores que podem influenciar tanto a parte mecânica como fenomenológica. Foi descrito anteriormente que a concentração de ânions agressivos faz-se necessária para que se inicie a corrosão por pites através da ruptura do filme. O potencial também é um fator crítico, na medida em que os pites irão adquirir crescimento estável somente a partir de certo valor. Assim, outros fatores devem ser levados em consideração:

Temperatura: em certos materiais, a presença de pites só ocorrerá após um valor crítico atingido, estando na faixa de 10-100°C para muitos aços inoxidáveis. Essa temperatura crítica pode ser usada como uma medida da susceptibilidade do material à corrosão por pites [73;83].

Efeito da composição química: o elemento cromo exerce a influência mais significativa na corrosão por pites, sendo este deslocado para potenciais mais nobres com o aumento de Cr em solução sólida [21;28;75;82;92-95]. Segundo Olsson, C.O.A. e Landolt, D. (2003) [84], o níquel é menos prontamente oxidado do que o ferro e o cromo, o que acarretará um enriquecimento de níquel metálico na interface metal/óxido, podendo retardar a taxa de dissolução daqueles dois metais.

O efeito do Mo é muito discutido na literatura. Segundo Kraack, M. et al. (1994) [96], as principais teorias a respeito do mecanismo pelo qual o Mo atua na resistência ao pite resumem-se em: 1) formação de filme passivo com estrutura vitrificada; 2) eliminação de sítios ativos na superfície da amostra pela formação de hidróxidos ou molibdatos [28;84;95;97;98]; e 3) um aumento da repassivação. Outros autores atribuem o efeito do Mo como um estabilizador do filme passivo, ajudando na sua manutenção [99;100]. Ainda de acordo com Hashizume, S. et al. (1999) [95], um aumento da concentração de Mo e Ni, faz com que a energia de ativação para a nucleação de pites aumente, fazendo com que a probabilidade de gerar-se um pite estável seja muito baixa, ou somente em potenciais mais nobres. Contudo, a maioria das teorias propostas admite que o Mo esteja presente no filme, o que ainda é questionado [82]. Segundo Qvarfort, R. (1998) [101], o Mo auxilia na repassivação de pites metaestáveis, em aço austenítico, pela formação de sais insolúveis de molibdênio no interior do pite. Além disso, o número de pites metaestáveis diminui com o aumento do seu teor. Segundo Frankel, G.S. (1998) [82], o Mo reduz o fluxo de vacâncias catiônicas, além de diminuir a densidade de corrente em certo potencial, fazendo com que o pite não adquira estabilidade, de acordo com o critério $i-r$ [91]. De acordo com Kondo, K. et al. (1999) e Amaya, H. et al. (1998) [13;99], pequena adição de Mo, menor que 1%, em ambiente neutro já é suficiente para diminuir a corrosão localizada, sendo que um aumento acima deste valor apresenta diminuição negligenciável neste tipo de corrosão.

A literatura [82;84] apresenta uma revisão de outros elementos como N, Mn, Fe, Cu, etc, na formação e estabilidade do filme passivo.

Efeito da microestrutura: exerce um papel fundamental uma vez que os pites podem nuclear em certas heterogeneidades tanto físicas, considerando a superfície como um todo e sendo ocasionado por danos mecânicos, como químicas, devido à presença de inclusões, principalmente de sulfeto de manganês (MnS) [83], partículas de segunda fase, produtos de segregação e áreas sensibilizadas (com falta de Cr) [82;84;86;102]. Segundo Vayer, M., Reynaud, I. e Erre, R. (2000) [93], a resistência ao pite está ligada ao conteúdo

de cromo no filme, cuja composição varia com a microestrutura do material [29]. Assim, a presença de imperfeições, como as citadas anteriormente, contribui para a geração de um filme defeituoso e pouco resistente à corrosão [75;84;92;93;102].

Segundo Ryan, M.P. et al. (2002) [103], a presença de zonas empobrecidas em cromo, adjacentes à inclusões de MnS, foram as responsáveis pela nucleação e crescimento de pites, em aço austenítico 316 F. Meng Q. et al. (2003) [104], através de ensaios similares ao de Ryan M. [103], constataram que algumas interfaces de inclusões de MnS não possuíam uma área empobrecida em cromo; assim, a corrosão por pites não estaria ligada à nucleação nessas regiões. Contudo, em resposta a esse mesmo fato experimental, Ryan M. et al. (2003) [105] confirmaram que, apesar de algumas inclusões não possuírem zonas empobrecidas em cromo, não eram todas as inclusões que nucleavam um pite, reforçando o fato de que os pites gerados podiam ser resultantes das áreas empobrecidas. Nesse sentido, Schmuki, P. et al. (2005) [106] constataram que o ataque dos pites, formados nas inclusões de MnS, seguem morfologias distintas, podendo ocorrer pela dissolução da própria inclusão, de regiões adjacentes, ou nem mesmo sofrer ataque. Desse modo, a corrosão por pites não estaria exclusivamente ligada a zonas empobrecidas em cromo. Wijesinghe, T.L.S.L. e Blackwood, D.J. (2006) [107], através de imageamento *in situ* por microscopia de força atômica acoplada a ensaios eletroquímicos, constataram a nucleação e o crescimento de pites próximos à inclusões de MnS, em aço austenítico 316 LVM. Contudo, a existência de regiões empobrecidas em cromo não foi comprovada.

Segundo Kimura M. et al. (2001) [10], a quantidade de austenita não influencia o potencial de pite em aços martensíticos 13Cr com baixo carbono. Bilmes, P.D. et al. (2006) [29] observaram que o aumento do conteúdo de austenita no aço martensítico 13Cr desloca o potencial de pite para valores mais nobres, devido à diminuição de precipitados de Cr e Mo em função do aumento da solubilidade do C e N nessa fase. Segundo Hara, T. e Asahi, H. (2000) [23], a presença da ferrita δ faz-se prejudicial à susceptibilidade ao pite, na medida em que gera a presença de zonas empobrecidas em Cr perto dos

contornos desta fase, advindos da precipitação de carbeto e nitreto de cromo. Adicionalmente, o tratamento térmico de revenimento que está ligado à precipitação de carbeto, com conseqüente formação de zonas empobrecidas em Cr, diminui o potencial de pite a tal ponto que a martensita revenida possui uma resistência ao pite menor do que a martensita temperada, praticamente sem precipitados [10].

Segundo Enerhaug, J., Grong, O. e Steinsmo, U.M. (2001) [56] que investigaram a corrosão por pites em juntas soldadas do aço supermartensítico pelo processo TIG, o aparecimento dos pites ocorreu em regiões 6mm distantes da linha de fusão devido ao óxido formado ser muito fino. Além disso, o gradiente microestrutural da ZTA não exerceu influência na nucleação dos pites nas condições experimentais utilizadas.

2.5.3.1 Determinação do potencial de pite

Existem várias técnicas de polarização eletroquímica para determinar-se o potencial de pite, sendo as técnicas potenciocinéticas (ou potenciodinâmicas) e potencioestáticas, as mais comuns [73].

Na técnica potenciodinâmica, a curva de polarização é levantada a partir do potencial de corrosão até um potencial em que se atinge um brusco aumento no valor da densidade de corrente, por meio de uma velocidade de varredura constante e, normalmente, em solução de cloreto de sódio. Alternativamente, pode-se proceder a reversão da direção de varredura do potencial - varredura catódica - após atingir certo valor pré-estabelecido da densidade de corrente, sempre acima do potencial de pite. Este procedimento visa à obtenção do potencial de repassivação. A figura 2.16, mostra o potencial de pite sendo determinado como a intersecção da reta definida pela curva após esse aumento [73].

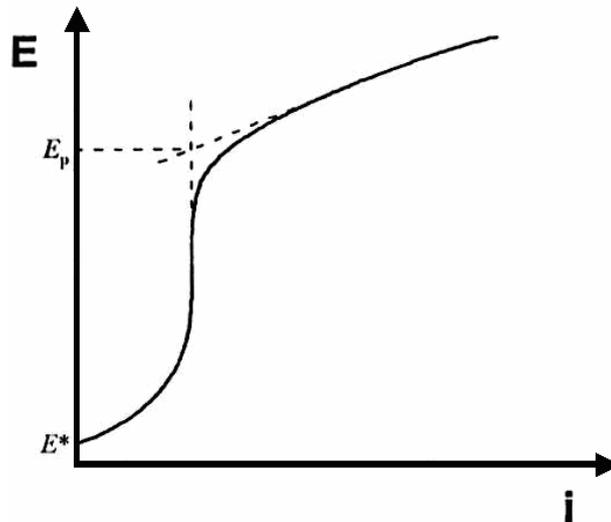


Figura 2.16 Determinação do potencial de pite em curvas potenciodinâmicas [73].

Na técnica potencioestática, as amostras são submetidas à potenciais anódicos crescentes e discretos, sendo que em cada incremento de potencial, o decaimento da corrente com o tempo é registrado. Para potenciais inferiores ao potencial de pite, a corrente decai continuamente ao passo que no potencial de pite ou superior a este, após um decaimento inicial, a corrente passa a aumentar com o tempo [73].

2.5.4 Corrosão Generalizada

Este tipo de corrosão caracteriza-se pela perda uniforme de material de uma superfície exposta a um determinado meio corrosivo. Existem diversas técnicas para medir-se esta forma de corrosão, sendo baseadas em métodos eletroquímicos como os de polarização linear, extrapolação, impedância, etc. - que fornecem taxas de corrosão instantâneas - e os métodos não-eletroquímicos caracterizados pelo fornecimento da taxa de corrosão por perda de massa, em amostras submetidas por longos períodos de tempo no ambiente

corrosivo. Esses últimos compreendem os métodos de análise de solução por espectroscopia, colorimetria, resistência elétrica, implantação de íon, entre outros. [65;108-110]. Dentre esses métodos, o de polarização linear tornou-se o de maior aceitação nas indústrias, principalmente a de processos químicos, devido a seu caráter instantâneo, sem comprometimento do material. Por isso, esse método é utilizado no monitoramento da corrosão, ou seja, no acompanhamento das variações da corrosividade em diferentes meios, dando informações úteis quanto ao efeito de inibidores, mudanças de pH, desaeração [73;108]. As principais críticas deste método recaem na incerteza do valor exato da taxa de corrosão, sendo por isso utilizado de forma comparativa [73;108,111].

2.5.4.1 Descrição do método de polarização linear

A expressão 2.3, ou de Wagner-Traud, mostra uma relação observada experimentalmente entre o potencial aplicado e a densidade de corrente para um sistema genérico de corrosão na ausência de reações paralelas de oxidação e redução, em geral numa faixa de ± 30 mV em relação ao E_{corr} , e sob controle de transferência de carga [65;73;108].

$$\Delta i = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (2.3)$$

Onde β_a e β_c são os declives anódico e catódico de Tafel, respectivamente, e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão. Curvas E vs i são governadas por tal expressão, que é a base da técnica de polarização linear para sistemas eletroquímicos em corrosão.

Constatou-se experimentalmente que a relação entre potencial e corrente próxima ao potencial de corrosão, E_{corr} , é aproximadamente linear. Assim, Stern e Geary, simplificaram a expressão 2.3 para o caso de pequenos sobrepotenciais, com relação ao E_{corr} , através da derivada primeira da expressão 2.3, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{\beta_a} \cdot \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{\beta_a}\right) - \frac{2,303}{\beta_c} \cdot \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (2.4)$$

rearranjando para o caso de pequenos sobrepotenciais, quando $\Delta E \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = 2,303 \cdot i_{corr} \cdot \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{|\beta_c|} \right) \quad (2.5)$$

isolando i_{corr} :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{2,303 \cdot (\beta_a + |\beta_c|)} \cdot \left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} \quad (2.6)$$

onde,

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = \frac{1}{R_p} \quad (2.7)$$

A equação 2.4 é conhecida como equação de Stern-Geary. R_p é a resistência de polarização, sendo dada pelo declive da tangente à curva experimental traçada no gráfico ΔE vs Δi , no potencial de corrosão. A figura 2.17 ilustra este procedimento.

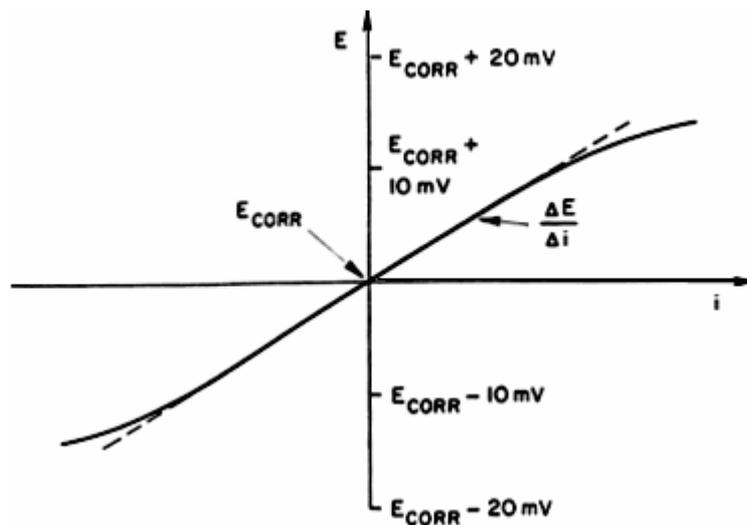


Figura 2.17 Tangente à curva experimental de E vs i [63].

Conseqüentemente, este método é conhecido como de polarização linear, com a linearidade estendendo-se em intervalos entre ± 5 mV e ± 10 mV, ou mesmo menores [112].

O grau de linearidade das curvas de polarização em torno do potencial de corrosão foi e é muito debatido na literatura [65;73;108-115]. Mansfeld F. (2005) [98] entre outros trabalhos [115], discute a linearidade como não sendo a resposta esperada das curvas E vs I, uma vez que os coeficientes de Tafel das reações anódicas e catódicas, β_a e β_c , não são necessariamente iguais, fato este que proporcionaria a linearidade em torno do potencial de corrosão. Segundo o autor, técnica de resistência de polarização seria o nome mais adequado, ao invés de polarização linear. Este argumento é plausível, pois as reações anódicas e catódicas, num sistema em corrosão, compreendendo a redução de oxigênio ou hidrogênio e a oxidação do metal, respectivamente, são reações distintas [73;108;113;115;116]. Além disso, segundo Cramer, S.D. (1979) [113], a linearidade é determinada pela cinética das reações que compõem o sistema eletroquímico.

Contudo, Kouril, M., Novak, P. e Bojko, M. (2006) [115] descreveram sobre o efeito da taxa de varredura com relação à não-linearidade e a não satisfação do critério do potencial de corrosão ser o potencial de corrente nula ($E_{\text{corr}} \neq E_{i=0}$). Isto decorre em função da taxa de varredura possuir um valor finito durante a medida potenciodinâmica, pois quando se polariza, por menor que seja a perturbação, o sistema necessita certo tempo para adquirir um estado estacionário novamente, mesmo conseguindo um valor muito estável do potencial de corrosão [73;108;110]. Foi mostrado que mesmo perturbações de $0,04 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ conduzem a valores superestimados da resistência de polarização, porém num grau reduzido. Assim, a não-linearidade não se deve a divergências dos coeficientes de Tafel, uma vez que as curvas de polarização levantadas em sentidos opostos, de catódico para anódico e vice-versa, mostraram o mesmo aspecto.

A presença de espécies adsorvidas na superfície do material também pode resultar num trecho não-linear [73;110]. Constatou-se [110;117;118] que o hidrogênio adsorvido na superfície do metal afeta a cinética de dissolução,

quando se realiza a varredura cíclica, contribuindo para a mudança na curva de polarização anódica e a presença de histerese. Segundo os autores, a variação da cobertura de hidrogênio atômico, θ_H , é a origem do fenômeno de histerese em solução de ácido sulfúrico. Entretanto, Kouril, M., Novak, P. e Bojko, M. (2006) [115] observaram o fenômeno da histerese em soluções alcalinas.

Hermas, A.A., Morad, M.S. e Ogura, K. (1999) [72] observaram uma mudança no declive de Tafel catódico no aço inox 304 após longos períodos de imersão em ácido sulfúrico, devido a um acúmulo de hidrogênio atômico na superfície do metal.

A oxidação de outras espécies eletroativas em solução, cujo potencial reversível encontra-se próximo (± 30 mV) ao potencial de corrosão do material em questão, ou mesmo às próprias reações reversíveis do sistema que conduzem ao potencial misto, bem como às amplas faixas de polarização em torno do potencial de corrosão [111] e à contribuição da resistência da solução, conduzem a valores superestimados da resistência de polarização em trechos não-lineares [65;73;108].

2.5.4.2 Efeito da Composição química na taxa de corrosão

Segundo a literatura [9;95;99], a taxa de corrosão é dependente do conteúdo de cromo efetivo, ou seja, em solução sólida, de forma que seu aumento reduz a taxa de corrosão, conforme mostra a figura 2.18. O conteúdo de cromo em torno de 10,5-13% é suficiente para garantir elevada resistência à corrosão generalizada, com taxas menores que $0,1 \text{ mm.ano}^{-1}$ [40;99].

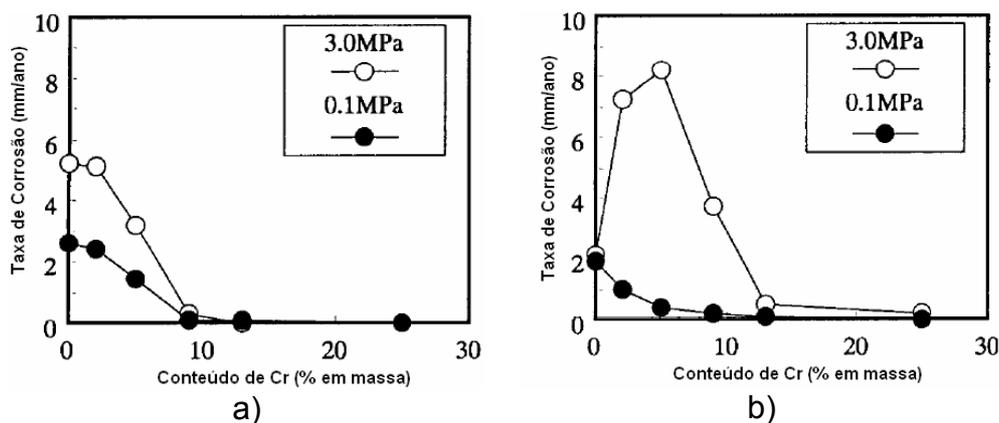


Figura 2.18 Efeito do conteúdo de Cr na taxa de corrosão: a) 60°C e b) 150°C [99].

A redução do teor de carbono do aço supermartensítico em relação ao martensítico convencional, acarretou a diminuição de precipitados de carbeto de cromo, com a conseqüente elevação do teor desse elemento em solução sólida e, portanto uma menor taxa de corrosão [9;13;119]. A figura 2.19 mostra a evolução da taxa de corrosão com a temperatura do ensaio para o aço supermartensítico e martensítico convencional [3], bem como o efeito do conteúdo de carbono para dois aços com composição diferente, imersos em solução de água do mar sintética [9].

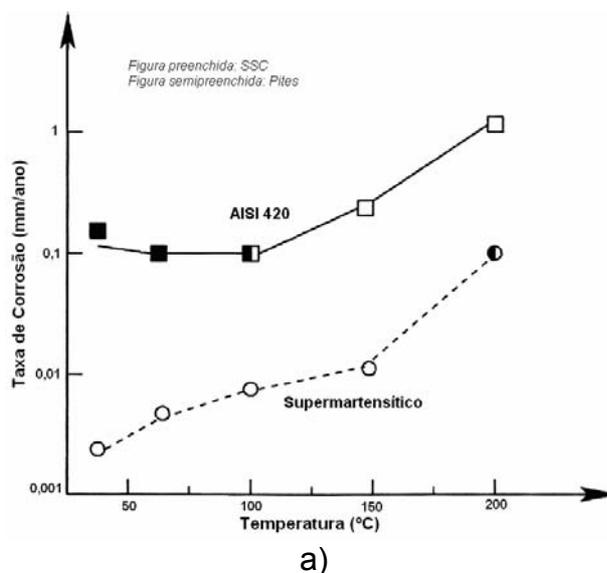


Figura 2.19 a) Efeito da temperatura [3] e b) do conteúdo de carbono em diferentes temperaturas de revenimento na taxa de corrosão [9].

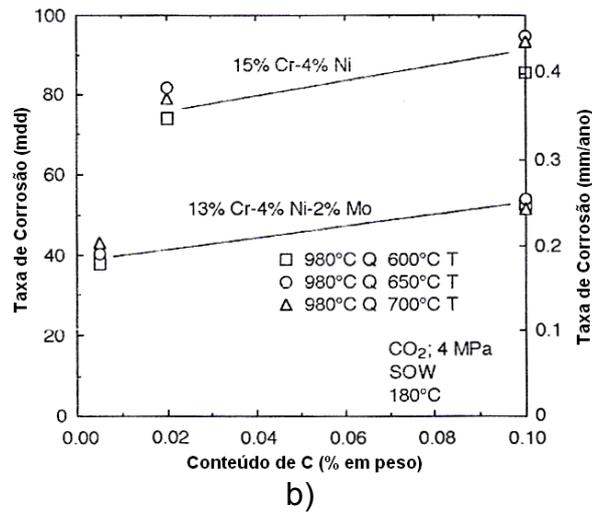


Figura 2.19 (Continuação) a) Efeito da temperatura [3] e b) do conteúdo de carbono em diferentes temperaturas de revenimento na taxa de corrosão [9].

A adição de Mo, Ni e Cu produzem diminuição da taxa de corrosão apesar da discrepância com relação aos seus conteúdos descritos na literatura, em função das várias condições com a qual se realizam os ensaios de imersão. Kimura, M. et al. (1999) [120] constataram que a taxa de corrosão diminuiu pouco com o aumento do conteúdo de Mo de 1% para 2%, mantendo-se o mesmo conteúdo de Ni. Além disso, os efeitos do níquel e cobre não foram claros nas condições utilizadas de 20% NaCl, 3 MPa CO₂ a 180°C. Amaya, H. et al. (1998) [99], verificaram que pequenas adições, menores que 1% de Mo, em solução 5% NaCl, são suficientes para assegurar resistência à corrosão generalizada, conforme ilustra a figura 2.20.

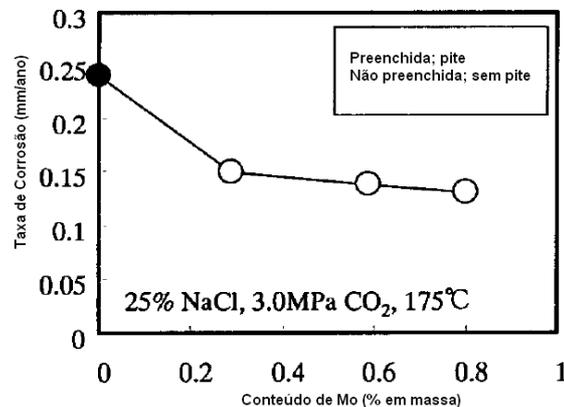


Figura 2.20 Efeito do Molibdênio na taxa de corrosão [99].

Hara, T. et al. (2000) [9] verificaram que a taxa de corrosão, figura 2.21, diminui com aumento do conteúdo de níquel até 1%, entre 0,5-1% de Cu e numa faixa de 0-4% Mo, sendo independente do conteúdo de nitrogênio, conforme ilustra a figura. Ono, A.A., Alonso, N. e Tschiptschin, A.P. (1996) [92], por outro lado, constataram que o nitrogênio diminui a taxa de corrosão em aços martensíticos.

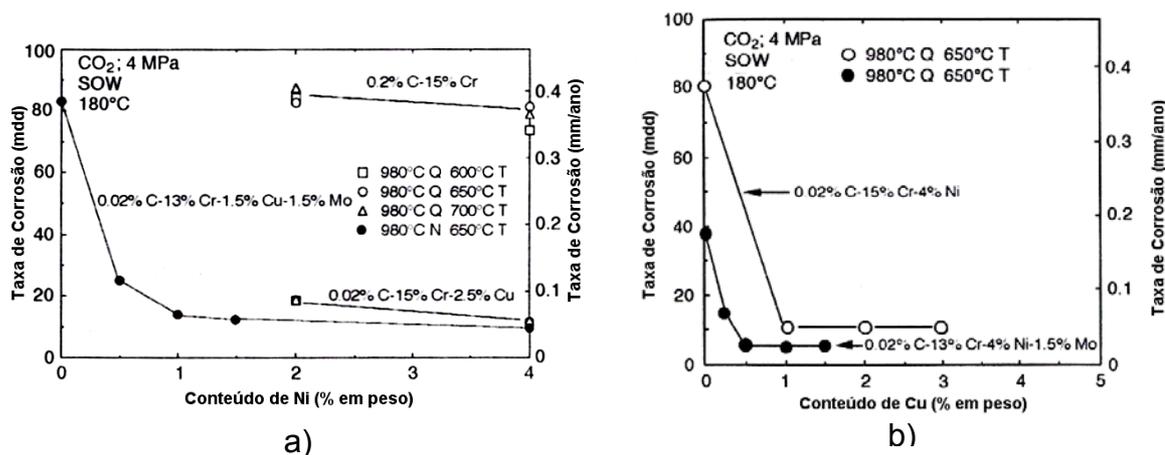


Figura 2.21 Efeito do níquel a) e do cobre b) na taxa de corrosão [9].

Haskizume, S., Minami, Y e Ishizawa, Y. (1998) [28], mostraram a influência da temperatura de revenimento na taxa de corrosão, verificando que essa aumenta com a temperatura de revenimento, devido à precipitação de carbeto e a conseqüente falta de Cr na matriz. Tal fato também foi comprovado por Hara T. et al. (2000) [9], conforme mostra a figura 2.19b, em temperaturas de 600, 650 e 700°C. Entretanto Nose, K. e Asahi, H. (2000) [18] não constataram diferença significativa na taxa de corrosão com amostras revenidas a 630°C e 660°C, mesmo possuindo teores distintos de austenita. Felton, P. e Schofield, M.J. (1999) [119] não encontraram uma correlação entre a taxa de corrosão e o conteúdo de ferrita- δ . Ono, A.A.; Alonso, N. e Tschiptschin, A.P. (1996) [92], verificaram uma diminuição da taxa de corrosão de amostras temperadas com relação às revenidas a 550°C por 1 hora, o que foi atribuído à diminuição de precipitados de carbeto na matriz.

Rogne, T. e Svenning, M. (2002) [60] obtiveram uma maior perda de massa no metal de base, com relação a uma solda com consumível

superduplex, feita por meio do processo a arco elétrico (GTAW/GMAW/SAW), fato atribuído à resistência à corrosão do consumível [42].

Entretanto, Kimura, M. et al. (2001) [44] constataram que a taxa de corrosão de uma junta soldada com consumível do tipo “matching”, utilizando-se do processo a arco GTAW, encontrou-se próxima à do metal de base.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material Estudado: Condições Preliminares

Os materiais constituintes do metal de base, na condição de não soldado, foram chapas de aço inoxidável supermartensítico de média e alta liga, com espessura de 20 mm, produzidas por uma das empresas do grupo Arcelor, na Bélgica. As chapas foram laminadas a quente seguido de tratamento térmico de revenimento em torno de 600°C por alguns minutos. Posteriormente, foram soldadas pelo processo de feixe de elétrons utilizando-se baixo vácuo. A soldagem foi confeccionada pela empresa *PTR - Präzisionstechnik GmbH* em Maintal, na Alemanha, sendo parte integrante do trabalho de Ribeiro, C.R. (2003) [121]. A figura 3.1 mostra a configuração da junta soldada obtida pelo processo feixe de elétrons, com destaque para as diferentes regiões a serem estudadas.



Figura 3.1 Esquema ilustrativo de uma junta soldada por FE-BV: MB (região clara), ZTA (região cinza) e MS (região escura).

O processo de soldagem por feixe de elétrons do aço supermartensítico foi efetuado em duas condições: 1) com adição de consumível, em duplo passe; e 2) sem adição de consumível (autógena). Na primeira condição, utilizou-se como eletrodo consumível um arame sólido com espessura de 1,2 mm, do tipo “matching”, desenvolvido e produzido pela empresa Alemã *BTS - Böhrler Thyssen Schweisstechnik*, sendo comercialmente conhecido como Thermanit 13/06Mo. Na segunda condição, as chapas foram soldadas em passe único sem a adição de consumível.

3.1.1 Geometria da Junta

A figura 3.2 ilustra a configuração das chapas metálicas, utilizadas por Ribeiro C.R. (2003) [121], antes de serem soldadas. As chapas foram chanfradas, sendo soldadas com espaçamento para a condição com consumível.

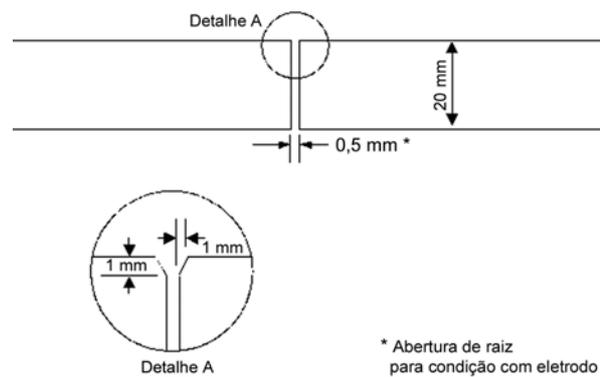


Figura 3.2 Configuração da junta soldada por FE-BV [121].

3.1.2 Parâmetros de Soldagem

A tabela 3.1 mostra as condições de operação, nas quais as chapas dos aços supermartensíticos foram soldados, para as condições com e sem consumível, conforme o trabalho de Ribeiro C.R. (2003) [121].

Tabela 3.1 Parâmetros de Soldagem utilizados no processo de feixe de elétrons [121].

Parâmetros	Condição		
	Com consumível	Autógena	
Vácuo	1 mbar	1 mbar	
Orientação do feixe	Horizontal	horizontal	
Tensão de soldagem	60 kV	60 kV	
Oscilação do feixe, deflexão	500 Hz, circular	500 Hz, circular	
Distância de trabalho	50 mm	50 mm	
Velocidade de soldagem	7 mm.s ⁻¹	7 mm.s ⁻¹	
Arame consumível	Thermanit 13/06 Mo	-	
Abertura de raiz	0,5 mm	-	
1º Passe	Velocidade do arame	6,3 m.min ⁻¹	-
	Corrente do feixe	195 mA	195 mA
Energia de Soldagem	1,6 kJ.mm ⁻¹	1,6 kJ.mm ⁻¹	
2º Passe	Velocidade do arame	3,78 m.min ⁻¹	-
	Corrente do feixe	130 mA	-
Energia de Soldagem	1,1 kJ.mm ⁻¹	-	

3.2 Material Estudado: Confecção dos corpos de prova para estudo

Conforme representado na figura 3.1, a junta soldada consiste em três regiões: o metal de base (MB), que não sofreu nenhuma perturbação advinda da soldagem; a zona termicamente afetada (ZTA), região que sofreu transformações no estado sólido causadas pelo ciclo térmico da solda; e o metal de solda (MS), que foi submetido a um processo de fusão/solidificação.

A extração de amostras das juntas soldadas foi realizada a fim de se obterem dois tipos de perfis:

1) *Superfície*, procedendo-se do corte de uma pequena parte das chapas, seção transversal da junta, englobando as três regiões citadas. Suas dimensões são 1 x 5 x 2 cm, estando representada na figura 3.3.

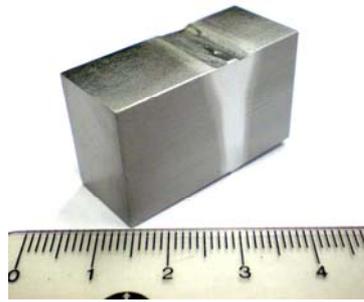


Figura 3.3 Seção transversal de uma junta soldada por feixe de elétrons baixo vácuo.

Este perfil de amostra foi concebido para ser submetido a ensaios de análise química e metalográfica, compreendendo a captura e a análise de imagens por microscopia ótica.

2) *Sub-superfície*, por meio da retirada de pequenos blocos, por eletroerosão, do interior das chapas, seguido pelo seu corte, fatiamento, originando pequenas amostras com 0,5 mm de espessura, chamados de *microflat*. As figuras 3.4 a e b mostram o local de extração e as configurações do microflat, respectivamente. Os corpos de prova obtidos desse perfil foram submetidos aos ensaios de raios X, eletroquímicos e analisados por microscopia ótica e eletrônica de varredura, representando assim, a possibilidade de estudar-se separadamente as regiões do MB, ZTA e MS.

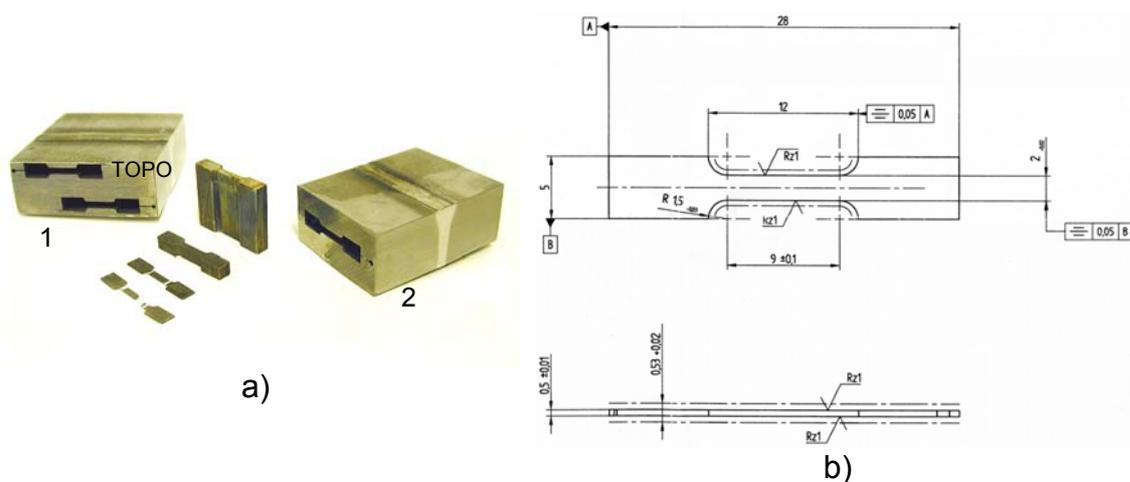


Figura 3.4 a) Local de extração dos corpos de prova: 1) junta soldada com adição de consumível e 2) junta soldada autógena. b) geometria dos microflats após fatiamento [121].

