



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DO AÇO ASTM A743 CA6NM
APÓS SOLDAGEM GMAW COM METAL DE
ADIÇÃO AWS 5.22 EC410NIMO**

Por,

Divino Diogo do Nascimento Martins

Brasília, 24 de julho de 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Faculdade de Tecnologia - FT

Departamento de Engenharia Mecânica

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DO AÇO ASTM A743 CA6NM
APÓS SOLDAGEM GMAW COM METAL DE
ADIÇÃO AWS 5.22 EC410NIMO**

Divino Diogo do Nascimento Martins

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Palloma Vieira Mutterle, Dra.

Brasília, 24 de julho de 2018

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DO AÇO ASTM A743 CA6NM
APÓS SOLDAGEM GMAW COM METAL DE
ADIÇÃO AWS 5.22 EC410NIMO**

Divino Diogo do Nascimento Martins

Banca Examinadora

Profa. Dra. Palloma Vieira Muterlle, PCMEC/ENM/UnB
Orientadora Ass.:

Prof. Dr. Jorge Luiz de Almeida Ferreira, PCMEC/ENM/UnB
Examinador Interno Ass.:

Prof. Dr. Guilherme Caribé, de Carvalho, PPMEC/ENM/UnB
Examinador Externo Ass.:

Brasília, 24 de julho de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

MARTINS, DIVINO DIOGO DO NASCIMENTO
CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO ASTM A743
CA6NM APÓS SOLDAGEM GMAW COM METAL DE ADIÇÃO AWS 5.22 EC410NiMo
93p., 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2018).
Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília.
Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Comportamento eletroquímico	2. Corrosão
3. Polarização potenciodinâmica	4. Espectroscopia de impedância eletroquímica
5. ASTM A743 CA6NM	6. AWS 5.22 EC410NiMo
I. ENM/FT/UnB	II. Título ENM-DM 288/2018

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MARTINS, D. D. N. (2016). CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO ASTM A743 CA6NM APÓS SOLDAGEM GMAW COM METAL DE ADIÇÃO AWS 5.22 EC410NiMo. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM-DM 288/2018, Departamento de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 93p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Divino Diogo do Nascimento Martins

TÍTULO: Caracterização eletroquímica do aço inoxidável CA6NM após soldagem por arco elétrico com gás de proteção

GRAU: MESTRE

ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

DIVINO DIOGO DO NASCIMENTO MARTINS
Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte
CEP 70190-900 Brasília, DF – Brasil.
E-mail: ddiogonm@gmail.com

DEDICATÓRIA

Dedico a minha família e amigos, pelo imenso apoio durante essa jornada. Sem vocês essa conquista não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me propiciar as condições de buscar meus sonhos todos os dias.

Aos meus pais, Azevaldo e Celina, por sempre me apoiarem em todas as etapas da minha vida, e por colocarem o meu bem-estar à frente do próprio. Sem vocês essa conquista não seria possível.

Aos meus irmãos, Carlos, Thiago e Maria pelas conversas e incentivos, com vocês a vida é mais divertida.

Aos meus amigos, pela empatia e apoio durante essa e muitas outras jornadas.

A Layanne, por todas as conversas, apoio e companheirismo que seria possível expressar.

A Professora Dr^a Palloma, pela orientação, empatia, paciência e confiança durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas da pós-graduação e do departamento de engenharia mecânica, em especial ao Matheus, Bruna e Michaela, pelo apoio e a solícites de todos os momentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Aos Professores do programa de pós-graduação em ciências mecânicas por todo o conhecimento transmitido.

A todos que contribuíram durante essa jornada.

Obrigado!

Success isn't about being the best. It's about always getting better.

RESUMO

O aço inoxidável martensítico CA6NM é empregado em serviços que requerem boa resistência mecânica e à corrosão. Geralmente este material é utilizado em equipamento de plataformas offshore, mancais, rotores, componentes de turbinas hidráulicas, entre outros. Os tratamentos térmicos empregados neste aço são essenciais para obter as propriedades mecânicas desejadas e o controle dos ciclos dos tratamentos térmicos, para o fabrico ou reparação, influencia em suas propriedades, como por exemplo a resistência à corrosão. Portanto, este estudo visa entender o processo corrosivo do aço inoxidável CA6NM após o reparo realizado por soldagem GMAW (Gas Metal Arc Welding) em múltiplos passes. Para analisar este comportamento, foram realizados 3 tipos de caracterização: microestrutural, físico-química e eletroquímica. Na caracterização microestrutural as amostras foram analisadas por microscopia confocal e eletrônica de varredura, para verificar as mudanças microestruturais provocada pelo processo de solda. Foi possível observar a presença de microestrutura martensítica em toda a extensão das amostras, com diferenças evidentes entre as regiões de base, interface e de adição do metal de solda. Este revelou ainda a presença de austenita retida e ferrita- δ , principalmente nas regiões de interface e adição. Os testes de dureza e microdureza vickers foram realizados para identificação de alterações mecânicas no perfil das amostras. Estes apresentaram maior dureza na região de interface e de adição, resultando um valor médio de 314 HV. A caracterização físico-química foi feita por espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes em cada uma das regiões da amostra. Foi possível observar que algumas regiões apresentaram um percentual de cromo inferior ao recomendado para aços inoxidáveis, o que provocou corrosão uniforme nestas regiões, após ensaios de polarização. A caracterização eletroquímica foi feita por ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica realizados em meio eletrólito de 3,5% de NaCl para análise do comportamento eletroquímico do material. Os ensaios de polarização demonstraram os diferentes comportamentos eletroquímicos entre as regiões analisadas. Já os ensaios de impedância eletroquímica, demonstraram que as amostras não apresentaram uma zona de passivação bem definida, proveniente da instabilidade do filme passivador.

ABSTRACT

The martensitic stainless steel CA6NM is used in structures that require good mechanical strength and corrosion resistance. Generally, this material is used in equipment of offshore platforms, bearings, rotors, components of hydraulic turbines, among others. The heat treatments applied to this steel are essential to obtain the desired mechanical properties, and the control of cycles of heat treatment for manufacture or repair, influence on its properties, such as corrosion resistance. Therefore, this study aims to understanding the corrosion behavior of the stainless steel CA6NM after the repair performed by GMAW (Gas Metal Arc Welding) in multiple layers. To analyze this behavior three types of characterization were carried out: microstructural, physicochemical and electrochemical. In the microstructural characterization the samples were analyzed by confocal microscopy, and scanning electron microscopy to verify the microstructural changes caused by the welding process. It was possible to observe the presence of martensitic microstructure throughout the samples, with evident differences between the base, interface and addition regions of the weld metal. This also revealed the presence of retained austenite, and ferrite- δ mainly in the interface and addition regions. Vickers hardness, and microhardness tests were carried out to identify mechanical changes in the sample profile. These presented higher hardness in the interface and addition regions, resulting in an average value of 314 HV. The physicochemical characterization was performed by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry used to identify and quantify the elements present in each of the regions sample's. It was possible to observe that some regions presented an inferior chromium percentage to the one recommended for stainless steels, which caused uniform corrosion in these regions, after polarization tests. The characterization of the corrosion was done by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5% NaCl electrolyte to analyze the electrochemical behavior of the material. The polarization tests demonstrated the different electrochemical behavior in the analyzed regions. Electrochemical impedance test, demonstrated that the samples are not a well-defined passivation zone, proven from the instability of the passivating film.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Exemplo de diagrama de Schaeffler	21
Figura 2: Exemplo de microestrutura austenítica	21
Figura 3: Exemplo de microestrutura de aço ferrítico	22
Figura 4: Exemplo de microestrutura duplex, austenita em branco e ferrita mais escuro	23
Figura 5: Exemplo de estrutura do aço inoxidável martensítico	24
Figura 6: Esquemático para nomenclatura das ligas de aço inoxidável com base nas faixas de teores de Ni e Cr	25
Figura 7: ASTM A743 CA6NM no diagrama de Schaeffler. Adaptado de	25
Figura 8: Representação da morfologia martensítica	26
Figura 9: Traços de Ferrita Delta na matriz martensítica do metal de solda com composição química similar ao CA6NM	27
Figura 10: Diagrama TRC de um aço CA6NM, mostrando alta temperabilidade	28
Figura 11: Microestrutura martensítica do aço CA6NM após fundição contendo ferrita- δ	29
Figura 12: Diagrama de fase CA6NM indicando as diferentes ZTA presentes após processo de soldagem	31
Figura 13: Micrografias representativas do metal de solda depositado pelo arame tubular AWS 5.22 EC410NiMo com mistura de 96%Ar e 4%CO ₂ na condição de “como soldado”	32
Figura 14: Conceito energético do processo metalúrgico/corrosivo	33
Figura 15: Modelo de célula/pilha eletroquímica	34
Figura 16: Representação eletroquímica do processo corrosivo em uma barra de zinco imerso em ácido hidrocloreto	35
Figura 17: Ilustração da dupla camada elétrica	36
Figura 18: Gráfico de polarização de um aço inoxidável	37
Figura 19: Grupo I, tipos de corrosão identificáveis visualmente	38
Figura 20: Grupo II: Danos por corrosão que podem exigir meios de exame para identificação	39
Figura 21: Grupo III tipos de corrosão que necessitam de alguma forma de microscopia para a identificação	39
Figura 22: Ilustração do processo auto catalítico no interior de um pite	40
Figura 23: Formas de crescimento de um pite	41
Figura 24: Diagrama de Evans	45
Figura 25: Esquemático de um equipamento para monitoramento das curvas de polarização	46
Figura 26: Exemplo de um circuito elétrico básico para caracterizar um metal em uma solução eletrolítica	48
Figura 27: Exemplos a) Gráfico de Nyquist b) Gráfico de Bode	49
Figura 28: Esquemático da metodologia	50
Figura 29: Chapas de CA6NM	51
Figura 30: Bancada de pré-aquecimento	52
Figura 31: Ilustração do procedimento de soldagem	52
Figura 32: Imagem da câmera termográfica	53

Figura 33: Inspeção termográfica durante o processo de soldagem.....	53
Figura 34: Da esquerda para a direita. Amostra após processo de solda, plano escolhido para análise, amostra embutida em resina	54
Figura 35: Regiões analisadas por metalografia	55
Figura 36: Microscópio confocal LEXT OLS4100.....	55
Figura 37: Microscópio eletrônico de varredura JSM-7100F.....	56
Figura 38: Ilustração da região dos testes de microdureza.....	57
Figura 39: Shimadzu, modelo EDX 720HS	58
Figura 40: Espécimes de corrosão. Amostra original seccionada em 3 regiões RSA, RI e RIB	58
Figura 41: Conjunto, potenciostato e célula de 3 eletrodos.....	59
Figura 42: Amostras completas, obtidas pela função <i>stitching</i> do microscópio confocal.....	61
Figura 43: Microestrutura do metal de base nas regiões inferior, mediana e superior aumento de 500x.....	62
Figura 44: Regiões de interface aumento de 100x.....	63
Figura 45: Microestrutura da região de interface, aumento de 500x	64
Figura 46: Ferrita delta na região de interface, apresentando formato de “cânions”.....	64
Figura 47: Microestrutura do metal de adição nas regiões inferior, mediana e superior aumento de 500x.....	65
Figura 48: Regiões do metal de adição com característica de ferrita- δ	66
Figura 49: Mosaico comparativo das 3 principais regiões analisadas, aumento de 200x.....	67
Figura 50: Ensaio MEV-EDS da RSA2.....	69
Figura 51: Gráfico da composição da região RSA	70
Figura 52: Gráfico da composição da região RI	70
Figura 53: Gráfico da composição da região RIB.....	71
Figura 54: Perfil de dureza das amostras.....	71
Figura 55: Dureza das amostras segmentadas por região.....	72
Figura 56: Microdureza com base na linha de fusão na zona de interface metal/adição	73
Figura 57: Curvas de polarização, comparação por amostra	74
Figura 58: Curvas de polarização por região.....	75
Figura 59: Representação da extrapolação das inclinações da curva de polarização para identificação do potencial de pite	76
Figura 60: Gráficos de Nyquist comparando as regiões de cada amostra	77
Figura 61: Gráficos de Nyquist comparando as regiões entre as amostras	78
Figura 62: Mosaico das amostras corroídas.....	79
Figura 63: Região de base após corrosão.....	80
Figura 64: Pites da região da base em destaque, aumento de 500x	80
Figura 65: Pites observados pelo MEV	80
Figura 66: Região de interface metal/adição após a corrosão	81
Figura 67: Detalhe da interface com aumento de 200x.....	81
Figura 68: Corrosão uniforme na região de interface, observado por MEV, aumento de 100x.....	81

Figura 69: Detalhe da amostra 5I a) aumento de 50x b) aumento de 100x c) aumento de 200x.....	82
Figura 70: Pites e microtrincas da amostra 5I, observados por MEV aumento de 200x.....	82
Figura 71: Região de adição após corrosão.....	83
Figura 72: Detalhe da corrosão nas amostra da região de adição, aumento de 50x	83
Figura 73: Amostra 5A a) aumento de 100x b) aumento de 100x c) aumento de 200x.....	83
Figura 74: Quantidade de pites por amostra	84
Figura 75: Área média dos pites por amostra.....	85
Figura 76: Comparativo da quantidade de pites segmentados por amostra	85
Figura 77: Da esquerda para a direita amostra 5A sem corrosão, com corrosão de 0,5V, com corrosão de 1,8V e com corrosão de 3V em relação ao OCP	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do ASTM A473 CA6MN	24
Tabela 2: Composição química do arame tubular AWS 5.22 EC410NiMo	32
Tabela 3: Tabela de potencial de eletrodo (SHE)	42
Tabela 4: Composição % em peso do aço CA6NM fornecido pela Eletrobrás .	51
Tabela 5: Composição do arame tubular AWS5.22 EC410NiMo	51
Tabela 6: Composição do reagente Kalling nº1	54
Tabela 7: Composição % em peso dos metais de base e adição	68
Tabela 8: Dureza vickers das amostras	72
Tabela 9: Tabela comparativa do potencial de corrosão	76
Tabela 10: Dados de pites obtidos pelo software ImageJ	84

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

Símbolos latinos

C	Elemento químico Carbono
Ca	Elemento químico Cálcio
Cl	Elemento químico Cloro
Cr	Elemento químico Cromo
Cu	Elemento químico Cobre
H	Elemento químico Hidrogênio
Hg	Elemento químico Mercúrio
Nb	Elemento químico Nióbio
Ni	Elemento químico Níquel
Mo	Elemento químico Molibdênio
Mn	Elemento químico Manganês
Na	Elemento químico Sódio
O	Elemento químico Oxigênio
S	Elemento químico Enxofre
Ti	Elemento químico Titânio
V	Elemento químico Vanádio

Símbolos Gregos

α	Fase correspondente à ferrita- α
α'	Fase correspondente à martensita
δ	Fase correspondente à ferrita- δ
γ	Fase correspondente à austenita

Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	<i>Alloy Casting Institute</i>
AIMM	Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASME	American Society of Mechanical Engineering
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada
DRX	Difratometria de Raios-X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FHWA	<i>U.S. Federal Highway Administration</i>
GMAW	Gas Metal Arc Welding
HV	<i>Hardness Vickers</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
PIB	Produto Interno Bruto
SCE	<i>Saturated Calomel Scale</i>
SHE	<i>Standard Hydrogen Scale</i>
UnB	Universidade de Brasília
ZTA	Zona termicamente afetada

Sumário

1. Introdução.....	17
1.1. Objetivos do trabalho	18
1.1.1. Objetivo Geral.....	18
1.1.2. Objetivos Específicos	18
1.2. Apresentação do Trabalho	19
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1. Aços Inoxidáveis	20
2.1.1. Aços Inoxidáveis austeníticos.....	21
2.1.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos.....	22
2.1.3. Aços Inoxidáveis duplex	22
2.1.4. Aços Inoxidáveis martensíticos.....	23
2.2. O Aço Inoxidável Martensítico ASTM A743 CA6NM	24
2.3. Metalurgia do aço inoxidável ASTM A743 CA6NM	25
2.3.1. Martensita revenida	26
2.3.2. Austenita retida.....	26
2.3.3. Ferrita Delta	26
2.3.4. Tratamentos térmicos	27
2.3.5. Soldabilidade do Aço CA6NM.....	30
2.3.6. Tensões residuais.....	31
2.4. Arame Tubular AWS 5.22 EC410NiMo	31
2.5. Corrosão	33
2.5.1. Mecanismos de corrosão.....	33
2.5.2. Processo eletroquímico	34
2.5.3. Potencial de eletrodo	35
2.5.4. Passivação	36
2.5.5. Tipos de corrosão	37
2.5.6. Corrosão nos aços inoxidáveis.....	39
2.6. Métodos eletroquímicos	41
2.6.1. Tabela de potencial de eletrodo.....	41
2.6.2. Polarização.....	43
2.7. Técnicas eletroquímicas.....	45
2.7.1. Potencial de circuito aberto.....	46
2.7.2. Polarização potenciodinâmica	46
2.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	47

3	Materiais e Métodos.....	50
3.1	Materiais.....	51
3.1.1	Material de Base.....	51
3.1.2	Material de adição	51
3.1.3	Procedimento de soldagem	51
3.2	Caracterização Microestrutural.....	53
3.2.1	Preparação das amostras.....	53
3.2.2	Microscópio Laser Confocal.....	55
3.2.3	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	56
3.2.4	Ensaio de dureza e microdureza vickers	56
3.3	Caracterização físico-química	57
3.3.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva	57
3.4	Caracterização eletroquímica.....	58
3.4.1	Equipamentos.....	58
3.4.2	Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	59
3.4.3	Polarização Potenciodinâmica.....	59
3.4.4	Espectroscopia de Impedância eletroquímica	59
3.4.5	Caracterização da corrosão.....	59
4	Resultados e Discursões	61
4.1	Caracterização Microestrutural.....	61
4.2	Caracterização Físico-química	68
4.2.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva	68
4.3	Dureza e Microdureza Vickers	71
4.4	Ensaio de Corrosão.....	73
4.4.1	Polarização Potenciodinâmica.....	73
4.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	77
4.5	Caracterização da corrosão	79
5	Conclusões e trabalhos futuros	87
5.1	Conclusões.....	87
5.2	Trabalhos Futuros	88
6.	Referencias.....	89

1. INTRODUÇÃO

A seleção de materiais para aplicações específicas considera essencialmente a combinação mais adequada das características do material de acordo com as condições em que será empregado, considerando sempre os parâmetros que garantam sua integridade estrutural. Muitos dos equipamentos que trabalham em ambientes agressivos, como plataformas *offshore*, apresentam, além de propriedades mecânicas adequadas, uma elevada resistência à corrosão.

A corrosão é um dos principais problemas quanto à prolongação da vida útil e à confiabilidade dos materiais, desta forma uma detalhada compreensão dos seus mecanismos é fundamental para a solução de problemas existentes e futuros. Segundo Fontana (1987), nos Estados Unidos cerca de 30 bilhões de dólares poderiam ser economizados se todas as medidas economicamente viáveis fossem usadas para a prevenção contra corrosão. A *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) em um estudo conjunto com a *U.S. Federal Highway Administration* (FHWA), entre 1999 e 2001, estipula que em países desenvolvidos cerca de 3,6% do PIB se destina a custos diretamente relacionados a problemas por corrosão.

Na indústria *offshore* é comum a utilização de aços inoxidáveis martensíticos como uma alternativa de menor custo em relação aos aços inoxidáveis duplex, por apresentarem boa plasticidade, soldabilidade e facilidade de processamento. Além disso, a presença de cromo, níquel e o baixo teor de carbono tem apresentado um bom desempenho na resistência à corrosão, ductilidade, a resistência mecânica à quente e tenacidade em temperaturas mais baixas (BILMES et al. 2005).

Entre a classe dos aços inoxidáveis martensíticos temos o ASTM A743 CA6NM, um aço inoxidável martensítico macio utilizado na construção de tubulações, mancais, bombas e componentes de turbinas hidrelétricas, devido às suas propriedades mecânicas combinadas com alta resistência à corrosão, cavitação e uma boa soldabilidade (HENKE, 1998; ALMEIDA, 2015).

O CA6NM geralmente passa por processos termomecânicos para obtenção das propriedades mecânicas desejadas, assim o controle dos ciclos dos tratamentos térmicos, para o fabrico ou reparação, pode influenciar, entre outras propriedades, na resistência à corrosão. Em aplicações de grandes sessões, o CA6NM é geralmente soldado por processo de múltiplos passes seguidos por tratamento térmico posterior. Neste processo é necessário um controle de temperatura durante a soldagem para garantir uma tensão residual mínima, pois os aços inoxidáveis martensíticos tendem a formar uma microestrutura frágil e dura na zona termicamente afetada pelo calor da soldagem e no metal de adição, o que pode resultar na aceleração do processo de danos e reduzir sua vida útil. (PRADO, 2004).

Foram realizados diversos trabalhos com o objetivo de estudar os diferentes procedimentos de reparo desse material. Henke (1998) que realizou ensaios de soldagem SMAW (Shielded Metal Arc Welding) pela técnica da dupla camada, utilizando o CA6NM como metal de base e o AWS 5.22 EC410NiMo, ENiCrFe-2 e E309L-15 como metais de adição, comparando e almejando dispensar o tratamento térmico posterior. Santos (2013) determinou a emissividade do processo de solda e analisou a microestrutura do CA6NM e do metal de adição AWS 5.22 EC410NiMo. Guimarães (2017) estudou a influência da temperatura de pré-aquecimento e de interpasse sobre sua microestrutura. Santos (2018) propôs a otimização do processo de solda de múltiplos passes para este aço. Gonçalves Filho (2014) estudou a resistência a corrosão do aço inoxidável CA6NM em 3 diferentes eletrólitos com o intuito de caracterizar seu comportamento em diferentes ambientes.

Tendo em vista que existem diversos métodos de reparos estudados e que estes causam mudanças microestruturais e conseqüentemente das propriedades do material, é importante verificar se os diferentes requisitos para sua utilização em determinado ambiente continuam sendo atendidos como previsto, como por exemplo a resistência à corrosão na área reparada. Desta forma, este trabalho tem o intuito de entender o comportamento eletroquímico do aço inoxidável ASTM A743 CA6NM após o reparo realizado por soldagem GMAW (Gas Metal Arc Welding) em múltiplos passes.

1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1.1. Objetivo Geral

- Analisar e caracterizar o comportamento eletroquímico do aço ASTM A743 CA6NM após processo de soldagem GMAW com metal de adição AWS 5.22 EC410NiMo por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica em meio eletrólito de 3,5% NaCl.

1.1.2. Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Analisar as diferenças microestruturais após o procedimento de reparo realizado por soldagem GMAW em múltiplos passes;
- Verificar a composição das diferentes regiões microestruturais;
- Verificar perfil de dureza após o processo de soldagem;
- Caracterizar o comportamento eletroquímico por meio de ensaios de polarização potenciodinâmicos e de espectroscopia de impedância eletroquímica;

- Caracterizar morfologicamente o processo corrosivo por meio de microscopia confocal a laser e eletrônica de varredura.

1.2. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho é dividido em seis capítulos distintos. O primeiro apresenta uma breve introdução sobre o estudo proposto assim como sua motivação. O segundo compreende a revisão bibliográfica sobre aços inoxidáveis, aços inoxidáveis CA6NM e sua metalurgia, arame tubular AWS 5.22 EC410NiMo, corrosão, técnicas e métodos eletroquímicos. O terceiro apresenta os materiais e a metodologia utilizada na pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

Talbot (1998) refere-se a aços inoxidáveis como uma família de diversas ligas de ferro e cromo contendo ou não outros elementos de liga. Para ser classificado como um aço inoxidável é preciso que a liga metálica contenha ao menos 12% de cromo em sua composição (HOLMBERG,2008). Este nível de cromo, quando em contato com o oxigênio, permite a formação de uma película de óxido que proporciona propriedades anticorrosivas. A resistência à corrosão melhora ainda mais com adições de cromo para pelo menos o nível de 30% (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Estes aços são geralmente ligados com níquel e molibdênio, o que aumenta ainda mais suas propriedades de resistência à corrosão (ASM HANDBOOK,2005; HOLMBERG,2008). Devido a esta característica, os aços inoxidáveis são os materiais mais utilizados em uma variedade de situações onde o ambiente é corrosivo, seja em temperatura ambiente ou elevada. Além disso, os aços inoxidáveis não sofrem transição dúctil/frágil que causa tantos problemas em aços ferríticos (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006).

As microestruturas dos aços inoxidáveis são funções da sua composição química; enquanto alguns elementos de liga como cromo, silício, molibdênio, titânio e nióbio (Cr, Si, Mo, Ti e Nb) são estabilizadores da ferrita outros como níquel, carbono, nitrogênio e manganês (Ni, C, N e Mn) são estabilizadores da austenita (ASM HANDBOOK,2005). A microestrutura associada ao processamento termomecânico de fabricação, confere aos aços inoxidáveis propriedades físico-químicas diferentes.

Considerando o efeito dos elementos de liga na microestrutura, foram desenvolvidas equações que agrupam os elementos conforme suas propriedades de geração de ferrita e austenita, denominados, respectivamente, por cromo equivalente (Creq) e níquel equivalente (Nieq).

$$\text{Nieq} = \%Ni + A(\%Mn) + B(\%C) + C(\%N) + D(\%Cu) + E(\%Co) \quad (1)$$

$$\text{Creq} = \%Cr + F(\%Si) + G(\%Mo) + H(\%Al) + I(\%Nb) + J(\%Ti) + K(\%W) + L(\%V) \quad (2)$$

Onde: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L são constantes para um elemento específico, de acordo com as composições químicas empregadas e a forma de resfriamento (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006).

A partir das equações acima pode-se obter o diagrama de Schaeffler (Figura 1) que permite estimar de forma aproximada a microestrutura em função da composição química de diferentes aços ligados ao cromo e ao níquel (TALBOT,1998; ASM HANDBOOK,2005).

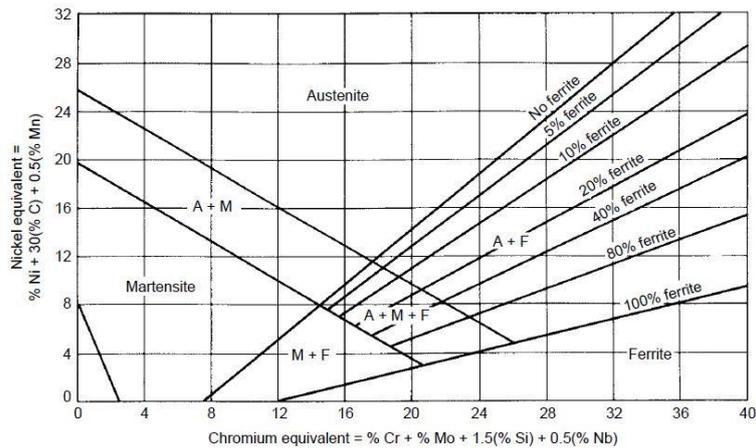


Figura 1: Exemplo de diagrama de Schaeffler (ASM HANDBOOK, 2005)

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua microestrutura, sendo classificados em quatro famílias (austeníticos, ferríticos, duplex e martensíticos). Cada uma delas apresenta suas características gerais em termos de propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ASM HANDBOOK,2005)

2.1.1. Aços Inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos, microestrutura ilustrada na Figura 2, apresentam uma estrutura cristalina cubica de face centrada (CFC) que apresenta estabilidade em uma variedade de temperaturas, estes aços austeníticos são essencialmente ligas ferro-cromo-níquel (Fe-Cr-Ni) e ferro-cromo-manganês-níquel (Fe-Cr-Mn-Ni) sendo os níveis de cromo da ordem de 16 a 25%, o níquel de 7 a 20%, e manganês com menos de 15%. Esse aço apesar de seu alto custo devido à presença de Ni, que é um estabilizador da fase austenita, é o mais produzido atualmente ocupando um amplo mercado, principalmente pela sua alta resistência à corrosão, resistência mecânica a quente e alta soldabilidade (SMITH,1993). A principal vantagem de construção desses aços é a sua variada aplicação em diferentes tipos de ambientes. Outra característica desse material é que eles não são ferromagnéticos, podendo ser utilizados em ambientes onde materiais suscetíveis ao magnetismo não podem ser utilizados (DAVIS,2006)

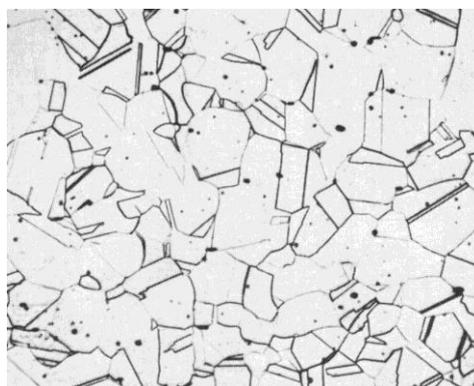


Figura 2: Exemplo de microestrutura austenitica (ASM HANDBOOK,2005)

2.1.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos, microestrutura ilustrada na Figura 3, possuem altos teores de elementos formadores de ferrita. Sua estrutura é cúbica de corpo centrado e sua composição típica de cromo varia de 12 a 17%, (SENDRIX,1996; HOLMBERG,2008). A estrutura ferrítica possui algumas desvantagens de natureza metalúrgica, mas tem algumas vantagens como, por exemplo, maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão sob tensão. Além disso, seu valor é mais acessível devido às baixas adições de níquel. A maior limitação para a utilização do aço ferrítico é a soldabilidade do mesmo; a solda na maioria desses aços é frágil e de menor resistência à corrosão. Entre as principais causas que acarretam o mal desempenho deste material na soldagem encontra-se a formação parcial da martensita, mesmo com baixo conteúdo de carbono, a precipitação de carbonitretos de cromo e o crescimento excessivo do tamanho do grão nas regiões soldadas (MARIO,2001).

