

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PARA RECUPERAÇÃO
DE PITES EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DE PVC,
CLADEADOS COM 304L, USANDO PROCESSOS DE SOLDAGEM TIG
E MIG PULSADOS E CONVENCIONAIS.**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

MESTRE PROFISSIONAL EM ENGENHARIA MECÂNICA

GERALDO ALBERTO RODRIGUES PEREIRA

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 2005.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE
PITES EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DE PVC, CLADEADOS COM
304L, USANDO PROCESSOS DE SOLDAGEM TIG E MIG PULSADOS E
CONVENCIONAIS.**

GERALDO ALBERTO RODRIGUES PEREIRA

Essa dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de
MESTRE PROFISSIONAL EM ENGENHARIA MECÂNICA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada em sua forma final

Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli, Dr.Ing - Orientador

Prof. Júlio César Passos, Dr.- Coordenador Acadêmico

Prof. José Antônio Bellini da Cunha Neto, Dr.- Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Carlos Enrique Niño Bohorquez , Dr.Eng. - Presidente

Prof. César Vitório Franco, Ph.D.

Prof. Carlos Eduardo Iconomos Baixo, Dr.Eng.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

Leonardo da Vinci

À minha família, em especial aos meus pais pelo exemplo dado na educação dos filhos. Aos meus irmãos engenheiros Aloísio, Anísio e Leonardo e minhas irmãs dentistas Rosângela e Isabel que sempre deram exemplos de superação e conquistas. À minha esposa (Cecília) pelo carinho e compreensão em todos os momentos; aos meus filhos André e Clara que de alguma forma também “participaram” deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Com a junção de diversas empresas do pólo petroquímico de Camaçari para formar a BRASKEM em 2001, talvez eu tenha sido o primeiro integrante a ser beneficiado com a formação da nova empresa, sendo convidado a participar desta turma de mestrado organizada pela antiga COPENE. Agradeço ao Amílcar e a BRASKEM pelo convite e pela oportunidade que me foi dada.

Agradecimentos também a Marcelo Cerqueira (BRASKEM), que após muitas discussões e conversas, comprou a idéia do nosso procedimento de recuperação de pites no clad dos reatores. Com seu apoio foi possível mostrar a eficiência da recuperação do clad do reator H e como testar na prática o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Durante a elaboração da dissertação, tive ajuda de profissionais de algumas empresas parceiras, como do Eng^o. José Augusto Correa da BSW, do Adolpho Soares da TECHNOTEST, Elias cândido da METAL ANÁLISE e do Genilton e Luiza da COOINSP e também do Hugo Barbosa da BRASKEM.

Colegas do mestrado como Jorge Pereira e Luiz Breda, que ajudaram na composição do texto e na fase final da dissertação, com incentivos e palavras de apoio.

Ao meu orientador, Prof. Augusto Buschinelli, devo agradecimentos especiais, pois nossa aproximação veio de forma natural durante as aulas do mestrado, pela coincidência de termos feito a graduação em metalurgia e na tradicional Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Seu empenho e clareza nos comentários da minha dissertação ajudaram muito na conclusão do trabalho.

A todo corpo docente do mestrado UFSC e ao Prof. Júlio Passos, nosso coordenador, que nos incentivou em todos os momentos, o meu agradecimento.

RESUMO

Nas indústrias de produção de resinas de PVC, é comum a formação de produto polimerizado aderido às paredes do costado dos reatores de polimerização. Este produto polimerizado produz regiões não areadas susceptíveis ao aparecimento de pites de corrosão. A presença destes defeitos no costado dos equipamentos pode inviabilizar o processo produtivo dos reatores, sendo vital elaborar um procedimento para recuperação dos mesmos. Desenvolveu-se um procedimento de recuperação do costado dos reatores com objetivo de aumentar a vida útil dos equipamentos sem a necessidade de sua substituição, o que seria inviável para o negócio da empresa. Estudou-se a influência de vários fatores, que foram divididos em dois grupos: Fatores que influenciam diretamente na qualidade da solda, originários do processo de execução (trincas a frio, trincas a quente, descontinuidades geométricas) e fatores que interferem no desempenho em serviço: (composição química do metal de solda, sensitização, trincas por Corrosão sob tensão, respingos e descolamento do clad). Foram selecionados os processos de soldagem TIG e MIG pulsados e convencionais, para minimizar algumas destas descontinuidades. Após o desenvolvimento do procedimento e sua qualificação, partiu-se para uma experiência prática em um dos reatores. Durante o desenvolvimento do procedimento de reparo alguns fatores relevantes foram analisados separadamente: A susceptibilidade a **trincas por sensitização** foi avaliada conforme a prática A da ASTM 262, sendo que para os dois processos não houve indícios de sensitização em nenhuma das fases (simulação em corpos de prova e recuperação de reator H). Para o **descolamento do clad**, usou-se o ensaio de ultra-som, que também não identificou descolamento em nenhum dos dois processos testados. Para o **acabamento superficial** foram feitos os exames visual e líquidos penetrantes no acabamento das soldas, e o padrão de aceitação foi aquele que necessitaria de menor grau de polimento após os reparos. Para **trincas a quente e a frio**, foram feitos os ensaios por líquidos penetrantes e de dureza, ao final das operações de soldagem, também não identificadas em nenhum dos processos. Na fase prática (reparo no clad fragilizado em serviço) deparou-se com um novo problema, **Corrosão sob tensão na extremidade dos pites**, e o tratamento dado, foi remoção e acompanhamento com ensaio de líquidos penetrantes, antes da aplicação da soldagem. Os processos TIG e MIG pulsados e convencionais apresentaram resultados distintos de acordo com o defeito a ser recuperado. Para os pites isolados o processo TIG pulsado apresentou melhor performance devido ao excelente acabamento superficial e melhor acesso da tocha TIG ao formato do reparo a ser preenchido, que têm pequenas dimensões. Para os pites agrupados, duas premissas indicaram o uso do processo MIG pulsado, a primeira foi: a produtividade, já que nos pites agrupados a remoção dos reparos ocorreu em grandes áreas, removendo-se todo o clad até o substrato. Assim a maior produtividade do MIG, foi mais adequada para o enchimento destas áreas reparadas. A segunda foi a posição de soldagem, uma vez que na situação prática a soldagem foi quase sempre na posição horizontal e o MIG pulsado além de ter melhor produtividade que o TIG, têm boa performance na soldagem na posição horizontal, melhor quando comparado ao processo convencional. Após um período de um ano em serviço, foi feita uma inspeção interna no reator recuperado e foi confirmado o sucesso do procedimento de reparo aplicado. As regiões reparadas estavam isentas de aglomerados e não apresentaram sinais de defeitos inerentes do processo de recuperação com solda.

ABSTRACT

In the PVC industries it is usual to take place the polymerization of products on the polymerization reactor shell. This polymerized product lead to the occurrence of non aerated regions that turn to be susceptible to corrosion and appearance of pitting.

The occurrence of these defects on the equipment walls may turn impracticable the productive process of reactors, being essential the elaboration of a recovery procedure of the corroded walls. This procedure was developed with the objective of increasing reactors useful life without the need of replacement, what would be impracticable to company business.

The influence of many factors were studied, divided in two groups: factors influencing directly weld quality originated from fabrication process (cold and hot cracks, weld defects), and factors related to in service performance (chemical composition of deposited metal, sensitization, stress corrosion cracking, weld splashes and cladding detachment).

Conventional and pulsed TIG and MIG welding processes were selected to minimize some of these discontinuities. After development of a repair procedure and its qualification, it took place a practical experience of repairing the cladding of one of the damaged reactors (reactor H). During execution of repairs, some relevant factors were separately analyzed. The susceptibility to **sensitization cracking**, according to practice A from ASTM 262, showed no signs of sensitization for both tests performed (neither on samples nor on reactor recovered). For detection of **cladding detachment**, it was used ultra-sonic testing (UT) also with good results. For **surface finishing**, visual and dye check testing were conducted on weld covers, and the acceptance criteria adopted was the necessity of a lower degree of polishing after repairs. For **hot and cold cracks**, dye check and hardness testing after welding execution confirmed good results with absence of defects in both processes tested.

During the repairs of reactor H cladding, it was found a new problem, the presence of stress corrosion cracking under pitting tips. The procedure conducted was its removal and follow-up by dye check testing before application of new welding. Conventional and pulsed TIG and MIG welding processes presented distinct results according with defect to be repaired. For isolated pitting, pulsed TIG process presented a better result due to the excellent surface finishing, torch size and access to cavity form, having small dimensions. For grouped pitting, two reasons indicated use of pulsed MIG process: first was **productivity**, considering the repairs were done on extensive areas, and the cladding was entirely removed showing the base material. The higher productivity of MIG was more adequate for welding of these repaired extensive areas. The second reason considered for adoption of MIG was the **welding position**, since most of the welding was done on horizontal position, and pulsed MIG has a higher productivity than TIG process, and better performance when compared to conventional MIG process.

After a one year period in service, the H reactor was internally inspected, and it was confirmed the success of the repair procedure used. The repaired regions were free of the presence of polymerization on walls, and did not present signs of damages or defects inherent to welding processes used during repairs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Detalhe do produto polimerizado aderido às paredes do reator (Relatório de inspeção CPC, 1994)	06
Figura 1.2 - Desenho de conjunto típico dos reatores de polimerização e detalhe construtivo do clad em 304 L, mostrando o mecanismo de formação dos pites. (Relatório de inspeção CPC, 1994).	09
Figura 2.1a – Processo por Explosão em Ângulo e Onda típica na interface entre os dois componentes soldados (Aço inoxidável e aço carbono). (AWS, 1990).	11
Figura 2.1b - Procedimentos típicos de soldagem de chapas cladeadas. (Teles, 1992).	13
Figura 2.2 – Morfologias típicas dos formatos de pites (Jones 1992).	18
Figura 2.3 - O efeito da rugosidade x potencial do Pite (potencial de quebra da passividade local do filme de óxidos) (Uhlig 1985).	19
Figura 2.4 Curvas de polarização anódica em solução 3% de NaCl a 30°C para diferentes metais: 1) Aço carbono; 2) Níquel; 3) Aço Inox 430; 4) Aço Inox 304; 5) Aço Inox 316. (Smialowska 1983)	20
Figura 2.5 – Influência positiva do Mo no aço inox 316 em relação ao inox 304 para corrosão por pites (Lundin 1991).	22
Figura 2.6 - Relação entre resistência a corrosão por pite do metal de solda e o pite index modificado em solução 3% de NaCl a 50° C. (Marshall 1993).	23
Figura 2.7 – Efeito do potencial de quebra do filme passivo para aço 430, 304 e 316 para 90°C em 3% de solução NaCl. (Smialowska 1983)	25
Figura 2.8 – Dependência do potencial de quebra do filme passivo em função do pH para os aços 430, 304 e 316L, em solução 3% NaCl. ((Smialowska 1983)	26
Figura 2.9 – Comparação de Eb (potencial de quebra de filme passivo) para vários tipos de aço em diferentes temperaturas. (Gooch 1995)	29
Figura 2.10 – Curva Tempo-temperatura para M23C6 e Nb(Ti)C em um aço austenítico (Honeycombe e Bhadeshia 1995)	31
Figura 2.11 – Precipitação de carbeto de Cr e empobrecimento deste metal em solução sólida nas regiões dos contornos de grão. (Metals Handbook, 1990).	32
Figura 2.12 – Diagrama TTP para o aço inoxidável 316 contendo 0,066%C. (Jones, 1996)	33

Figura 2.13 – Efeito do molibdênio na redução de sensitização do aço inoxidável com 18% Cr – 15% Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (Lundin, 1986).	35
Figura 2.14 – Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes teores de carbono no aço inoxidável 304 (Trilo et al, 1985).	36
Figura 2.15 – Relação entre a precipitação de M ₂₃ C ₆ e corrosão intergranular do aço tipo AISI 304, contendo 0,05% C, previamente temperado desde 1250 °C. (Trillo et al, 1985)	37
Figura 2.16 – Diagrama esquemático de uma solda em um aço inoxidável austenítico (Sedricks, 1996).	39
Figura 2.17a – Efeito da temperatura de preaquecimento a um aporte térmico constante na extensão sensitizada de uma solda TIG de um aço 304, com 0,078% C (Lundin et al 1986).	41
Figura 2.17b – Efeito da temperatura de preaquecimento a um aporte térmico constante na extensão sensitizada de uma solda TIG de um aço 304, com 0,057% C (Lundin et al 1986).	42
Figura 2.18 Corrosão por pites e corrosão sob tensão numa curva de um vent em uma coluna de fracionamento. (H Spahn, 1983).	44
Figura 2.19 – Mostra o efeito do tipo de polimento mecânico e a necessidade da Recomposição do filme passivo de óxido pela decapagem com solução HNO ₃ (Humma, 2003).	46
Figura 2.20: Polimento mecânico de superfícies em equipamentos e componentes Industriais usados na industria de processo, fabricados em aço inoxidável (Humma, 2003).	46
Figura 2.21: Metal Removido Seletivamente Durante Aplicação da tecnologia do Eletropolimento (Humma, 2003).	48
Figura 2.22 - Eletropolimento localizado no equipamento (sem necessidade deimersão) (Humma 2003).	49
Figura 2.23 - Ilustra o comportamento da superfície metálica durante a aplicação do Processo (Humma, 2003).	50
Figura 2.24 - Descrição genérica do processo MIG/MAG (Barra, 2002)	52
Figura 2.25 - Representação esquemática dos principais modos de transferência (Machado, 1996).	57
Figura 2.26 - Representação do processo de transferência no modo pulsado.	58

Figura 2.27: Condições de transferência em função dos valores de I_p e t_p selecionados (Bálsamo, 2000).	60
Figura 2.28 - Corrente contínua não pulsada para o processo TIG (Destefan, 1995)	61
Figura 2.29 - Comparação relativa entre as frequências de pulsação (Destefan, 1995).....	62
Figura 2.30: Esquema básico do ensaio de correntes parasitas (Technotest, 2001).....	64
Figura 3.1: Preparação dos corpos de prova (simulação de pites) com uso de furadeira de bancada, para simulação de pites isolados e agrupados.	66
Figura 3.2: Simulação de pites na chapa 516 Gr 70 cladeada em 304 L, com controle de profundidade dos defeitos inseridos na chapa de 3 mm de 304 L + 19 mm de aço carbono.....	67
Figura 3.3: Corpos de prova usados para o desenvolvimento do procedimento de recuperação de pites isolados nos reatores, com penetração parcial ou total do revestimento.	68
Figura 3.4: Corpos de prova usados para o desenvolvimento do procedimento de Recuperação de pites agrupados nos reatores, com penetração parcial ou total do revestimento.	68
Figura 3.5: Divisão de chapa ASTM 516 Gr 70 (19 mm) cladeada com 304 L (3 mm) em corpos de prova de 100 x 100 mm onde foram inseridos pites profundos isolados e agrupados.....	69
Figura 3.6: Divisão da chapa 516 Gr 70 + clad em 304 L em corpos de prova de 100 x 100 mm onde foram inseridos pites isolados.	70
Figura 3.7: Divisão da chapa 517 Gr 70 +clad 304 L em corpos de prova de 100 x 100 mm onde foram inseridos pites isolados de baixa profundidade.....	70
Figura 3.8: Treinamento de caldeireiros na abertura dos pites, nas diversas situações.....	72
Figura 3.9: Treinamento de caldeireiros na abertura dos pites isolados de baixa profundidade.....	72
Figura 3.10: Corpos de prova de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 21, 22, 23, 24, 25 agrupados rasos e 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19 simulando pites agrupados profundos.	73
Figura 3.11: Corpos de prova de 26 a 34, simulando pites isolados profundos.	73
Figura 3.12: Corpos de prova de 35 a 39, simulando pites isolados rasos.	74
Figura 3.13: Máquinas com controle eletrônico multiprocesso usada na qualificação dos procedimentos e soldadores.	77

Figura 4.1a: Corpo de prova com pites isolados após a deposição dos cordões de solda.	79
Figura 4.1b: Corpo de prova com pites agrupados rasos e profundos com MIG-P e MIG convencional.	80
Figura 4.1c: Corpo de prova com pites isolados rasos com TIG-P e TIG convencional.	80
Figura 4.2: Polimento dos CP'S após recuperação com solda.	82
Figura 4.3a: Comparação do ensaio visual dos acabamentos de soldagem dos corpos de prova com MIG pulsado e convencional.	84
Figura 4.3b: Detalhe das regiões com defeitos detectados nos cp's após o ensaio com LP.	85
Figura 4.4: Detalhe do eco observado no ensaio por Ultra som do CP 29 (descolamento do clad).	86
Figura 4.5: Detalhe do defeitos encontrados no ensaio de ultra-som do corpo de prova 32 oriundos de um descolamento localizado do clad.	86
Figura 4.6: Identificação das regiões de maior interesse nas réplicas metalográficas.	88
Figura 4.7: Corpo de Prova-4. Metal de solda com aumento 500X. Registra-se matriz Austenítica com ilhas de ferrita delta nos contornos dendríticos isentos de precipitação de carbonetos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	89
Figura 4.8: Corpo de Prova-4. Metal de solda, mesmo campo das duas fotos anteriores, com aumento 1000X, evidenciando microestrutura austenítica com ferrita delta vermicular isentos de precipitação de carbonetos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	90
Figura 4.9: Corpo de Prova-4. Linha de fusão / Z.T.A. do enchimento. Z.T.A. constituída de matriz austenítica solubilizada sem anormalidades, também isenta de susceptibilidade à corrosão intergranular. Aumento 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	90
Figura 4.10: Corpo de Prova-4. Região do metal base. Matriz austenítica solubilizada livre de Cr ₂₃ C ₆ com aumento 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	91
Figura 4.11: Corpo de Prova-22.(MIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Registra-se matriz austenítica com ilhas de ferrita delta nos contornos dendríticos isentos de precipitação de carbonetos. Aumento 200X Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	91
Figura 4.12: Corpo de Prova-22. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior, com Aumento de 500X. Registra-se contornos das dendritas isentas de precipitação de carbonetos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	92
Figura 4.13: Corpo de Prova-22. Metal de solda com aumento de 1000X, evidenciando microestrutura austenítica com ferrita delta vermicular livre de Cr ₂₃ C ₆ . Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	92

Figura 4.14: Corpo de Prova-7. (MIG convencional) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica muito fina isenta de anormalidades. Observa-se textura dendrítica equiaxial e levemente colunar. Aumento de 200X.	
Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	93
Figura 4.15 : Corpo de Prova-7. Metal de solda mesmo campo da foto anterior com Aumento de 500X. Registra-se contornos dos grãos dendríticos isentos de precipitação de carbonetos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	94
Figura 4.16: Corpo de Prova-7. Metal de solda mesma região das duas fotos anteriores com aumento de 1000X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	94
Figura 4.17: Corpo de Prova-19. (MIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica bastante fina, também isenta de anormalidades. A diferença de textura mais fina e com grãos maiores, deve-se a dois passes de enchimento, caracterizando fusão homogênea entre os dois passes de solda. Aumento: 200X.	
Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	95
Figura 4.18: Corpo de Prova-19. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior com aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	95
Figura 4.19: Corpo de Prova-19. Metal de solda, mesma região das fotos anteriores com aumento de 1000X. Evidenciando microestrutura austenítica com ferrita delta vermicular, isenta de Cr ₂₃ C ₆ . Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	96
Figura 4.20: Corpo de Prova-26.(TIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica também bastante fina, registrando textura equiaxial e colunar, mostrando a linha de fusão entre dois passes de enchimento, isenta de anormalidades. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	97
Figura 4.21: Corpo de Prova-26. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior com Aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	97
Figura 4.22: Corpo de Prova-26. Metal de solda, mesma região das fotos anteriores com aumento de 1000X, evidenciando ausência de carbonetos nos contornos dendríticos, também caracterizando condição que isenta esta região de susceptibilidade à corrosão intergranular. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	98
Figura 4.23: Corpo de Prova-26. Região da linha de fusão / Z.T.A do enchimento. Microestrutura da Z.T.A. constituída de matriz austenítica solubilizada sem Anormalidades e também isenta de susceptibilidade à corrosão intergranular. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	99

Figura 4.24: Corpo de Prova-26. Metal base do clad. Matriz austenítica solubilizada Sem anormalidades com aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	99
Figura 4.25: Corpo de Prova-31. (TIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica com textura muito fina, registrando granulação equiaxial e colunar, caracterizando linha de fusão entre dois passes de enchimento, a qual apresenta-se sem anormalidades. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	100
Figura 4.26: Corpo de Prova-31. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior com Aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	100
Figura 4.27: Corpo de Prova-31. Metal de solda, mesma região das fotos Anteriores com aumento de 1000X, evidenciando ausência de carbonetos nos contornos dendríticos, condição que isenta esta região de susceptibilidade à corrosão intergranular. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	101
Figura 4.28: Corpo de Prova-35. (TIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica equiaxial e levemente colunar com textura muito fina, isenta de anormalidades. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	101
Figura 4.29: Corpo de Prova-35. (TIG pulsado) Metal de solda com aumento de 500X, registrando ausência de precipitação de carbonetos nos contornos de grãos dendríticos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	102
Figura 4.30: Corpo de Prova-35. Metal de solda, mesma região da foto anterior com aumento de 1000X, evidenciando matriz austenítica e ferrita delta com morfologia vermicular. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	103
Figura 4.31: Corpo de Prova-38. Metal de solda com aumento de 500X, registrando ausência de precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos dendríticos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	103
Figura 4.32: Corpo de Prova-38. Metal de solda com aumento de 1000X, evidenciando matriz austenítica e ferrita delta com morfologia vermicular isenta de Cr ₂₃ C ₆ . Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	104
Figura 4.33: Corpo de Prova-38. Região da linha de fusão do enchimento/Z.T.A. Microestrutura da Z.T.A. constituída de matriz austenítica solubilizada, sem anormalidades e isenta de susceptibilidade à corrosão intergranular. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	104

Figura 4.34: Corpo de Prova-29. Região do metal solda, evidenciando matriz austenítica e ferrita delta com morfologia vermicular. Aumento: 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	105
Figura 4.35: Corpo de Prova-29. Região do metal base do clad. Microestrutura Austenítica solubilizada. Aumento: 100X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	106
Figura 4.36: Corpo de Prova-39. (TIG convencional) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica equiaxial muito fina isenta de anormalidades. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	106
Figura 4.37: Detalhe da marcação das áreas de pites para ensaio de correntes parasitas.....	108
Figura 4.38: Mapeamento dos pites no reator pelo ensaio de correntes parasitas, por zonas.	109
Figura 4.39: Regiões de pites definidas para reparo após ensaio de correntes parasitas.....	112
Figura 4.40: Aspecto do costado após a recuperação de pites agrupados com MIG-P, processo usado em recuperação de grandes áreas.	114
Figura 4.41: Detalhe da recuperação de pites isolados com TIG-P, processo usado em recuperação de pequenas áreas isoladas.	114
Figura 4.42: Vista do ponto 02, preparado para replica (Na borda dos pites).....	116
Figura 4.43: Região do clad (foto anterior) registrando trincas transgranulares e ramificadas, típicas de CST progredidas a partir da borda de um pite. Aumento: 200 X Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.....	116
Figura 4.44: Outra região do clad, semelhante a foto anterior com aumento de 100X. Trinca transgranular e ramificada, típica de CST. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.	117
Figura 4.45: Trincas por CST verificadas na fase de remoção dos pites pelo ensaio L.P.....	117
Figura 4.46: Detalhe do ensaio por réplicas metalográficas após a recuperação de pites.	118
Figura 4.47: Detalhe da realização do ensaio de ultra-som após recuperação de pites.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais, dimensões e condições operacionais dos reatores de polimerização (desenho de conjunto geral SHINKO PFLAUDER, 1976).....	08
Tabela 2.1 – Metais e ligas que podem ser soldados por explosão e comercialmente encontrados. (AWS WHB-2 capítulo 24 pg 772) (AWS, 1990).	16
Tabela 2.2 - Efeito da concentração de Cl ⁻ necessário para iniciar o pite (Jones 1992).....	21
Tabela 2.3 – Influência de elementos de liga no potencial de quebra do filme passivo, em solução de cloreto a temperatura ambiente. (Kolotyrkim 1983).	22
Tabela 2.4 - Classificação dos modos de transferência metálica. (Alcan, 1993)	56
Tabela 3.1: Detalhes dos consumíveis usados na qualificação dos procedimentos.	65
Tabela 3.2: Composição química dos consumíveis usados.	66
Tabela 3.3: Nomenclatura dos defeitos conforme formato e profundidade.	67
Tabela 3.4: Tabela com os tipos de remoção feitos na simulação dos corpos de prova.	71
Tabela 3.5: Procedimentos de soldagem usados no desenvolvimento do procedimento de recuperação dos pites.....	75
Tabela 3.6: Testes e ensaios previstos nos cp's para o desenvolvimento dos procedimentos de reparo.	76
Tabela 4.1: Parâmetros de soldagem usados na soldagem dos corpos de prova de acordo com os procedimentos de soldagem previstos.....	81
Tabela 4.2: Ensaios previstos para os corpos de prova.	83
Tabela 4.3: Seqüência dos corpos de prova para ensaio com réplicas metalográficas.....	88
Tabela 4.4: Resumo dos resultados obtidos nos ensaios realizados na fase experimental.....	107
Tabela 4.5: Planilha padrão do mapeamento das classes de pites, durante o ensaio de Correntes parasitas.....	110
Tabela 4.6: Procedimentos de soldagem selecionados na fase experimental.....	113

ABREVIATURAS E TERMOS UTILIZADOS

ASME – American Society of Mechanical Engineers, entidade americana (USA) a de padronização e congregação de conhecimento, responsável pela publicação de documentos e práticas recomendadas muito utilizadas no meio industrial.

AWS – American Welding Society, entidade americana (USA) a de padronização e congregação de conhecimento, responsável pela publicação de documentos e práticas recomendadas muito utilizadas no meio industrial.

CST – Abreviatura de Corrosão sob tensão.

LP – Abreviatura de Líquido Penetrante

MAG – Abreviatura de Metal Ativo Gás.

MIG – Abreviatura de Metal Inerte Gás.

Pitting Index – Do Inglês, corresponde a medida de resistência de um metal ou liga metálica à corrosão por pites.

PVC – Abreviatura de Polímero de Cloreto de Vinila

SCC – Do inglês, stress corrosion cracking, significa corrosão sob tensão.

TIG – Abreviatura de Tungstênio Inerte Gás.

ZAC– Abreviatura de Zona Afetada pelo Calor.

ZTA– Abreviatura de Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	04
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	08
2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CLAD	08
2.1.1 Construção com chapas Cladeadas.....	09
2.1.2 Critérios de aceitação de defeitos em peças soldadas por explosão	12
a) Inspeção ultra-sônica	12
b) Teste de cisalhamento.....	12
2.2 CORROSÃO POR PITES EM METAIS	13
2.2.1 Condições que afetam a corrosão por Pites	15
a) Concentração de solução.....	15
b) Efeito dos elementos de liga.....	16
c) Efeito da temperatura.....	17
d) Efeito do pH nos pites.....	18
e) Efeito do filme óxido.....	19
2.3 SENSITIZAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304L.....	22
2.3.1 Precipitação de Carbonetos	22
2.3.2 Ocorrência da Sensitização.....	23
2.3.3 Fatores que influenciam na Sensitização	25
a) Elementos de liga	25
b) Estrutura da zona fundida.....	27
2.3.4 Sensitização na Soldagem	28

2.4	MECANISMO DE CORROSÃO SOB TENSÃO NA EXTREMIDADE DOS PITES	31
2.5	ACABAMENTO SUPERFICIAL DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	33
2.6	PROCESSO DE SOLDAGEM MIG PULSADO	38
2.6.1	Aplicações, vantagens e limitações do processo MIG/MAG.....	39
2.6.2	Parâmetros de soldagem e tópicos afins.....	39
	a) Tensão de soldagem.....	39
	b) Corrente de soldagem.....	40
	c) Velocidade de soldagem.....	40
	d) Ângulo de inclinação da tocha.....	40
	e) Distância entre o bico de contato e o metal de base.....	40
2.6.3	Modos de transferência metálica.....	40
	a) Transferência controlada.....	42
	b) Critérios para a estabilidade do modo pulsado.....	43
2.7	PROCESSO DE SOLDAGEM TIG PULSADO	44
2.7.1	Aplicações, vantagens e limitações do processo TIG pulsado.....	45
2.8	ENSAIO DE CORRENTES PARASITAS	46
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....		48
3.1	MATERIAIS	48
3.1.1	Materiais de base	48
3.1.2	Materiais de adição.....	48
3.2	SIMULAÇÃO DOS DEFEITOS NOS CORPOS DE PROVA	49
3.2.1	Classificação dos defeitos conforme formato e profundidade.....	50

3.2.2	Preparação de corpos de prova com defeitos inseridos para simulação do reparo.....	52
3.2.3	Remoção dos defeitos.....	53
3.2.4	Procedimentos de soldagem.....	57
3.2.5	Testes e ensaios previstos e critérios de avaliação	59
	a) Ensaio de ultra-som	59
	b) Ensaios de líquido penetrante e visual.....	59
	c) Réplicas metalográficas.....	59
	CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA COM DEFEITOS INSERIDOS.	60
4.2	POLIMENTO MECÂNICO DOS CORPOS DE PROVA.	63
4.3	ENSAIOS E CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO.....	64
4.3.1	Lp e visual após polimento.	64
4.3.2	Ensaio de Ultra-som	66
4.3.3	Caracterização microestrutural dos pites recuperados.	68
	a) Reparo de pites rasos agrupados com MIG pulsado e convencional ER-309 L+ ER-316 L.....	69
	b) Reparo de pites profundos agrupados com MIG pulsado e convencional ER-309 L + ER 316 L	73
	c) Reparo de pites profundos isolados com TIG pulsado ER-309L + ER 316 L	75
	d) Reparo de pites isolados rasos TIG-P e convencional com ER 316 L.....	80
	e) Reparo de pites isolados rasos TIG-P e convencional com ER 316 L.....	83

4.3.4	Recuperação dos pites no reator de polimerização “H”	86
a)	Preparação para a identificação dos pites	86
b)	Identificação dos pites com ensaio de correntes parasitas.....	87
c)	Recuperação dos pites mapeados	90
d)	Materiais de base e adição	90
e)	Procedimento de recuperação e soldagem dos pites.....	90
f)	Aparecimento de trincas por CST na extremidade dos pites.....	92
g)	Ensaio e critérios de aceitação	94
h)	Caracterização microestrutural dos pites recuperados no reator H	95
i)	Resultados do ultra-som	95
j)	Resultados do ensaio por líquidos penetrantes.....	95
k)	Inspeção visual do reator H após doze meses de operação (comportamento em serviço).....	96
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES		97
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		99
APÊNDICE		103

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Conforme manual de processo da BRASKEM PVC, no processo de polimerização de pvc, a resina é manufaturada através de polimerização em suspensão. Esta polimerização acontece em bateladas e é efetuada em presença de água desmineralizada, iniciadores e produtos químicos. O produto final é a resina de pvc, que é obtida em processo contínuo de desidratação e secagem.

Dando ênfase somente na reação de polimerização, as quantidades de MVC (monômetro de cloreto de vinila), água desmineralizada, iniciador e agente dispersante são calculados através de uma fórmula (dependente do tipo de resina) e são alimentados ao reator e misturados. A reação de polimerização em suspensão de mvc é efetuada a uma pré-determinada temperatura de reação (em torno de 70°C) que também é função do tipo de resina desejada. Após o tempo de reação prescrito o pvc polimerizado é produzido no reator se apresentando em forma pastosa (lama). A tabela 1 descreve os principais parâmetros da reação de polimerização, como também os materiais envolvidos no equipamento.

Nesta fase é comum, devido aos pequenos desvios de processo, a formação de produto polimerizado aderido às paredes do costado (figura 1.1). Entre bateladas é feita uma limpeza com jato de rotativo de água, antes de se iniciar a batelada seguinte, mesmo assim não se consegue remover todo o polímero aderido. Este produto polimerizado impede a ação dos "coats" (anti-polimerizantes), que são aplicados entre bateladas e a região não areada no interior do reator provoca o aparecimento de pites, em pontos onde a camada passivadora do aço Inox 304L é quebrada e não renovada.

A formação de pites nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre em soluções neutras e ácidas, contendo halogenetos, especialmente cloretos, brometos e iodetos. Estes íons rompem localizadamente a película passiva protetora nos pontos onde esta se encontra debilitada, por danos superficiais (Gentil, 1996). No caso específico ocorre a ruptura da película passiva em serviço dos reatores (a própria lama aglomerada rompe esta camada).

Ocorrendo a ruptura da película, obtém-se uma pequena superfície anódica, rodeada por uma grande película passiva que rodeia o pite e atua como superfície catódica. Assim ocorre a dissolução do metal influenciada pela reação entre áreas anódicas e catódica.

Conforme Relatório de Processo 123/1995 CPC (Companhia Petroquímica de Camaçari, 1995) o mecanismo de formação de pites no revestimento dos reatores de polimerização acontece na seguinte seqüência:

- 1- O polimento interno do Clad foi comprometido, em operações de limpeza (com uso de espátulas), gerando superfícies rugosas e pelo próprio ataque dos íons Cl^- ao aço inox 304 L
- 2- Estas superfícies rugosas fazem com que o polímero fique agregado, na chapa de Inox 304 L do Clad.
- 3- O polímero aderido contendo cloretos ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) favorece ainda mais o rompimento da película protetora e conseqüentemente a formação dos pites.
- 4- Uma vez nucleado o pite, o processo corrosivo é crescente devido à natureza autocatalítica da reação de dissolução anódica.
- 5- Quanto maior a concentração de cloretos no interior do pite, menor a concentração de oxigênio, se tornando mais difícil a recomposição do filme passivo.