No perfil de sub-superfície em que a figura 3.4a ilustra o local de extração dos microflats, a peça enumerada 1, refere-se à extração de juntas soldadas com consumível, sendo que o bloco superior desta figura refere-se ao segundo passe (topo) e o inferior ao primeiro passe (raiz). A peça enumerada 2 faz menção à extração de juntas sem consumível, autógena. Nesta condição, extraiu-se apenas um bloco do meio da junta. Os microflats extraídos foram previamente ensaiados mecanicamente na empresa GKSS, Alemanha, por Ribeiro, C.R. (2003) [121].

Assim, as regiões escolhidas para serem estudadas compreenderam: o topo da junta soldada do aço supermartensítico, de alta e média liga, na condição com consumível e o meio da junta das mesmas classes, na condição autógena. Dentro de cada região, os microflats representativos de cada porção da junta (MB, ZTA e MS) foram utilizados. A única exceção foi com os microflats representativos da ZTA, na condição autógena, pois devido à sua pequena extensão, não foram isolados. Além disso, analisou-se apenas o MB da junta soldada com consumível, uma vez que as chapas utilizadas na condição autógena foram as mesmas, para ambas as ligas.

3.3 Análise Química

A análise química foi realizada através da extração de uma pequena porção do material, da região de interesse, após ser soldado, compreendendo o metal de base e o de solda, no caso de adição de consumível, para as classes de alta e média liga, estando representadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição química do MB e MS [121].

Elemento (% massa)	Metal de Base		Metal de Solda
	Média Liga	Alta Liga	
C	0,021	0,007	0,012
Si	0,31	0,07	0,45
Mn	0,94	1,57	0,65
P	0,027	0,007	0,005
S	0,004	0,003	0,005
Cr	12,59	11,42	12,32
Ni	5,10	6,05	6,39
Mo	1,77	2,59	2,62
Ti	0,01	0,02	-
V	0,05	0,05	-
Cu	0,28	0,46	-
O	0,0101	0,0103	0,008
N	0,01	0,01	0,015

As análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM-UFSCar/UNESP) por meio de um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) da marca Thermo Jarrel Ash, modelo AtomScan 25. Adicionalmente, os conteúdos de oxigênio e nitrogênio foram analisados com um sistema de análise a quente condutividade/infravermelho (LECO TC-436/EF400) e os conteúdos de C e S, em um equipamento marca LECO, modelo CS 444, com limite máximo de determinação para carbono de até 6% em massa e para enxofre, de até 0,35% em massa.

3.4 Caracterização Microestrutural

3.4.1 Análise Metalográfica

Os corpos de prova submetidos à análise foram tanto as partes cortadas da chapa (seção transversal) como os microflats. Neste último caso, inclusive para sua identificação como sendo pertencente ao MB, ZTA ou MS. As análises foram efetuadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar).

As amostras receberam tratamento com lixa de SiC nas granulações 320, 400, 600, 1200 e 2000, seguido de polimento em alumina 1 μm .

A revelação da microestrutura, com base na norma ASTM E407 [122], foi realizada utilizando-se dois reagentes para o ataque químico: 1) Água-régia (75% HCl e 25% HNO₃) e 2) Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 mL de HCl, 100 mL de etanol); e um reagente para o ataque eletrolítico: solução de ácido oxálico a 10% em massa, de acordo com a norma ASTM A262 [77], com aplicação subsequente de corrente, utilizando-se de um aparelho potenciostato/galvanostato FAC 200A.

3.4.2 Macrografia

A macrografia para média e alta liga na condição com consumível, foi feita após lixamento, em lixa de SiC na granulação 600, seguido de ataque químico duplo com água régia e com o reagente vilella subsequentemente, para realçar a ZTA.

3.4.3 Microscopia Ótica (MO)

As amostras das ligas do aço supermartensítico foram submetidas à análise do ponto de vista microestrutural, utilizando-se um microscópio ótico da marca ZEISS-Axiotech, equipado com uma câmera Panasonic modelo WV-CL 700, do laboratório de Tratamentos Termomecânicos (DEMa-UFSCar). A captura das imagens foi feita com um software analisador de imagens do tipo AnalySiS Pro, versão 3.2, cujo sistema operacional acoplado era Windows Network 4.0.

3.4.3.1 Quantificação de Ferrita- δ

A quantidade de ferrita- δ , em termos de fração volumétrica, foi medida por meio da análise de imagens por microscopia ótica, utilizando um software AnalySiS Pro, versão 3.2, para a quantificação exclusivamente na porção da junta, compreendendo a ZTA do topo da solda, na condição com consumível. A análise foi feita em 6 regiões distintas, sendo baseada na determinação de diferentes tons de coloração.

A amostra do aço supermartensítico consistia numa seção transversal da junta. Essa foi lixada com lixas de SiC nas granulações 320, 400, 600, 1200 e 2000, seguido de polimento em alumina 1 μm . A amostra foi então submetida a um ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico a 10% em massa. Utilizou-se uma corrente de 850 mA, para uma área exposta de 8,3 cm^2 , durante 3 minutos.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras do MB e ZTA, além dos corpos de prova ensaiados eletroquimicamente pelas técnicas de corrosão intergranular e localizada

descritas abaixo, foram submetidas à captura de imagens e análise química pontual, EDS, no laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMA-UFSCar) com um equipamento marca Philips XL 30 FEG, com detector da marca Oxford Link pentafet x-ray ISIS 300, com janela ultrafina.

3.4.5 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada a fim de se identificarem e semi-quantificarem, em termos de fração volumétrica, as fases austenítica (γ) e martensítica (α')/ferrítica (α) presentes nas diferentes regiões da junta soldada, com base na norma ASTM-E975 [123]. As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP). As análises foram realizadas nos microflats representativos do MB, ZTA na condição com consumível, e no MS para as condições com e sem consumível nas duas classes de ligas. Os microflats da região MS foram rotacionados, pois, como se trata de uma região fundida e solidificada, pode haver orientação preferencial das estruturas.

O equipamento de raios X utilizado foi da marca RIGAKU-ROTAFLEX, modelo RU-200B. O tipo de análise empregado foi de 2θ - θ , com velocidade de varredura contínua igual a $2^\circ/\text{minuto}$, compreendendo uma faixa de 5° - 120° . O filamento utilizado foi de cobre ($K\alpha = 1,542 \text{ \AA}$).

Pela norma ASTM-E975 [123], a medida quantitativa estimada da fração volumétrica de γ e α'/α , supondo que sejam as únicas fases presentes, pode ser feita por difração de raios X, devido à proporcionalidade entre a intensidade integrada dos picos e a fração volumétrica para as fases orientadas ao acaso [124].

A fração volumétrica, por exemplo de austenita, f_v^γ ou V_γ , é dada por:

$$V_\gamma = \left[\frac{\left(\frac{I_\gamma}{R_\gamma} \right)}{\left(\frac{I_\alpha}{R_\alpha} + \frac{I_\gamma}{R_\gamma} \right)} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Onde, I_x é a intensidade integrada, para um certo plano hkl de difração, numa certa fase x , e R_x é proporcional à intensidade teórica integrada, para o mesmo plano e fase, sendo dado por:

$$R_x^{hkl} = \frac{1 \cdot (|F|^2 \cdot p \cdot LP \cdot e^{-2M})}{V^2} \quad (3.2)$$

Onde, $|F|^2$ = fator de estrutura; p = fator de multiplicidade; LP = fator de polarização de Lorentz; V = volume da célula unitária; e, e^{-2M} = Debye-Waller ou fator de temperatura que é função de θ (ângulo de Bragg). $M = B(\sin^2 \theta)/\lambda^2$ e $B = 8\pi^2(\mu_S)^2$, sendo μ_S^2 o deslocamento quadrático médio dos átomos da sua posição média em uma direção perpendicular ao plano difratado, com $2B = 0,71$. O valor de R para o plano (110) da fase α/α' é de 1715 e de 1371 para o plano (111) da fase γ .

Os cálculos da fração volumétrica de α/α' e γ foram efetuados para o conjunto de planos $\alpha(110)$ e $\gamma(111)$ [11]. Essa restrição foi feita em virtude do aparecimento exclusivo desses planos nas regiões da ZTA e MS. Contudo, isto limita a análise devido a não consideração das intensidades dos outros planos de difração. Além disso, a comparação das frações volumétricas deveria ser realizada para difrações no mesmo conjunto de planos, ou seja, plano (110) ou (111) para α/α' e γ . Outro requisito seria uma separação maior dos picos de intensidade [124].

3.4.6 Ensaios Eletroquímicos

A avaliação eletroquímica das juntas soldadas foi realizada exclusivamente nos microflats representativos das regiões MB e ZTA, para a soldagem com consumível, e no MS para a soldagem nas condições com e sem consumível. Os ensaios foram realizados no laboratório de Corrosão (LC-DEMa-UFSCar).

3.4.6.1 Sistema Eletroquímico

Ao sistema eletroquímico atribuem-se o conjunto formado por uma célula eletroquímica, potenciostato e sistema de análise de dados (computador), conforme ilustrado na figura 3.5.

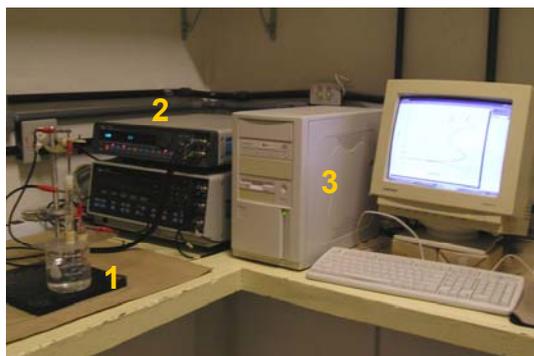


Figura 3.5 Sistema eletroquímico utilizado nos ensaios: 1) célula eletroquímica; 2) potenciostato; 3) computador.

A célula consiste em um béquer de 500 mL sem as bordas, onde permanecerá a solução trabalho, e um conjunto de três eletrodos: 1) eletrodo de trabalho - ET- (microflat representativo das regiões, onde se provocará as perturbações e captar-se-ão os sinais); 2) eletrodo de referência - ER - (consistindo de calomelano saturado - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ - através do qual os sinais serão medidos, sendo revestido por uma camisa de vidro com ponta de platina preenchida com a solução trabalho para evitar contaminação). A distância entre ET e ER é de no máximo 10 mm; 3) contra eletrodo - CE - (consiste de um fio de platina envolto numa camisa de vidro, utilizado para assegurar estabilidade nas medições realizadas através do eletrodo de referência).

O potenciostato é o equipamento responsável pela perturbação provocada no ET através da aplicação de potenciais. A este aparelho estão conectados a célula e um computador, que se utiliza dos softwares “CorrWare” para a programação, execução e aquisição dos dados e “CorrView” para sua manipulação. O potenciostato utilizado pertence à marca Solartron, modelo SI 1287A.

3.4.6.2 Confecção do Eletrodo de Trabalho

Inicialmente, os microflats de cada região das diferentes classes tiveram suas bordas lixadas (SiC) até a granulação 1200, sendo então soldados com solda Pb/Sn a fim de se obter contato elétrico por meio de um fio. A solda dos microflats foi feita com adição de uma gota de solução 25% de HCl, na região posterior da peça. Logo após, o conjunto foi suspenso num molde cilíndrico vazado, seguido de preenchimento com resina poliéster de cura a quente (60°C) da marca Anjo. Esses procedimentos tiveram o intuito de evitar-se ao máximo a presença de frestas ou bolhas. Após a cura da resina, o eletrodo foi desbastado até a interface do metal. A figura 3.6 mostra dois perfis do eletrodo de trabalho, pronto para ser utilizado.

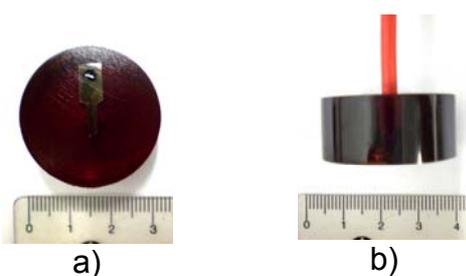


Figura 3.6 Eletrodo de trabalho: a) vista frontal e b) lateral do eletrodo de trabalho.

Como os microflats possuíam uma haste variável, conforme destacado na figura 3.7, visto que foram previamente ensaiados mecanicamente [121], a área exposta efetiva teve de ser calculada, ou mesmo corrigida, para cada eletrodo. A área exposta à solução trabalho encontra-se na faixa de 0,403 – 0,479 cm², dependendo do microflat.

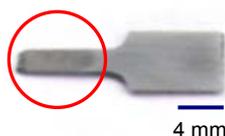


Figura 3.7 Corpo de prova do tipo microflat com a região da haste circulado.

Outro detalhe refere-se aos microflats da região da ZTA na solda com consumível que não puderam ser isolados sem a presença de uma pequena fração da microestrutura do MS, ou seja, não se conseguiu fatiar um microflat puramente representativo da ZTA. Assim, conforme ilustra a tabela 3.3, os microflats da classe média possuem uma fração de área correspondente ao MS muito significativa em relação à classe alta liga, cerca de três vezes maior. Isso pode ter acarretado em desvios nas medidas eletroquímicas efetuadas. A figura 3.8 mostra um exemplo da superfície dos microflats de média e alta liga, sendo a separação entre MS e ZTA representada pela linha vertical branca.

Tabela 3.3 Fração da área do MS na ZTA na condição com consumível.

Classe	Identificação	Área da amostra (cm ²)	Área do MS (cm ²)	Porcentagem(%) do MS na ZTA
Alta Liga	29 ZTha	0,44	0,048	10,9
	38 ZTha	0,435	0,048	11,0
Média Liga	28 ZTma	0,415	0,136	32,8
	40 ZTma	0,430	0,120	27,9

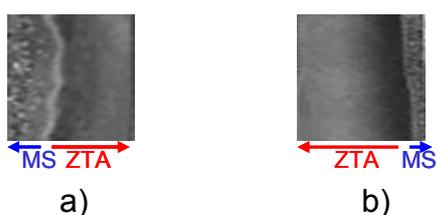


Figura 3.8 Macrografia dos microflats da ZTA após ensaio de corrosão intergranular: a) microflat 40 ZTma e b) 29ZTha. A linha branca delimita a separação entre MS e ZTA.

3.4.7 Técnicas Eletroquímicas

Nesta seção abordar-se-ão as condições nas quais os ensaios eletroquímicos foram realizados, bem como sua descrição e determinação dos parâmetros de interesse à avaliação.

3.4.7.1 Levantamento das curvas de polarização anódicas

As curvas de polarização foram feitas no sistema eletroquímico descrito no item 3.4.6.1 e com base na norma ASTM G-5 [125]. Inicialmente, deixou-se o ET em circuito aberto, sem aplicação de perturbações e com monitoração do potencial com o tempo, a fim de se conseguir um potencial estável, cuja variação fosse menor que $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Este potencial é chamado de potencial de corrosão, E_{corr} , e representará o ponto de referência a partir do qual as perturbações serão iniciadas ou mesmo terminadas. O tempo para tal determinação variou entre 20-25 minutos dependendo da liga e da região da junta analisada. Então, procedeu-se à polarização partindo-se de potenciais catódicos, $0,1 \text{ V}$ menor do que E_{corr} , em direção aos anódicos, chegando a $1,5 \text{ V}$ acima do E_{corr} , com uma velocidade de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ no modo potenciodinâmico ou potenciocinético. A solução utilizada consistia de ácido sulfúrico $0,05 \text{ M}$, aerada, a 23°C . Os corpos de prova (ET), antes da imersão, eram tratados com lixa de SiC na granulação 600, enxaguados com água destilada e álcool etílico, seguido de secagem com ar quente. Em adição, foram efetuadas algumas varreduras a 1mV/s , na mesma faixa de potenciais, porém até $0,3 \text{ V}$ acima do E_{corr} , para a investigação qualitativa de possíveis segundos máximos de densidade de corrente.

Os dados obtidos eram plotados em gráficos de potencial (E) versus a densidade de corrente ($\text{I}\cdot\text{A}^{-1}$), a partir dos quais se determinaram parâmetros como: 1) Potencial de corrosão (E_{corr}); 2) Potencial de passivação primário (E_{pp}); 3) Potencial e densidade de corrente de passivação (E_{p} e i_{p}).

3.4.7.2 Corrosão Intergranular

A susceptibilidade à corrosão intergranular foi realizada por meio da técnica de ciclo duplo (EPR-DL) contida na norma ASTM G108 [78]. Essa técnica consistiu em determinar-se inicialmente o potencial de corrosão em circuito aberto, o qual para ambas as ligas teve uma duração de 20 minutos. Em seguida, iniciou-se uma varredura potenciocinética partindo-se de $-0,1$ V em relação à E_{corr} , até um potencial em que o material ficasse passivo, nesse caso $+0,6$ V_{ECS} . Imediatamente após a primeira curva de polarização, procedeu-se à varredura inversa, ou seja, partindo-se de $+0,6$ V_{ECS} em direção ao E_{corr} . A velocidade de varredura utilizada foi de $1,67$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Obtiveram-se assim, duas curvas de polarização com dois picos de densidade de corrente, conforme mostrou a figura 2.14.

Na primeira curva, varredura direta, chamada de polarização anódica, a densidade de corrente correspondente ao pico é designada i_a , enquanto na segunda curva, varredura inversa, chamada também de polarização catódica, a densidade de corrente do pico é tida como i_R . A solução utilizada para o ensaio de ciclo duplo foi uma mistura de solução de ácido sulfúrico $0,5$ M, com solução de tiocianato de potássio (KSCN) a $0,01$ M, utilizado como depassivante quando o material é reativado, varredura inversa. As soluções eram feitas separadamente com a mistura acontecendo antes de cada ensaio. As soluções encontravam-se aeradas a 23°C e o acabamento superficial dos ETs foi feito em lixa 600, seguido de lavagem com água destilada, antes de sua imersão.

Os dados relativos às curvas de polarização foram plotados em gráficos E versus $\log(I\cdot A^{-1})$, dos quais puderam ser extraídos os valores de i_a e i_R para cada amostra das regiões da junta. A relação entre i_R e i_a é considerada uma medida do grau de sensitização do material que, não possuindo valores tabelados de referência para o aço supermartensítico, será comparativamente analisado entre as diferentes regiões da junta soldada, a fim de determinar-se qual região é mais susceptível (maior relação i_R/i_a) a este tipo de corrosão.

As imagens geradas por MO e MEV foram capturas em amostras polidas em alumina $1\mu\text{m}$, seguidas pelo ensaio eletroquímico nas condições citadas

anteriormente. A limpeza, anterior à captura das imagens, foi feita com álcool etílico seguido de secagem com ar quente.

3.4.7.3 Corrosão Localizada

A análise da corrosão localizada para o aço supermartensítico foi feita pela determinação do potencial de pite (E_{Pite}), por meio do levantamento de curvas de polarização potenciocinéticas, conforme a norma ASTM G61 [126]. Conforme as outras técnicas, determina-se o potencial de corrosão em circuito aberto, sendo que o tempo necessário para se atingir um valor estável ficou entre 30-40 minutos para ambas as ligas. Após a estabilização, deu-se início a uma varredura potenciocinética a uma taxa igual a 1 mV.s^{-1} , partindo-se de -0,1 V com relação à E_{corr} , até um potencial cuja densidade de corrente atingisse $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Nesse ponto, interrompeu-se a varredura, uma vez que, como as amostras apresentavam-se com 0,5 mm de espessura, corria-se o risco de perfuração e a conseqüente não reprodução das curvas por falta de amostras, haja vista a quantidade limitada de microflats: 2 amostras para a ZTA e 2 amostras para o MS. A exceção foi para os microflats do MB, já que devido ao maior número de amostras, 40, procedeu-se a varredura até o valor de densidade de corrente estipulado pela norma (5 mA.cm^{-2}), a partir do qual procedeu-se a varredura inversa, atingindo-se E_{corr} novamente.

Utilizou-se uma solução aerada de 3,56% em massa de cloreto de sódio (34 g NaCl P.A. em 920 mL de água destilada), a 23°C . Os eletrodos das amostras da ZTA e MS eram tratados em lixas 600, antes e após cada ensaio, enquanto os do MB eram submetidos à lixas nas granulações 320, 400 e 600, para a remoção dos buracos causados pelo ataque localizado. Logo após, era realizada lavagem em água destilada, sem secagem.

Os dados obtidos foram plotados em gráficos $E \times \log(I.A^{-1})$, sendo o potencial de pite determinado pelo ponto prévio ao aumento brusco da densidade de corrente.

O valor dos potenciais foi comparado entre as distintas regiões da junta soldada, a fim de verificar-se a mais susceptível (menor valor do E_{Pite}) à corrosão por pites ou localizada.

As imagens de MEV capturadas de pites na superfície das amostras foi feita após polimento em alumina 1 μm , seguido de polarização em solução 3,56% de NaCl até o potencial de pite. Assim que a densidade de corrente, próxima a esse potencial, atingiu cerca de $10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, procedeu-se a varredura inversa, a 1 mV.s^{-1} , até que as curvas de polarização direta e inversa se cruzassem, ou mesmo, até que E_{corr} fosse atingido. Essa situação foi gerada exclusivamente para os eletrodos das amostras da ZTA e MS, a fim de se verificar o local onde havia nucleação e crescimento dos pites. As amostras, após polarização, foram rapidamente polidas em alumina 1 μm , sendo em seguida atacadas quimicamente com o reagente vilella para revelar a microestrutura. Como a morfologia dos pites é caracterizada pela formação de cavidades relativamente profundas no material, deixaram-se os microflats ensaiados em um ultra-som, da marca Branson 1200, por cerca de 30 minutos em solução saponácea, com o intuito de removerem-se sujeiras ou mesmo produtos de corrosão dessas cavidades.

3.4.7.4 Determinação da Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão estimada foi determinada através do método de resistência de polarização (R_p), com base na norma ASTM G59 [127]. Este método consiste em monitorar-se o potencial do ET com o tempo até atingir-se um valor estável de potencial, neste caso, com duração de 10 minutos para ambas as ligas. Em seguida, o potenciostato iniciou uma varredura de potenciais de $-0,015 \text{ V}$ à $+0,015 \text{ V}$ com relação à E_{corr} , em uma velocidade de $0,1667 \text{ mV.s}^{-1}$, no modo potenciodinâmico. Esta pequena perturbação exige um potencial de corrosão muito estável. A solução utilizada foi de ácido sulfúrico 0,05 M, aerada, a 23°C . Os corpos de prova eram tratados em lixa 600,

enxaguados com água destilada e álcool, sendo secos com ar quente antes de serem imersos na célula eletroquímica.

A análise dos dados foi feita em gráficos de potencial versus a densidade de corrente, sendo que a curva resultante obedece a uma função linear de 1° grau, $i = f(E)$, cujo coeficiente angular é a própria resistência de polarização. Sua determinação foi feita numa faixa de $\pm 1 \text{ mV}_{E_{\text{corr}}}$. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada à resistência de polarização pela seguinte expressão:

$$i_{\text{corr}} = B \cdot \frac{1}{R_p} \quad , \text{ onde } B = \left(\frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{2,3 \cdot (\beta_a + |\beta_c|)} \right) \quad (3.3)$$

B é a constante de Stern-Geary e β_a e β_c são as constantes de Tafel das reações anódicas e catódicas, respectivamente. Como essas constantes não são conhecidas, pois necessitam ser calculadas para cada sistema eletroquímico, assumir-se-ão seus valores iguais a 120 mV, o que resultará em um valor da constante de Stern-Geary igual a 26. Essa aproximação é a grande limitação desta técnica, o que conduzirá apenas a valores estimados, com relação à ordem de grandeza da taxa de corrosão [73;108].

A fim de transformar a densidade de corrente em termos da taxa de corrosão estimada (T.C.), em milímetros por ano, utiliza-se a seguinte expressão, baseada nas leis de Faraday:

$$T.C._{\text{mm/ano}} = 0,0033 \cdot i_{\text{corr}} \cdot \frac{\varepsilon}{\rho} \quad (3.4)$$

Na expressão 3.4 ρ é a densidade do aço supermartensítico em g.cm^{-3} , neste caso igual a $7,7 \text{ g.cm}^{-3}$, e ε , o peso equivalente do material, calculado através da expressão seguinte, contida na norma ASTM G102 [128]:

$$\varepsilon = \left(\frac{W_i}{n_i} \right) \cdot f_i \quad (3.5)$$

Na expressão 3.5 W_i é o peso molar dos vários elementos “i” constituintes da liga; n_i é a valência mais estável que cada elemento metálico adquire, consultando-se o diagrama de Pourbaix, e f_i é a fração em massa de cada elemento “i”. Na fórmula do peso equivalente, somente elementos acima de 1% em massa no aço são contabilizados. Para o aço supermartensítico, o valor calculado de ε é igual a 26,28.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural - Metal de Base

Os metais de base correspondentes às chapas laminadas e revenidas, para as classes de média e alta liga, têm suas microestruturas representadas na figura 4.1.

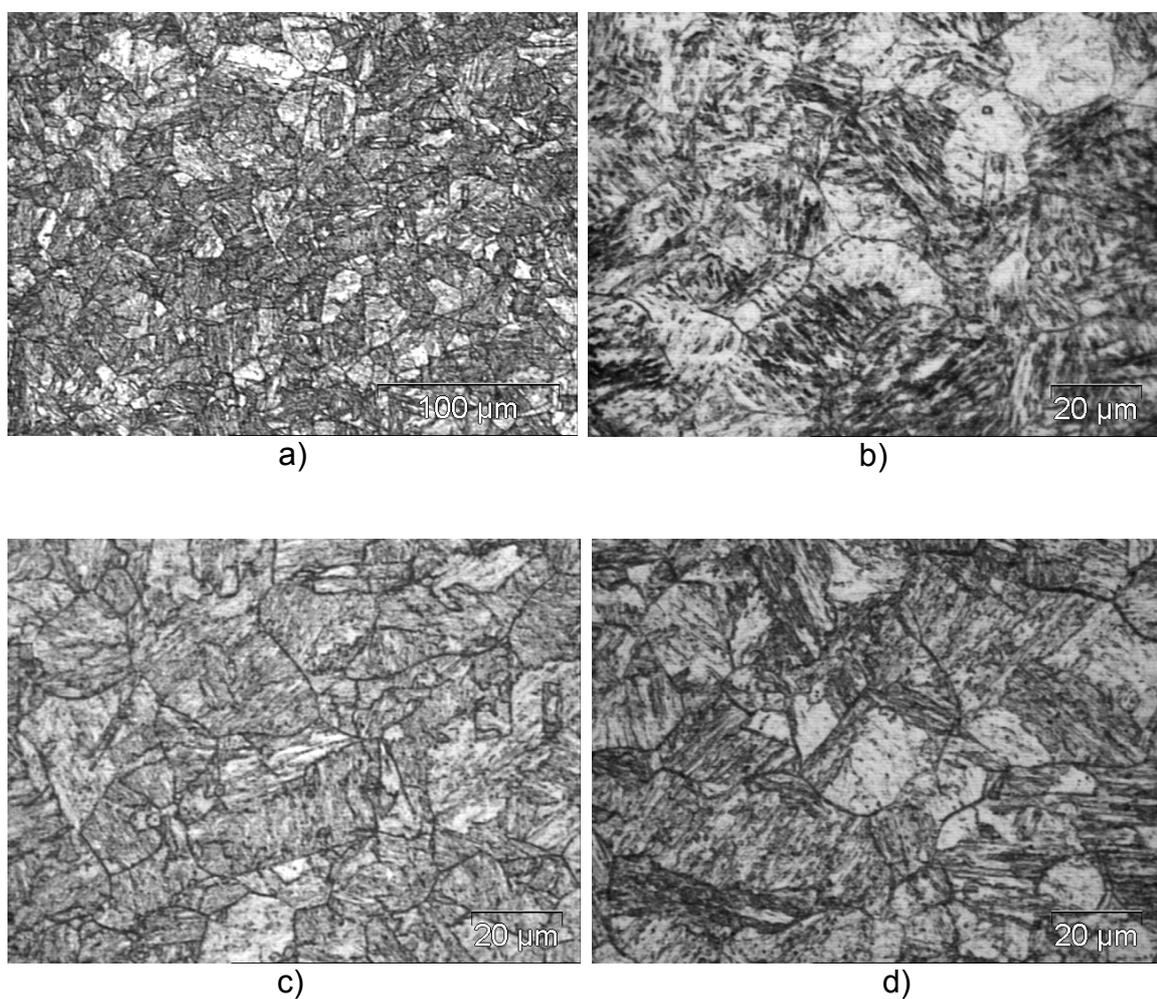


Figura 4.1 Microestrutura do MB das classes de média a) e b) e alta liga c) e d).

As micrografias ópticas revelam a presença de martensita na forma de ripas, e de contornos de grão correspondentes à fase austenítica, formada durante o tratamento de austenitização, prévio a têmpera. Segundo a literatura [8;61], a martensita está presente na forma revenida e não revenida, sendo a

primeira de coloração escura e a segunda de coloração clara. Esta diferença pode ser resultado de tamanhos de grão ou orientações distintas, bem como do nível de precipitação na martensita. A diferença, com relação ao histórico térmico, entre a martensita revenida e não revenida baseia-se no fato de que a primeira não se transforma em austenita, durante o tratamento de revenimento, realizado pouco acima de A_{c1} , enquanto que a não-revenida transforma-se em austenita no revenimento, com posterior formação de martensita no resfriamento, abaixo de M_s .

A figura 4.2 revela a existência de pequenas estrias intragranulares e ao longo dos contornos de grão da austenita prévia, estando paralelas à direção de laminação, sendo melhor visualizadas na alta liga. Segundo Hara, T. e Asahi, H. (2000) [23], essas estrias seriam representativas da fase ferrítica δ , formada durante a austenitização da liga, e retidas durante o seu resfriamento.

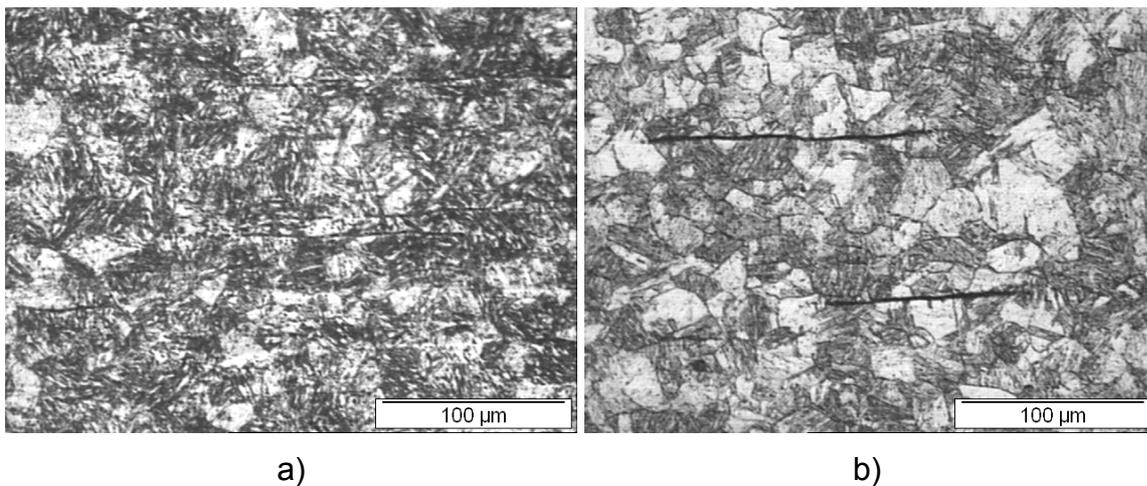


Figura 4.2 Microestrutura do MB revelando a presença de estrias da fase δ : a) média liga e b) alta liga.

A contagem da fase δ não foi possível por análise de imagens, pois dentre os vários ataques químicos e eletrolíticos, nenhum revelou preferencialmente essa fase. Contudo, percebe-se por análise das micrografias que a classe média liga possui um conteúdo maior de ferrita- δ do que a alta liga. Esta característica pode ser mais bem compreendida com os diagramas de fase do aço supermartensítico, figura 2.11. Percebe-se que o campo de

estabilidade da fase δ é muito maior para a média liga, o que ocasionou a maior retenção dessa fase.

A fim de melhor caracterizar-se a fase δ , realizaram-se algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura com análise química pontual, EDS, dessa fase. A imagem de elétrons secundários está representada na figura 4.3. Por análise química quantitativa, constatou-se um enriquecimento da estria com elementos ferritizantes, Cr e Mo, e um empobrecimento nos austenitizantes, Ni e Mn, relativos à matriz adjacente, conforme exposto na tabela 4.1.

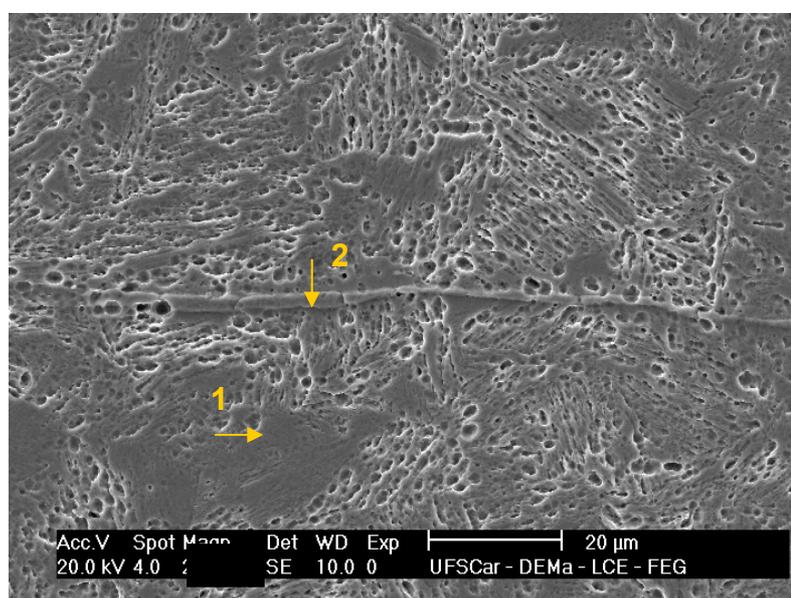


Figura 4.3 Estria de ferrita- δ no MB da média liga.