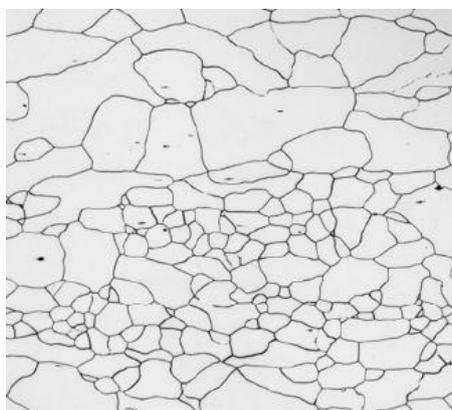


Figura 3: Exemplo de microestrutura de aço ferrítico (ASM HANDBOOK,2005)

2.1.3. Aços Inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis do tipo duplex são ligas metálicas constituídas por estrutura bifásica com estrutura aproximada de 50% de ferrita e 50% de austenita, ilustrado na Figura 4, devido à presença de estabilizantes ferríticos e austeníticos, sendo assim levemente magnética. Possui maior resistência à corrosão sob tensão quando comparado à liga puramente austenítica, melhor tenacidade e ductilidade que as ligas ferríticas. O grupo duplex apresenta propriedades intermediárias entre os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sendo a principal característica que o diferencia de ambos o seu alto limite de resistência e o módulo de elasticidade que são até duas vezes maiores que dos aços inoxidáveis austeníticos (REICK et al, 1992). Eles são geralmente utilizados em partes de maquinário que sofrem maior estresse e em áreas como a de óleo e gás, petroquímica e indústria *offshore* (HOLMBERG,2008).

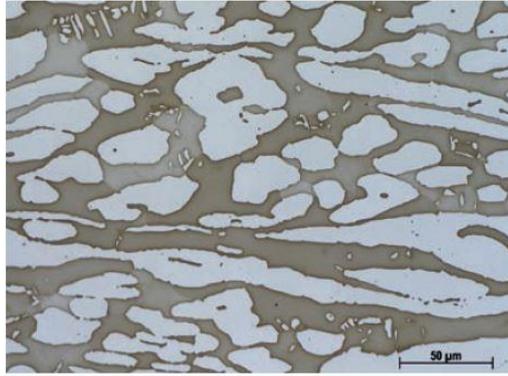


Figura 4: Exemplo de microestrutura duplex, austenita em branco e ferrita mais escuro (OUTOKUMPU,2013)

2.1.4. Aços Inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos, microestrutura ilustrada na Figura 5, são ligas de estrutura cristalográfica tetragonal de corpo centrado (TCC), sendo fundamentalmente ligas de Fe-Cr-C, com concentrações entre 12% e 18% de cromo e maiores teores de carbono em comparação com os aços ferríticos e austeníticos. O acréscimo de carbono aumenta a dureza e a resistência ao desgaste deixando os aços martensíticos com maior resistência quando comparados aos demais aços inoxidáveis, porém apresentam menor resistência à corrosão. Muitas vezes costumam passar por processos térmicos para a obtenção da microestrutura e propriedades mecânicas desejadas, sendo comumente austenitizados e em seguida resfriados a uma taxa determinada para a produção de martensita; após, realiza-se o tratamento de revenido para o aumento da ductilidade e alívio de tensões internas provocados pelo tratamento térmico de tempera (SENDRIX,1996; ASM HANDBOOK,2005).

Aços martensíticos são conhecidos pela moderada resistência à corrosão, possuindo uma ampla faixa de resistência mecânica e custo relativamente baixo. São resistentes à erosão e à oxidação até temperaturas próximas de 600°C, devido à combinação de elevada resistência ao desgaste e uma certa proteção contra corrosão esses aços são muito utilizados em turbinas hidrelétricas (SMITH, 1993; HOLMBERG, 2008), são considerados os mais difíceis de soldar entre os aços inoxidáveis devido à presença de martensita que é em geral uma estrutura dura e frágil, que depende do teor de carbono do material e dos processos termomecânicos pelo qual o mesmo passa (VAZ,2004). Um grande problema na soldagem desses aços é a possibilidade de fissuração, uma vez que a martensita é uma fase que apresenta alta fragilidade e dureza, as quais aumentam com o teor de carbono (ASM HANDBOOK,1995).

Buscando melhorias para o problema de fissuração e baixa resistência a corrosão quando comparado com os demais aços inoxidáveis, foram desenvolvidos na década de 60 os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), como por exemplo, o ASTM A743 CA6NM que possui menor teor de carbono e pequenas adições de níquel e molibdênio. Um dos principais fatores que levaram ao desenvolvimento deste foi a necessidade de se diminuir os defeitos causados durante a solidificação do material, em um processo de

fundição tais como: segregações, formação de trincas a quente e micro rechupes que resultavam em peças fundidas defeituosas, com baixa soldabilidade e que prejudicavam a soldagem tanto de reparo, quanto durante a própria construção de peça (NALBONE,1992).

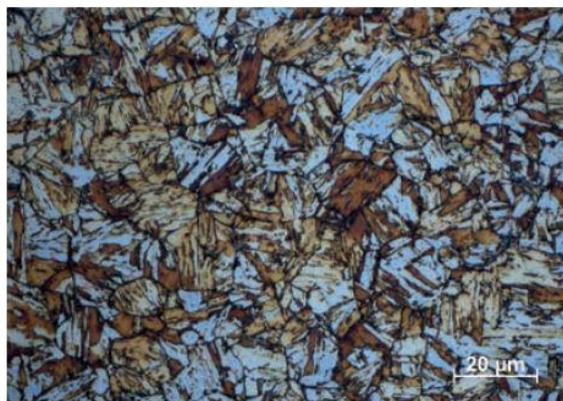


Figura 5:Exemplo de estrutura do aço inoxidável martensítico (OUTOKUMPU,2013)

2.2. O AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ASTM A743 CA6NM

O aço inoxidável martensítico CA6NM é um aço desenvolvido na década de 1960 na Suíça com o objetivo de melhorar a soldabilidade de aços inoxidáveis martensíticos comuns. Segundo a norma ASTM A743 é um aço que possui 11,5% e 14% de cromo ligados ao níquel e ao molibdênio, contendo 0,06% no máximo de carbono, a faixa permissível de sua composição é apresentada Tabela 1.

Tabela 1:Composição do ASTM A473 CA6MN

Elemento	% em peso
C	0,06 max
Mn	1,00 max
Si	1,00 max
P	0,04 max
S	0,03 max
Cr	11,50 – 14,00
Ni	3,50 – 4,50
Mo	0,40 – 1,00

Fonte: ASTM International,2013

Apresenta excelentes combinações de propriedades mecânicas, resistência a corrosão, ao desgaste abrasivo e alta tenacidade. Devido à sua microestrutura martensita que é formada a partir da combinação dos elementos de liga e do tratamento térmico de tempera (STROBEL,2005). É utilizado especificamente em aplicações que requerem alta resistência mecânica aliada à resistência à corrosão e à dureza, tendo rápida aceitação na fabricação de componentes de grandes seções, como rotores de turbinas hidroelétricas e componentes na indústria química e de petróleo, devido às excelentes combinações de propriedades mecânicas, resistência à corrosão e erosão, acompanhadas de alta temperabilidade (HERNANDEZ, 2009)

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados com base em sua composição, utilizando o sistema de designação do *High Alloy Product Group of the Steel Founders Society of America*, grupo que substituiu o ACI (*Alloy Casting Institute*) que anteriormente administrava estas designações (ASM, 2004). A classificação do ACI baseava-se na aplicação do material e sua composição química, assim. A letra “C” da denominação do aço CA6NM refere-se a sua resistência em meios corrosivos. A letra “A” indica os teores percentuais de cromo e níquel, como apresentado na Figura 6. O número que segue as duas primeiras letras, da nomenclatura dos aços CA6NM, indica o teor máximo percentual x100 de carbono. Por último, as letras subsequentes, correspondem à primeira letra dos elementos de ligas presentes no material, neste caso, níquel (N) e molibdênio (M) (GOUVEIA,2008).

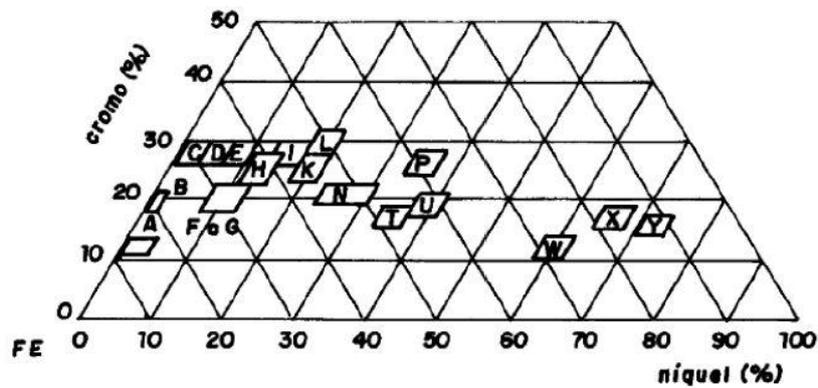


Figura 6: Esquemático para nomenclatura das ligas de aço inoxidável com base nas faixas de teores de Ni e Cr.(ASTM,2013)

2.3. METALURGIA DO AÇO INOXIDÁVEL ASTM A743 CA6NM

O CA6NM é um aço inoxidável martensítico macio que pelos cálculos de cromo e níquel equivalentes apresentam valores de aproximadamente 13,23% (Cr) e 4,76% (Ni), está localizado no campo bifásico martensítico/ferrítico como ilustrado na Figura 7.

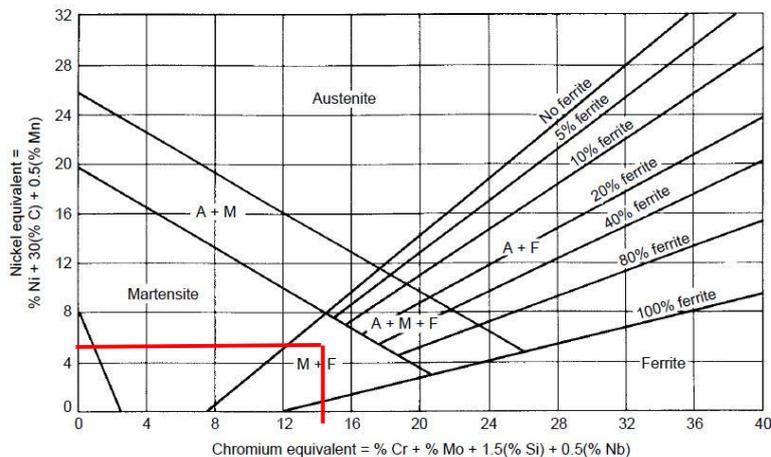


Figura 7: ASTM A743 CA6NM no diagrama de Schaeffler. Adaptado de (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

A martensita é uma fase metaestável, não prevista pelo diagrama de equilíbrio, é formada pelos átomos do carbono ocupando os retículos do arranjo atômico austenítico. (DOSSETT; BOYER, 2006; MODENESI et al., 2012). As duas principais morfologias da martensita são ripas e placas, como apresentado na Figura 8. No aço CA6NM, a estrutura martensítica está presente em forma de ripas paralelas entre si, com mesma orientação cristalográfica, formando blocos (ALMEIDA, 2015).

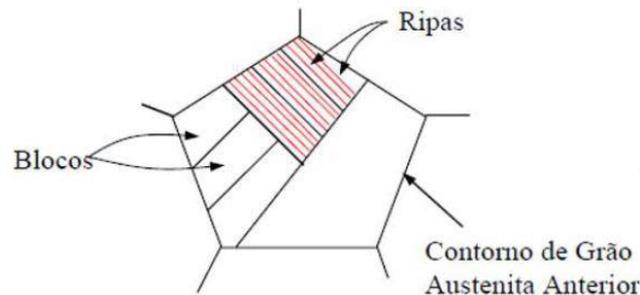


Figura 8: Representação da morfologia martensítica (ALMEIDA, 2015).

2.3.1. Martensita revenida

O processo de revenimento da martensita aumenta consideravelmente a tenacidade e ductilidade, em alguns casos, sem redução substancial da resistência mecânica plástica. Dessa maneira, a matriz que é dúctil é reforçada pela cementita, que por meio de um processo de difusão do carbono se precipita em fases mais estáveis de ferrita e cementita, como demonstrado na reação abaixo, onde a martensita monofásica, que está supersaturada em carbono se transforma em martensita revenida, composta por ferrita e cementita (LESLIE,1991; GOUVEIA,2008)

Martensita (TCC, fase única) → Martensita Revenida (α + cementita (Fe_3C))

2.3.2. Austenita retida

Segundo Crawford et al (1982) a austenita retida é proveniente da têmpera dos aços onde não ocorre a completa transformação da microestrutura em martensita. É comumente pesquisada somente após o processo de revenimento, pela pequena utilização do aço no estado como temperado aliado a pequena porcentagem, quando não sua completa ausência na microestrutura. Sabe-se que a fração volumétrica de austenita retida proveniente do revenido depende, da composição química do aço, da temperatura de revenido, tempo e da velocidade de resfriamento (CRAWFORD et al, 1982).

2.3.3. Ferrita Delta

A ferrita- δ resulta dos elementos promotores de ferrita da liga, sendo o principal o cromo, durante a solidificação e processamentos termomecânicos, podendo ser benéfica ou maléfica a depender do local (metal de base ou metal de solda), da fração volumétrica e da aplicação da liga. (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). De modo geral aparece em maiores proporções próximas a linhas de

fusão, quando realizado a solda. Essa presença costuma ser justificada pelo alcance de temperaturas superiores a temperatura de transformação ferrítica, alcançada em regiões próximas as linhas de fusão (BEHENE, 2014). Segundo Hernandez (2009) a presença de ferrita- δ retida no material pode acarretar menores valores de tenacidade, uma vez que o carbono não é dissolvido em sua matriz durante um resfriamento mais lento podendo formar precipitados em seu contorno. Autores como Mokhtabad Amrei (2015) afirmam que a estrutura da ferrita- δ revelada pelo reagente Kalling no CA6NM pode apresentar o formato de cânions, como denota a Figura 9 e Figura 11b.

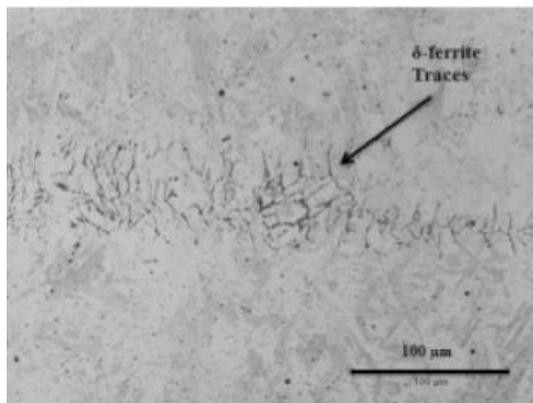


Figura 9: Traços de Ferrita Delta na matriz martensítica do metal de solda com composição química similar ao CA6NM. (MOKHTABAD AMREI et al., 2015)

2.3.4. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos de tempera e revenido realizados no aço CA6NM são essenciais para a obtenção da microestrutura martensítica, e consequentemente das propriedades mecânicas que o torna tão atraente para as aplicações no qual é utilizado (GOOCH, 1995).

Neste aço, a tempera ocorre com a elevação da temperatura para um ponto de austenitização entre 950 - 1050°C, seguido por resfriamento, suficientemente rápido, para uma temperatura inferior à de formação da martensita (ALMEIDA, 2015). Nesse intervalo, ocorre a dissolução de carbonetos e a decomposição da ferrita delta. A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois esta leva a baixos valores de tenacidade devido à não dissolução dos carbonetos e ao mesmo tempo não deve ser muito alta, para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos. Deste modo, deseja-se obter uma martensita mais homogênea, levando a melhores propriedades mecânicas.

Após a tempera realiza-se o tratamento térmico de revenimento, aquecendo a peça a uma temperatura entre 565°C e 620°C, resfriando-a posteriormente, assim o carbono, por um processo difusional, se precipita nas fases de ferrita e cementita (GYSEL, 1982). Na maioria dos aços martensíticos, como os aços CA6NM, o revenido é utilizado com a finalidade de aumentar a tenacidade e a ductilidade, pois ocorrem fenômenos como segregação do carbono, precipitação dos carbonetos, alívio de tensões residuais provenientes

da têmpera e a recuperação e recristalização da estrutura martensítica (ALMEIDA, 2015).

O aço CA6NM possui alta temperabilidade, como demonstra a Figura 10 no diagrama de transformação por resfriamento contínuo (TRC), mesmo com resfriamentos mais lentos não há a formação de constituintes diferentes da martensita. Cada curva apresenta a dureza subsequente ao resfriamento demonstrando a dureza média alcançada, a dureza da martensita depende do % de carbono encontrado na estrutura, assim cada liga apresenta uma dureza diferente mesmo quando comparado a outros aços martensíticos (CRAWFORD, 1974)

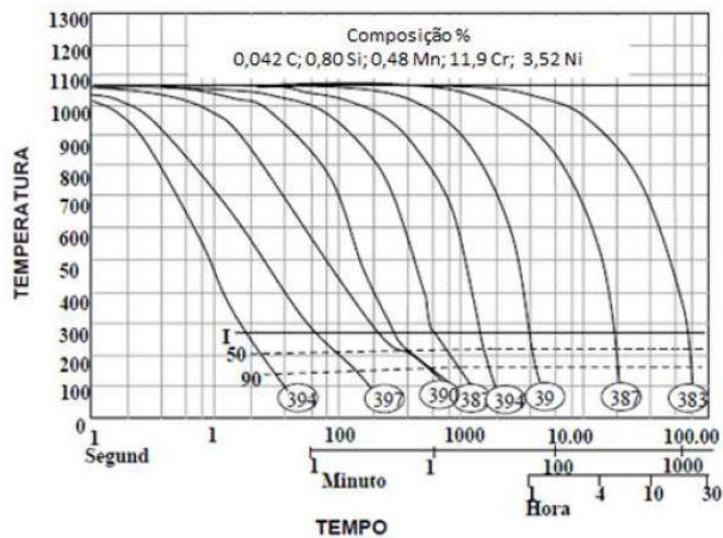


Figura 10: Diagrama TRC de um aço CA6NM, mostrando alta temperabilidade (CRAWFORD, 1974)

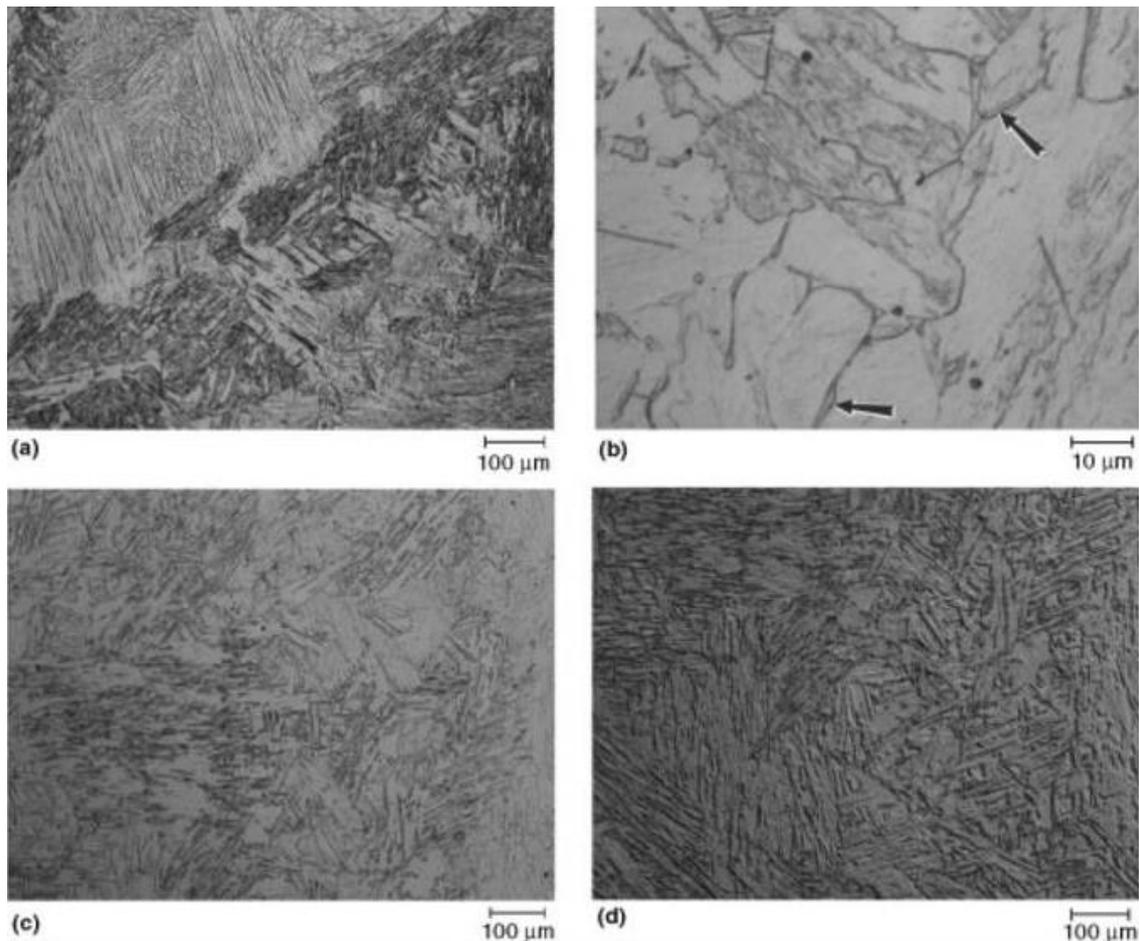


Figura 11: Microestrutura martensítica do aço CA6NM após fundição contendo ferrita- δ (b). (a) e (b) atacados com o reagente Ralph. (c) e (d) atacados com 15 HCl - 10 C₂H₄O₂ - 10 HNO₃. Em (d), mesmo campo mostrado em (c) mas com o contraste diferencial de interferência Nomarski. (ASM HANDBOOK, 2005)

A depender da aplicação do material alguns autores recomendam um duplo revenimento para diminuir a dureza do aço, quando a dureza de projeto não é alcançada com um único revenimento, geralmente recomenda-se um revenimento a 670°C e outro a 607°C (NACE, 1980). O aquecimento a 670°C seguido por resfriamento promove o revenimento da martensita, culminando na formação de uma nova martensita devido à transformação da austenita retida que o material contém, criando interfaces martensita revenida/austenita e nova martensita/austenita retida (GYSEL; NABONE, 1982). Estas interfaces funcionam como pontos para a nucleação de austenita durante o segundo revenimento aumentando a quantidade de austenita retida, diminuindo a dureza, e refinando a microestrutura (BILMES et al, 2001).

Durante o resfriamento, pode ocorrer a formação de pequenas quantidades de ferrita delta na transição de ferrita e austenita. No resfriamento subsequente, a austenita começa a se transformar em martensita, aproximadamente entre 200 e 250°C, independente da taxa de resfriamento. Quando acontece o resfriamento completo após o processo de solda por exemplo, o material apresenta a estrutura martensítica revenida, com 1 a 10% de ferrita delta e austenita retida (PEREIRA, 2000). Com a diminuição da velocidade de

aquecimento há um maior tempo para a ferrita se decompor transformando-se em austenita e, por conseguinte após um resfriamento mais acelerado, em martensita. Assim a quantidade de ferrita delta no material fundido, se mantém em níveis baixos na ordem de 3% (HENKE,1998). Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita com pequenas quantidades de ferrita delta e podendo ter austenita retida. Além destas fases, a literatura tem mostrado a presença de outras fases como carbonetos que podem precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, ao qual o material possa ter sido submetido (LEEM et al, 2001).

2.3.5. Soldabilidade do Aço CA6NM

O CA6NM tem como uma de suas principais propriedades a sua alta soldabilidade devida à formação de martensita de baixo carbono, característicos dos aços martensíticos macios (STROBEL,2005). Para a soldagem deste, é desejável que o procedimento seja realizado com um material de composição química semelhante afim de reduzir a elevada dureza da solda. Segundo Guimarães (2017) e Santos (2018) o preaquecimento no processo de soldagem, acima de 100°C e o controle das temperaturas de interpasse, entre 100 e 200°C, devem ser controladas para que cada cordão de solda seja revenido pelos passes subsequentes, diminuindo a dureza e aliviando tensões residuais.

Quando o aço CA6NM é soldado pelo processo de múltiplos passes, formam-se duas regiões denominadas, Zona de Fusão (ZF) e Zona Termicamente Afetada (ZTA). A ZF corresponde à região onde houve a fusão e a solidificação do metal. A ZTA é a região do metal de base próxima à zona de fusão, apresentando um ciclo térmico de rápido aquecimento, seguido de rápido resfriamento, resultando em alterações de microestrutura e/ou propriedades (OKUMURA; TANIGUCHI, 1982). Existem diversos estudos para a investigação dessas regiões formadas após a soldagem. Estudos como o de Mirakhorli et al (2017) verificou que são formadas diferentes ZTAs, com microestruturas distintas após o processo de soldagem. Carrouge et al (2002) classificou 5 diferentes zonas dentro da ZTA, que são afetadas de forma diferente pelo processo de soldagem, formando variações na estrutura. Como ilustrado na Figura 12 as 5 zonas são:

- Zona 1: Zona parcialmente fundida;
- Zona 2: Completa transformação para ferrita delta com significativo crescimento de grão;
- Zona 3: Austenita se transforma parcialmente em ferrita delta no aquecimento;
- Zona 4: Martensita se transforma completamente em austenita no aquecimento;
- Zona 4 A: zona com recristalização, possível crescimento de grão e dissolução de carbonetos;
- Zona 4 B: zona com recristalização parcial e dissolução de carbonetos;
- Zona 4 C: zona sem significativo dissolução de carbonetos.

- Zona 5: Martensita se transforma parcialmente em austenita no aquecimento.
- Zona 5 A: zona em que a austenita formada no aquecimento se transforma em martensita virgem no resfriamento;
- Zona 5 B: zona em que a austenita formada no aquecimento se permanece estável e retida no resfriamento, ocasionando em uma pequena redução da dureza.

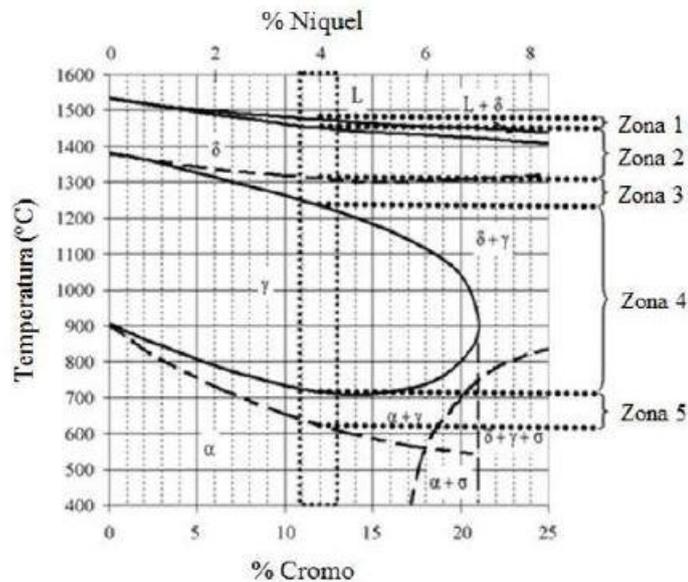


Figura 12: Diagrama de fase CA6NM indicando as diferentes ZTA presentes após processo de soldagem. (THIBAULT et al., 2009; ALMEIDA, 2015)

Thibault et al. (2009) afirmam que a Zona 1 não pode ser observada através de micrografias, por se formar na linha de fusão; a Zona 2 apresenta grãos mais grosseiros, em que a transformação da ferrita delta está completa; a Zona 3 é bifásica, com ferrita- δ em contornos de grãos austeníticos; a fronteira entre as Zonas 4 e 5 é diferenciada pela dureza, porém, a Zona 5 se confunde com o metal de base, portanto não há diferença visível.