Esta seqüência de fatores está intimamente correlacionada, ou seja, os aglomerados provocam pites, que por sua vez criam uma superfície mais rugosa, que propiciará uma maior aglomeração de polímeros (figura 1.2).



Figura 1.1 – Detalhe do produto polimerizado aderido às paredes do reator (Relatório de inspeção CPC, 1994)

Com o avanço dos pites, estes irão atingir o aço carbono e dois grandes problemas podem ser gerados: o primeiro é que ao atingir o costado em aço carbono (pite passante no inox 304 L) com solução ácida (p.H em torno de 3), pode corroê-lo rapidamente, nesta fase o teor de Fe do AC, pode contaminar a resina de PVC, fazendo com que a mesma perca seu valor comercial. (% de Fe na resina é fator de redução de preço do PVC). Um segundo problema, é que uma vez iniciado o processo corrosivo no AC, este avançará rapidamente, vindo a furar o costado do equipamento que opera com $12,0 \text{ kgf/cm}^2$ podendo causar danos imprevisíveis.

Desta forma a recuperação dos pites é ponto de grande importância para continuidade operacional dos reatores. A substituição do clad é técnica e economicamente inviável, uma vez que demandaria recursos e prazos elevados. Outras práticas de superposição de materiais como: overlay, aspersão térmica, chapas sobrepostas (lining), não são aplicáveis devido à condição de polimento da superfície final desejada nos reatores e a condição de vácuo no qual está submetido o reator no início da reação, conforme descrito na tabela 1.

O presente trabalho foi motivado pela necessidade de reparar localizadamente os pites, para manter os reatores numa condição mais segura sem a necessidade de substituição total dos equipamentos.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um procedimento para recuperação de pites para aplicação nos reatores de polimerização cladeados com aço inoxidável 304 L, usando processos de soldagem TIG e MIG. Ainda dentro deste objetivo geral, outras premissas foram observadas:

- Aprovar os procedimentos de reparo nos ensaios exigidos: visual, ultra-som, réplicas metalográficas (ASTM A-262 prática A) e líquidos penetrantes.
- Comparar os parâmetros encontrados para os processos TIG e MIG convencionais e pulsados, para escolha dos mais adequados de acordo com a recuperação a ser efetuada.
- Aplicar os procedimentos qualificados, no reator H em condições similares às aquelas encontradas em todos os reatores pelo histórico dos mecanismos de falha conhecidos.

Tabela 1 - materiais, dimensões e condições operacionais dos reatores de polimerização (desenho de conjunto geral SHINKO PFLAUDER, 1976)

COSTADO	
Fluido	MVC – Monômero de cloreto de vinila
Pressão de operação	De vácuo total (760 mm de Hg) até 12,2 kgf/cm ²
Temperatura de operação	Entre 40 e 70 ⁰ C
CAMISA	
Fluido	VAPOR e ÁGUA
Pressão de operação	3,8 kgf/cm ²
Temperatura de operação	140 ⁰ C
MATERIAIS	
Costado	ASTM A- 516 Gr 70 espessura 20 mm
Clad – confeccionado por explosão	AISI 304 L espessura 3 mm
Camisa	ASTM A- 285 Gr C espessura 16 mm
Calotas	ASTM A- 516 Gr 70 espessura 25 mm
TEMPO DE OPERAÇÃO	
Partida da planta	Setembro de 1979 – 24 anos
Taxa de utilização	90% - portanto uso 22 anos
DIMENSÕES	
Diâmetro	3660 mm
Altura	4800 mm
DETALHES CONSTRUTIVOS DO CLAD	
Clad confeccionado por explosão, não existem vazios entre o substrato (aço carbono) e o clad (aço inox 304 L).	

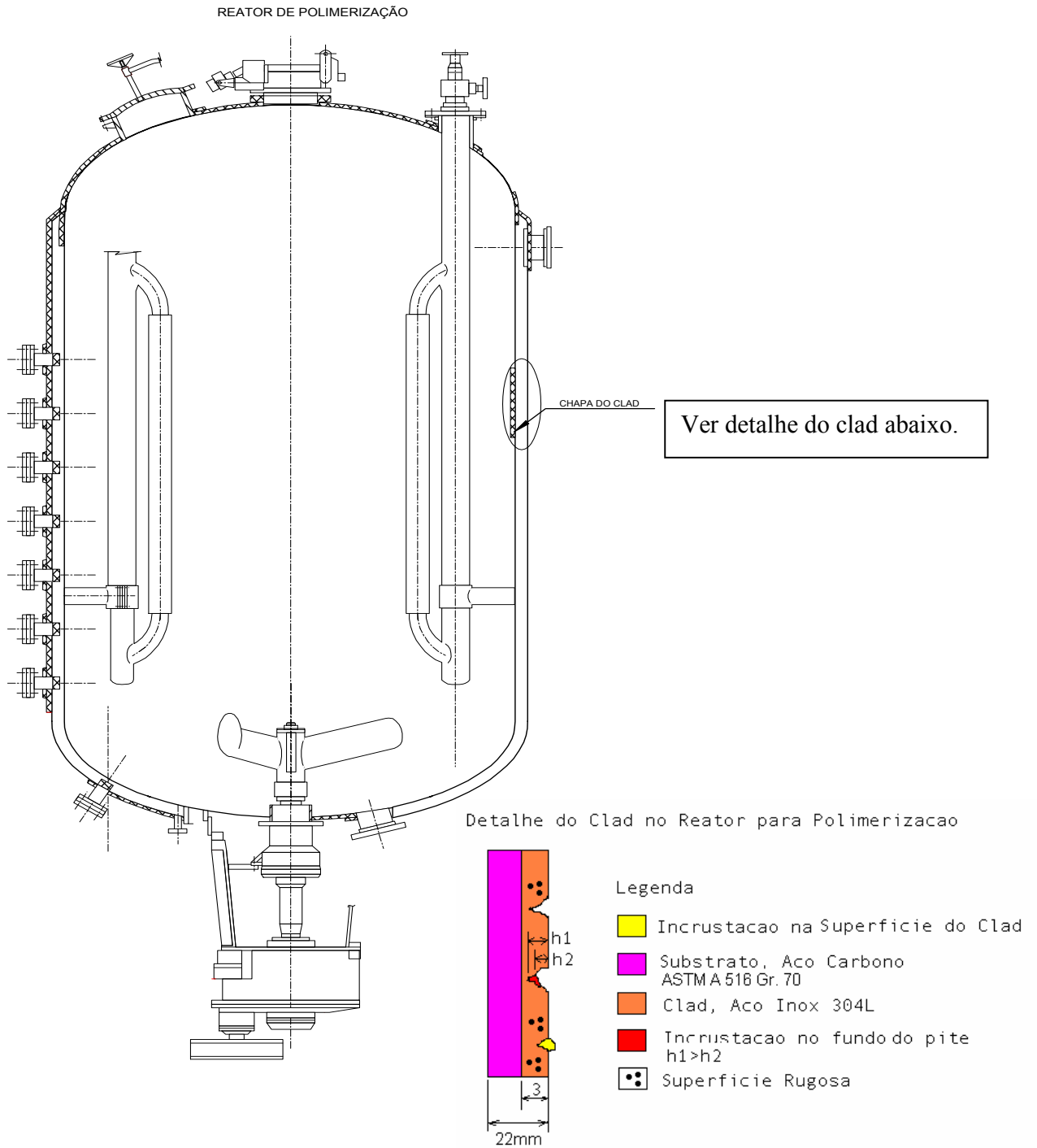


Figura 1.2 – Desenho de conjunto típico dos reatores de polimerização e detalhe construtivo do clad em 304 L, mostrando o mecanismo de formação dos pites. (Relatório de inspeção CPC, 1994).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CLAD

O cladeamento é um revestimento anticorrosivo de alta qualidade feito sobre chapas de aço carbono ou de aços baixa liga, em que se consegue uma forte ligação metalúrgica na interface bimetálica, constituindo o que se chama de “chapas cladeadas” ou “conjugadas” (clad-plates).

A espessura da chapa fina do revestimento é sempre superior a 2 mm e, geralmente, cerca de 4 mm. Embora as normas de projeto de equipamentos permitam que se considere, no caso das chapas cladeadas, a espessura do revestimento como também contribuindo para a resistência mecânica, é prática usual dimensionar-se a chapa-base para resistir sozinha a todos os esforços, ficando a chapa de revestimento apenas como uma proteção anticorrosiva. Nas chapas cladeadas é praticamente impossível destacar-se a chapa de revestimento da chapa-base. (Teles, 1992).

O cladeamento pode ser conseguido por vários processos, sendo o mais importante o processo de solda por explosão. A soldagem por explosão é um processo de soldagem no estado sólido que é obtido a partir da deformação plástica, superficial dos metais ocorrida após colisão de uma peça acelerada, lançada em alta velocidade, contra outra através da detonação calculada de um explosivo. Esta colisão é muito violenta e libera um jato metálico formado a partir do impacto localizado entre as partes que serão soldadas. Este jato limpa a face do metal retirando sua película superficial, ele faz uma espécie de decapagem, liberando-as de óxidos e impurezas. Naquele instante as superfícies novas são fortemente comprimidas, uma a outra, pela ação dos explosivos.

A fabricação por explosão é um processo moderno com o qual se podem obter chapas cladeadas com um grande número de pares de metais, mesmo que tenham dureza, plasticidade e ponto de fusão muito diferentes entre si, como é o caso do alumínio, ligas de cobre e de titânio, aplicados sobre o aço. A ligação metalúrgica é conseguida pelo duplo efeito da forte compressão e aquecimento local causados pela detonação de um explosivo granulado espalhado por toda superfície das chapas superpostas, como mostra a figura 2.1 a. A interface entre os metais fica ondulada dando com isso, uma aderência excepcional.

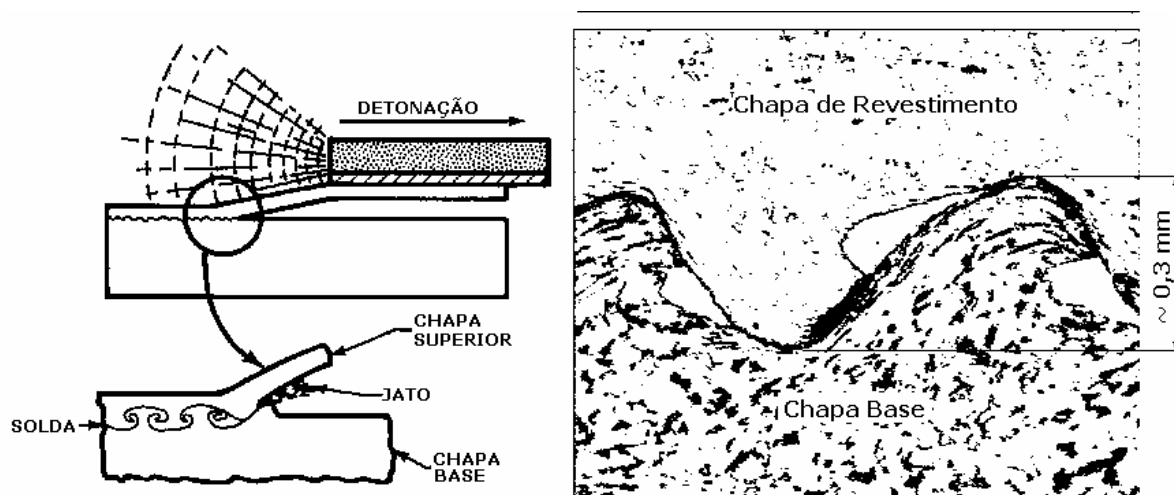


Figura 2.1a – Processo por Explosão em Ângulo e Onda típica na interface entre os dois componentes soldados (Aço inoxidável e aço carbono). (AWS, 1990).

Para a fabricação corrente de chapas cladeadas, o processo de explosão só é econômico para espessura acima de 25 mm; podem entretanto, ser conseguidas chapas de quaisquer espessuras, inclusive muito grandes e peças unitárias especiais, como por exemplo espelhos de permutadores de calor. (Teles, 1992).

2.1.1 Construção com chapas cladeadas

As chapas cladeadas podem ser trabalhadas e conformadas pelos processos convencionais como quaisquer chapas. As soldas, entretanto, são sempre difíceis, exigindo cuidados e procedimentos especiais, para evitar a dissolução do metal do revestimento na chapa-base, ou condições metalúrgicas indesejáveis ou imprevisíveis na região da interface bimetálica.

O procedimento usual é fazer-se a soldagem dos dois metais separadamente, sendo a seguinte seqüência de operações:

- a. Preparam-se os chanfros na chapa-base. Para chapas com espessura até 15 mm para a soldagem manual, o chanfro costuma ser em “V” simples, com ângulo 90° e, para espessuras maiores, emprega-se chanfro em “U” simples, com ângulo incluso de 20° . Deixa-se sempre um nariz (lip) na chapa-base com, pelo menos, 1,5 mm (figura 2.1 b). Para

espessuras acima de 38 mm, é necessária a soldagem da chapa-base pelos dois lados, com chanfro em “U” duplo, devendo-se então, fazer a remoção mecânica do revestimento.

- b. Solda-se a chapa-base como se fosse uma solda comum.
- c. Fazem-se todos os testes e reparos de solda que forem necessários.
- d. Faz-se a goivagem mecânica ou o esmerilhamento do revestimento.
- e. Preenche-se com solda o metal do revestimento, empregando-se eletrodo de baixo carbono e, freqüentemente, de liga mais rica, para compensar a dissolução dos elementos de liga no metal-base. Para revestimentos de aços inoxidáveis ferríticos, é comum o uso de eletrodos de aço inoxidável austenítico para evitar a necessidade de tratamento térmico da solda. (Teles, 1992).

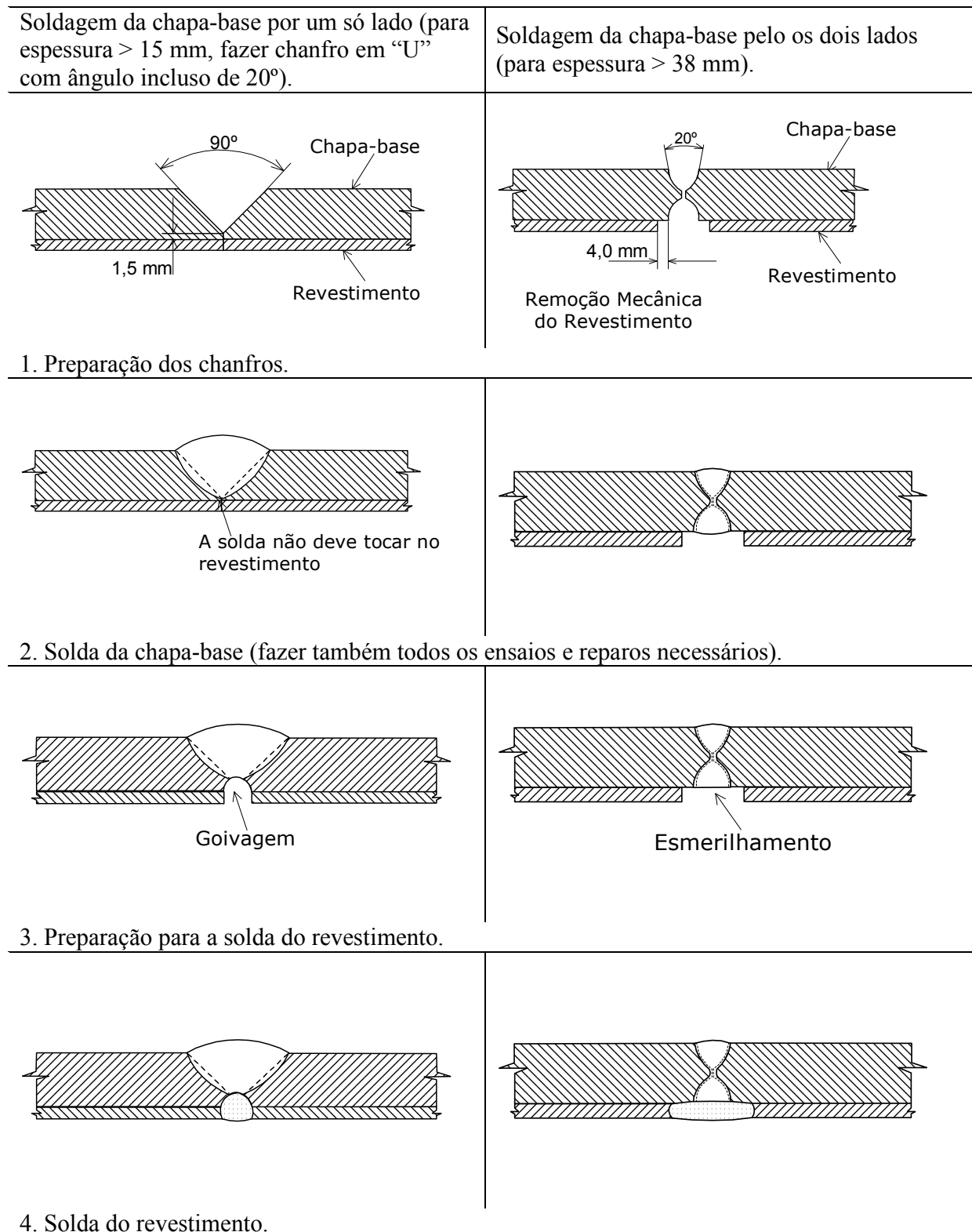


Figura 2.1b: Procedimentos típicos de soldagem de chapas cladeadas. (Teles, 1992).

Os aços inoxidáveis martensíticos, bem como os ferríticos de alto cromo (tipos 430, 442 e 446, por exemplo) não devem ser usados como material de revestimento, devido à dificuldade de soldagem.

Para as chapas cladeadas com aços inoxidáveis tipos 405 e 410S, os tratamentos térmicos da solda devem ser como exigidos pelo material de chapa-base. No caso das chapas cladeadas com outros aços inoxidáveis da série 400, exige-se o pré-aquecimento das soldas e o alívio de tensões para qualquer espessura da chapa. A denominada “fragilidade a 473° C”, a que estão sujeitos os aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos quando submetidos a tratamento térmico de alívio de tensões, também se observa nas soldas das chapas de revestimento desses materiais; o efeito prejudicial é, entretanto, insignificante neste caso, devido à pequena espessura da chapa e ao fato de não estar submetida a esforços mecânicos.

No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, deve-se empregar para os revestimentos somente os tipos não sensitizáveis, isto é, os aços estabilizados (tipos 321, 347 etc.), ou os de baixo carbono (tipos 304L, 304ELC, 316L etc.), porque para os demais aços austeníticos - isto é, para os tipos que são sensitizáveis, a soldagem do revestimento causará a sensitização local do material, com grave prejuízo para a sua resistência à corrosão. O tratamento térmico de alívio de tensões no equipamento, que pode ser exigido pelo tipo ou pela espessura da chapa-base, também causará perda de resistência a corrosão nos aços austeníticos .

As soldas em chapas cladeadas com qualquer dos aços inoxidáveis da série 400 devem ter radiografia total para qualquer espessura; para os outros metais de revestimento, a radiografia total só é necessária quando exigida pelo material da chapa-base.

Para todas as soldas em chapas cladeadas, recomenda-se o exame com líquidos penetrantes para a detecção de trincas, no passe de raiz e entre cada passe.

É importante observar que, em todas as construções com chapa cladeada, é indispensável que todas as soldas tenham livre acesso pelos dois lados, não só para própria execução, como também para a limpeza mecânica e testes. Por esse motivo, o diâmetro mínimo para cascos cilíndricos é de 600 mm e para pescoços curtos de bocais (até 300 mm de comprimento) é de 250 mm.

Em qualquer construção com chapas cladeadas deve ser prestada atenção ao problema da dilatação diferencial entre os dois metais, que pode introduzir tensões residuais elevadas no

material quando houver grande diferença entre os coeficientes de dilatação dos metais. Por essa razão, para equipamentos que trabalham em temperatura elevada, prefere-se o emprego dos aços inoxidáveis ferríticos (que têm coeficiente de dilatação próximo ao aço-carbono), como material de revestimento, evitando-se o uso dos aços inoxidáveis austeníticos. Deve ser observado que, embora a dilatação diferencial não seja capaz de provocar o descolamento do revestimento, as tensões residuais geradas são prejudiciais porque podem causar corrosão sob tensão ou fadiga mecânica no material.

A construção com chapas cladeadas é sempre bem mais cara e mais difícil do que com materiais simples. Por esse motivo, o emprego de chapas cladeadas só se justifica economicamente quando as espessuras são grandes (acima de 15 mm aproximadamente); para espessuras menores é, em geral, mais barata a construção do equipamento integral com o material do revestimento anticorrosivo, sempre que essa construção for possível. (Teles, 1992).

As aplicações da soldagem por explosão variam de placas de grandes dimensões até pequenos componentes eletrônicos. Sua maior aplicação normalmente é para o “clad” para chapas de até 6 metros de comprimento. As maiores superfícies até agora soldadas por detonação têm até 40m².

Normalmente as placas superiores, de menor espessura, são utilizadas em lugares que necessitem de resistência à corrosão. Na tabela 2.1, estão alguns materiais que podem ser soldados por explosão para fabricação de chapas cladeadas. (AWS, 1990).

Tabela 2.1 – Metais e ligas que podem ser soldados por explosão e comercialmente encontrados
(AWS WHB-2 capítulo 24 pg 772) (AWS, 1990).

Revestimento (clad) / Chapa base (substrato)	ZIRCÔNIO	MAGNÉSIO	LIGAS DE COBALTO	PLATINA	OURO	PRATA	COLUMBIA	TÂNTALO	TITÂNIO	LIGAS DE NÍQUEL	LIGAS DE COBRE	LIGAS DE ALUMÍNIO	AÇOS INOXIDÁVEIS	AÇO BAIXA LIGA	AÇOS CARBONO
AÇOS CARBONO	●	●			●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
AÇOS BAIXA LIGA	●	●	●					●	●	●	●	●	●	●	●
AÇOS INOXIDÁVEIS			●		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
LIGAS DE ALUMÍNIO		●				●	●	●	●	●	●	●			
LIGAS DE COBRE					●	●	●	●	●	●	●				
LIGAS DE NÍQUEL		●		●				●	●	●					
TITÂNIO	●	●				●	●	●	●						
TÂNTALO					●		●	●							
COLUMBIA				●			●								
PRATA						●									
OURO															
PLATINA				●											
LIGA DE COBALTO															
MAGNÉSIO		●													
ZIRCÔNIO	●														

Metais e ligas que podem ser soldadas por explosão comercialmente encontrados

2.1.2 Critérios de aceitação de defeitos em peças soldadas por explosão

a) Inspeção ultra-sônica

Para chapas grandes, não é necessário escanear 100% da superfície, pode se propor um padrão semelhante aos trechos aprovados e inspecionar por amostragem.

Os pontos onde foram detectadas anomalias deverão ser investigados, para se determinar o tamanho dos defeitos e a quantidade. Os valores aceitáveis para estes dois fatores vão depender do serviço planejado para a chapa cladeada. Para chapas de cladeamento de vasos sob pressão, estas são escaneadas em 100% de sua superfície, não sendo aceitáveis indicações lineares em

nenhuma dimensão. Chapas cladeadas para trocadores de calor requerem mais de 98% de perfeição da união soldada, e são colocados os limites no tamanho e número de áreas de imperfeições que são permitidas. (AWS, 1990).

b) Teste de cisalhamento

O código ASME exige que, conforme indicado nos parágrafos UG-26 e UGCL-11 (a) e (c), para incluir a espessura do clad na espessura disponível, o material deve atender à especificação ASTM A-264, ou deve ser feito teste de resistência ao cisalhamento entre o clad e a material base em cada chapa, com o resultado mínimo de 20.000 psi indicado no certificado do material. (ASME, 2003; Beim, 2002).

2.2 CORROSÃO POR PITES EM METAIS

Entre os tipos específicos de corrosão, pites têm um lugar especial, sendo uma das formas mais perigosas e comuns da destruição de metais em soluções de eletrólitos. Vários metais e ligas estão sujeitos a isto, incluindo ferro, níquel, alumínio, magnésio, zircônio, cobre, latão e zinco. (Kolotyrkim 1983).

Segundo Jones (1992), pites são formas localizadas de ataque, que resultam na penetração relativamente rápida em pequenas áreas distintas. São freqüentemente muito pequenos, facilmente escondidos por produtos de corrosão e aparentemente inofensivos. O ataque é localizado e normalmente está protegido da visão. Assim a corrosão por pites, freqüentemente permanece sem detecção até que aconteçam vazamentos, que são resultado da penetração em toda espessura.

Pites e corrosão por frestas, são facilmente confundidos, porque o ataque por frestas sob depósitos, quando removido por limpeza pode estar na forma de pite. Ambos processos corrosivos, são imprevisíveis e desenvolvem processo de crescimento semelhante em aços inoxidáveis contendo diferentes porções de ferro, cromo, níquel e às vezes molibdênio; são os de maior interesse prático. A maioria das falhas em aços inoxidáveis ocorrem em soluções neutro-ácidas com cloretos ou íons contendo cloretos. Tais condições são de importância vital nas indústrias de processo, marinha e química.

Dependendo da metalurgia da liga e da química do ambiente, pites podem ser: rasos, elípticos, profundos, subsuperficiais ou superficiais como mostra a figura 2.2.

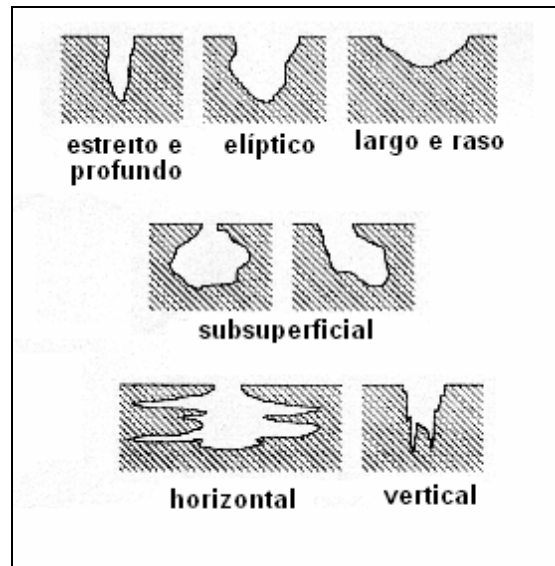


Figura 2.2. – Morfologias típicas dos formatos de pites (Jones 1992).

Alguns conceitos importantes cercam as teorias sobre corrosão por pites. Em vários trabalhos publicados, é sempre declarado que a resistência do metal para pites está relacionada à homogeneidade (em termos de rugosidade da superfície).

Na figura 2.3 pode-se observar a variação na resistência à corrosão por pites, de acordo com a rugosidade da superfície do aço. Quanto menor o grau de rugosidade, maior será o potencial de pite, ou seja, mais difícil será a quebra do filme passivo.

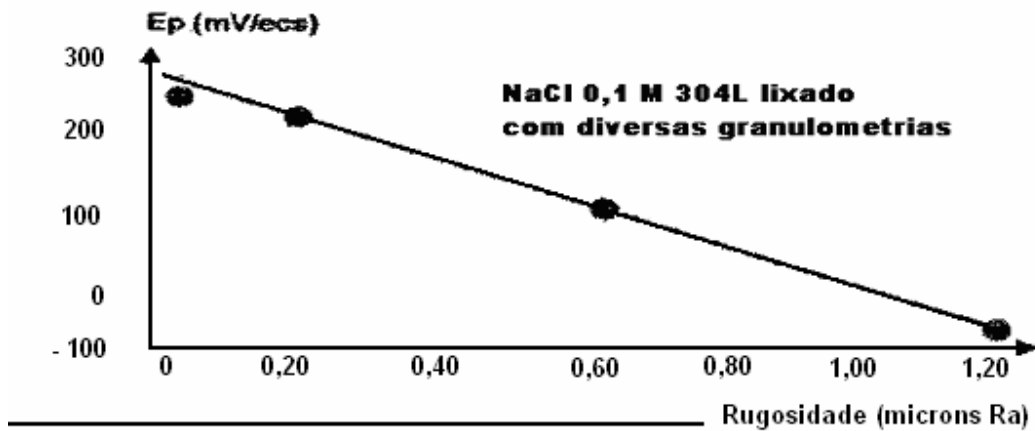


Figura 2.3 - O efeito da rugosidade x potencial do Pite (potencial de quebra da passividade local do filme de óxidos) (Uhlig 1985).

Um conceito importante a respeito de pites é a tendência de um metal ou liga para formação dos mesmos e pode ser calculado pela determinação do potencial de quebra do filme passivo.

O potencial, E_b , caracteriza a resistência de metais a corrosão por pites e, então, E_b pode ser considerado como uma medida de suscetibilidade de metais diferentes e ligas a corrosão por pites dentro de ambientes agressivos.

A Figura 2.4 ilustra, a utilidade da determinação de E_b para comparação da suscetibilidade de metais diferentes para corrosão por pites. Como mostrado na figura, em solução de 3% de NaCl, o aço carbono é corroído uniformemente; níquel sofre já corrosão por pites ao potencial de 0,10 volt, e no aço tipo 430 a 0,20 volt. (Smialowska 1983)

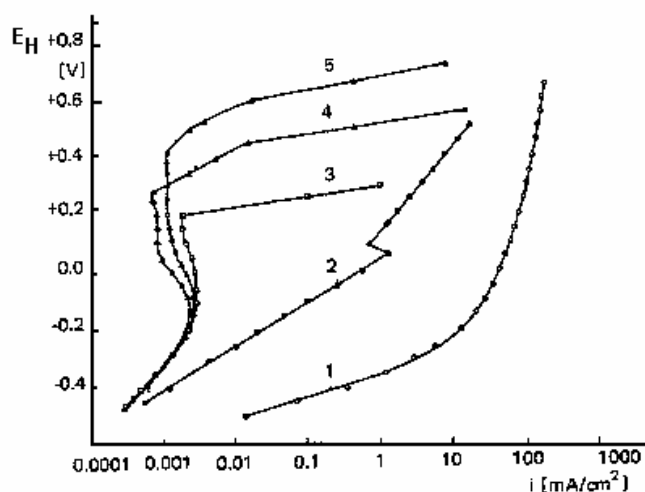


Figura 2.4 – Curvas de polarização anódica em solução 3% de NaCl a 30°C para diferentes metais: 1) Aço carbono; 2) Níquel; 3) Aço Inox 430; 4) Aço Inox 304; 5) Aço Inox 316.

(Smialowska 1983)

2.2.1 Condições que afetam a corrosão por pites

Uma condição essencial é a presença na solução de um anion especificamente ativo, particularmente Cl^- , Br^- , I^- . A formação de pites é observada mais freqüentemente na presença de íons Cl^- . Isto não só devido a maior agressividade deles, mas também pela mais abrangente distribuição de cloretos na natureza, isto é, tem-se uma chance maior dele estar presente nas soluções utilizadas na indústria.

Pites também podem ser causados pelo íon ClO_4^- , mas na prática, as condições para tal ação são raras. Por conseguinte, a presença de percloratos em solução não aparece como uma regra que represente um real perigo com respeito a pites.

Alguns fatores que afetam a corrosão por pites:

- a) Concentração de solução
- b) Elementos de liga
- c) Temperatura
- d) pH nos pites
- e) Filme óxido

a) Concentração de solução

Anions agressivos podem estimular o desenvolvimento da corrosão por pites somente se eles estão presentes na solução acima de uma certa concentração crítica. Se desenvolveram pites em um eletrodo de ferro passivo em solução de ácido sulfúrico, somente quando a solução continha não menos que 3×10^{-4} m/l de cloreto. Como já era esperado, a concentração crítica do anion agressivo depende da natureza do metal ou liga (tabela 2.2) e do estado da superfície.

Tabela 2.2 – Concentração de Cl⁻ necessária para iniciar o pite (Jones 1992)

Liga	Cl ⁻ (N)
Fe puro	0,0003
Fe-5,6 Cr	0,017
Fe-11,6 Cr	0,069
Fe-20 Cr	0,1
Fe-24,5 Cr	0,1
Fe-29,4 Cr	1,0
18,6 Cr – 9,9 Ni-Fe	0,1

b) Efeito dos elementos de liga

Kolotykin (1983), estudou o efeito dos elementos de liga na suscetibilidade de aços para corrosão por pites e concluiu que a tendência para diminuição na corrosão por pites esta relacionada ao conteúdo de nitrogênio, níquel, e especialmente cromo e aumentos de molibdênio. No mesmo estudo o autor observou a influência da adição de elementos de liga no valor do potencial de quebra do filme passivo (tabela 2.3). Os elementos que têm efeito benéfico nos pites mudam Eb para valores mais positivos de potencial, enquanto que os elementos que têm efeito prejudicial, mudam Eb para valores mais negativos.

Tabela 2.3 - Influência de elementos de liga no potencial de quebra do filme passivo, em solução de cloreto a temperatura ambiente. (Kolotyrkim 1983).