Tabela 4.1 Variação composicional da ferrita- δ no MB da média e alta liga, em relação à matriz (% em peso).

Classe	Região	Elementos químicos principais			
		Ferritizantes (%)		Austenitizantes (%)	
		Cr	Mo	Mn	Ni
Média	1)Matriz	11,98	1,44	1,35	4,39
	2)Ferrita- δ	15,64	2,95	0,92	1,77
Alta	1)Matriz	12,09	2,28	2,10	6,05
	2)Ferrita- δ	12,96	2,49	1,70	4,72

A análise por difração de raios X, cujos espectros encontram-se na figura 4.4, mostram a presença de austenita (γ), que ficou retida na matriz, e de martensita (α')/ferrita (α), que não podem ser distinguidas por esta técnica, conforme descrito na literatura [8;21;124]. A análise dos difratogramas permite verificar a existência de intensidades para vários planos de difração tanto para γ quanto para α'/α . A região circulada da figura 4.4 mostra a ampliação do pico de difração da austenita correspondente ao plano (111), não decomposto.

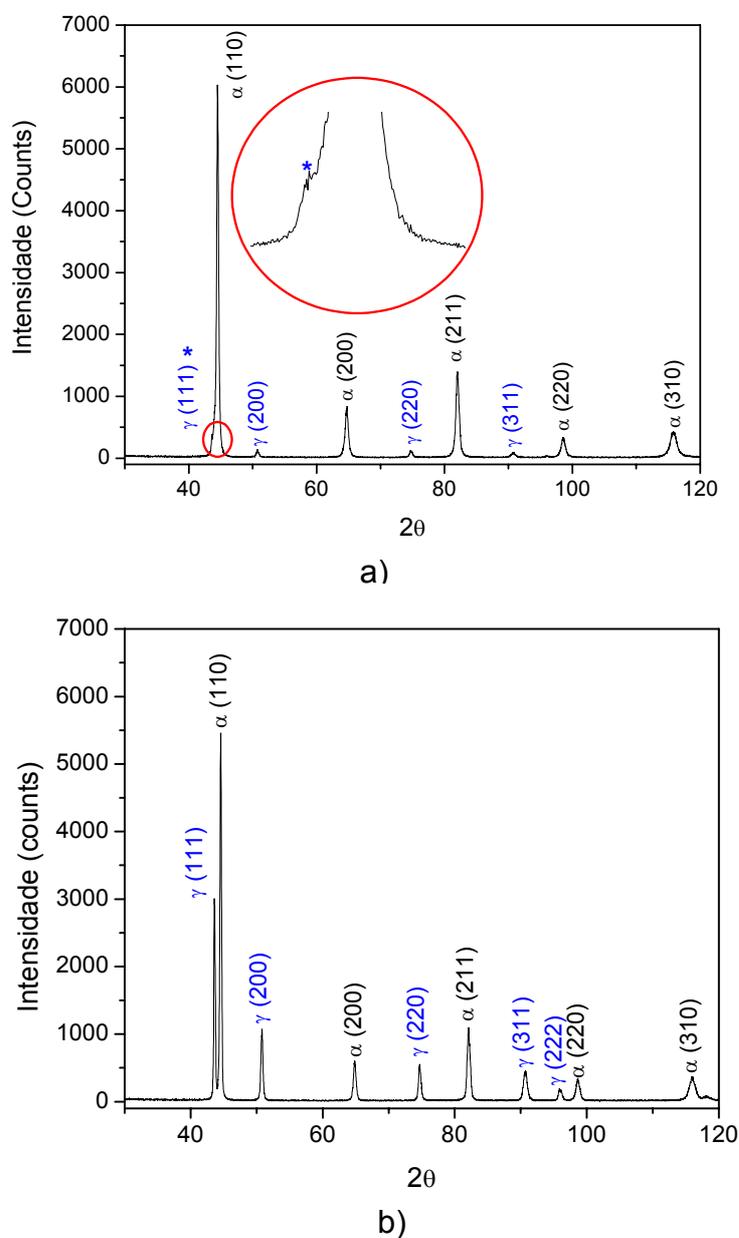


Figura 4.4 Difratograma do MB: a) média liga e b) alta liga.

Analisando-se as intensidades integradas para o MB de ambas as ligas, tabela 4.2, nota-se um conteúdo maior de γ retida para a classe alta liga. Este resultado é coerente na medida em que a temperatura de início (M_s) e final (M_f) da transformação martensítica para esta liga, 150°C e 20°C [8;15] respectivamente, é menor do que para a média liga, 260°C e 120°C, respectivamente.

Tabela 4.2 Intensidade integrada (I) e fração volumétrica (f_v) da austenita retida no MB.

Classe	I_{α}^{110}	I_{γ}^{111}	f_v^{α} (%)	f_v^{γ} (%)
Média Liga	2421,39	241,46	88,9	11,1
Média Sub Zero	1923,32	174,64	89,8	10,2
Alta Liga	1697,35	868,58	61,0	39,0
Alta Sub Zero	1843,3	627,54	70,1	29,9

Assim, durante o tratamento de revenimento a 600°C, houve a formação e estabilização [6] maior da austenita na alta liga, devido à temperatura de Ac_1 ser relativamente menor [15], principalmente em função do maior conteúdo de elementos austenitizantes, particularmente níquel. Deste modo, durante o resfriamento, como o campo de estabilidade da austenita é maior - ver diagrama de fases da figura 2.11 - a temperatura de início da transformação martensítica diminui, retardando a formação desta fase e retendo maior conteúdo de austenita.

A fim de verificar-se a estabilidade da austenita retida, procedeu-se ao tratamento criogênico, submetendo os microflats do MB de ambas as classes em nitrogênio líquido (-196°C), durante 4 minutos. Em seguida, utilizando-se das mesmas condições de análise e operação do difratômetro, quantificou-se o conteúdo de γ retida. A intensidade integrada de γ , contida na tabela 4.2, revelou uma diminuição no conteúdo de austenita. Contudo, a maior parte dessa fase permaneceu não transformada, o que mostra a estabilidade da fase γ em baixas temperaturas. Segundo Folkhard, E. (1988) [6], esse fenômeno

ocorre devido a processos de segregação, resultando em um enriquecimento com elementos gamagênicos, principalmente o níquel [11;17]. Assim, a transformação de pequena parte da austenita pode ser resultado de uma saturação nessa fase com o elemento níquel, o que ocasionou a formação de austenita menos enriquecida e, portanto menos estável, conforme descrito por Leem, D.S. et al. (2001) [11].

4.2 Caracterização Microestrutural - Zona Termicamente Afetada

A zona termicamente afetada possui uma microestrutura não homogênea, com relação ao tamanho de grão e distribuição das fases metalúrgicas [3;53;56], devido à diferenciação térmica provocada pela solda. As figuras 4.5 e 4.6 mostram algumas das microestruturas, em microscopia óptica, resultantes da variação morfológica.

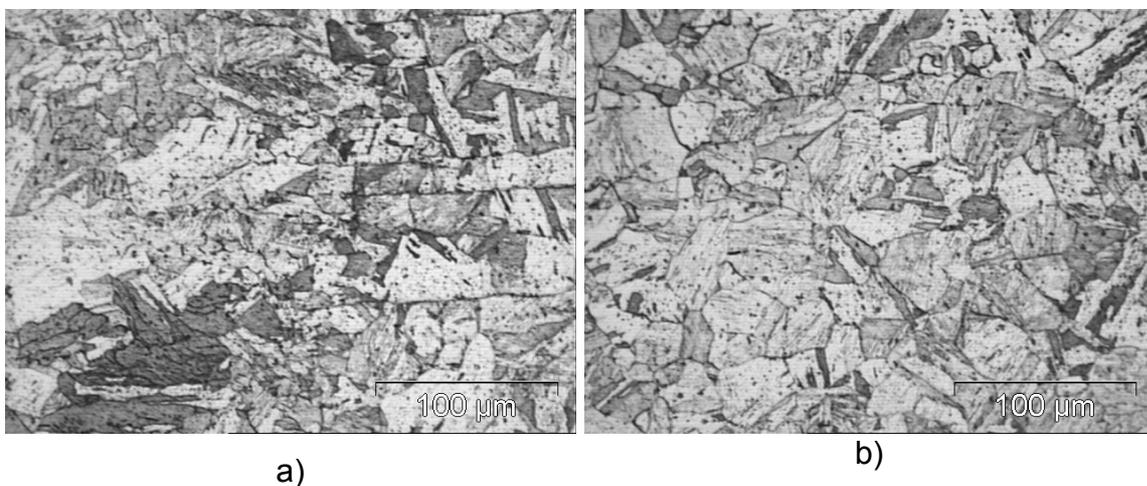


Figura 4.5 Microestrutura da ZTA da classe de média liga: a) próxima à linha de fusão, b e c) interior da ZTA e d) próximo ao MB.

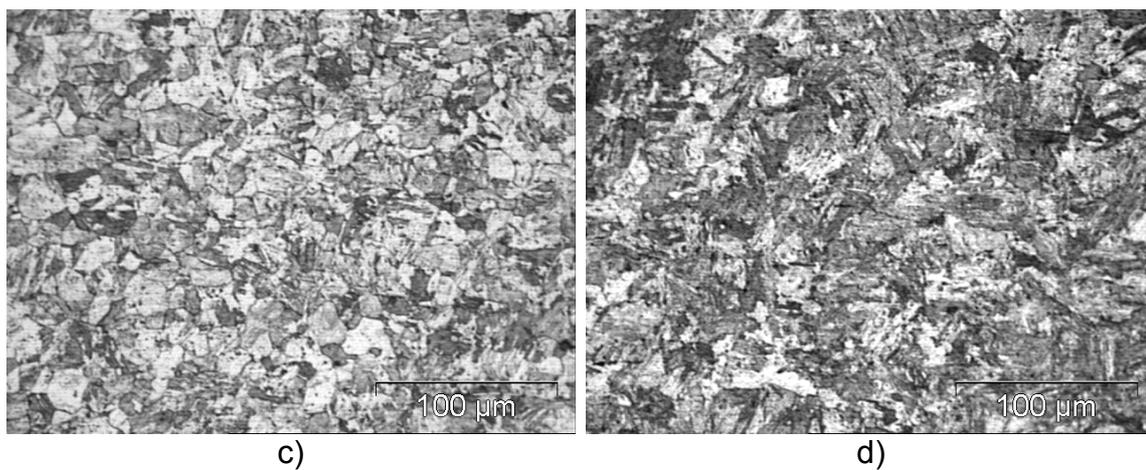


Figura 4.5 (Continuação) Microestrutura da ZTA da classe de média liga: a) próxima à linha de fusão, b e c) interior da ZTA e d) próximo ao MB.

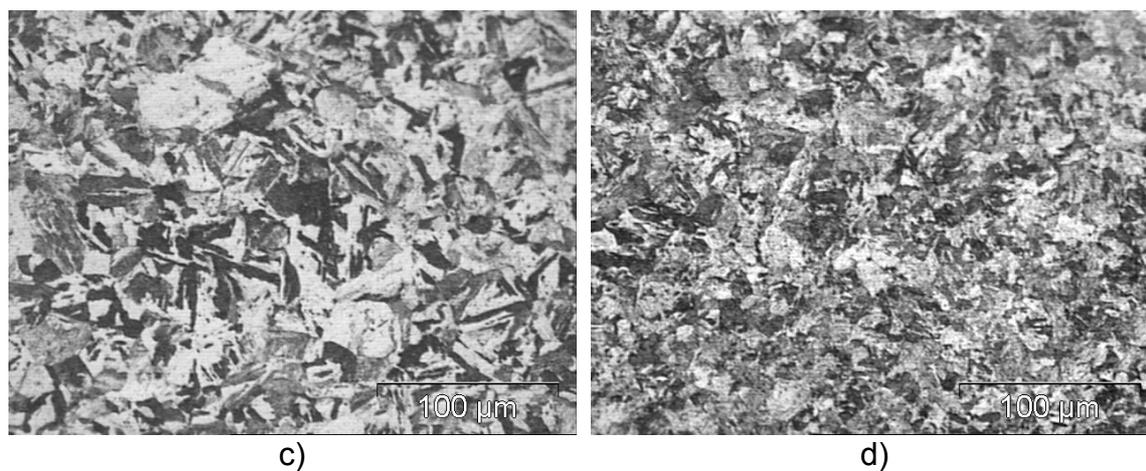
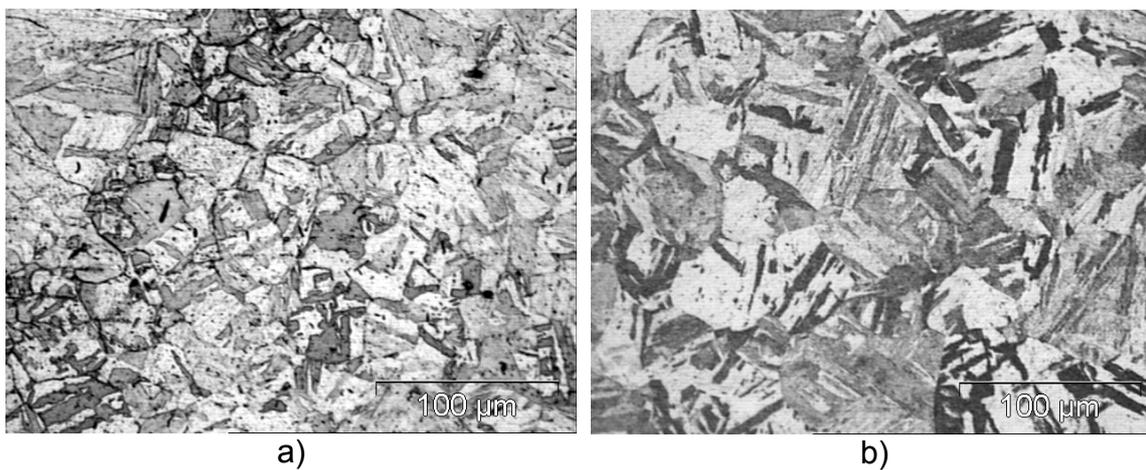


Figura 4.6 Microestrutura da ZTA da classe de alta liga: a) próxima à linha de fusão, b e c) interior da ZTA e d) próximo ao MB.

A ZTA possui regiões desde muito refinadas, próximas à linha de fusão, passando por regiões onde há crescimento e formação de grãos grosseiros, e finalizando na microestrutura característica do MB. Dependendo do ataque, químico ou eletrolítico proporcionado ao material, pode-se ou não distinguir a linha de fusão. Conforme descrito para o MB, a ZTA apresenta a formação de regiões de coloração clara ou escura, identificadas como sendo martensita não-revenida e revenida, respectivamente. Cabe ressaltar que a diferença de cor pode representar orientações distintas dos grãos, principalmente próximo à linha de fusão, onde ocorreram nucleação e crescimento preferenciais [45]. Segundo Neubert, V. et al. (2004) [8], a porcentagem de transformação das fases metalúrgicas poderia ter contribuído para tal diferenciação.

Outro aspecto revelado na microestrutura da ZTA foi a presença de estrias, ou linhas negras, indicadas na figura 4.7. Essas mostraram-se paralelas ao fluxo de calor e próximas à linha de fusão. Segundo a literatura [19;26;58;62], essa fase foi atribuída como sendo ferrita- δ , cujo mecanismo de formação e localização na ZTA foram descritos por Carrouge D. (2003) [3]. A presença dessa fase foi verificada nos contornos prévios da fase austenítica, e intragranularmente - figura 4.7 - sendo resultado da nucleação e crescimento parcial, em regiões de alta temperatura, provocadas pelo ciclo térmico da solda [3;24].

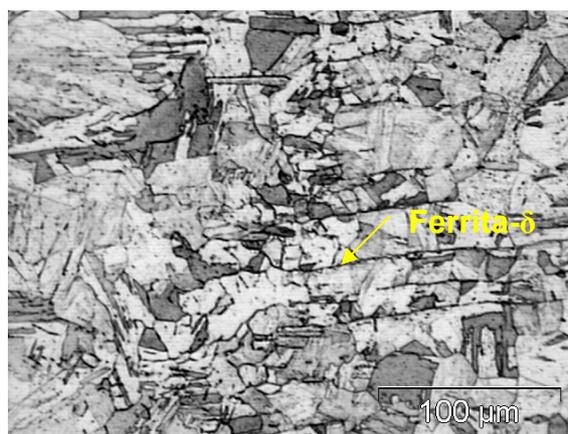


Figura 4.7 Ferrita- δ próxima à linha de fusão na ZTA da média liga.

A figura 4.8 mostra a presença da fase δ com maior clareza, capturadas no topo das soldas, após ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico.

Percebe-se uma maior intensidade das estrias na média liga.

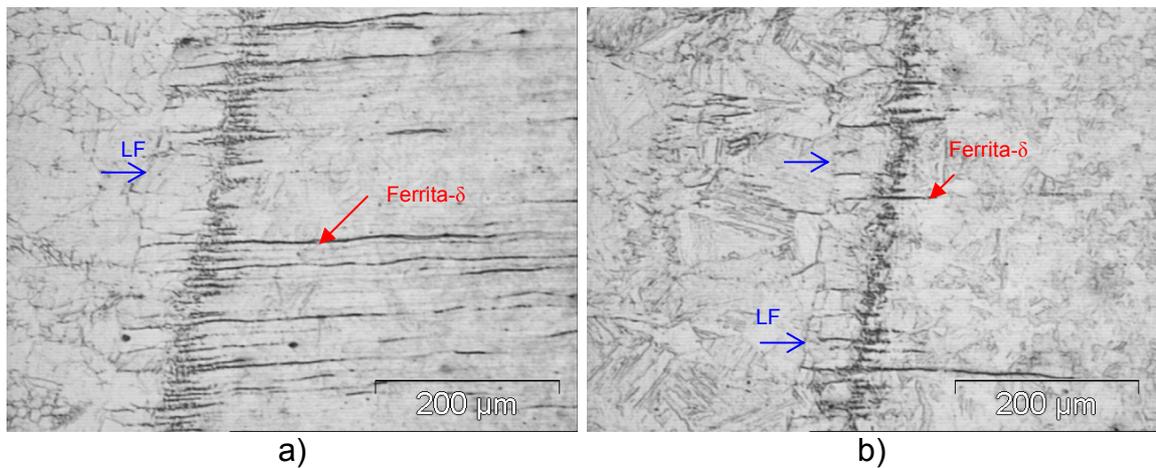
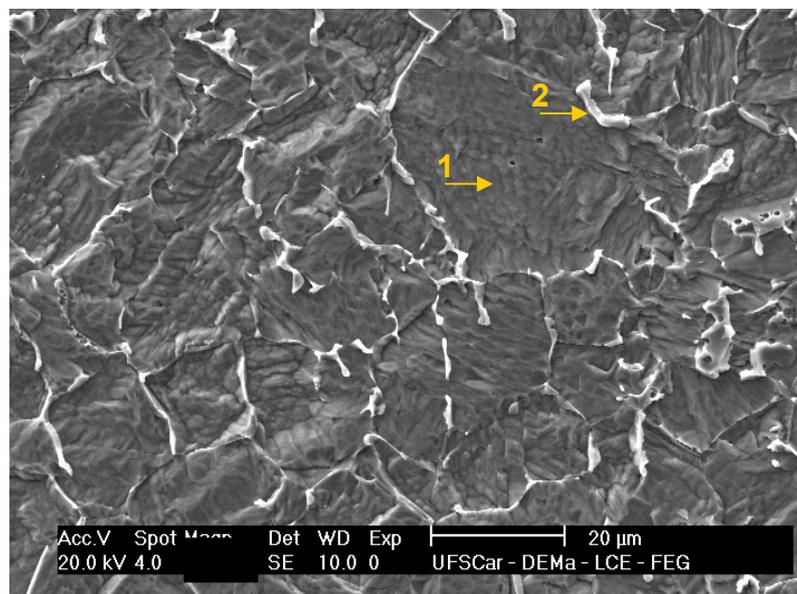


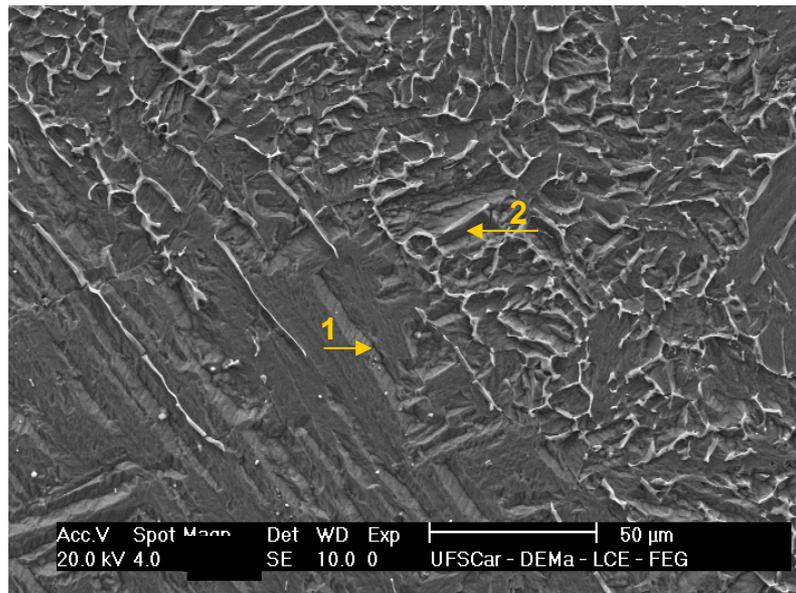
Figura 4.8 Ferrita- δ próxima à linha de fusão na ZTA: a) média liga e b) alta liga. LF corresponde à linha de fusão.

Com o intuito de obter-se maior indício a respeito da fase δ , procedeu-se a captura de imagens e análise química pontual, por EDS, em MEV. A figura 4.9 ilustra as micrografias representativas das classes de média e alta liga, bem como os pontos de incidência dos raios X.



a)

Figura 4.9 Microestrutura da ZTA na região da fase δ : a) média liga e b) alta liga.



b)

Figura 4.9 (Continuação) Microestrutura da ZTA na região da fase δ : a) média liga e b) alta liga.

A ferrita- δ apresentou-se como a região mais clara, seta número 2 da figura 4.9, após o ataque químico, apresentando maior conteúdo de elementos ferritizantes, Cr e Mo, e uma diminuição dos elementos austenitizantes, Ni e Mn, em comparação com os dados extraídos de regiões adjacentes às estrias, seta número 1 da figura 4.9. A tabela 4.3 mostra os valores encontrados.

Tabela 4.3 Variação composicional da ferrita- δ na ZTA, em relação à matriz (% em peso).

Classe	Região	Elementos químicos principais			
		Ferritizantes (%)		Austenitizantes (%)	
		Cr	Mo	Mn	Ni
Média	1)Matriz	11,18	1,38	0,96	4,29
	2)Ferrita- δ	13,67	3,33	0,86	3,30
Alta	1)Matriz	12,08	2,62	2,30	6,14
	2)Ferrita- δ	14,43	3,96	2,03	3,32

Assim, o fato da fase δ apresentar-se em maior relevo é justificado pelo seu maior conteúdo de Cr, o que proporcionou um caráter mais nobre para essa fase, sendo dissolvida em menor quantidade. Além disso, o enriquecimento em Cr e Mo está de acordo com os resultados encontrados por Carrouge D. (2002) [3], realizados nesta região da ZTA, através de microanálise por EDS. Segundo o autor, tal enriquecimento de elementos substitucionais seria possível mesmo com o ciclo térmico sendo mantido por curtos períodos de tempo.

4.2.1 Quantificação da Ferrita- δ

A tabela 4.4 indica o conteúdo de ferrita- δ medido do topo ao centro das soldas por feixe de elétrons, na condição com consumível. Percebe-se que o conteúdo de ferrita- δ aumenta do topo ao centro da junta, sendo maior para a média liga.

Tabela 4.4 Perfil de fração volumétrica da fase δ .

	Média liga		Alta Liga	
	Fração Volumétrica (%)		Fração Volumétrica (%)	
	Lado 1	Lado 2	Lado 1	Lado 2
Topo Solda	0,78	1,67	0,98	0,60
Meio Solda	1,77	2,13	1,73	0,68

O aumento da fase δ ao longo do cordão de solda, justifica-se devido ao fato da perda de calor ser menor no meio do que no topo da solda [49], acarretando assim um tempo maior de permanência na faixa de temperatura de nucleação/crescimento. Outra característica observada foi o maior conteúdo de ferrita- δ na média liga, devido ao maior conteúdo de elementos ferritizantes, principalmente o cromo [24]. Como a nucleação da ferrita- δ é resultado de

combinações entre a composição química, microestrutura e tratamentos térmicos, tem-se que durante o ciclo térmico da solda, houve a redissolução de carbeto de cromo, precipitados durante o revenimento a 600°C, que ocorreu em maior intensidade na média liga, em virtude desta classe possuir maior teor tanto de cromo como de carbono. Isso possibilitou o enriquecimento de cromo nas regiões em que houve precipitação, como nos contornos de grão ou mesmo intragranularmente, que atuaram como sítios nucleantes para a fase δ .

A análise dos difratogramas da figura 4.10 revelou a presença de conteúdos traços de γ retida - apenas o plano de difração 111 - cujas intensidades integradas permaneceram muito próximas para as duas classes de ligas, conforme mostra a tabela 4.5. As regiões circuladas representam o pico de difração da austenita, não decomposto, mesmo utilizando-se de varredura do tipo “step scan” com tempo de análise de 5 segundos.

Tabela 4.5 Intensidade integrada (I) e fração volumétrica (f_v) da austenita retida na ZTA.

Classe	$I_{\alpha^{110}}$	$I_{\gamma^{111}}$	f_v^{α} (%)	f_v^{γ} (%)
Média Liga	2305,77	107,03	94,5	5,5
Alta Liga	2691,15	95,51	95,7	4,3

O pequeno conteúdo da fase γ deve-se em função do ciclo térmico ser caracterizado por um rápido aquecimento e resfriamento, o que induziu altos níveis de tensão nessa região, provocando a desestabilização da austenita com conseqüente transformação em martensita, conforme descrito na literatura [11].

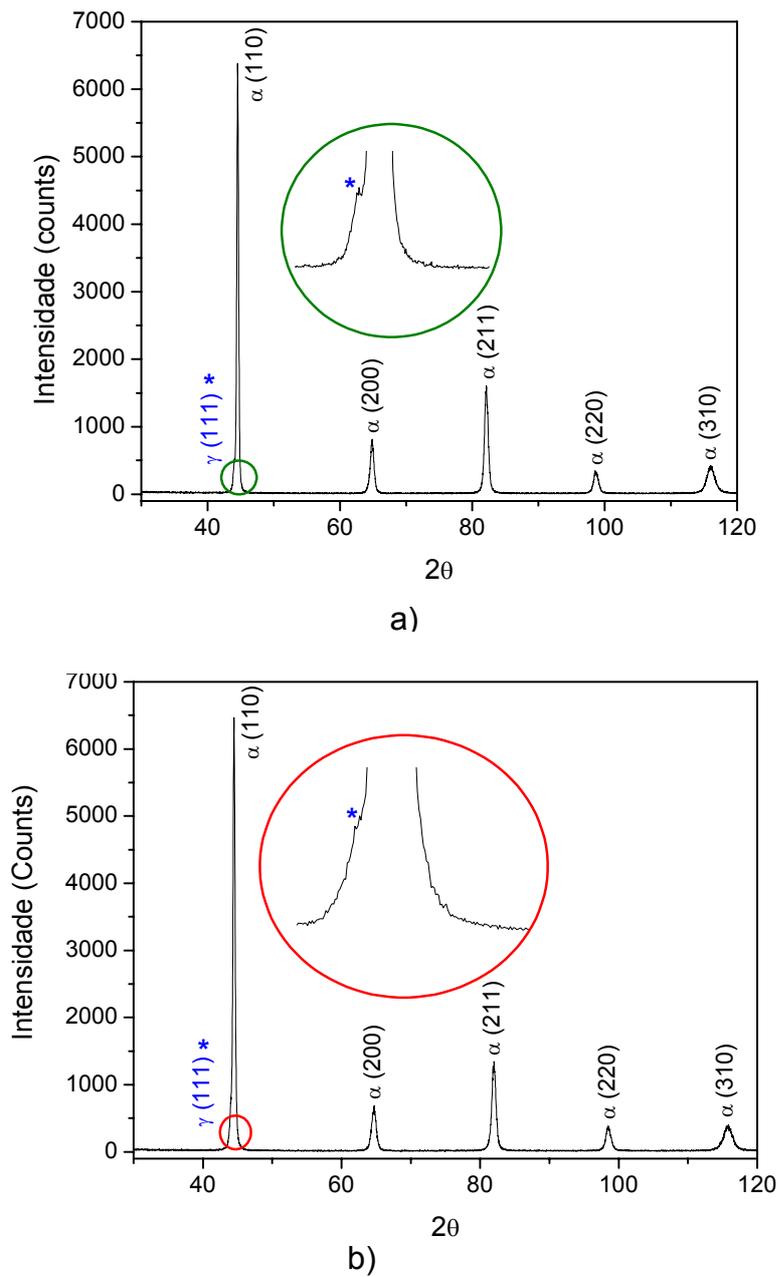


Figura 4.10 Difratoograma da ZTA: a) média liga e b) alta liga.

4.3 Caracterização Microestrutural - Metal de Solda

O metal de solda constitui-se numa região fundida e solidificada rapidamente, o que restringe a formação de precipitados [46] ou de fases

intermetálicas, devido à supressão de eventos de microsegregações, proporcionando ao metal solidificado uma composição uniforme [45;46].

A figura 4.11 mostra as micrografias ópticas do MS, na condição com consumível, caracterizadas por ripas ou mesmo blocos grosseiros de martensita temperada. Essa estrutura apresentou-se mais resistente ao ataque químico e eletrolítico em relação ao MB e ZTA, inclusive na condição autógena, conforme observado por Neubert, V. et al. (2004) [8] em soldas por feixe de elétrons.

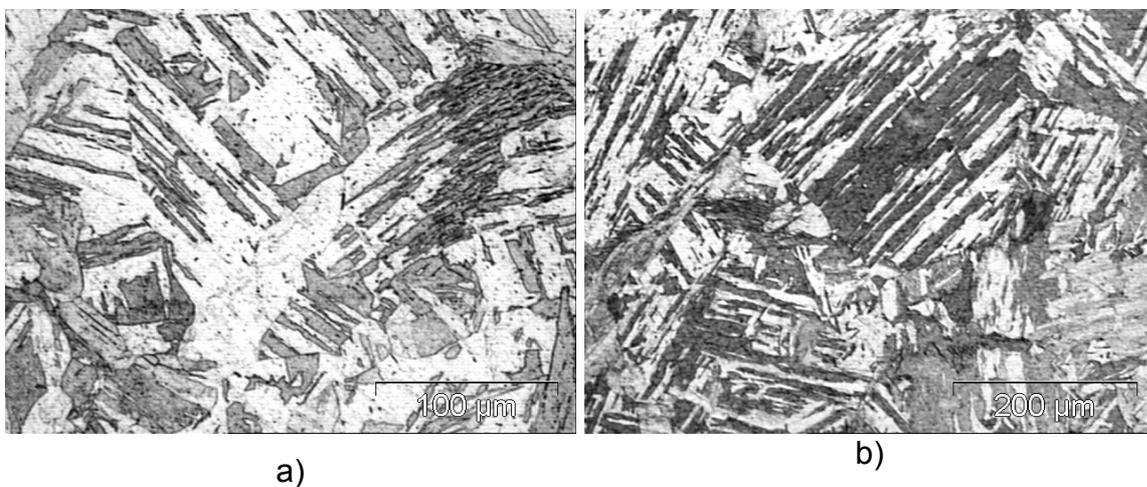
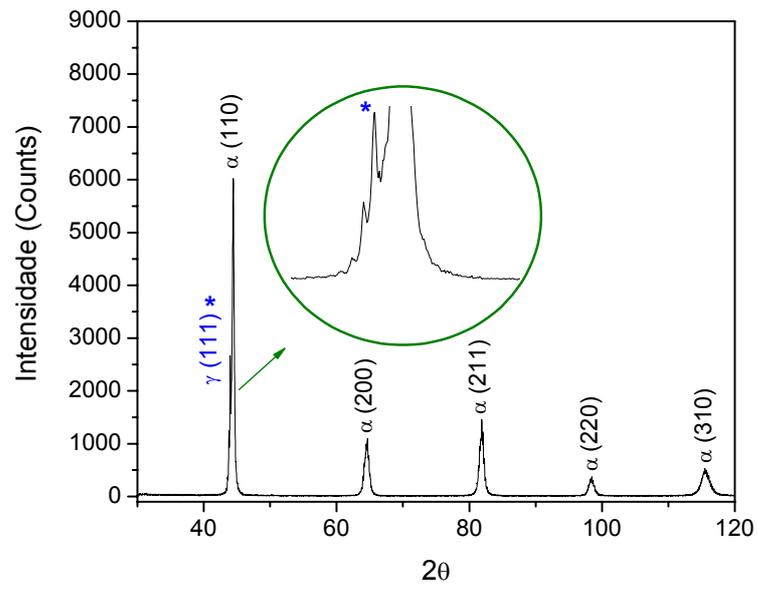


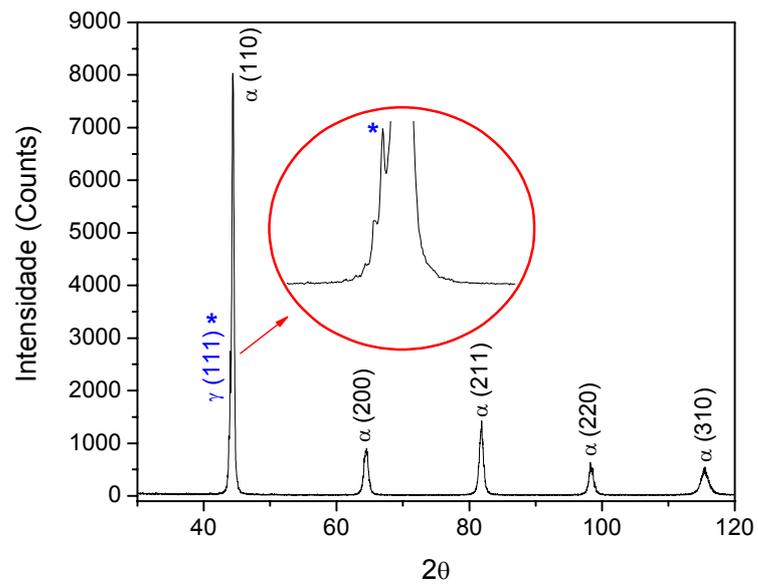
Figura 4.11 Microestrutura do MS das classes de média a) e alta liga b).