2.3.6. Tensões residuais

As tensões residuais, muitas vezes chamadas de tensões internas são tensões que existem em um corpo quando todas as cargas externas são removidas. Geralmente se manifestam em um corpo que tenha sido submetido a variações de temperatura não uniforme, como as que ocorrem durante a soldagem. Estas podem causar problemas como fissuras induzidas por hidrogênio e fissuras por corrosão. Tratamento térmico pós soldagem é geralmente utilizado para reduzir as tensões residuais pelo alívio de tensões em soldas de aços. Outras técnicas, como pré-aquecimento e vibrações também são utilizados para alívio de tensão (KOU, 2003).

2.4. ARAME TUBULAR AWS 5.22 EC410NIMO

No processo de soldagem do CA6NM recomenda-se a utilização de materiais com composição química e propriedades semelhantes. Para a

soldagem do aço inoxidável martensítico macio é recomendado que o material consumível utilizado apresente deposição de baixo teor de carbono e hidrogênio, cerca 13% de cromo, 4% de níquel e 0,4% de molibdênio (VAZ, 2004). Ao se considerar essas características o arame Tubular AWS 5.22 EC410NiMo é um dos principais materiais de adição, desenvolvido exclusivamente para os processos de soldagem em turbinas fabricadas com o aço inoxidável CA6NM, denominado como “*metal cored*”, depositando metal de solda contendo 13% Cr, 4% Ni e 0,4% Mo e apresenta uma microestrutura constituída por martensita macia, como observa-se na Figura 13.

Tabela 2: Composição química do arame tubular AWS 5.22 EC410NiMo

Elemento	% em peso
C	0,06máx.
Mn	1,50máx.
Si	1,00máx.
P	0,030máx.
S	0,025máx.
Cr	11,50 – 14,50
Ni	3,00 – 5,00
Mo	0,40 – 1,00

Fonte: (DIN EN ISO 17633:2006-06, 2006)

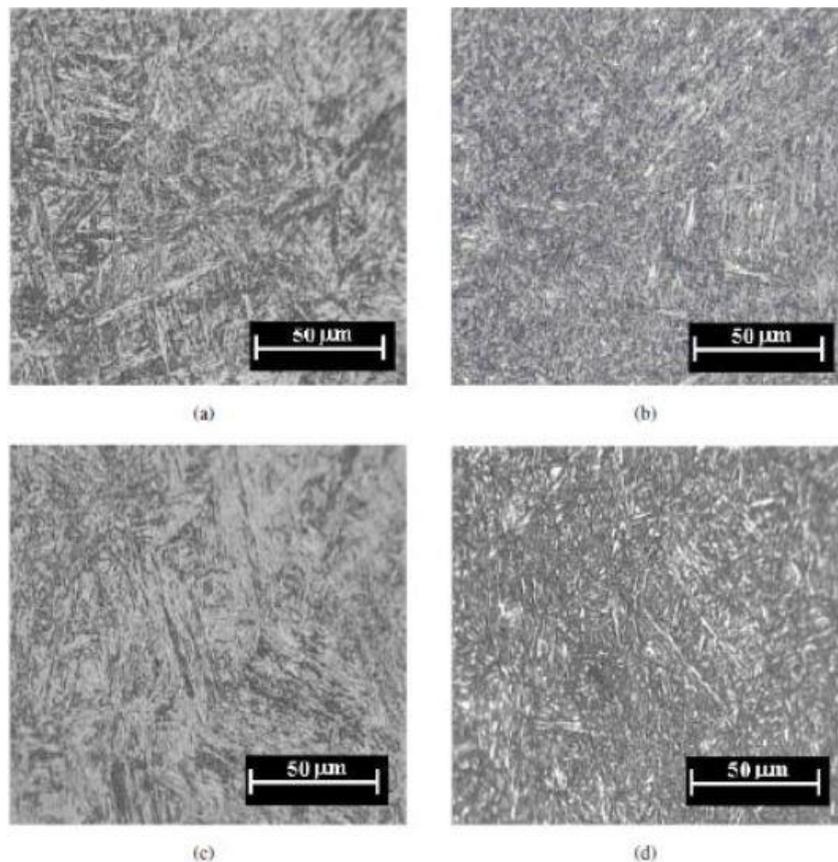


Figura 13: Micrografias representativas do metal de solda depositado pelo arame tubular AWS 5.22 EC410NiMo com mistura de 96%Ar e 4%CO₂ na condição de “como soldado” (a) e tratado termicamente (b) e com mistura de 98%Ar e 2%O₂ nas condições de “como soldado”(VAZ,2004)

2.5. CORROSÃO

A Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão em inglês *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), descreve o processo corrosivo como a reação química ou eletroquímica irreversível e interfacial, aliada ou não a esforços mecânicos, que tem por resultado a degradação do material em um meio corrosivo.

Segundo Gentil (1996) e Mattson (1999) quando os metais passam por algum processo metalúrgico, eles são transformados do estado estável, termodinamicamente, de minério para o estado metálico, que é mais energético que o estado anterior, como ilustrado na Figura 14. Portanto, na maioria dos metais expostos ao meio, existe uma força motriz para que eles retornem aos compostos estáveis semelhantes aos encontrados antes dos processos metalúrgicos. Portanto corrosão é, do ponto de vista termodinâmico, o processo pelo qual o metal retorna a um estado menos energético, tendendo ao equilíbrio termodinâmico. Para a maioria dos metais isso significa a formação de óxidos e sulfetos similares aos minérios dos quais se originaram, ou seja, anterior ao processo metalúrgico (GENTIL,1996). Essa reação é de grande importância e, em geral, é decisiva para a definição da taxa de corrosão. (MATTSON, 1999).

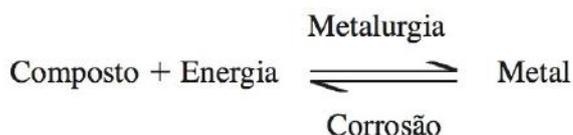


Figura 14: Conceito energético do processo metalúrgico/corrosivo (Gentil, 1996)

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, pode-se ocorrer sobre diversos materiais, sejam metálicos como aço, ferro ou as ligas de cobre, ou não metálicos como plásticos, cerâmico ou concreto, transformando-os de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam, afetando a microestrutura, as propriedades mecânicas e a aparência física dos materiais. (GENTIL, 1996; PEREZ,2004).

2.5.1. Mecanismos de corrosão

Segundo Matsson (1999) o processo corrosivo pode ocorrer devido a reações químicas e reações eletroquímicas, que se passam geralmente na superfície entre o material e o meio corrosivo. O que diferencia os dois processos são as características na qual ocorrem.

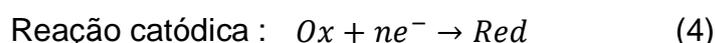
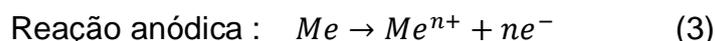
- **Corrosão eletroquímica**, ocorre através de reações de eletrodos, geralmente em um ambiente úmido como em soluções aquosas, corrosão atmosférica sob a influência de filmes úmidos na superfície, bem como corrosão no solo auxiliado pela umidade.
- **Corrosão química**, ocorre sob a influência de gases secos, por exemplo, oxidação a alta temperatura ou líquidos orgânicos isentos de água.

2.5.2. Processo eletroquímico

Como a corrosão metálica é quase sempre um processo eletroquímico, é importante compreender a natureza básica de reações eletroquímicas.

Por definição, reação eletroquímica é uma reação química envolvendo a transferência de elétrons por meio de processos de oxidação e redução, simultâneos e codependentes provenientes da transferência de elétrons de uma área anódica, para uma área catódica, através de um meio eletrólito. O conjunto desses parâmetros é comumente definida como célula eletroquímica (GENTIL, 1996; ASM HANDBOOK, 2005; ROBERGE, 2008).

A reação de oxidação e redução ocorre nos metais da seguinte forma:



Assim a reação para uma barra de zinco por exemplo ocorre como se segue:

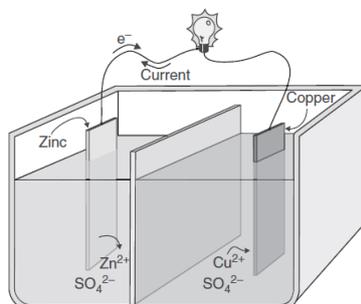
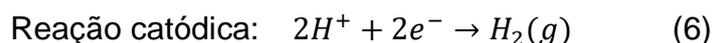
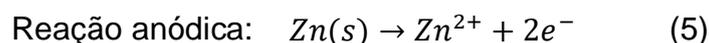


Figura 15: Modelo de célula/pilha eletroquímica (ROBERGE,2008)

Na Figura 15 a região anódica é onde ocorre a dissolução do metal (oxidação), ou seja, um processo de corrosão, e a reação catódica (redução) conduz à redução de elementos presentes no meio sem a participação do metal sobre o qual ela ocorre (GENTIL, 1996). Assim o mecanismo de corrosão eletroquímica, conhecido como célula ou pilha de corrosão depende então de quatro elementos essenciais para ocorrer:

- Uma região onde ocorre a reação anódica, denominada assim de área anódica;
- Uma região distinta da anódica, onde se passa a reação catódica, denominada de área catódica;
- Uma ligação metálica que une ambas as áreas e por onde fluem os elétrons da reação anódica;

- d) Um eletrólito em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde fluem os íons resultantes de ambas as reações.

De modo geral a corrosão quando ocorre em um metal em meio eletrólito apresenta reações anódica e catódicas ocorrendo simultaneamente no mesmo objeto, como representado na Figura 16.

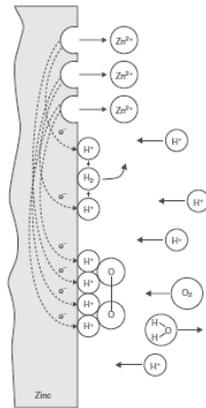


Figura 16: Representação eletroquímica do processo corrosivo em uma barra de zinco imerso em ácido clorídrico (ROBERGE,2008)

Durante o processo corrosivo de origem eletroquímica as reações entre os eletrodos e o eletrólito estão associadas entre si. A quantidade de elementos convertidos em íons está diretamente relacionada com a superfície exposta do metal. Isto é expresso na lei de Faraday. Assim, em reações eletroquímicas, a velocidade do processo corrosivo está diretamente ligada com a corrente elétrica associada a superfície exposta do metal. (MATTSSON,1999)

2.5.3. Potencial de eletrodo

Segundo Gentil (1999), um material quando imerso em uma solução eletrolítica estabelece uma diferença de potencial entre a fase sólida e a líquida. Essa diferença de potencial é simultaneamente de origem elétrica e química, caracterizando assim uma diferença de potencial eletroquímico. Esse potencial é a diferença entre o potencial do metal (E_{Metal}) e o da solução ($E_{Solução}$)

$$E = E_{Metal} - E_{Solução} \quad (7)$$

A diferença de potencial é entendida pela teoria da dupla camada, onde se define que em um determinado momento partes do metal apresentam uma determinada carga elétrica com excesso ou déficit de elétrons. A região de interface que pertence a solução possui dipolos que se orientam de acordo com a carga elétrica presente na superfície metálica, alguns desses íons ficam adsorvidos na superfície metálica e outros ficam envoltos pelas moléculas polares, o conjunto desses íons adsorvidos e envoltos é o que caracteriza a dupla camada, fenômeno ilustrado na Figura 17 (GENTIL,1999).

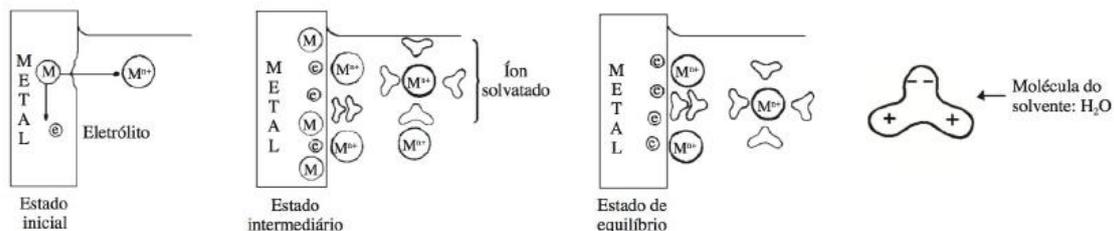


Figura 17: Ilustração da dupla camada elétrica (GENTIL,1999)

Caso o potencial do metal for maior que o da solução, a tendência espontânea é que os íons metálicos tentem passar para a solução, ficando o metal com carga elétrica negativa, pois os elétrons não podem existir livres na solução. Portanto o potencial elétrico da peça diminui e dificulta a passagem dos íons do metal para a solução, que ocorrerá até que seja alcançado o equilíbrio. Nesse caso o metal terminará com um potencial negativo em relação à solução. O contrário também ocorre quando o potencial do metal é menor que o da solução, ao final da reação o metal terá um potencial positivo em relação à solução. Caso o potencial seja o mesmo para o metal e para a solução, não haverá transferência de íons entre as fases. Portanto o potencial de eletrodo demonstra a tendência de uma reação se passar no eletrodo e qual reação ocorrerá com os elementos da célula eletroquímica (GENTIL, 1999).

2.5.4. Passivação

O comportamento passivo, definido por Fontana (1987) como a perda de reatividade química dos metais em condições ambientais específicas, é resultante da reação do próprio processo corrosivo que forma uma camada protetora extremamente aderente sobre a superfície metálica, que isola o metal do ambiente reduzindo o processo de corrosão. As propriedades dessa película protetora variam de acordo com o material que sofre corrosão e do ambiente na qual ele está inserido. O metal ou liga metálica deve possuir em sua composição elementos formadores de oxido que permitam a desenvolvimento de uma película com espessura e aderência suficientes para isolar o material do meio (REVIE e UHLING, 2008).

A passividade é um fenômeno crítico no controle da corrosão, pois protege elementos estruturais que caso contrário não serviriam para determinadas aplicações de engenharia. De modo que o rompimento da película passivadora, leva a grandes falhas de metais e ligas estruturais, causando ataques localizados como pites, ataque por frestas, corrosão por tensão e corrosão-fatiga (GENTIL,1999).

Em estudos do efeito da passividade no comportamento eletroquímico dos metais e suas ligas são realizados por meio das curvas de polarização, que apresentam o seguinte comportamento hipotético de reação ilustrado na Figura 18.

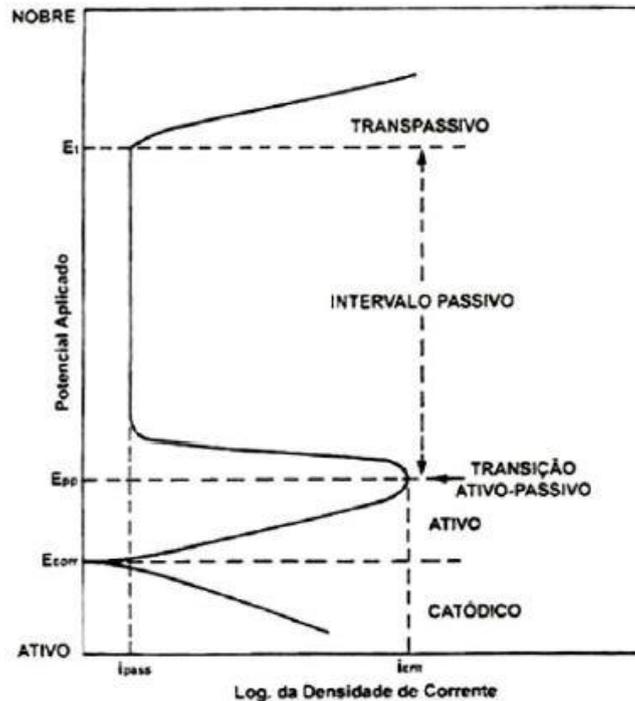


Figura 18: Gráfico de polarização de um aço inoxidável, (JONES, 1995)

O gráfico de polarização pode ser dividido em três regiões:

- **Região ativa:** Caracterizada pelo início do ramo anódico a partir do potencial de corrosão, nesta etapa o potencial e a corrente aumentam até o ponto denominado corrente crítica.
- **Região passiva:** Caracterizada pela formação da película protetora, na região passiva ocorre a diminuição da corrente de corrosão, devido a isolação do metal pela película protetora seguido pelo aumento do potencial até o ponto $E_{pitting}$ ou potencial transpassivo
- **Região transpassiva:** Inicia-se no potencial de pitting ou potencial transpassivo, onde a corrente volta a aumentar indicando aumento da corrosão. Esta transição caracteriza o rompimento da camada passivadora e a exposição do material ao meio.

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada, a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), onde se inicia o ramo anódico (FONTANA,1987).

2.5.5. Tipos de corrosão

Segundo Gentil (1996), existem inúmeras formas de classificar o fenômeno de corrosão, sendo comumente classificado de acordo com a morfologia, as causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo ou pela localização do ataque. A NACE classifica as formas de corrosão em 3 grupos de acordo como se pode observar o fenômeno.

Grupo I: Problemas de corrosão facilmente identificáveis visualmente, Figura 19

- a) Corrosão uniforme, caracteriza-se por uma perda uniforme e regular de metal da superfície corroída.
- b) Corrosão localizada, onde a maior parte da perda de metal ocorre em áreas discretas. Sendo caracterizada como formas puntiformes como pites e frestas devido à diferença de concentração de íons dissolvidos na solução eletrolítica e entre duas regiões da mesma peça do metal.
- c) Corrosão galvânica, causada por contato elétrico entre condutores diferentes em um eletrólito.

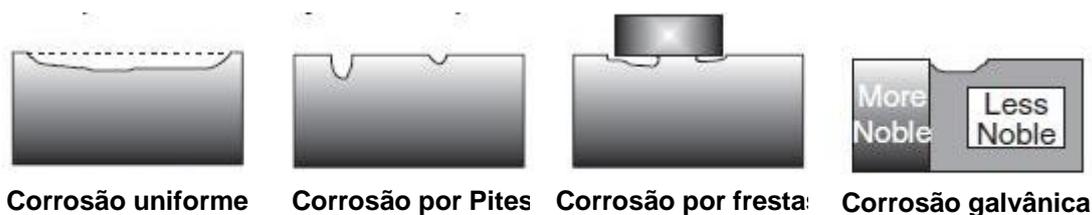


Figura 19: Grupo I, tipos de corrosão identificáveis visualmente (ROBERGE,2008)

Grupo II: Danos por corrosão que podem exigir meios de exame para identificação, Figura 20.

- a) Corrosão devido ao fluxo de elementos, incluem erosão-corrosão, uma forma de ataque causada pelo fluxo de alta velocidade; cavitação causada pelo colapso de bolhas formadas em áreas de baixa pressão em um fluxo; e fricção causada por vibração devido ao movimento relativo de duas superfícies em contato próximo sob carga.
- b) Corrosão intergranular ao longo dos contornos de grão da rede cristalina do metal.
- c) Corrosão seletiva em ligas baseadas em solução sólida e ocorre quando um elemento ou constituinte é removido pelo processo de corrosão. O exemplo mais comum é a perda de zinco do latão, no qual zinco é seletivamente removido da liga de latão cobre-zinco. As propriedades mecânicas da liga são significativamente prejudicadas, uma vez que apenas uma massa porosa de cobre permanece.

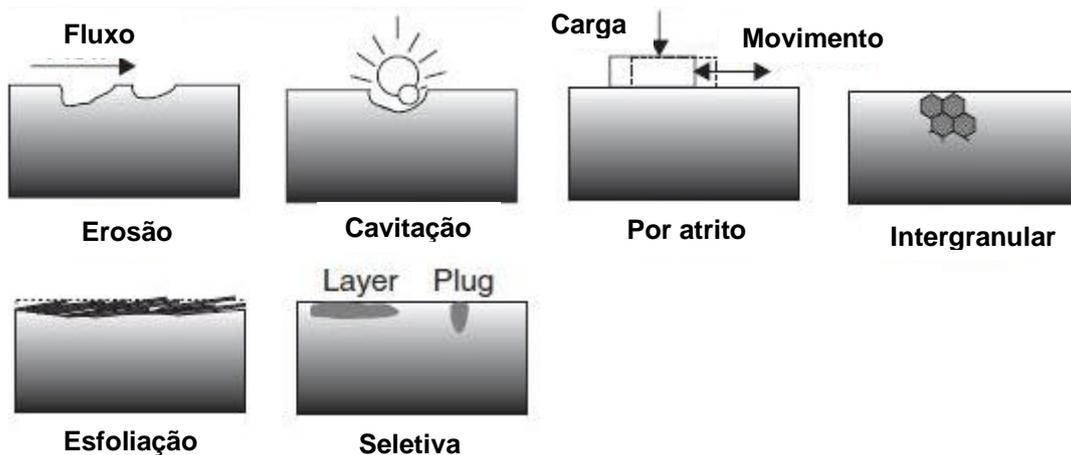


Figura 20: Grupo II: Danos por corrosão que podem exigir meios de exame para identificação (ROBERGE,2008)

Grupo III: Os espécimes de corrosão para esses tipos geralmente devem ser verificados por microscopia de algum tipo, Figura 21.

- a) Os fenômenos de fratura incluem fadiga por corrosão, um fenômeno mecânico realçado por ambientes corrosivos inespecíficos sobre efeitos de carregamento cíclicos. Corrosão sob tensão, forma de corrosão em que o material sofre fratura, devido a propagação de trincas em sua estrutura, quando tensionado em certos ambientes, sob condições tais que nem a sollicitação mecânica nem a corrosão ambiente isoladamente conduziram à fratura.
- b) Corrosão de alta temperatura.

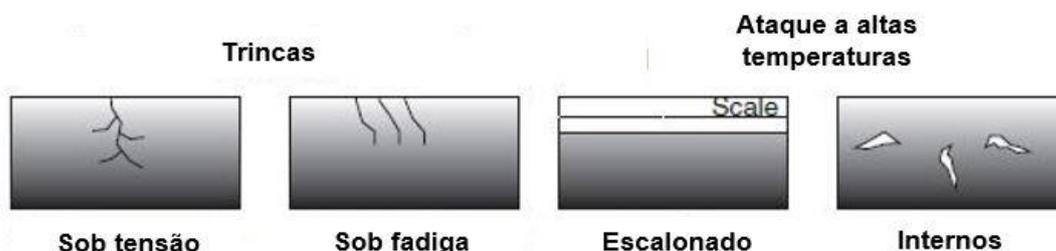


Figura 21: Grupo III tipos de corrosão que necessitam de alguma forma de microscopia para a identificação (ROBERGE,2008)

2.5.6 Corrosão nos aços inoxidáveis

Segundo REVIE e UHLING (2008), os aços inoxidáveis dependem da integridade do filme passivo para manter a baixa taxa de corrosão em soluções aquosas. Qualquer quebra deste filme provavelmente resultará em corrosão localizada, como pittings e corrosão por frestas, podendo também ocorrer corrosão por tensão.

Os aços inoxidáveis expostos à água do mar desenvolvem cavidades profundas (pites) em questão de meses, com os pites geralmente iniciados em fendas ou outras áreas de estagnação do eletrólito (corrosão por frestas). A suscetibilidade à corrosão por pites e por frestas é maior nos aços martensíticos

e ferríticos do que nos aços austeníticos. Ligas que contem molibdênio são ainda mais resistentes a água do mar; no entanto, a corrosão por frestas e pittings dessas ligas eventualmente desenvolvem-se dentro de um período de 1 a 2,5 anos. (REVIE e UHLING, 2008)

2.5.6.1 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que ataca uma área específica deixando as demais regiões praticamente inalteradas, formando cavidades pontiagudas com profundidade maior que o diâmetro, criando concentradores de tensão, sendo considerada por esse motivo uma das formas de corrosão mais prejudiciais (GENTIL, 2011). Esse tipo de corrosão localizada é característica de materiais que apresentam o fenômeno de passividade e resulta da atuação da pilha ativa-passiva em locais onde a camada passiva é rompida ou apresenta defeito superficial localizado, como descontinuidades mecânicas, heterogeneidades microestruturais ou variação na composição, onde se inicia o processo de corrosão (NUNES, 2007).

No processo de corrosão por pites a região onde a película passivadora se rompe atua como o anodo e a superfície como o catodo, resultando em uma pilha ativa-passiva. A quebra da película passivadora geralmente ocorre devido a presença de íons halogenetos (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) que causam a destruição da película passivadora em locais específicos, como ilustrado na Figura 22 (NUNES, 2007). Como o filme passivo não é recuperado rapidamente nos locais expostos e devido a mudança de PH no eletrólito o pite continua a crescer em um processo auto catalítico. (ASM HANDBOOK, 2005).

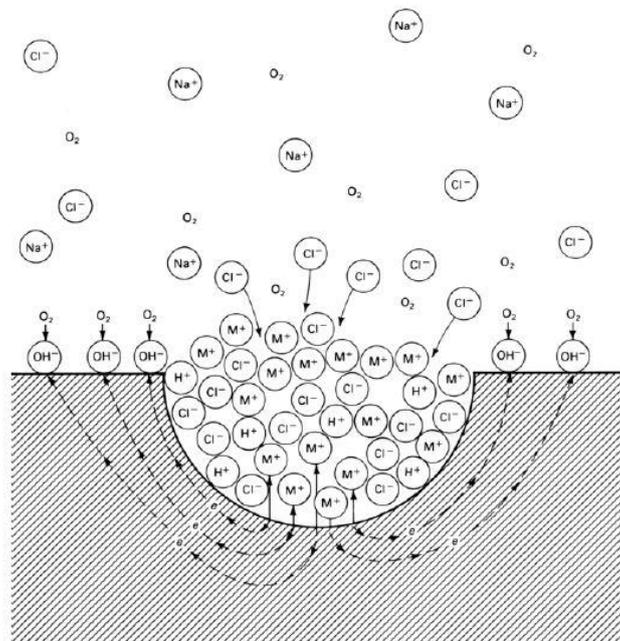


Figura 22: Ilustração do processo auto catalítico no interior de um pite (ASM HANDBOOK, 2005)

Os pites podem apresentar diversos formatos e morfologias distintas a norma ASTM-G46 estabelece padrões visuais para sua classificação, conforme a Figura 23.

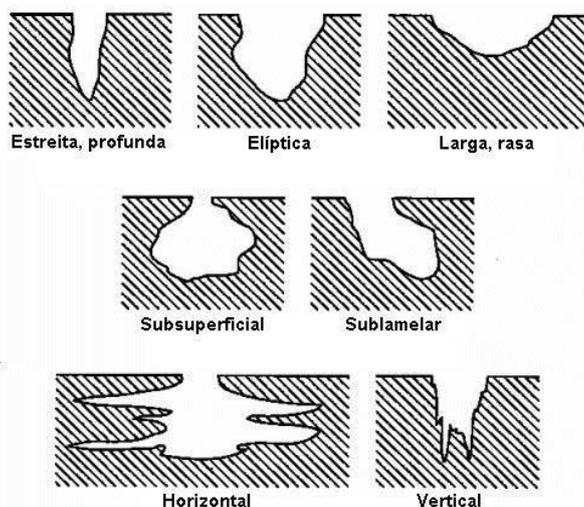


Figura 23: Formas de crescimento de um pite (ASTM G-46)

2.5.6.2 Corrosão sob tensão

As tensões aplicadas a uma estrutura metálica podem interagir em conjunto com o meio ambiente, induzido por efeitos eletroquímicos em meio aquoso, causando falha de estruturas com carregamentos inferiores ao indicado pelas propriedades mecânicas do material. Geralmente essa forma de corrosão é chamada de corrosão sob tensão, quando existem carregamentos estáticos e corrosão-fadiga quando a estrutura falha por carregamentos cíclicos. Outra forma é a fragilização por hidrogênio gerado eletroquimicamente. O hidrogênio que se dissolve na superfície do metal migra para locais com tensões residuais, onde ele pode reduzir a força de ligação entre os átomos do metal facilitando a separação atômica com a tensão local e ou externa (TALBOT,1997).

2.6 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

2.6.1 Tabela de potencial de eletrodo

Para medir o potencial de um eletrodo utilizam-se eletrodos de referência, que possuem um valor potencial já conhecido e constante em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, definido como sendo 0.000 V, medindo assim uma escala relativa a este eletrodo. Outros potenciais de eletrodo referidos a este padrão são aludidos como potenciais na escala padrão de hidrogênio, em inglês *standard hydrogen scale* (SHE). O sinal a ser dado ao potencial é determinado pela direção da reação espontânea no eletrodo quando atrelado a um eletrodo de hidrogênio padrão. Se a reação for na direção da redução, o potencial é positivo e se for na direção da oxidação, é negativo (ROBERGE,2008).