Elemento de liga	Eb modificado para Maior Positivo (+) Negativo (-) Valores de potenciais
Cr	(+)
Mo	(+)
Ni	(+)
C	(-)
V	(+)
Ti	(-)
Nb	(-)
Zr, Ta, W	sem efeito
Mn	(+)
Si	(+)

Influência sobre Eb: (+) aumenta e (-) diminui

Rozenfeld (1983), considerou o Cr o elemento de liga mais efetivo para prevenir a corrosão por pites. Em aços com Mo, e também contendo Nb, tem-se uma diminuição na suscetibilidade para corrosão por pites. A influência positiva do Mo no aço inox 316 tornando-o mais resistente à corrosão por pites quando comparado com o aço inox 304 é mostrada na figura 2.5

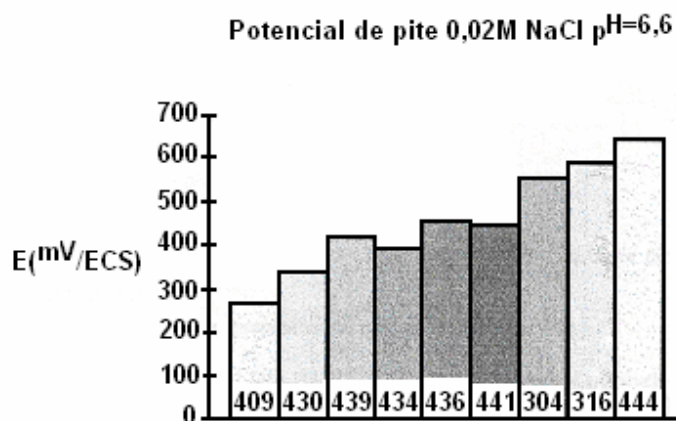


Figura 2.5 - Influência positiva do Mo no aço inox 316 em relação ao inox 304 para corrosão por pites (Lundin 1991).

O parâmetro empírico PI (pitting index) foi definido com base em observações de comportamento das ligas metálicas para determinar a resistência à corrosão por pites:

$$PI = \%Cr + 3,3\%Mo + 16.\%N$$

Observam-se as fortes influências do molibdênio e nitrogênio.

- Para AISI 316L PI = 24
- Para AISI 304L PI = 17

A figura 2.6 mostra o efeito do PI no potencial de quebra do filme passivo E_b .

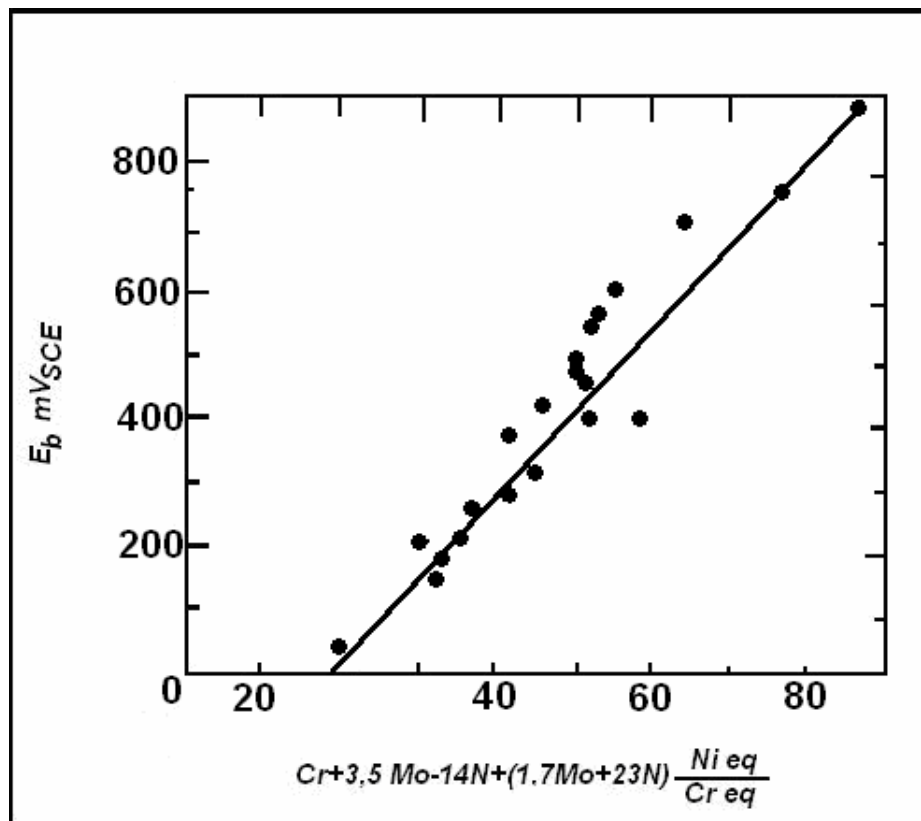


Figura 2.6 – Relação entre resistência à corrosão por pites do metal de solda e o “pite index” modificado em solução 3% de NaCl a 50° C. (Marshall 1993).

c) Efeito da Temperatura

Até agora, poucos estudos sistemáticos do efeito da temperatura na intensidade de corrosão por pites foram feitos. Podem ser encontradas somente informações esporádicas relativos a este tópico na literatura.

Leckie (1989), observou que o potencial de avaria E_b para um aço 18Cr.8Ni em 0,1N NaCl à 0° C estava acima de 0,9 v; a 25° C, era -035 v; e numa faixa de temperaturas de 25 a 50° C, sofreu pequenas mudanças. Forchhammer e Engell (1980), declararam que E_b diminuiu consideravelmente com aumento de temperatura. Aços com E_b muito alto já manifestaram a 22° C uma pronta diminuição deste valor a 37° C.

A dependência do potencial de quebra do filme passivo com temperatura a ph 7 em 3% solução de NaCl para diferentes aços é determinada na figura 2.6 No caso dos aços inoxidáveis Tipo 430 e 304 há uma dependência linear estes dois valores. O aumento de temperatura de 10° C muda o potencial de avaria na direção ativa em aproximadamente 30 mV. A relação entre os valores de E_b e temperatura para um aço inoxidável 316 é diferente. Com o aumento da temperatura, o potencial de avaria diminui mais acima de 70° C, atinge um valor constante.

Como pode ser visto na figura 2.6, um aumento de temperatura leva dentro de certos limites a mudanças importantes do potencial de avaria em direção a valores mais ativos. Isto indica que a resistência para corrosão por pites de ligas sob estas considerações diminui com o aumento de temperatura.

Até agora, a variação em torno da dependência de E_b com a temperatura para diferentes aços diferentes e ligas não é explicada. Alumínio se comporta diferentemente. Seu E_b não é muito sensível a temperatura (faixa 0°-40° C).

Rozenfeld (1983) observou mudanças na cinética de formação de pites a temperaturas elevadas em aço 18Cr-9Ni-Ti em $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, + 3% solução de NH_4Cl . Com aumento de temperatura, aumentou o número de pites, mas a profundidade deles mudou um pouco. O autor sugere que a temperaturas elevadas, a concentração de íons Cl – na superfície de metal é intensa. Conseqüentemente, o número de pites é mais alto e a corrente de catódica é distribuída em uma área de anódica maior.

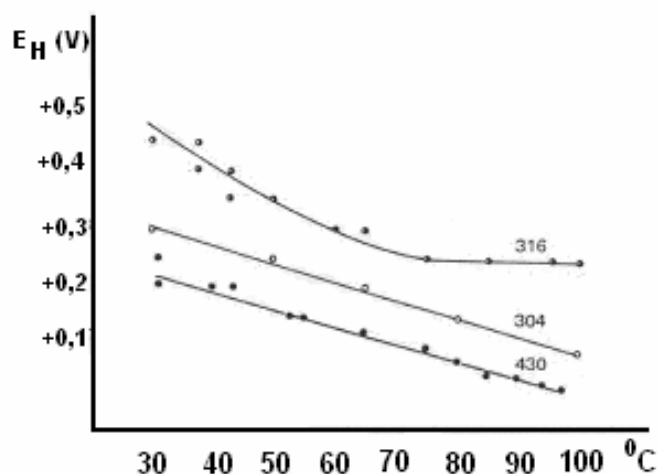


Figura 2.7 – Efeito do potencial de quebra do filme passivo para aço 430, 304 e 316 para 90°C em 3% de solução NaCl. (Smialowska 1983)

d) Efeito do pH nos pites

Existe um número pequeno de trabalhos dedicado ao efeito de pH no potencial de avaria, e na maioria indicam que o valor de E_b é constante dentro de uma larga faixa de pH. A razão para isto não está bastante clara.

Foi encontrado que E_b para uma liga de Fé-Cr-Ni numa faixa de pH de 1,6 a 12,7 muda para menos 10 mV por unidade de pH. Estudando a corrosão por pites de aços inoxidáveis 18Cr-8Ni-Ti, 13Cr, e 17Cr em 3% solução de NaCl, Fokin et al (1988), observaram que o potencial de avaria é constante para pH de 3 a 8.

Lekie e Uhlig (1989), declararam que E_b não é afetado substancialmente numa faixa de pH ácido. Isto muda se formos em direção a valores alcalinos. As medidas foram feitas em 0,1N NaCl em aço inoxidável 18Cr.8Ni.

A relação entre E_b e pH para diferentes aços é mostrada na figura 2.8. Para os aços inoxidáveis tipo 430 e 304, o potencial de avaria entre pH 2 e 11,5 muda aproximadamente 10 mV por unidade pH. Para aço inoxidável 316, os valores do potencial de quebra do filme passivo numa faixa de pH de 4 a 9 são constantes.

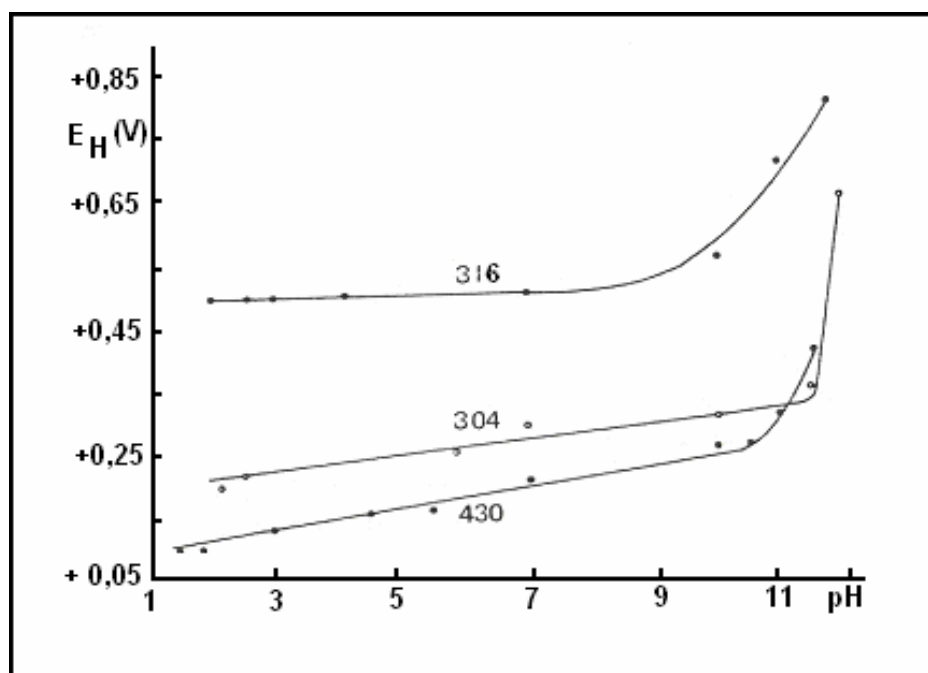


Figura 2.8 – Dependência do potencial de quebra do filme passivo em função do pH para os aços 430, 304 e 316L, em solução 3% NaCl. (Smialowska 1983)

Nos trabalhos anteriores, foi declarado mais de uma vez que a resistência do metal para pites está relacionada à homogeneidade da superfície. O mesmo ponto de vista foi mantido agora.

Trabalhos recentes revelaram que a distribuição e composição dos pites é função das inclusões não metálicas.

Estudando pites num aço 18Cr.14Ni aço com Mo, V, e adição de Si, Tomashov (1989), achou que pites são primariamente formados em contornos de grão, provavelmente como efeito da precipitação de carbonetos complexos nos contornos de grão, por causa desta região ser empobrecida não somente de cromo mas também de outros elementos de liga.

Czachor et al (1987), investigaram a liga 13Cr-Fe. Eles observaram também, a iniciação de pites em contornos de grão. Durante o primeiro período, os pites que pertencem a diferentes grãos se desenvolveram com taxas diferentes. Ambos prolongaram a corrosão e potenciais mais altos de polarização anódica provocaram pites nos grãos por completo.

Tomashov et al 1989 mediram o efeito de tamanho de grão na suscetibilidade de um aço cromo-níquel para corrosão por pites. O potencial de avaria variou para potenciais mais positivos quando o tamanho de grão aumentou de 0,005 para 0,07 mm. Acima de 0,07 mm, o E_b era

constante e o número de pites diminuiu. Os autores assumem que esta composição aços com contornos de grãos mais finos deveriam ser mais suscetíveis a pites, desde que eles contenham mais contornos de grão com inclusões heterogêneas.

e) Efeito do filme de óxido

O fenômeno da passividade é estudado faz muitos anos e ainda ha diversas interpretações sobre o mesmo. Os filmes passivos são extraordinariamente finos (nos aços inoxidáveis são filmes de uma espessura aproximada de 30 a 50 Angstrom, sendo um Angstrom o resultado da divisão de 1mm por 10 milhões) e isso cria grandes dificuldades para uma interpretação definitiva sobre a forma e a natureza dos mesmos. Sabe-se que a formação destes filmes é favorecida pela presença de meios oxidantes.

A primeira experiência, realizada aproximadamente há 160 anos, foi feita com aço carbono (nessa época não havia aços inoxidáveis) em meios nítricos. Uma amostra de aço carbono, colocada em um bécher com ácido nítrico diluído era atacada rapidamente, o que se manifestava através da produção de vapores nitrosos. Outra amostra, idêntica, colocada em outro bécher com ácido nítrico concentrado (que é mais oxidante que o nítrico diluído) não era atacada.

Se neste último bécher, adicionava água diluindo o ácido nítrico concentrado até que ficasse com a mesma concentração do ácido nítrico diluído do primeiro bécher, o aço carbono continuava sem ser atacado.

A única diferença que existia entre a primeira amostra (que foi atacada pelo ácido nítrico diluído) e esta última (que não foi), era que a última havia permanecido durante um certo tempo em ácido nítrico concentrado. Assim, chega-se a conclusão que, provavelmente o ácido nítrico concentrado havia formado um filme sobre a superfície do aço e que este o protegia de um ataque posterior com ácido nítrico diluído. Para demonstrar que era um filme, riscar a amostra, e imediatamente o desprendimento de vapores nitrosos provenientes da parte riscada mostrou novamente a existência do ataque com ácido nítrico diluído.

A passividade como pode se notar através da experiência relatada, não é um fenômeno dos aços inoxidáveis. A maioria dos metais forma filmes passivos e de uma maneira geral pode-se dizer que, quanto mais oxidável é um metal, tanto maior é a tendência do mesmo para formar tais filmes. (Acesita 2000)

Até poucos anos atrás, predominou a idéia de que estes filmes eram óxidos dos metais (ou óxidos hidratados), sendo que no caso dos aços inoxidáveis o filme era constituído por um óxido (ou óxido hidratado) de Cr, o elemento mais facilmente oxidável das ligas Fe-Cr. O filme passivo poderia se formar, inclusive, para muitos estudiosos deste assunto, pela reação espontânea entre o Cr e o oxigênio do ar.

Mas existem objeções a este ponto de vista. Uma barra de aço carbono, colocada em um deserto, em uma atmosfera sem umidade e com temperaturas elevadas, não se oxida. No entanto, a mesma barra, submersa em água previamente desoxigenada por adição de nitrogênio (N), se oxida. Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo se forma pela reação entre a água e o metal base, e está constituído por um oxihidróxido dos metais Cr e Fe.

Duas regiões poderiam ser consideradas dentro deste filme passivo: uma, mais próxima ao metal, onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima do meio ambiente, onde predominam os hidróxidos. Este filme não seria estático: com a passagem do tempo, existiria uma tendência ao crescimento dos óxidos (não dos hidróxidos) e também um enriquecimento de Cr.

O filme dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente. Os filmes formados em meios oxidantes (como é o caso do ácido nítrico, freqüentemente utilizados em banhos de decapagem) são mais resistentes. Os aços inoxidáveis formam e conservam filmes passivos em uma grande variedade de meios, o que explica a elevada resistência à corrosão destes materiais e a grande quantidade de alternativas que existem para a utilização dos mesmos.

Em geral, os aços inoxidáveis apresentam uma boa resistência à corrosão em meios oxidantes (que facilitam a formação e a conservação dos filmes passivos) conforme mostrado na figura 2.9. A resistência à corrosão destes materiais é fraca em meios redutores (que não possibilitam a formação destes filmes ou os destroem) (Acesita 2000)

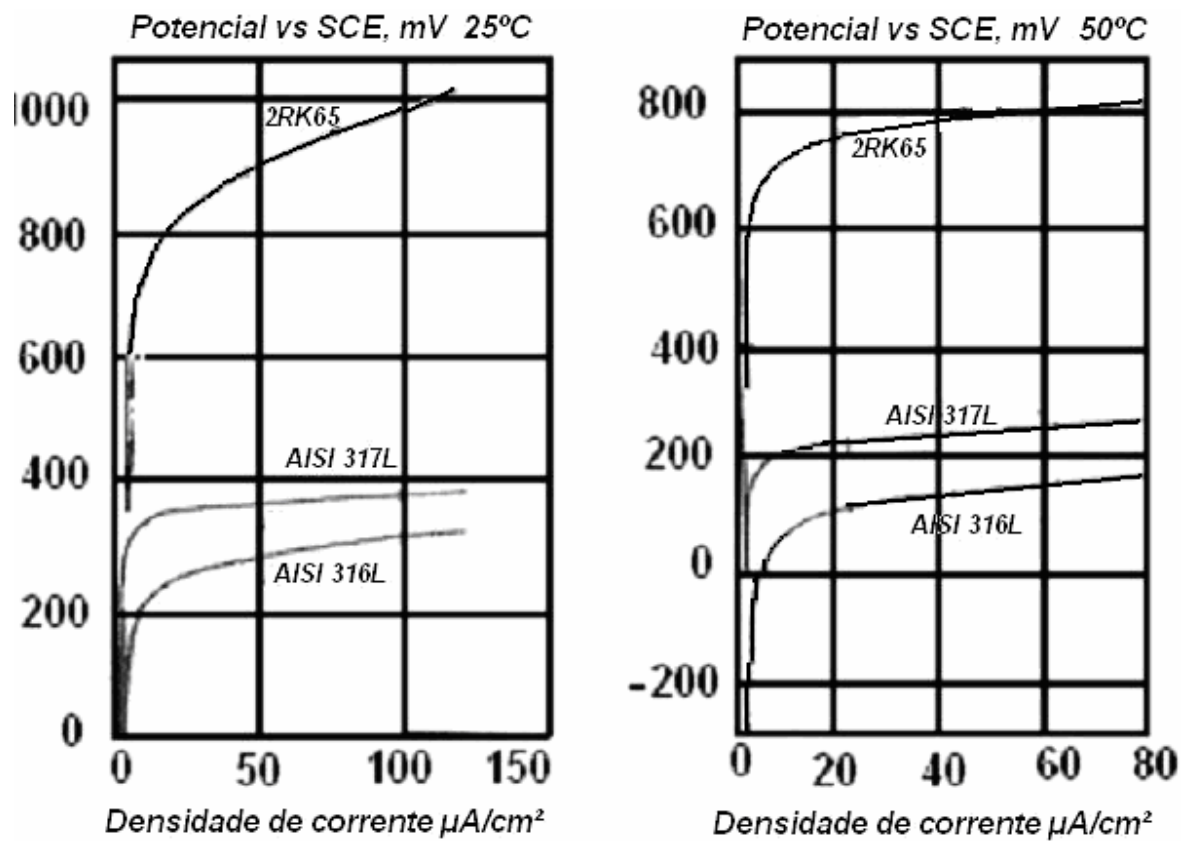


Figura 2.9 - Comparação de E_b (potencial de quebra de filme passivo) para vários tipos de aço em diferentes temperaturas. (Gooch 1995)

A diferença de comportamento entre um aço inoxidável e outro material que não tenha a capacidade de formar filmes passivos em um determinado meio, se manifesta nas curvas “velocidade de corrosão x concentração de oxidante no meio”.

Considere um meio redutor, como o ácido sulfúrico, por exemplo com 50% de concentração e adicione lentamente um oxidante, por exemplo cátion férrico, $Fe(+3)$.

Alguns documentos foram publicados relativos às propriedades do filme passivo com relação à corrosão por pites. Forchhammer e Engell (1980) estudaram as mudanças de propriedades do filme passivo em ferro de alta pureza durante a corrosão por pites usando um elipsômetro e medindo a corrente de corrosão. Eles acharam que na quebra do filme foi observado simultaneamente as seguintes mudanças no retardamento de fase e corrente (potencial constante). A espessura do filme não era o fator exclusivo influenciando no tempo de quebra de

filme. A Cinética de crescimento do filme é diferente na presença de íons cloreto e na ausência desses íons.

O crescimento na presença de íons cloreto resulta em espessura ilimitada da camada de óxido. Os resultados indicam que aquela adsorção e a completa penetração pelo Cl^- na superfície de metal é necessário para iniciar a corrosão por pites.

2.3 SENSITIZAÇÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 L

2.3.1 Precipitação de carbonetos

Os aços inoxidáveis austeníticos embora resistentes à corrosão atmosférica, são susceptíveis à chamada corrosão intergranular, causada pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grão, devido à precipitação do carboneto Cr_{23}C_6 , denominado Cr_4C nos trabalhos anteriores a 1933. Dois tipos de abordagens foram tentados por volta de 1930 para solucionar este problema: redução do teor de carbono (que deu origem aos aços de linha L, “Low Carbon”, tais como 304L e 316L) e adição de elementos com maior afinidade pelo carbono do que o cromo, principalmente o titânio e o nióbio (que deu origem aos chamados aços estabilizados tais como 321 e 347). Por outro lado, quanto maior a estabilidade do carboneto MC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}$ e Zr) formado, maior a dificuldade de dissolvê-los durante o tratamento térmico de solubilização (1050-1250°C). A dificuldade (cinética) de se dissolver os carbonetos primários (geralmente grosseiros; em materiais trabalhados com tamanho médio de grão na faixa de 2 a 15 μm) formados durante a solidificação, diminui a possibilidade de formação de carbonetos finos (100-500 Å) secundários durante o envelhecimento abaixo da temperatura de solubilização (Padilha, 1994).

Para muitos aços inoxidáveis austeníticos, o tempo mínimo para que haja a formação do Cr_{23}C_6 é suficiente para que essa liga esteja susceptível a uma subsequente corrosão intergranular, se submetida a um ambiente agressivo, como mostra a figura 2.10. Como a maioria do carbono se encontra em solução sólida, o tempo para se iniciar o fenômeno de sensitização é muito pequeno, pois, com sistema atingindo a energia de ativação para a formação do precipitado, o fenômeno se processa muito rápido. Vários métodos de reduzir ou eliminar a formação de Cr_{23}C_6 são disponíveis. A estabilização da liga (processo de redução dos carbonetos

de cromo contidos), pode ser obtida através dos seguintes processos (Honeycombe e Bhadeshia 1995) :

- Tratamento de solubilização – depois de soldado, o aço pode ser reaquescido a 950°C – 1100°C para permitir a dissolução do Cr_{23}C_6 , seguido por um resfriamento rápido para prevenir futuras precipitações evitando o contato com a curva C.
- Redução do teor de carbono do aço – este pode ser reduzido para níveis menores que 0,03% por modernos processos de fabricação, envolvendo a injeção de oxigênio. Para uma completa imunidade à corrosão intergranular, o nível de carbono não pode exceder a 0,02%.
- Controle da cinética de reação do Cr_{23}C_6 , – adicionando molibdênio ao aço inoxidável austenítico alonga-se notadamente o tempo requerido para ocorrer o fenômeno de sensitização.
- Uso de elementos formadores de carbonetos – o nióbio e o titânio formam carbonetos que são mais estáveis que Cr_{23}C_6 , e são preferencialmente combinados com o carbono, diminuindo assim a possibilidade de haver a nucleação do Cr_{23}C_6 .

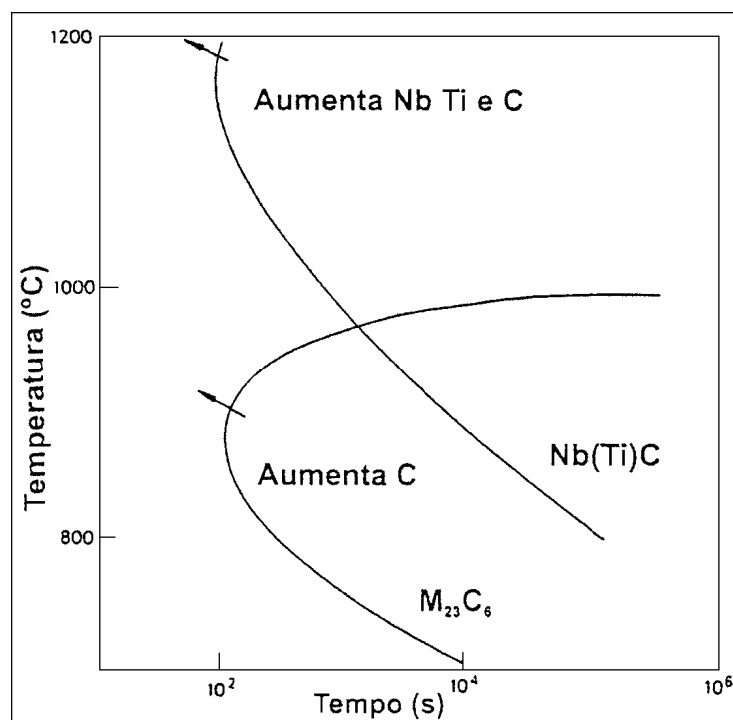


Figura 2.10 – Curva Tempo-Temperatura-Transformação para M_{23}C_6 e $\text{Nb}(\text{Ti})\text{C}$ em um aço austenítico (Honeycombe e Bhadeshia 1995)

2.3.2 Ocorrência da Sensitização

O contorno de grão é uma região de diferentes orientações cristalográficas. Devido a essa estrutura desorganizada, ela é favorável à formação de campos de segregação.. Em função disto, não é surpresa que essas regiões sejam atacadas preferencialmente pela corrosão Este tipo de ataque corrosivo é denominado de corrosão intergranular (devido à sensitização), fenômeno a que muitos metais estão sujeitos, em determinados ambientes (Sedricks, 1996).

A sensitização é bastante compreendida como sendo a precipitação de carbonetos de cromo, sendo essa precipitação responsável pelo empobrecimento deste metal nas vizinhanças dos precipitados nos contornos de grão. Este efeito pode ser observado na Figura 2.11 pelas regiões adjacentes aos contornos de grão que ficam pobres em cromo nestas regiões (Metals Handbook 1990).

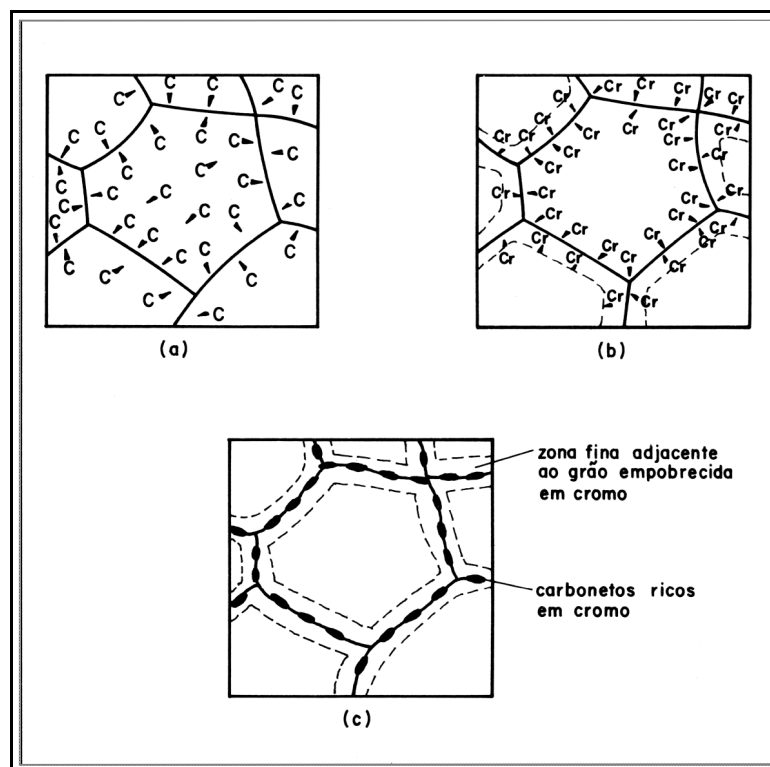


Figura 2.11 – Precipitação de carbeto de Cr e empobrecimento deste metal em solução sólida nas regiões dos contornos de grão. (Metals Handbook, 1990).

A cinética da precipitação é descrita na literatura pelo diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP). O diagrama TTP para o aço inoxidável 316 é mostrado na figura 2.12. Essa figura indica que a precipitação do carboneto de cromo pode ocorrer em um curto espaço de tempo e em rápidas taxas de resfriamento, se comparadas a outros precipitados.

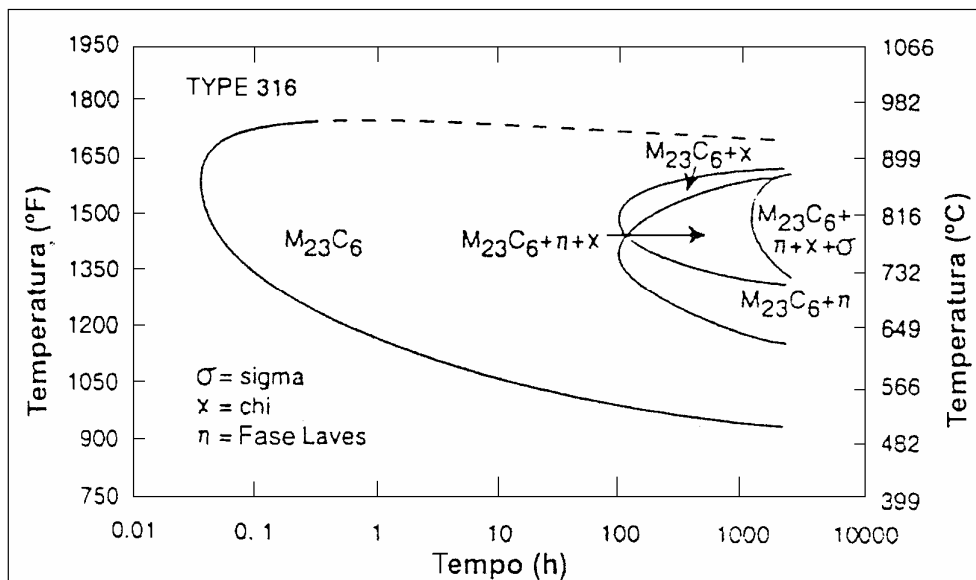


Figura 2.12 – Diagrama TTP para o aço inoxidável 316 contendo 0,066%C. (Jones, 1996)

A sensitização, quando ocorre na soldagem normalmente está associada com a ZAC da solda e depende da composição química do material, das condições microestruturais da mesma, da deformação do material durante a soldagem e do histórico térmico desta solda.

A sensitização é uma causa muito freqüente de relatos de corrosão sob tensão em componentes industriais químicos e termonucleares. Durante a soldagem, os espaços adjacentes aos cordões experimentam históricos térmicos complexos. A certa distância do cordão de solda o material experimenta temperaturas a níveis de sensitização (500 a 900°C) por um longo tempo, o que provoca a precipitação de grande quantidade de carbonetos de cromo nos contornos de grãos e discordâncias, causando o empobrecimento de cromo na região (Lundin, 1986).

Foi desenvolvido um modelo para corrosão intergranular de aços inoxidáveis. Esse modelo atribui a sensitização ao empobrecimento do cromo contido nas regiões adjacentes aos contornos de grão a níveis abaixo do que é requerido para que ocorra a passivação (Briant, 1980). Esse modelo é baseado nos seguintes fatos:

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

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

2.3.3 Fatores que influenciam a sensitização

a) Elementos de liga

As teorias e estudos acerca do assunto têm mostrado que o empobrecimento do cromo é a principal causa da sensitização dos aços inoxidáveis. No entanto, consideráveis evidências mostram que o grau de sensitização não depende apenas do carbono e do cromo na liga, mas pode ser afetado por outras variáveis (Briant, 1980). Além destes elementos principais têm-se outros elementos, que são considerados como impurezas (boro, enxofre, fósforo, manganês, nitrogênio), que ao segregarem para os contornos dos grãos podem afetar significativamente a sensitização. Pode-se dividir os elementos da liga em dois grupos: Aqueles que produzem o efeito benéfico: Cromo, nitrogênio, molibdênio, manganês, boro, nióbio, titânio; e que produzem o efeito prejudicial: Carbono, fósforo, enxofre, níquel.