Analisando-se os difratogramas das figuras 4.12 e 4.13, percebe-se que apesar do aparecimento exclusivo do pico correspondente ao plano de difração γ (111) e da sua sobreposição com os picos α'/α (110), não se conseguiu separá-los, mesmo utilizando-se de varreduras em etapas (step scan) com tempo de análise de 10 segundos. As regiões circuladas mostram o pico de difração da austenita com o asterisco.

Entretanto, constatou-se o aparecimento de um pico na região de 2θ igual a $43,78^\circ$, para todas as amostras do MS, estando adjacente à intensidade do plano γ (111). Este pico pode representar a presença de carbeto do tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 ou M_3C , de acordo com a norma ASTM E-975 [123]; contudo, não se procedeu a uma investigação mais detalhada desse pico de difração.

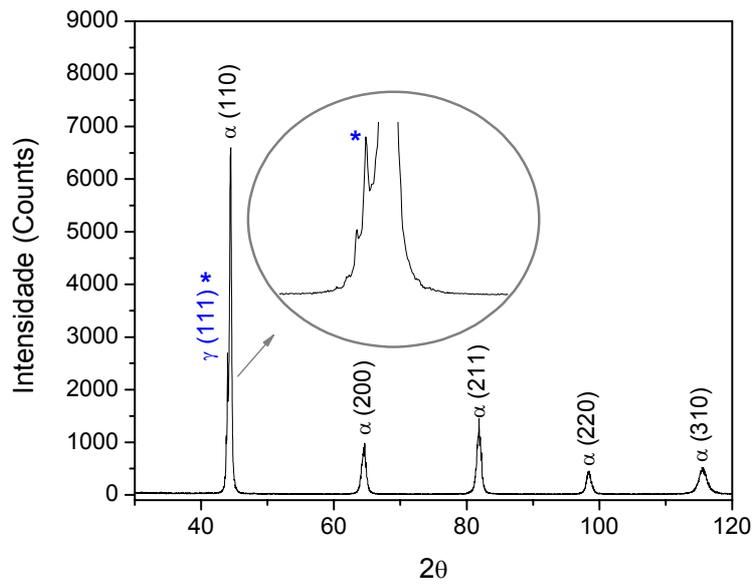


a)

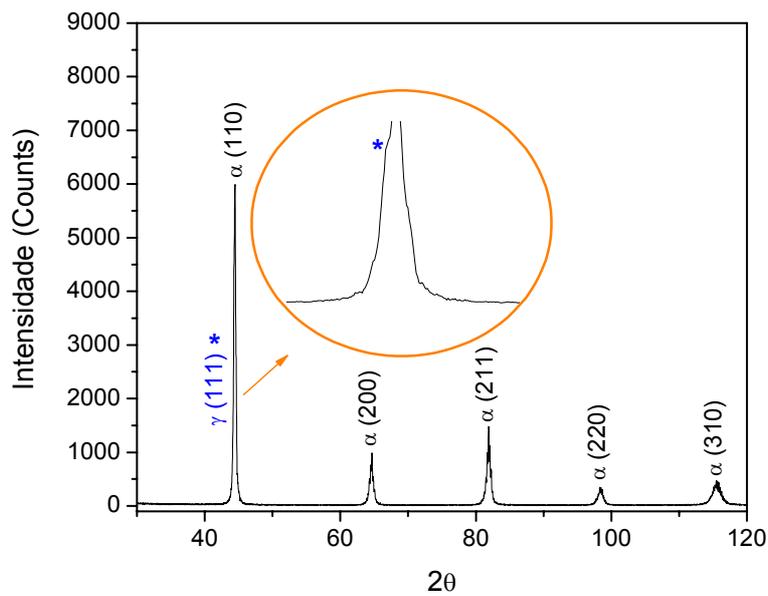


b)

Figura 4.12 Difratoograma do MS com consumível: a) média liga e b) alta liga.



a)



b)

Figura 4.13 Difratoograma do MS autógeno: a) média liga e b) alta liga.

A tabela 4.6 mostra que a intensidade integrada para o plano γ (111) nas condições com e sem consumível ficaram muito próximos e em uma contagem em torno de 600.

Tabela 4.6 Intensidade integrada (I) e fração volumétrica (f_v) da austenita retida no MS.

Classe	I_{α}^{110}	I_{γ}^{111}	f_v^{α} (%)	f_v^{γ} (%)
Média Liga	2223,38	636,54	73,6	26,4
Média Autógena	2660,13	583,74	78,5	21,5
Alta Liga	3418,31	621,83	81,5	18,5
Alta Autógena	1632,85	622,63	67,7	32,3

A aproximação dos valores da intensidade integrada de austenita retida, para as classes de média e alta liga, reflete-se na utilização das mesmas condições de soldagem, submetendo as amostras às mesmas taxas de aquecimento e resfriamento. Essas condições podem ter provocado o abaixamento da temperatura de início da transformação martensítica, M_s [129], para ambas as classes, o que teria proporcionado as mesmas intensidades de austenita. Segundo os resultados de Park, J.Y., Park, Y.S. (2006) [21], a temperatura de M_s diminui consideravelmente com o aumento da taxa de resfriamento, indo de 240°C a uma taxa de 1 K.s⁻¹ até 165°C com taxas de 10 K.s⁻¹, para aços martensíticos 0,3C–14Cr–3Mo–1.5Ni–0.12N.

4.4 Ensaios Eletroquímicos

4.4.1 Curvas de Polarização Anódica - Metal de Base

As curvas de polarização anódica representativas do MB, das classes de média e alta liga, encontram-se representadas na figura 4.14. Analisando-se as curvas, percebe-se que o MB da alta liga possui um potencial de corrosão maior que o da média liga, indicando seu caráter mais nobre. Esta diferença pode ser atribuída ao conteúdo das fases metalúrgicas presentes, ou mesmo ao efeito composicional.

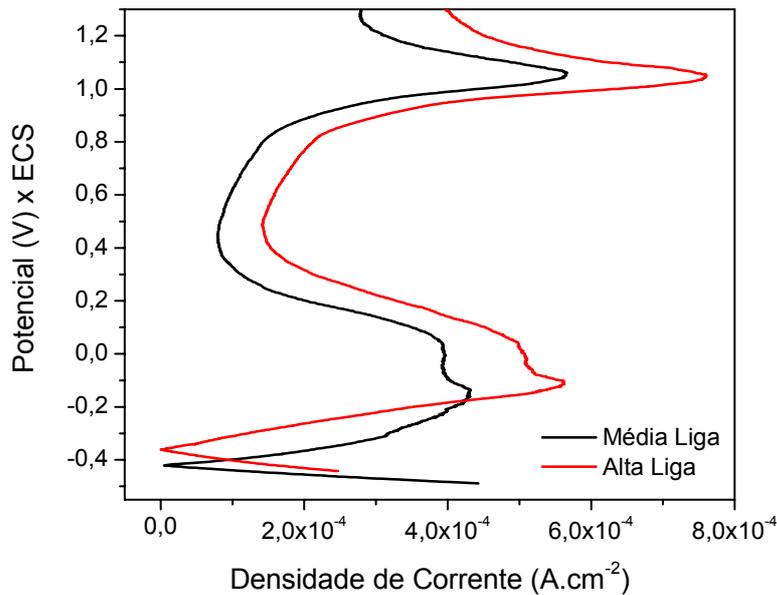


Figura 4.14 Curva de polarização dos MB a 10 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Segundo Hara, T. e Asahi, H. (2000) [23], que efetuaram medidas de polarização do aço supermartensítico, foi constatado que nos materiais que apresentavam ferrita- δ , o potencial de corrosão era menor, com densidades de corrente crítica e passiva comparativamente maiores. Esses resultados foram atribuídos à presença de zonas empobrecidas em cromo, devido à precipitação de carbeto ou nitreto deste elemento, próximos à ferrita. De acordo com os resultados da caracterização microestrutural, a quantidade de ferrita- δ é aparentemente maior na média liga, contudo, não se observou um aumento na densidade de corrente crítica e de passivação, da alta para a média liga, permanecendo inclusive menor, conforme os dados apresentados na tabela 4.7, que simbolizam a média de quatro repetições.

A quantidade de austenita retida, que segundo a literatura [10;29] contribui para a diminuição de precipitados de Cr e Mo pela dissolução preferencial de elementos como carbono e nitrogênio, não interferiu nos resultados de polarização nas condições impostas, pois caso contrário, a alta liga que possui um conteúdo muito maior de austenita retida, em torno de 39%, teria de apresentar densidades de corrente crítica e passiva menores em função do aumento de elementos como Cr e Mo em solução sólida.

Tabela 4.7 Dados de Polarização em 0,05 M H₂SO₄ para o MB.

Classe	E _{corr} (V)	i _{crítico} (10 ⁻⁴ A.cm ⁻²)	E _{P.Primária} (V)	E _{Passivo} (V)	i _{Passivação} (10 ⁻⁴ A.cm ⁻²)	E _{P. secundária} (V)
Média	-0,429 (±0,005)	4,649 (±0,337)	-0,156 (±0,019)	0,480 (±0,031)	0,869 (±0,048)	1,049 (±0,007)
Alta	-0,358 (±0,003)	5,629 (±1,280)	-0,122 (±0,009)	0,485 (±0,024)	1,276 (±0,136)	1,046 (±0,007)

A diminuição das densidades de corrente crítica e passiva na média liga, deve-se principalmente ao seu maior conteúdo de cromo, cerca de 1,17% maior em comparação com a alta liga, de acordo com os dados na literatura [74;92], para amostras com o mesmo tratamento térmico. A densidade de corrente passiva sendo menor indica que o filme de óxido formado é mais protetor, mesmo para os potenciais de passivação sendo comparativamente iguais. A presença de outros elementos de liga, como o níquel, que desloca a densidade de corrente crítica para potenciais mais nobres, também está em concordância com a literatura [64], como observado na tabela 4.7, para a classe alta liga. O efeito do molibdênio é o da diminuição da densidade de corrente crítica pela estabilização do filme passivo. Contudo, o teor mínimo requerido é de 0,25% em massa [99], o que no presente trabalho torna-se indistinguível, haja vista a similaridade no conteúdo desse elemento. O conteúdo de carbono, que está ligado à precipitação de carbeto com a conseqüente formação de zonas empobrecidas em Cr, causa um aumento na densidade de corrente crítica e passiva, conforme observado no trabalho de Ono, A.A., Alonso, N. e Tschiptschin, A.P. (1996) [92] em aços martensíticos contendo 0,1 a 0,3% de carbono, para amostras revenidas. Contudo, o aumento na densidade de corrente encontrado para as amostras do aço supermartensítico da alta liga, não está relacionado com o aumento do conteúdo de carbono em função deste ser muito pequeno e comparativamente maior para a classe média liga.

Os potenciais de passivação secundária serão discutidos mais adiante.

Outro aspecto relevante nas curvas de polarização do MB foi o surgimento de um segundo máximo de densidade de corrente crítica, transição ativo-passivo, ainda que não totalmente decomposto. Desse modo, a fim de se obter uma separação completa dos picos dessa transição, foram efetuadas medidas de polarização a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A figura 4.15 mostra o formato das curvas obtidas.

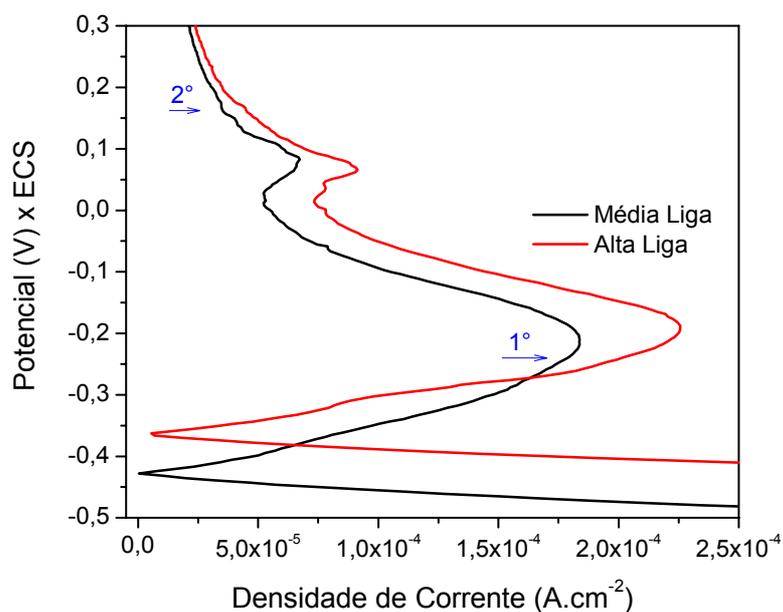
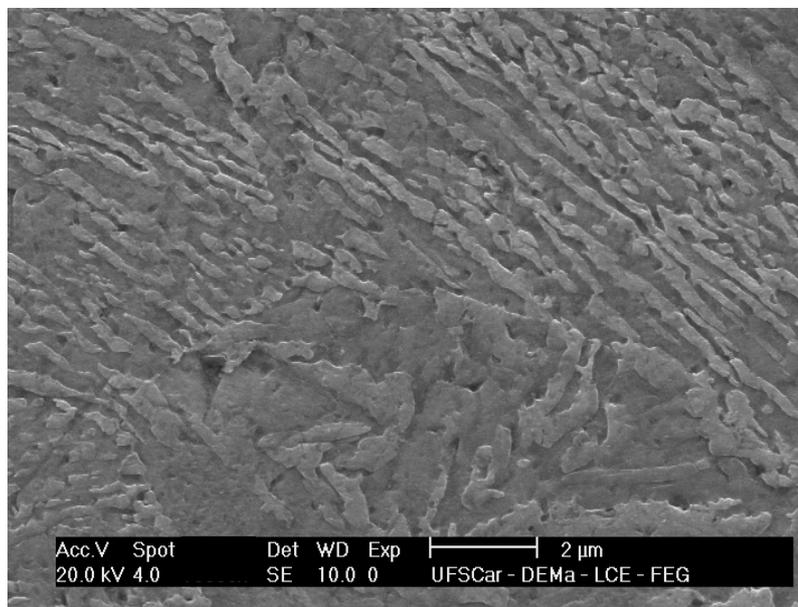


Figura 4.15 Curva de polarização dos MB a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

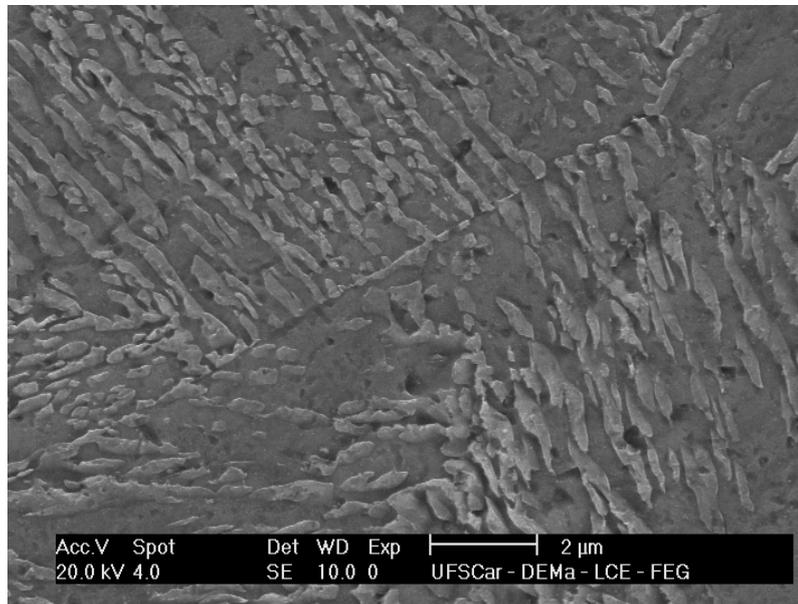
Percebe-se que as mesmas características foram observadas, em termos de potencial de corrosão e densidade de corrente crítica, em relação às curvas de polarização levantadas a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Contudo, obteve-se a separação do segundo máximo de densidade de corrente, que permaneceu muito próximo para as duas classes e em torno de $10 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Adicionalmente, foram capturadas imagens utilizando MEV, da amostra da média liga, após a interrupção da varredura nos pontos indicados pelas setas na figura 4.15. As micrografias da figura 4.16 ilustram as microestruturas correspondentes aos dois picos de ativação para a classe média liga. As

imagens não revelaram nenhuma diferença microestrutural decorrente dos diferentes estágios de potencial.



a)



b)

Figura 4.16 a) Microestrutura correspondente ao 1° pico de ativação e b) ao 2° pico de ativação, para as amostras do MB da média liga.

Existem inúmeras interpretações para o segundo máximo de densidade de corrente crítica, como descrito na seção 2.5.1; contudo, o efeito esperado da

oxidação das regiões empobrecidas em Cr, conforme descrito para os aços martensíticos que sofreram tratamento de revenimento, não foi verificado nesse tipo de material. Isto sugere que outros efeitos, que não os estruturais, devam estar contribuindo para tal fenômeno e necessitam ser estudados com auxílio de outras técnicas.

4.4.2 Curvas de Polarização Anódica - Zona Termicamente Afetada

A figura 4.17 mostra as curvas de polarização representativas da ZTA, comparativamente para as classes de média e alta liga.

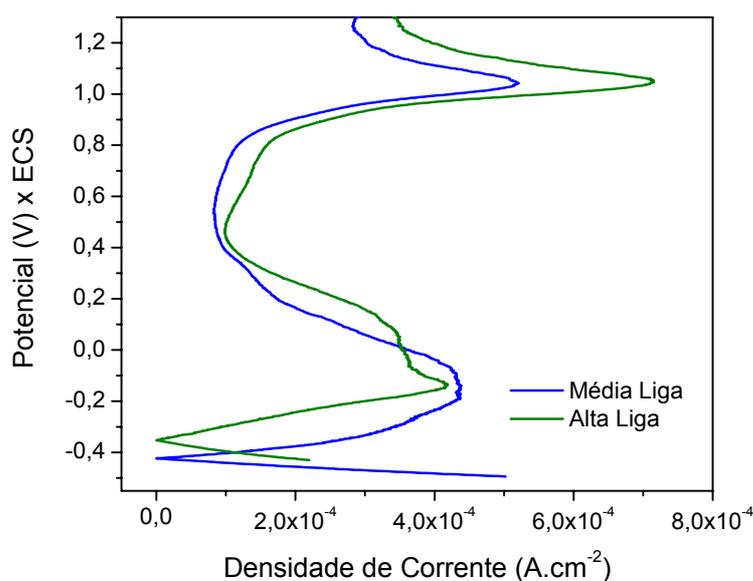


Figura 4.17 Curva de polarização da ZTA a 10 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

A análise das curvas de polarização, com os dados da tabela 4.8, mostra que esta região da junta soldada, apresenta comportamento similar para as duas classes, com exceção do potencial de corrosão que permaneceu mais nobre para a alta liga.

Tabela 4.8 Dados de Polarização em 0,05 M H₂SO₄ para a ZTA.

Classe	E _{corr} (V)	i _{crítico} (10 ⁻⁴ A.cm ⁻²)	E _{P.Primária} (V)	E _{Passivação} (V)	i _{Passivação} (10 ⁻⁴ A.cm ⁻²)	E _{P.} secundária (V)
Média	-0,422 (±0,003)	4,574 (±0,515)	-0,140 (±0,040)	0,516 (±0,031)	0,820 (±0,096)	1,044 (±0,006)
Alta	-0,353 (±0,001)	4,356 (±0,207)	-0,134 (±0,008)	0,463 (±0,010)	0,991 (±0,026)	1,048 (±0,003)

Em comparação com o MB, a classe média liga não apresentou diferença significativa com relação à densidade de corrente crítica e passiva. Contudo, a alta liga apresentou uma diminuição no valor das respectivas densidades de corrente. De acordo com a literatura [19;58], a ZTA é susceptível à precipitação de carbeto de cromo, ou mesmo de titânio, ocasionado pelo rápido ciclo térmico. Contudo, a diferenciação térmica pode promover a redissolução de carbeto em certas regiões da ZTA, aquecidas em torno de 1350°C [3;24], o que proporcionaria um ligeiro aumento do conteúdo de cromo em solução sólida na alta liga, deslocando seus níveis de densidade de corrente para valores menores em direção à média liga. O mesmo processo ocorreu para essa última classe, porém, sem alteração significativa nas densidades de corrente, que se mostraram nos mesmos patamares do MB.

As fases metalúrgicas presentes no aço, tanto a austenita como a ferrita- δ , parecem não exercer influência sobre os resultados, uma vez que o conteúdo de austenita permaneceu quase que constante, e o da ferrita continuou maior para a média liga. Contudo, em comparação com o MB, o conteúdo de austenita decresceu significativamente para a alta liga, o que culminou na diminuição da densidade de corrente crítica e passiva. Isto, entretanto não está de acordo com os dados da literatura [10;29] que atribuem um efeito benéfico para a austenita na diminuição de precipitados, fazendo com que o material apresente tanto densidade, quanto potencial de transição menores.

Novamente, o potencial de passivação primário, correspondente à densidade de corrente crítica, apresentou um segundo máximo de densidade de corrente não resolvido para a alta liga. Desse modo, procedeu-se a realização de curvas de polarização a 1 mV.s^{-1} para a resolução de tal pico, conforme ilustra a figura 4.18.

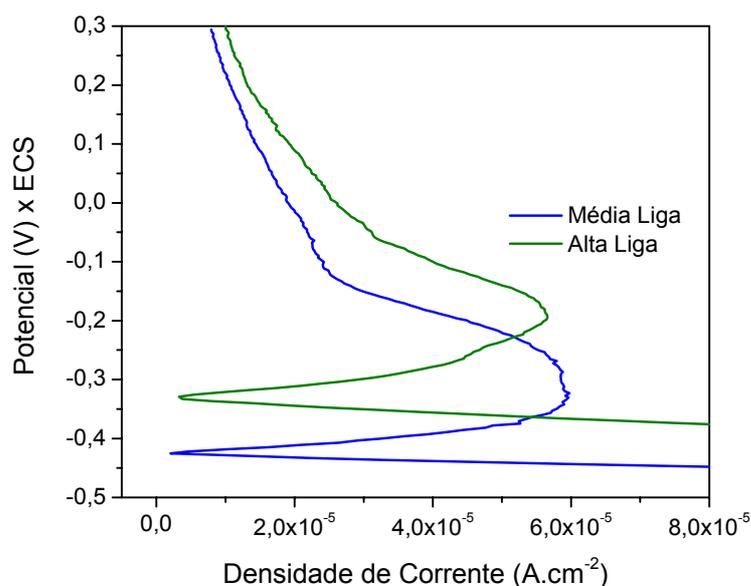
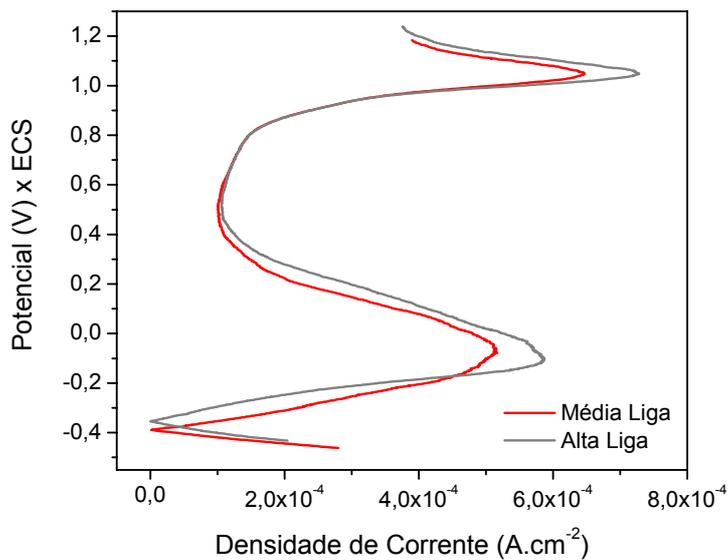


Figura 4.18 Curva de polarização da ZTA a 1 mV.s^{-1} , em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

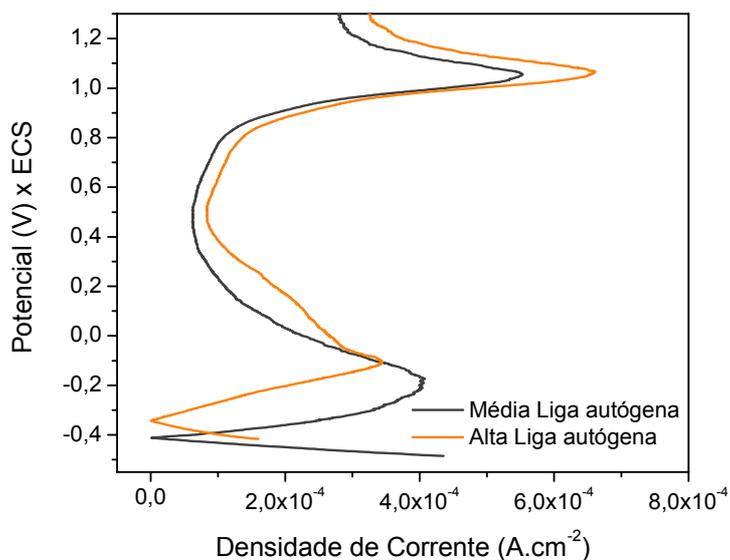
As curvas levantadas a 1 mV.s^{-1} não revelaram o surgimento do segundo máximo de densidade de corrente para a alta e média liga, que inclusive não apresentou tal pico nas curvas efetuadas a 10 mV.s^{-1} . Isto indica que a velocidade de varredura exerce influência sob os processos eletroquímicos, particularmente no surgimento do segundo máximo e que, além disso, esse mostrou-se dependente do material e histórico térmico.

4.4.3 Curvas de Polarização Anódica - Metal de Solda

A figura 4.19 mostra as curvas representativas da polarização anódica, obtidas para os metais de solda, nas condições com e sem consumível.



a)



b)

Figura 4.19 Curva de polarização do MS: a) com consumível e b) autógena, a 10 mV.s⁻¹, em solução 0,05 M H₂SO₄.

A partir das curvas das amostras para o MS com consumível, percebe-se que o comportamento de ambas as ligas é muito próximo, o mesmo ocorrendo para as classes soldadas na condição autógena, conforme se pode verificar na tabela 4.9.

Tabela 4.9 Dados de Polarização em 0,05 M H₂SO₄ para o MS com consumível.

Classe	E _{corr} (V)	i _{crítico} (10 ⁻⁴ A.cm ⁻²)	E _{P.Primária} (V)	E _{Passivação} (V)	i _{Passivação} (10 ⁻⁴ A.cm ⁻²)	E _{P.} secundária (V)
Média	-0,390 (±0,001)	5,247 (±0,424)	-0,096 (±0,042)	0,492 (±0,030)	0,978 (±0,125)	1,047 (±0,003)
Média autóg.	-0,410 (±0,004)	3,901 (±0,265)	-0,190 (±0,010)	0,490 (±0,023)	0,626 (±0,040)	1,051 (±0,007)
Alta	-0,352 (±0,002)	5,720 (±0,514)	-0,0585 (±0,048)	0,508 (±0,026)	1,104 (±0,096)	1,051 (±0,002)
Alta autóg.	-0,344 (±0,001)	3,775 (±0,441)	-0,100 (±0,009)	0,506 (±0,013)	0,808 (±0,023)	1,078 (±0,010)

Contudo, as densidades de corrente crítica e os potenciais de passivação primário permaneceram maiores para a condição com consumível. Isto indica que essas amostras possuem mais regiões sendo oxidadas, devido à maior densidade de corrente que se reflete em maior quantidade de cargas. Nesse sentido, a condição autógena mostrou-se com melhor desempenho.

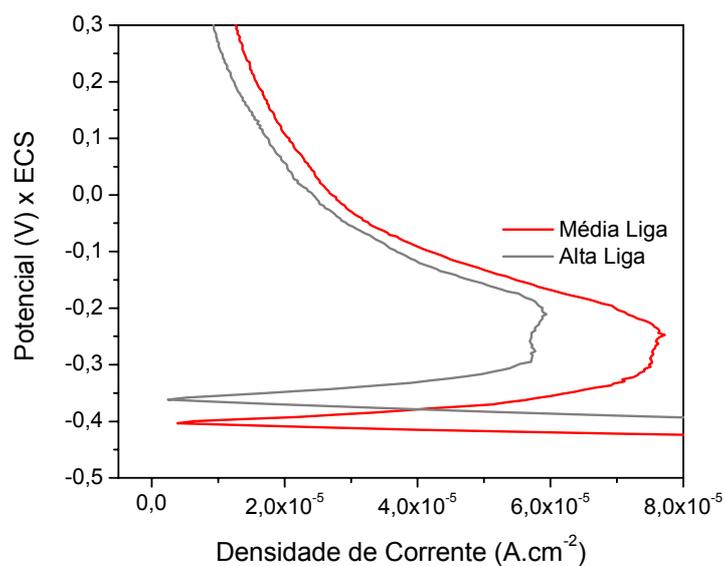
A região passiva mostrou uma menor densidade de corrente passiva para as amostras na condição autógena, indicando que o filme formado nesta condição é mais espesso, portanto, mais protetor. Assim como nos resultados anteriores para o MB, as amostras da classe média liga apresentaram os menores valores de potencial e de densidade de corrente de passivação, devido ao seu maior conteúdo de cromo.

Contudo, não se observaram diferenças significativas, em termos de potencial e densidade de corrente crítica e passiva entre as regiões fundidas, MB e ZTA. Essa característica também foi observada por Ono A.A., Alonso, N e Tschiptschin, A.P. (1996) [92] para aços martensíticos temperados e revenidos.

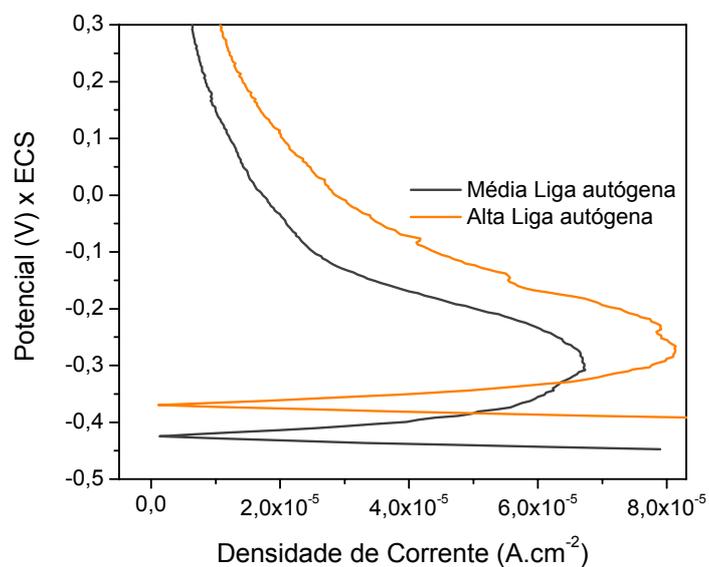
A presença de igual proporção da fase austenítica entre as amostras das regiões soldadas com e sem consumível, não originou nenhuma diferença

significativa nos ensaios realizados, apesar de existir uma diminuição da densidade de corrente passiva do MB para o MS, como constatado para a ZTA, com concomitante diminuição no teor de austenita.

As curvas da figura 4.20 mostram o formato das curvas de polarização do MS a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para a verificação da existência ou não de segundos máximos de densidade de corrente crítica.



a)



b)

Figura 4.20 Curva de polarização do MS: a) com consumível e b) autógena, a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

As curvas de polarização a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ não apresentaram um segundo pico de densidade de corrente em potências acima de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, como no MB. Entretanto, as curvas a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do MS da alta liga, em ambas as condições, que apresentaram uma pequena protuberância após o primeiro pico, mudaram o formato da transição ativo-passivo, originando um pico de transição com grande extensão, assim como na média liga. Isso indica a provável presença de dois picos compostos, que mais uma vez, devido ao efeito da varredura, assim como do tratamento térmico e o material, influenciaram no comportamento das curvas de polarização. Deste modo, uma investigação mais minuciosa é necessária para desvendar o aparecimento e a causa do segundo máximo de densidade de corrente.

O potencial de passivação secundário (E_{PS}), na região transpassiva, apresentou-se com valores muito próximos para todas as regiões da junta soldada, em torno de 1 V , e sem distinção do tipo de material, porém, com uma densidade de corrente maior para a classe alta liga. A coincidência do potencial deve-se em função da decomposição da água e da liberação do gás oxigênio. Contudo, a densidade de corrente, apesar de ter sido influenciada pela decomposição da água, é menor para a classe média liga devido ao filme formado na região passiva ser mais espesso (densidade de corrente passiva menor). Desse modo, as amostras da média liga apresentaram menor densidade de corrente transpassiva, conforme descrito pela literatura [130]. A diminuição posterior da densidade de corrente deve-se à formação de um novo filme passivo, porém, enriquecido com espécies oxidadas do ferro [130].