Segundo Gentil (1999), o potencial real de um metal em determinada solução pode depender de vários fatores, entre eles:

- A magnitude das correntes para os possíveis equilíbrios

- O número de reações possíveis em um determinado eletrodo
- Formação de película passivadora
- Formação de ions complexos
- Impurezas na solução
- Temperatura

O eletrodo padrão de hidrogênio, embora preciso na escala não é muito conveniente ao uso, então utilizam-se sub-escalas baseadas em eletrodos que são mais convenientes para trabalho prático. Estes incluem a escala saturada de calomelano, em inglês *saturated calomel scale* (SCE) e a escala de prata/cloreto de prata (Ag / AgCl). Os eletrodos são selecionados de acordo com aplicações específicas por motivos de sensibilidade, de dependência de temperatura, de compacidade ou de não-toxicidade (ROBERGE,2008).

Logo:

$$0.00 \text{ V (SCE)} = + 0.244 \text{ V (SHE)} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$0.00 \text{ V (Ag/AgCl)} = + 0.222 \text{ V (SHE)} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

A tabela de valores dos potenciais de eletrodo padrão das principais reações eletroquímicas constitui a série eletroquímica representada na Tabela 3. Esses valores foram determinados por medidas experimentais diretas ou indiretas, ou mesmo a partir de valores da energia química livre, com base no eletrodo de referência de hidrogênio.

Tabela 3: Tabela de potencial de eletrodo (SHE)

Eletrodo	Potencial de eletrodo padrão (SHE)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+ 1.50
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}$	+ 1.360
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$	+ 1.228
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}_-$	+ 1.065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+ 0.799
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+ 0.789
$\text{Fe}^{2+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{3+}$	+ 0.771
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+ 0.536
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0.520
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0.337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000 (por definição)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	- 0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	- 0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	- 0.250
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	- 0.740
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0.763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	- 1.663
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	- 2.370
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	- 2.714

Fonte: (ROBERGE,2008)

A Tabela 3 apresenta valores para uma concentração de 1mol no eletrólito. Segundo ROBERGE (2008), a lei de Nernst ((8) possibilita o cálculo da força eletromotriz ou potencial de eletrodo em volts para um conjunto redox em função do potencial normal e da concentração das espécies nas soluções. O potencial de equilíbrio redox é definido por:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (8)$$

Onde;

$$R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$T = 298,2 \text{ K (25 } ^\circ\text{C)};$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

2.6.2 Polarização

Quando o metal é imerso em uma solução eletrolítica íons metálicos se dissolvem ou íons da solução penetram no metal, e isso ocorre devido a uma diferença de potencial entre o metal e a solução. Quando ocorre uma perturbação do equilíbrio de um sistema eletroquímico o potencial tende a se deslocar da sua referência em uma direção, a depender da direção e magnitude da corrente que flui através da superfície do metal. Uma vez que existe a passagem de corrente pelo eletrodo, o potencial vai variar em relação ao seu potencial de equilíbrio. Essa variação de potencial é conhecida como polarização e a diferença do potencial do eletrodo polarizado (E) e o potencial de equilíbrio (E_{eq}) é chamada de sobrepotencial (η), (TALBOT,1997; WOLYNEC,2003)

$$\eta = E - E_{equilibrio} \quad (9)$$

Segundo Talbot (1997) e Roberge (2008) o processo geral de polarização é regido por três diferentes aspectos, sendo a polarização total a soma dos três fatores.

- **Polarização por ativação** é uma função complexa que descreve a cinética de transferência de carga de uma reação eletroquímica. Polarização por ativação está sempre presente e o componente principal de polarização em pequenas correntes ou tensões de polarização.
- **Polarização por concentração** é uma função que descreve as limitações de transporte de massa associadas aos processos eletroquímicos. A polarização por concentração é dominante em correntes ou tensões de polarização maiores.
- **Polarização por resistência**, também conhecida como queda ôhmica. Esta função leva em consideração a resistividade do eletrólito de um ambiente quando os elementos anódicos e catódicos de uma reação de

corrosão são separados pelo ambiente ainda estando acoplados eletricamente. Para algumas reações de eletrodos, os efeitos da resistência ôhmica pode ser muito considerável. Isto é especialmente significativo quando a própria reação ou uma reação complementar produz filmes na superfície do eletrodo. A queda de potencial total em relação a essa resistência é chamada polarização de resistência.

$$\eta = \eta_{ativação} + \eta_{concentração} + \eta_{resistência} \quad (10)$$

Segundo Revie & Uhling (2008) tanto a resistência do eletrólito como a polarização dos eletrodos limitam a magnitude da corrente produzida por uma célula galvânica. Para células de ação local na superfície de um metal, os eletrodos estão próximos uns dos outros; conseqüentemente, a resistência do eletrólito é geralmente um fator secundário comparado ao mais importante fator de polarização.

Diferentemente de processos que medem a taxa de corrosão pela perda de massa, a polarização é um processo eletroquímico acelerado para determinar a taxa de corrosão, e que tem a vantagem de serem mais rápidos que os experimentos que medem a perda de massa, uma vez que estes experimentos são processos que consomem muito tempo, o que pode levar a resultados insatisfatórios quando a taxa de corrosão muda com o tempo ou em casos que são mais deletérios a condições estruturais, como a corrosão por pites. Em contrapartida uma curva de polarização é prontamente obtida e pode oferecer um método prático para caracterizar parâmetros de cinética eletroquímica (PEREZ, 2004).

A relação entre o potencial (E) e a densidade de corrente (i), em condições de equilíbrio, é expressa pela equação de Butler-Volmer ((11) (BARD e FAULKNER, 2001)

$$i = i_0 \exp \left[\frac{\alpha \eta F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - i_0 \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) \eta F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \quad (11)$$

Onde i_0 é a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência de carga, η é o número de elétrons que participam da reação de eletrodo e F é a constante de Faraday.

Os diagramas de polarização, às vezes chamados diagramas de Evans, Figura 24, são gráficos de potencial versus log da corrente ou densidade de corrente. Eles foram originalmente desenvolvidos pela U. R. Evans na Universidade de Cambridge na Inglaterra, que reconheceu a utilidade de tais diagramas para prever o comportamento de corrosão. (REVIE & UHLING, 2008)

Em estudos de corrosão, uma técnica que é utilizada para obtenção de certos parâmetros referentes a este processo é a extrapolação de Tafel, (equações (12)(13) a partir da curva de Tafel do tipo E versus $\log |i|$, a qual é obtida pela aproximação da equação de Butler-Volmer. Essa técnica é aplicada

para valores absolutos de sobrepotenciais de 50 a 100 mV. Dessa forma, um dos termos da equação torna-se desprezível e a corrente medida corresponderá a corrente parcial anódica ou catódica (GEMELLI, 2001).

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha\eta F} \quad (12)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)\eta F} \quad (13)$$

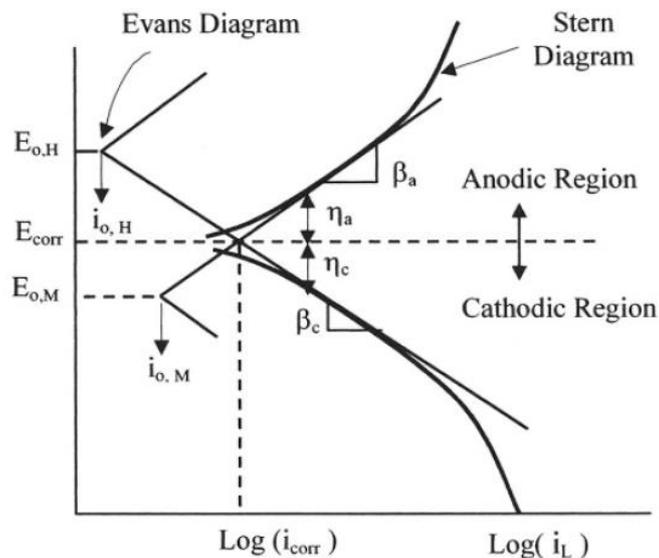


Figura 24: Diagrama de Evans (PEREZ, 2004)

Deste modo a cinética eletroquímica de um metal em corrosão pode ser caracterizada pela determinação de pelo menos três parâmetros de polarização, como o potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e da inclinação de Tafel (β_a e β_c). Podendo o comportamento de corrosão ser entendido por meio de uma curva de polarização (E vs. i). A estimativa desses parâmetros determina a resistência a polarização e da taxa de corrosão de um eletrodo. (PEREZ, 2004)

2.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Testes de corrosão por métodos de polarização, basicamente consistem em forçar uma mudança de potencial ou corrente em uma amostra, enquanto monitora a resposta medindo a corrente ou potencial. De modo geral utiliza-se a seguinte instrumentação para os testes:

- Um potenciostado para a manutenção do potencial no eletrodo de trabalho.
- Um medidor de corrente para monitorar a corrente produzida pelo potencial aplicado

- Um dispositivo para o armazenamento dos dados coletados
- Células de polarização com eletrodo de trabalho, podendo ou não ser acompanhado de um contraeletrodo, e um eletrodo de referência.

A resistência a polarização de um sistema de metal/eletrólito e o potencial de pite ou potencial de transpassividade podem ser determinados usando pelo menos um sistema de dois eletrodos. A Figura 25 ilustra a montagem esquemática da aparelhagem utilizada para levantamento das curvas de polarização. O eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE) submerso em um eletrólito, e o potenciostato cuja função é de impor e manter o potencial desejado ao eletrodo de trabalho.

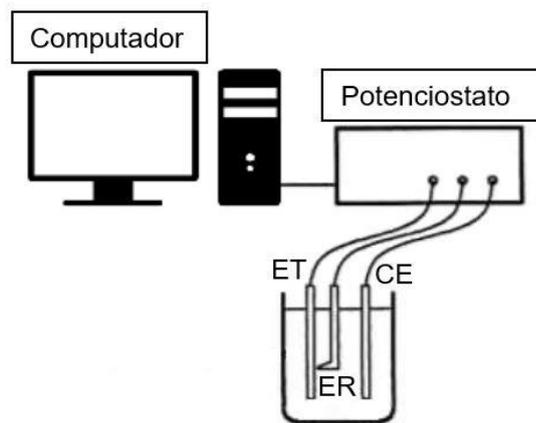


Figura 25: Esquemático de um equipamento para monitoramento das curvas de polarização

2.7.1 Potencial de circuito aberto

Quando um metal ou liga é imerso em uma solução eletrolítica, a diferença de fases entre a interface metálica e a do eletrólito ocasiona uma diferença de potencial. Quando esse potencial é medido em relação a um eletrodo de referência é conhecido como potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão. É exatamente neste ponto onde o potencial entre os processos catódicos e anódicos são equivalentes, caracterizando assim o potencial de corrosão para aquele experimento. A uma temperatura constante, o potencial de circuito aberto depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito (GEMELLI, 2001).

2.7.2 Polarização potenciodinâmica

A resistência de polarização indica a resistência de um material metálico à oxidação quando este é submetido a um potencial externo. Esse dado é obtido por meio da curva de polarização que expressa a resposta da corrente à variação de potencial em torno do potencial de corrosão. A técnica de polarização potenciodinâmica é utilizada na obtenção das curvas de polarização e consiste em um processo de incrementos contínuos, de pequena magnitude de sobrepotenciais, a partir do potencial de corrosão (OCP) elevando o potencial para valores mais anódicos a uma taxa constante. Esta técnica permite a determinação da corrente de corrosão com o uso de uma faixa potencial de ± 10

mV a partir do potencial de corrosão. Nas curvas de polarização a corrente é mostrada em valores absolutos, sendo esse valor dividido pela área do material exposto, obtém-se a densidade de corrente (ROBERGE,2008)

A resistência de polarização de um material é definida como a inclinação $\Delta E/\Delta i$ de uma densidade de corrente e uma curva no potencial de corrosão livre, produzindo a resistência a polarização (R_p) que pode ser relacionada à corrente de corrosão (i_{corr}) com a ajuda da aproximação de Stern-Geary (ROBERGE,2008).

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (14)$$

Onde: R_p é a resistência a polarização

i_{corr} é a corrente de corrosão

B é a constante empírica de resistência a polarização relacionadas às curvas (b_a) e (b_c) de Tafel, relacionadas na equação:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (15)$$

2.7.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar sistemas eletroquímicos, tornando possível investigar e avaliar com detalhes os vários processos que compõem o mecanismo e a cinética de corrosão de um dado sistema. A EIE tem sido aplicada em estudos de sistemas de corrosão de modo bem-sucedido, sendo usada para determinar a resistência de polarização de um metal (ROBERGE,2008). É um método relativamente novo e poderoso de caracterização de muitas das propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces como eletrodos e condutores elétricos. Pode ser usado para investigar a dinâmica de cargas fixas ou móveis nas regiões em massa ou interfaciais de qualquer tipo de sólido ou líquido (CARVALHO e ANDRADE, 2006; MACDONALD e BARSOUKOV, 2005).

A EIE pode ser utilizada para se obter informações sobre os mecanismos de corrosão e para estabelecer métodos efetivos de controle, pois a impedância determina a amplitude de corrente para um determinado potencial, sendo a proporção entre potencial e corrente. Em ensaios de EIE, a resposta de um eletrodo a uma determinada alteração de potencial variando com a frequência é interpretado com base em um modelo de circuito que caracteriza a interface entre o eletrodo e o eletrólito (REVIE & UHLING, 2008).

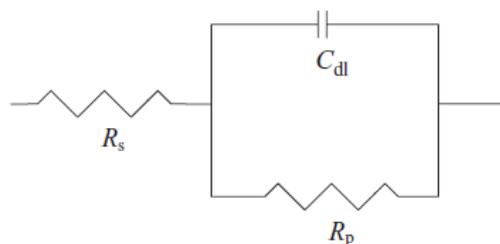


Figura 26: Exemplo de um circuito elétrico básico para caracterizar um metal em uma solução eletrolítica (REVIE & UHLING, 2008).

O modelo mais simples para caracterizar a interface entre eletrodo e eletrólito, incluem três parâmetros essenciais, ilustrado na Figura 26, Resistência da solução (R_s), capacitância da dupla camada em inglês *double layer* (C_{dl}) e a resistência a polarização (R_p) (REVIE & UHLING, 2008). Um dos aspectos mais atraentes da espectroscopia de impedância como ferramenta para investigar as propriedades elétricas e eletroquímicas dos materiais e sistemas é a conexão direta que geralmente existe entre o comportamento de um sistema real e o de um modelo idealizado. O investigador normalmente compara ou se ajusta aos dados de impedância a um circuito equivalente, o qual é representativo dos processos físicos que ocorrem no sistema sob investigação (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005).

Uma vantagem importante da EIE sobre outras técnicas eletroquímicas é a possibilidade de usar sinais de pequena amplitude sem prejudicar significativamente as propriedades que estão sendo medidas (ROBERGE, 2008).

A impedância eletroquímica é medida comumente pela aplicação contínua de uma variação de potencial, que pode ser de pequena amplitude, obtendo como resposta uma variação de corrente. A resposta do sistema em relação do potencial (E) aplicado e a corrente (I), em função do tempo, corresponde à impedância do sistema, que pode ser entendida como uma relação E/I como mostrado pelas equações abaixo (CUSTÓDIO, 2006; AQUINO, 2012).

O potencial varia no tempo de acordo com a seguinte equação;

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (16)$$

Onde $E(t)$ é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal em potencial e $\omega = 2\pi f$, sendo o f a frequência em que a corrente oscila.

Por sua vez a resposta da corrente a oscilação do potencial é dada pela equação:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (17)$$

Onde $I(t)$ é a resposta da corrente, I_0 é a amplitude da corrente e φ é a defasagem da corrente em relação ao potencial, conhecido como ângulo de fase.

A impedância (Z) de um sistema pode ser calculada a partir da relação entre potencial e corrente, de forma semelhante à lei de Ohm:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (18)$$

Onde: $E(t)$ é o potencial ou tensão elétrica; $I(t)$ é a densidade de corrente; Z é a impedância dada em ohm-cm² e t é o tempo em segundos.

Os espectros de impedância eletroquímica podem ser representados de duas formas diferentes, pelo diagrama de Nyquist e de Bode. O diagrama de Nyquist apresenta a impedância real (Z') no eixo X, versus a impedância imaginária (Z'') no eixo Y, medidas em diferentes frequências. No diagrama de Bode é expresso o logaritmo do módulo da impedância e o valor do ângulo de fase (φ) em função do logaritmo da frequência.

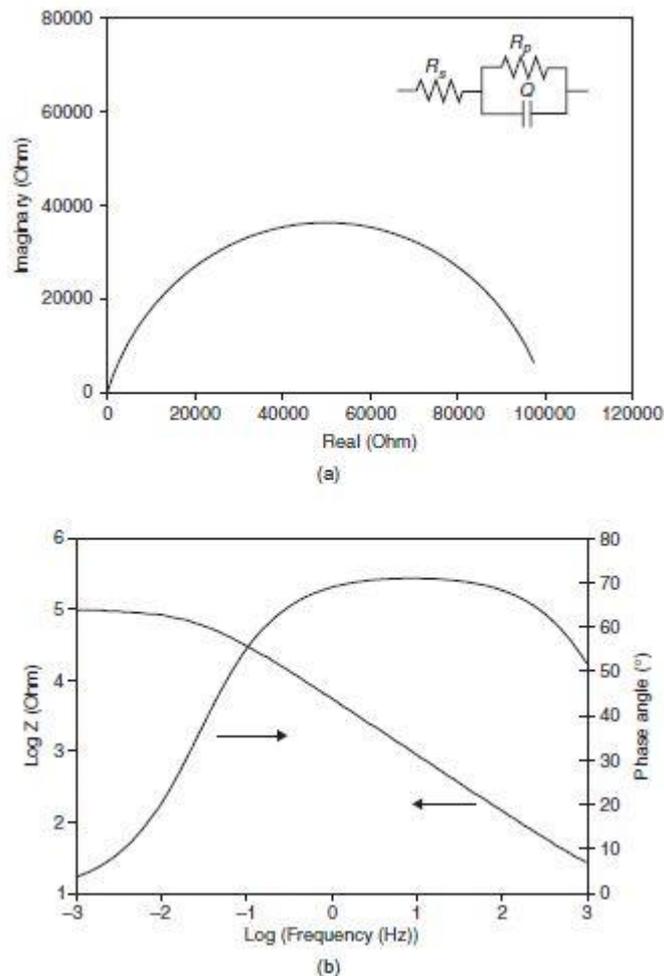


Figura 27: Exemplos a) Gráfico de Nyquist b) Gráfico de Bode (ROBERGE,2008)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para caracterizar o comportamento corrosivo no aço CA6NM quando submetido ao processo de soldagem por múltiplos passes sob diferentes temperaturas de pré-aquecimento (TPA) e de interpasse (TPI), foi utilizado a seguinte metodologia compreendida na Figura 28.

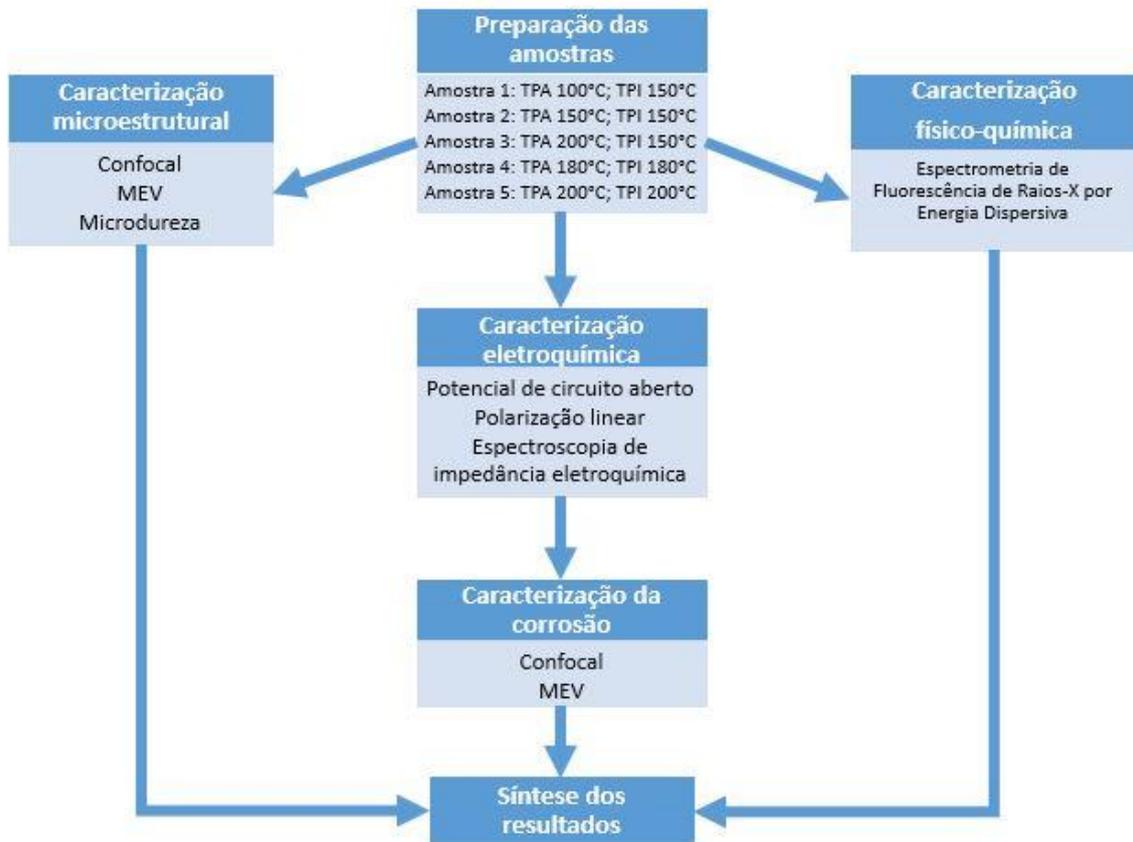


Figura 28: Esquemático da metodologia

As amostras foram confeccionadas por Santos (2018) com o intuito de propor uma otimização do processo de solda sem a utilização de um tratamento térmico posterior. Para cada uma das amostras foram modificados dois parâmetros, a temperatura de pré-aquecimento (TPA) e a temperatura de interpasse (TPI). Após a confecção foram realizados ensaios para a caracterização microestrutural com o intuito de entender a microestrutura do material após o procedimento de solda. A caracterização físico-química, para identificar possíveis alteração de composição ao longo da peça e à caracterização eletroquímica para entender o comportamento eletroquímico em cada uma das regiões analisadas. Cada etapa da metodologia fornece informações adicionais para o entendimento do processo corrosivo em cada região das amostras analisadas. Assim segue os materiais e métodos utilizados para as análises.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Material de Base

O material de base utilizado nas amostras foi o aço inoxidável CA6NM fornecido em formato de bloco no estado temperado ($1020^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$) e revenido ($610^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$), pela Eletrobrás/Eletronorte Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A. Segundo o fabricante o material apresenta a seguinte composição.

Tabela 4: Composição % em peso do aço CA6NM fornecido pela Eletrobrás

Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	V
%	0,05	0,67	0,52	12,94	3,1	0,4	0,036	0,01	0,173	0,037

Fonte: Composição fornecida pelo fabricante

3.1.2 Material de adição

O material de adição usado para soldagem neste projeto foi o arame tubular AWS 5.22 EC410NiMo de 1,2 mm de diâmetro, fornecido pela ESAB, que possui composição próxima ao material de base e foi desenvolvido para ser utilizado no mesmo. A composição química deste arame é apresentada na tabela abaixo, segundo o catálogo do fornecedor. (ESAB, 2013)

Tabela 5: Composição do arame tubular AWS5.22 EC410NiMo

Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
%	0,03	0,72	0,60	12	4,31	0,58

Fonte: Composição fornecida pelo fabricante

3.1.3 Procedimento de soldagem

O material de base fornecido pela Eletrobrás em formato de bloco foi cortado em formato de chapas pelo processo de eletroerosão com dimensões de 160,2 x 59,2 x 6 mm, como ilustrado na Figura 29.



Figura 29: Chapas de CA6NM (Santos, 2013)

O procedimento de soldagem realizado foi do tipo GMAW curto-circuito, por utilizar uma baixa energia de soldagem facilitando o controle do procedimento automatizado por meio de um braço mecânico robotizado, programado para executar múltiplos passes de solda. Para a proteção gasosa de soldagem, foi utilizado um gás ativo numa proporção de 96% de Argônio (Ar) com 4% de dióxido de Carbono (CO_2). As chapas do material de base foram instaladas em uma bancada de pré-aquecimento, ilustrada na Figura 30, desenvolvida por Fraga *et al* (2013) e aperfeiçoada por Santos (2018) para esse procedimento.

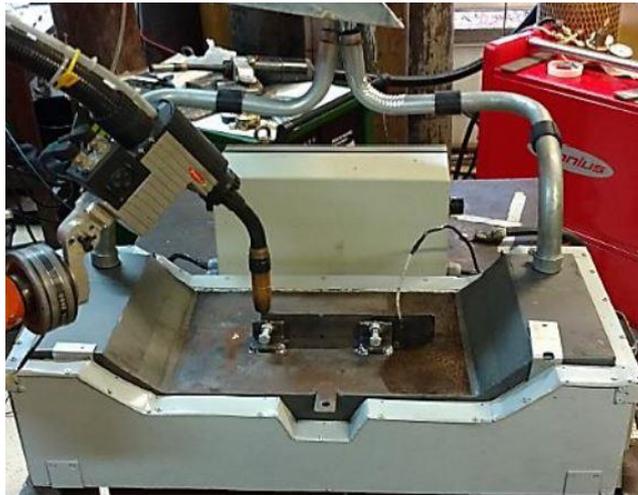


Figura 30: Bancada de pré-aquecimento (SANTOS, 2018)

A chapa foi instalada na posição vertical (PA-ASME-1G), como ilustrado na Figura 31 (ASME, 2013).

Considerando que a placa possui espessura de magnitude inferior à altura e ao comprimento da mesma, é possível admitir que a temperatura não varia ao longo da espessura, podendo assim considerar que a transferência de calor seja bidimensional no plano da placa, permitindo, a possibilidade de uma análise futura do aporte térmico da região soldada. (FRAGA *et al.*, 2013)

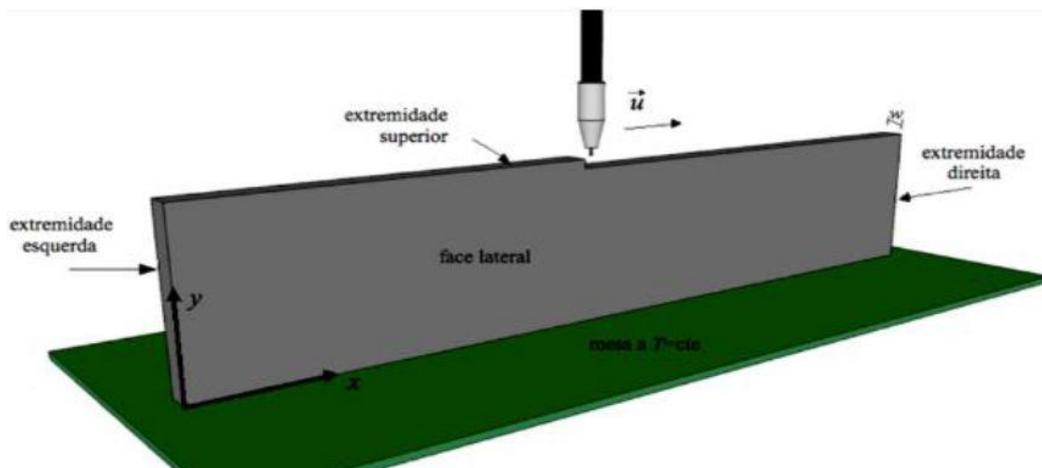


Figura 31: Ilustração do procedimento de soldagem. (FRAGA *et al.*, 2013)

Uma vez atingida a temperatura de pré-aquecimento pelo material de base o braço robótico inicia a deposição do metal de solda por todo o comprimento sobre a chapa do CA6NM, depositando o material de solda AWS 5.22 EC 410NiMo, uma vez que o cordão de solda depositado alcance a temperatura de interpasse a tocha se move novamente e inicia uma nova deposição do material. Ao todo foram realizados 16 passes de deposição na qual cada cordão de solda ficou exatamente sobre o outro.

As temperaturas do experimento foram monitoradas com o auxílio de termopares e de uma câmera termográfica, como observado nas Figura 32 e Figura 33.