Muitos trabalhos têm sido feitos a respeito do papel do molibdênio nas propriedades de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos. Alguns desses trabalhos mostram que a adição do molibdênio aumenta a atividade do cromo na matriz austenítica em equilíbrio com os carbonetos na interface. Foi estudada uma série de ligas especiais, com a variação no teor de cromo (9% a 15%), com e sem a adição de molibdênio (figura 2.13), através do Teste de Strauss modificado.

As ligas contendo 2% Mo necessitaram apenas de 11% Cr para prevenir a corrosão ao passo que as ligas sem molibdênio necessitaram de 15% de cromo para essa prevenção.

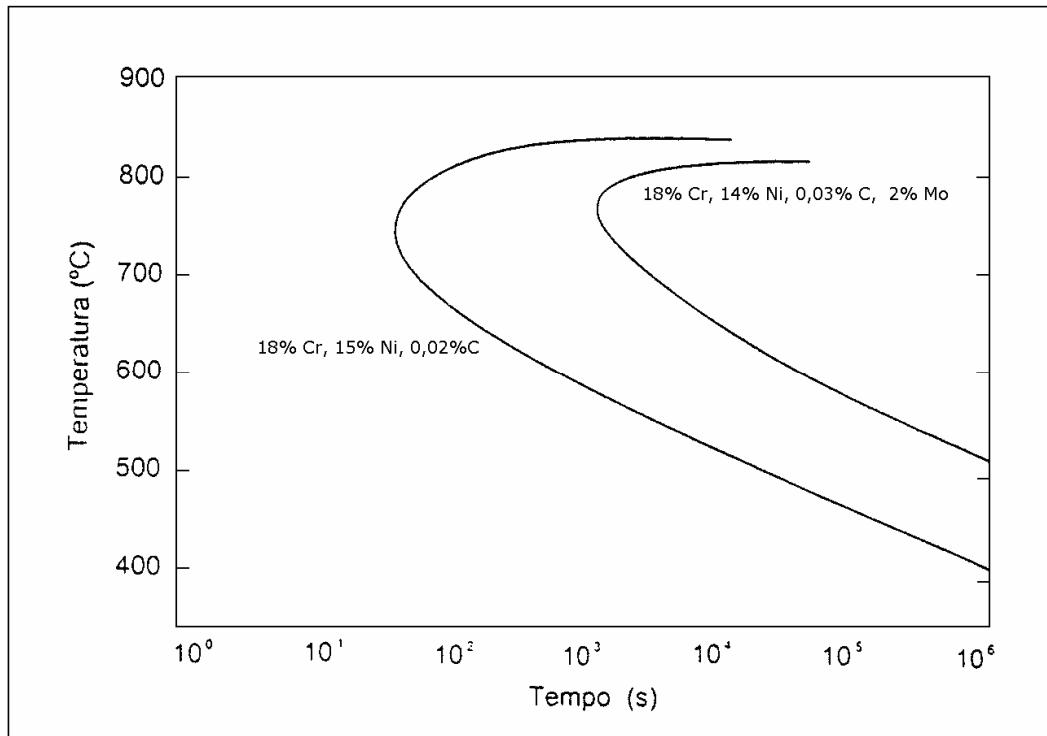


Figura 2.13 – Efeito do molibdênio na redução de sensibilidade do aço inoxidável com 18% Cr – 15% Ni testado em solução ácida de sulfato de cobre (Lundin, 1986).

Curvas foram desenvolvidas para explicar a cinética de precipitação e crescimento dos carbonetos de cromo nos aços inoxidáveis. Na figura 2.14 são ilustradas as curvas Tempo-temperatura-sensibilização para diferentes teores de carbono nos aços inoxidáveis da família 304.

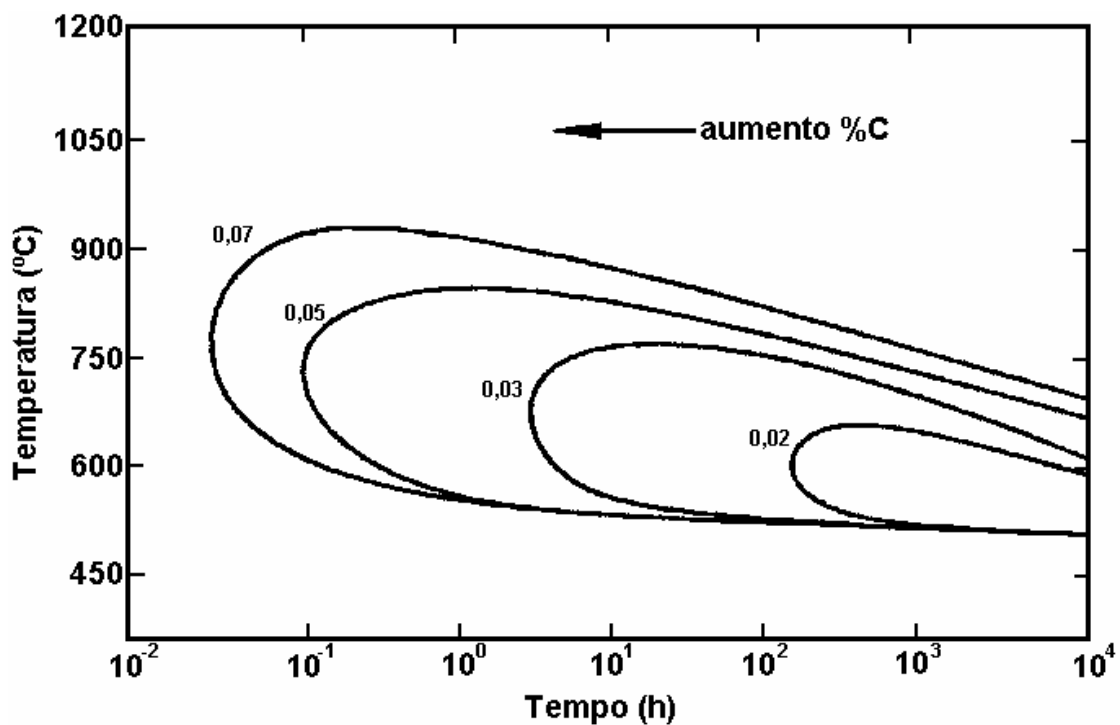


Figura 2.14 – Curvas tempo-temperatura-sensitização para diferentes teores de carbono no aço inoxidável 304 (Trillo et al 1985)

O efeito do carbono sobre a estrutura dos aços inoxidáveis austeníticos acima de cerca de 900° C é similar ao do níquel, isto é, ele tende a ampliar a faixa de existência da austenita e conseqüentemente reduz a quantidade de ferrita presente a altas temperaturas. Entretanto, a solubilidade do carbono na austenita diminui com a temperatura. O carbono em geral, se dissolve na austenita a temperaturas superiores a 1000°C (Modenesi et al 1992).

A precipitação de carbonetos é uma condição necessária para causar certos efeitos, mas não suficiente. Por exemplo, no caso da corrosão intergranular, esta se atrasa consideravelmente em relação a iniciação da precipitação (figura 2.15). O “joelho” da curva de corrosão ocorre entre cerca de 600°C e 700°C, que corresponde à faixa de temperaturas onde o problema é mais crítico (Modenesi et al 1992).

Os aços inoxidáveis austeníticos são geralmente usados após um tratamento térmico de estabilização, isto é, são aquecidos a temperaturas entre 1000 °C e 1100 °C e resfriados rapidamente ao ar ou em água. Este tratamento tem como objetivo permitir a recristalização do metal encruado, manter em solução sólida o cromo, e com isto dar ao material uma estrutura com menor quantidade possível de outros constituintes, em particular carbonetos. Esta estrutura

representa uma otimização em termos de ductilidade e resistência à corrosão (Modenesi et al 1992).

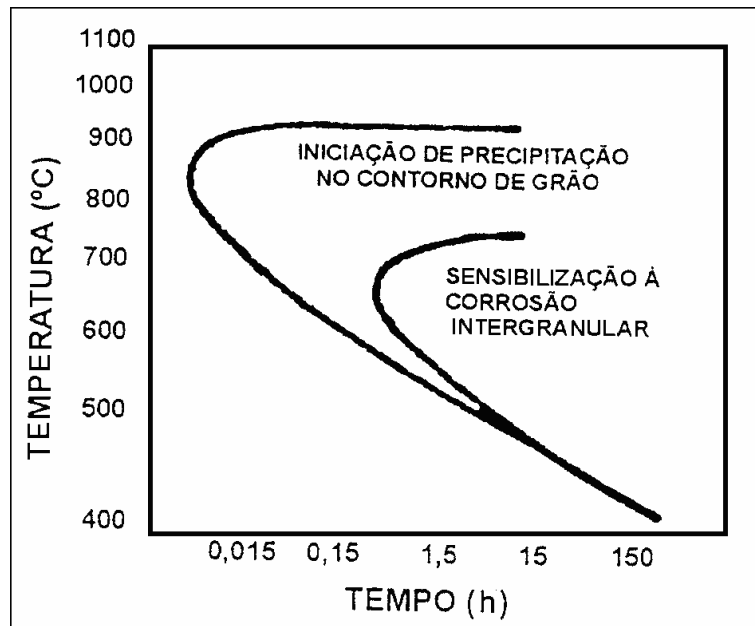


Figura 2.15 – Relação entre a precipitação de $M_{23}C_6$ e corrosão intergranular do aço tipo AISI 304, contendo 0,05% C, previamente temperado desde 1250 °C. (Trillo et al, 1985)

b) Estrutura da zona fundida

A microestrutura da solda dos aços da série 300 difere em alguma extensão da microestrutura do metal de base. Esta, no caso de um material trabalhado e solubilizado, é, em geral, constituída inteiramente de austenita, enquanto que soldas podem reter quantidades variáveis de ferrita à temperatura ambiente.

A transformação da ferrita δ é completa somente se o aço permanecer por um tempo suficientemente longo na faixa de temperatura na qual a cinética é mais rápida. Este não é geralmente o caso de soldas, onde o resfriamento rápido causa a retenção de alguma ferrita até a temperatura ambiente. A morfologia e quantidade de ferrita δ irão depender da composição química do metal de solda (representada pela relação Cr/Ni) e da velocidade de resfriamento. Quanto maior esta velocidade, menor deve ser a extensão desta transformação (Modenesi, 1992).

Algumas características das soldas dos aços inoxidáveis resultam de sua estrutura. Ela é predominantemente austenítica, possui excelente ductilidade, comparável à do metal de base, e

não é sensível a fissuração pelo hidrogênio. Em função disto, não é necessário a utilização de preaquecimento nem, em geral, de tratamento térmico pós-soldagem. A ferrita δ é considerada, em geral, um constituinte desejável na zona fundida devido a seu efeito favorável na resistência à fissuração na solidificação. Por outro lado a sua quantidade deve ser controlada em aplicações em que a junta deve apresentar uma resistência à corrosão ótima, em que seja necessária uma alta tenacidade da solda a baixas temperaturas e, finalmente, em que a peça deva ser completamente não magnética (Modenesi, 1992).

Em aços comerciais, a estrutura da solda não depende somente da velocidade de resfriamento e da razão Cr/Ni, pois outros elementos, que afetam a estabilidade das fases, estão presentes.

De uma forma geral, os elementos que afetam a estabilidade das fases podem ser divididos em formadores de ferrita (tais como o Cr, Mo, Si, Nb e Al) e em formadores de austenita (tais como Ni, C, N e Mn). O efeito relativo destes elementos para a estabilização de uma fase ou outra pode ser expresso em termos de expressões equivalentes de cromo e níquel e a sua influência combinada pode ser resumida em diagramas constitucionais.

2.3.4 Sensitização na soldagem

A soldagem é um método comumente utilizado na união dos aços inoxidáveis. É de grande importância o conhecimento dos danos que esse processo pode causar na resistência à corrosão destes aços em função da sensitização que pode ser gerada, pois, através deste conhecimento será possível a determinação de processos mais adequados a união dessas ligas, minimizando os danos causados durante a execução da soldagem e até mesmo, na definição de métodos mais adequados de correção dos danos causados durante o processo de soldagem (Pawel, 1993).

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

- composição e microestrutura do metal de base e do metal de solda;
- condições metalúrgicas do metal de base antes da soldagem (histórico térmico anterior e histórico do trabalho mecânico sofrido pelo mesmo);
- processo de soldagem (TIG, MIG, eletrodo revestido, etc.);

- tipo de atmosfera protetora;
- espessura do material a ser soldado, extensão e geometria do depósito;
- energia de soldagem;
- temperatura a que o material é submetido antes e depois da soldagem.

Nas soldagens dos aços inoxidáveis austeníticos, a utilização de materiais estabilizados e/ou contendo baixos níveis de carbono ou ainda que são submetidos a tratamentos térmicos pós-soldagem pode minimizar o ataque corrosivo intergranular.

Um detalhe esquemático da região próxima a solda, em um aço inoxidável austenítico, pode ser observado na Figura 2.16. Adjacente ao cordão de solda tem-se a zona de ligação, caracterizada pela fina da estrutura fundida durante a soldagem, a qual é composta por grãos colunares, e logo em seguida observa-se uma granulação mais grosseira. Geralmente é uma zona não muito extensa, limitando-se a uma linha de fronteira entre a zona fundida e a zona afetada pelo calor. Em seguida tem-se a zona afetada pelo calor na qual as transformações metalúrgicas ocorrem no estado sólido. A zona sensibilizada geralmente posiciona-se nessa região, variando sua extensão de acordo com os parâmetros de soldagem aplicados e também da composição química do metal de base.

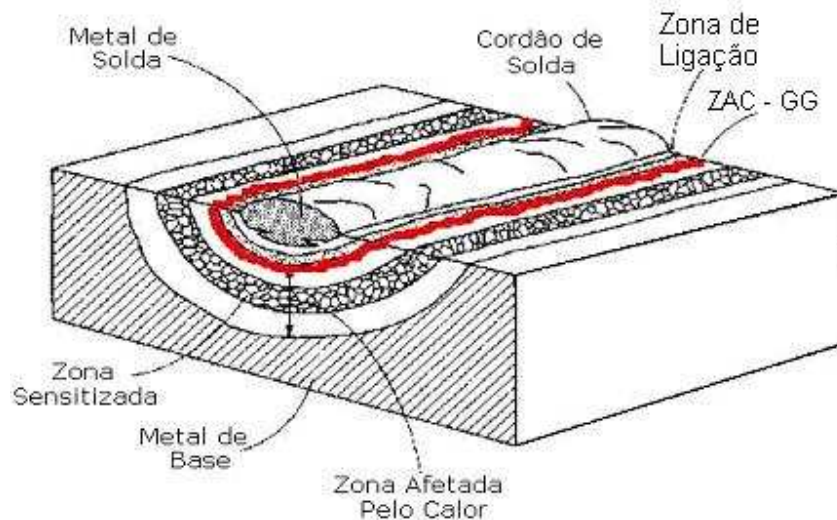


Figura 2.16 – Diagrama esquemático de uma solda em um aço inoxidável austenítico (Sedricks, 1996).

Segundo Lundin, a sensibilização na zona afetada pelo calor (ZAC) é função da máxima temperatura alcançada durante a soldagem. Há pequenas mudanças no grau de sensibilização para

regiões da ZAC expostas a temperaturas de pico maiores que 1200 °C independente de mudanças no aporte térmico e preaquecimento. Acima dessa temperatura, todos os carbonetos são solubilizados e em taxas de resfriamento mais elevadas, o tempo para que ocorra o empobrecimento de cromo se torna muito pequeno, muito embora possa ainda existir alguns carbonetos espalhados. Para energias de soldagem como o processo TIG convencional na ordem de 1,6 kJ/mm e temperaturas de preaquecimento na ordem de 200 °C, o máximo de sensitização que ocorreu foi a cerca de 4 mm da linha de fusão, com temperaturas máximas da ZAC na faixa de 780 °C a 920 °C (Lundin, 1986).

Geralmente, durante a soldagem do aço inoxidável austenítico, o preaquecimento e aporte térmico têm sido restritos a temperaturas abaixo de 150°C, para minimizar a sensitização e assim maximizar a resistência a corrosão intergranular (IGG) e também à corrosão sob tensão (IGSCC). No entanto, esta restrição à temperatura de interpasse e preaquecimento leva a dificuldades no processo de fabricação e aumento dos custos envolvidos (Lundin et al 1986, Pawel et al 1983).

Os resultados de testes através da polarização potenciocinética (EPR – Electrochemical potentiokinetic Reactivation) em dois aços da classe 304 são mostrados na figura 2.17. Nesta figura tem-se representado o número Pa (C/cm^2) como função do preaquecimento e da distância da linha de fusão a um aporte térmico constante. Recordando que o número Pa representa o grau de sensitização (teste EPR). Pode-se observar que um aumento tanto na temperatura de preaquecimento quanto no aporte térmico, tem-se aumentado o número Pa. Essas curvas mostram claramente que com o aumento do preaquecimento e do aporte térmico, a região sensitizada é alterada com relação à linha de fusão. As figuras mostram que o aço com alto teor de carbono é muito sensível a estas mudanças. Com a energia de 40KJ/in e a temperatura de 40 °C, o Pa da região sensitizada é de 2, mostrando que o material está susceptível à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão. A figura 2.17 mostra ainda que os aumentos no preaquecimento e no aporte térmico, aumentam a extensão e a magnitude da região sensitizada (Lundin et al 1986).

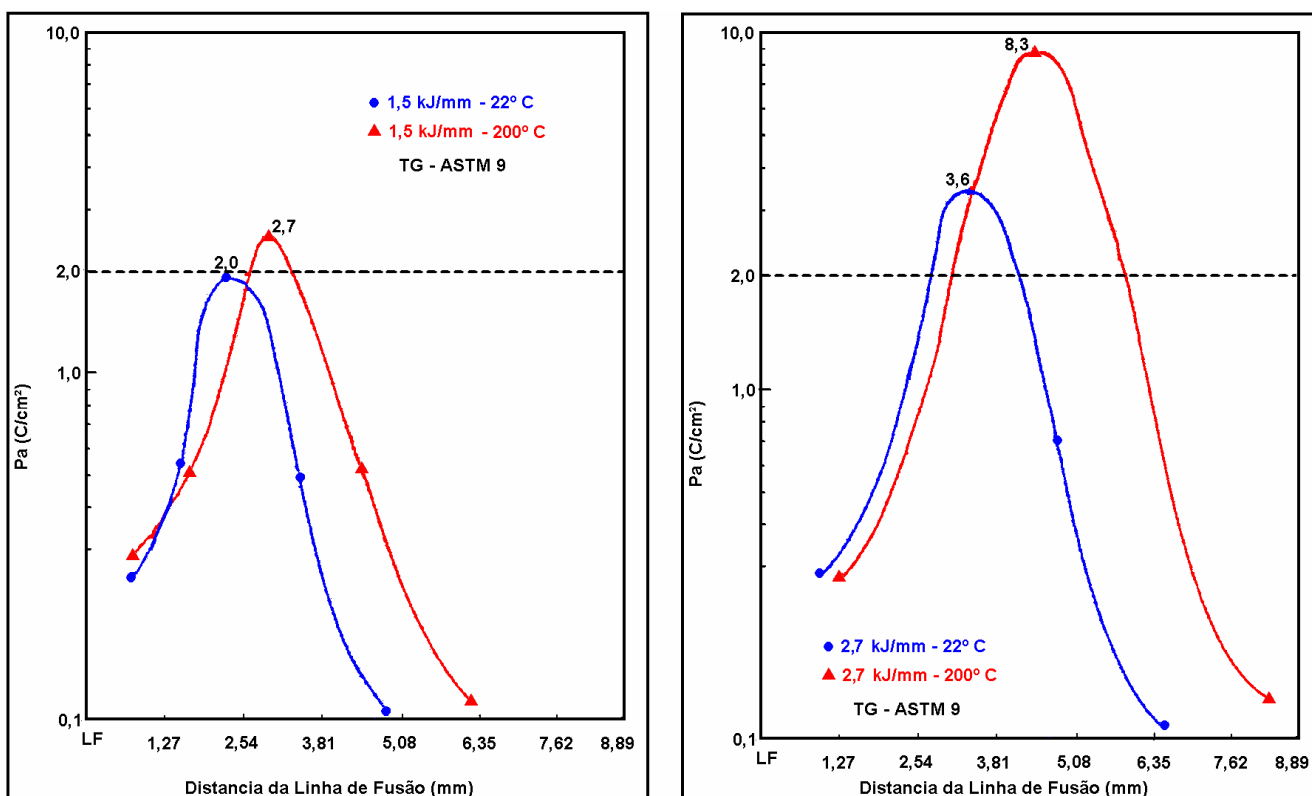


Figura 2.17a: Efeito da temperatura de preaquecimento a um aporte térmico constante na extensão sensitizada de uma solda TIG de um aço 304, com 0,078% C (Lundin et al 1986).

Na Figura 2.17b observa-se o resultado para a soldagem do aço inoxidável 304 com o teor de 0,057%C, tamanho de grão ASTM 7,5 em dois níveis de energia de soldagem e três temperaturas de preaquecimento.

Na liga com alto teor de carbono (0,078%), Figura 2.17 a, observa-se que o aumento na temperatura de preaquecimento e na energia de soldagem, aumentam a extensão e a magnitude da sensitização. No entanto, a liga de médio carbono (0,057%), Figura 2.17 a, é pouco sensível às mudanças na temperatura de preaquecimento e energia de soldagem. A região máxima de sensitização aumenta levemente com o aumento da temperatura de preaquecimento e da energia de soldagem. A Figura 2.17 b, mostra que a 1,6 kJ/mm e a temperatura de preaquecimento de 200°C, o máximo nível de sensitização é de Pa igual 0,9, valor este, bem menor que o valor de Pa tomado como critério (Pa = 2,0). Com a energia de 2,7 kJ/mm e temperatura de preaquecimento de 315 °C o pico máximo para o valor de Pa foi de 4,7.

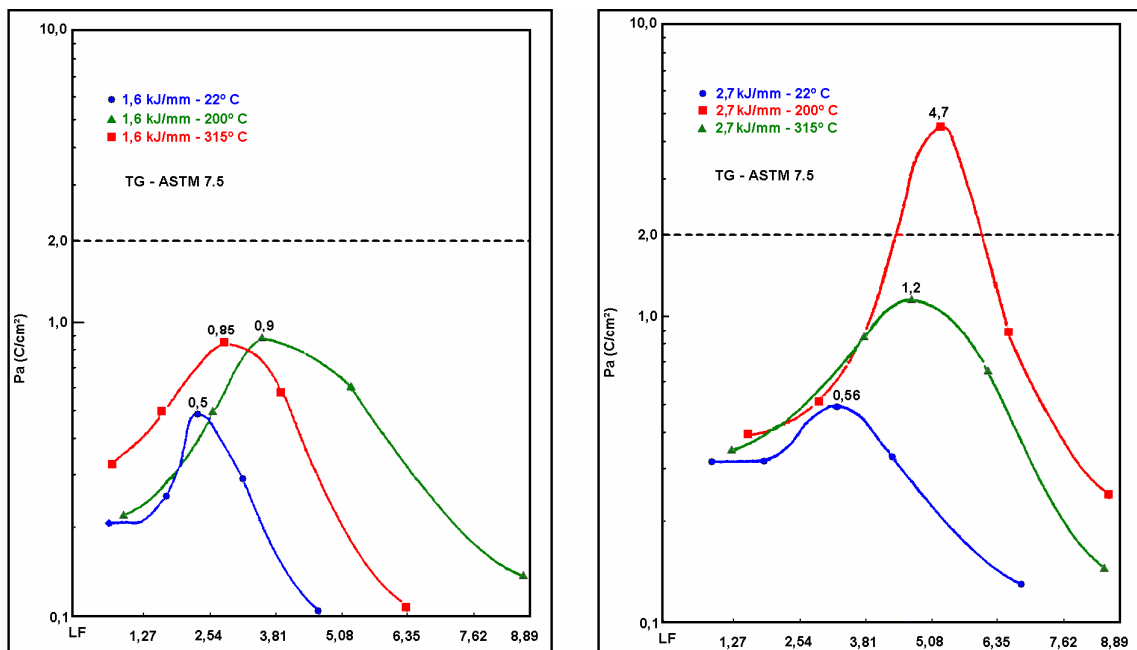


Figura 2.17 b: Efeito da temperatura de preaquecimento a um aporte térmico constante na extensão sensibilizada de uma solda TIG de um aço 304, com 0,057% C (Lundin et al 1986).

2.4 MECANISMO DA CORROSÃO SOB TENSÃO NA EXTREMIDADE DOS PITES

A corrosão sob tensão que relaciona os efeitos combinados de tensões estáticas de tração e ação de um meio corrosivo tem sido um dos grandes problemas a que estão sujeitas as soldas de aços inoxidáveis austeníticos (Newman, 1988).

As trincas de corrosão sob tensão formam-se e propagam-se na direção da tensão de tração a níveis bem inferiores àqueles requeridos para a ruptura do material na ausência do meio corrosivo. Os aços inoxidáveis austeníticos são particularmente susceptíveis às trincas de CST em meios contendo cloretos. A temperatura e a presença de oxigênio tendem a agravar a corrosão sob tensão por cloretos nos aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis da série 300 os tipos AISI 304, 304L, 316 e 316L são susceptíveis a certo grau (ASM, 1989). A composição e características microestruturais são os fatores determinantes de sua maior ou menor susceptibilidade.

Dos mecanismos de corrosão usualmente conhecidos, esta combinação (tensão de tração, meio e estrutura austenítica) é uma das mais preocupantes em função da severidade do ataque

resultante. Além da severidade do mecanismo, cabe ressaltar que a velocidade do ataque corrosivo varia com o Ph, temperatura e níveis de tensões (residuais ou aplicadas).

Componentes de equipamentos em aço inoxidável austenítico também sujeitos ao ambiente corrosivo poderão desenvolver a CST. Regiões tensionadas em vasos de pressão e tubulações, como solda e áreas de conformação mecânica serão mais sujeitas ao ataque corrosivo (H Spahn, 1983).

Há uma relação íntima entre corrosão por pites e corrosão sob tensão transgranular nos aços austeníticos. Isto pode ser visto na figura 2.18. Existem algumas combinações possíveis desta relação, a saber:

1. SCC começa sem qualquer pite e nem mesmo o menor pite pode ser descoberto na superfície. Este comportamento vai ser observado preferencialmente quando as tensões nominais são altas (> 1.1 tensão de escoamento) ou a concentração de íon de cloreto é baixa.
2. Pites vem primeiro e as trincas iniciam do fundo dos pites. Tal caso é mostrado na figura 2.18 Uma costura de solda de má qualidade não tinha sido limpa. Assim, a costura de solda estava coberta por uma camada de impurezas e condições favoráveis para corrosão por pites. Neste caso, a corrosão por pites foi facilmente observada sua transformação em Corrosão sob tensão transgranular no fundo do pite.

Este tipo de corrosão de tensão a partir do fundo de pites é bastante comum na prática. Como ambos (pites e CST) crescem mais no fundo devido ao aumento de tensão na ponta do pite. Isto favorece a transição entre pite e CST (H Spahn, 1983).

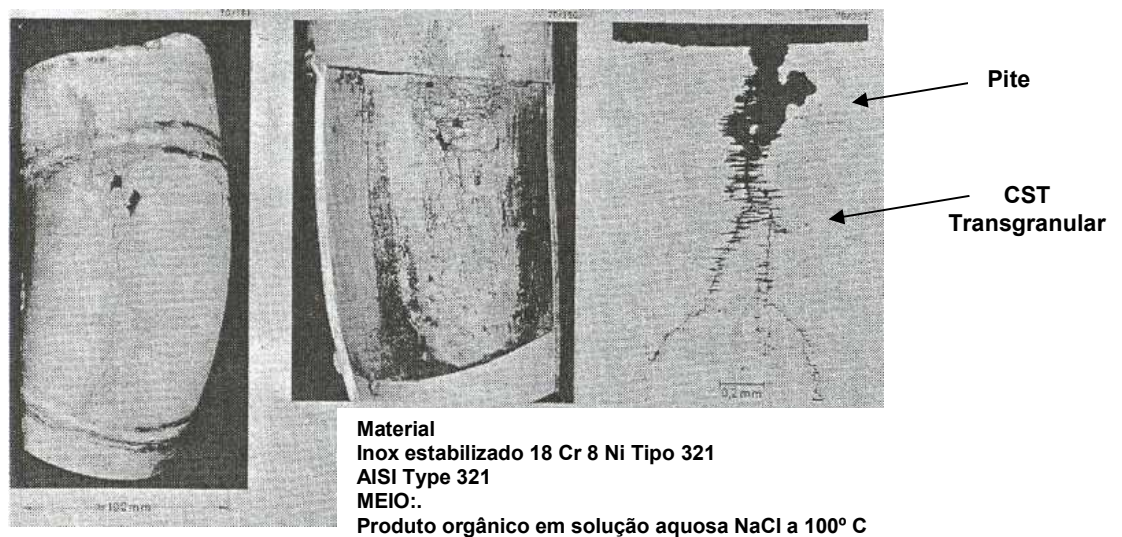


Figura 2.18 Corrosão por pites e corrosão sob tensão numa curva de um vent em uma coluna de fracionamento. (H Spahn, 1983).

Segundo McIntyre, 1993, as tentativas para soldar sobre trincas de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis freqüentemente não tem sido bem sucedidas. Especialmente se o calor da soldagem for aplicado diretamente às trincas. Tensões térmicas e residuais presentes nas trincas, se combinam e fazem as mesmas se propagarem em torno da zona afetada pelo calor o que deveria ser evitado. Um procedimento que foi usado com pouco sucesso foi o seguinte:

1. Limpar a parede do vaso até o substrato
2. Defina a trinca o mais precisamente possível usando líquido penetrante
3. Marque um retângulo que deve conter toda a trinca e conter metal sadio de todos os lados
4. Aplique calor com a tocha ao redor de todo os limites do retângulo, qualquer trinca de CST não detectada previamente, abrirá sob o calor da tocha.
5. Líquido penetrante em toda área aquecida
6. Se nenhuma trinca foi observada, proceda o corte na área demarcada e solda-se o reparo
7. Se novas trincas aparecem na área aquecida, remove novamente outras regiões (150 mm) ao redor e tente novamente.

Se aparecerem novas trincas na segunda tentativa, a CST está difundida e o reparo com soldagem é impraticável (H Spahn, 1983).

2.5 ACABAMENTO SUPERFICIAL DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

No estágio atual de desenvolvimento industrial, o que vem sendo observado nas indústrias de processo dentre outras diretrizes, é uma busca constante e crescente da diminuição dos custos produtivos, assim a otimização de todo o processo é indispensável para alcançar tais resultados.

Problemas com a formação de depósitos incrustantes nas paredes dos equipamentos, assim como contaminação bacteriológica ou química, além de corrosão prematura, são alguns dos fatores que fazem com que os custos com manutenção atinjam níveis alarmantes, já que as paradas freqüentes para limpeza de equipamentos diminuem a produtividade, aumentando o consumo de produtos para higienização, o volume de efluentes a serem tratados, além de uma deposição de produtos proporcionarem um meio propício ao desenvolvimento microbiano na superfície, resultando em perdas de produção por contaminação bacteriológica ou química que são bastante significativas no custo final.

Tais problemas estão na maioria das vezes ligados diretamente à falta de um acabamento de superfície adequado, com o qual o produto mantém contato constante durante todo processo.

Para poder tirar todas as vantagens decorrentes das características técnicas do aço inoxidável, é necessário que este se apresente com boas condições de superfície, que são obtidas em vários graus, dependendo do tratamento aplicado, conforme mostrado na figura 2.19.

A aplicação correta de um tratamento de superfície tem provado na prática ser capaz de melhorar significativamente o desempenho de equipamentos e componentes industriais e conseqüentemente se obter todas as vantagens técnicas dos aços inoxidáveis utilizados nas indústrias de processo (Humma, 2003).

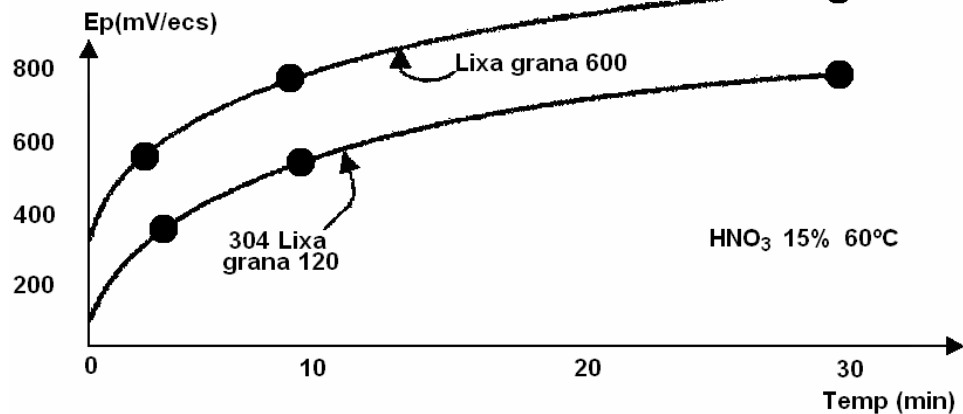


Figura 2.19: Mostra o efeito do tipo de polimento mecânico e a necessidade da recomposição do filme passivo de óxido pela decapagem com solução HNO_3 (Humma, 2003).