4.4.4 Corrosão Intergranular - Metal de Base

As curvas obtidas do ciclo duplo representativas para o MB, estão esboçadas na figura 4.21. Percebe-se que a varredura no sentido direto ou de ativação, indicado pela seta ascendente, apresenta os mesmos dois picos de

densidade de corrente, como encontrado para as curvas de polarização em 0,05 M H₂SO₄.

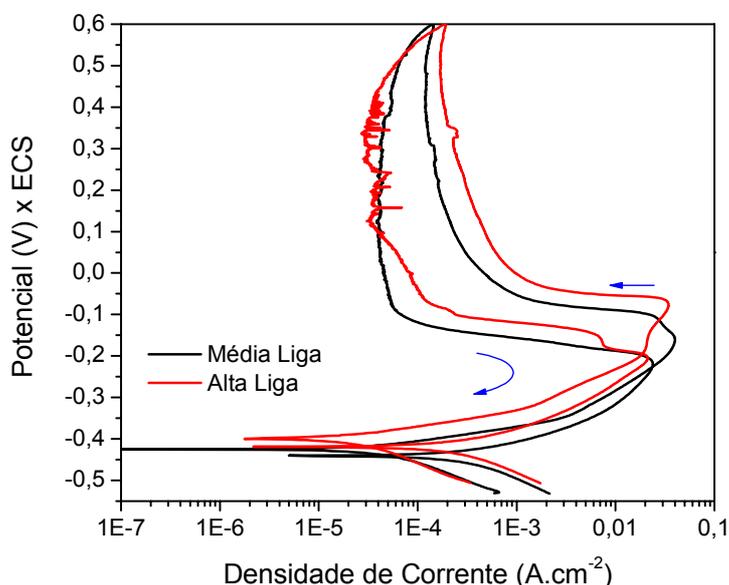


Figura 4.21 Curva de reativação potenciodinâmica para o MB.

No caso da alta liga, o primeiro pico de ativação encontra-se com uma densidade de corrente menor que o segundo, em um potencial mais nobre. A justificativa para tal fenômeno foi atribuída pela literatura [64;76], em ensaios de corrosão intergranular, ao maior conteúdo de austenita retida na alta liga, que estando enriquecida em níquel, provocaria a elevação do potencial do segundo pico de ativação e um aumento de sua intensidade. Tal fenômeno não foi verificado na classe média liga, devido ao seu conteúdo inferior de austenita

A figura 4.23 ilustra as micrografias adquiridas por MEV, do MB da alta liga, correspondentes à interrupção da varredura no primeiro e segundo picos de ativação, ilustrados na figura 4.22.

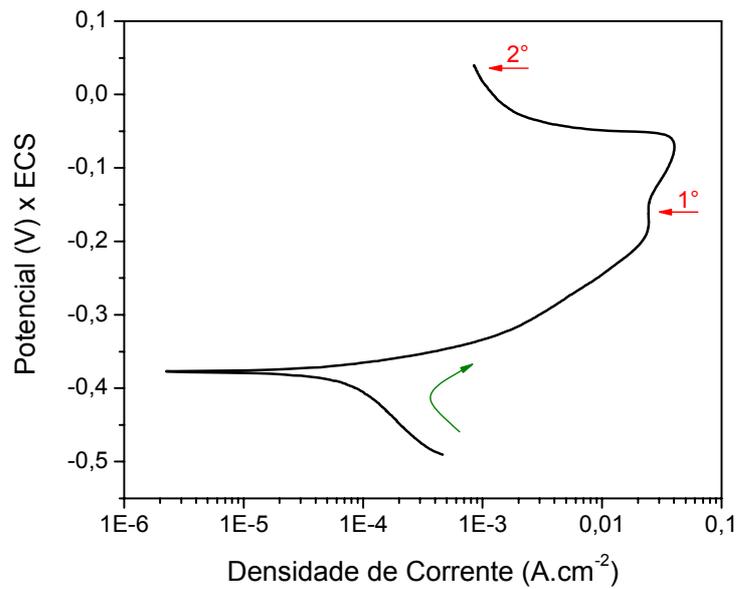
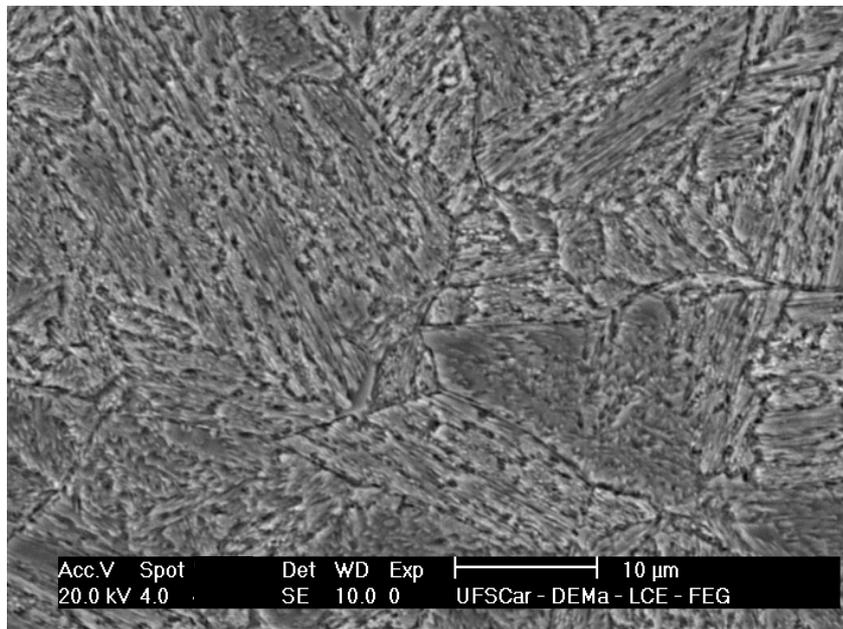


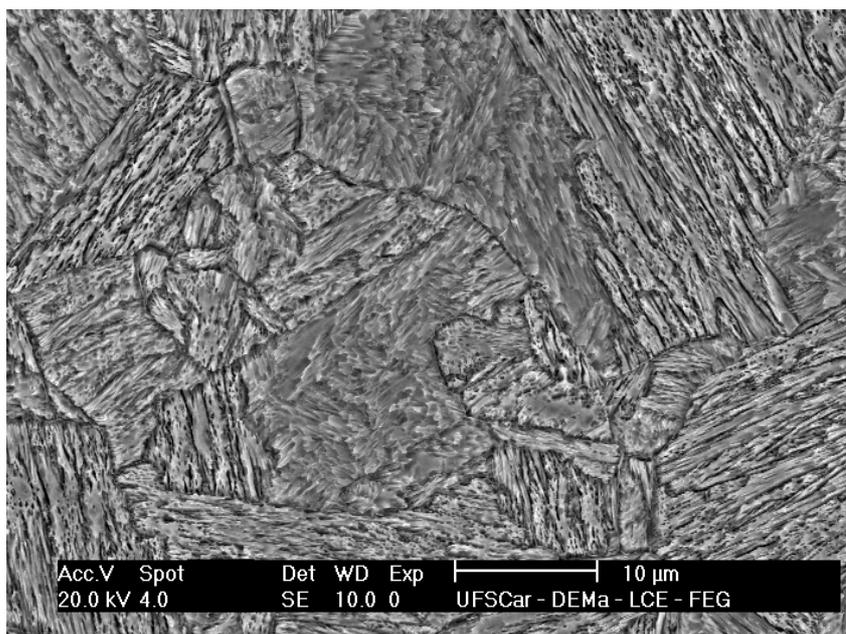
Figura 4.22 Curva de polarização anódica para o MB da alta liga.

Não se observou diferenças microestruturais significativas com relação ao ataque eletroquímico na matriz martensítica, possivelmente pela interferência no processo de oxidação dos dois picos compostos, que não puderam ser resolvidos mesmo com velocidades de $0,67 \text{ mV.s}^{-1}$.



a)

Figura 4.23 Microestrutura do MB da alta liga: a) 1° pico de ativação e b) 2° pico de ativação.



b)

Figura 4.23 (Continuação) Microestrutura do MB da alta liga: a) 1° pico de ativação e b) 2° pico de ativação.

Durante o processo de reativação, novamente observou-se o surgimento de dois picos de reativação não resolvidos, exclusivamente para a alta liga. Assim, com o intuito de decomporem-se estes picos, procedeu-se somente a varredura inversa, ou seja, de $+0,6 V_{ECS}$ até o E_{corr} , logo após a amostra adquirir um estado estacionário em circuito aberto. A figura 4.24 mostra a curva de reativação obtida com os dois picos sendo completamente resolvidos. Tal procedimento não resultou na deconvolução ou mesmo surgimento de um segundo pico para a amostra da média liga, mesmo com taxas de varredura pequenas e iguais a $0,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

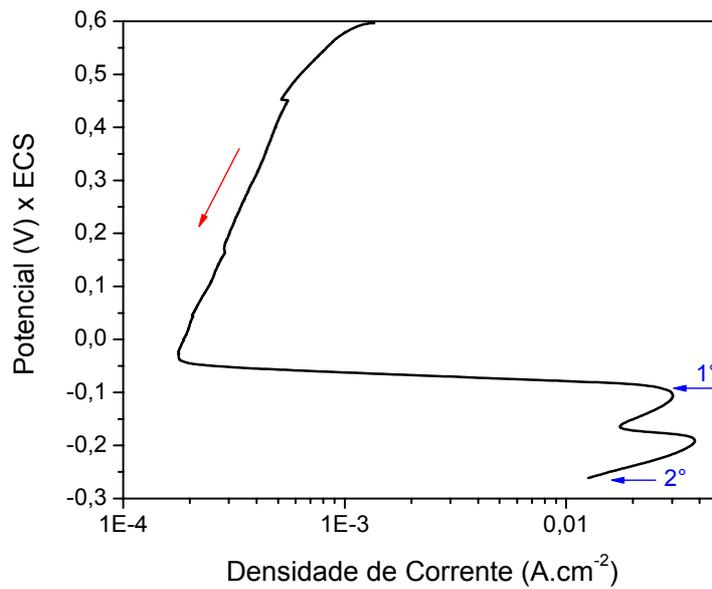
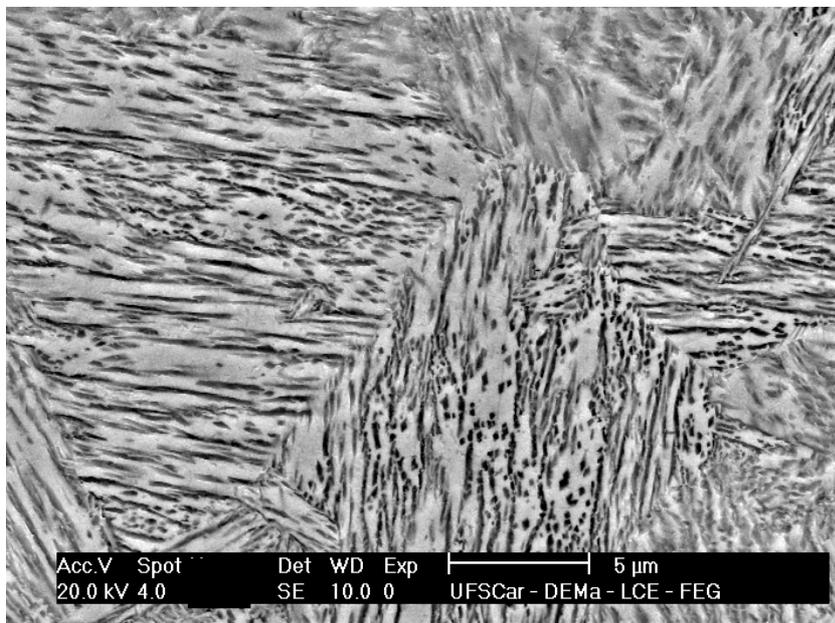


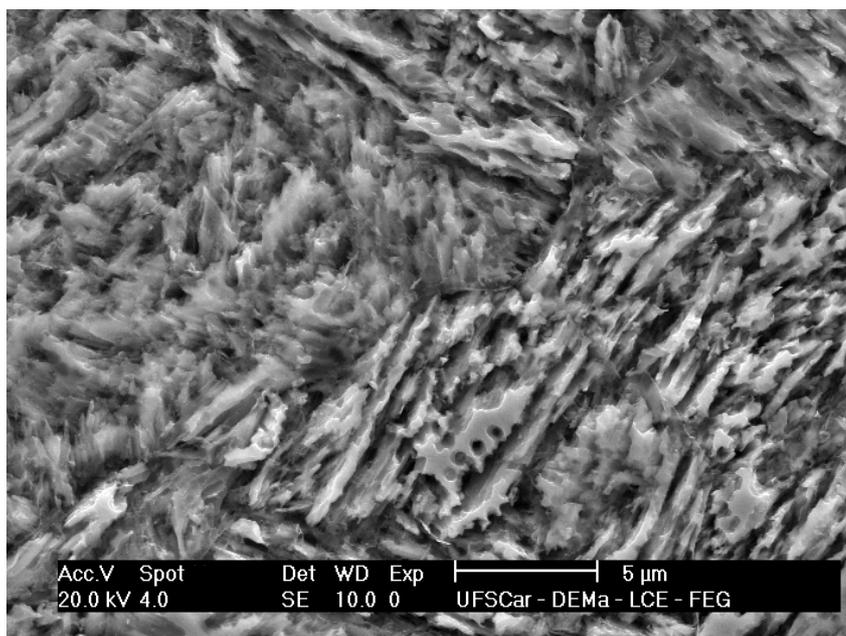
Figura 4.24 Curva de reativação catódica para o MB da alta liga.

A fim de verificar possíveis diferenças quanto ao padrão de ataque microestrutural, procedeu-se a captura de imagens em MEV das amostras da alta liga, após a interrupção da varredura nos pontos indicados pelas setas na figura 4.24. As micrografias resultantes encontram-se na figura 4.25.



a)

Figura 4.25 Microestrutura do MB da alta liga após ensaio de reativação catódica: a) 1º pico de reativação e b) 2º pico de reativação.



b)

Figura 4.25 (Continuação) Microestrutura do MB da alta liga após ensaio de reativação catódica: a) 1° pico de reativação e b) 2° pico de reativação.

Analisando as microestruturas, percebe-se que no primeiro pico de reativação ($-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), em potenciais mais positivos, há a dissolução preferencial dos contornos da martensita, o que segundo Cíhal, V. e Stefec, R. (2001) [76], trata-se da dissolução de uma fase rica em níquel, que provavelmente é a austenita retida. Contudo, para se comprovar o ataque nesta fase seria necessária a utilização de microscopia eletrônica de transmissão. O segundo pico ($-190 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), em menor potencial, corresponde à dissolução da matriz martensítica, o que está em acordo com os resultados observados na literatura [76].

Assim, a não observação da distinção entre dois picos de reativação catódica para a média liga tem como fator primordial o conteúdo de austenita, que deve possuir um valor mínimo para que tal fenômeno ocorra. Segundo Cíhal, V. et al. (2002) [64], os requisitos para o surgimento do segundo máximo de densidade de corrente são a presença de molibdênio, e que as amostras sejam revenidas, com conteúdo de austenita retida acima de 25%.

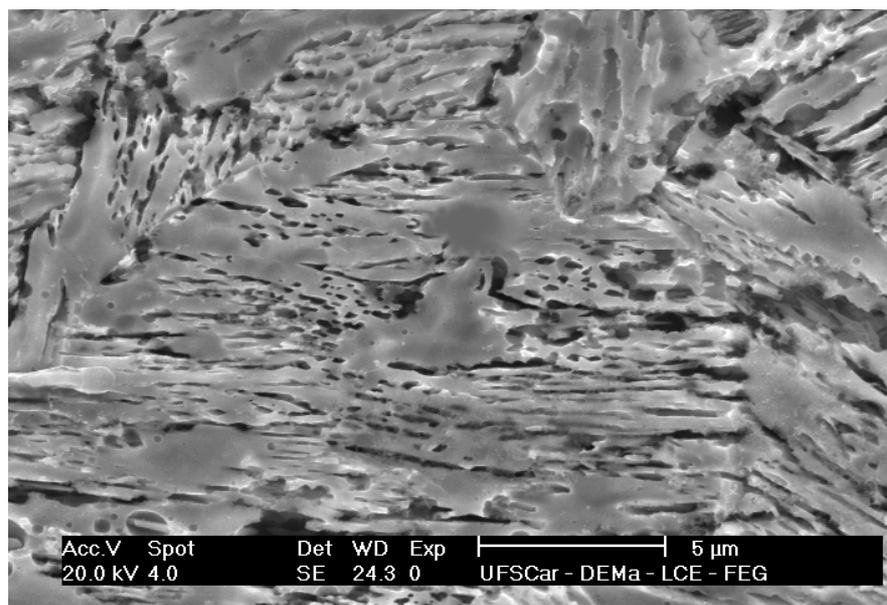
Analisando-se o grau de sensitização, medido pelo quociente entre a densidade de corrente de reativação sobre a de ativação, multiplicado por 100, resultou em 58,9% e 64,3% para a média e alta liga, respectivamente, cujos valores médios de cinco repetições encontram-se na tabela 4.10. Utilizaram-se os valores de maior densidade de corrente para a alta liga, uma vez que possuíam uma melhor resolução. A proximidade dos valores do grau de sensitização, além do seu alto valor, sugere que as duas classes, na condição revenida a 600°C, possuem uma área significativa com falta de cromo ocasionada pelo tratamento térmico. Entretanto, como a média liga possui um conteúdo nominal de cromo maior do que a alta liga, a sensitização foi menor. Além disso, como o molibdênio diminui a solubilidade do carbono na austenita, seu maior conteúdo na alta liga pode ter provocado uma precipitação maior.

Tabela 4.10 Densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_R) para o MB.

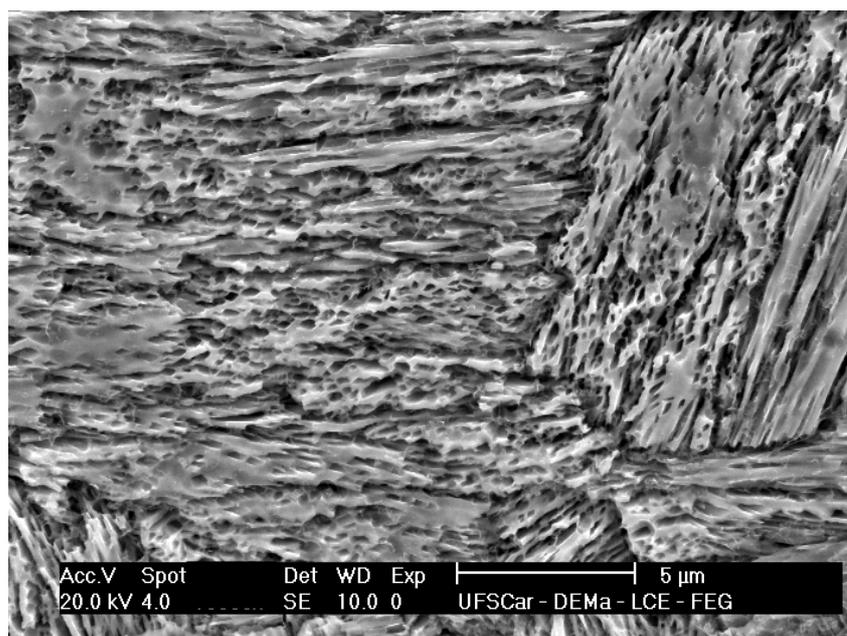
Classe	$i_{ativação} (A.cm^{-2})$	$i_{reativação} (A.cm^{-2})$	i_R/i_a
Média Liga	0,03960	0,02335	0,5896
Alta Liga	0,03650	0,02348	0,6433

As micrografias da figura 4.26, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram o estado da superfície após o ensaio de ciclo duplo completo. Percebe-se que a superfície da alta liga sofreu um ataque mais intenso de oxidação, devido ao maior grau de sensitização ocasionado pelo seu menor conteúdo de cromo. Além disso, as imagens mostram que o ensaio revelou não apenas a corrosão intergranular, mas também a intragranular.

O ensaio microestrutural por microscopia ótica não possibilitou a visualização da microestrutura, em virtude da alta taxa de dissolução, o que produziu imagens com baixa resolução.



a)



b)

Figura 4.26 Microestrutura do MB após o ensaio de corrosão intergranular: a) média liga e b) alta liga.

4.4.5 Corrosão Intergranular - Zona Termicamente Afetada

As curvas representativas do ensaio de polarização de ciclo duplo para a ZTA das classes de média e alta liga, encontram-se esboçadas na figura 4.27. As setas indicam o sentido da varredura.

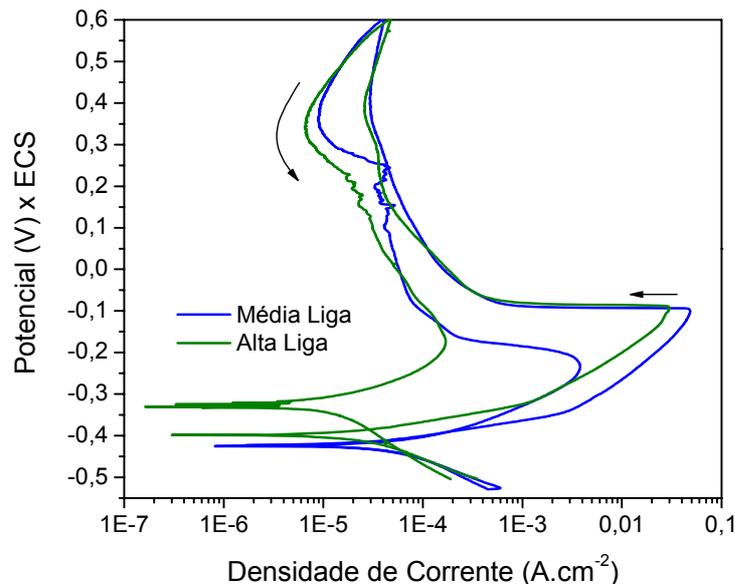


Figura 4.27 Curva de reativação potenciodinâmica para a ZTA.

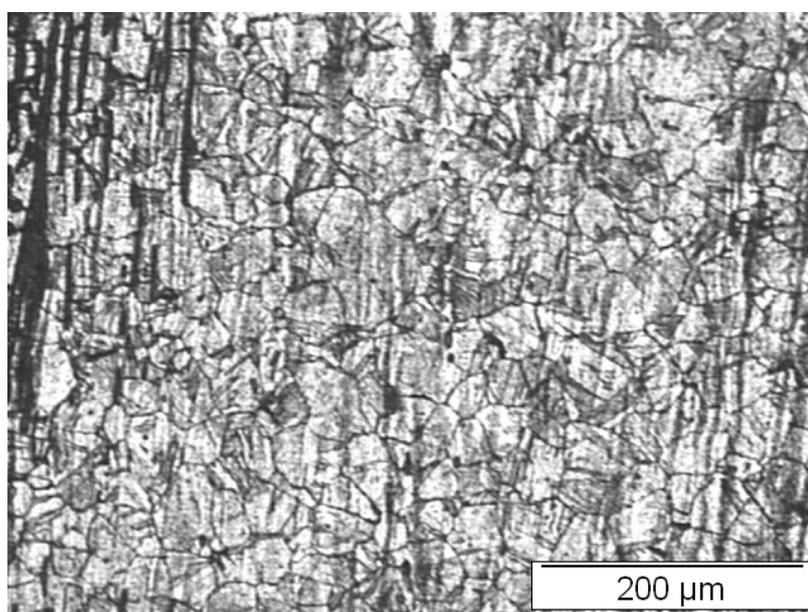
Analisando-se as curvas de polarização e os dados da tabela 4.11, observa-se que a alta liga possuiu densidades de corrente, tanto de ativação como de reativação menores do que a média liga. Contudo, o grau de sensitização, medido pelo quociente das duas densidades, permaneceu muito abaixo daquele encontrado para o metal de base. Isto indica que a ZTA possui uma área sensitizada muito menor do que o MB. Essa característica deve-se principalmente a redissolução de carbeto de cromo, durante o ciclo térmico proporcionado pela solda, o que acarretou em um enriquecimento maior desse elemento.

Tabela 4.11 Densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_R) para a ZTA.

Classe	$i_{ativação} (A.cm^{-2})$	$i_{reativação} (A.cm^{-2})$	i_R/i_a
Média Liga	0,04745	0,003789	0,07985
Alta Liga	0,03092	0,0001509	0,004880

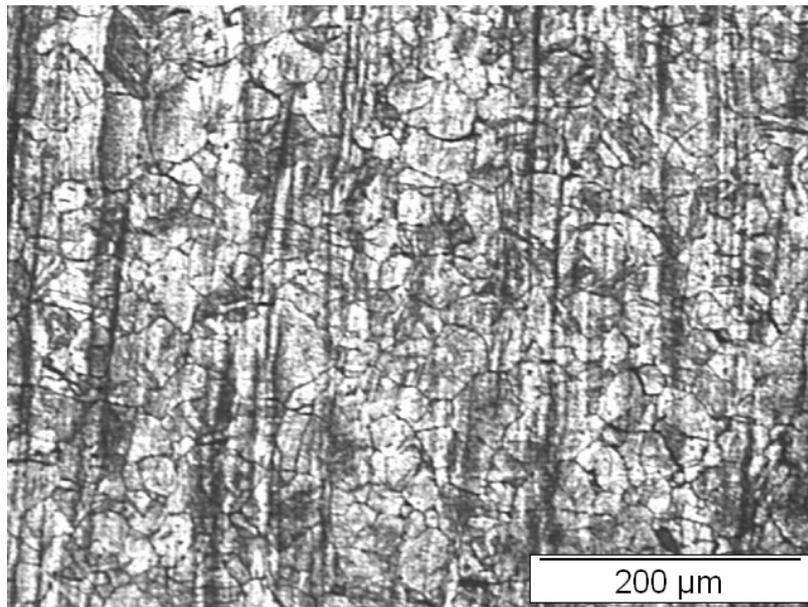
Ao contrário do MB, a ZTA não apresentou o aparecimento de segundos máximos de densidade de corrente de ativação e reativação, mesmo utilizando-se de varreduras a $0,67 \text{ mV.s}^{-1}$ ou procedendo-se somente a polarização no sentido catódico. Este fato salienta a observação de Cíhal, V. e Stefec, R. (2001) [76], quanto ao conteúdo de austenita e sua dissolução na reativação.

As figuras 4.28 e 4.29 mostram algumas das micrografias ópticas capturadas após o ensaio de ciclo duplo.

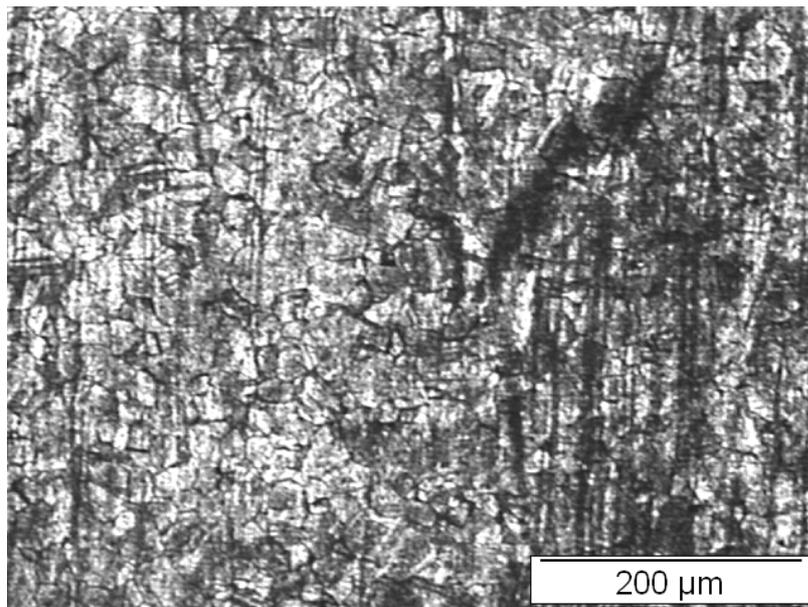


a)

Figura 4.28 Microestrutura de MO da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) ZTA próxima à linha de fusão, b) Interior da ZTA e c) ZTA próxima ao MB.

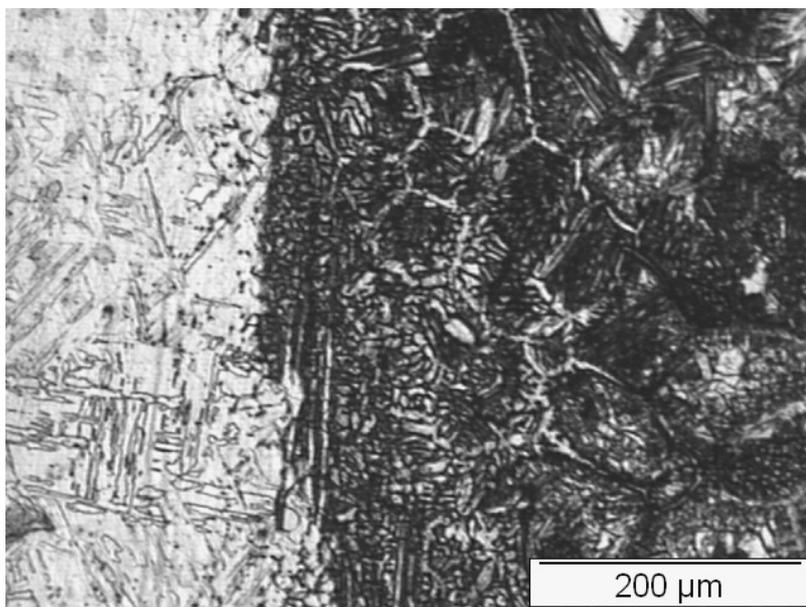


b)

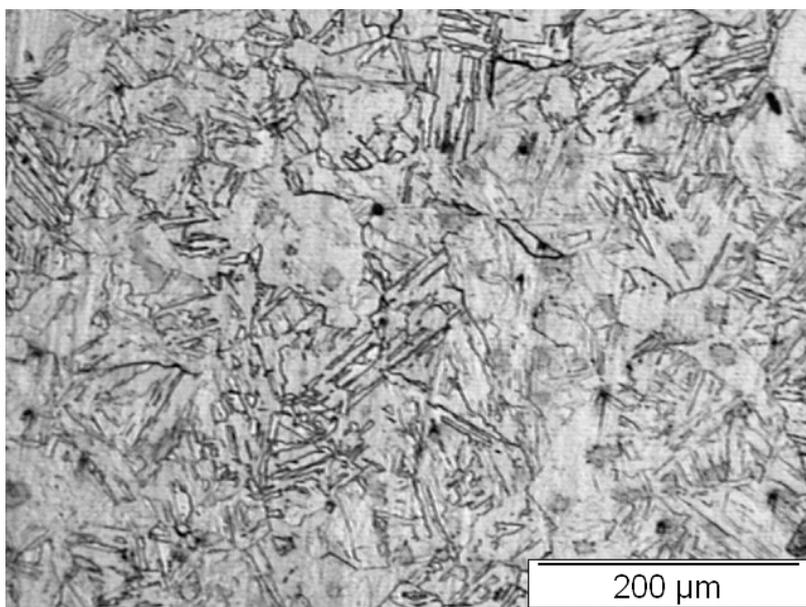


c)

Figura 4.28 (Continuação) Microestrutura de MO da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) ZTA próxima à linha de fusão, b) Interior da ZTA e c) ZTA próxima ao MB.

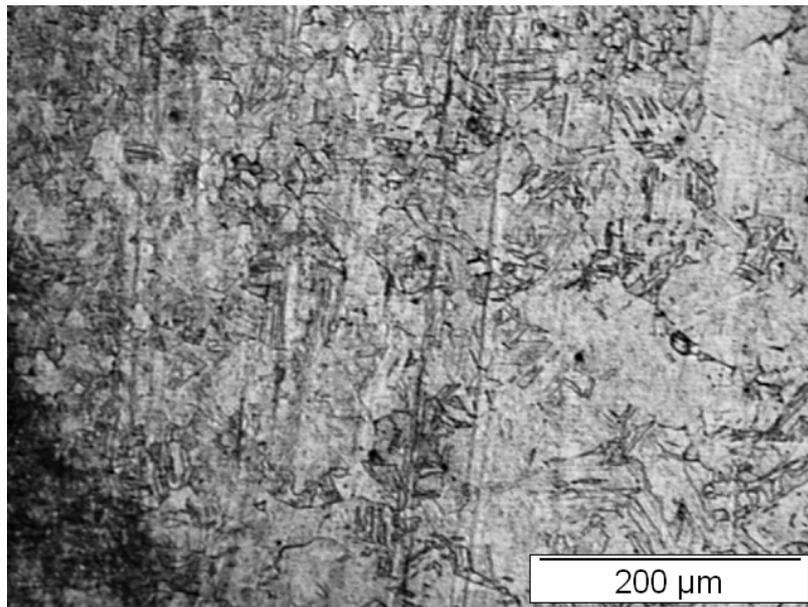


a)



b)

Figura 4.29 Microestrutura de MO da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) ZTA próxima à linha de fusão, b) interior da ZTA e c) ZTA próxima ao MB.