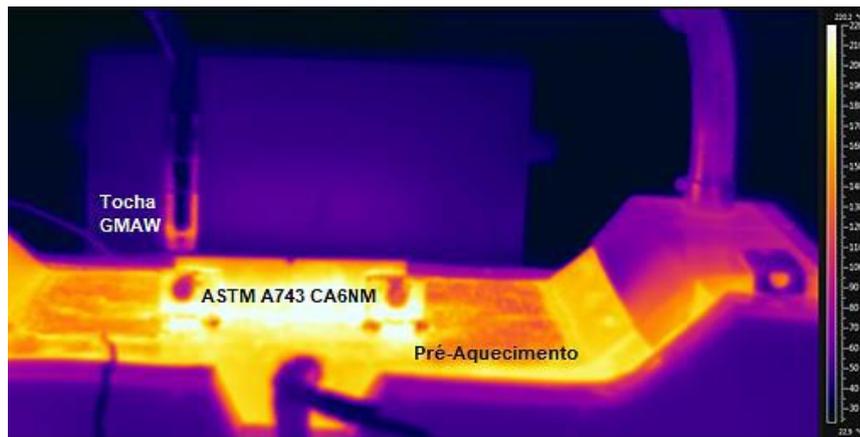


Figura 32: Imagem da câmera termográfica (SANTOS, 2018)

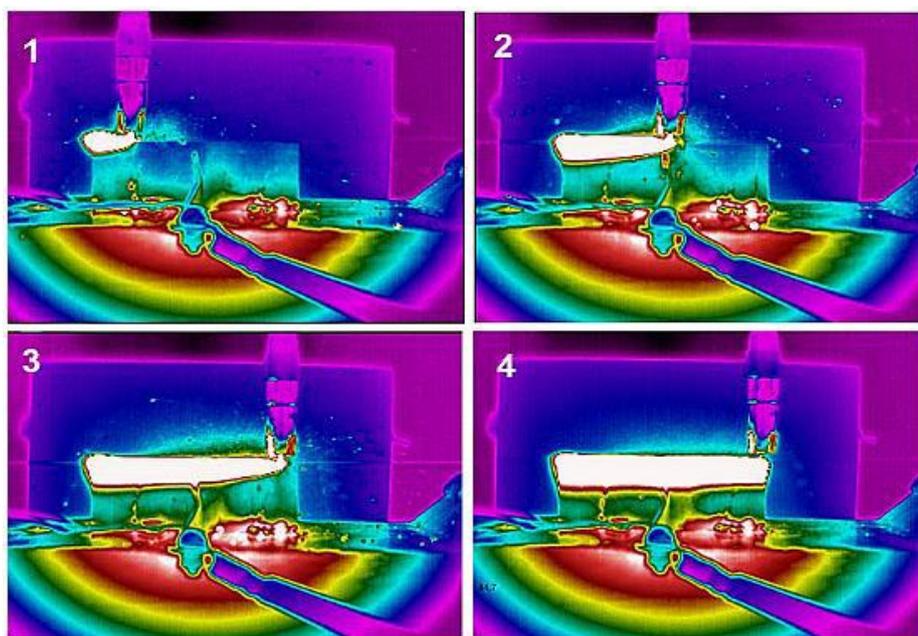


Figura 33: Inspeção termográfica durante o processo de soldagem (SANTOS,2018)

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.2.1 Preparação das amostras

O intuito da caracterização microestrutural é entender como a microestrutura do material, após o processo de soldagem, foi alterada e qual a influência dessa alteração nas propriedades anticorrosivas da amostra. A caracterização microestrutural foi realizada conforme a norma ABNT NBR 13284:1995 - Preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica. Primeiramente foi selecionado o plano a ser analisado e realizado o corte na sessão desejada conforme ilustrado na Figura 34.

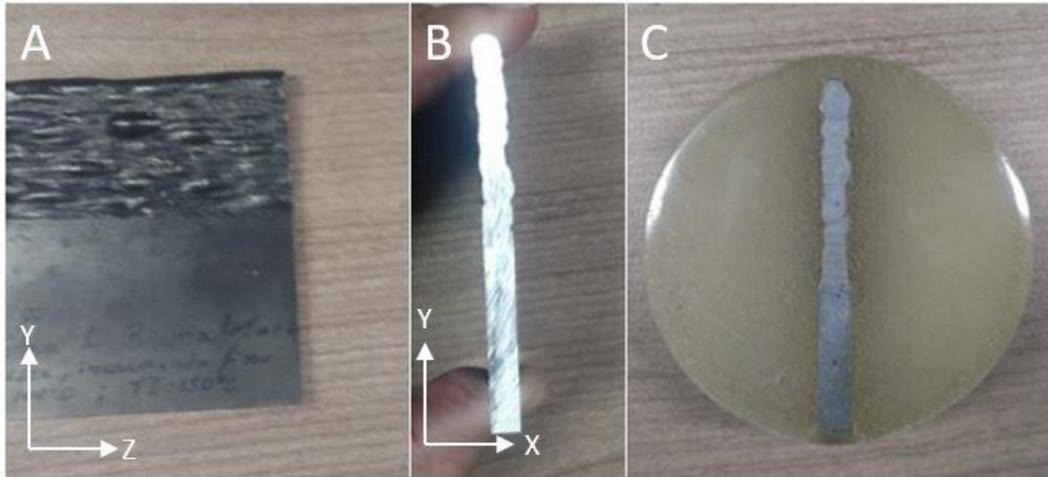


Figura 34: A) amostra após processo de solda; B) plano escolhido para análise; C) amostra embutida em resina

As amostras cortadas foram então embutidas a frio em resina para facilitar o manuseio. Após o embutimento as amostras foram lixadas com lixas d'água de granulometria 220, 400, 600, 800 1200 e 2400 seguido de polimento com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$.

Após a preparação metalográfica das amostras foi realizado o ataque químico para revelar a microestrutura do material. O reagente químico utilizado foi o Kalling n°1, apropriado para identificação da estrutura martensítica de aços inoxidáveis, tornando a martensita mais escura, colorindo a ferrita e não atacando a austenita. A composição química do reagente pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6: Composição do reagente Kalling n°1

Composto	Formula	Quantidade
Cloreto de cobre	CuCl_2	1,5g
Ácido Clorídrico	HCl	33ml
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	33ml
Água destilada	H_2O	33ml

Fonte: (ASM HANDBOOK, 2005).

Para revelar a microestrutura adequadamente as amostras foram imergidas no reagente por aproximadamente 10 segundos e limpas com água para parar o ataque. Em seguida foram analisadas utilizando o microscópio laser confocal e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram analisadas as seguintes regiões em destaque na Figura 35.



Figura 35: Regiões analisadas por metalografia

3.2.2 Microscópio Laser Confocal

O microscópio confocal utilizado foi o LEXT OLS4100 da marca Olympus, Figura 36. O microscópio confocal elimina a informação fora do foco por meio de uma abertura circular situada em frente ao plano da imagem, este age como um filtro espacial e permite a passagem apenas da parte de luz proveniente do plano focal, o software atua montando então uma imagem única com os diversos cortes óticos, com elevada qualidade de imagem que permite a obtenção de imagens de alta resolução. Este equipamento é capaz de realizar imagens coloridas, imagens a laser, com precisão máxima de 10 nm, aumento máximo de até 17800x, gerar imagens em 3D, mapeamentos de superfície e medições geométricas diversas.



Figura 36: Microscópio confocal LEXT OLS4100 (Olympus, 2018)

3.2.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado foi o JEOL, modelo JSM-7100F, Figura 37. A microscopia eletrônica de varredura usa de quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e o espécime, provendo uma grande riqueza de informações adicionais sobre os materiais, sendo uma das técnicas mais utilizadas para análises de caracterização da morfologia de microestrutura e composição química do material.



Figura 37: Microscópio eletrônico de varredura JSM-7100F (JEOL, 2018)

3.2.4 Ensaios de dureza e microdureza vickers

Os ensaios de dureza e microdureza Vickers, foram realizados com intuito de verificar as eventuais diferenças desta propriedade provenientes de alterações microestruturais provocados pelo procedimento de soldagem ao qual as amostras foram submetidas.

Os ensaios de dureza vickers foram realizados nos corpos de prova previamente preparados para micrografia, com carga de 10kgf (HV 10) e tempo de impressão de 30 segundos, utilizando o durômetro Zwick ZHU 250 no LabMat da UnB.

Os ensaios de microdureza vickers foram realizados para melhor compreender a microdureza na região de interface metal base/adição, da zona termicamente afetada (ZTA) do metal de base, a Linha de Fusão da solda e o primeiro cordão de solda. Para isto foram selecionadas 8 posições para traçar um perfil de microdureza desta área. Os testes foram realizados com carga de 0,3HV conforme ilustrado na Figura 38.

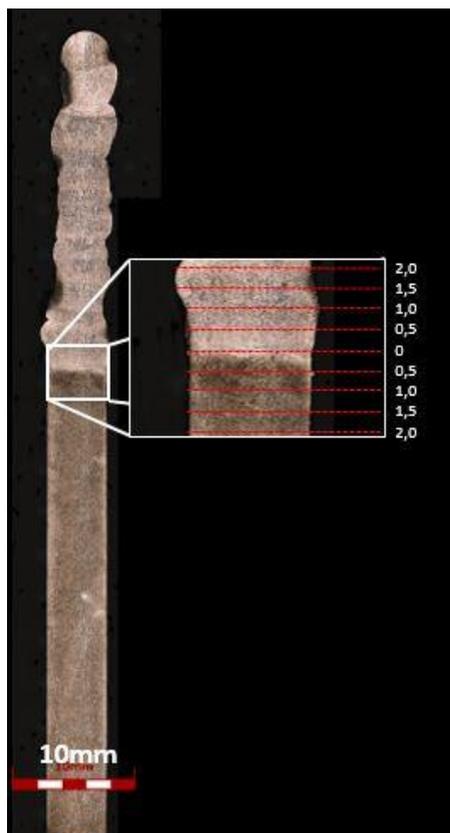


Figura 38: Ilustração da região dos testes de microdureza

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

A espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (XRF/EDX) é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra e estabelecer a proporção com que cada elemento se encontra presente na mesma. Esta técnica funciona com a emissão de uma forte radiação, no caso a radiação X, que excita os elétrons dos átomos provocando uma mudança de camada elétrica. Uma vez que a emissão da radiação é interrompida o elétron tende a voltar para a camada elétrica de origem liberando assim energia, que pode ser medida pelo equipamento. Cada elemento possui uma emissão característica permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (BECKHOFF et al., 2006).

O objetivo desta análise foi a de verificar a composição das diferentes regiões estudadas para melhor compreender a influência da composição do material na sua resistência a corrosão. Assim foi utilizado o Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva para análise elementar, marca *Shimadzu*, modelo EDX 720HS da Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ-UnB) Figura 39. Foram analisadas as regiões RSA, RI e RIB.

Como parâmetros de análise, foram utilizados:

- Canal de Titânio (Ti) / Urânio (U) uma diferença de potencial de 50 kV e uma corrente de 16 μ A;

- Canal de Sódio (Na) / Escândio (Sc) uma diferença de potencial de 15 kV e uma corrente de 112 μ A.



Figura 39: Shimadzu, modelo EDX 720HS (CAIQ-UnB, 2018)

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Cada uma das 5 amostras fora seccionada em 3 regiões de análise, sendo estas a região inferior de base (RIB), a região de interface (RI) e a região superior de adição (RSA) e embutidas a frio de forma individual, ilustrado na Figura 40, totalizando 15 espécimes de corrosão, cada região foi novamente lixada e polida até um acabamento espelhado e os ensaios foram realizados em triplicata e de acordo com a norma ASTM G5 *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*



Figura 40: Espécimes de corrosão. Amostra original seccionada em 3 regiões RSA, RI e RIB

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, medida de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.4.1 Equipamentos

Para os ensaios eletroquímicos de corrosão foi utilizado o potenciostato/galvanostato METROHM AUTOLAB do LabMat da UnB e uma célula eletroquímica, Figura 41, a célula eletroquímica foi composta por 3 eletrodos, sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl/KCl 3mol) e um eletrodo de trabalho com contato elétrico na amostra

embutida de CA6NM, como ilustrado. O eletrólito utilizado foi uma mistura de água destilada e 3,5%wp de cloreto de sódio (NaCl), concentração comumente utilizada para simular água do mar.



Figura 41: Conjunto, potenciostato e célula de 3 eletrodos.

3.4.2 Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O ensaio tem como objetivo o acompanhamento da evolução do potencial de circuito aberto com o tempo, além de determinar o potencial estacionário do sistema. O monitoramento do potencial, ocorreu logo após o eletrodo de trabalho estar imerso no eletrólito, a temperatura ambiente, por 70s, sendo esse o valor médio para estabilização do valor de OCP das amostras.

3.4.3 Polarização Potenciodinâmica

Este ensaio tem como objetivo determinar os parâmetros eletroquímicos relacionados a cinética do processo de corrosão, além de estudar a formação dos filmes protetores e a ocorrência da corrosão localizada. Os ensaios de polarização foram realizados em uma célula eletroquímica convencional a temperatura ambiente e o potencial no qual foi iniciado o ensaio foi o OCP.

A varredura das curvas de polarização foi realizada com uma velocidade de 0,01V/s e a variação do potencial investigada foi de -0,2 a 1,5 V em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}). Após os ensaios de polarização as amostras foram limpas em um banho ultrassônico para remover os produtos da corrosão e ser analisado micrograficamente em seguida.

3.4.4 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Neste ensaio, foi obtido o diagrama de Nyquist por meio de uma varredura de frequência iniciando em 10kHz a 0,05 Hz, e com uma amplitude senoidal de 10mV (rms), com distribuição de 10 pontos por década.

3.4.5 Caracterização da corrosão

Após os ensaios de EIE e de Polarização foram realizadas micrografias das amostras corroídas com o microscópio confocal e o eletrônico de varredura. No microscópio confocal foi realizado o mapeamento das amostras para cada ensaio de polarização realizado, assim pode-se observar como a amostra se comporta para os diferentes níveis de corrosão 0,5V 1,8V e para a amostra 5 até

3V. Observou-se também a morfologia dos pites e outros tipos de corrosão em conjunto com o MEV.

As imagens provenientes do mapeamento no microscópio confocal foram tratadas e analisadas com o software imageJ, para contagem de pites e complementação da análise morfológica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Após a confecção das amostras e utilização das técnicas metalográficas, foi analisado a microestrutura do material. Na Figura 42 é possível observar a diferença na coloração das regiões de base e de adição. Por meio do microscópio confocal na função *stitching*, foi possível obter a imagem de cada amostra por inteiro.



Figura 42: Amostras completas, obtidas pela função *stitching* do microscópio confocal

Na Figura 43, observa-se a microestrutura do metal de base em três regiões distintas a inferior, mediana e superior, com um aumento de 500x. É possível observar que o metal de base possui característica de uma microestrutura martensítica no formato de ripas, típica de uma microestrutura martensita revenida. Nota-se que a região superior do metal de base sofre influência do calor da soldagem, pois a microestrutura da martensita se apresenta mais refinada, diferenciando-os do formato de ripas inicial, podendo ser considerada uma zona termicamente afetada pela temperatura do processo de soldagem.

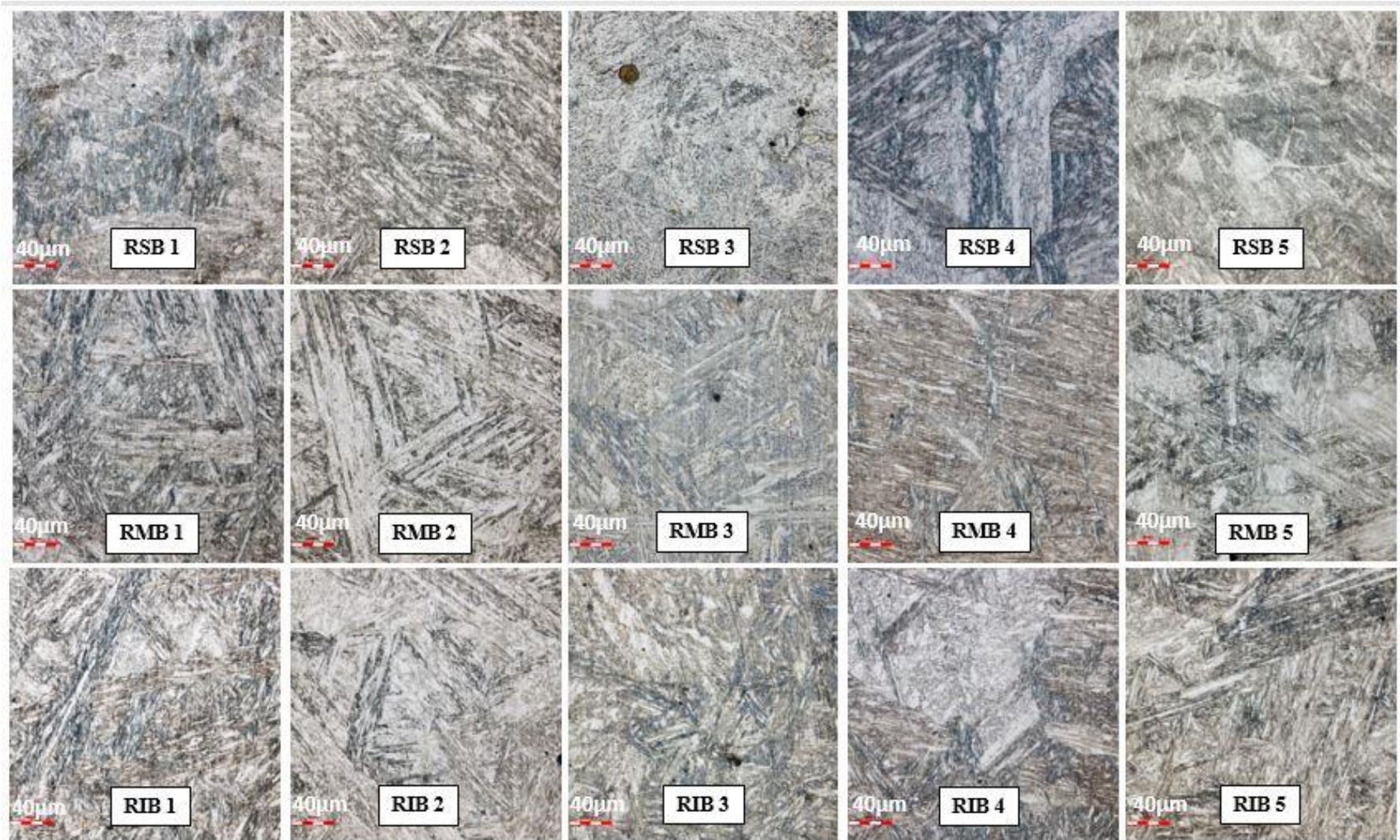


Figura 43: Microestrutura do metal de base nas regiões inferior, mediana e superior aumento de 500x

A zona de interface, Figura 44, se caracteriza pela junção do primeiro cordão de solda, zona de fusão, em contato com o metal de base. Nesta região podemos observar uma microestrutura mais grosseira com uma presença marcante de ferrita- δ . De acordo com Santos (2018) a formação dessa fase corresponde ao processo de solidificação da liga a altas temperaturas e está relacionada a regiões ricas no elemento cromo (Cr).

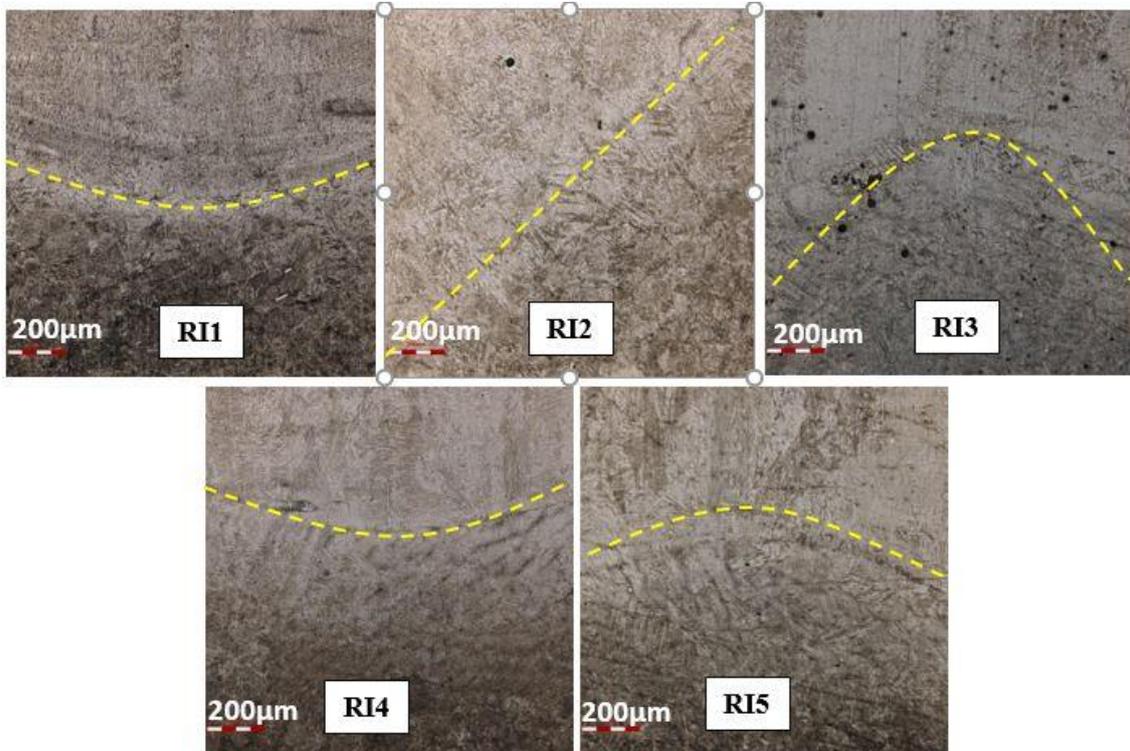


Figura 44: Regiões de interface aumento de 100x

Na Figura 45, podemos observar o aparecimento da ferrita- δ no contorno dos grão em todas as amostras, porem com mais evidencia na amostra RI3

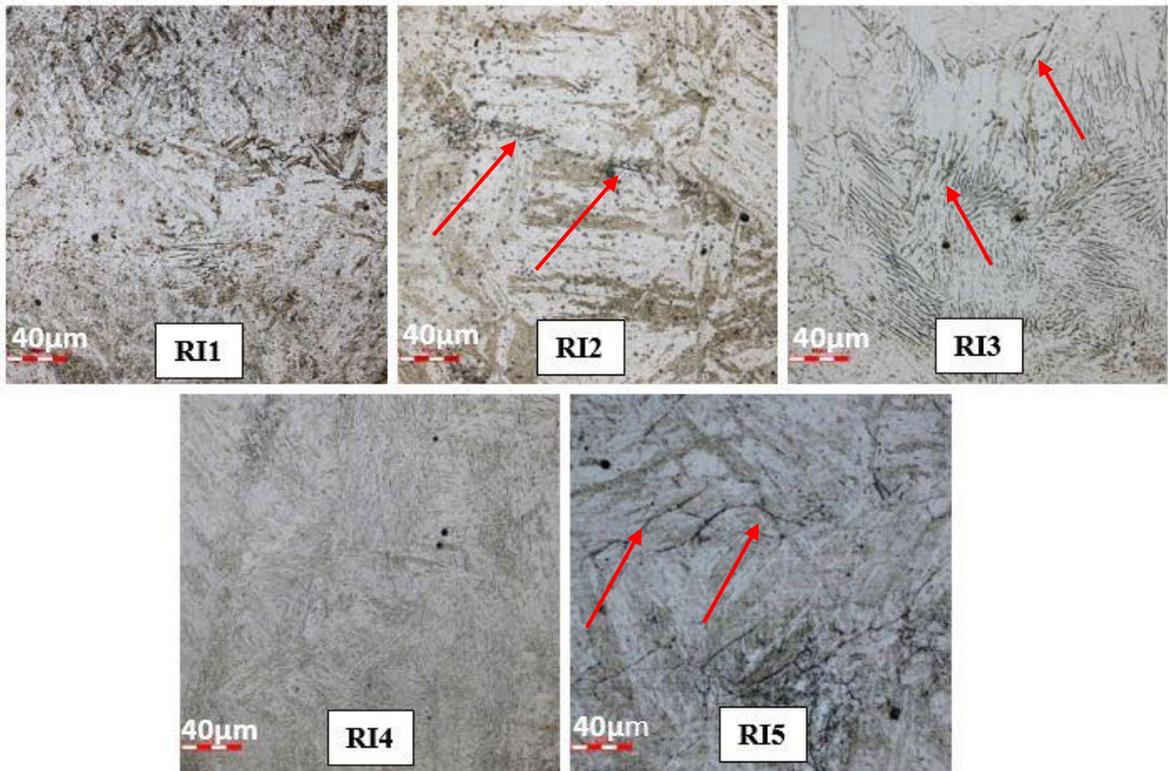


Figura 45: Microestrutura da região de interface, aumento de 500x

Na Figura 46, obtida com o microscópio eletrônico de varredura, podemos observar com maior detalhe nas amostras 1 e 5 a microestrutura de ferrita- δ .

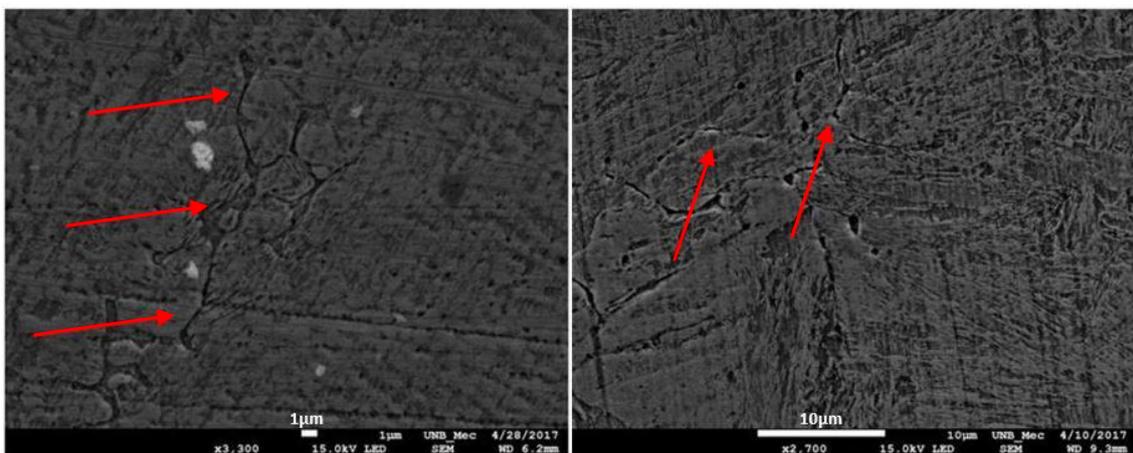


Figura 46: Ferrita delta na região de interface, apresentando formato de “cânions”.



Figura 47: Microestrutura do metal de adição nas regiões inferior, mediana e superior aumento de 500x

A medida que o processo de soldagem avança, os passes de solda afetam termicamente as proximidades do material. Uma vez que o controle de temperatura de pré-aquecimento e interpasse tende a reaver o material.

Na Figura 47, observam-se as diferentes regiões do metal de adição das amostras. Nas regiões mais próximas da interface metal base/adição pode-se observar uma estrutura martensítica mais refinada do que a microestrutura da região de interface porém mais grosseira quando comparada com o metal de base, esta região apresenta um melhor refino segundo Mokhtabad Amrei et al. (2015) devido ao processo de solda de múltiplos passes onde um passe acaba por reaver o passe anterior, que parte as ripas martensíticas, refinando-as alterando assim a microestrutura. O último cordão de solda apresenta uma estrutura mais grosseira justamente por não ser reaverido por passes subsequentes como as regiões anteriores.

A Figura 48 apresenta as imagens de estruturas similares a ferrita- δ que costumam ser comuns em regiões de solda que sofreram algum tratamento térmico mais abrupto.