Existem várias tecnologias de acabamento superficial de aços, as mais comuns são mostradas a seguir:

Tecnologia de lixamento mecânico: Aplicada em equipamentos industriais conforme mostrado na figura 2.20. São usados abrasivos específicos e que tem como finalidade básica alcançar apropriadas tolerâncias dimensionais através da eliminação de imperfeições e descontinuidades de superfície geradas na etapa de fabricação (rasamento de cordão de solda, marcas de calandra, e dobras, etc.), permitindo ainda, como resultado, um refinamento e uniformidade excelente da superfície.

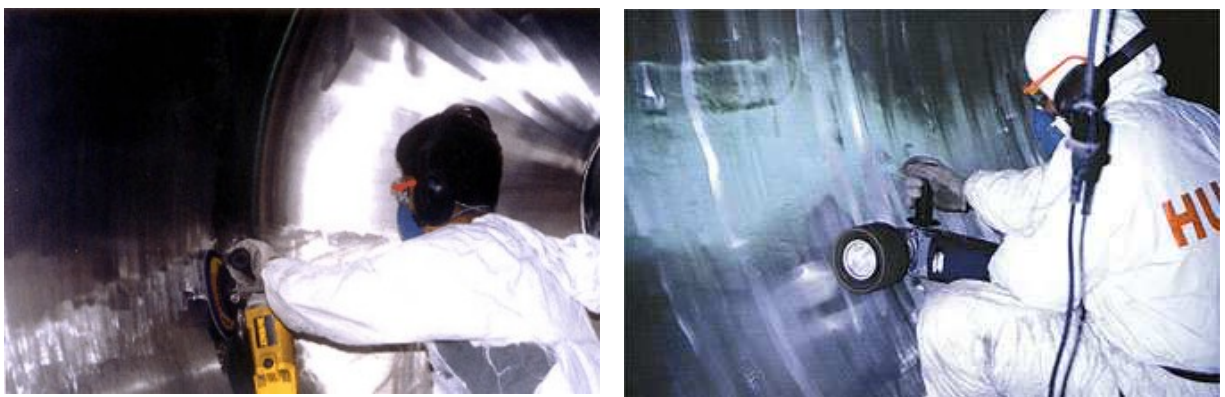


Figura 2.20 Polimento mecânico de superfícies em equipamentos e componentes industriais usados na indústria de processo, fabricados em aço inoxidável (Humma, 2003).

Com o uso desta tecnologia com abrasivo grana 180 pode-se obter um e acabamento final SFH12 (nº 4 ASTM 480).

Outra tecnologia é a de polimento mecânico que é realizada com máquinas especialmente desenvolvidas para este fim e materiais específicos (rodas de pano, scotch brite, pastas abrasivas), e que tem como finalidade básica a beleza estética já que produz na superfície excelente aspecto espelhado, brilhante e reflexivo. Consegue-se obter dois tipos de acabamento superficial com esta tecnologia:

SFH 3 – Polimento após lixamento mecânico GR 180 produz um aspecto 100% espelhado e uniforme, também conhecido como “mirror finish” (nº 6 ASTM 480).

SFH 4 – Polimento após lixamento mecânico GR 320 produz um aspecto 100% espelhado e uniforme, também conhecido como “mirror finish” (nº 8 ASTM 480).

Uma terceira tecnologia é a de eletropolimento para aplicação em aços inoxidáveis onde permite que se obtenha superfícies com ótimas características, possibilitando um desempenho acentuadamente melhor de equipamentos e componentes para a indústria de processo. O acabamento de metais por processos mecânicos produz sulcos na superfície, cuja largura é menor com a utilização de abrasivos mais finos. Mesmo o polimento mecânico “ espelhado” não resulta em uma superfície lisa, devido às altas pressões as quais foi submetida a superfície, as arestas dos sulcos são dobradas a força e o metal assim obtido não é homogêneo.

Já o eletropolimento remove uma camada superficial com todos os defeitos que nela existam, tais como: inclusões, grãos de metal encruado, arestas. Permitindo assim a formação do filme óxido protetor sobre a superfície do metal puro.

Este processo consiste na remoção de material sem danificar a superfície, originando um nivelamento uniforme das saliências, o que permite a obtenção de um lustro superficial de elevado nível. Além disso, remove metal da superfície de trabalho sem transformação mecânica ou térmica, eliminando as camadas danificadas mecanicamente, permitindo ainda que as propriedades originais do material sejam completamente restabelecidas (Humma, 2003).

A aplicação desta tecnologia resulta na formação de um filme polarizado sobre a mesma; ocorrendo a difusão dos íons do metal através desse filme. Os pontos altos das irregularidades da superfície (picos), ou áreas de alta densidade de corrente, são seletivamente removidos numa velocidade maior do que o restante (vales).

As figuras 2.21 e 2.22 ilustram o comportamento descrito anteriormente sobre irregularidades superficiais (picos e vales) durante a aplicação do processo.

- Após o eletropolimento, algumas propriedades das regiões eletropolidas, podem ser citadas:
- Propriedade antiencrustante: A superfície interna de equipamentos eletropolidos não permite fácil aderência de produtos sobre a parede, proporcionando melhor limpeza, escoamento mais fácil e diminuição do atrito com a conseqüente diminuição do consumo de energia.
 - Propriedade de fácil descolamento: Na reação de polimerização existe a formação de películas sobre a parede dos equipamentos. Em superfícies eletropolidas, além da formação destas películas ser mais lenta, sua espessura é menor. Desta forma, a sua remoção é fácil devido à ausência de rugosidades responsáveis por sua fixação. Resulta disso uma limpeza mais fácil em intervalos de tempos mais longos.
 - Passividade da superfície: No eletropolimento, ocorre a remoção de camadas superficiais de metal, que são em seguida oxidadas, devido a presença de oxigênio no anodo, constituído pelo metal em processo de eletropolimento. Forma-se, portanto uma superfície passivada.
 - Resistência a corrosão: Devido a remoção de camadas superficiais que contém uma série de impurezas, cuja origem varia desde a laminação, contato com outros materiais, atmosfera agressiva, películas de ferrugem, camadas de grãos de metal encruados pelos processos de trabalho a frio e a quente, após a remoção de todas estas imperfeições, ocorre a formação de um óxido resistente a corrosão sobre os grãos do metal puro, melhorando significativamente a resistência a corrosão.

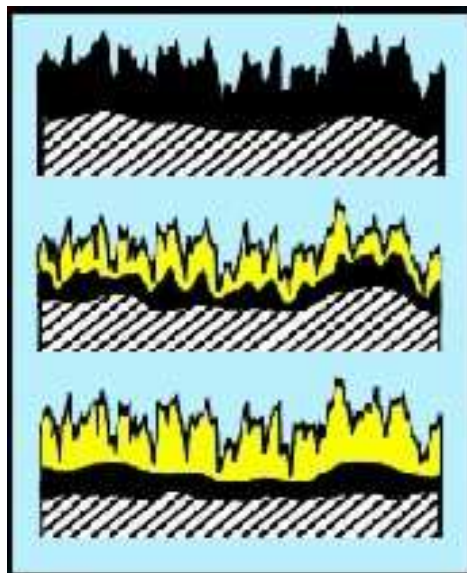


Figura 2.21: Metal Removido Seletivamente Durante Aplicação da tecnologia do Eletropolimento (Humma, 2003).

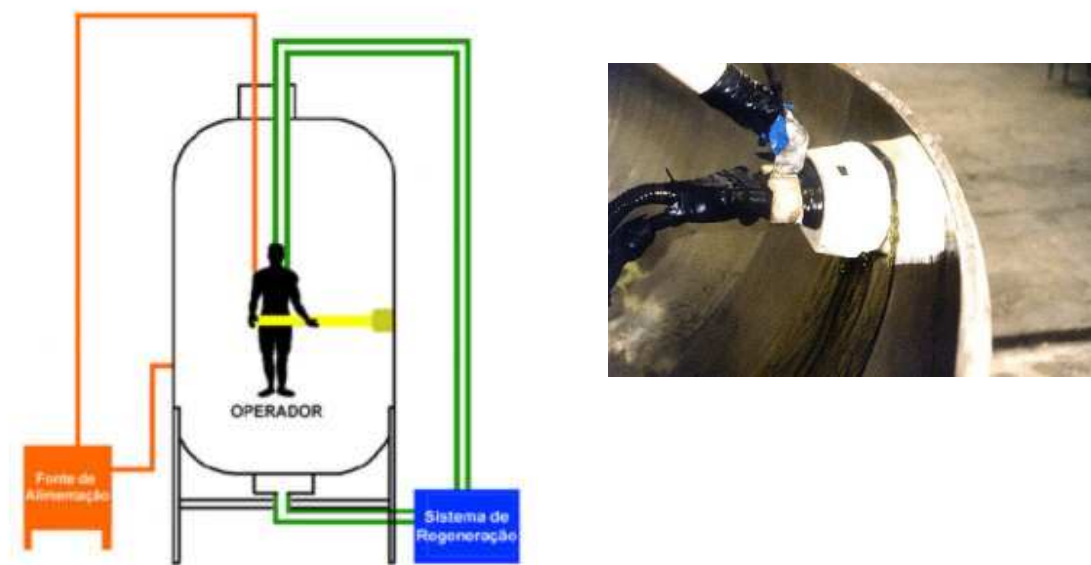


Figura 2.22: Eletropolimento localizado no equipamento (sem necessidade de imersão) (Humma 2003).

Esta tecnologia pode ser aplicada em uma grande parte de componentes e equipamentos industriais abrangendo praticamente todos os campos da indústria de processo: Indústria Alimentícia (leite e derivados, sucos, etc.); Indústria Cervejeira; Indústria Química Fina, Indústria Farmacêutica; Indústria Termonuclear; Indústria de resina e Elastômeros; Indústria de Tintas e Vernizes; Indústria Química e Petroquímica; Indústria de Celulose e Papel e os principais acabamentos obtidos são:

SFH 5 – Utilizado para eliminar problemas de incrustação grosseira de produtos nas paredes.

SFH 19 – Lixamento Mecânico com Abrasivo Grana 320 é utilizado para eliminar problemas de aderência profunda de produtos, sujidade, contaminação química e Confere à superfície elevado grau de sanitariedade e reflexão.

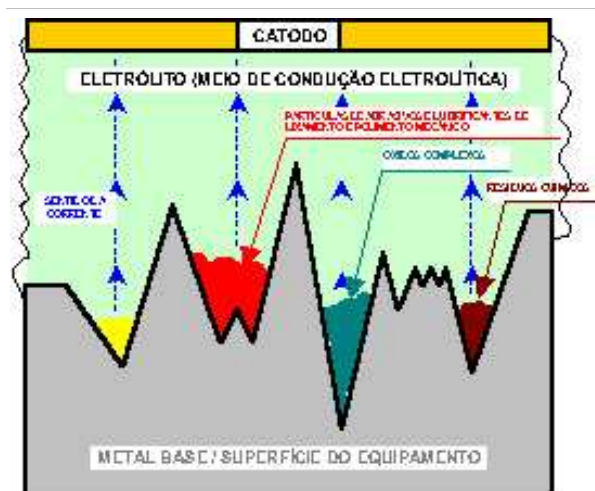
Uma última tecnologia é a de decapagem e passivação feita através de reação eletrolítica para grandes equipamentos das indústrias química, petroquímica e cervejeira, onde permite que se obtenha uma superfície metalicamente pura e com limpeza de qualidade inigualável além de excelente homogeneidade e beleza estética.

A Eletrodecapagem se baseia em um processo de limpeza eletrolítica controlada, obtida através da passagem de corrente elétrica retificada entre um cátodo e a peça (ânodo) através de

um eletrólito, a qual provoca limpeza da superfície metálica pela remoção profunda de óxidos complexos e partículas que se alojam nos sulcos superficiais.

Após limpeza eletrolítica em superfícies de aços inoxidáveis resulta na formação de um filme polarizado sobre a mesma ocorrendo a liberação de oxigênio ativo no anodo (peça) conforme mostrado na figura 2.23 e proporcionando a passivação acelerada da superfície (eletropassivação).

Fase Eletrodecapagem (Limpeza da Superfície de Forma Eletrolítica - Ativação)



2ª Fase Passivação Eletrolítica (Formação na Superfície da Película de Cr2O3)

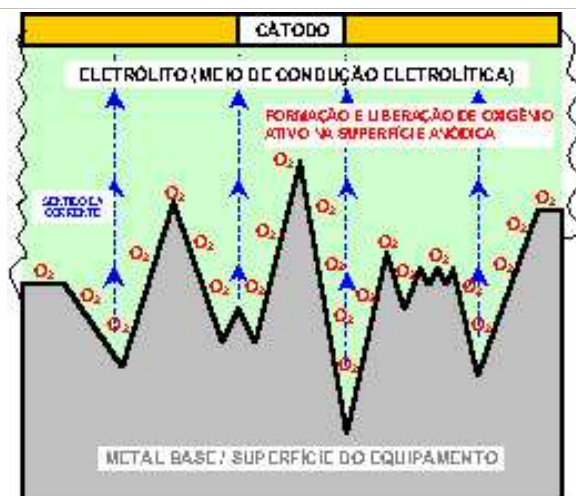


Figura 2.23: Ilustra o comportamento da superfície metálica durante a aplicação do processo (Humma, 2003).

A eletrodecapagem é influenciada por vários fatores, tais como, a rugosidade original da superfície, a composição e temperatura do eletrólito, a voltagem e a densidade de corrente, bem como o tempo de execução do processo. A maioria dos aços inoxidáveis das séries 300 normalmente utilizados na prática podem ser eletrodecapados com esta tecnologia, como por exemplo: 301, 302, 303, 304, 309, 310, 316, 317, 347 e 321. Além desses mais comuns, os demais tipos de aço inox também podem ser eletrodecapados, inclusive as ligas especiais.

A Eletrodecapagem também é chamada de seletiva ou localizada pois processa-se através de um dispositivo que um homem movimenta na superfície da peça ou equipamento, sem a

necessidade da mesma(o) estar imersa em um banho. Algumas características deste processo, também devem ser consideradas:

- Pode ser aplicada seletivamente;
- A homogeneidade da eletrodecapagem é garantida pela movimentação contínua e uniforme de dispositivos projetados para esta finalidade;
- Neste processo, a movimentação é sempre do cátodo em relação à peça;
- As soluções eletrolíticas utilizadas neste processo possuem características diferenciadas em termos de condutividade elétrica, inibição de corrosão e passivação.
- Algumas vantagens da eletrodecapagem são:
- Dispensa preparações onerosas e grandes movimentações de peças complexas, pesadas ou de grandes dimensões, resultando numa sensível redução de custos de preparação;
- Dado a versatilidade inerente ao processo, pode ser aplicado no campo, mesmo em equipamentos montados, dispensando a remoção e transporte dos mesmos;
- Possibilita controle total do processo ponto a ponto em termos de resultados, garantindo uma melhor qualidade quanto ao acabamento superficial desejado;

Não há possibilidade de hiperdecapagem, já que o processo é controlado quanto a todas as variáveis de aplicação (Humma, 2003).

Os acabamentos possíveis de se atingir com esta tecnologia, são:

SFH 1 – Padrão Acetinado é utilizado para limpeza eletrolítica de superfície que sofreram lixamento mecânico e também para regiões queimadas oriundas de processo de soldagem (blue color).

SFH 2 – Eletrodecapagem seguida de passivação – (Padrão Semi-Brilhante) Utilizado para decapagem e passivação eletrolítica de superfícies metálicas.

2.6 PROCESSO DE SOLDAGEM MIG PULSADO

O processo de soldagem *MIG/MAG* (Metal Inerte Gas/Metal Active Gas) ou *GMAW* (Gas Metal Arc Welding), figura 2.24 ou ainda “Soldagem a Arco Metálico com Atmosfera Gasosa (*SAMG*)”, é caracterizado pela abertura e manutenção do arco elétrico entre o metal de base (poça de fusão quando em regime) e o metal de adição (arame alimentado continuamente). Como o arame/eletrodo não apresenta revestimento (comum no processo Eletrodo Revestido) torna-se necessário à inserção de uma proteção gasosa suprida com pressão e vazão adequadas. Tal

inserção é justificada na necessidade de, ao mesmo tempo, viabilizar a proteção da gota metálica e da poça de fusão contra a atmosfera vizinha ao arco voltaico e, além disso, auxiliar na formação e manutenção do arco elétrico.

Outra característica do processo *MIG/MAG* é a sua aplicação em corrente contínua com eletrodo ligado ao pólo positivo (CC^+ , CCEP), onde o arco torna-se mais estável [42]. Por outro lado, utilização de corrente contínua com o eletrodo negativo (CC^- , CCEN), no processo, não apresenta aplicação prática e, para o caso da corrente alternada (CA), o desenvolvimento de sua aplicação está sendo beneficiado pelo avanço conjunto da eletrônica e da informática. Em CC^+ tem-se ainda a vantagem da limpeza do filme de óxido, crítico na soldagem do alumínio e magnésio, permitindo uma adequada coalescência e um perfil do cordão mais uniforme (Alcan, 1993).

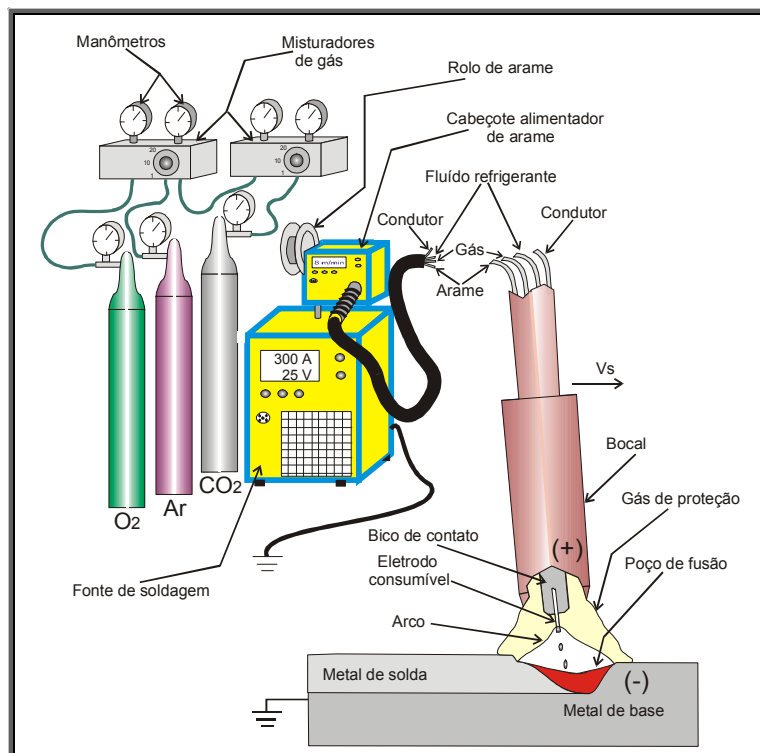


Figura 2.24 – Descrição genérica do processo *MIG/MAG* (Barra, 2002)

Em termos de geração de calor, pelo fato da utilização de CC^+ , o processo apresenta a maior parte do calor gerado no eletrodo (ânodo) e sendo esta energia transferida para a poça de fusão através das gotas metálicas superaquecidas. Este mecanismo de geração e transferência de

calor provoca um elevado rendimento térmico e uma estreita zona termicamente afetada (Altshuller, 1998).

2.6.1 Aplicações, vantagens e limitações do processo MIG/MAG.

O processo *MIG/MAG*, em função da possibilidade do destacamento da gota metálica em diferentes níveis de correntes e modos de transferência (curto-circuito, globular, goticular ou pulsado), viabiliza sua aplicação numa faixa ampla de espessura, além de proporcionar condições para a soldagem em todas as posições.

Como vantagem do processo MIG/MAG pode-se enumerar as seguintes características (Quites, 1979)

- Versatilidade de soldagem em todas as posições e possibilidade de adaptação à automação;
- Alta taxa de deposição devido a elevada densidade de corrente possível de ser aplicada (300 A/mm²), o que corresponde até 10 vezes a densidade empregada no eletrodo revestido;
- Ampla faixa de aplicação em diferentes ligas e espessuras;
- Possibilidade de elevadas velocidades de soldagem bem maiores que outros processos como o eletrodo revestido (ER), que torna o processo MIG/MAG o mais atrativo industrialmente;
- Alimentação contínua do eletrodo nu, não formação de escória (menor tempo de limpeza) e reduzido nível de hidrogênio aportado (na ordem de 5 ml/100 g de metal).

Como limitações do processo pode-se enumerar (idem referência anterior):

- Alta velocidade de resfriamento (ausência de escória) propiciando a tendência ao surgimento de trincas;
- Investimento inicial em equipamento mais alto, quando comparado ao processo com eletrodo revestido (ER);
- Problemas de operação em locais de difícil acesso (penetração do bocal) e em ambientes com forte ventilação (deslocamento e contaminação da coluna gasosa);
- Difícil relação entre flexibilidade x requisitos metalúrgicos do arame maciço;
- Grande emissão de raios ultravioleta e produção de ozônio (em função da baixa produção de fumos – os fumos servem de barreira a emissão dos raios para a vizinhança do arco).

2.6.2 Parâmetros de soldagem e tópicos afins.

A correta utilização do processo *MIG/MAG* dependerá do perfeito entendimento de como as diversas variáveis envolvidas na operação de soldagem podem influenciar na estabilidade do arco e na qualidade final do depósito. É feita uma breve explanação dos principais parâmetros de soldagem e tópicos afins presentes na soldagem *MIG/MAG*. As principais influências dos parâmetros envolvidos na soldagem *MIG/MAG* serão colocadas de maneira simples, conforme abaixo relacionadas (Okumura et al, 1982):

a) Tensão de soldagem (U_s)

- A tensão de soldagem influencia no insumo de calor e apresenta uma relação direta com o comprimento do arco e a largura do arco;
- Qualitativamente, para uma mesma corrente, uma tensão baixa provocará cordões mais estreitos e maior penetração, o oposto acontecendo para tensões mais altas, além da ocorrência de salpicos grosseiros;
- De uma maneira geral, tensões baixas favorecem a transferência por curto-circuito e em tensões mais altas haverá tendência à transferência no modo goticular (spray);
- Valores elevados de tensão podem propiciar o aparecimento de porosidades, salpicos e mordedura. Para valores baixos poderá surgir porosidades e sobreposição de metal na margem do cordão.

b) Corrente de soldagem (I_s)

- Quando alta irá influenciar diretamente na geometria do cordão, no volume da poça fundida, no incremento da taxa de fusão, na largura da ZTA e na microestrutura do depósito (efeito sobre o aporte térmico);
- Pode alterar o modo de transferência metálica;
- Uma elevação na corrente de soldagem irá ocasionar um aumento na rigidez do arco e reduzir o nível de salpicos minúsculos (mudança no modo de transferência).

c) Velocidade de soldagem (v_s)

- Um aumento na velocidade de soldagem irá propiciar estreitamento do cordão e uma elevação na penetração, num primeiro instante, e diminuição desta em valores maiores;

- Em velocidades muito altas poderá ocorrer o surgimento de mordeduras (geometria irregular do cordão) e de trincas de solidificação;
- O incremento na velocidade de soldagem, mantido os outros parâmetros fixos, acarretará ainda uma redução no nível de distorção, tamanho da ZTA e modificação na microestrutura do metal depositado.
- Velocidades altas de soldagem, pelo efeito na taxa de resfriamento, também acarretarão aumentos nos limites de ruptura e escoamento e uma redução da alongação.

d) Ângulo de inclinação da tocha de soldagem

e) Distância entre o bico de contato e o metal de base (DCP)

2.6.3 Modos de transferência metálica

Os modos de transferência metálica se caracterizam como sendo a forma com que o metal líquido superaquecido (gota metálica) se transfere desde a ponta do arame (eletrodo) até a poça de fusão. O modo pelo qual a gota irá se transferir, em uma determinada condição de soldagem dependerá, entre outros, da combinação dos seguintes fatores (Jones, 1998)

- Tipo de gás de proteção e nível de vazão;
- Tipo (CC, CA ou pulsada) e magnitude da corrente de soldagem empregada;
- Diâmetro e composição química do eletrodo;
- Projeção do arame em relação ao bico de contato;
- Tensão de soldagem;
- Polaridade;
- Pressão ambiente.

A estabilidade no modo de transferência é determinada pelo balanço entre a taxa de alimentação (T_{xa}) e a taxa de fusão do eletrodo (T_{xf}), como expressa pela equação 2.1 (Norrish, 1988). Um desequilíbrio no balanço poderá ocasionar curto-circuito ou o aumento excessivo do arco, podendo desta forma vir a fundir o bico de contato (no caso da soldagem MIG/MAG ou Arame tubular).

$$T_{xf} = \alpha \cdot I + \beta \cdot \ell \cdot I^2 \text{ (Eq. 2.1)}$$

Onde:

λ → projeção do eletrodo em relação ao bico de contato (**stickout**), comprimento do arame realmente energizado;

I → corrente de soldagem;

α → constante que caracteriza as reações no ânodo e que apresenta relação com o tipo de gás, tipo de eletrodo e polaridade empregada;

β → constante associada com o aquecimento resistivo do eletrodo.

Como forma de classificar os diversos modos de transferência metálica, observados no processo de soldagem, o Instituto Internacional de Soldagem (IIW) realizou a catalogação e classificação destes, baseado em estudos utilizando fotografias de alta velocidade (Stenbacka). A tabela 2.4 apresenta a classificação adotada pelo IIW e algumas inserções pertinentes e a figura 2.25 esquematiza os principais modos de transferência.

Tabela 2.4 - Classificação dos modos de transferência metálica (Alcan, 1993).

			Processo observado	Força ou mecanismo atuante	
Modo de transferência	Ponte	Curto-circuito	MIG/MAG	Tensão superficial e força eletromagnética	
		Ponte sem interrupção	TIG e Plasma com vareta	Tensão superficial e força eletromagnética (arame quente)	
	Vôo livre	Goticular (Spray)	Projetado	MIG/MAG (corrente intermediária)	Instabilidade devido à constrição eletromagnética
			Em gotas	MIG/MAG (corrente baixa)	
			Contínua	MIG/MAG (corrente média)	Força eletromagnética
			Rotativa	MIG/MAG (corrente alta)	Instabilidade devido à deformação eletromagnética
		Explosivo	MIG/MAG e ER	Vaporização do metal de adição ao passar pelo arco	
	Controlada	Curto-circuito Controlado	MIG/MAG	Controle na dinâmica de subida e descida da corrente	
		Pulsada	MIG	Imposição de diferentes níveis de corrente e força eletromagnética	
	Protegida por escória	Guiado pelas paredes (fluxo)	Arco submerso	Química e eletromagnética	
		Outros modos	Arco submerso, Arame tubular e Electroescória	Química e eletromagnética	

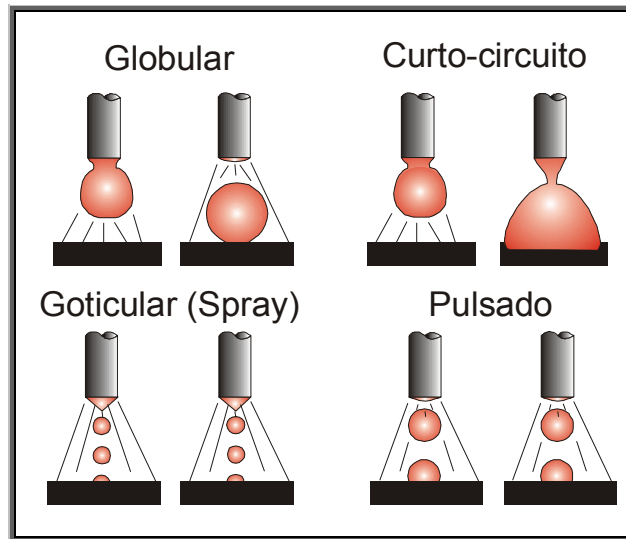


Figura 2.25 - Representação esquemática dos principais modos de transferência (Machado, 1996).

a) Transferência controlada (*corrente pulsada*).

A primeira citação da utilização do modo pulsado no processo GMAW foi descrita por Needham em 1962 e, em 1963, o processo foi utilizado na soldagem do alumínio. Contudo, naquele período havia o inconveniente da disponibilidade, apenas, de equipamentos que permitiam modulações da corrente com onda na forma senoidal e frequência atrelada ao sinal da rede, viabilizando somente a geração de pulsos com múltiplos ou submúltiplos deste sinal – 50/60 Hz ou 100/120 Hz (Amim, 1983). O resultado desta limitação era a instabilidade no processo de transferência metálica, para determinados valores de velocidade de alimentação do arame (v_a), ou seja, a impossibilidade na manutenção da condição **UGPP** (uma gota por pulso).

O termo “controlado”, para o modo pulsado, refere-se ao fato da imposição de condições na maneira como a gota irá ser transferida da ponta do arame até a poça de fusão ou, em outras palavras, o tamanho (dimensão em relação diâmetro do eletrodo) e o tempo entre as emissões de gotas sucessivas (ou a frequência de destacamento **F**) podem ser previamente impostos pelo operador, vide figura 2.26

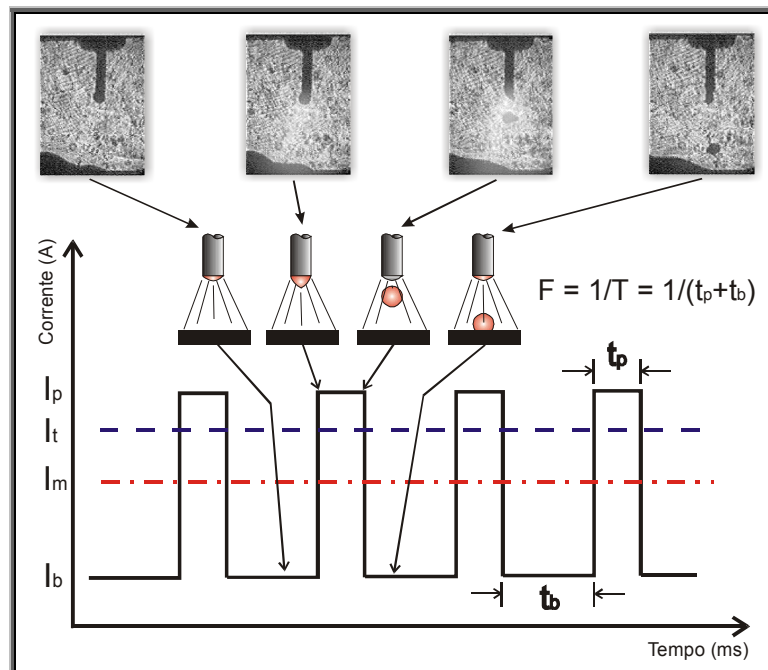


Figura 2.26 – Representação do processo de transferência no modo pulsado.

Resumidamente, o modo pulsado pode ser descrito como sendo um modo goticular (*spray*) controlado, onde as gotas metálicas são formadas e destacadas através de pulsos de corrente aproximadamente simétricos (ondas quase retangulares), ou seja, uma variação (modulação) controlada da corrente no tempo, com frequência e amplitudes pré-estabelecidas.

Como vantagens em se transferir a gota por este modo pode ser feita a seguinte relação (Quites, 1979):

- Transferência goticular (*spray*) em corrente média inferior a corrente de transição;
- Redução ou eliminação na incidência de salpicos e redução na geração de fumos;
- Redução no limite mínimo de espessura possível a ser soldado (redução no valor da corrente média “ I_m ” imposta, em relação a condição similar em CC);
- Velocidade de soldagem maior que no modo curto-circuito;
- Possibilidade de soldagem em todas as posições;
- Comparado com MIG/MAG convencional, o modo pulsado proporciona um cordão estreito e uma penetração profunda e uniforme (Amim, 1983)

Como desvantagens do processo, pode-se enumerar (Norrish, 1988):

- Necessidade de mão-de-obra mais qualificada, em face à complexidade na seleção dos parâmetros de soldagem;
- Fontes de soldagens com maior nível tecnológico (melhor dinâmica de resposta), que recai em maior custo do equipamento;
- Para iguais valores de potência, não levando em conta o efeito da mistura gasosa e a perda por salpicos, a efetividade na produtividade do método não é superior ao obtido no modo curto-circuito. Portanto sendo a seleção do modo de transferência uma função da conveniência da operação desejada;
- Maior geração de ozônio quando comparado com o modo convencional. Esta diferença é proporcionada pelo reduzido período na fase de pulso, seguida por um “resfriamento” na fase de base, propiciar uma reduzida geração de fumos e, conseqüentemente, possibilitando uma maior emissão de raios ultravioleta e a produção de ozônio na vizinhança ao arco.

No modo *pulsado* emprega-se a imposição de dois patamares de corrente em tempos distintos e previamente definidos (vide a figura 2.27). O primeiro patamar de corrente, abaixo da transição, denominado de corrente de base (I_b) é associado a um tempo de permanência denominado de tempo de base (t_b), cuja função desse primeiro par é a manutenção do arco elétrico, limpeza catódica e aquecimento do eletrodo por efeito Joule. O segundo patamar de corrente, situado acima da corrente de transição, denominado de corrente de pulso (I_p) é associado a um tempo de permanência identificado de tempo de pulso (t_p), neste caso a função desse último par é destacar e projetar uma única gota em direção à poça de fusão, isto é, aplicação de altíssimas forças eletromagnéticas em curtíssimos espaços de tempo (Bálsamo, 2000).

b) Critérios para a estabilidade no modo pulsado

A correta seleção do pacote operacional ótimo (I_b , t_b , I_p e t_p) tem se tornado o principal entrave da aplicação do modo pulsado quando comparado a relativa facilidade de regulagem na soldagem convencional (comando de tensão). A dificuldade pode ser explicada pela característica do modo pulsado ser estável somente se o pacote selecionado estiver localizado dentro de uma determinada região denominada de “região ótima” (vide figura 2.27). Fatores como o tipo de

onda de pulso (retangular, trapezoidal ou exponencial) e a dinâmica da fonte e do sistema de alimentação do arame se caracterizam como pontos críticos no êxito deste modo de transferência controlada.