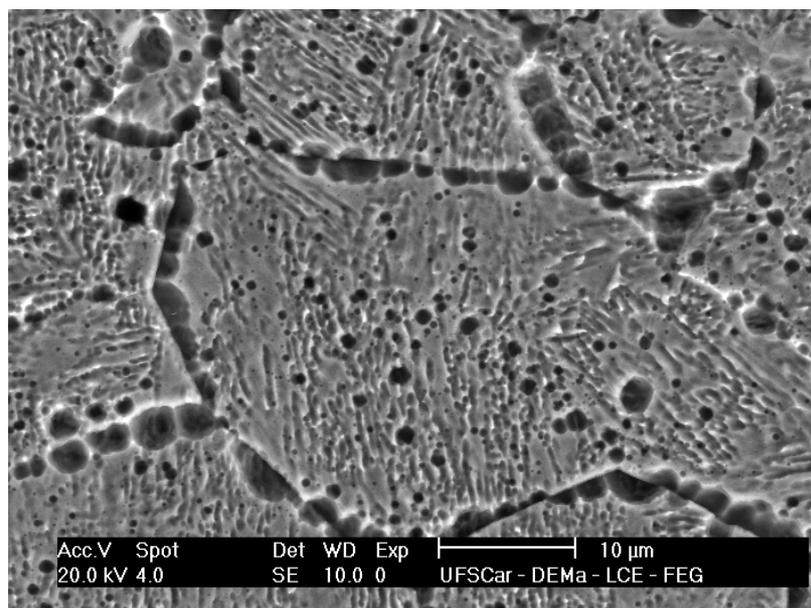


c)

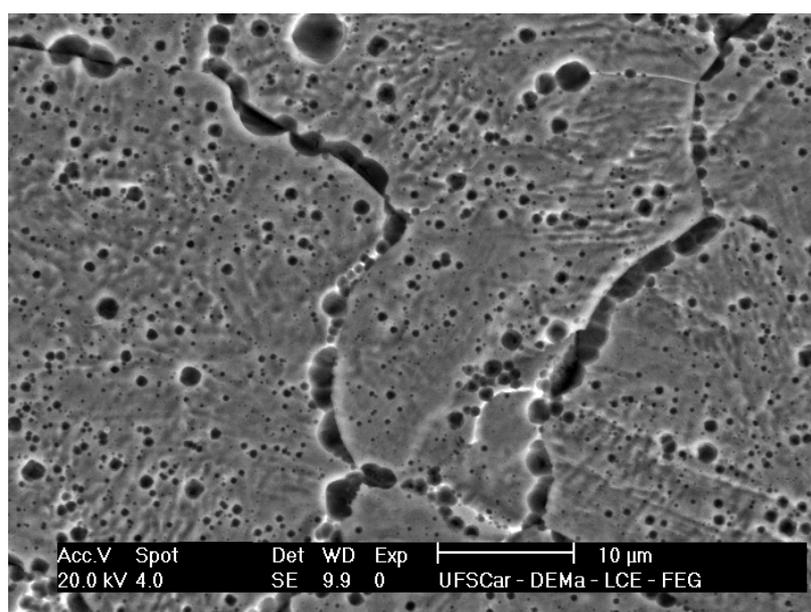
Figura 4.29 (Continuação) Microestrutura de MO da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) ZTA próxima à linha de fusão, b) interior da ZTA e c) ZTA próxima ao MB.

Analisando-se as microestruturas, percebe-se a revelação de contornos de grão prévios da austenita, além dos contornos intragranulares da fase martensítica. Assim, verifica-se mais uma vez que o ensaio de corrosão intergranular para os aços supermartensíticos, revelou não apenas áreas sensibilizadas dos contornos de grão, mas também as resultantes da estrutura martensítica, conforme observado por Magri, M. (1995) [71].

Além disso, imagens das amostras da ZTA foram capturadas utilizando-se de MEV, para uma melhor investigação dos resultados dos ensaios de ciclo duplo. As figuras 4.30 e 4.31 ilustram algumas das microestruturas encontradas ao longo de três regiões da ZTA.

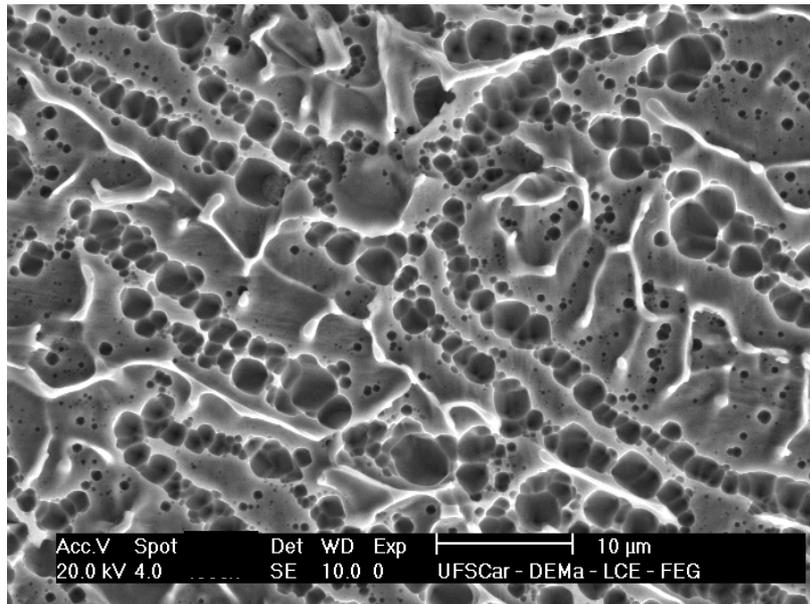


a)



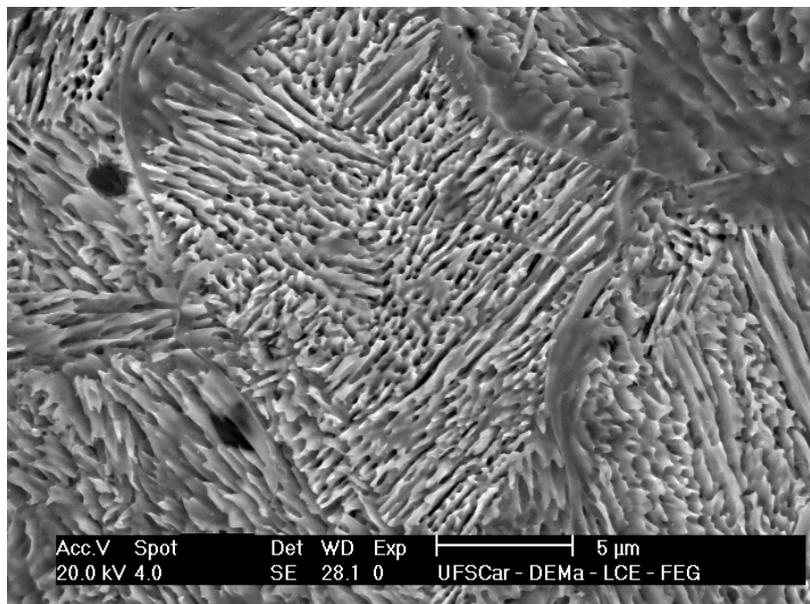
b)

Figura 4.30 Microestrutura de MEV da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) ZTA próxima ao MB, b) interior da ZTA e c) ZTA próxima à linha de fusão.



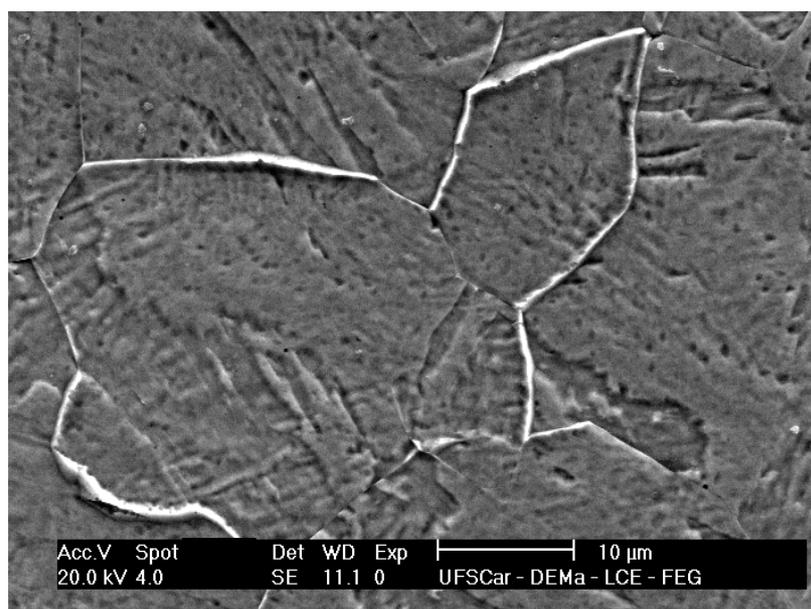
c)

Figura 4.30 (Continuação) Microestrutura de MEV da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) ZTA próxima ao MB, b) interior da ZTA e c) ZTA próxima à linha de fusão.

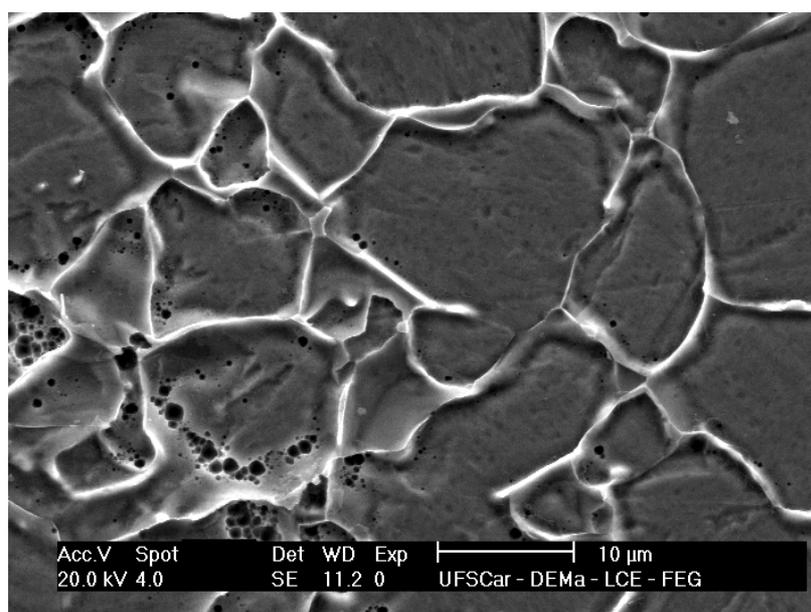


a)

Figura 4.31 Microestrutura de MEV da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) ZTA próxima ao MB b) interior da ZTA e c) ZTA próxima à linha de fusão.



b)



c)

Figura 4.31 (Continuação) Microestrutura de MEV da ZTA após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) ZTA próxima ao MB b) interior da ZTA e c) ZTA próxima à linha de fusão.

Analisando as micrografias de elétrons secundários da ZTA da média liga, percebe-se que os contornos de grão próximo ao MB, inclusive intragranularmente, possuem buracos ou mesmo cavidades arredondadas, advindas da precipitação de carbeto de cromo, ou mesmo de titânio, devido à temperatura atingida por esta região ser propícia a tal precipitação, conforme exposto por Akselsen, O.M. et al. (2004) [53]. Contudo, essa região na alta liga não apresentou tais cavidades, possivelmente devido ao seu menor conteúdo de carbono. Entretanto, ambas as classes revelaram os contornos da fase martensítica intragranularmente, indicando a presença de precipitados de cromo decorrentes do revenimento pelo ciclo térmico da solda.

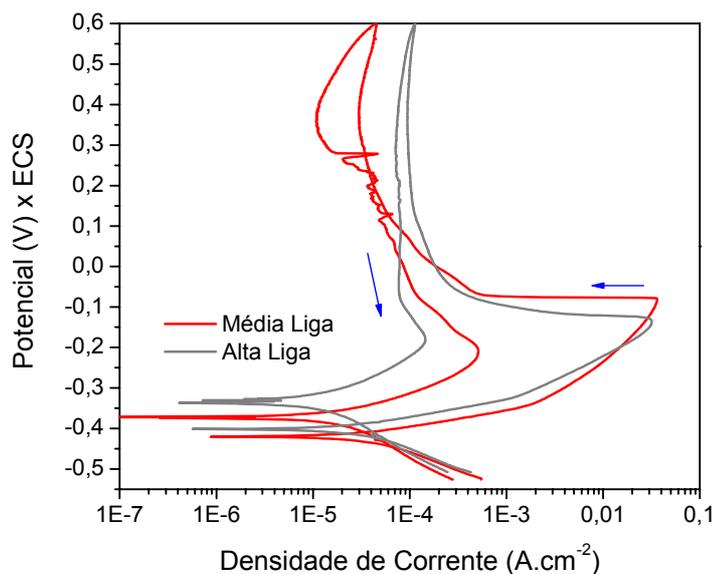
Ao se analisar o interior da ZTA, percebe-se que a precipitação nos contornos de grão e em seu interior, diminui para a média liga, devido à redissolução dos precipitados de carbeto de cromo. A redissolução de precipitados também ocasionou a diminuição dos contornos da fase martensítica na alta liga. A diminuição dos contornos da fase martensítica, em função da redissolução dos precipitados, ocorreu devido a maior difusão do carbono nessa fase [6].

Ao aproximar-se da linha de fusão, verifica-se a presença da ferrita- δ como sendo as partes mais claras da figura 4.30c e 4.31c. Na amostra da média liga, constata-se uma intensa precipitação entre as linhas de ferrita, ocasionada em virtude de essa fase possuir uma solubilidade muito baixa para o carbono [6], expulsando-o da solução sólida e precipitando-se na sua vizinhança. O mesmo processo ocorreu para a amostra da alta liga; contudo, como seu teor de carbono é mais baixo, em torno de 0,007% contra os 0,02% da média liga, a precipitação ocorreu com menor intensidade, como pode ser verificado pelas pequenas cavidades adjacentes as linhas da ferrita- δ .

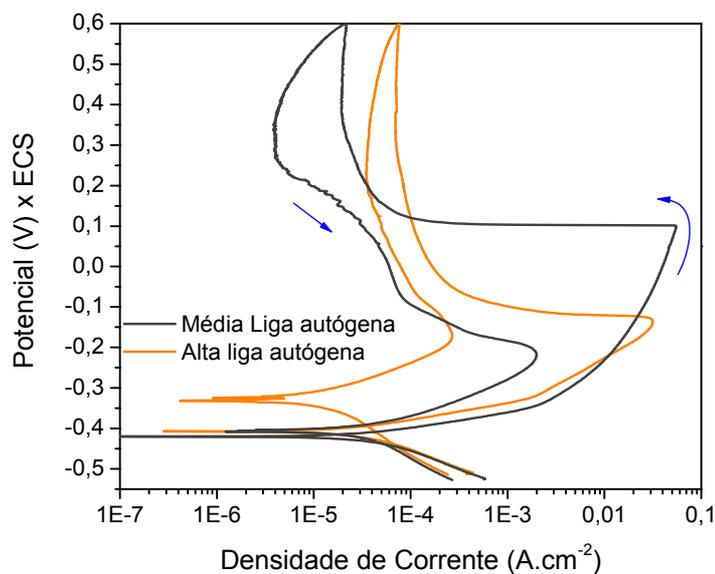
Assim, o maior grau de sensitização para a média liga (7,9% contra 0,48% para a alta liga) é justificado pela maior intensidade de precipitados de cromo que foram dissolvidos na reativação, produzindo uma densidade de corrente correspondentemente maior em relação à alta liga.

4.4.6 Corrosão Intergranular - Metal de Solda

As curvas de polarização representativas do MS nas condições com e sem consumível, para as classes de média e alta liga, encontram-se esboçadas na figura 4.32, que indica o sentido de polarização através das setas.



a)



b)

Figura 4.32 Curva de reativação potenciodinâmica para o MS: a) com consumível e b) sem consumível.

Analisando-se as curvas levantadas, pode-se verificar que todas as amostras possuem uma densidade de corrente de ativação similar. Contudo, na região de transição ativo-passivo para a classe média liga autógena, observou-se uma elevação do potencial, o que pode ser atribuído a uma diminuição no teor de cromo, conforme se relatará posteriormente. Os dados de densidade de corrente encontram-se na tabela 4.12.

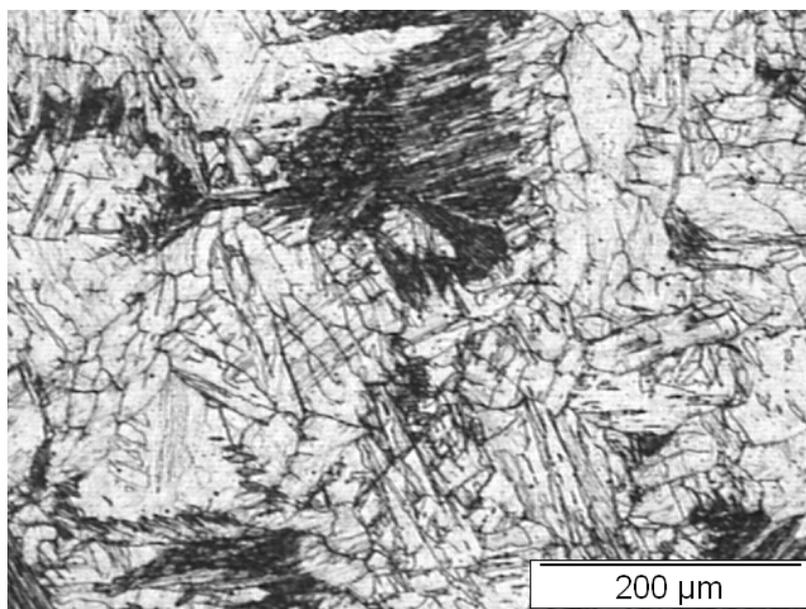
Tabela 4.12 Densidades de corrente de ativação (i_a) e reativação (i_R) para MS.

Classe	$i_{ativação} (A.cm^{-2})$	$i_{reativação} (A.cm^{-2})$	i_R/i_a
Média Liga	0,03796	0,0005169	0,01362
Média Liga autógena	0,05417	0,001981	0,03657
Alta Liga	0,03226	0,0001388	0,004302
Alta Liga autógena	0,03156	0,0002670	0,008460

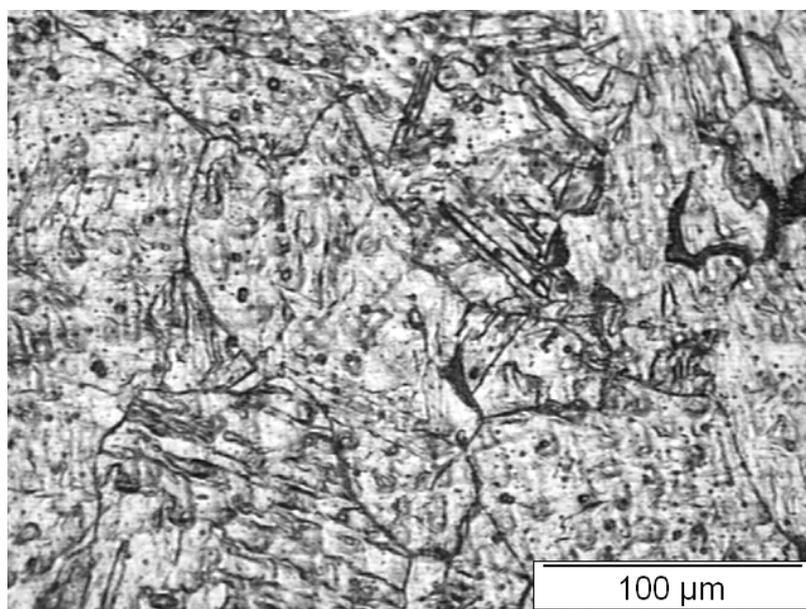
Durante a reativação, percebe-se que houve uma diferenciação quanto a esta densidade de corrente, o que se caracteriza por graus distintos de regiões sensitizadas. De acordo com a tabela 4.12, o grau de sensitização aumenta na seqüência: $HA_{consumível}$ (0,4%); $HA_{autógena}$ (0,8%); $MA_{consumível}$ (1,3%); $MA_{autógena}$ (3,6%). Assim, pode-se verificar que apesar do rápido resfriamento característico dos processos de soldagem, os quais empregam alta densidade energia, houve a formação de zonas empobrecidas em cromo, possivelmente devido à ocorrência de precipitados com carbono, uma vez que o grau de sensitização é maior na média liga (0,02% C). Isto justifica o potencial da transição ativo-passivo ser maior para a amostra da média liga autógena. Entretanto, os níveis de sensitização permaneceram muito abaixo da estrutura revenida do MB e inferiores ao das correspondentes ZTAs para as diferentes classes.

Contudo, não se observou o aparecimento de segundos máximos de densidade de corrente de ativação e reativação, mesmo utilizando-se de varreduras a $0,67 \text{ mV.s}^{-1}$ ou partindo-se diretamente da polarização catódica. Esta característica pode decorrer do fato dessas amostras serem temperadas,

o que segundo Cíhal, V. e Stefec, R. (2001) [76] não produziram segundos máximos de densidade de corrente crítica. As figuras 4.33 e 4.34 mostram a microestrutura utilizando MO das amostras do MS.

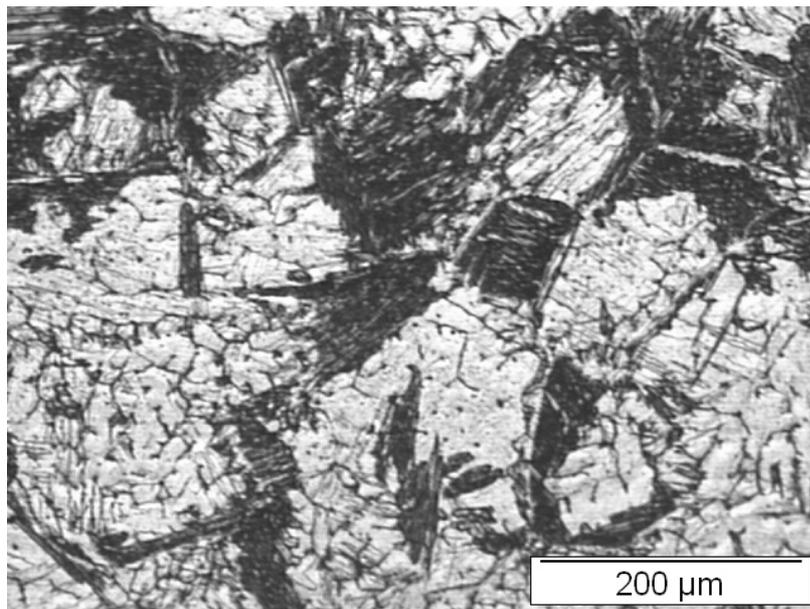


a)

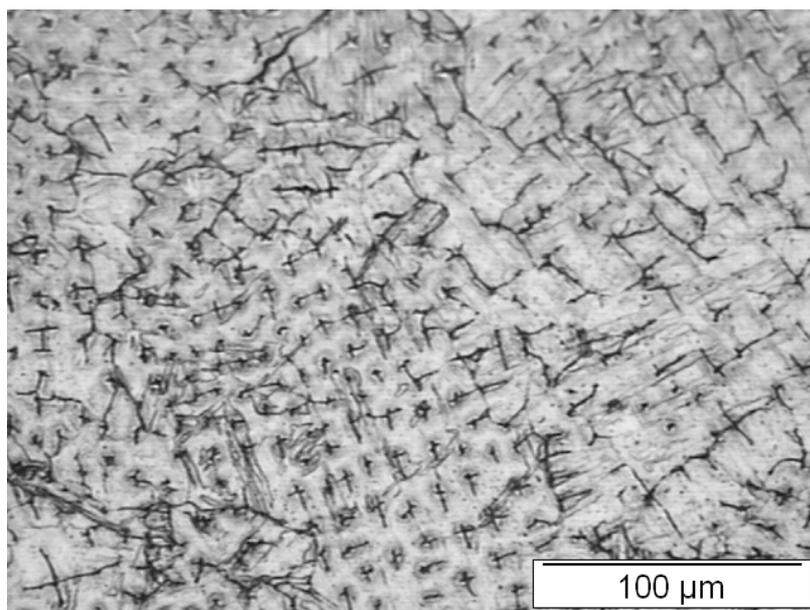


b)

Figura 4.33 Microestrutura de MO do MS após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) com consumível e b) autógena.



a)



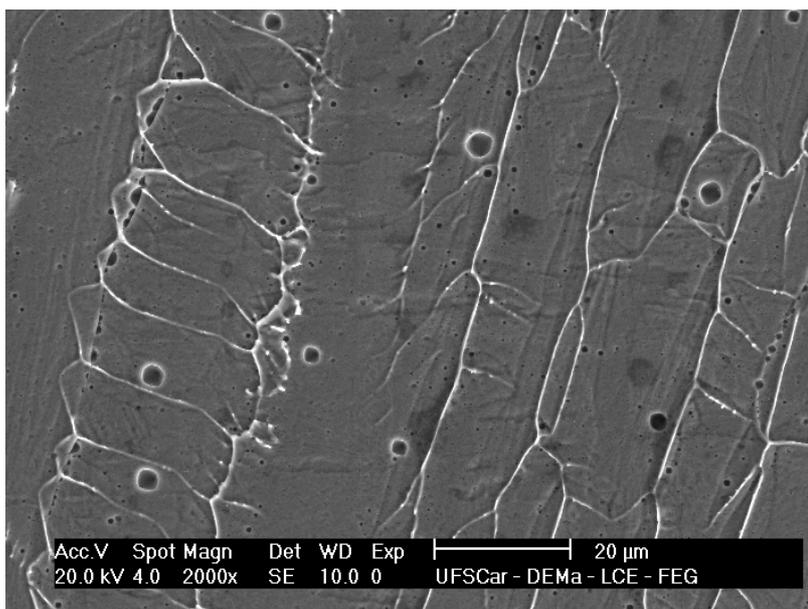
b)

Figura 4.34 Microestrutura de MO do MS após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) com consumível e b) autógena.

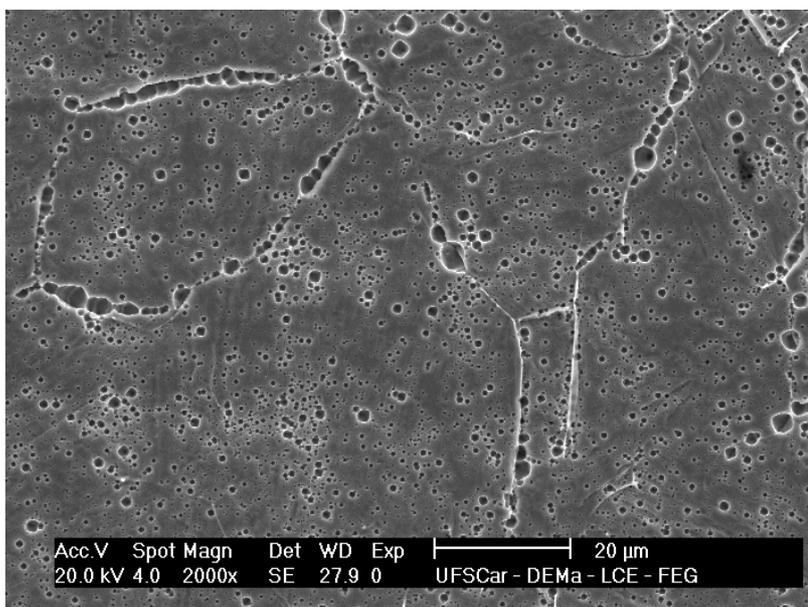
De acordo com as imagens, verifica-se um ataque mais acentuado na amostra da média liga autógena, com o aparecimento de cavidades por toda a matriz, além da revelação de contornos de grão. As outras amostras revelaram

pequenas estruturas na forma de pequenas linhas, o que segundo a literatura são atribuídas como sendo ferrita- δ [50].

Com o intuito de melhor identificar as estruturas reveladas após o ensaio de corrosão intergranular, procedeu-se a captura de imagens por MEV das amostras do MS, estando representadas nas figuras 4.35 e 4.36.

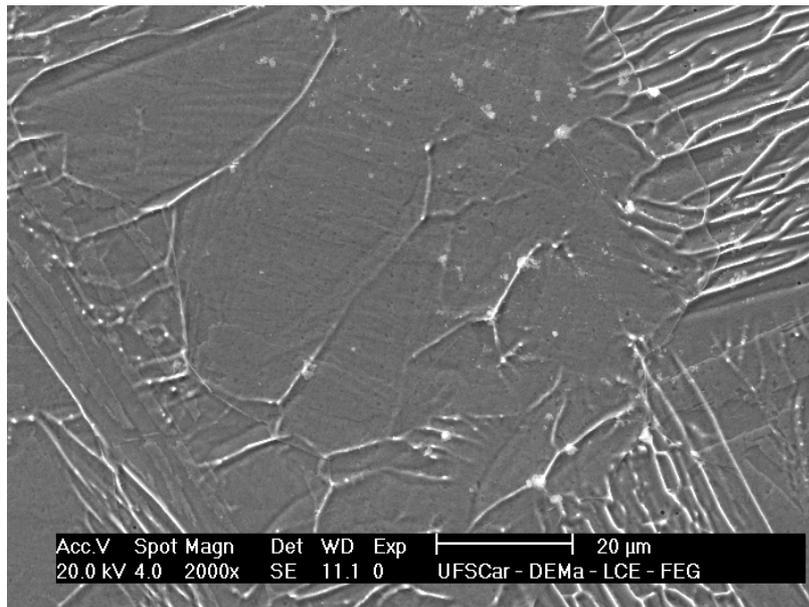


a)

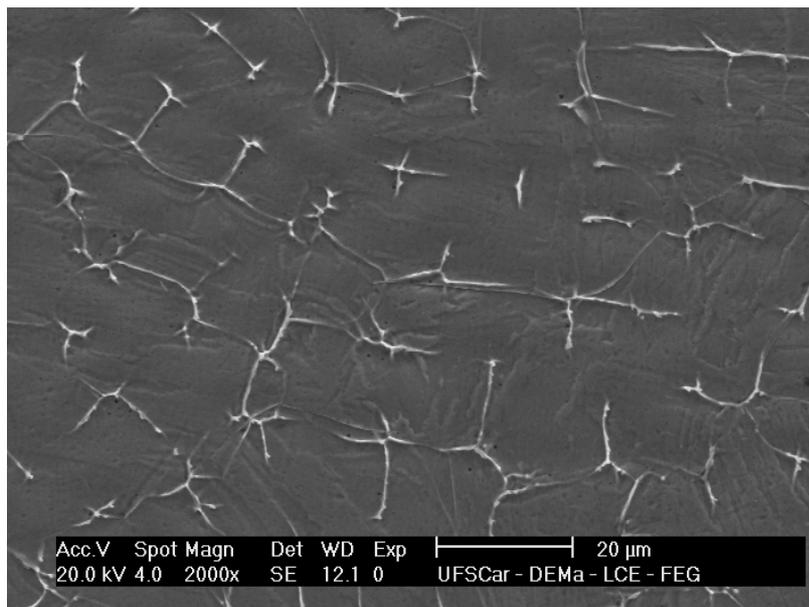


b)

Figura 4.35 Microestrutura de MEV do MS após o ensaio de corrosão intergranular na média liga: a) com consumível e b) autóloga.



a)



b)

Figura 4.36 Microestrutura de MEV do MS após o ensaio de corrosão intergranular na alta liga: a) com consumível e b) autógena.

Analisando-se as imagens de elétrons secundários, percebe-se que as amostras da média liga sofreram um ataque acentuado, particularmente na condição autógena, com a formação de cavidades tanto nos contornos de grão quanto na matriz. Na condição com consumível o aparecimento das cavidades

não teve uma intensidade tão elevada, contudo, possuíam diâmetros similares ao da condição autógena. Na alta liga, em ambas as condições de soldagem, percebeu-se a formação dessas cavidades, entretanto, seus diâmetros eram muito pequenos. Essas cavidades originaram-se da precipitação de carbeto de cromo, que se dissolveu na reativação e assim não puderam ser analisados quantitativamente por microanálise. Contudo, não se observou precipitação ao longo das ripas de martensita como no MB e ZTA.

Estas características ajudam a comprovar o maior grau de sensitização encontrado para a média liga autógena, em comparação com as outras amostras do MS, contudo, permanecendo inferior às outras regiões da junta da mesma liga. Além disso, mesmo o material sofrendo um ciclo térmico de fusão e têmpera, ele estará sujeito à precipitação de espécies, particularmente com cromo. Neste caso, a maior precipitação ocorrendo nas amostras do MS da média liga, que possuem uma quantidade maior de carbono.

4.4.7 Corrosão Localizada - Metal de Base

As curvas de polarização em solução 3,56% de cloreto de sódio, representativas das amostras do MB, estão ilustradas na figura 4.37. O potencial de pite permaneceu próximo para as duas classes e em torno de 60 mV_{ECS}.

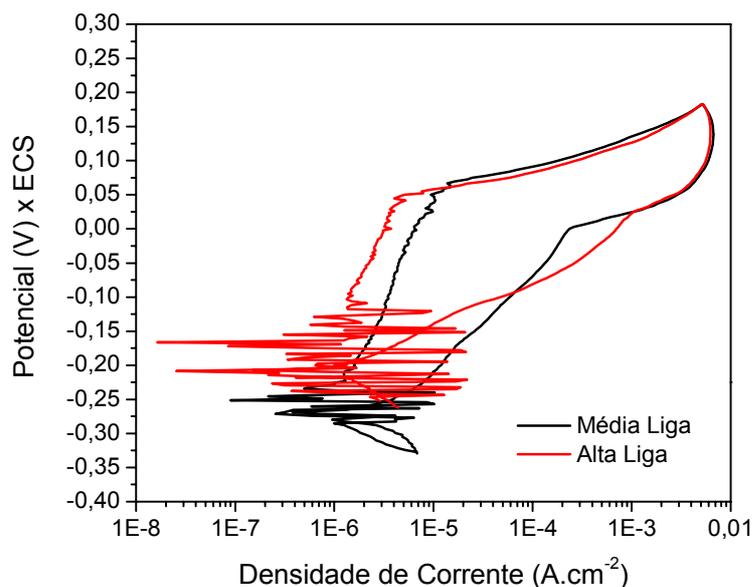


Figura 4.37 Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite do MB.

As curvas para o MB não exibiram uma transição ativo-passivo, clássica para materiais que sofrem passivação num dado ambiente. Ao contrário, essas amostras já mostraram um comportamento passivo desde o início da polarização, uma vez que a densidade de corrente é próxima de 10^{-6} A.cm⁻². Outra característica durante a varredura potenciodinâmica foi o surgimento de consecutivas oscilações da densidade de corrente, em torno de 10^{-6} A.cm⁻², o que, segundo a literatura [82;86;88] é característico de pites que nucleiam e repassivam, pites metaestáveis. Este fenômeno de repassivação ocorre devido ao pite formado estar a um potencial abaixo do potencial de pite. Entretanto, a incidência dessas oscilações diminuiu com o tempo, devido à saturação dos sítios disponíveis para eventos de nucleação [82;88].