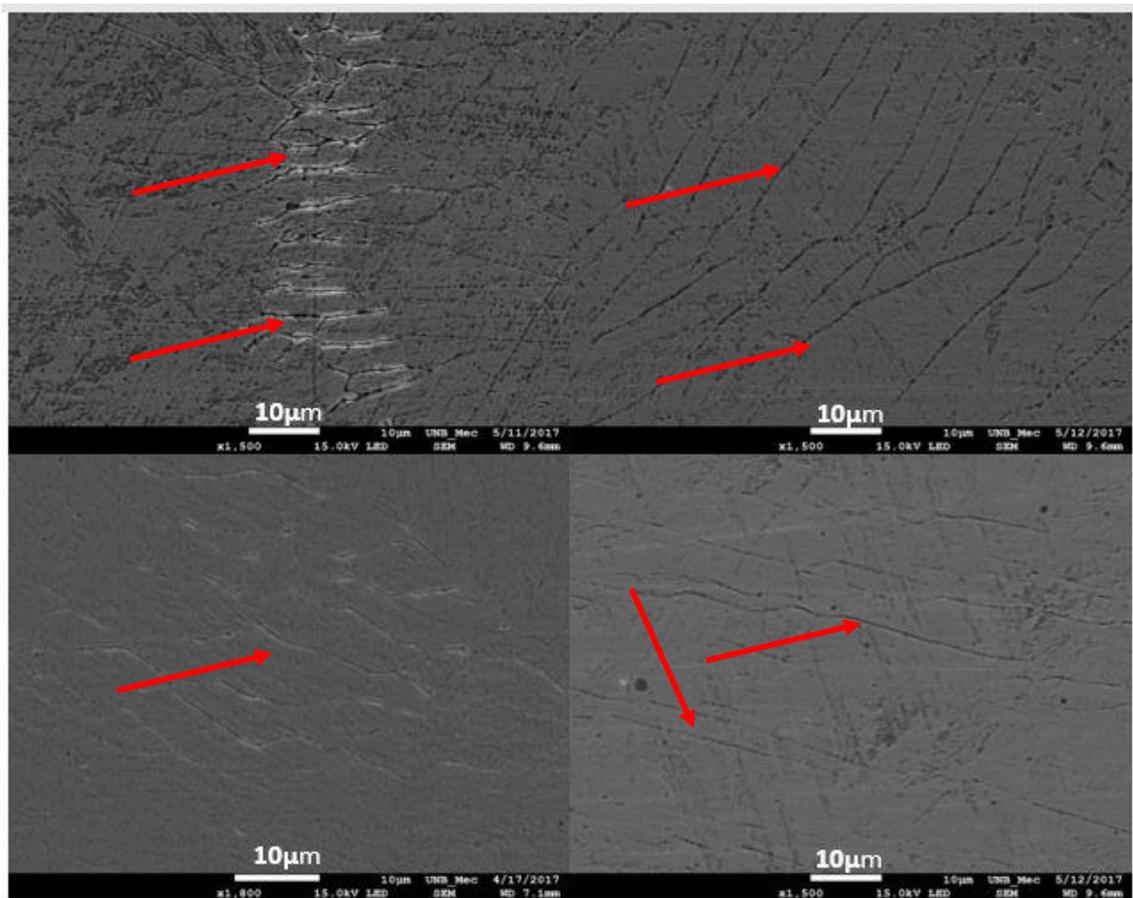


Figura 48: Regiões do metal de adição com característica de ferrita- δ

Observa-se, na Figura 49, que há uma variação microestrutural significativa ao longo do corpo de prova, em cada área analisada, a martensita se apresenta com uma morfologia diferente, proveniente do tratamento térmico ocorrido naquela região.



Figura 49: Mosaico comparativo das 3 principais regiões analisadas, aumento de 200x

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

A espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (XRF/EDX) possibilitou identificar os elementos presentes nas amostras das regiões inferior do metal de base, da interface e superior do metal de adição, e a estabelecer uma proporção em que cada elemento se encontra presente nessas amostras. Os elementos encontradas nas amostras foram similares uma vez que a composição do metal de base e de adição são similares como explicito na Tabela 7.

Tabela 7: Composição % em peso dos metais de base e adição

Elementos	ASTM A743 CA6NM	AWS 5.22 EC410NiMo
C	0,06 máximo	0,06 máximo
Cr	11,50 – 14,00	11,50 – 14,50
Ni	3,50 – 4,50	3,00 – 5,00
Mo	0,40 – 1,00	0,40 – 1,00
Mn	1,00 máximo	1,50 máximo
Si	1,00 máximo	1,00 máximo
P	0,04 máximo	0,03 máximo
S	0,03 máximo	0,025 máximo

Fontes: (ASTM INTERNATIONAL, 2013; DIN EN ISO 17633:2006-06, 2006).

Observa-se nas Figura 51, Figura 52 e Figura 53 a composição de cada uma das amostras analisadas e a respectiva quantidade de cada elemento. Na região inferior do metal de base, em todas as amostras, foi possível observar concentrações adequadas dos elementos cromo (Cr), níquel (Ni) e molibdênio (Mo) assim como concentração de enxofre (S) dentro do limite tolerável. O elemento manganês pode ser observado somente nas amostras RIB1, RIB4 e RIB5 dentro das concentrações esperadas. A falta desse elemento pode influenciar no desempenho do material uma vez que ele tem a função de redução dos óxidos e evita a fragilização a quente ocasionada pelo sulfeto de ferro. Em quantidades maiores que estabelecidos pela norma, o manganês pode influenciar no aparecimento de ferrita delta, por se tratar de um elemento gamagênico (AMREI et al., 2016).

A zona de interface apresentou concentrações adequadas dos elementos cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), manganês (Mn) e enxofre (S), com exceção da amostra RI3 que não apresentou manganês em sua composição. Mesmo exibindo concentração dentro da norma é importante notar a quantidade inferior de cromo quando comparado com o metal de base das amostras RI2 e RI4 com percentual de aproximadamente 11,5%.

A região superior de adição apresentou concentração adequada somente dos elementos níquel (Ni), molibdênio (Mo), manganês (Mn) e enxofre (S). O elemento cromo (Cr) apresentou um déficit nas amostras RSA2, RSA3 e RSA4. Quando comparado a média do percentual de cromo da região do metal de base (12,67%) com a média do percentual de cromo da região superior de adição (10,94%) podemos observar uma diferença significativa do teor de cromo uma

vez que a região superior de adição apresenta um percentual médio inferior ao mínimo de 11,5% recomendado pela norma para aços inoxidáveis. Afim de confirmar os dados provenientes da análise XRF/EDS foi verificado por meio do MEV-EDS as amostras RSA2, RSA3 que apresentaram maior discrepância nos valores encontrados. Foram realizados cinco ensaios em diferentes áreas, em todos os ensaios ambas as amostras apresentaram quantidades abaixo de 10% de cromo em todos os pontos analisados, Figura 50.

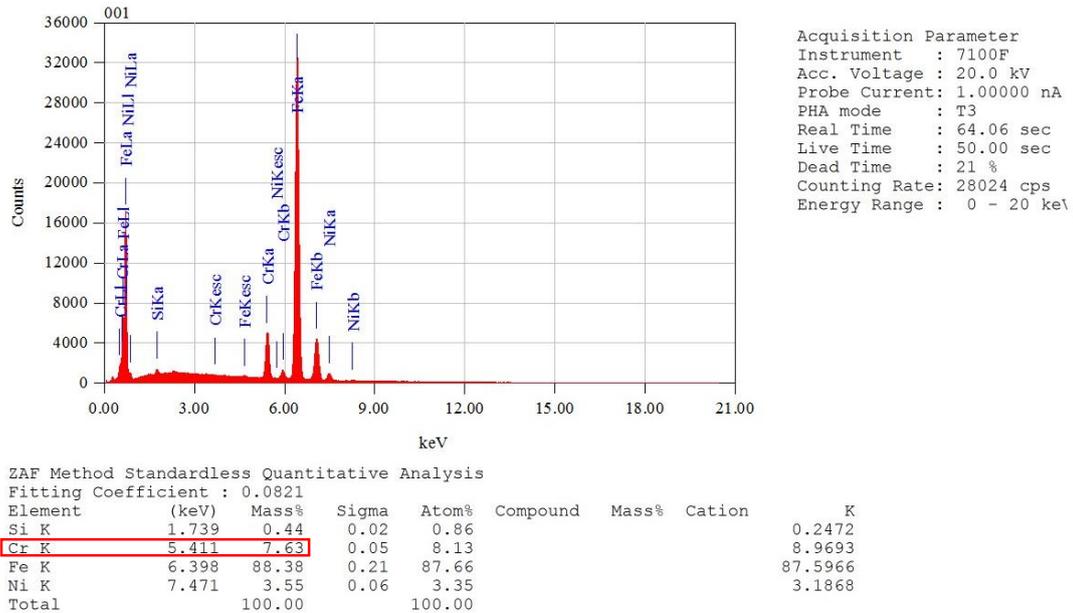


Figura 50: Ensaio MEV-EDS da RSA2

Em algumas amostras foram encontrados também os elementos cálcio (Ca), mercúrio (Hg), nióbio (Nb), titânio (Ti) e cobre (Cu) em baixas concentrações. É provável que esses elementos sejam provenientes da contaminação do equipamento utilizado.

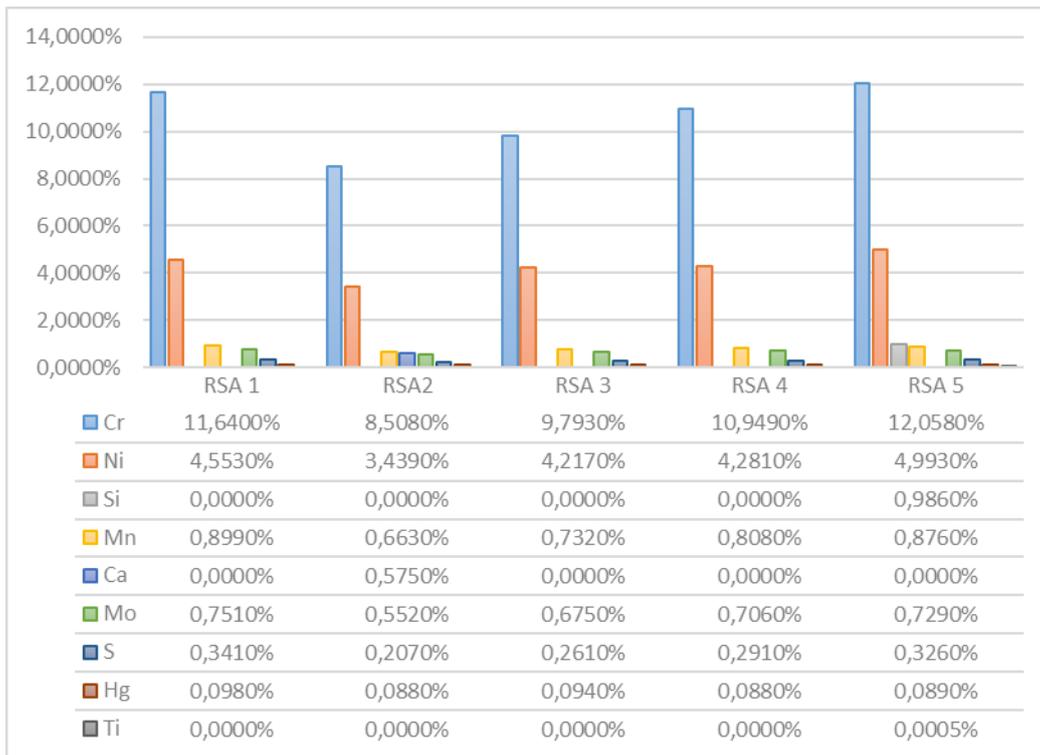


Figura 51: Gráfico da composição da região RSA

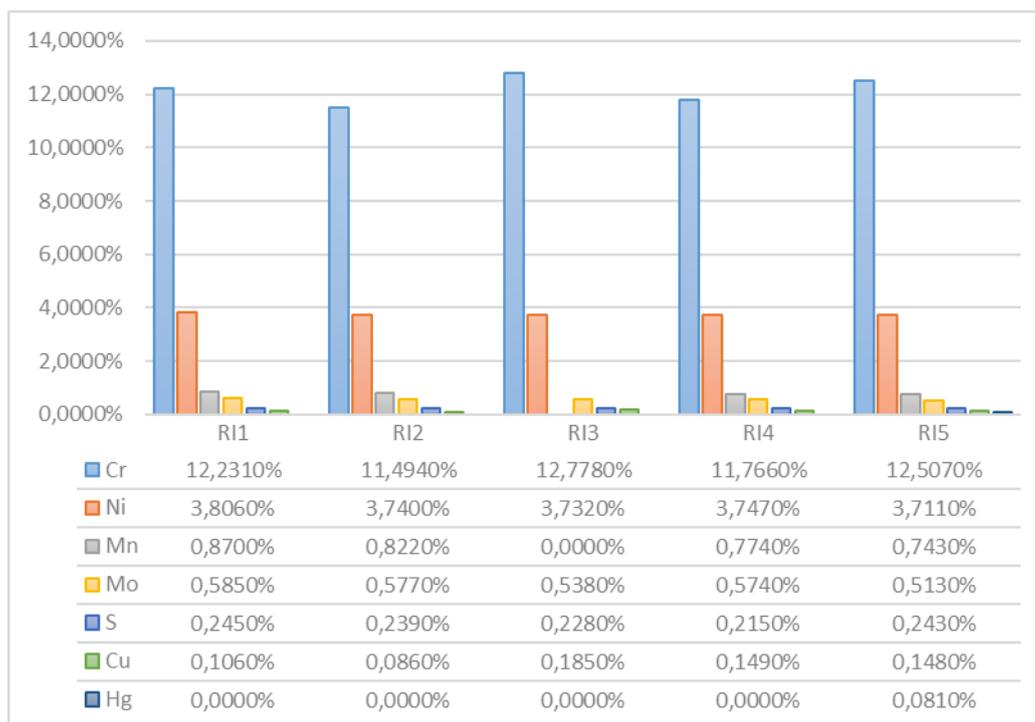


Figura 52: Gráfico da composição da região RI

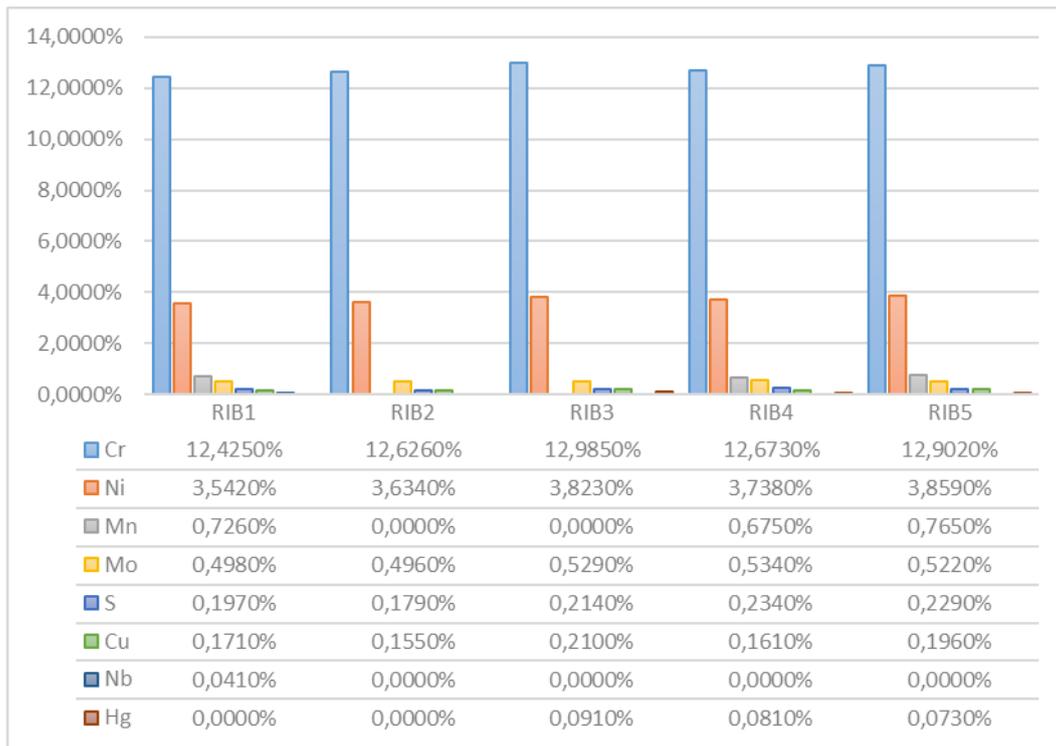


Figura 53: Gráfico da composição da região RIB

4.3 DUREZA E MICRODUREZA VICKERS

Na Figura 54 observa-se os diferentes níveis de dureza no perfil das amostras, evidenciando maior dureza na região de interface e na do metal de adição.

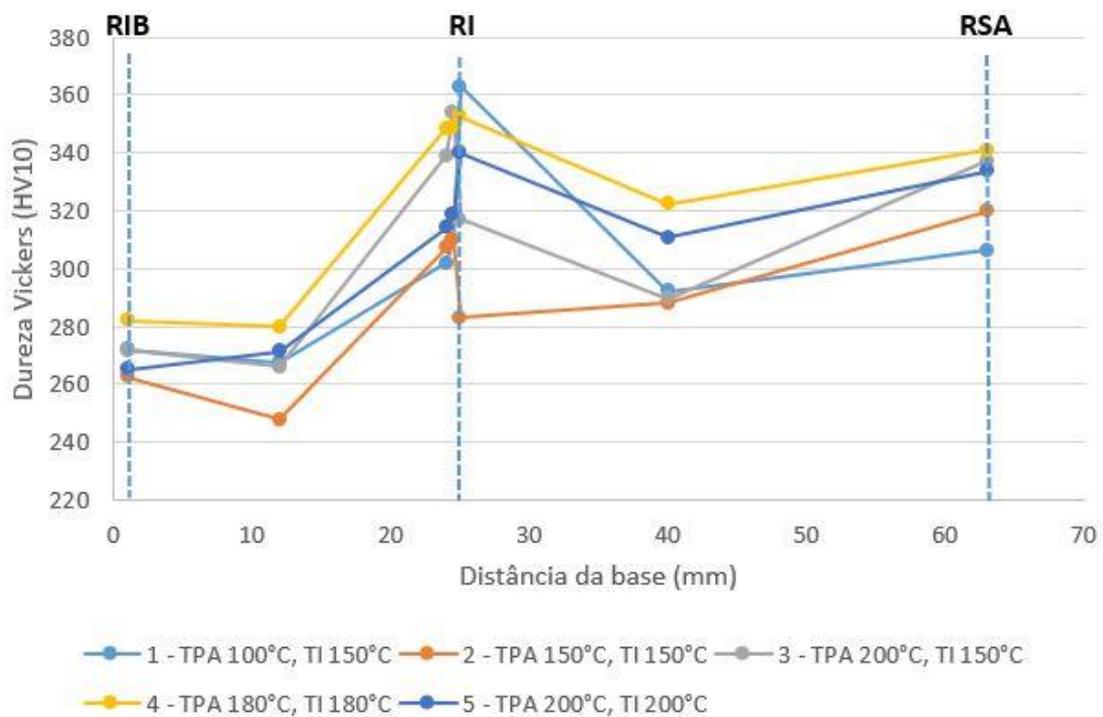


Figura 54: Perfil de dureza das amostras

Tabela 8: Dureza vickers das amostras

Região	1-TPA 100°C, TI 150°C	2 - TPA 150°C, TI 150°C	3 - TPA 200°C, TI 150°C	4 - TPA 180°C, TI 180°C	5 - TPA 200°C, TI 200°C
Inferior de base	272,2±4,5	262,64±4,6	271,9±5,7	282,1±5,4	265,3±8,7
Mediana de base	267,64±2,0	247,88±8,9	266,06±5,2	279,9±5,4	271,6±4,1
Superior de base	301,85±8,3	307,3±8,3	339,1±2,6	348,5±6,0	314,2±8,6
Interface	310,28±8,8	309,9±7,0	354,3±9,0	349,2±7,3	318,7±6,5
Inferior de adição	363,08±4,1	283,18±7,9	316,9±6,3	352,6±9,9	340,1±9,6
Mediana de adição	292,1±5,0	288,2±12,6	289,8±5,7	322,4±6,7	310,9±4,9
Superior de adição	306,28±8,5	319,84±2,8	337,1±6,4	340,9±6,6	333,7±5,2

Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 55 pode-se observar a dureza em maior detalhe segmentando os dados pelas regiões das amostras

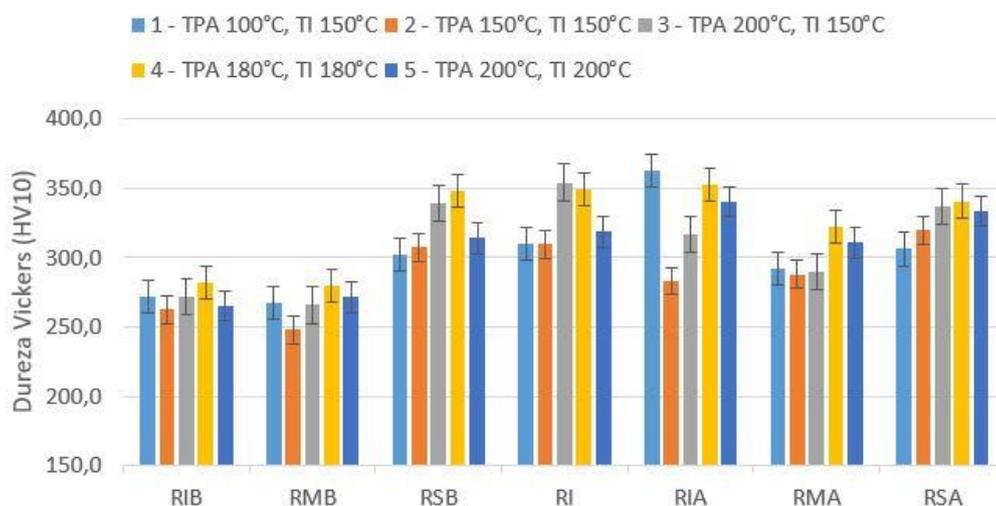


Figura 55: Dureza das amostras segmentadas por região

A região inferior de base (RIB) apresenta uma menor dureza quando comparado às demais regiões das amostras, sendo em média 14% menor ao esperado pela norma ASTM A743 de 307HV10. A região superior de base (RSB) junto com a região inferior de adição (RIA) encontram-se na zona termicamente afetada (ZTA) do primeiro cordão de solda e apresentam dureza mais elevada de aproximadamente 28% quando comparado a região inferior de base (RIB). A região média de adição (RMA) apresenta dureza menor do que a RIA e que a região superior de adição (RSA), isso deve-se ao processo de revenimento que esta região sofre devido aos passes de solda subsequentes já a RSA volta a

apresentar dureza mais elevada por não passar por esse processo de revenimento.

A amostra 2 – TPA 150°C, TI 150°C apresentou a menor dureza geral quando comparada as demais (288,2±7,9HV) já a amostra 4 – TPA 180°C, TI 180°C apresentou a maior dureza média (340,9±6,6HV).

Na região de Interface foi realizado ensaio de microdureza para observar melhor o comportamento nessa região, podendo ser observado na Figura 56.

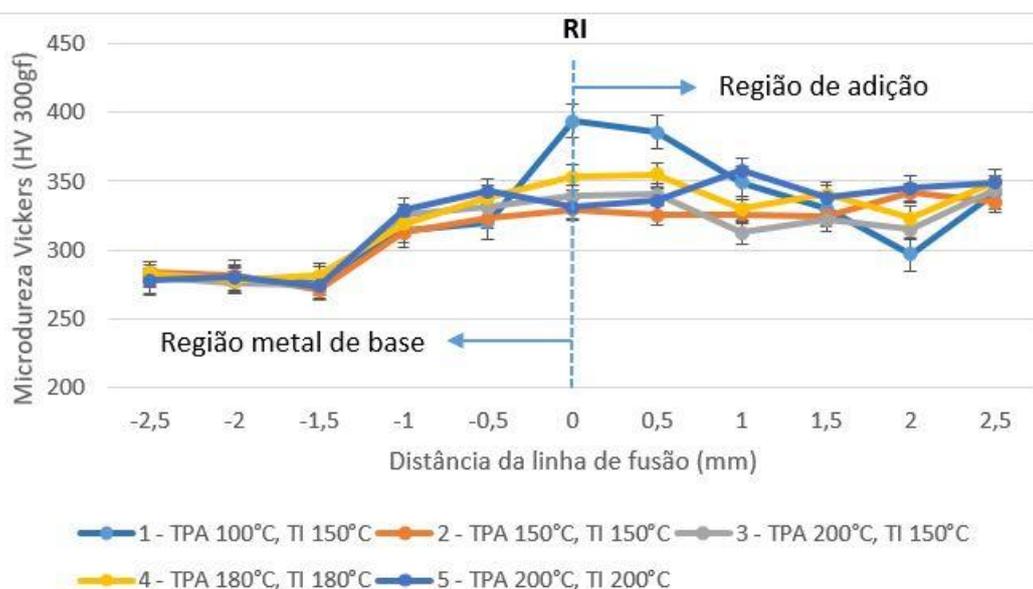


Figura 56: Microdureza com base na linha de fusão na zona de interface metal/adição

Observa-se um comportamento similar para todas as amostras nessa região onde se tem valores máximos de dureza exatamente na interface metal/adição. Na região do metal de base tem-se a elevação gradual da dureza da posição -1,5mm até a posição zero, variando de 281HV a 339HV em média, com exceção da amostra 1 – TPA 100°C, TI 150°C que apresenta um pico na interface. A região de adição apresenta um declive mediano até a posição 1,5mm e novamente uma elevação até a posição 2,5mm. Apresentando valores médio de dureza de 330HV e subindo para 344HV.

4.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

4.4.1 Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica demonstraram o comportamento eletroquímico do material em solução aquosa com 3,5% de NaCl. Na Figura 57 observa-se o comportamento eletroquímico por amostra nas 3 regiões de base, interface e adição.

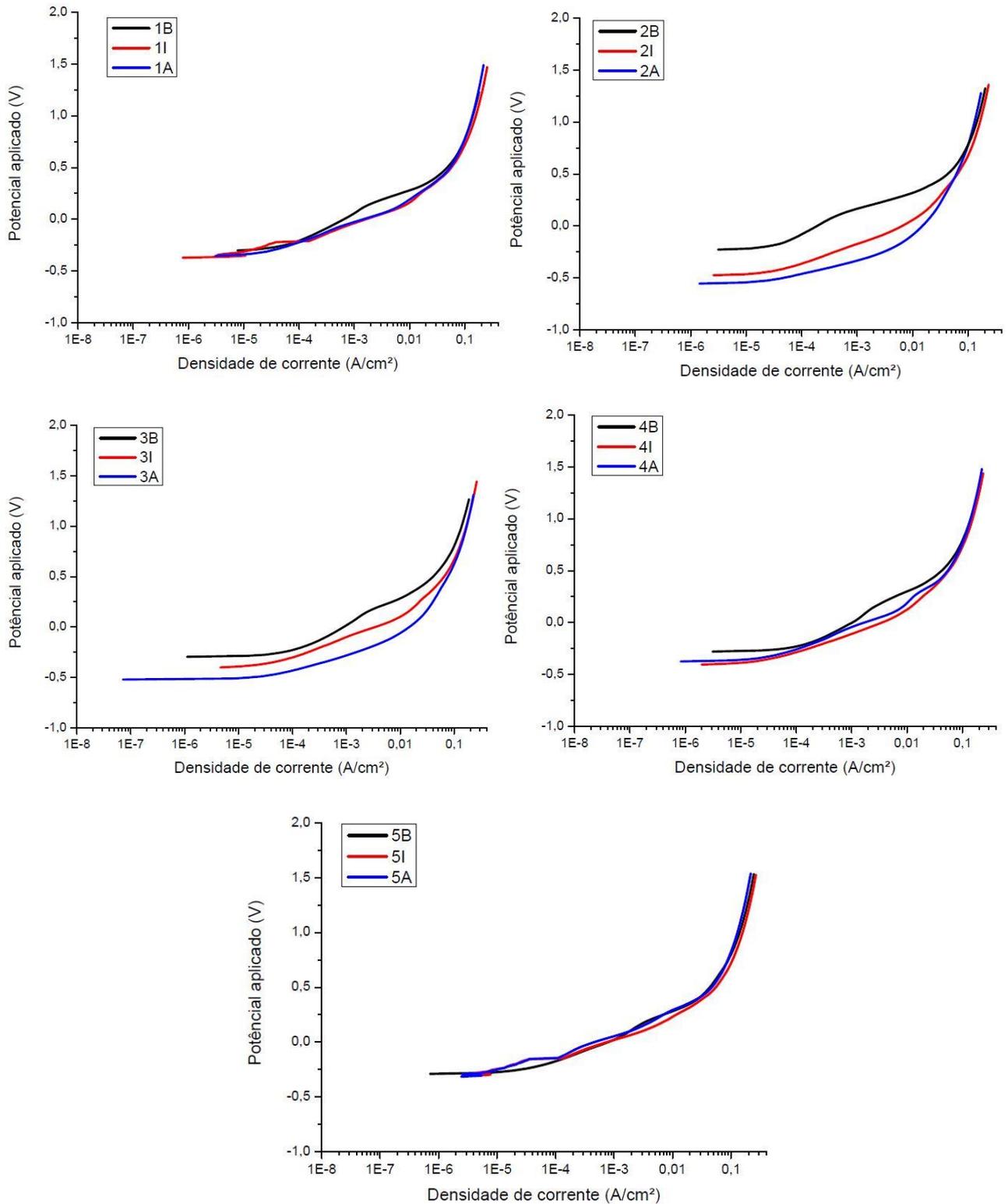


Figura 57: Curvas de polarização, comparação por amostra

Observa-se maior discrepância no comportamento eletroquímico entre as regiões das amostras 2 – TPA 150°C, TPI 150°C e na amostra 3 – TPA 200°C, TPI 200°C as amostras 1 - TPA 100°C, TPI 150°C e 5 - TPA 200°C, TPI 200°C apresentam comportamento eletroquímico similar entre as todas as regiões.