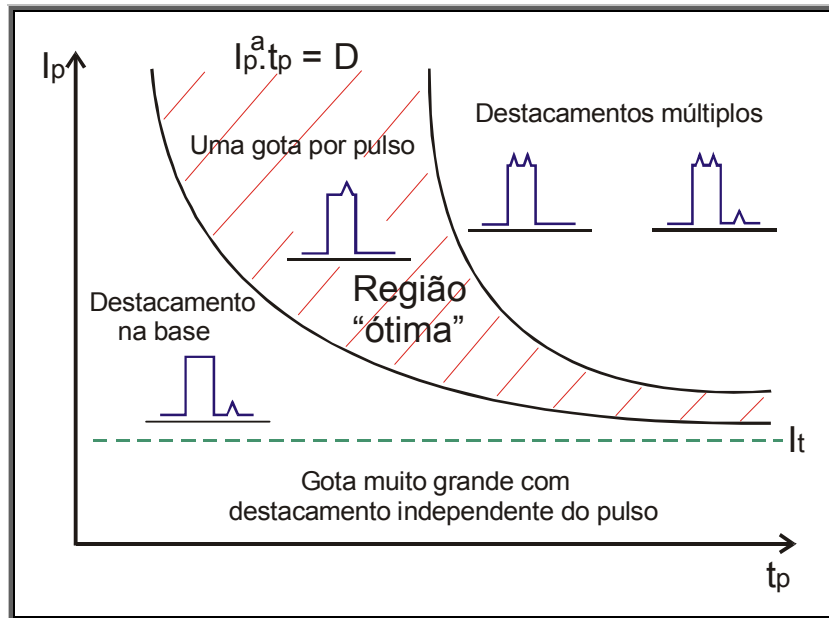


Figura 2.27 – Condições de transferência em função dos valores de I_p e t_p selecionados (Bálsamo, 2000).

Para que o pacote a ser empregado garanta um processo de transferência metálica estável são necessárias que sejam satisfeitas três premissas (condições):

- 1^a Igualdade entre a taxa de alimentação (T_{xa}) – **wire feed rate** – a taxa de fusão (T_{xf}) do arame – **burn off rate**;
- 2^a Destacamento de apenas uma gota por pulso e com diâmetro aproximadamente igual ao do eletrodo;
- 3^a A corrente de base deverá ter um valor necessário à manutenção do arco.

2.7 PROCESSO DE SOLDAGEM TIG PULSADO

A escolha do processo TIG pulsado depende de uma variedade de fatores, incluindo: custo, espessura da peça, diâmetro a ser trabalhado, tipo de aporte térmico, performance da fonte primária, tipo de corrente a ser usada no processo de soldagem. Os tipos de corrente direta incluem a DC fixa, também conhecida como corrente contínua não pulsada e as correntes contínuas de baixas, intermediárias e altas frequências pulsadas.

A corrente contínua não pulsada (DC fixa), envolve a aplicação de uma corrente direta constante e nível fixo com relação ao tempo como mostrado na figura 2.28, isto não inclui a subida e a descida da corrente de soldagem e abertura e fechamento do arco. DC com eletrodo negativo (DCEN) é usada para soldar a maioria dos metais que não possuem um filme óxido tenaz como o alumínio.

As três categorias de comando da corrente pulsada são: baixa, intermediária e alta frequência, que são mostradas na figura 2.29. A corrente contínua pulsada se destina à soldagem de chapas finas, pôr exemplo, onde há a necessidade de se dissipar algum calor durante o processo para evitar empenos. A corrente contínua pulsada a baixas frequências (0,5 a 5Hz) funciona de duas maneiras: nos picos, há fusão e aparecimento de poças; nos vales (valor base de corrente) há a manutenção do arco aceso e ocorre a dissipação do calor. Dessa forma, não há aquecimento demasiado na peça, e não há extinção do arco pôr resfriamento demasiado. (Destefan, 1995)

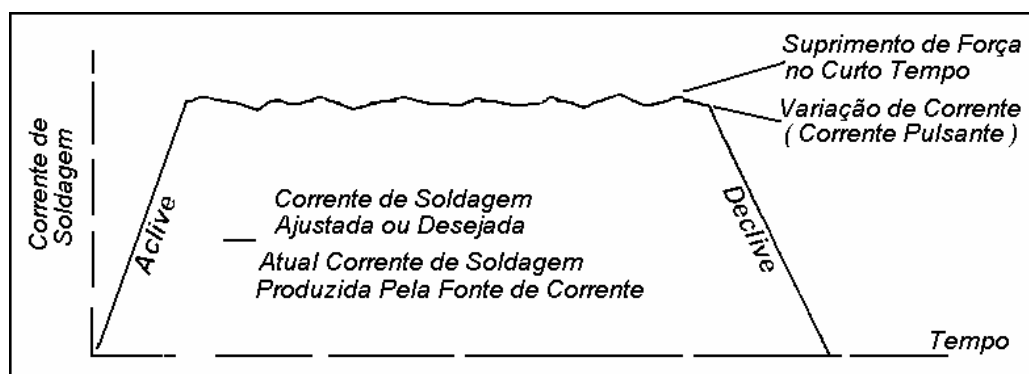


Figura 2.28: Corrente contínua não pulsada para o processo TIG (Destefan, 1995)

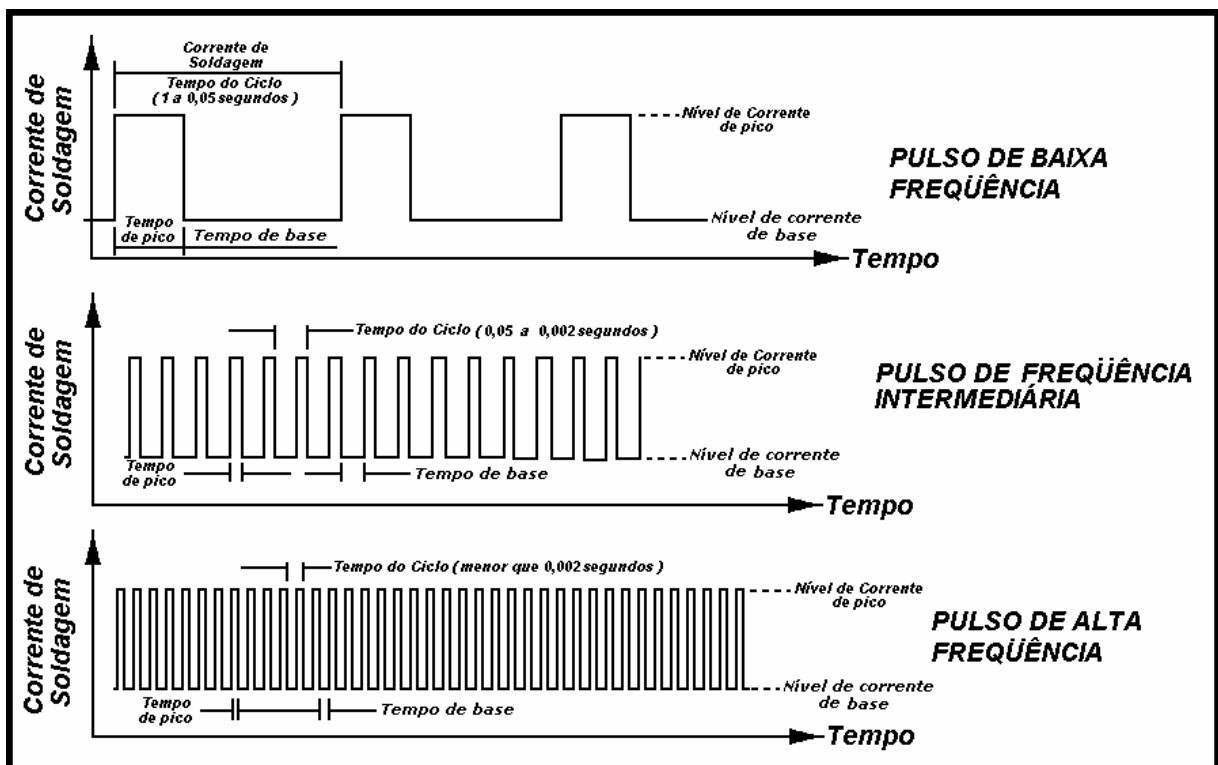


Figura 2.29: Comparação relativa entre as frequências de pulsação (Destefan, 1995)

2.7.1 Aplicações, vantagens e limitações do processo TIG pulsado.

Como vantagem do processo TIG-P pode-se enumerar as seguintes características (Quites et al, 1979):

- Versatilidade de soldagem em todas as posições;
- Específico para soldagem de componentes de baixas espessuras;
- Processo com melhor proteção do metal aquecido durante a soldagem
- Como limitações do processo pode-se enumerar (idem referência anterior):
- Baixa produção (entre 0,2 e 1,0 kg/h)
- Investimento inicial em equipamento mais alto, quando comparado ao processo TIG convencional e eletrodo revestido (ER);
- Difícil automação, tendo muitas variáveis a serem controladas (comprimento do arco, avanço e trajetória da tocha em relação a junta);
- Requer maior habilidade do soldador que os processos MIG e eletrodo revestido.

2.8 ENSAIO DE CORRENTES PARASITAS

A avaliação da profundidade de pites de corrosão nas chapas cladeadas dos reatores sempre foi um grande obstáculo para o entendimento correto do processo de degradação e sua evolução ao longo dos anos.

Entre 1979 e 1995 foram feitos testes com solução de sulfato de cobre (Cu_2SO_4), que consistia em aplicar esta solução sobre os pites para verificação da profundidade. Caso o pite tivesse atingido o substrato em aço carbono este apresentaria uma mudança na coloração que seria facilmente verificada. Este ensaio mostrou-se pouco efetivo devido à presença do polímero no interior do pite. Não podíamos precisar se a solução de sulfato de cobre tinha atingido toda a profundidade do defeito.

Mais recentemente a partir de 1995, surgiram variantes do ensaio por correntes parasitas que possibilitavam ensaiar chapas de aço inoxidável, obtendo grande precisão na profundidade dos defeitos.

Os ensaios eletromagnéticos baseiam-se no princípio de que, perturbações causadas no campo eletromagnético de um sistema pela presença de um objeto nesse campo, podem ser medidas e usadas para detectar, indiretamente, condições de interesse desse objeto. Entre os principais ensaios eletromagnéticos está o de correntes parasitas. Na classe dos eletromagnéticos, o ensaio por correntes parasitas apresenta uma ampla faixa de aplicação, constituindo-se no método que oferece o maior número de aplicações. Esse método de ensaio consiste em induzir correntes elétricas em materiais eletricamente condutores através de um campo eletromagnético variável e em observar a interação entre as correntes induzidas e o material. As correntes parasitas são geradas no material por meio de bobinas, quando excitadas por correntes elétricas variáveis. A interação entre as correntes parasitas e o material pode ser observada através da monitoração da impedância elétrica da própria bobina excitadora (Technotest, 2001), conforme figura 2.30.

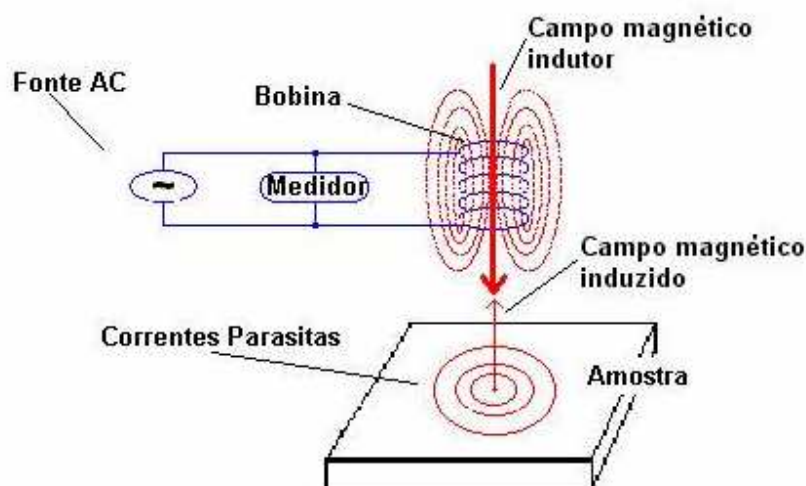


Figura 2.30: Esquema básico do ensaio de correntes parasitas (Technotest, 2001).

Uma das aplicações do ensaio é a avaliação da profundidade de discontinuidades superficiais e internas detectadas em camadas de revestimento (não ferromagnético) assentadas sobre uma base ferromagnética.

Tem-se constatado muitas vezes junto à área industrial a necessidade de medir a profundidade de discontinuidades superficiais formadas em revestimentos austeníticos (“cladding”) existentes em vários equipamentos, como por exemplo, reatores de processo. Um reator deste tipo, normalmente se apresenta com um revestimento austenítico interno, assentado sobre uma base de aço carbono. Internamente esse revestimento fica em contato direto com o produto em processamento.

O ensaio por Correntes Parasitas, com a utilização de sondas superficiais possibilita fazer essa medição, sem qualquer dano à estrutura do revestimento, com grande precisão e grande velocidade, uma vez identificado o ponto de corrosão. É possível medir a profundidade de defeitos com 1 mm de diâmetro e profundidades de até 10 mm. O princípio adotado no ensaio por Correntes Parasitas é o mesmo explicado acima, apenas com a utilização de uma sonda diferente, superficial (Technotest, 2001)

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Materiais de base

Os materiais usados durante os testes, foram os seguintes:

Material base – chapa cladeada de aço carbono ASTM A-516 Gr 70 (espessura 19 mm) + clad em aço inoxidável AISI 304 L (espessura 3,0 mm) (material de um reator idêntico aos reatores a serem recuperados. O material foi cedido por outra fabrica da empresa)

3.1.2 Materiais de adição

Os metais de adição foram usados conforme tabela abaixo:

Para os processos TIG-P e convencional foram usados: ER-309 L e ER-316 L, gás de proteção argônio 99,98% de pureza.

Para os processos MIG-P e convencional foram usados arames ER-309 L e ER-316 L, gás de proteção foi usada uma mistura de argônio + 2% de oxigênio.

Nas tabela 3.1e 3.2 são mostrados mais detalhes dos consumíveis usados na qualificação dos procedimentos.

Tabela 3.1: Detalhes dos consumíveis usados na qualificação dos procedimentos

Consumíveis de Soldagem Usados					
Simulação desejada de acordo com a situação de campo	Especificações			Processo de soldagem	Nº da EPS
	Classificação AWS	Diâmetro da vareta	Fabricante		
Pites isolados	A5.9 ER 309 L	2,4 mm	KESTRA	TIG-P	005 006
	A5.9 ER 316 L			TIG convencional	003 004
A5.9 ER 309 L	1,2mm	MIG-P e convencional		002	
A5.9 ER 316 L				001	

Tabela 3.2: Composição química dos consumíveis usados.

Composição Química dos Consumíveis								
Consumível AWS	Fabricante	Marca comercial	Composição química (% ≤)					
			C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo
Vareta ER 309 L	KESTRA	SGA 4829 L	0,03	24,00	12,50	0,50	1,80	
Arame ER 309 L								
Vareta ER 316 L		SGA 4430	0,03	24,00	12,00	0,50	1,80	2,50
Arame ER 316 L								

3.2 SIMULAÇÃO DOS DEFEITOS NOS CORPOS DE PROVA

Com objetivo de simular defeitos similares aos pites, foram feitas perfurações mecânicas com brocas de carboneto de tungstênio com diâmetros de 2,0 mm; 3,25 mm e 4,0 mm com profundidades no clad variando entre 1,8 mm e 3,0 mm, ou seja, profundidades menores que 60% e entre 60% e 100% da espessura do clad. As figuras 3.1, 3.2 mostram em detalhe estas simulações.



Figura 3.1: Preparação dos corpos de prova (perfurações mecânicas) com uso de furadeira de bancada, para simulação de pites isolados e agrupados.



Figura 3.2: Simulação mecânica de defeitos (similares aos pites) na chapa 516 Gr 70 cladeada em 304 L, com controle de profundidade dos defeitos inseridos na chapa de 3 mm de 304 L + 19 mm de aço carbono

3.2.1 Classificação dos defeitos conforme formato e profundidade.

Para facilitar o entendimento usaremos a nomenclatura mostrada na tabela 3.3 abaixo, onde os defeitos são divididos em classes de acordo com o formato e a profundidade.

Tabela 3.3: Nomenclatura dos defeitos conforme formato e profundidade.

Formato dos defeitos induzidos	Profundidade dos Pites	Nomenclatura usada
Pites Isolados	Entre 1,8 e 3,0 mm	Pite profundo
	Menor que 1,8 mm	Pite raso
Pites Agrupados	Entre 1,8 e 3,0 mm	Pite raso
	Menor que 1,8 mm	Pite profundo

Para uma melhor visualização da simulação dos defeitos, nas figuras 3.3 e 3.4 são mostrados detalhes dos corpos de prova usados para pites isolados e pites agrupados, com penetração parcial e total do revestimento em aço inox 304 L respectivamente.

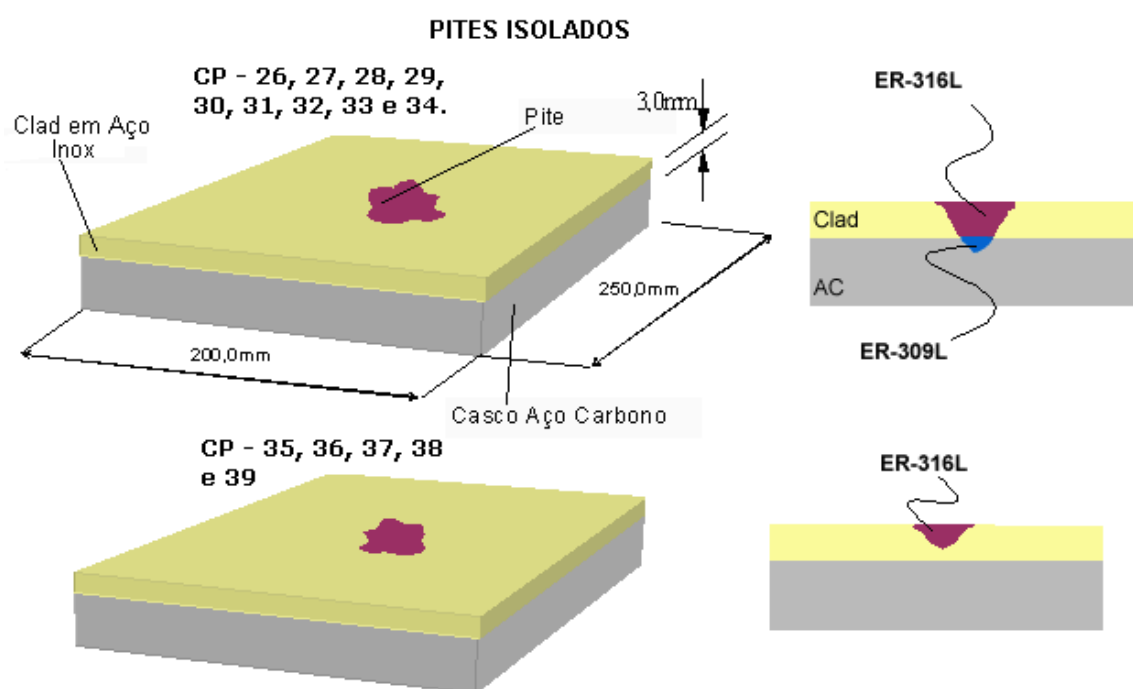


Figura 3.3: Corpos de prova usados para o desenvolvimento do procedimento de recuperação de pites isolados nos reatores, com penetração parcial ou total do revestimento.

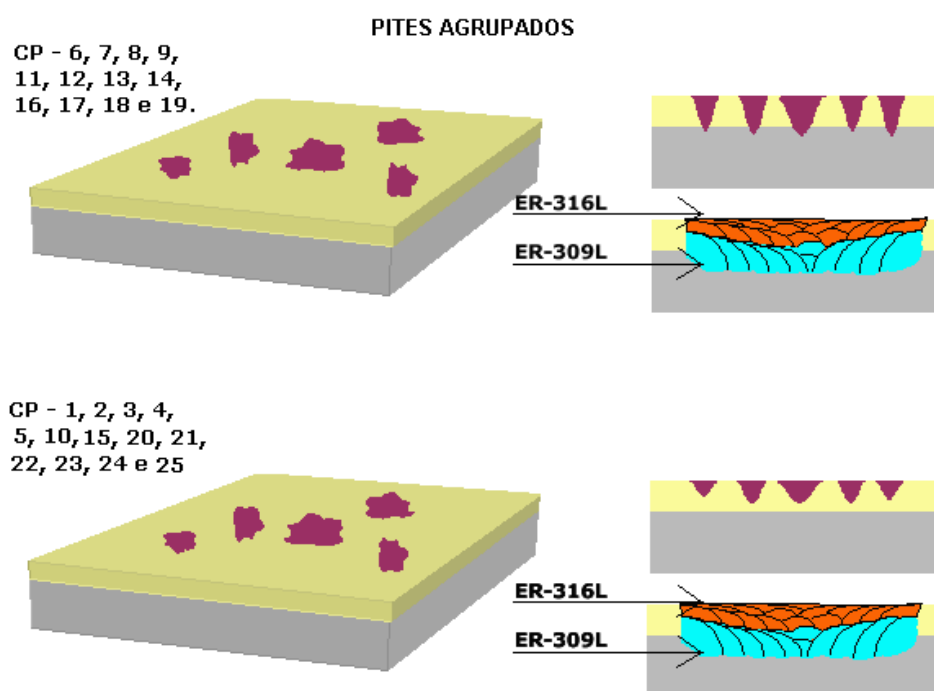


Figura 3.4: Corpos de prova usados para o desenvolvimento do procedimento de recuperação de pites agrupados nos reatores, com penetração parcial ou total do revestimento.

3.2.2 Preparação de corpos de prova com defeitos inseridos para simulação do reparo

Para permitir o desenvolvimento do procedimento de recuperação de pites, foram simulados nos corpos de prova, defeitos nas mesmas condições encontradas no campo e foram usados processos de soldagem compatíveis com as diferentes situações. Os consumíveis usados de acordo com o processo também foram escolhidos para melhorar a performance dos locais reparados, para aumentar a resistência à corrosão por pites.

Inicialmente os corpos de prova foram dimensionados em quadrados de 100 mm de lado, para que assim ter-se um maior número de amostras no material disponível, uma vez que é muito difícil a aquisição das chapas cladeadas com os mesmos materiais e dimensões na condição de campo.

Conseguiu-se um total de 39 corpos de prova (figuras 3.5, 3.6, 3.7), para os ensaios nas condições mais próximas da situação de campo. Estes corpos de prova não foram cortados para minimizar o efeito de borda, assim evitaria possíveis dilatações diferenciais, empenos, deformações e descolamento do clad nas bordas.



Figura 3.5: Divisão de chapa ASTM 516 Gr 70 (19 mm) cladeada com 304 L (3 mm) em corpos de prova de 100 x 100 mm onde foram inseridos pites profundos isolados e agrupados.



Figura 3.6: Divisão da chapa 516 Gr 70 + clad em 304 L em corpos de prova de 100 x 100 mm onde foram inseridos pites isolados.

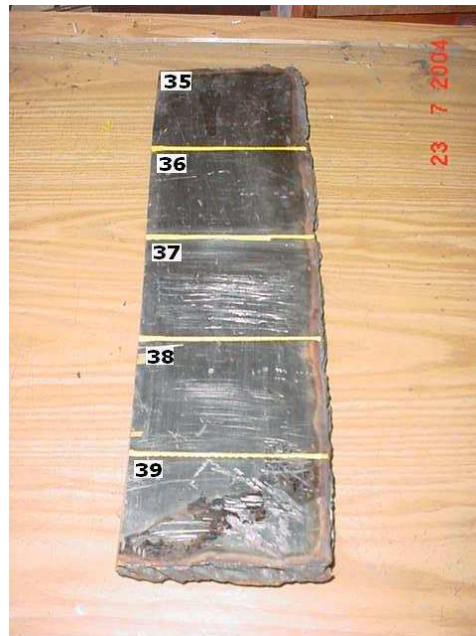


Figura 3.7: Divisão da chapa 517 Gr 70 + clad 304 L em corpos de prova de 100 x 100 mm onde foram inseridos pites isolados de baixa profundidade.

3.2.3 Remoção dos defeitos.

Esta fase foi de importância vital para qualificação dos procedimentos de reparo dos pites, uma vez que se qualificou também os caldeireiros na etapa de remoção dos defeitos conforme figura 3.8 , de acordo com os danos que fosse encontrar na fase prática de recuperação.

As formas de cavidades (figura 3.9) que deveriam ser abertas para recuperação nos dois processos de soldagem TIG e MIG pulsados e convencionais e a constante preocupação com a não remoção total do clad onde não fosse necessário.

As cavidades foram abertas em forma de elipse para facilitar a movimentação da tocha TIG e se obter uma fusão perfeita durante o enchimento com solda, de acordo com a profundidade do defeito inserido, conforme tabela 3.4.

As etapas de remoção e desbaste após recuperação com solda, poderiam comprometer todo o trabalho, se não fosse feita com precisão, podendo inclusive inserir novos defeitos, que serviriam para novos pontos de ancoragem de polímero. Os formatos de pites agrupados rasos e profundos foram inseridos em 25 corpos de prova (figura 3.10). A maior dificuldade de preparação de superfície para execução dos reparos dos defeitos agrupados e profundos foi a exigência de remoção total do clad.

O formato de pites isolados com profundidade > 60% (> 1,8 mm), foi inserido em 9 corpos de prova (figura 3.11), ver detalhe do formato elíptico. O formato de pites isolados com profundidade entre 40% e 60% (entre 1,2 mm e 1,8 mm), foi inserido em 5 corpos de prova (figura 3.12), ver detalhe do formato elíptico sem atingir o substrato em aço carbono.

Tabela 3.4: Tabela com os tipos de remoção feitos na simulação dos corpos de prova.

Tipos de remoção dos defeitos			
Formato dos defeitos induzidos	Profundidade dos Pites	Remoção Executada	Ferramentas Usadas
Pites Isolados	Entre 1,8 e 3,0 mm	Formato elíptico atingindo o substrato em aço carbono	Lixadeira
	Menor que 1,8 mm	Formato elíptico sem atingir o substrato em aço carbono	
Pites Agrupados	Entre 1,8 e 3,0 mm	Remoção de toda região com defeitos, deixando as bordas arredondadas para melhorar a fusão durante o enchimento	
	Menor que 1,8 mm		



Figura 3.8: Treinamento de caldeireiros na abertura dos pites, nas diversas situações.

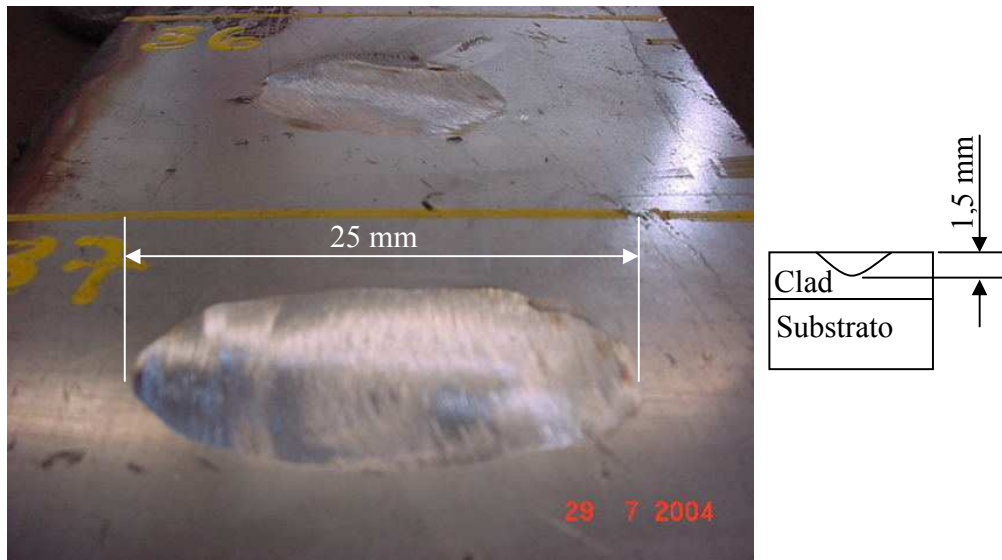


Figura 3.9: Treinamento de caldeireiros na abertura dos pites isolados de baixa profundidade.



Figura 3.10: Corpos de prova de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 21, 22, 23, 24, 25 agrupados rasos e 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19 simulando pites agrupados profundos.



Figura 3.11: Corpos de prova de 26 a 34, simulando pites isolados profundos.



Figura 3.12: Corpos de prova de 35 a 39, simulando pites isolados rasos.

3.2.4 Procedimentos de soldagem.

Durantes os testes em corpos de prova, foram testadas seis EPS'S (especificações de procedimento de soldagem), sendo quatro com o processo TIG (02 pulsado e 02 convencional) e duas no processo MIG (01 pulsado e 01 convencional). São mostrados na tabela 3.5, todos os procedimentos de soldagem usados no desenvolvimento do procedimento de recuperação dos pites. Estas seis diferentes EPS'S (Especificação de procedimento de soldagem) estão no anexo 1.

A tabela 3.6 mostra a divisão dos corpos de prova, com os respectivos processos de soldagem usados nos procedimentos de reparo e os ensaios realizados. O equipamento de soldagem usado durante os testes foi, uma máquina com controle eletrônico multiprocessado MTE DIGITEC 300, estas máquinas possuem grande vantagem de operar de forma otimizada em elevado nível de produtividade e qualidade, pois os valores pré estabelecidos e o ajuste automático proporcionado pelo equipamento garantem uma combinação sempre ótima dos parâmetros de soldagem. O equipamento é mostrado na figura 3.13.

Tabela 3.5: Procedimentos de soldagem usados no desenvolvimento do procedimento de recuperação de pites

Procedimentos de soldagem usados nos testes			
Simulação desejada de acordo com a situação de campo	Profundidade dos defeitos	Processo de soldagem	Nº da EPS
Pites isolados e com diâmetros acima de 5,0 mm	Rasos	TIG pulsado	005 006
	Profundos		
	Rasos	TIG convencional	003 004
	Profundos		
Pites agrupados	Rasos	MIG convencional MIG pulsado	001 002
	Profundos		
	Rasos		
	Profundos		

Tabela 3.6: Testes e ensaios previstos nos cp's para o desenvolvimento dos procedimentos de reparo

Formato dos defeitos induzidos	Corpos de Prova	Profundidade dos Pites	processo de soldagem	Consumível Usado	Ensaio Realizados	Parâmetros Comparativos
Pites Isolados	CP'S 26, 27, 28, 30, 31, 33, 34	pites profundos	TIG pulsado	ER-309 L + ER-316 L	Ultra Som Réplicas LP e Visual	Heat Input Acabamento Produtividade Sensitização Visual
	CP'S 35, 38, 39	pites rasos		ER-316 L		
	CP'S 36, 37	pites rasos	TIG convencional	ER 316 L		
	CP'S 29, 32	pites profundos		ER-309 L + ER-316 L		
Pites Agrupados	CP'S 6,7,8,9	pites profundos	MIG convencional	ER-309 L + ER-316 L	Ultra Som Réplicas LP e Visual	Heat Input Acabamento Produtividade Sensitização Visual
	CP'S 1, 2, 3, 4	pites rasos		ER 316 L		
	CP'S 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19	Entre 1,8 e 3,0 mm	MIG pulsado	ER-309 L + ER-316 L		
	CP'S 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 21, 22, 23, 24, 25	Menor que 1,8 mm		ER-316 L		



Figura 3.13: Máquinas com controle eletrônico multiprocesso usada na qualificação dos procedimentos e soldadores.

3.2.5 Testes e ensaios previstos e critérios de avaliação

Os testes para validação dos procedimentos de reparo, diferem daqueles exigidos pelo código ASME IX devido ao fato de se tratar de procedimento específico de reparo para enchimento de defeitos em chapas cladeadas. Os testes para o desenvolvimento do procedimento de recuperação dos pites foram feitos com objetivos específicos, conforme listado abaixo:

a) Ensaio de ultra-som

No ensaio de ultra-som, os objetivos eram: A detecção de possíveis descolamentos no clad, após as operações de soldagem. O procedimento usado foi idêntico àquele usados na fabricação de peças cladeadas.

b) Ensaios de líquido penetrante e visual

Os objetivos destes dois ensaios eram respectivamente: Detecção de trincas de solidificação, trincas por sensitização e defeitos superficiais, como mordeduras, poros, falta de deposição, respingos e excesso de deposição. Este ensaio foi feito antes e após a soldagem dos reparos.

c) Réplicas metalográficas

Neste ensaio o objetivo foi definir a susceptibilidade a sensitização do material após a recuperação com solda conforme prática A da ASTM 262. A norma ASTM A262 documenta diversos procedimentos para a identificação da sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. O teste pelo ácido oxálico (prática A) é um método rápido de identificação através de um ataque simples na superfície da amostra do aço analisado, a qual revela a microestrutura do aço com a precipitação de carbonetos de cromo (Majidi et al1986).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA COM DEFEITOS INSERIDOS

As premissas usadas na soldagem dos cp's foram: Menores energias de soldagens possíveis para minimizar tensões residuais (diminuir risco de CST) e ciclo térmico mais rápido (menor risco de sensitização), além da obtenção de um acabamento de solda com ótima qualidade (garantir polimento mecânico sem danificar superfície).