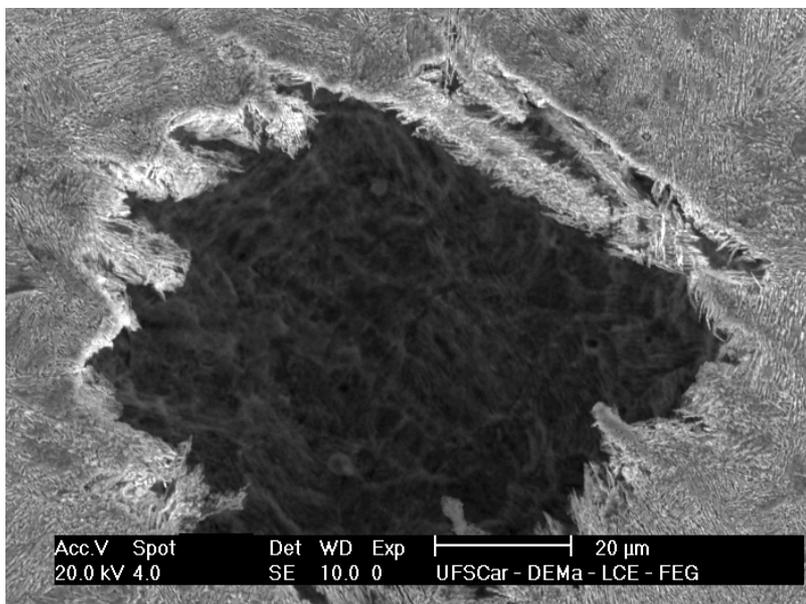
O conteúdo de austenita retida não exerceu influência no potencial de pite do MB, uma vez que ambas as ligas mostraram potenciais de pite semelhantes, porém, com conteúdo de austenita distintos. Este resultado está de acordo com o observado por Kimura, M. et al. (2001) [10] e contrário aos resultados de Bilmes, P.D. et al. (2006) [29], que encontraram um aumento no potencial de pite com o aumento do teor da austenita. Contudo, ambos os

autores concordam que a austenita retida promove uma diminuição de precipitados de Cr e Mo pela dissolução preferencial de carbono e nitrogênio.

A presença da ferrita- δ mostra-se prejudicial à corrosão por pites devido à precipitação de carbeto ou nitreto de cromo, próximos a essa fase [23], o que comprometerá a composição do filme formado em cromo, sob estas regiões, aumentando a susceptibilidade ao pite [93;94;102]. Entretanto, não se verificou uma relação dessa fase com o potencial de pite, uma vez que sua quantificação não foi possível.

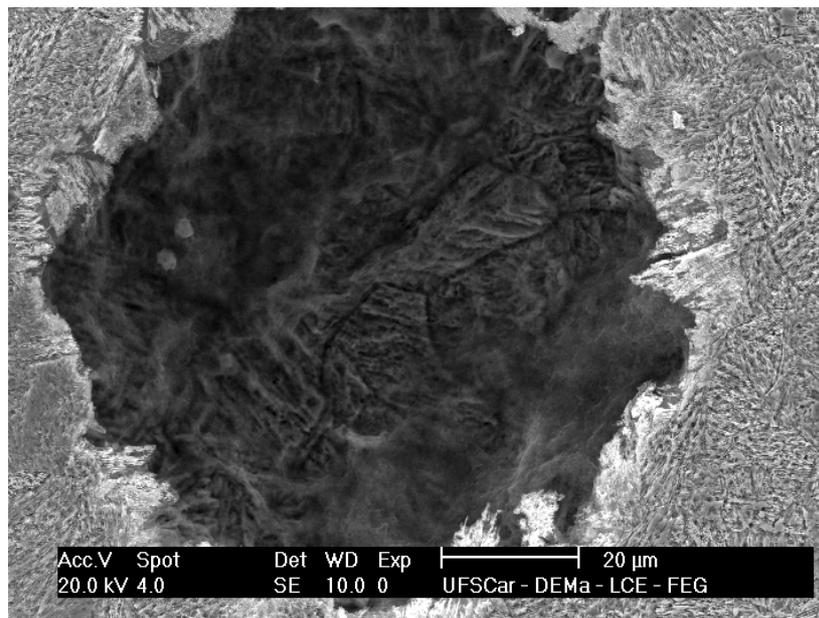
O conteúdo de Mo, apesar de muito discutido na literatura, seção 2.5.3, com relação ao seu teor e mecanismo na resistência ao pite, não foi um fator crítico na diferenciação do potencial de pite para as classes de média e alta liga. Assim, a similaridade do comportamento do MB frente à corrosão localizada teve influência primordial do tratamento térmico de revenimento.

As imagens de elétrons secundários dos pites formados no MB das ligas do aço supermartensítico, encontram-se ilustradas na figura 4.38. Percebe-se a formação de estruturas facetadas no interior do pite.



a)

Figura 4.38 Morfologia dos pites formados no MB: a) média liga e b) alta liga.



b)

Figura 4.38 (Continuação) Morfologia dos pites formados no MB: a) média liga e b) alta liga.

Baseado nas análises superficiais verificou-se que os pites formados seguiram um regime aleatório, devido à homogeneidade microestrutural. Contudo, em função do diâmetro de 80 µm, não foi possível constatar se o pite formado foi proveniente da nucleação preferencial no contorno ou intragranularmente.

4.4.8 Corrosão Localizada - Zona Termicamente Afetada

A figura 4.39 mostra as curvas de polarização representativas da ZTA, na determinação do potencial de pite.

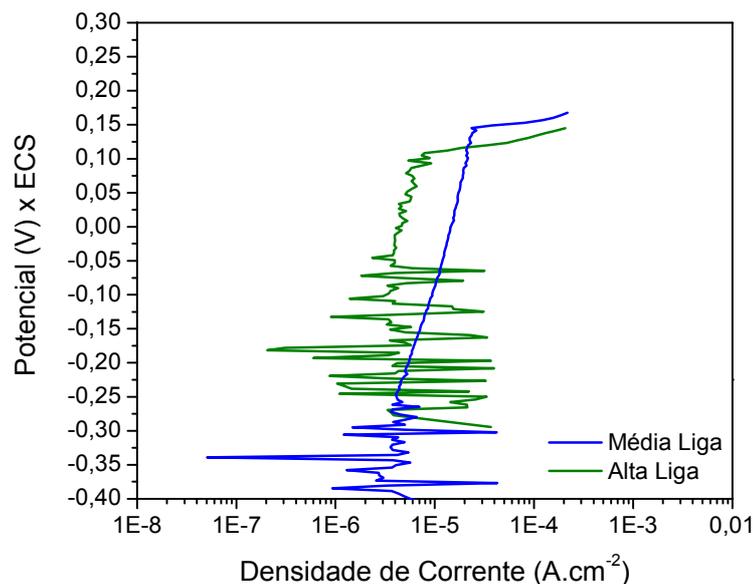
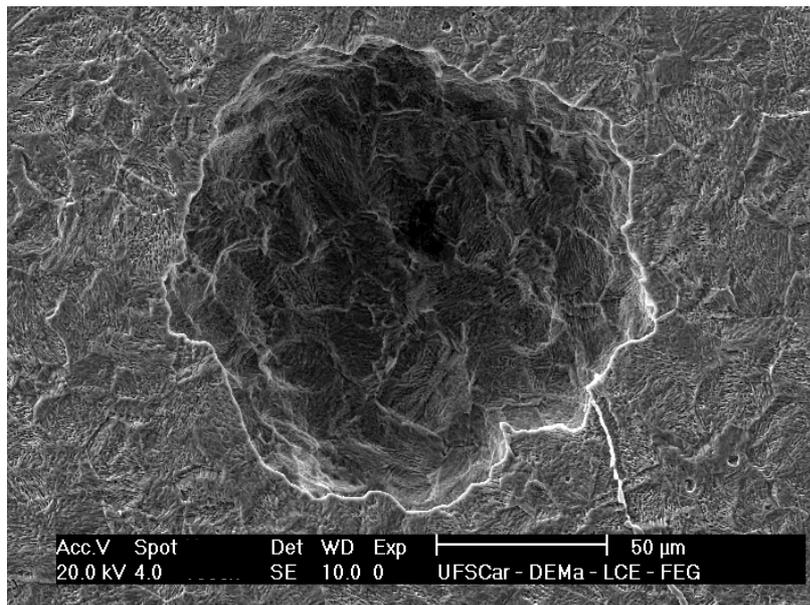


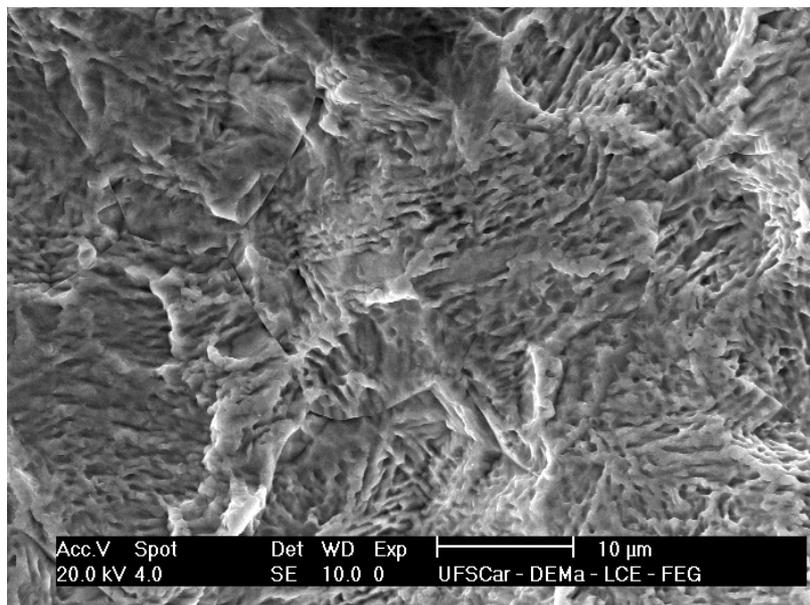
Figura 4.39 Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite da ZTA.

O comportamento com relação ao formato das curvas de polarização segue as mesmas observações descritas para o MB. Com relação ao potencial de pite, a ZTA apresentou índices superiores ao do MB, com a classe média liga possuindo os potenciais mais nobres. Esta característica é ocasionada pela redissolução de carbeto de cromo, precipitados durante o processo de revenimento. Este fenômeno é possível na medida em que as temperaturas atingidas pela ZTA, devido ao ciclo térmico da solda, são próximas do ponto de fusão do material. Assim, como a média liga possui um conteúdo de cromo maior que a alta liga, a redissolução dos carbeto proporcionou um maior conteúdo desse elemento para essa classe, elevando seu potencial de pite.

As imagens de elétrons secundários, para os pites formados na ZTA, estão ilustrados na figura 4.40 e 4.41.

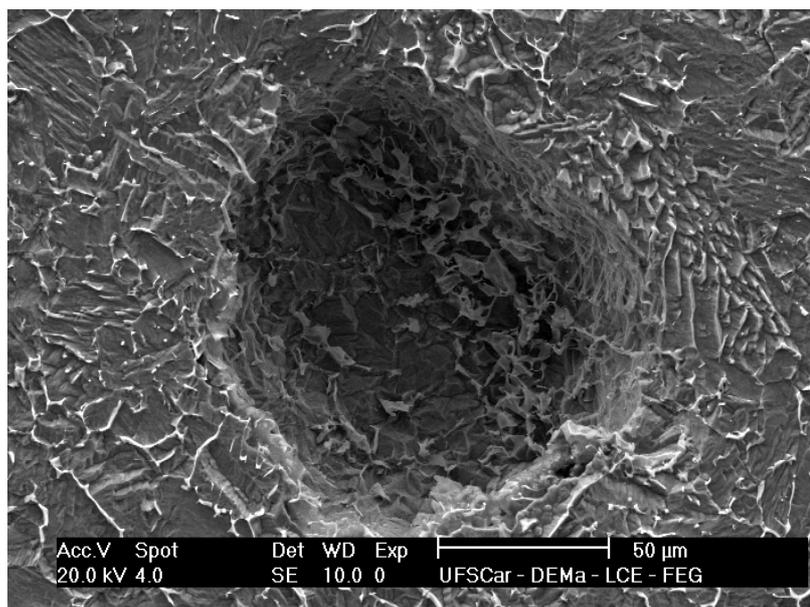


a)

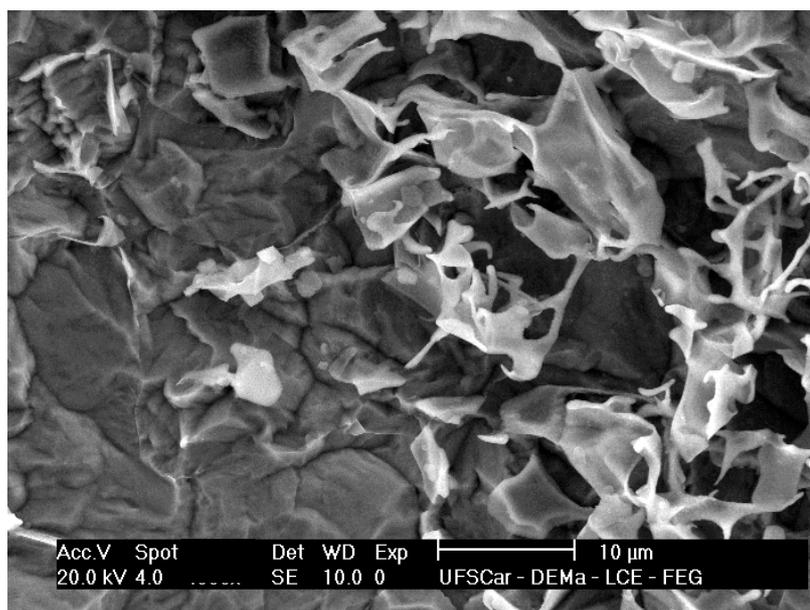


b)

Figura 4.40 Morfologia dos pites formados na ZTA da média liga próximo ao MB: a) superfície e b) interior do pite.



a)



b)

Figura 4.41 Morfologia dos pites formados na ZTA da alta liga, próximo à linha de fusão: a) superfície e b) interior do pite.

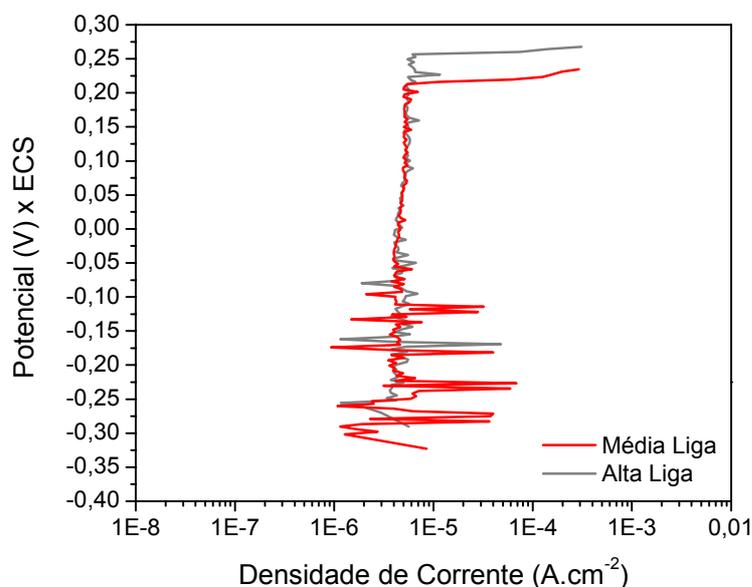
Os pites formados na alta liga apresentaram um caráter aleatório, sendo formados por toda a microestrutura. Contudo, os pites da média liga nuclearam e cresceram preferencialmente na região próxima ao MB. Esse fenômeno

ocorreu devido ao maior enriquecimento em cromo, advindo da redissolução de seus carbetos, nas regiões próximas à linha de fusão, o que a tornou menos susceptível ao pite, conforme observado por Enerhaug, J. et al. [56]. No caso da alta liga, apesar de existir redissolução, o conteúdo de cromo não foi suficiente para garantir uma maior proteção das regiões próximas à linha de fusão.

A figura 4.41 mostra o pite formado na alta liga na região da ferrita- δ . Percebe-se que as linhas mais claras, características dessa fase reveladas pelo ataque com reagente vilella, não sofreram ataque devido ao seu maior conteúdo de cromo, conforme análise por EDS, mesmo no interior do pite onde o pH é ácido.

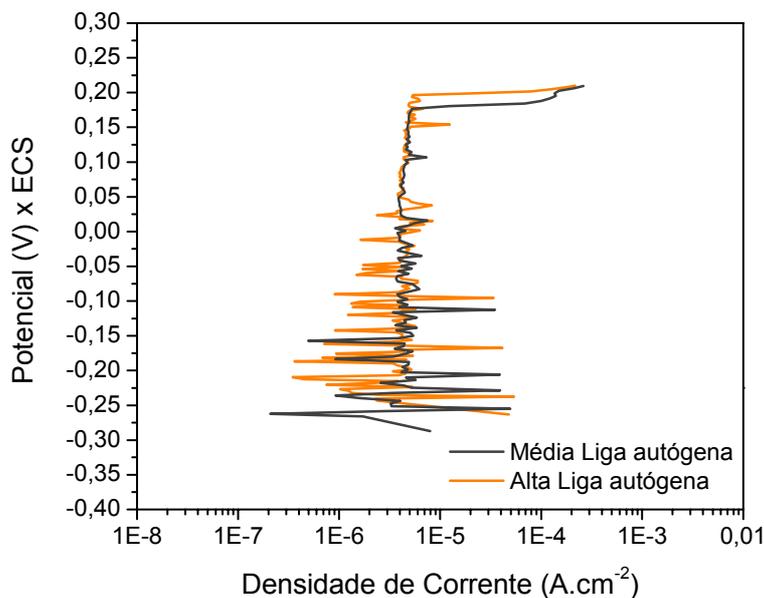
4.4.9 Corrosão Localizada - Metal de Solda

A figura 4.42 mostra as curvas de polarização representativas do MS nas condições com e sem consumível, para ambas as ligas.



a)

Figura 4.42 Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite do MS: a) com consumível e b) autógena.



b)

Figura 4.42 (Continuação) Curvas de polarização para a determinação do potencial de pite do MS: a) com consumível e b) autógena.

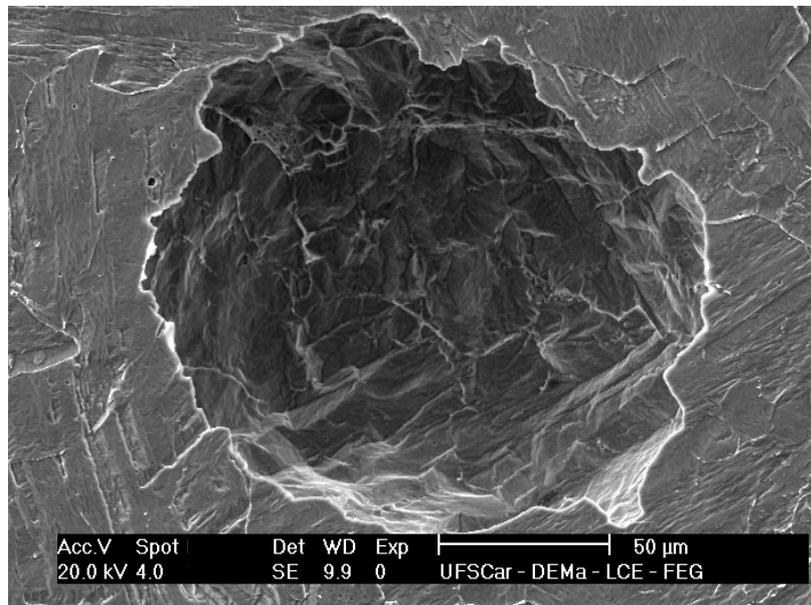
Os potenciais de pite atingidos pelo MS foram os mais nobres da junta soldada, principalmente na condição com consumível. Este melhor desempenho está associado com o processo de têmpera, com a consequente formação da martensita temperada, que segundo Kimura, M. et al. (2001) [10] possui um potencial de pite maior do que a martensita revenida, devido à diminuição de precipitados.

A perda de resistência ao pite das amostras na condição autógena deve-se a não utilização do metal consumível. Tal adição proporcionaria à região fundida um maior conteúdo de elementos de liga, principalmente o cromo, ocasionando assim uma maior resistência à corrosão localizada, como constatada para a solda com consumível.

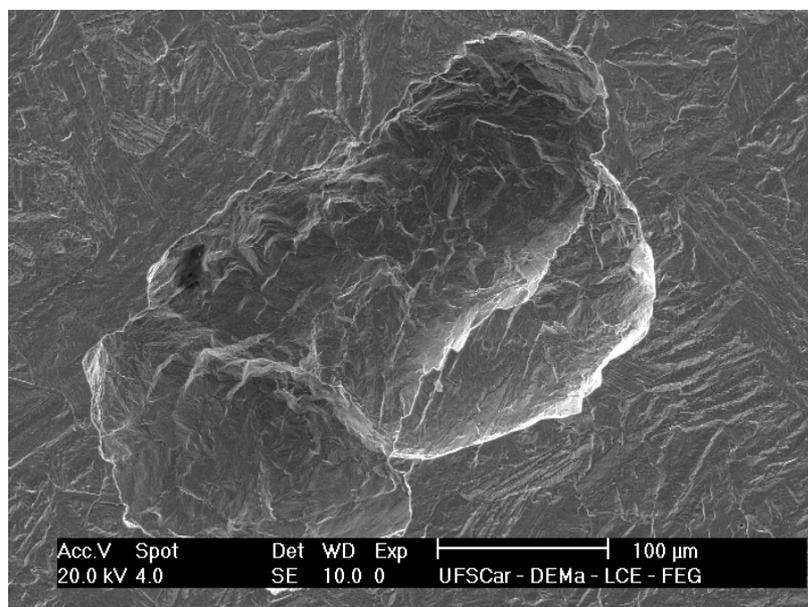
Novamente a austenita retida não influenciou a resistência à corrosão, uma vez que se obtiveram diferentes valores de potencial de pite para uma mesma intensidade integrada de austenita.

As figuras 4.43 e 4.44 mostram a morfologia dos pites formados no MS em ambas as condições de soldagem, apresentando estrutura facetada.

Como exposto para o MB, os pites formados seguiram um regime aleatório, quanto à nucleação e ao crescimento, devido à homogeneidade microestrutural, figura 4.45.

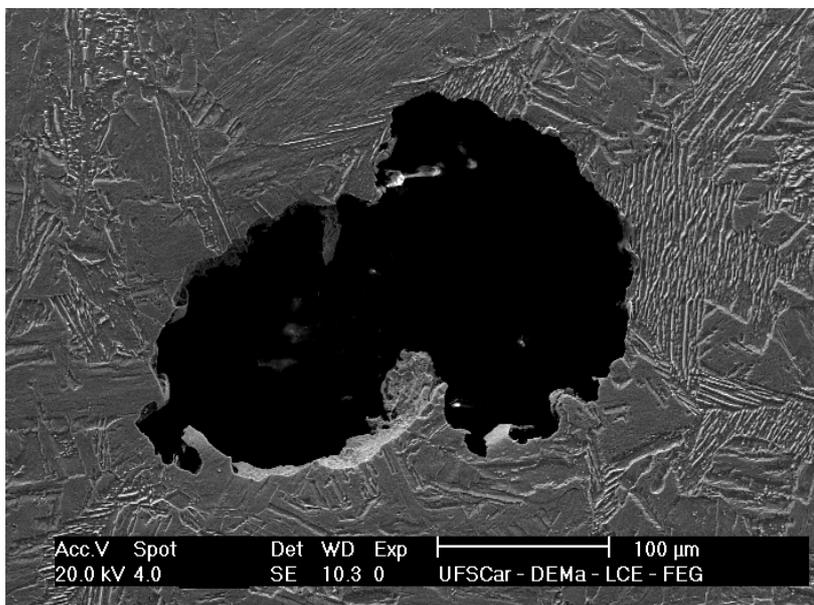


a)

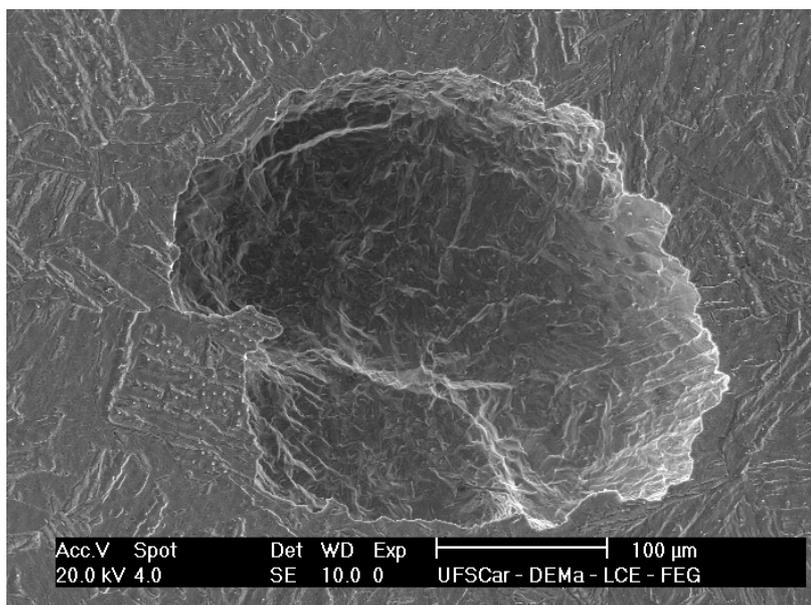


b)

Figura 4.43 Morfologia dos pites formados no MS da Média liga: a) com consumível e b) autógena.



a)



b)

Figura 4.44 Morfologia dos pites formados no MS da Alta liga: a) com consumível e b) autógena.

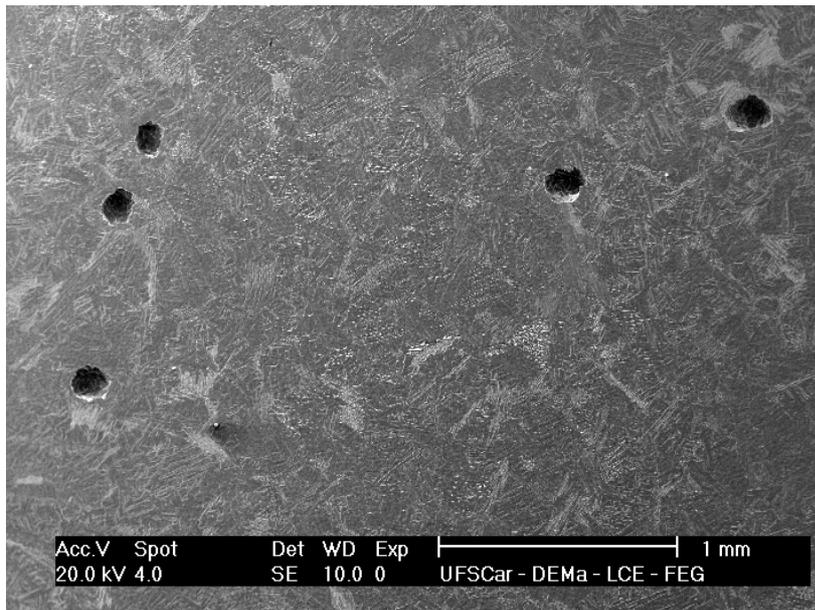


Figura 4.45 Micrografia representativa do regime aleatório dos pites formados no MS da média liga com consumível.

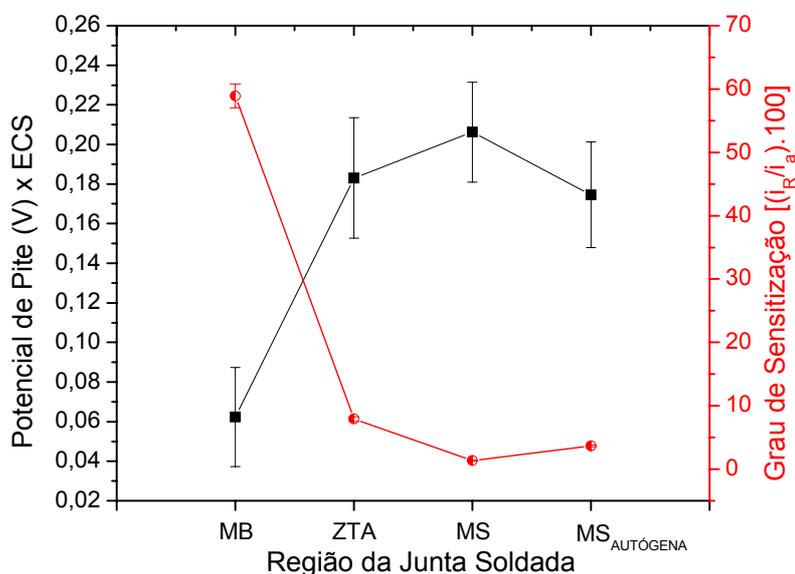
Os pites formados, com exceção da média com consumível, resultaram do crescimento e intersecção de dois pites adjacentes. A não observação da microestrutura do material no interior do pite formado na alta liga com consumível, ocorreu devido à perfuração de sua amostra, uma vez que se encontrava muito fina.

Verificou-se ainda que a densidade dos pites é menor na região fundida, com ou sem consumível, aumentado na ZTA e MB, respectivamente. Essa observação enfatiza o MS como sendo a região menos suscetível à formação de pites, possuindo, assim, um potencia de pite mais nobre.

4.4.10 Comparação entre o grau de sensibilização e a suscetibilidade ao pite

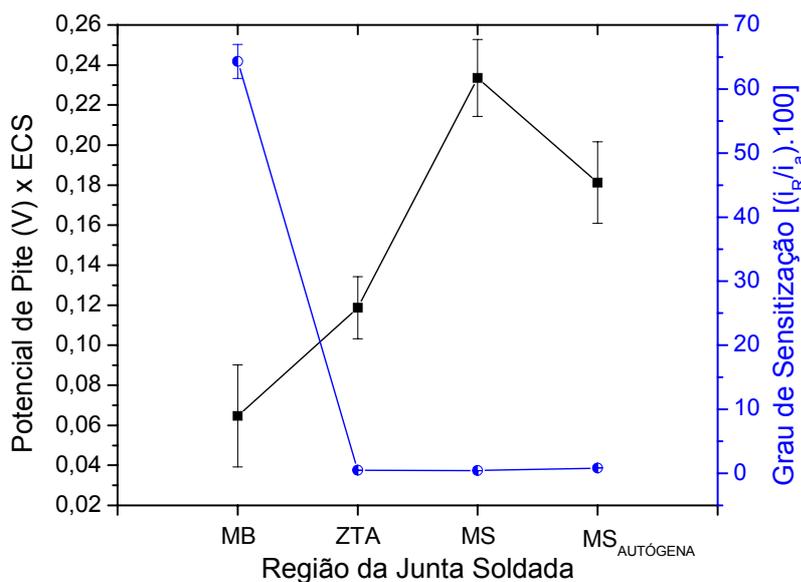
Segundo a literatura, seção 2.5.3, a presença de regiões empobrecidas em cromo, sensibilizadas, são tidas como as mais susceptíveis à nucleação e ao crescimento de pites, em comparação com o restante da matriz. Com base nos

dados obtidos dos ensaios de corrosão intergranular e de pite, percebe-se uma boa correlação entre o grau de sensitização e o potencial de pite, pois enquanto o MB possuiu o maior grau de sensitização da junta, essa região também se mostrou como a mais susceptível ao pite, possuindo o menor potencial de pite. Além disso, o desempenho superior do MS, com relação à resistência ao pite, é resultado de seu menor grau de sensitização. A ZTA permaneceu nos dois casos como uma região intermediária. Os gráficos da figura 4.46 auxiliam no entendimento da relação indireta entre os dois tipos de corrosão, ou seja, quanto mais áreas sensitizadas, maior é a probabilidade de gerar-se um pite e, portanto, menor será seu potencial.



a)

Figura 4.46 Gráfico comparativo entre o grau de sensitização e a suscetibilidade do pite: a) média liga e b) alta liga.



b)

Figura 4.46 (Continuação) Gráfico comparativo entre o grau de sensitização e a suscetibilidade do pite: a) média liga e b) alta liga.

Percebe-se dos gráficos comparativos que os ensaios de corrosão intergranular apresentaram uma alta reprodutibilidade, sendo efetuados, no máximo, com quatro repetições. Entretanto, os potenciais de pite mostraram-se muito pouco reprodutíveis, sendo que suas curvas foram levantadas com, no mínimo, nove repetições.

Contudo, observa-se que enquanto a ZTA da média liga apresentou um grau de sensitização maior que a da alta liga (7,9% e 0,48%, respectivamente), o potencial de pite para essa última classe permaneceu inferior ao da média liga, conforme mostra a figura 4.46. Essa diferença de comportamento pode ser resultado da contribuição da área do MS em suas microestruturas que, sendo maior para a média liga, causou um potencial de pite maior. Além disso, outros fatores como os relacionados à composição química, ou à natureza da solução podem influenciar na distinção do comportamento das regiões. Enquanto os ensaios de corrosão intergranular realizaram-se em pH entre 0-1, com a presença do depassivante tiocianato de potássio (KSCN), corrosão ativa, a solução do ensaio para a determinação do potencial de pite encontrava-se na faixa de pH entre 6-7, com as amostras exibindo um comportamento passivo.

4.4.11 Corrosão Generalizada - Metal de Base

As curvas da figura 4.47 mostram a polarização em torno do potencial de corrosão representativas do MB. A curva da amostra média liga apresentou inclinações distintas para as regiões catódicas e anódicas. Conseqüentemente, esse comportamento originou diferentes valores de R_p para as duas regiões, sendo que a catódica, por ser mais inclinada, apresentou um maior valor. Assim, como a taxa de corrosão é expressa por uma relação direta com o R_p , tem-se uma maior taxa para a parte catódica.