Nos gráficos ilustrados na Figura 58, pode-se observar as curvas de polarização quando comparadas entre regiões. A região de base apresenta comportamento similar para a maioria das amostras com exceção da amostra 2B que apresenta um comportamento diferente até um potencial aproximado de 0,4V, indicado pela linha tracejada.

A região de interface apresenta comportamento similar porem em faixas de potencial distintas, equalizando as curvas de polarização próximo de 0,5V (linha tracejada). O mesmo se dá para a região de adição que apresenta as amostras 1, 4 e 5 com comportamento similar entre si e as amostras 2 e 3 com comportamento similar porem em uma faixa distinta de potencial.

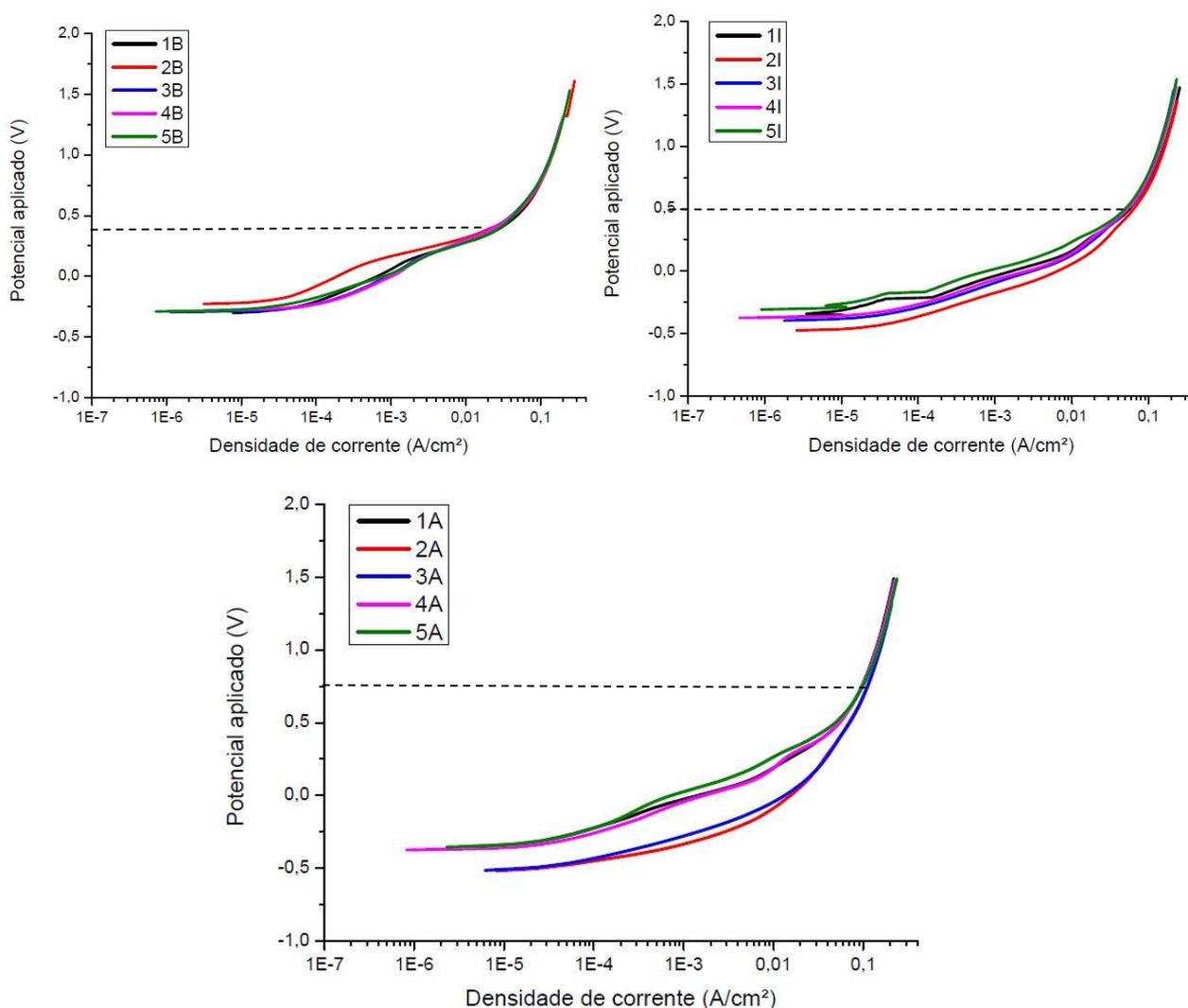


Figura 58: Curvas de polarização por região

Na Tabela 9 pode-se observar o potencial de corrosão (E_{corr}) para cada uma das áreas analisadas, evidenciando a diferenças entre as regiões das amostras 2 e 3 e entre as regiões de interface e adição que apresentam potencial de corrosão menores, quando comparados com o metal de base.

Tabela 9: Tabela comparativa do potencial de corrosão

Amostra	Região	Ecorr (V)
1 - TPA 100°C, TPI 150°C	Base	-0,30962
	Interface	-0,37346
	Adição	-0,3584
2 - TPA 150°C, TPI 150°C	Base	-0,23215
	Interface	-0,48076
	Adição	-0,52634
3 - TPA 200°C, TPI 150°C	Base	-0,29564
	Interface	-0,39778
	Adição	-0,52078
4 - TPA 180°C, TPI 180°C	Base	-0,28056
	Interface	-0,37503
	Adição	-0,37548
5 - TPA 200°C, TPI 200°C	Base	-0,29167
	Interface	-0,30858
	Adição	-0,32064

Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio das curvas de polarização não se pode observar de forma bem definida uma região de passivação ou um ponto para o potencial de pite nas curvas correspondentes a região de interface e de adição. Na região de base observa-se alguns aspectos que podem representar o potencial de pite, identificado pela extrapolação das inclinações da curva de polarização, conforme Figura 59.

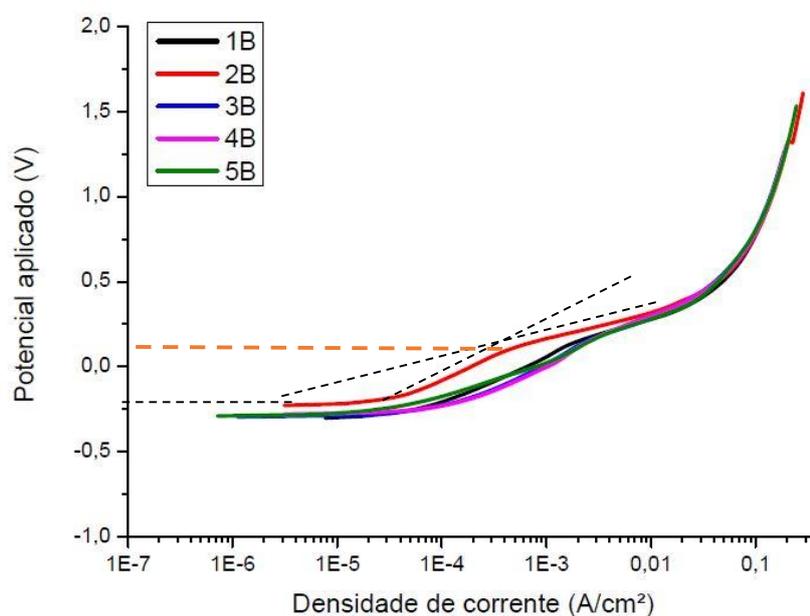


Figura 59: Representação da extrapolação das inclinações da curva de polarização para identificação do potencial de pite

4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

No intuito de melhor caracterizar os processos envolvidos na formação do filme passivo e comportamento resistivo das amostras estudadas foram empregadas medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Na Figura 60 pode-se observar os resultados obtidos divididos por amostra, assim como nos ensaios de polarização, os gráficos não apresentam a mesmas escalas devido aos diferentes valores apresentados pelos ensaios de cada região.

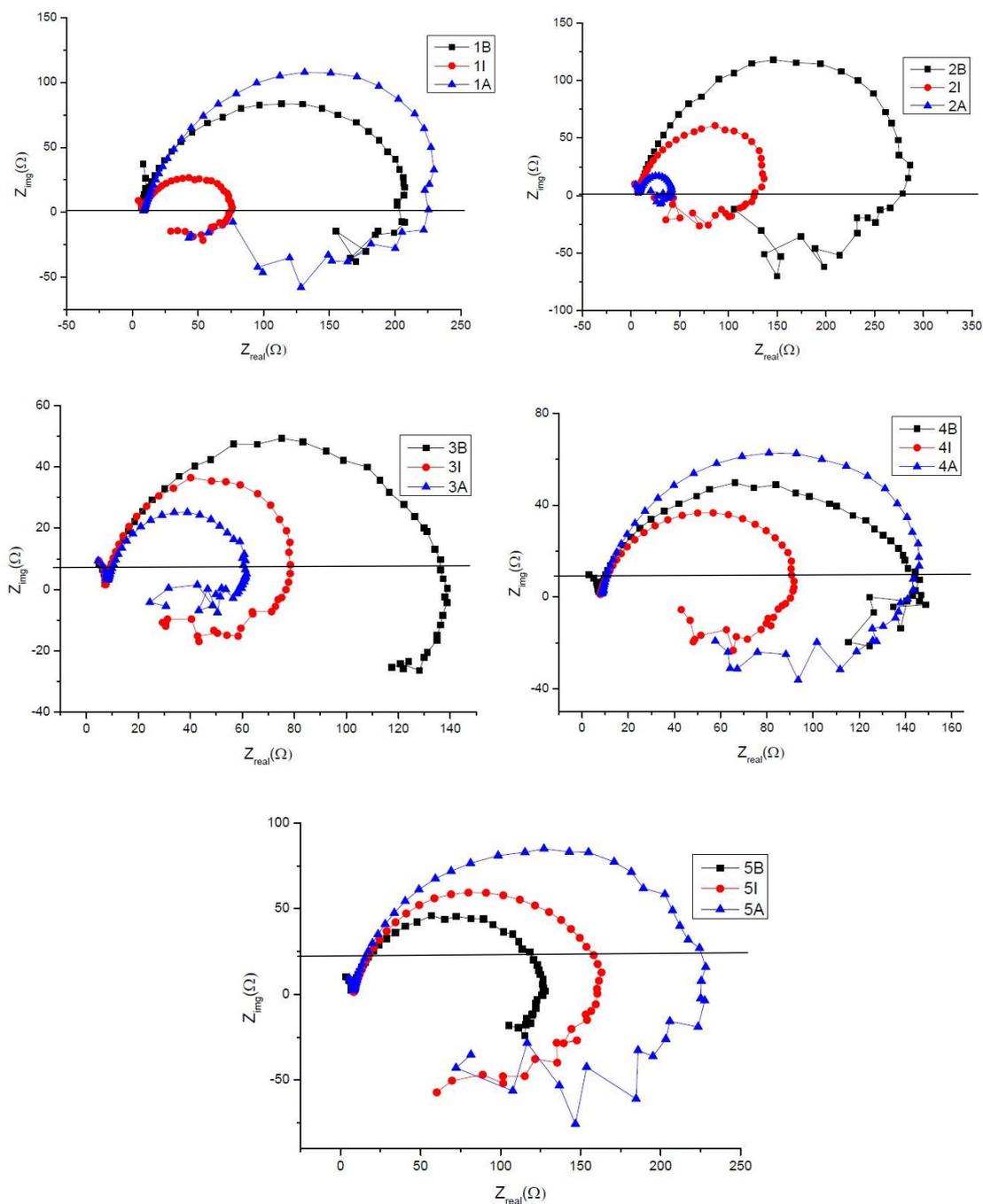


Figura 60: Gráficos de Nyquist comparando as regiões de cada amostra

Todos os gráficos de Nyquist obtidos apresentaram uma semicircunferência, ou fechamento de arco, e instabilidade em médias e baixas frequências. Alguns autores, para filmes passivos, atribuem à contribuição da interface metal/filme as respostas obtidas nas baixas frequências (CHAO, 1981, 1982; LIN, 1981) e as respostas obtidas na região de media/altas frequências contribuição da interface filme/solução (ARMSTRONG, 1973; MAACDONALD, 1990). Segundo Pieretti e Costa (2013) a existência de altos ângulos em baixas e médias frequências é característica de matérias que formam filmes passivos, assim os gráficos obtidos informam que a região passiva não é bem definida e sofre instabilidade, como demonstrado nos gráficos de polarização.

Quando comparadas as diferentes regiões das amostras, observa-se, que as regiões de base e adição apresentaram maior resistência entre as amostras com exceção das amostras 2 e 3 que possuem menos cromo na região de adição, ilustrado na Figura 51.

A Figura 61 demonstra os gráficos de Nyquist para cada uma das regiões analisadas (base, interface e adição) com o intuito de evidenciar diferenças resistivas e/ou capacitivas entre as mesmas.

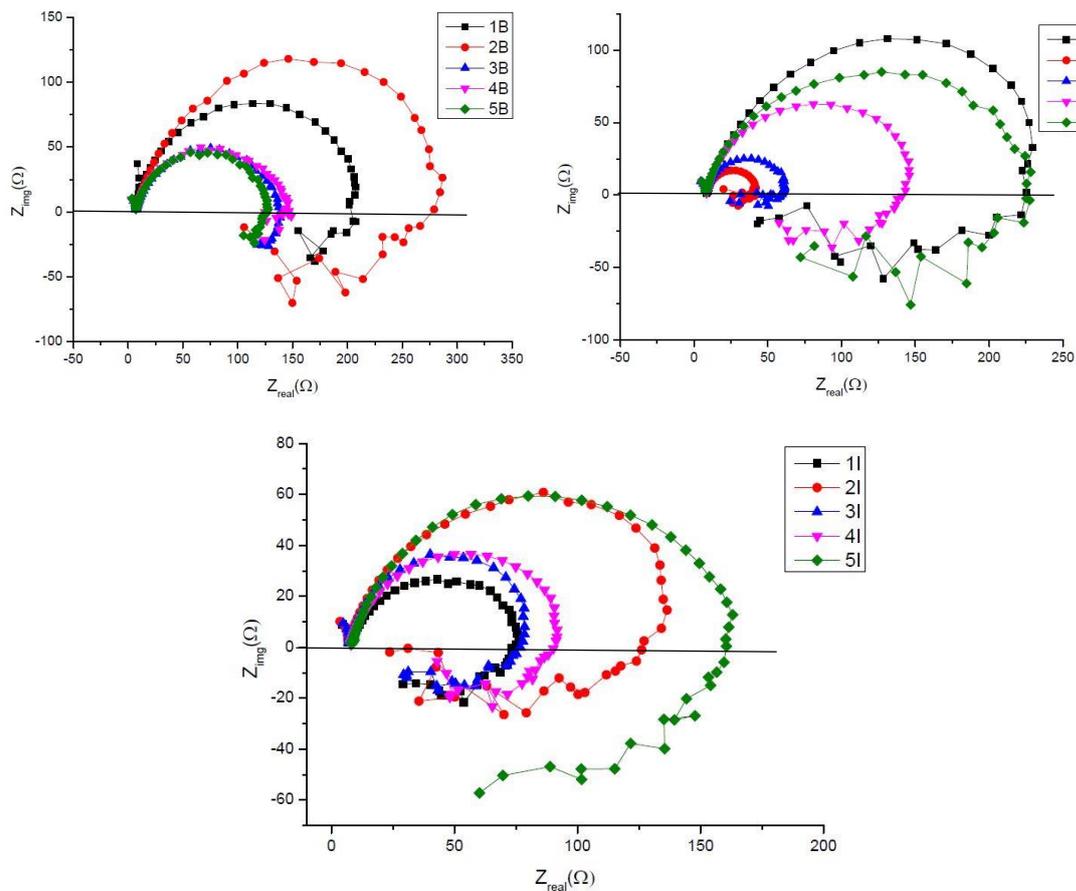


Figura 61: Gráficos de Nyquist comparando as regiões entre as amostras

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO

As amostras foram verificadas após o processo de corrosão por meio de microscopia confocal e eletrônica de varredura a fim de determinar o processo de corrosão morfologicamente. Utilizando a ferramenta *stiching* do microscópio confocal foi possível recriar a imagem das amostras completas após o processo corrosivo, ilustrada na Figura 62. Nesta imagem é possível observar diferentes níveis e tipos de corrosão, as zonas mais escuras nas amostras são provenientes de um processo de corrosão uniforme enquanto os pontos são corrosão por pites.



Figura 62: Mosaico das amostras corroídas

As amostras estudadas apresentam em sua grande maioria corrosão por pites, característicos de aços inoxidáveis, os pites da região de base, Figura 63, apresentam formatos esféricos com bordas “em formato de agulhas” característico da microestrutura martensítica, Figura 64 e Figura 65

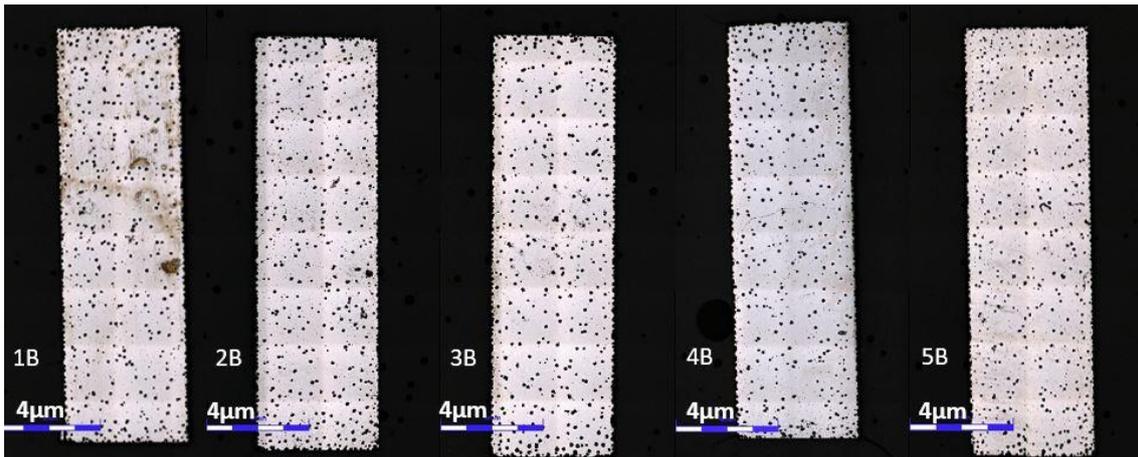


Figura 63: Região de base após corrosão

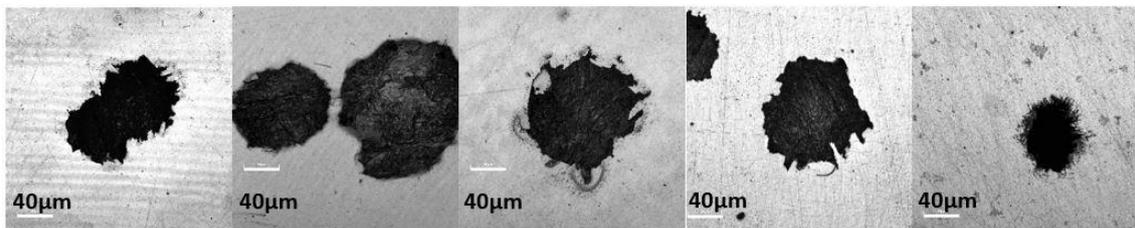


Figura 64: Pites da região da base em destaque, aumento de 500x

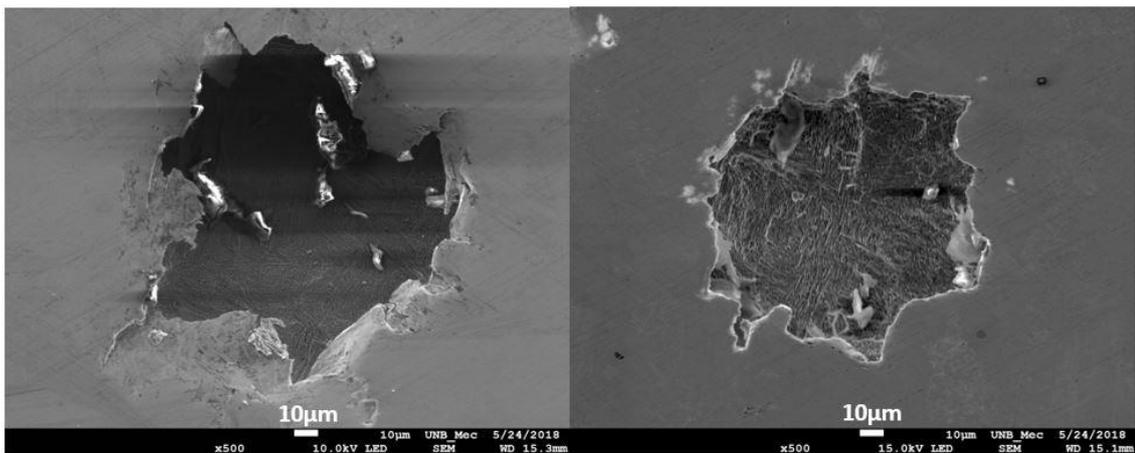


Figura 65: Pites observados pelo MEV

A região de interface, Figura 66, além de apresentar os pites característicos do metal de base apresenta pontos com corrosão uniforme em trechos da ZTA, Figura 67 e Figura 68, proveniente dos passes de solda, em alguns pontos existe uma espécie de híbrido entre corrosão por pites e corrosão uniforme, onde a corrosão uniforme se “espalha” pela superfície e dentro dessa área uniformemente corroída existe pontos mais profundos similar aos pites.

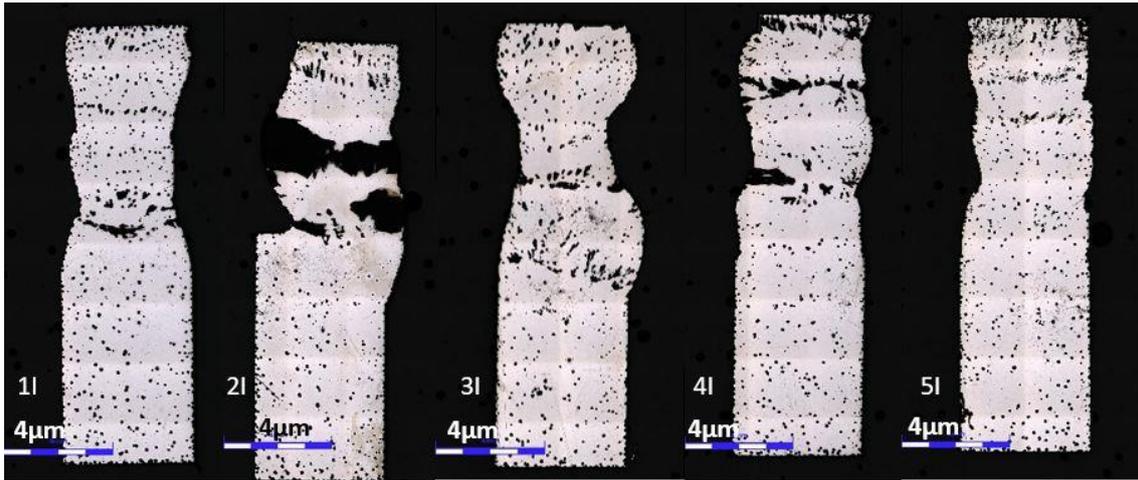


Figura 66: Região de interface metal/adição após a corrosão

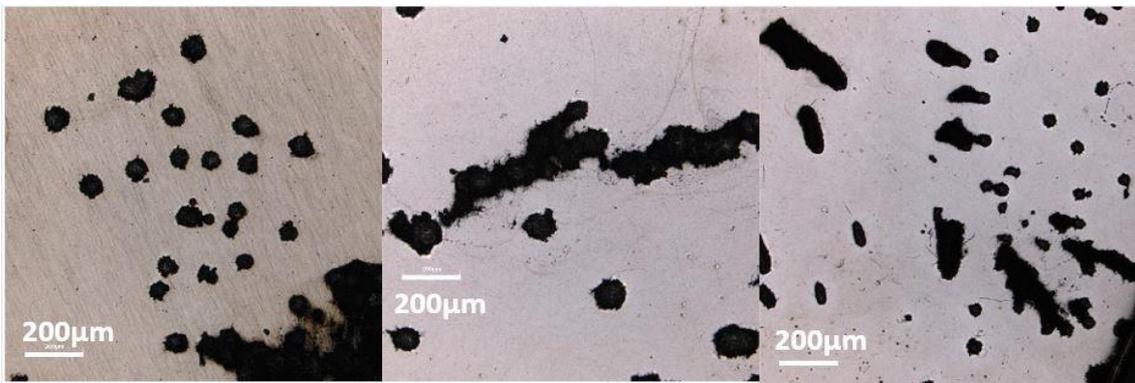


Figura 67: Detalhe da interface com aumento de 200x

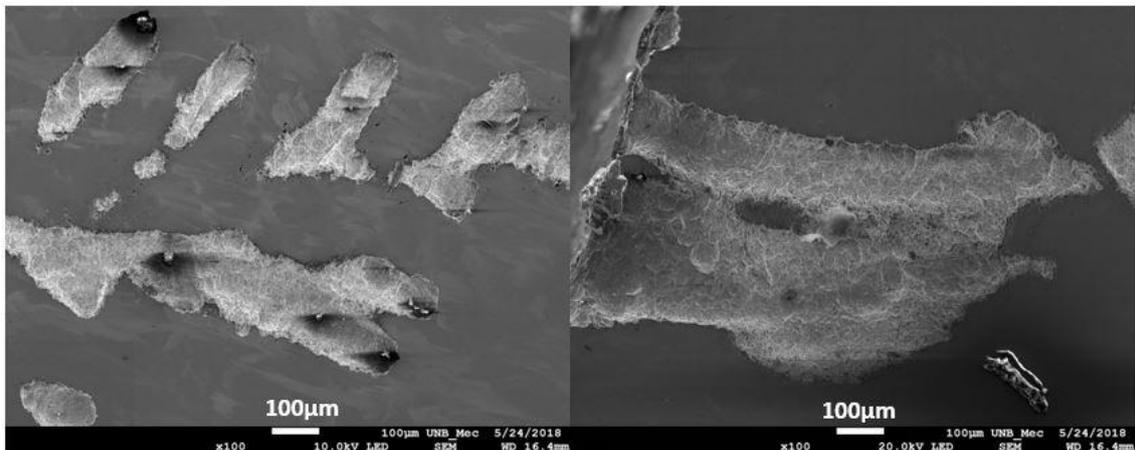


Figura 68: Corrosão uniforme na região de interface, observado por MEV, aumento de 100x

Ainda na região de interface podemos observar a corrosão uniforme mais presente na amostra 2I, na amostra 5 por quase toda extensão apresenta somente a corrosão por pites até a parte superior que apresenta uma corrosão por pites e trincas entre os pites, Figura 69 e Figura 70.