Todos os parâmetros usados na qualificação dos procedimentos de soldagem estão descritos na tabela 4.1.

Iniciou-se pela etapa da recuperação com solda dos pites isolados que atingiram o substrato em aço carbono, com profundidade maior que 1,8 mm (pites profundos).

No caso dos pites isolados nesta profundidade, todos os pites foram recuperados com TIG pulsado e convencional conforme tabela 3.6 e figura 4.1a e sempre na posição horizontal.

A figura 4.1 b mostra detalhe da soldagem dos pites agrupados rasos e profundos, neste caso todos os defeitos foram recuperados com o processo MIG convencional e pulsado. A figura 4.1 c mostra a soldagem de pites isolados rasos, todos recuperados com TIG convencional e pulsado com vareta ER 316 L. Todos os parâmetros usados estão descritos na tabela 4.1.

A tabela 4.4 apresenta todos os resultados obtidos em todos os corpos de prova.



Figura 4.1a: Corpo de prova com pites simulados isolados após a recuperação por deposição dos cordões de solda.



Figura 4.1b: Soldagem do corpo de prova com pites agrupados rasos e profundos com MIG-P e MIG convencional.



Figura 4.1c: Corpo de prova com simulação de pites isolados rasos recuperados pela aplicação com TIG-P e TIG convencional.

Tabela 4.1: Parâmetros de soldagem usados nos corpos de prova de acordo com os procedimentos de soldagem previstos

Parâmetros de soldagem dos corpos de prova														
CP	Nº de pites	Formato dos pites	Alinhamento	Processo de soldagem	Gás de proteção	Consumível	Voltagem Faixa (V)	I Inicial (A)	I _B (A)	I _P (A)	t _B (s)	t _P (s)	Energia de Soldagem (KJ / cm)	
1	2	rasos	agrupados	MIG convencional SPRAY	Argônio + 2% O ₂	Arame ER 309 L + ER 316 L Diâmetro 1,2 mm	27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
2	2						27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
3	3						27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
4	2						27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
6	2	profundos					27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
7	2						27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
8	3						27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
9	2						27	130	n.a	n.a	n.a	n.a	17,5	
5	2						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
10	3	rasos		MIG pulsado			28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
15	2						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
20	2						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
21	2						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
22	3						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
23	1						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
24	2						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
25	3						28	120	80	180	0,03	0,02	16,8	
11	2						profundos	28	120	80	180	0,03	0,02	16,8
12	2							28	120	80	180	0,03	0,02	16,8
13	4	28	120	80	180	0,03		0,02	16,8					
14	3	28	120	80	180	0,03		0,02	16,8					
16	3	28	120	80	180	0,03		0,02	16,8					
17	5	28	120	80	180	0,03		0,02	16,8					
18	4	28	120	80	180	0,03		0,02	16,8					
19	3	28	120	80	180	0,03		0,02	16,8					
26	1	profundos	isolados	TIG pulsado	Argônio 99,98%	Vareta ER 309 L + ER 316 L Diâmetro 2,4 mm	10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4	
27	1						10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4	
28	1						10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4	
30	1						10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4	
31	2						10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4	
33	2			10			110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4		
34	1			rasos			TIG convencional	10	130	n.a	n.a	n.a	n.a	11,2
29	1						10	130	n.a	n.a	n.a	n.a	11,2	
32	1						TIG pulsado	10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4
35	2							10	110	40 - 60	140 - 160	0,2	0,5	9,4
38	1	10	110		40 - 60	140 - 160		0,2	0,5	9,4				
39	2	TIG convencional	10	130	n.a	n.a	n.a	n.a	11,2					
36	1		10	130	n.a	n.a	n.a	n.a	11,2					
37	1		10	130	n.a	n.a	n.a	n.a	11,2					

4.2 POLIMENTO MECÂNICO DOS CORPOS DE PROVA

O acabamento superficial esteve entre os itens mais relevantes do processo de recuperação dos pites, devido ao fato de ser fator determinante na fase subsequente de polimento mecânico após reparos. O acabamento de soldagem teve o seu controle bem mais rigoroso, que o normalmente usado, uma vez que a superfície interna do reator é polida para minimizar os aglomerados.

A fase de polimento deve ser decisiva no reparo, pequenas imperfeições no acabamento de soldagem podem comprometer todo trabalho de recuperação. Em caso de o polimento de superfície não ser possível, novos enchimentos com solda seriam necessários.

A qualidade final do polimento mecânico e a produtividade da etapa de polimento estava diretamente relacionada à condição de acabamento superficial das regiões reparadas, sejam com TIG ou MIG pulsados e convencionais (figura 4.2).

Nos testes para o desenvolvimento do procedimento, a qualidade do acabamento superficial foi muito exigida dos soldadores tanto para o TIG quanto MIG, caso não tenhamos um ótimo acabamento superficial, ao recuperar os pites podemos inserir outros defeitos superficiais, que levarão a formação de novos pites.

A seqüência de lixas para o polimento mecânico, conforme PMEH 3 HUMMA também depende da superfície a ser polida.



Figura 4.2: Polimento dos CP'S conforme PMEH 3, após recuperação com solda.

4.3 ENSAIOS E CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO

Os ensaios previstos para qualificação dos procedimentos de reparo estão relacionados com as exigências em serviço do equipamento (visual, LP, US, réplicas metalográficas) todos descritos na tabela 4.2. Ainda neste item a tabela 4.4 mostra um resumo dos resultados obtidos nos ensaios realizados na fase experimental.

Tabela 4.2: Ensaios previstos para os corpos de prova

Critérios de Aceitação X Métodos de detecção				
Simulação desejada de acordo com a situação de campo	Consumível de Soldagem	Profundidade e Formato dos Pites	Processo de soldagem	Ensaio Previstos
Pites isolados	ER 309L	Rasos	TIG-P e convencional	Visual Líquidos Penetrantes Ultra-Som Réplicas Metalográficas
	ER 309L + ER 316 L	Profundos		
Pites agrupados	ER 309L + ER 316 L	Rasos	MIG-P e convencional	
		Profundos		

4.3.1 Lp e visual após polimento.

O ensaio visual das partes recuperadas foi feito antes e após a fase de polimento mecânico das regiões reparadas, onde o critério de aprovação foi que nas duas fases (antes e após polimento), nenhum defeito superficial independente do tamanho, fosse aceito. No processo MIG convencional alguns defeitos superficiais foram detectados, como respingos e mordeduras, os CP's 1, 2, 6, 7, e 8 foram reprovados no ensaio de visual de solda. Já no processo MIG pulsado, todos os cp's foram aprovados no ensaio visual de solda.

A figura 4.3 a mostra uma comparação dos acabamentos de solda dos dois processos, durante a execução dos testes.

Segundo Ribeiro (2001), o modo pulsado de soldagem MIG, possibilita a soldagem de chapas finas em todas as posições, através do modo de transferência spray, onde os cordões com aspecto mais homogêneo, arcos mais estáveis e pequena formação de respingos são obtidos.

O processo MIG pulsado foi o mais adequado para recuperação dos pites agrupados rasos e profundos. Como a maioria das soldas se processou na posição horizontal, a versão pulsada tornou-se mais apropriada para este tipo de recuperação, devido ao menor índice de respingos obtidos neste processo, no modo de transferência spray. O processo MIG convencional quando usado na posição horizontal apresentou muitos defeitos no acabamento das soldas, sendo reprovado no exame visual.

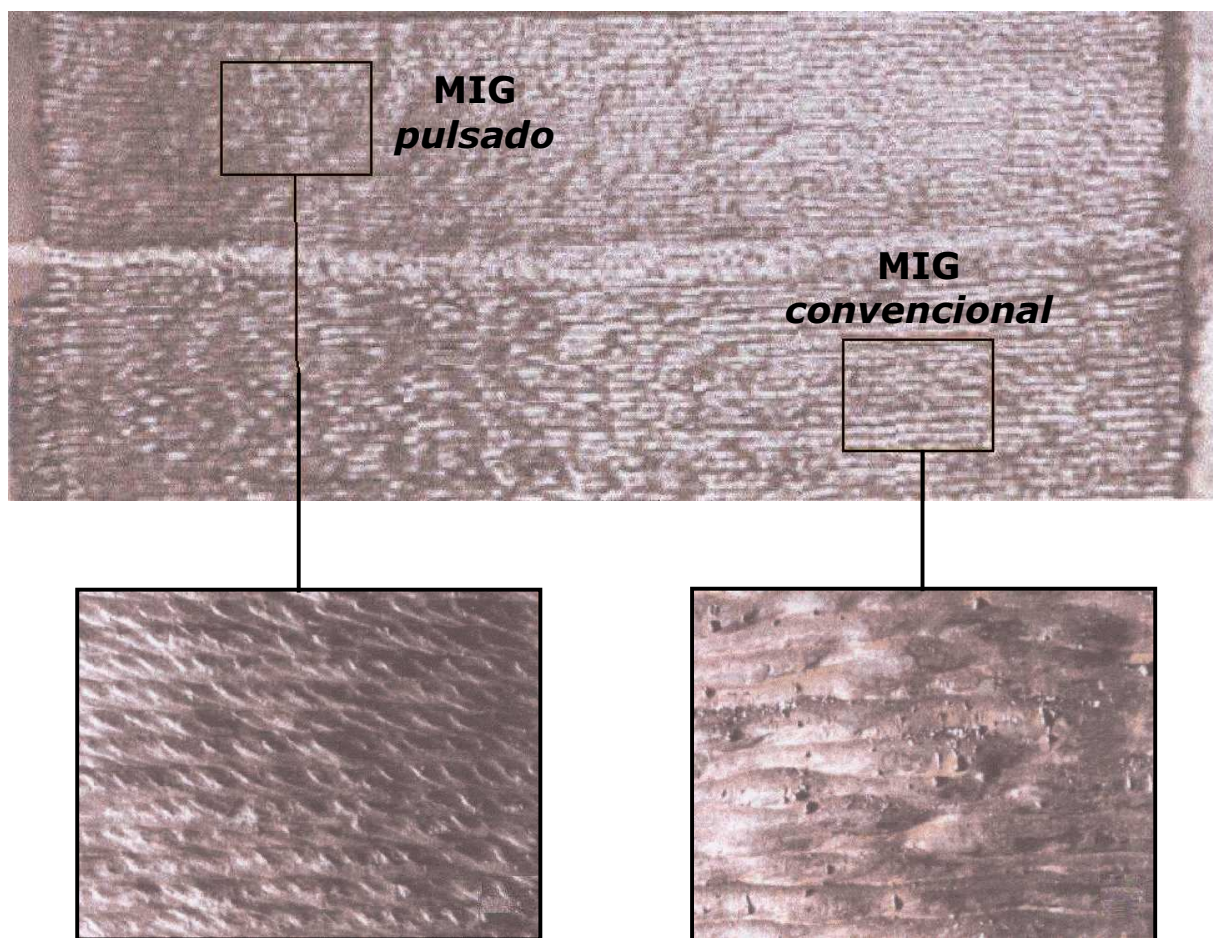


Figura 4.3a: Comparação do ensaio visual dos acabamentos de soldagem dos corpos de prova com MIG pulsado e convencional

Após a etapa de polimento mecânico dos cp's, foi feito ensaio por líquidos penetrantes (figura 4.3 b) para certificarmos a não existência de nenhum tipo de defeito superficial não detectável a olho nu. Os procedimentos usados e os critérios de aceitação estão descritos no item 3.2.5. No ensaio por L.P. foram reprovados os cp's 2, 3, 6 e 7 todos soldados com o processo

MIG convencional. Os defeitos encontrados são mordeduras e pequenos sulcos decorrentes da etapa de polimento mecânico, que é feita com a remoção de parte do reforço dos cordões de solda. Como os defeitos já tinham sido detectados no ensaio visual, após o desbaste dos cordões, estes se apresentaram como defeitos superficiais do ensaio por L.P.

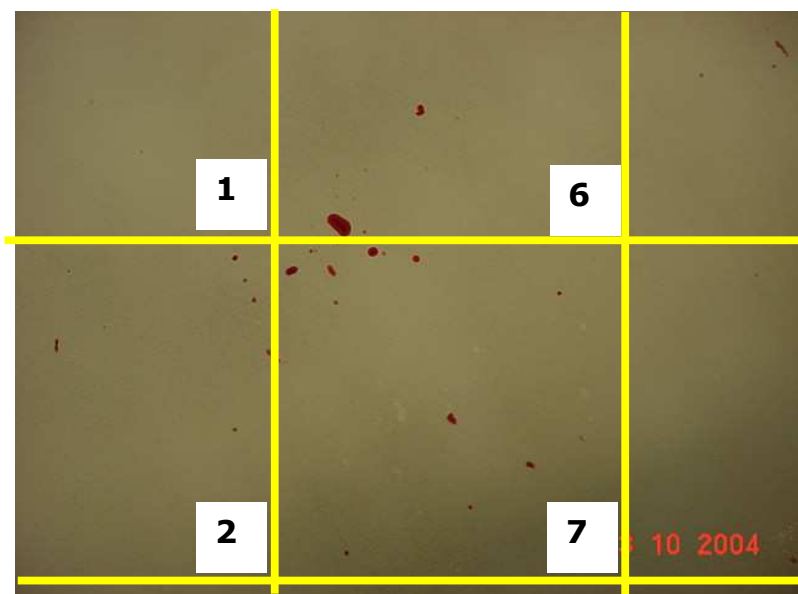


Figura 4.3b: detalhe das regiões com defeitos detectados nos cp's após o ensaio com LP nos cp's 2, 6 e 7.

4.3.2 Ensaio de Ultra-som

Após o ensaio com líquidos penetrantes, partiu-se para o ensaio por ultra-som. Foram encontradas descontinuidades oriundas dos processos de recuperação com solda, em 03 corpos de prova. Sendo que os cp's 29 e 32 (TIG convencional) apresentaram indicações de descolamento localizado do clad na zona de fusão com o substrato e o cp 8 (MIG convencional) apresentou falta de fusão na borda do recorte feito no clad (figuras 4.4 e 4.5).

Apesar da pequena quantidade reprovada, pode-se afirmar que os cp's soldados com os processos convencionais tanto o MIG, quanto o TIG, tiveram desempenho inferior àquele apresentado pelos processos pulsados. Os maiores aportes de calor envolvidos nos processos convencionais foram determinantes no aparecimento de defeitos nos cp's dos mesmos. É de

esperar que os processos pulsados por trabalharem com ciclos térmicos menos severos, maior controle da poça de fusão e do arco voltaico, além de ter menor nível de descontinuidades superficiais, também reduzem a intensidade de sensitização, risco de trincas a quente garantindo melhores propriedades às regiões reparadas.

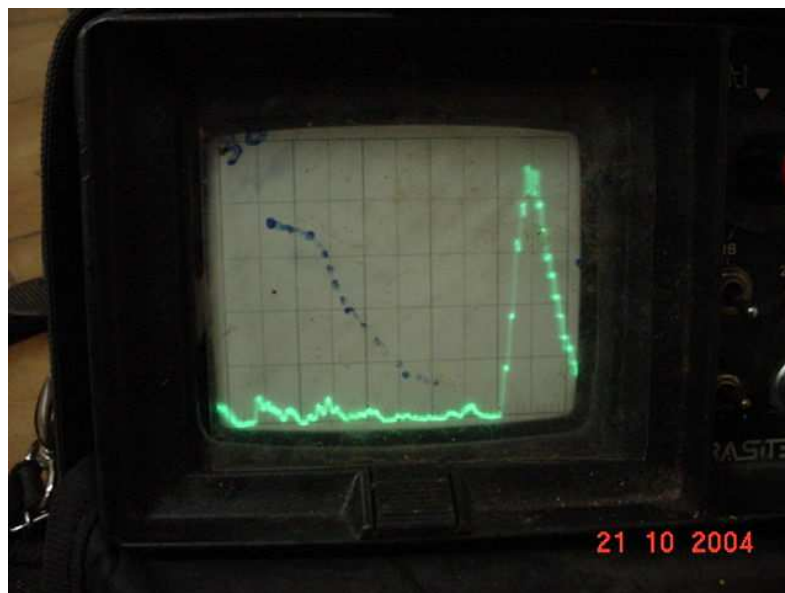


Figura 4.4: Detalhe do eco observado no ensaio por Ultra-som do CP 29 (descolamento do clad).



Figura 4.5: Detalhe do eco observado no ensaio de ultra-som do corpo de prova 32 oriundo de um descolamento localizado do clad.

4.3.3 Caracterização microestrutural dos pites recuperados.

O metal de solda/enchimento das doze regiões analisadas dos corpos de prova apresentou microestruturas semelhantes constituídas de matriz austenítica com ilhas de ferrita delta com morfologia vermicular, isentas de anormalidades e de indicações à susceptibilidade a corrosão intergranular conforme os requisitos da norma ASTM A-262, Prática-A.

As Z.T.A's e o metal base analisados em três corpos de prova também se apresentaram sem anormalidades, registrando microestrutura austenítica solubilizada isenta de indicações de susceptibilidade a corrosão intergranular conforme os requisitos da norma ASTM A-262, Prática-A. Na tabela 4.3 são mostrados os corpos de prova selecionados para os ensaios metalográficos realizados no desenvolvimento do procedimento. A figura 4.6 mostra de forma esquemática, uma legenda dos locais onde ocorreram os reparos (pites) e as regiões de maior interesse nas réplicas metalográficas.

Na caracterização microestrutural dos corpos de prova soldados com os dois processos, TIG e MIG tanto pulsados quanto convencionais, não foi observado nenhuma diferença significativa entre eles.

A prática A da norma ASTM 262, foi também fundamental para avaliação da sensitização, do clad e região aquecida (próximo à solda) antes e depois de reparado. As trincas por sensitização eram a maior preocupação antes do início dos trabalhos, apesar do inox 304 L ser pouco susceptível a este tipo de degradação, para estas condições, conforme descrito na revisão da literatura Trillo et al (1985) figura 2.14.

Tabela 4.3 : Sequência dos corpos de prova para ensaio com réplicas metalográficas

Corpos de prova x Réplicas metalográficas				
CP Analisado	Formato dos pites no CP	Profundidade Formato dos Pites	Consumível de Soldagem	Processo de soldagem
4 e 22	Pites agrupados	Rasos	ER 309L	MIG-P e convencional
7 e 19		Profundos	ER 309L + ER 316 L	
35 e 38	Pites isolados	Rasos	ER 316 L	TIG-P
36 e 37				TIG convencional
26 e 31		Profundos	ER 309L + ER 316 L	TIG-P
29 e 32				TIG convencional

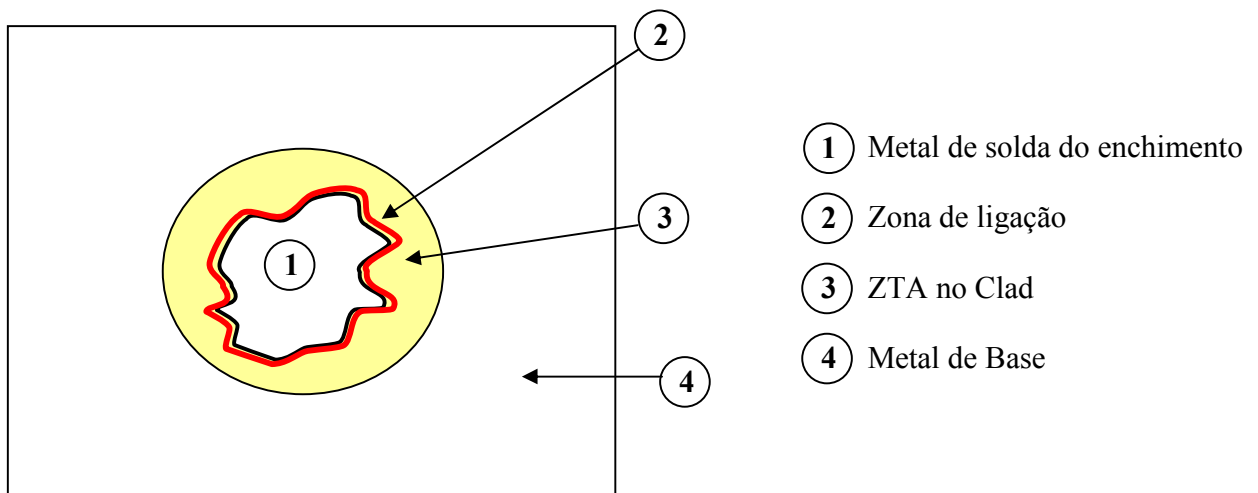


Figura 4.6: Identificação das regiões de maior interesse nas réplicas metalográficas.

a) Reparo de pites rasos agrupados com MIG pulsado e convencional ER-309 L +ER-316 L

O metal de solda/enchimento destas regiões apresentou microestruturas semelhantes, constituídas de matriz austenítica com textura dendrítica equiaxial muito fina e uniforme, isenta de anormalidades.

Não se registrou presença de carbonetos precipitados nos contornos dos grãos, condição indicativa de ausência de susceptibilidade à corrosão intergranular.

As regiões da Z.T.A de um passe de enchimento e do metal base do clad registrados no corpo de prova nº 4, também não apresentaram anormalidades microestruturais, estando constituídas de matriz austenítica solubilizada isenta de indicações de susceptibilidade à corrosão intergranular. (Figuras de 4.7 a 4.13).

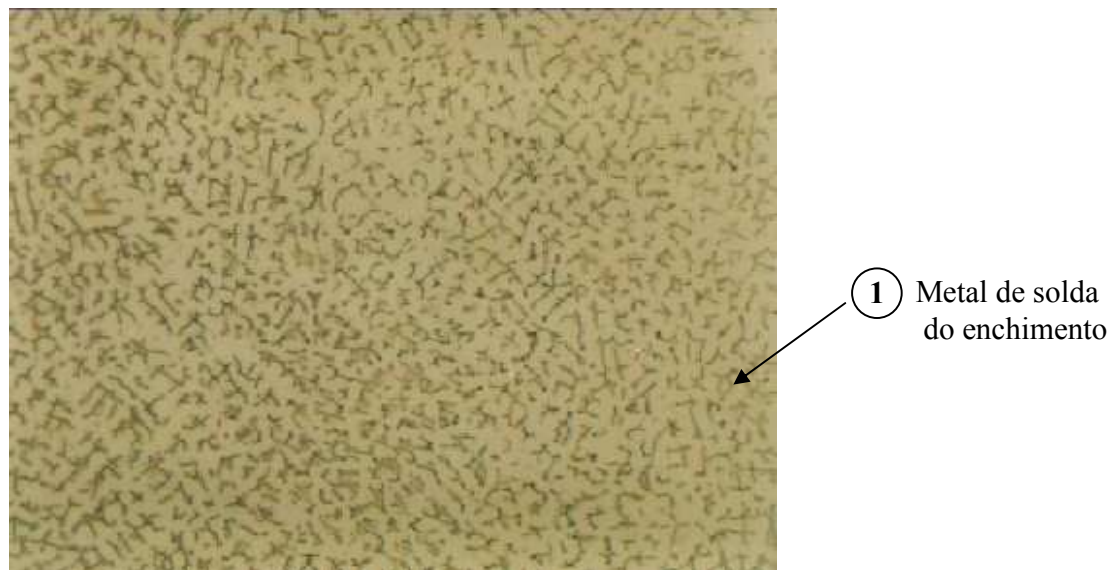


Figura 4.7: Corpo de Prova-4. Metal de solda com aumento 500X. Registra-se matriz austenítica com ilhas de ferrita delta nos contornos dendríticos isentos de precipitação de carbonetos.

Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

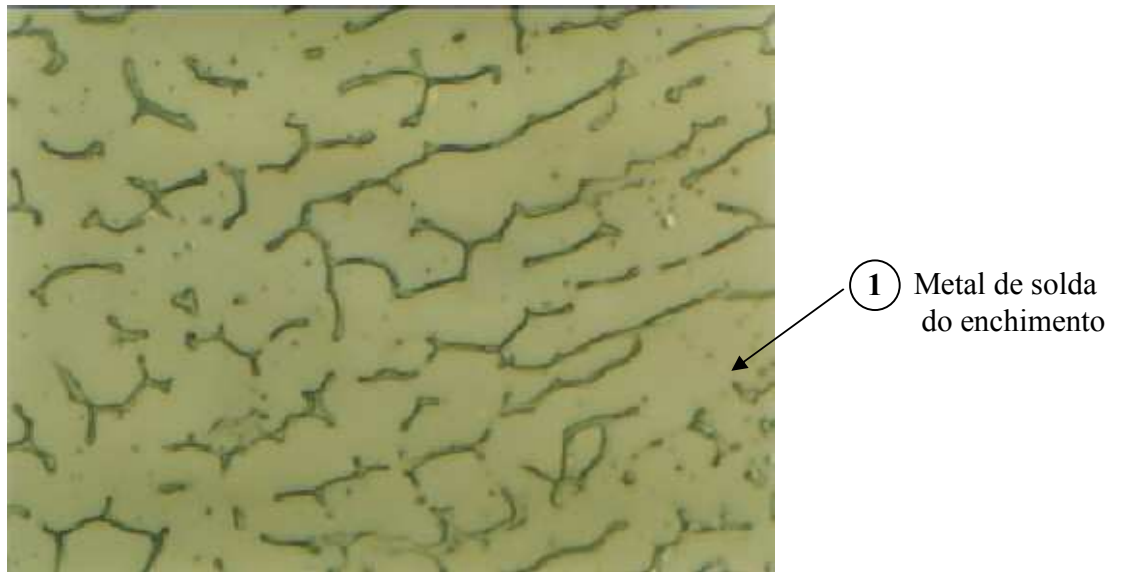


Figura 4.8: Corpo de Prova-4. Metal de solda, mesmo campo da duas foto anterior, com aumento 1000X, evidenciando microestrutura austenítica com ferrita delta vermicular isentos de precipitação de carbonetos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

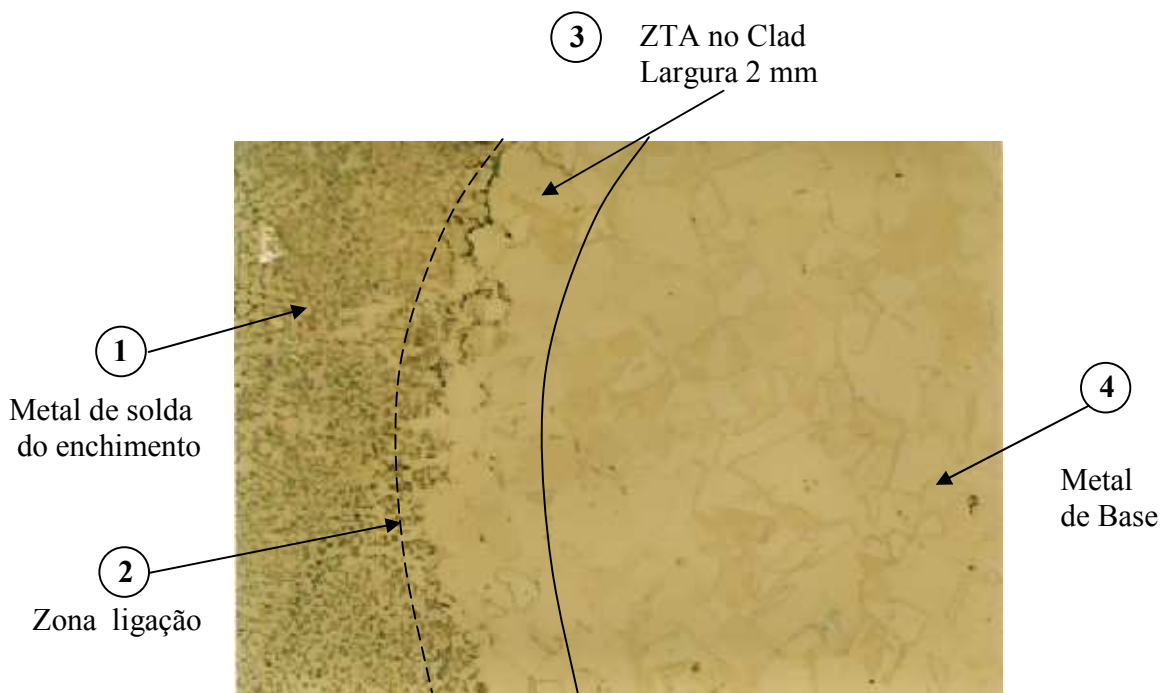


Figura 4.9: Corpo de Prova-4. Linha de fusão / Z.T.A. do enchimento. Z.T.A. constituída de matriz austenítica solubilizada sem anormalidades, também isenta de susceptibilidade à corrosão intergranular. Aumento 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

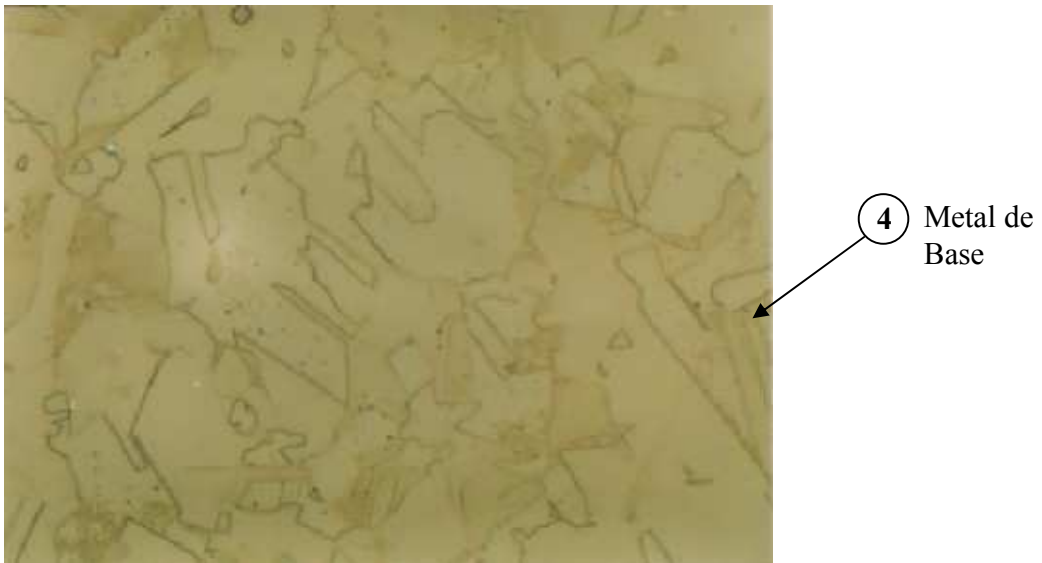


Figura 4.10: Corpo de Prova-4. Região do metal base. Matriz austenítica solubilizada livre de $Cr_{23}C_6$ com aumento 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.