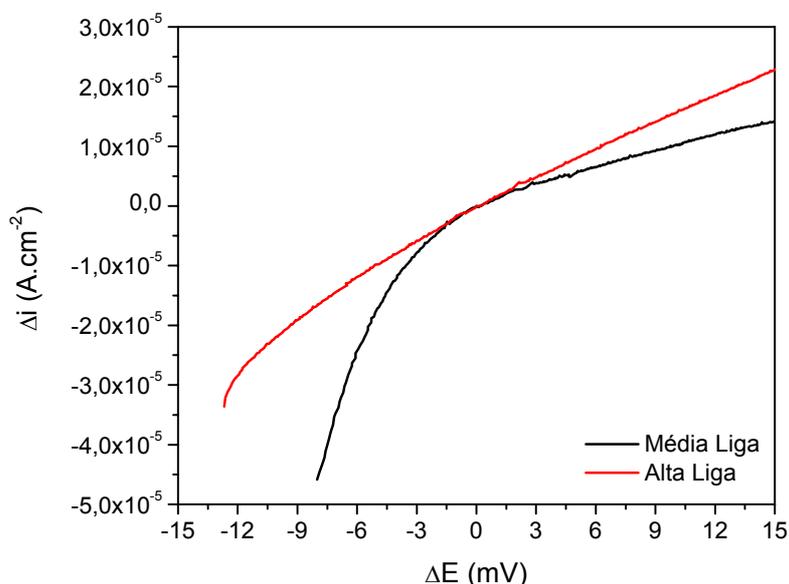


Figura 4.47 Curvas de polarização para a determinação da taxa de corrosão no MB.

A tabela 4.13, mostra a média dos dados extraídos a partir da determinação do coeficiente de inclinação das retas que foram utilizados para o cálculo da taxa de corrosão. Além disso, em termos comparativos, foi mostrado o potencial de corrente nula ($E_{\Delta i=0}$) e o de corrosão (E_{corr}), exclusivamente para as curvas traçadas.

Tabela 4.13 Dados do método de resistência de polarização para o MB.

Classe	R_p (± 1 mV) (ohms ² .cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Taxa de Corrosão (MPY)	$E_{\Delta i=0}$ (V)	E_{corr} (V)
Média	529,2 ($\pm 15,8$)	0,5499 ($\pm 0,0169$)	21,65 ($\pm 0,67$)	-0,3975	-0,3912
Alta	594,1 ($\pm 23,0$)	0,4900 ($\pm 0,0186$)	19,29 ($\pm 0,73$)	-0,3492	-0,3472

Analisando-se os dados da taxa de corrosão, percebe-se que esses valores não ficaram muito distintos entre as duas ligas. Entretanto, a classe média liga mostrou uma peculiaridade com relação à alta liga: a presença de inclinações catódica e anódica. Como discutido anteriormente, esse fato acarretou na geração de dois coeficientes de inclinação e duas taxas de corrosão. A perda de material da parte catódica da figura 4.47, para a média liga, é de 1,56 mm/ano e da parte anódica, de 0,25 mm/ano. Desse modo, a taxa de corrosão calculada para esta classe, está distante de seu valor real, porém dentro dos extremos calculados para a parte catódica e anódica.

Dentre as várias explicações citadas pela literatura, seção 2.5.4.1, pode-se constatar que o não conhecimento nos valores dos declives de Tafel, catódico e anódico, é o mais importante, devido aos valores adotados serem não representativos do sistema eletroquímico em questão. O efeito da velocidade de varredura no formato das curvas de polarização foi o de deslocar o potencial de corrente nula do potencial de corrosão, conforme os dados na tabela 4.13, sendo que esse fenômeno foi mais acentuado para a classe de média liga, devido à brusca variação da densidade de corrente no início da polarização.

4.4.12 Corrosão Generalizada - Zona Termicamente Afetada

A figura 4.48 mostra as curvas de polarização obtidas no ensaio de resistência de polarização, representativas da ZTA.

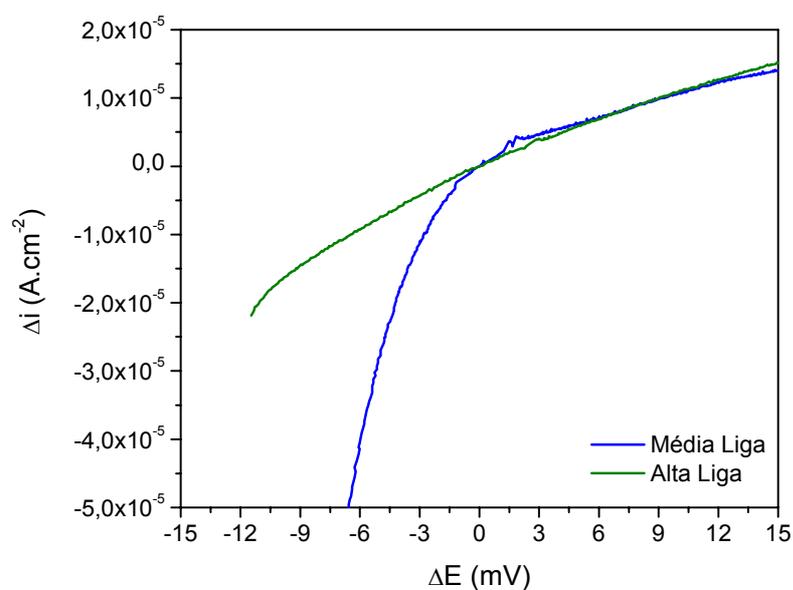


Figura 4.48 Curvas de polarização para a determinação da taxa de corrosão na ZTA.

Os dados de resistência de polarização para o cálculo da taxa de corrosão encontram-se na tabela 4.14, onde mais uma vez relataram-se os potenciais de corrente nula e de corrosão.

Tabela 4.14 Dados do método de resistência de polarização para a ZTA.

Classe	$R_p (\pm 1 \text{ mV})$ (ohms ² .cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Taxa de Corrosão (MPY)	$E_{\Delta i=0} \text{ (V)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (V)}$
Média	585,3 ($\pm 154,0$)	0,5238 ($\pm 0,1380$)	20,62 ($\pm 5,43$)	-0,4005	-0,3928
Alta	835,1 ($\pm 47,2$)	0,3491 ($\pm 0,0203$)	13,74 ($\pm 0,80$)	-0,3400	-0,3367

Com base nas curvas de polarização, novamente percebe-se que a média liga possui tanto uma inclinação catódica como anódica, com taxas de corrosão entre 2,29 mm/ano e 0,24 mm/ano, respectivamente. Contudo, observa-se uma boa concordância entre a curva da ZTA da alta liga com a porção anódica da média liga. Apesar disso, os índices de perda de material seguiram a mesma tendência com relação às outras técnicas, diminuindo do MB para a ZTA.

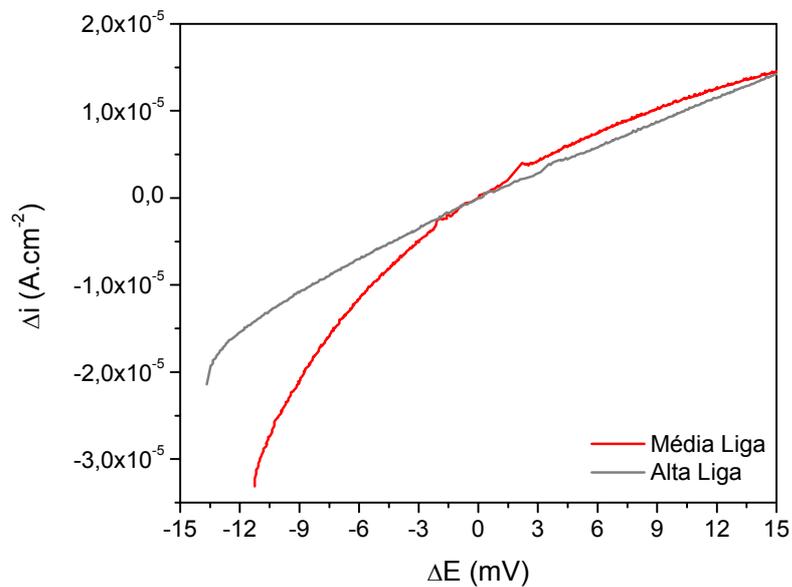
A discordância encontrada entre os potenciais de corrente nula e de corrosão, deve-se ao efeito da varredura, que por menor que seja, não permite que o potencial do estado estacionário, do início da polarização, seja atingido novamente.

Com relação ao grau de sensitização, percebe-se a mesma correlação entre os resultados da ZTA, com a alta liga possuindo a menor perda de massa para um menor grau de sensitização. Apesar da assimetria das curvas para a média liga, a comparação com o grau de sensitização seguiu o mesmo padrão. Além disso, o MB possuiu a maior perda de material em conformidade com suas maiores regiões empobrecidas, que são mais susceptíveis a corrosão.

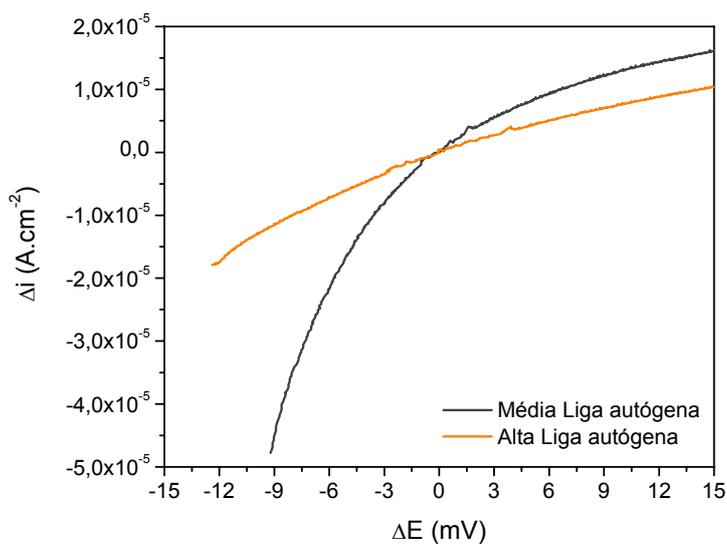
4.4.13 Corrosão Generalizada - Metal de Solda

A figura 4.49 mostra as curvas de polarização, em torno do potencial de corrosão, representativas da região do MS, para as condições de soldagem com e sem consumível.

A análise da figura 4.49 mostra as mesmas características encontradas para as amostras da média liga, com relação ao formato das curvas. Novamente há uma boa correlação entre a curva do MS da alta liga, em ambas as condições de soldagem, com os trechos anódicos da média liga. Os valores obtidos para o método da resistência de polarização encontram-se na tabela 4.15.



a)



b)

Figura 4.49 Curvas de polarização para a determinação da taxa de corrosão no MS: a) com consumível e b) autógena.

Os potenciais de circuito aberto e de corrente nula mostraram uma discrepância em virtude da perturbação contínua causada pela varredura.

Tabela 4.15 Dados do método de resistência de polarização para o MS.

Classe	R_p (± 1 mV) (ohms ² .cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Taxa de Corrosão (MPY)	$E_{\Delta i=0}$ (V)	E_{corr} (V)
Média	712,9 ($\pm 24,8$)	0,4082 ($\pm 0,0143$)	16,07 ($\pm 0,56$)	-0,3713	-0,3680
Média autógena	481,8 ($\pm 13,6$)	0,6038 ($\pm 0,0170$)	23,77 ($\pm 0,67$)	-0,3918	-0,3863
Alta	897,2 ($\pm 49,7$)	0,3249 ($\pm 0,017$)	12,79 ($\pm 0,70$)	-0,3397	-0,3386
Alta autógena	1033,1 ($\pm 35,7$)	0,2817 ($\pm 0,0099$)	11,09 ($\pm 0,39$)	-0,3495	-0,3472

A presença de diferentes inclinações para os trechos catódicos e anódicos na média liga, gerou uma faixa de perda de massa, ao invés de apenas um valor. As extremidades para a condição com consumível variam de 0,81 a 0,25 mm/ano e de 1,48 a 0,24 mm/ano na condição autógena.

A perda de massa para o MS da alta e média liga foi a menor dentre as regiões analisadas, com exceção da média liga na condição autógena, conforme os resultados do grau de sensitização, pois seu aumento implica em mais regiões sendo oxidadas, devido principalmente à falta de cromo.

Com base nos resultados das outras regiões da junta, verifica-se que a porção anódica da classe média liga é igual, com os trechos catódicos apresentando inclinações distintas. Assim, esta diferença pode remeter a dois fatores: 1) a cinética da reação de redução do íon H^+ ($2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$) ser distinta para as amostras da média liga, o que pode decorrer do filme de óxido ser mais espesso para essa classe, ocasionando a geração de diferentes correntes catódicas, i_c , que contribuiram de forma variada para a corrente de corrosão, uma vez que $i_{corr} = i_{anódica} + i_{catódica}$, sendo que nas regiões catódicas $i_{catódica} > i_{anódica}$; 2) quebra do filme pelo hidrogênio [131], o que irá acarretar em altas taxas de dissolução, pela exposição direta do metal com o eletrólito.

5 CONCLUSÃO

- Em termos microestruturais, a junta soldada apresentou diferentes frações volumétricas de seus constituintes metalúrgicos.
- A austenita formada no MB foi transformada em função do ciclo térmico na ZTA.
- A ferrita- δ mostrou-se enriquecida em elementos substitucionais tanto no MB como na ZTA, mesmo apesar do rápido ciclo térmico nessa região.
- Os ensaios eletroquímicos mostraram um aumento da resistência à corrosão do MB para o MS, com a ZTA apresentando níveis intermediários.
- Os ensaios de polarização à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ revelaram a decomposição de dois picos de ativação nas amostras do MB, não relacionados a efeitos microestruturais.
- As densidades de corrente crítica e passiva diminuem do MB para o MS em ambas as ligas, com exceção das amostras do MS soldadas na condição com consumível.
- Os ensaios de corrosão intergranular no MB da alta liga revelaram a existência de dois picos de reativação, ocasionados pela corrosão preferencial de certas regiões.
- O ensaio de ciclo duplo mostrou um ataque tanto nos contornos, como no interior dos grãos, sendo que o grau de sensitização foi maior para as amostras do MB de ambas as ligas.

- O potencial de pite foi maior para o MS, sendo que as amostras da condição com consumível apresentaram um potencial de pite mais nobre em relação às autógenas.

- Os pites formados apresentaram um caráter aleatório ao longo da superfície. Contudo, a amostra da ZTA da média liga apresentou pites exclusivamente próximos ao MB.

- Existe uma relação empírica entre os ensaios de corrosão intergranular e por pites, indicando que quanto maior a sensitização, maior a probabilidade de se gerar um pite, ou seja, menor o potencial de pite.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns pontos merecem ser melhor investigados, como os descritos a seguir:

- Avaliar eletroquimicamente o primeiro passe, ou passe raiz, das soldas realizadas com consumível, a fim de verificar o efeito do reaquecimento provocado pelo passe topo, nas regiões da ZTA e MS, conforme descrito pela literatura.
- Caracterizar a origem do pico de difração em $43,78^\circ$ nas amostras do MS.
- Analisar a origem do segundo máximo de corrente, durante a varredura anódica em ácido sulfúrico nas diferentes regiões da junta soldada, com o auxílio de outras técnicas.
- Estudar a nucleação e crescimento preferencial dos pites em regiões sensibilizadas ao longo da junta.
- Estudar a origem da não linearidade nas curvas de polarização das amostras da média liga

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOU, S. **Welding metallurgy**. 2^aed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 480p.
- [2] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2^aed. Londres: Chapman & Hall, 1992. 514p.
- [3] CARROUGE, D. **Transformations in supermartensitic stainless steels**. outubro 2002. Tese (Doutorado). Departamento de Metalurgia e Ciência dos Materiais, Universidade de Cambridge, Inglaterra, 2002.
- [4] TVRDY, M. et al. Production development and industrial application of 12Cr-6Ni-2.5Mo steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 29-33.
- [5] TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J.J. Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels (SMSS). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 23-27.
- [6] FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. Wien: Springer-Verlag, 1988. 279p.
- [7] RIBEIRO, C.R.; ALCÂNTARA, N.G.; SANTOS, J.F. Os novos aços inoxidáveis supermartensíticos e a sua soldabilidade. **Soldagem & Inspeção**, v. 9, n. 2, p. 1-9, 2004.
- [8] NEUBERT, V. et al. Effect of welding technique on weld morphology and hardness of supermartensitic 13%Cr steels. **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1551-1562, 2004.

- [9] HARA, T. et al. Effects of alloying elements on carbon dioxide corrosion in 13% to 20% chromium-containing steels. **Corrosion**, v. 56, n. 4, p. 419-428, 2000.
- [10] KIMURA, M. et al. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe. **Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 433-439, 2001.
- [11] LEEM, D.S. et al. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 767-772, 2001.
- [12] VODAREK, V.; TVRDY, M.; KORGAK, A. Heat treatments of supermartensitic steels. **Inzynieria Materialowa**, v. 5, p. 936-941, 2001.
- [13] KONDO, K. et al. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe - 1). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p 11-18.
- [14] STAINLESS STEELS WORLD. Disponível em <http://www.stainless-steel-world.net>. Acesso em: 5 dez. 2005.
- [15] DUFRANE, J.J. Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p 19-24.
- [16] TSAI, M.C. et al. Phase transformation in AISI 410 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 332, p. 1-10, 2002.

- [17] BILMES, P.D.; SOLARIB, M.; LLORENTEA, C.L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals. **Materials Characterization**, v. 46, p.285-296, 2001.
- [18] NOSE, K.; ASAHI, H. Effect of microstructure on corrosion resistance of a martensitic stainless linepipe. In: CORROSION, 2000, Houston. **Proceedings ...** Houston: NACE, 2000. Paper 145.
- [19] LADANOVA, E.; SOLBERG, J.K. Transmission electron microscopy investigation of precipitation reactions in coarse-grained heat affected zone in two 13%Cr supermartensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 205-214.
- [20] MELERO, E.J. Martensitic transformation of individual grains in low-alloyed TRIP steels. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 421-424, 2007.
- [21] PARK, J.Y.; PARK, Y.S. The effects of heat-treatment parameters on corrosion resistance and phase transformations of 14Cr–3Mo martensitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, 2006. In Press.
- [22] LIN, Y.C. et al. Role of retained ferrite on the thermal fatigue cracking resistance in martensitic stainless steel weldment. **Materials Science and Engineering A**, v. 339, p.133-135, 2003.
- [23] HARA, T.; ASAHI, H. Effect of δ -ferrite on sulfide stress cracking in a low carbon 13 mass% chromium steel. **ISIJ International**, v. 40, n. 11, p. 1134-1141, 2000.
- [24] CARDOSO, P.H.S. et al. The influence of delta ferrite in the AISI 416 stainless steel hot workability. **Materials Science and Engineering A**, v. 351, p. 1-8, 2003.

- [25] OÑORO, J. Martensite microstructure of 9–12%Cr steels weld metals. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 180, p. 137-142, 2006.
- [26] DHOOGHE, A.; DELEU, E. Welding simulation testing of different supermartensitic stainless steel grades. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 225-232.
- [27] JANOVEC, J.; SVOBODA, M.; BLACH, J. Evolution of secondary phases during quenching and tempering 12% Cr steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 249, p. 184-189, 1998.
- [28] HASHIZUME, S.; MINAMI, Y.; ISHIZAWA, Y. Corrosion resistance of martensitic stainless steels in environments simulating carbon dioxide gas wells. **Corrosion**, v. 54, n. 12, p. 1003-1011, 1998.
- [29] BILMES, P.D. et al. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3261-3270, 2006.
- [30] PICKERING, F.B. Physical metallurgy of stainless steel developments. **International Metals Review**, p. 227-268, 1976.
- [31] IRVINE, K.J.; CROWE, D.J.; PICKERING, F.B. The physical metallurgy of 12% chromium steels. **Journal of the Iron and Steels Institute**, Londres, v. 195, n. 4, p. 386-405, 1960.
- [32] MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, A.Q.; **Soldagem: fundamentos e tecnologia**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2005. 362p.

- [33] GIRALDO, C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 30 ago 2001. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [34] OGAWA, K. et al. Weldability of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe -2). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p 214-221.
- [35] COTTRELL, C.L.M. Electron beam welding - a critical review. **Materials & Design**, v. 6, p. 285-291, 1985.
- [36] SUN, Z.; KARPPI, R. The application of electron beam welding for the joining of dissimilar metals: an overview. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 59, p.257-267, 1996.
- [37] POWERS, D.E. Electron beam welding – an overview. In: POWER BEAM PROCESSING CONFERENCE, 1988. **proceedings...** asm international. 2-4Maio.
- [38] INFOMET. Disponível em <http://www.infomet.com.br>. Acessado em: 1 dez. 2005.
- [39] KARLSSON L. et al. Matching composition supermartensitic stainless steels welding consumables. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p. 172-179.

- [40] BONNEL, J.M.; BUTLER, D.J., BLACKMAN, S. Supermartensitic 13% Cr stainless steel welding consumables for girth welding linepipe. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p. 180-187.
- [41] JOCHUM, C.; HEUSER, H.; SÖLCH, R. Properties of matching filler metals for supermartensitic pipelines. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelles. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 37-43.
- [42] UEDA, M. et al. Corrosion performance of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-3). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p. 346-352.
- [43] HASHIZUME, S. et al. Mechanical property and corrosion resistance of welded joints of 13%Cr martensitic stainless steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p. 91-98.
- [44] KIMURA, M. et al. Corrosion Performance of Martensitic Stainless Steel Welded Joint with Matching Welding Consumables. In: CORROSION 2001, 2001. **Proceedings ...** Houston: NACE, 2001. Paper 1089.
- [45] DAVID, S.A.; BABU, S.S.; VITEK, J.M. Welding: solidification and microstructure. **Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, v. 55, n. 6, p. 14-20, 2003.
- [46] TJONG, S.C. et al. Solidification microstructure and creep rupture behaviour of electron beam welded austenitic Fe-28Mn-6Al-1C alloy. **Materials Science and Technology**, v. 13, p. 251-256, 1997.

- [47] TSUKAMOTO, S.; HARADA, H.; BHADSHIA, H.K.D.H. Metastable phase solidification in electron beam welding of dissimilar stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 178, p. 189-194, 1994.
- [48] YILBAS, B.S. et al. Introduction into the electron beam welding of austenitic 321-type stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 82, p. 13-20, 1998.
- [49] ZAMBON, A.; BONOLLO, F. Rapid solidification in laser welding of stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 178, p. 203-207, 1994.
- [50] SRINIVASAN, P.B.; SHARKAWY, S.W.; DIETZEL, W. Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 6-12, 2004.
- [51] BALMFORTH, M. C.; LIPPOLD, J. C. A new ferritic-martensitic stainless steel constitution diagram. **Welding Journal**, v. 79, n. 12, p. 339-345, 2000.
- [52] GOOCH, T.G.; WOOLIN, P.; HAYNES, A.G. Welding metallurgy of low carbon 13% chromium martensitic steels. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p. 188-195.
- [53] AKSELSEN, O.M. et al. Microstructure-Property relationships in HAZ of new 13% Cr martensitic stainless steels. **Welding Journal**, v. 83, n. 5, p. 160-167, 2004.

- [54] RUSSEL, J. D. Deep penetration processes for pipewelding. In: POWER BEAM PROCESSING CONFERENCE, 1988. **Proceedings...** ASM international. 2-4 Maio. p. 265-277.
- [55] SCHÄFER, K. EB welding of supermartensitic 13% Cr steel. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.115-126.
- [56] ENERHAUG, J.; GRONG, O.; STEINSMO, U.M. Factors affecting initiation of pitting corrosion in super martensitic steels weldments. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 6, n. 5, p. 330-338, 2001.
- [57] CARROUGE, D.; BHADESHIA, H.K.D.H.; WOOLIN, P. Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable "13 %Cr" martensitic stainless steels. **Stainless Steels World**. p. 16-23, out. 2002.
- [58] LADANOVA, E.; SOLBERG, J.K.; ROGNE, T. Carbide precipitation in haz of multipass welds in titanium containing and titanium free supermartensitic stainless steels part 1 – proposed precipitation mechanisms. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 41, n. 2, p.143-151, 2006.
- [59] COUDREUSE, L. et al. Environmental induced cracking (SSC and SCC) in supermartensitic stainless steels (SMSS). In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 163-172.
- [60] ROGNE, T.; SVENNING, M. Intergranular corrosion of supermartensitic stainless steel - a high temperature mechanism?. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 178-184.

- [61] SOLBERG, J.K. et al. Post weld heat treatment response of coarse grained heat affected zone in a supermartensitic stainless steel. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p. 56-64.
- [62] DELEU, E.; DHOOGHE, A.; DUFRANE, J.J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p. 232-240.
- [63] SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1996. 437p.
- [64] CÍHAL, V. et al. Corrosion and structural testing of martensitic steels by electrochemical polarization method. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS, 2002, Bruxelas. **Proceedings...** Zutphen (Holanda): KCI BV, 2002. p. 83-88.
- [65] KELLY, R.G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [66] ROCKEL, M.B. Interpretation of the second anodic current maximum on polarization curves of sensitized chromium steels in 1N H₂SO₄. **Corrosion**, v. 27, n. 3, p. 95-103, 1971.
- [67] MAGRI, M.; ALONSO, N. Interpretações para o surgimento do segundo máximo de corrente anódica durante a polarização do aço AISI 410. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17., 1993, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABRACO, 1993. v.1. p.129-139.

- [68] FELLONI, L. et al. Investigation on the second anodic current maximum on the polarization curves of commercial stainless steels in sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 13, p. 773-779, 1973.
- [69] RIGGS JUNIOR., O.L. The second anodic current maximum for type 430 stainless steel in 0,1N H₂SO₄. **Corrosion**, v. 31, n. 11, p. 413-415, 1975.
- [70] ALONSO, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. **Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 769-778, 1999.
- [71] MAGRI, M. **Métodos eletroquímicos para a avaliação da sensitização no aço inoxidável martensítico AISI 410**. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- [72] HERMAS, A.A.; MORAD, M.S.; OGURA, K. A correlation between phosphorous impurity in stainless steel and a second anodic current maximum in H₂SO₄. **Corrosion Science**, v. 41, p. 2251-2266, 1999.
- [73] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 166p.
- [74] TRUMAN, J.E. Corrosion resistance of 13% chromium steels as influenced by tempering treatments. **British Corrosion Journal**, v. 11, n. 2, p. 92-96, 1976.
- [75] CHOI, Y.S. et al. Austenitizing treatment influence on the electrochemical corrosion behavior of 0.3C-14Cr-3Mo martensitic stainless steel. **Materials Letters**, v. 61, p. 244-247, 2007.
- [76] CÍHAL, V.; STEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3867-3877, 2001.

- [77] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). A 262 Standard practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. Philadelphia, v. 03.02, 1988. 18 p.
- [78] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G108: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. Philadelphia, v. 03.02, 1994. 9 p.
- [79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E112 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Philadelphia. V. 03.01, 1996. 26 p.
- [80] MAJIDI, A.P.; STREICHER, M.A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. **Corrosion**, v. 40, n. 11, p. 584-593, 1984.
- [81] KAIN, V. et al. Detecting classical and martensite-induced sensitization using the electrochemical potentiokinetic reactivation test. **Corrosion**, v. 61, n. 6, p.587-593, 2005.
- [82] FRANKEL, G.S. Pitting corrosion of metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186-2198, 1998.
- [83] PARK, J.O.; MATSCH, S.; BÖHNI, H. Effects of temperature and chloride concentration on pit initiation and early pit growth of stainless steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 2, p. B34-B39, 2002.
- [84] OLSSON, C.O.A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels: chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1093-1104, 2003.

- [85] SMIALOWSKA, Z.S. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1143-1149, 2002.
- [86] BURSTEIN, G.T.; VINES, S.P. Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 12, p. B504-B516, 2001.
- [87] SATO, N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, v. 31, p. 1-19, 1990.
- [88] ILEVBAR, G.O.; BURSTEIN, G.T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**, v. 43, p. 485-513, 2001.
- [89] PISTORIUS, P.C.; BURSTEIN, G.T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel. **Corrosion Science**, v. 36, n. 3, p. 525-538, 1994.
- [90] ISAACS, H.S. The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting. **Corrosion Science**, v. 29, n. 2/3, p. 313-323, 1989.
- [91] WILLIAMS, D.E.; STEWART, J.; BALKWILL, P. The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel. **Corrosion Science**, v. 36, n. 7, p. 1213-1235, 1994.
- [92] ONO, A.A.; ALONSO, N.; TSCHIPTSCHIN, A.P. The corrosion resistance of nitrogen bearing martensitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 36, n. 7, p. 813-817, 1996.
- [93] VAYER, M.; REYNAUD, I.; ERRE, R. XPS characterisations of passive films formed on martensitic stainless steel: qualitative and quantitative investigations. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 2581-2587, 2000.

- [94] CHEN, C.F. et al. Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system. **Corrosion**, v. 61 n. 6, p. 594-601, 2005.
- [95] HASHIZUME, S. et al. Effects of chemical composition and strength on corrosion resistance of martensitic stainless steels in CO₂ and H₂S environments. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelles. **Proceedings...** Bruxelles: Belgium Welding Institute, 1999. p. 307-314.
- [96] KRAACK, M. et al. Influence of molybdenum on the corrosion properties of stainless steel films. **Surface and Coatings Technology**, v. 68/69, p. 541-545, 1994.
- [97] HASHIMOTO, K. et al. The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity. **Corrosion Science**, 2006. In press.
- [98] BASTIDAS, J.M. et al. Influence of molybdenum on passivation of polarized stainless steels in a chloride environment. **Corrosion Science**, v. 44, p. 625-633, 2002.
- [99] AMAYA, H. et al. Effect of chromium and molybdenum on corrosion resistance of super 13Cr martensitic stainless steel in CO₂ environment. In: CORROSION 98, 1998, **Proceedings...** Houston: NACE, 1998. Paper 113.
- [100] ROGNE, T. et al. Corrosion performance of 13Cr stainless steels. In: CORROSION 2000, 2000, **Proceedings...** Houston: NACE, 2000. Paper 152.

- [101] QVARFORT, R. Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, v. 40, n. 2/3, p. 215-223, 1998.
- [102] LAPORTE, I.R. et al. An electrochemical-AFM study of the initiation of the pitting corrosion of a martensitic stainless steel. **Microscopy Microanalysis Microstructures**. v. 8, n. 3, p 175-185, 1997.
- [103] RYAN, M.P. et al. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, p. 770-774, 2002.
- [104] MENG, Q.; et al. Metallurgy (communication arising): stainless steel corrosion and MnS inclusions. **Nature**, v. 424, p. 389-390, 2003.
- [105] RYAN, M.P. et al. Metallurgy (communication arising): stainless steel corrosion and MnS inclusions. **Nature**, v. 424, p. 389-390, 2003.
- [106] SCHMUKI, P. et al. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. **Corrosion Science**, v. 47, n. 5, p. 1239-1250, 2005.
- [107] WIJESINGHE, T.L.S.L.; BLACKWOOD, D.J. Real time pit initiation studies on stainless steels: the effect of sulphide inclusions. **Corrosion Science**, 2006. In press.
- [108] SCULLY, J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. **Corrosion**, v. 56, n. 2, p. 199-218, 2000.
- [109] MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3202-3215, 2005.

- [110] LORENZ, W.J. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. **Corrosion Science**, v. 21, n. 9, p. 647-672, 1981.
- [111] MANSFELD, F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-tafel region of polarization curves. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3178–3186, 2005.
- [112] WALTER, G.W. Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements. **Corrosion Science**, v. 17, p. 983-993, 1977.
- [113] CRAMER, S.D. Estimation of the slopes of polarization curves in the vicinity of the corrosion potential. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, n. 6, p. 891-893, 1979.
- [114] INDIG, M.E.; GROOT, C. Some limitations of the linear polarization techniques in evaluating corrosion behaviour. **Corrosion**, v. 25, n. 11, p. 455-461, 1969.
- [115] KOURIL, M.; NOVÁK, P.; BOJKO, M.; Limitations of the linear polarization method to determine stainless steel corrosion rate in concrete environment. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 220-225, 2006.
- [116] ZHANG, H.; ZHAO, Y.L.; JIANG, Z.D. Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl⁻ environment. **Materials Letters**, v. 59, p. 3370-3374, 2005.
- [117] EPELBOIN, I.; MOREL, P.; TAKENOUTI, H. Corrosion inhibition and hydrogen adsorption in the case of iron in a sulfuric aqueous medium. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, n. 8, p. 1282-1287, 1971.

- [118] MARSHAKOV, A.I.; NENASHEVA, T.A. The effect of adsorbed atomic hydrogen on the electrochemical dissolution kinetics of iron, **Protection of Metals**, v. 40, n. 2, p. 116–120, 2004.
- [119] FELTON, P.; SCHOFIELD, M.J. Extending the limits of corrosion behaviour of modified 13%Cr martensitic OCTG at high temperature. In: SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS 99, 1999, Bruxelas. **Proceedings...** Bruxelas: Belgium Welding Institute, 1999. p.272-282.
- [120] KIMURA, M. et al. Corrosion resistance of high-strength modified 13%Cr steel. **Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 756-761, 1999.
- [121] RIBEIRO, C.R. **Avaliação de processos de soldagem por feixe de elétrons de baixo vácuo e pro fricção radial em aços inoxidáveis supermartensíticos**. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materias) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [122] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E 407: Standard practice for Microetching Metals and Alloys. Philadelphia, v.03.01, 1993. 21p.
- [123] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E 975: Standard practices for X-ray Determination of retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. Philadelphia, v.03.01, 1995. 6p.
- [124] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2.ed. Addison-Wesley, 1978. 555p.

- [125] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G5: Standard reference test method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Philadelphia, v.03.02, 1994. 12p.
- [126] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G61: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. Philadelphia, v.03.02, 1986. 5p.
- [127] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G59: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Philadelphia, v.03.02, 1997. 4p.
- [128] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). G102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. Philadelphia, v.03.02, 1989. 7p.
- [129] JOHNSON, E. et al. Microstructure of rapidly solidified stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 98, p. 301-303, 1988.
- [130] SONG, G. Transpassivation of Fe–Cr–Ni stainless steels. **Corrosion Science**, v. 47, p. 1953-1987, 2005.
- [131] SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2499-2513, 2000.