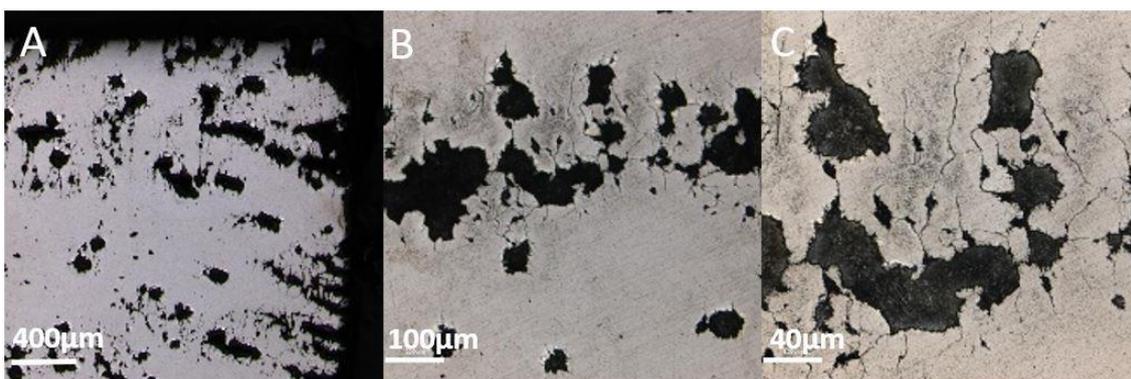


Figura 69: Detalhe da amostra 5I a) aumento de 50x b) aumento de 100x c) aumento de 200x

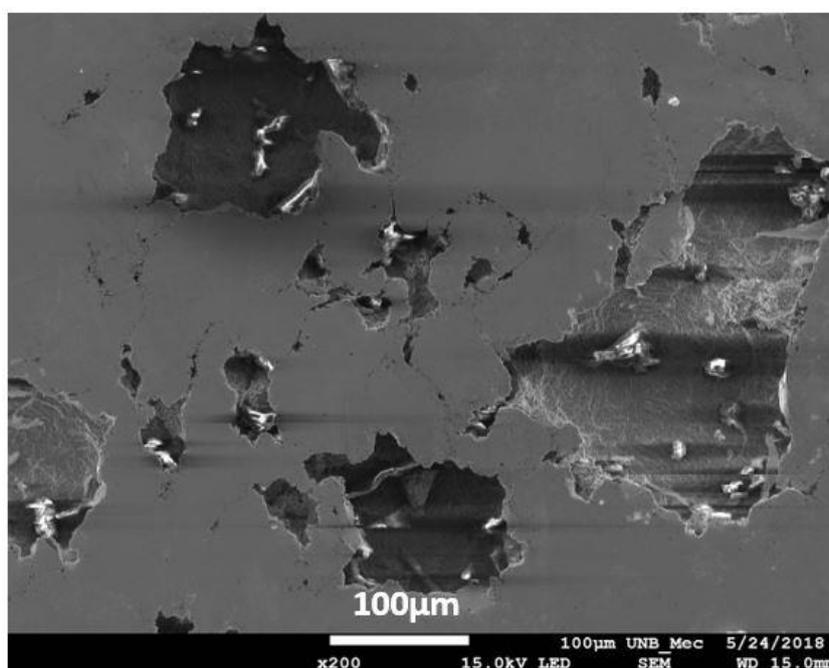


Figura 70: Pites e microtrincas da amostra 5I, observados por MEV aumento de 200x

A região de adição apresentou corrosão por pites e corrosão uniforme assim como a região de interface. Na amostra 1A e 4A observa-se a presença quase que exclusiva de pites em toda a extensão, na amostra 2A e 3^a, ilustrado na Figura 71 e Figura 72 nota-se a presença de grandes áreas com corrosão uniforme, estas áreas apresentam menos cromo (Cr) do que o necessário para a formação de um filme passivo na região, evidenciado nos ensaios de XRF/EDS e MEV-EDS. A amostra 5A apresenta corrosão por pites por toda a extensão, apresentando também em algumas regiões lineares a presença de microtrincas como observado na amostra 5I na Figura 73.

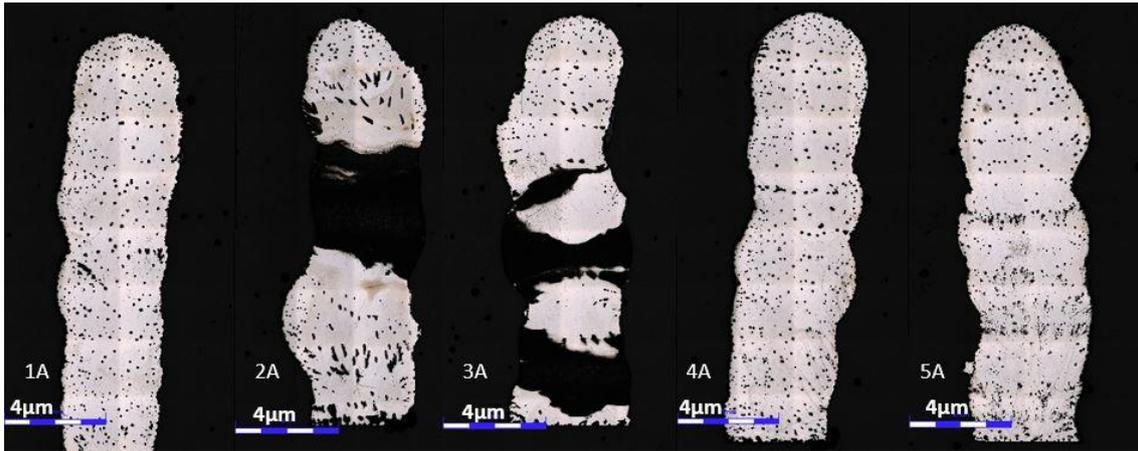


Figura 71: Região de adição após corrosão

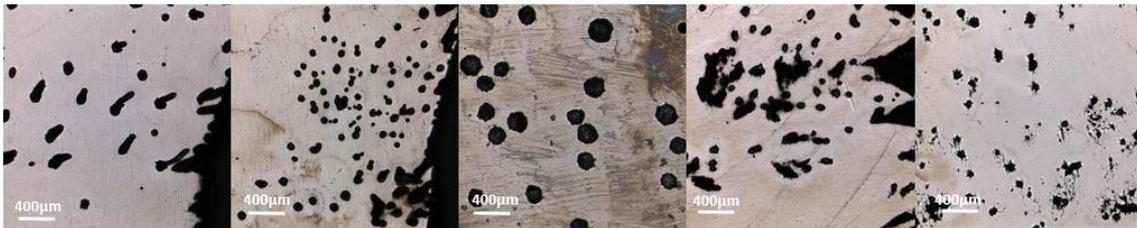


Figura 72: Detalhe da corrosão nas amostra da região de adição, aumento de 50x

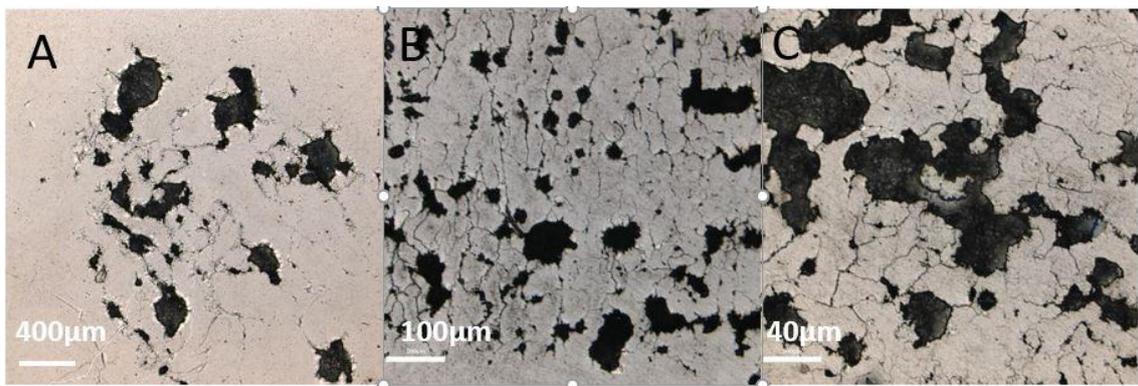


Figura 73: Amostra 5A a) aumento de 100x b) aumento de 100x c) aumento de 200x

Após a análise por microscopia confocal e MEV as imagens geradas pela ferramenta de *stiching* do microscópio confocal (Figura 63, Figura 66 e Figura 71) foram analisadas utilizando o *software* ImageJ, onde foram obtido a quantidade de pites por amostra e a área de cada pite. Na Tabela 10 podemos observar um resumo dos dados obtidos.

Tabela 10: Dados de pites obtidos pelo software ImageJ

Amostra	QTD pites	Área média (mm ²)	Maior pite (mm ²)	Menor pite (mm ²)
1B	456	0,00681	0,02198	0,00102
2B	502	0,010005	0,05529	0,00102
3B	427	0,00905	0,046	0,001
4B	510	0,00703	0,06255	0,00102
5B	474	0,007035	0,02971	0,00102
5B+	485	0,00927	0,03302	0,00102
1I	492	0,00617	0,14659	0,00103
2I	316	0,00546	0,10307	0,00101
3I	363	0,007	0,12017	0,00102
4I	295	0,00622	0,06772	0,00101
5I	461	0,0068	0,02995	0,00102
5I+	620	0,00739	0,12154	0,001
1A	388	0,0065	0,03386	0,00102
2A	176	0,005475	0,13672	0,001
3A	196	0,006105	0,07118	0,00106
4A	470	0,006025	0,06103	0,00101
5A	473	0,00472	0,04393	0,00102
5A+	569	0,00669	0,07861	0,00104

Fonte: Elaborado pelo autor

A amostra 5 foi analisada em 2 níveis de corrosão, um comum a todas as amostras na faixa de -0,2V a 1,5V em referência ao OCP e um de -0,2V a 3V, também em referência ao OCP, denominado na Tabela 10, como “5+”. Este ensaio foi realizado para verificar diferenças de morfologia com maiores níveis de corrosão. Observa-se, pelas Figura 74, Figura 75 e Figura 76, quando em comparação entre os dois diferentes níveis de corrosão que maiores níveis acarretam em mais quantidades de pites e em pites maiores. Na Figura 77, pode-se observar a evolução do processo corrosivo em diferentes níveis de potencial.

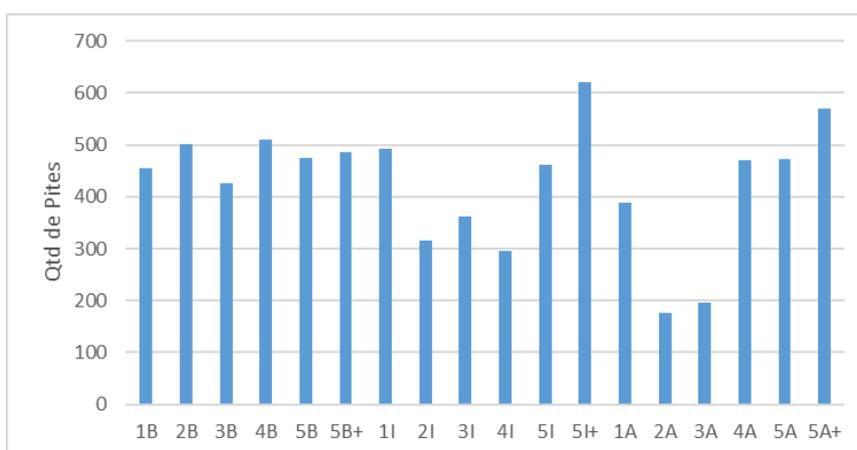


Figura 74: Quantidade de pites por amostra

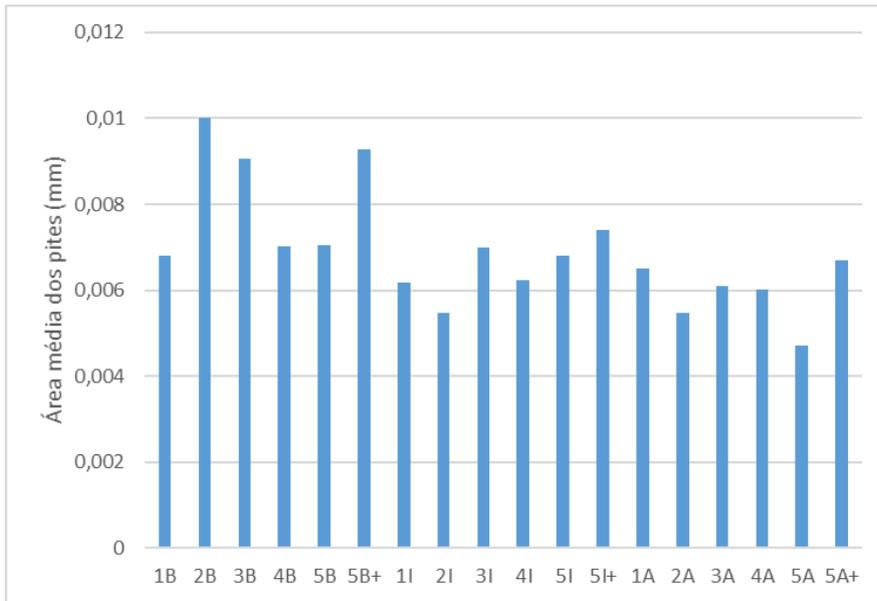


Figura 75: Área média dos pites por amostra

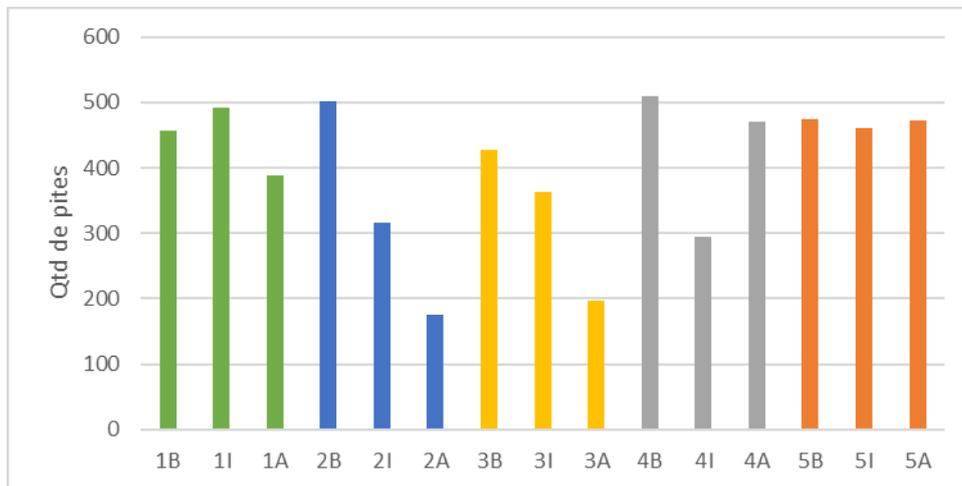


Figura 76: Comparativo da quantidade de pites segmentados por amostra

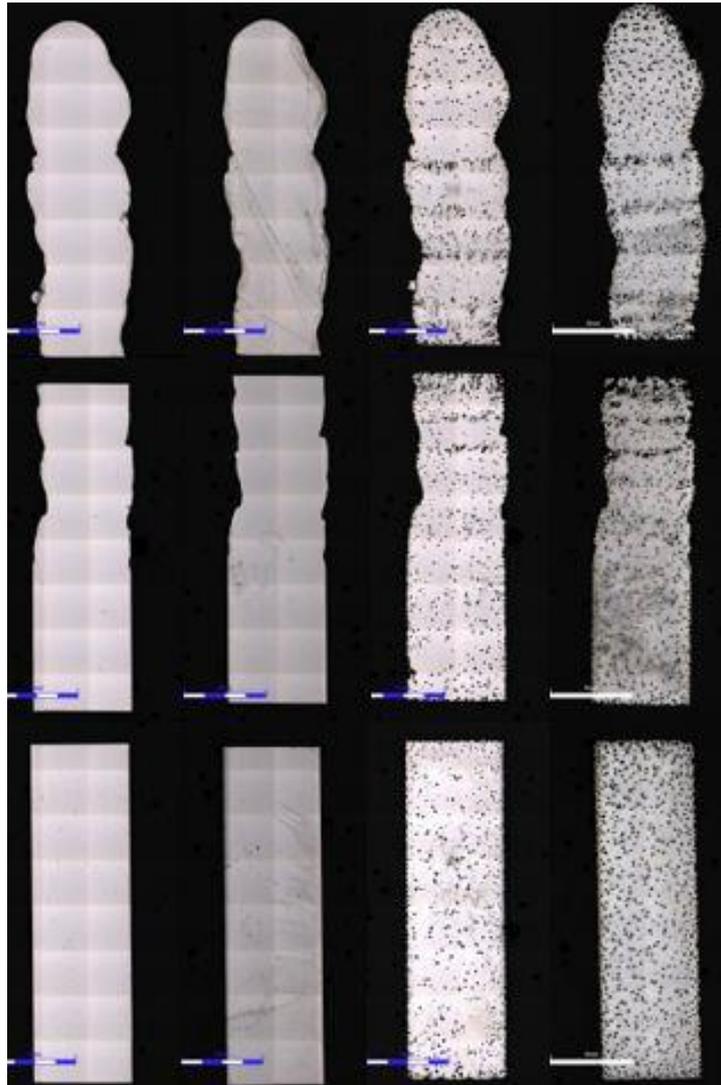


Figura 77: Da esquerda para a direita amostra 5A sem corrosão, com corrosão de 0,5V, com corrosão de 1,8V e com corrosão de 3V em relação ao OCP

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Todas as amostras apresentam predominantemente estrutura martensítica em formatos de ripas, sendo melhor definida a estrutura no metal de base. A região de interface apresenta uma microestrutura mais grosseira por ser a zona de fusão entre os dois metais. As demais regiões apresentam estrutura martensítica mais refinada, em especial zona mediana de adição, que sofre revenimento a cada passe de solda, por esse motivo, o último passe de solda apresenta estrutura mais grosseira. Também foi identificada a presença de ferrita- δ e austenita retida em todas as amostras.

A região de base das amostras apresentou composição esperada de acordo com a norma ASTM A743, já as regiões de interface e adição apresentaram mais níquel e menos cromo que a região de base. Nos casos das amostras 2A e 3A o nível de cromo ficou abaixo do valor mínimo de 11,5% para formar uma película passivadora na região, ensaios de MEV-EDS mostraram que essas amostras apresentam variação do percentual de cromo por toda sua extensão não desenvolvendo uma película passivadora uniforme na superfície exposta do material.

Os testes de dureza e microdureza demonstraram que a região de interface possui maior dureza quando comparado as demais regiões das amostras, seguida pelo último cordão de solda que não sofre revenimento. A amostra 2 (TPA 150°C, TPI 150°C) apresentou a menor dureza média (288,2HV), já a amostra 4 (TPA 180°C, TPI 180°C) apresentou a maior dureza média (340,9HV).

Os ensaios de polarização demonstraram que as amostras 1, 4 e 5 apresentaram menor diferença no comportamento eletroquímico entre as regiões de base, interface e adição. Isso é importante para que não ocorra corrosão galvânica exacerbada. De modo geral as amostras apresentam comportamento similar, porém com níveis de potencial distintos entre si.

As curvas de polarização não demonstraram ter uma região passiva bem definida o que pode ter ocorrido devido a não consistência do filme passivador por toda a superfície analisada, e ou devido a velocidade de varredura utilizada nos ensaios. O mesmo foi demonstrado pelos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica que não apresentou arco aberto para nenhuma das análises, o que seria característico de materiais que apresentam filme passivador bem definido, outro aspecto dos ensaios de EIE é a instabilidade dos pontos que representam média e baixas frequências, (característicos da influência da camada passivadora) que demonstra instabilidade dessa região.

Todas as amostras apresentaram pites característicos de aços inoxidáveis, as amostras 1I, 2I, 3I e 4I apresentaram algum grau de corrosão uniforme, principalmente em ZTAs dos passes de solda, as amostras 2S e 3S apresentaram grandes áreas com corrosão uniforme, devido à baixa concentração de cromo. Todas as regiões da amostra 5 apresentaram corrosão

por pites com a presença de microtrincas, principalmente em áreas lineares característicos dos passes de solda em uma ZTA. A presença das microtrincas nessas regiões devem ser melhor estudadas para definir se houve corrosão sob tensão, qual a influência da ferrita- δ nesse processo, se o processo de reparação com os parâmetros de TPA e TPI para a amostra 5 provocou maior tensão residual que os parâmetros das demais amostras.

Diferentes níveis de corrosão demonstraram que as amostras se mantêm passivadas até aproximadamente 0,5V acima do OCP não apresentando corrosão por pites, as amostras 2A e 3A neste mesmo valor de potencial apresentam início da corrosão uniforme.

Com base nas informações observadas neste trabalho a amostra com os parâmetros mais indicados para reparação, levando em consideração o comportamento corrosivo após o reparo, é a amostra 1 por apresentar comportamento eletroquímico similar em todas as regiões, quantidade de pites menor que as amostras 4 e 5 e menor corrosão uniforme em ZTAs.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

- Quantificar a ferrita- δ e a austenita retida para cada um dos diferentes parâmetros utilizados para temperatura de pré-aquecimento e de interpasse.
- Estudar os efeitos da ferrita- δ sob a resistência a corrosão do aço CA6NM e do metal de adição AWS 5.22 EC410NiMo.
- Analisar diferentes tempos de formação da camada passivadora em imersão no eletrólito de 3,5%NaCl antes dos ensaios de polarização.
- Estudar a formação da película passivadora em diferentes ambientes seguidos por ensaios de caracterização eletroquímica.

6. REFERENCIAS

- AQUINO, I. P. Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ARMSTRON, R. D.; EDMONDSO, K., Impedance of Metals in Passive and Transpassive Regions, *Electrochimica Acta*, v.18, p.937, 1973.
- ASM HANDBOOK: Volume 6 Welding, Brazing and Soldering, 4 ed. U.S.A. ASM International 1995.
- ASM HANDBOOK: Volume 13 Corrosão 4ed. U.S.A. ASM International, 2005.
- ASME. Boiler and Pressure Vessel Code - Section XI. In: ASME Repair Procedures. USA: Article IWB 4000, 2013.
- ASTM G46, 1994. Examination and evaluation of pitting corrosion.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2ª Ed. New York: Wiley, 2001
- BECKHOFF, B. et al. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. USA: Springer, 2006. v. 49
- BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. *Steels: Microstructure and Properties*. 3rd ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2006.
- BILMES, P.D. et al. "Characteristics and effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals" *Materials Characterization*, 2001
- CARVALHO Lilliane A. e ANDRADE Adalgisa R." Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações Heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis", *Química. Nova*, Vol. 29, 2006
- CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D., A Point-Defect Model for Anodic Passive Films: 1. Film Growth-Kinetics, *Journal of the Electrochemical Society*, v.128, p.1187, 1981.
- CRAWFORD, J.D. et al. "High-Strength Cast Stainless Steels with Enhanced Corrosion Resistance". *Stainless Steel*. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982
- CUSTÓDIO, J. V. Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d'água. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006
- ESAB. *Catálogos de Consumíveis*, 2013.
- FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3ª Ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

FRAGA, F. F.; CARVALHO, G. C. DE; OLIVEIRA, T. F. DE. Transferência de calor aplicada à prototipagem rápida por deposição de metal em camadas sucessivas utilizando soldagem 3D. *Soldagem e Inspeção*, v. 18, n. 4, p. 302–313, 2013.

GEMELLI, E. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001

GENTIL, V. *Corrosão*. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011.

GONÇALVES FILHO, G. P. Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico ASTM A743 CA6NM. 2014 Dissertação Universidade Federal do Ceará.

GOOCH, T. G. Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service. *Welding Research Supplement*, p 213-222 July, 1995.

GOUVEIA, R. R. “A Influência da Temperatura de Interpasse na Tenacidade do Metal de Solda na Soldagem Multipasse do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM pelo processo TIG”. Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba PR, 2008.

GUIMARÃES, BRUNA CLARISSA. Influência da Temperatura de Preaquecimento do Processo de Soldagem GMAW em Múltiplos Passes Sobre a Microestrutura do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM e o Metal De Solda AWS 5.22 EC410NiMo. Distrito Federal 2017.

GYSEL, W. et al. “CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience”. *Stainless Steel*. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. p 413, 1982.

HENKE, S. L. Desenvolvimento de Procedimento de Soldagem do Aço Inoxidável Tipo CA6NM Sem Tratamento Térmico Posterior. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 1998

HERNANDEZ, A. F. Estudo da Influência da Criogenia na Resistência ao Desgaste Abrasivo do Aço ASTM 743 Tipo CA6NM. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) -Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília. 2009

JEOL. Scanning Electron Microscope (SEM) Model JSM-7100FA. Disponível em: <https://www.jeol.co.jp/en/products/list_sem.html>. Acesso em: 17 maio. 2018.

JONES, D. A. *Principles and prevention of corrosion*, 2 ed. New Jersey, 1996.

LEEM, DONG-SEOL 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. *Sscripta Materialla*, 2001.

LESLIE, W.C. *The Physical Metallurgy of Steels*. McGraw-Hill series in material Science and engineering, 1981.

LIN, L. F.; CHAO, C. Y.; MACDONALD, D. D., A Point-Defect Model For Anodic Passive Films .2. Chemical Breakdown and Pit Initiation, Journal of the Electrochemical Society, v.128, p.1194, 1981.

LIPPOLD, J.; KOTECKI, D. J. Welding Metallurgy Of Stainless Steels. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent Developments in Stainless Steels, Materials Science and Engineering R, vol. 65, p. 39–104, 2009.

MACDONALD J. Ross and BARSOUKOV E. “Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications” , Second Edition, Wiley-Interscience, 2005

MACDONALD, D. D., Review of Mechanistic Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochimica Acta, v.35, p.1509, 1990.

MARIO, H.C. Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação. Acesita, 2001.

MATTSON Einar, “Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers”, 2ª edição, The institute of Materials, 1999

MIRAKHORLI, F. et al. Phase Structures and Morphologies of Tempered CA6NM Stainless Steel Welded by Hybrid Laser-arc Process. Materials Characterization, v. 123, n. October, p. 264–274, 2017.

MOKHTABAD AMREI, M.; VERREMAN, Y.; BRIDIER, F.; THIBAUT, D.; BOCHER, P. Microstructure Characterization of Single and Multipass 13Cr4Ni Steel Welded Joints. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2015.

NACE Standard MR-01-75, Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Material for Oil Field Equipment, National Association of Corrosion Engineers, 1980.

NACE standard RP0775. Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations, 2005.

NALBONE, C. S. “Effects of Carbon Content and Tempering Treatment on the Mechanical Properties and Sulfides Stress Corrosion Cracking Resistance of AOD- Refined CA-6NM”, Stainless Steel Casting, ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982.

NUNES, L. P. Fundamentos de resistência à corrosão. Rio de Janeiro: Interciência: IBP: ABRACO, 2007.

OKUMURA, T.; TANIGUCHI, C. Engenharia de Soldagem e Aplicações. 1a. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 1982.

OLYMPUS. LEXT OLS4100 Industrial Laser Confocal Microscopes - Olympus 3D Laser Measuring Solution. Disponível em: <<http://www.olympus-ims.com/pt/metrology/ols4100/>>. Acesso em: 17 maio. 2018.

OUTOKUMPU. Handbook of Stainless Steels, Sweden. Sandvikens Tryckeri AB, 2013.

PEREIRA, A. S. Desenvolvimento de procedimento de reparo por soldagem em aços inoxidáveis martensíticos, com metal de adição similar sem TTP. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de Santa Catarina, Florianópolis.

PEREZ Nestor "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers, 2004

PIRETTI, E. F.; COSTA, I. Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques, *Electrochimica Acta*, Article in Press, 2013.

PRADO, E. M. Influência das variáveis do processo MIG/MAG Convencional e Pulsado nas propriedades mecânicas de juntas soldadas com arame ER410NiMo. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. O Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Duplex. *Metalurgia e Materiais – ABM*, v.48, n. 409, 1992.

REVIE R. W. e UHLING H. H. "Corrosion And Corrosion Control An Introduction To Corrosion Science And Engineering" 4th edition, Wiley-Interscience, 2008.

ROBERGE Pierre R." Corrosion Engineering Principles and Practice, Mc Graw Hill, 2008

SANTOS, M. T. Determinação da Emissividade e Análise Microestrutural do Aço Inoxidável Martensítico ASTM A743 CA6NM decorrente da Soldagem Gmaw em Múltiplos Passos com Metal de Deposição AWS 410 NiMo. Universidade de Brasília, 2013.

SANTOS, M. T. Otimização do Processo de Soldagem por Múltiplos Passos no Reparo de Pás de Turbinas Hidráulicas. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília, 2018

SEDRIKS, A.J.1996. Corrosion of stainless steels.2.ed.New York: Wiley-Interscience, 1996, p. 464.

SMITH, W. F. "Structure and Properties do Engineering Alloys". 2. End. Singapore: McGrawhill, 1993.

STROBEL, E. F. "Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM em Meio Marinho Sintético". Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade São Francisco. 2005

TALBOT D. e TALBOT J. "Corrosion Science and Technology" CRC Press, 1997

THIBAUT, D.; BOCHER, P.; THOMAS, M. Residual Stress and Microstructure in Welds of 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 4, p. 2195–2202, 2009

VAZ, C. T. Avaliação da resistência à corrosão por cavitação do metal de soldas produzidos com consumíveis tipo 13%Cr – 4%Ni -0,4%Mo. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. 70p. Dissertação (mestrado em engenharia Mecânica).

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003