Figura 4.11: Corpo de Prova-22.(MIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Registra-se matriz austenítica com ilhas de ferrita delta nos contornos dendríticos isentos de precipitação de carbonetos. Aumento 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

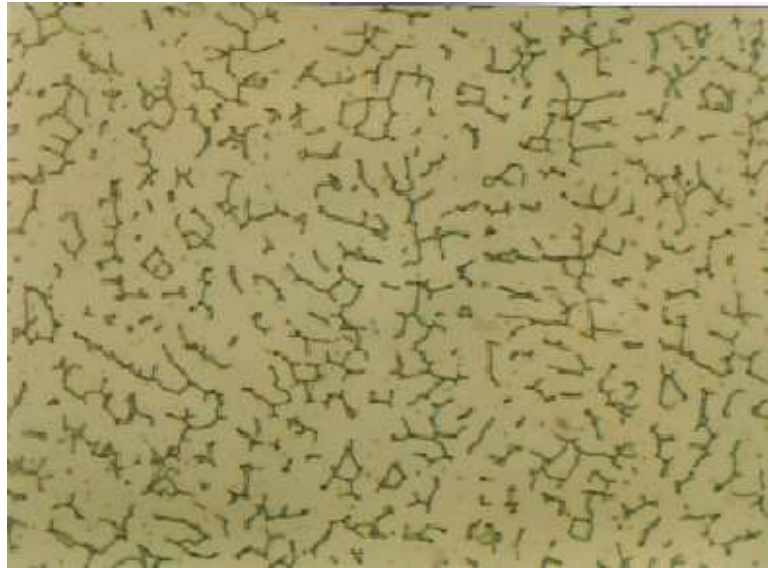


Figura 4.12: Corpo de Prova-22. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior, com aumento de 500X. Registra-se contornos das dendritas isentas de precipitação de carbonetos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

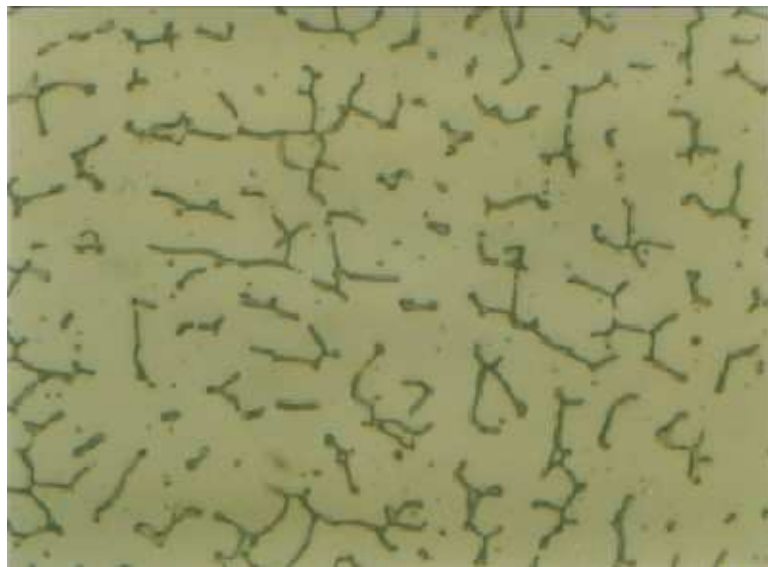


Figura 4.13: Corpo de Prova-22. Metal de solda com aumento de 1000X, evidenciando microestrutura austenítica com ferrita delta vermicular livre de Cr_{23}C_6 . Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico

b) Reparo de pites profundos agrupados com MIG pulsado e convencional ER-309 L + ER 316 L

Nestas regiões analisou-se somente o metal de solda/enchimento. Ambas as regiões apresentaram microestruturas semelhantes, constituídas de dendritas muito finas com textura equiaxial e levemente colunar. A região de interface da granulação equiaxial e colunar, provavelmente, representa a linha de fusão de dois passes de solda, a qual apresentou fusão homogênea isenta de anormalidades. Não se registrou também presença de carbonetos precipitados nos contornos dos grãos, condição indicativa de ausência de susceptibilidade à corrosão intergranular. (Figuras 4.14 a 4.19).



Figura 4.14: Corpo de Prova-7. (MIG convencional) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica muito fina isenta de anormalidades. Observa-se textura dendrítica equiaxial e levemente colunar. Aumento de 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

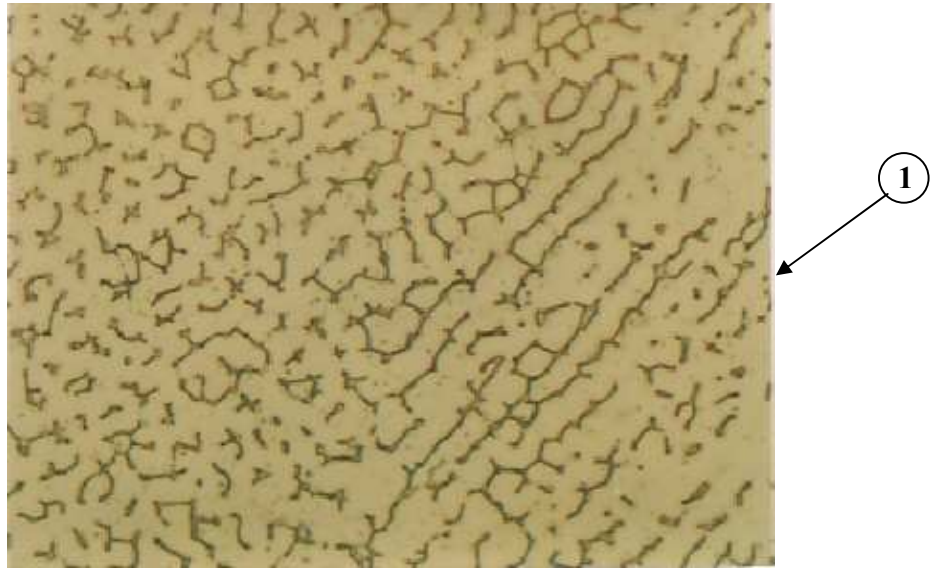


Figura 4.15: Corpo de Prova-7. Metal de solda mesmo campo da foto anterior com aumento de 500X. Registra-se contornos dos grãos dendríticos isentos de precipitação de carbonetos.

Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

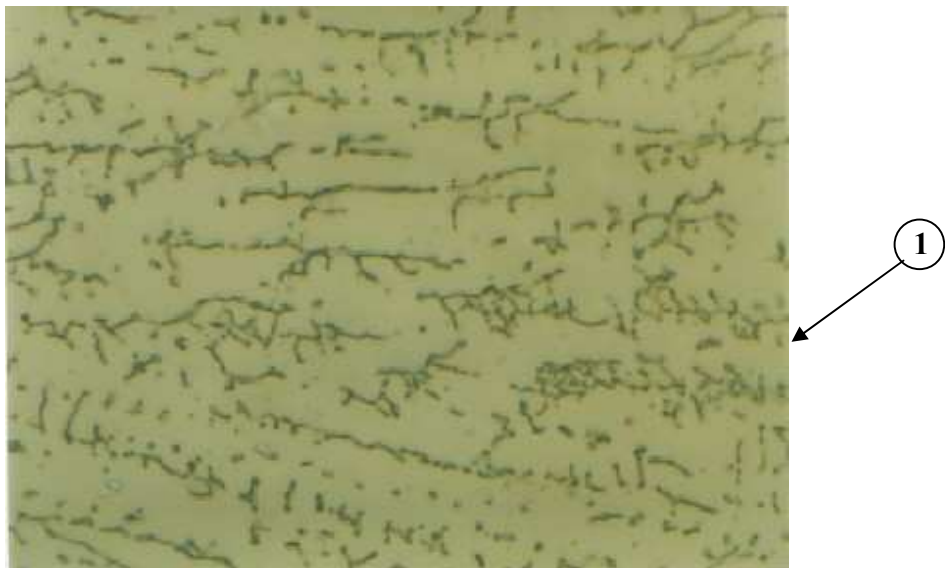


Figura 4.16: Corpo de Prova-7. Metal de solda mesma região das duas fotos anteriores com aumento de 1000X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.



Figura 4.17: Corpo de Prova-19. (MIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica bastante fina, também isenta de anormalidades. A diferença de textura mais fina e com grãos maiores, deve-se a dois passes de enchimento, caracterizando fusão homogênea entre os dois passes de solda. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

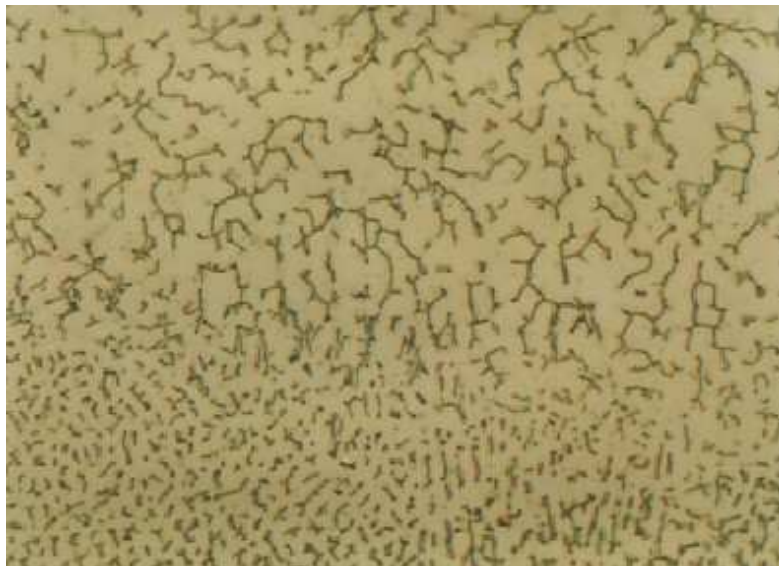


Figura 4.18: Corpo de Prova-19. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior com aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

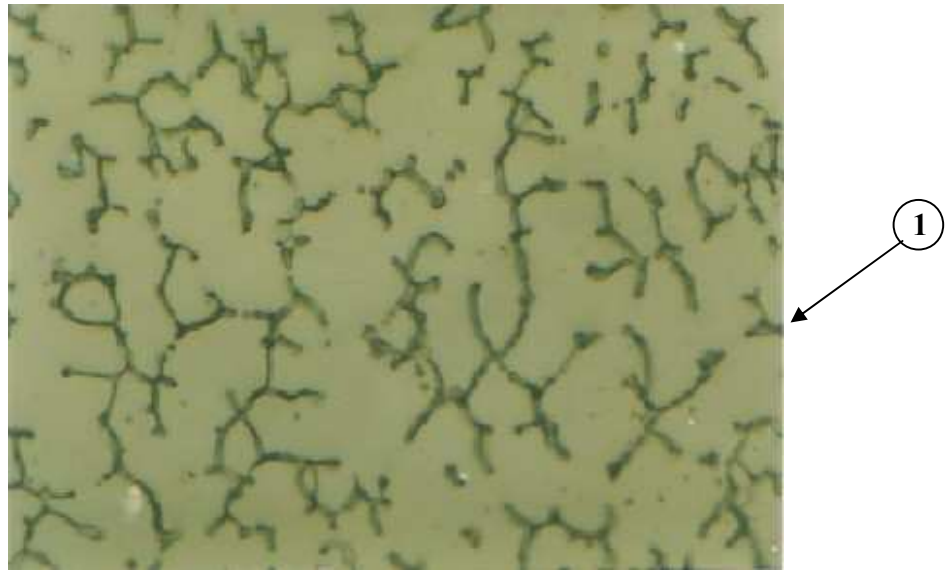


Figura 4.19: Corpo de Prova-19. Metal de solda, mesma região das fotos anteriores com aumento de 1000X. Evidenciando microestrutura austenítica com ferrita delta vermicular, isenta de $Cr_{23}C_6$.
Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

c) Reparo de pites profundos isolados com TIG pulsado ER-309L + ER 316 L

Estas regiões apresentaram microestruturas do metal de solda/enchimento semelhantes às registradas nos C.P's 4, 22, 7 e 31, constituídas de matriz austenítica com textura dendrítica muito fina e uniforme.

Registrou-se também granulação colunar e equiaxial, com a interface típica de linha de fusão de dois passes de solda, apresentando fusão homogênea sem anormalidades. Não registrou-se precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos, caracterizando ausência de susceptibilidade destas regiões à corrosão intergranular.

No corpo de prova no 26, registrou-se a Z.T.A de um passe de enchimento e o metal base do clad. Estas regiões também apresentaram-se isentas de anormalidades, estando constituídas de matriz austenítica solubilizada, também com ausência de indicações a susceptibilidade à corrosão intergranular. (Figuras 4.20 a 4.28).

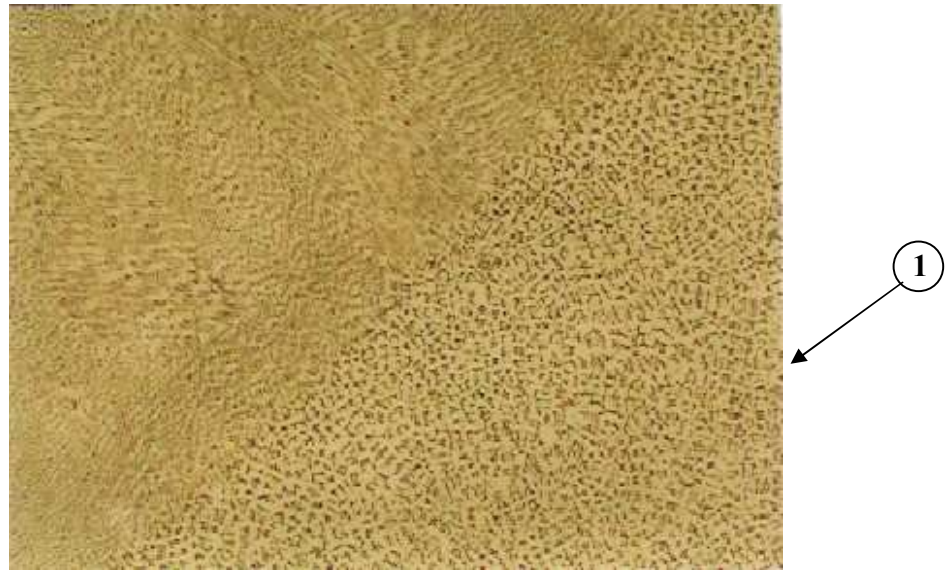


Figura 4.20: Corpo de Prova-26.(TIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica também bastante fina, registrando textura equiaxial e colunar, mostrando a linha de fusão entre dois passes de enchimento, isenta de anormalidades. Aumento: 200X.

Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

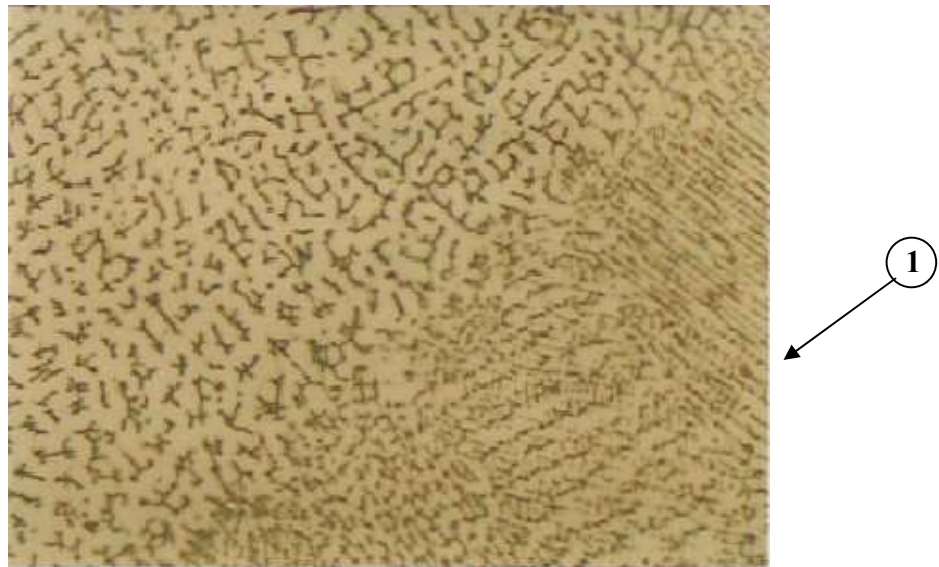


Figura 4.21: Corpo de Prova-26. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior com aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

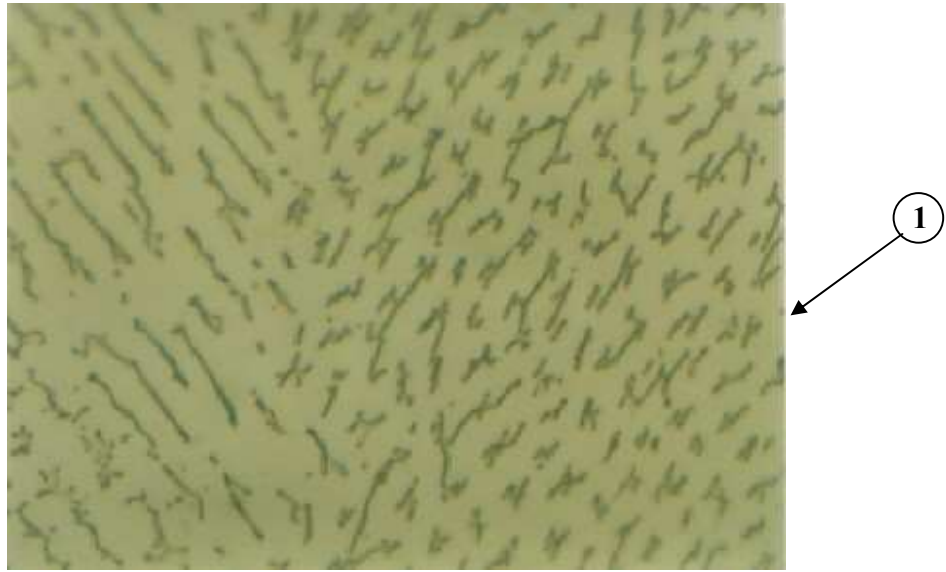


Figura 4.22: Corpo de Prova-26. Metal de solda, mesma região das fotos anteriores com aumento de 1000X, evidenciando ausência de carbonetos nos contornos dendríticos, também caracterizando condição que isenta esta região de susceptibilidade à corrosão intergranular.

Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.



Figura 4.23: Corpo de Prova-26. Região da linha de fusão / Z.T.A do enchimento. Microestrutura da Z.T.A. constituída de matriz austenítica solubilizada sem anormalidades e também isenta de susceptibilidade à corrosão intergranular. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

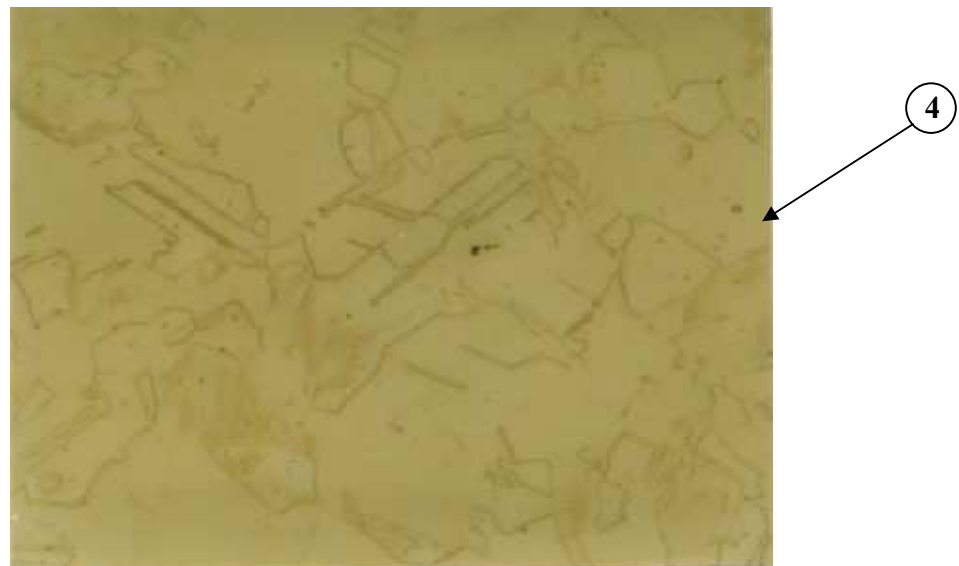


Figura 4.24: Corpo de Prova-26. Metal base do clad. Matriz austenítica solubilizada sem anormalidades com aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

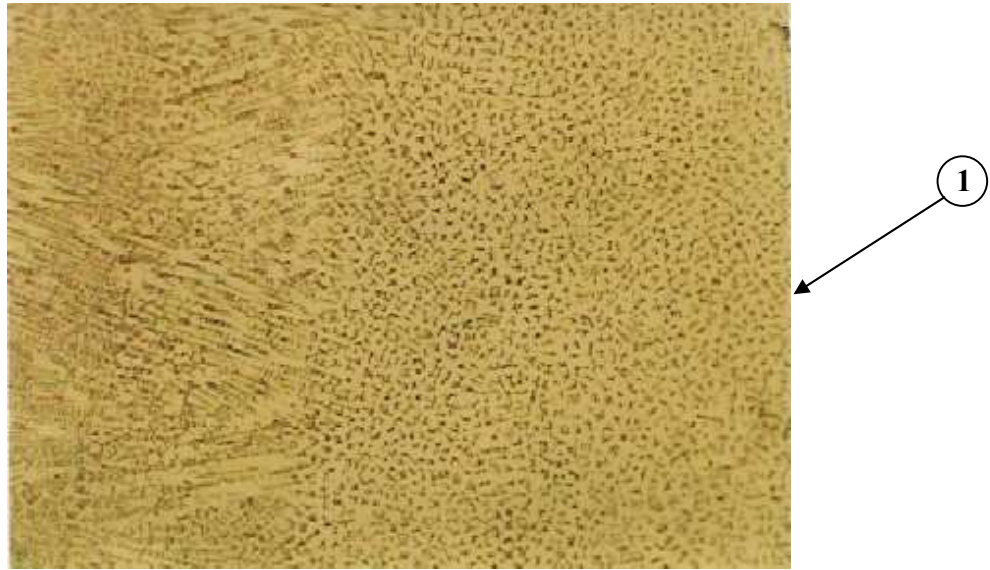


Figura 4.25: Corpo de Prova-31. (TIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica com textura muito fina, registrando granulação equiaxial e colunar, caracterizando linha de fusão entre dois passes de enchimento, a qual apresenta-se sem anomalias.

Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

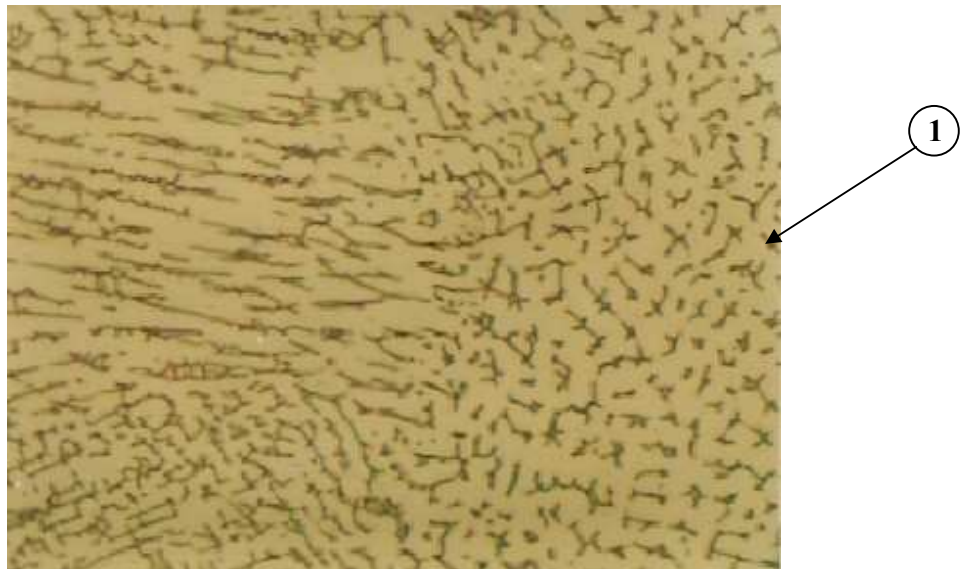


Figura 4.26: Corpo de Prova-31. Metal de solda, mesmo campo da foto anterior com aumento de 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.



Figura 4.27: Corpo de Prova-31. Metal de solda, mesma região das fotos anteriores com aumento de 1000X, evidenciando ausência de carbonetos nos contornos dendríticos, condição que isenta esta região de susceptibilidade à corrosão intergranular. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.



Figura 4.28: Corpo de Prova-35. (TIG pulsado) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica equiaxial e levemente colunar com textura muito fina, isenta de anormalidades. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

d) Reparo de pites isolados rasos TIG-P e convencional com ER 316 L

Estes corpos de prova também apresentaram microestruturas do metal de solda/enchimento sem anormalidades, semelhantes às microestruturas dos demais corpos de prova analisados.

Registrou-se textura dendrítica muito fina e uniforme, com granulação equiaxial e colunar no C.P-35 e equiaxial no C.P-38, ambos isentos de precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos, condição indicativa de ausência de susceptibilidade à corrosão intergranular.

No C.P-38 analisou-se a Z.T.A de um passe de solda e o metal base do clad. Ambas as regiões apresentaram microestruturas semelhantes, constituídas de matriz austenítica solubilizada, isenta de indicações de susceptibilidade ao ataque intergranular (Figuras 4.29 a 4.33).

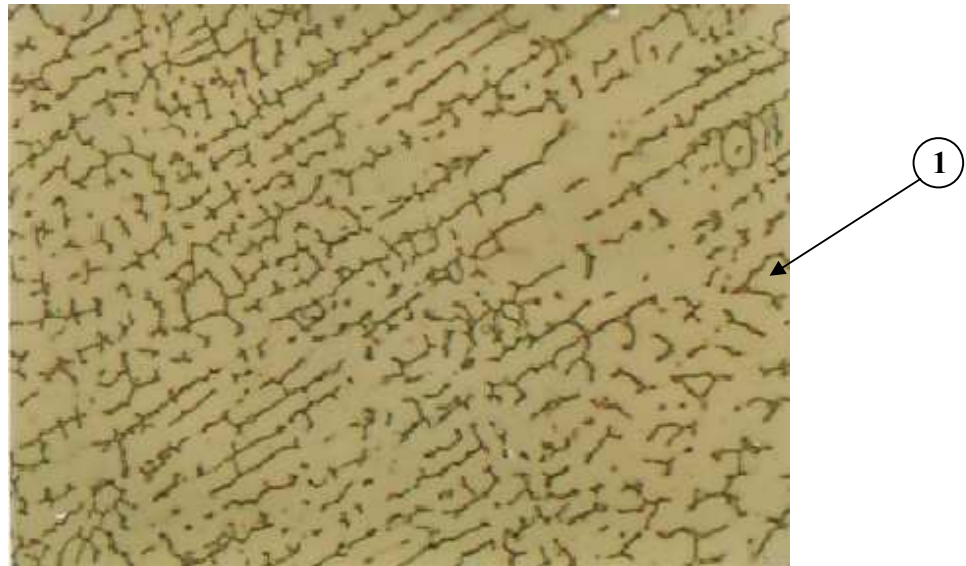


Figura 4.29: Corpo de Prova-35. (TIG pulsado) Metal de solda com aumento de 500X, registrando ausência de precipitação de carbonetos nos contornos de grãos dendríticos.

Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.



Figura 4.30: Corpo de Prova-35. Metal de solda, mesma região da foto anterior com aumento de 1000X, evidenciando matriz austenítica e ferrita delta com morfologia vermicular.

Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

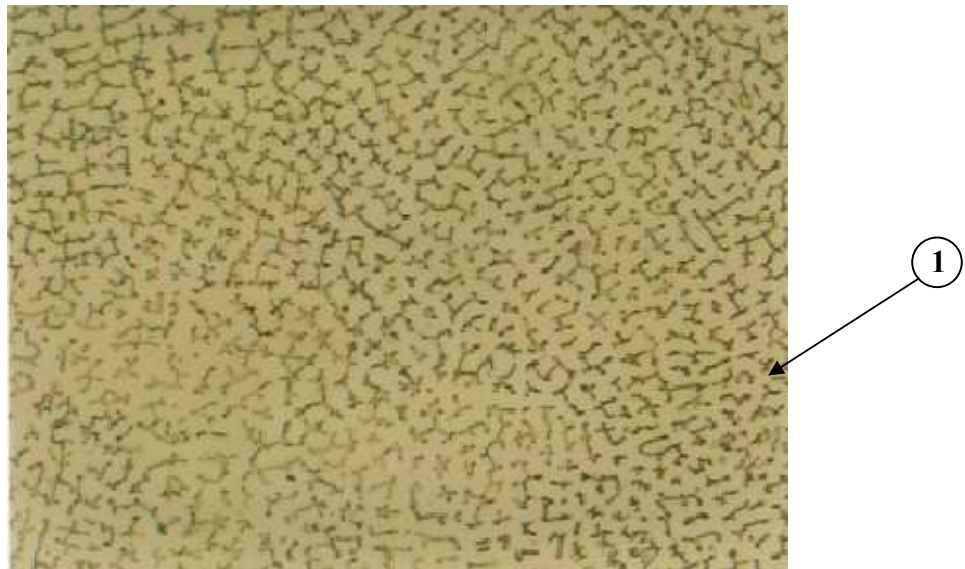


Figura 4.31: Corpo de Prova-38. Metal de solda com aumento de 500X, registrando ausência de precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos dendríticos. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

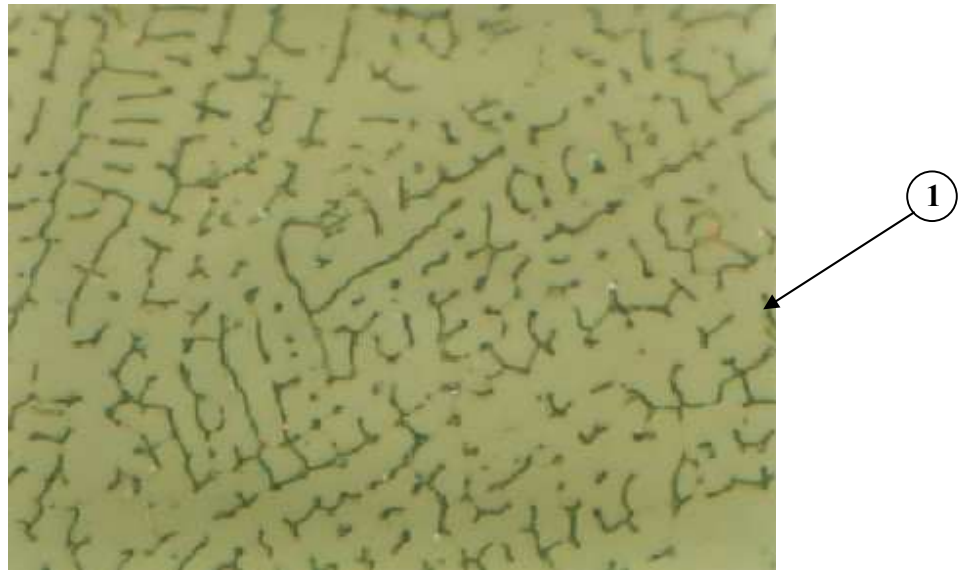


Figura 4.32: Corpo de Prova-38. Metal de solda com aumento de 1000X, evidenciando matriz austenítica e ferrita delta com morfologia vermicular isenta de $Cr_{23}C_6$. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

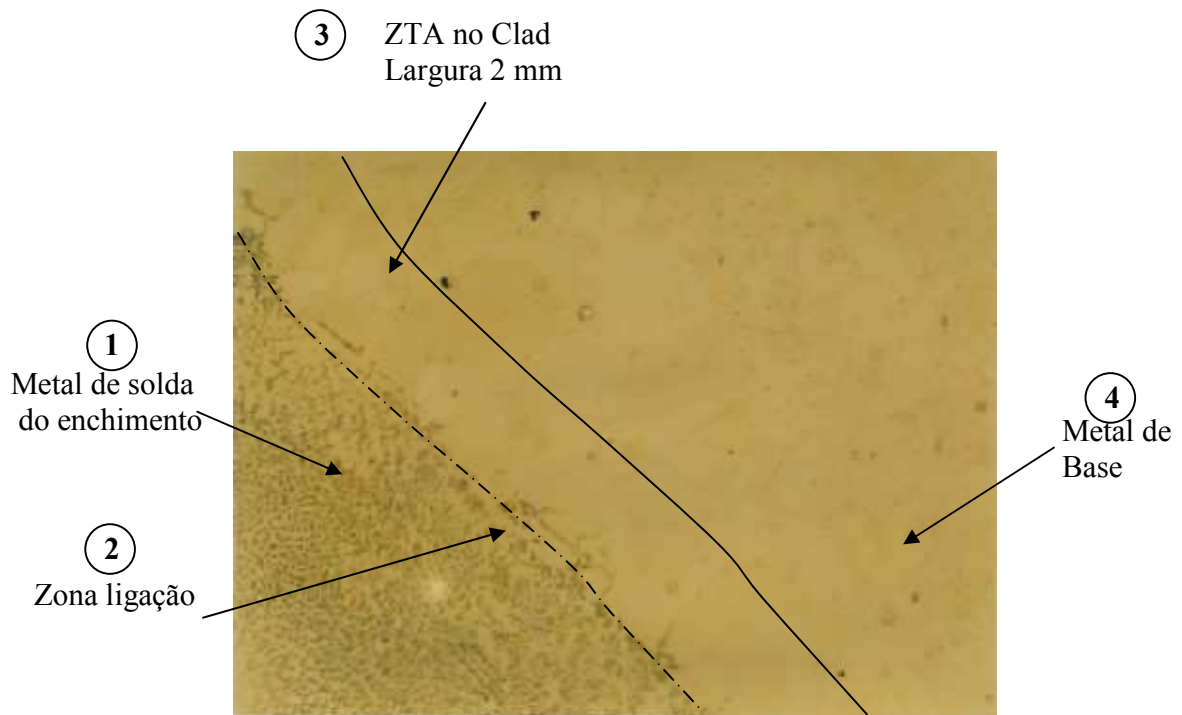


Figura 4.33: Corpo de Prova-38. Região da linha de fusão do enchimento / Z.T.A.. Microestrutura da Z. T.A. constituída de matriz austenítica solubilizada, sem anormalidades e isenta de susceptibilidade à corrosão intergranular. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

e) **Reparo de pites isolados rasos TIG-P e convencional com ER 316 L**

Estes corpos de prova também apresentaram microestruturas do metal de solda/enchimento sem anormalidades, semelhantes às microestruturas dos demais corpos de prova analisados.

Registrou-se textura dendrítica muito fina e uniforme, com granulação equiaxial e colunar no C.P-29 e equiaxial no C.P-39, ambos isentos de precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos, condição indicativa de ausência de susceptibilidade à corrosão intergranular.

No C.P-29 analisou-se a Z.T.A de um passe de solda e o metal base do clad. (Figuras 4.34a 4.36)

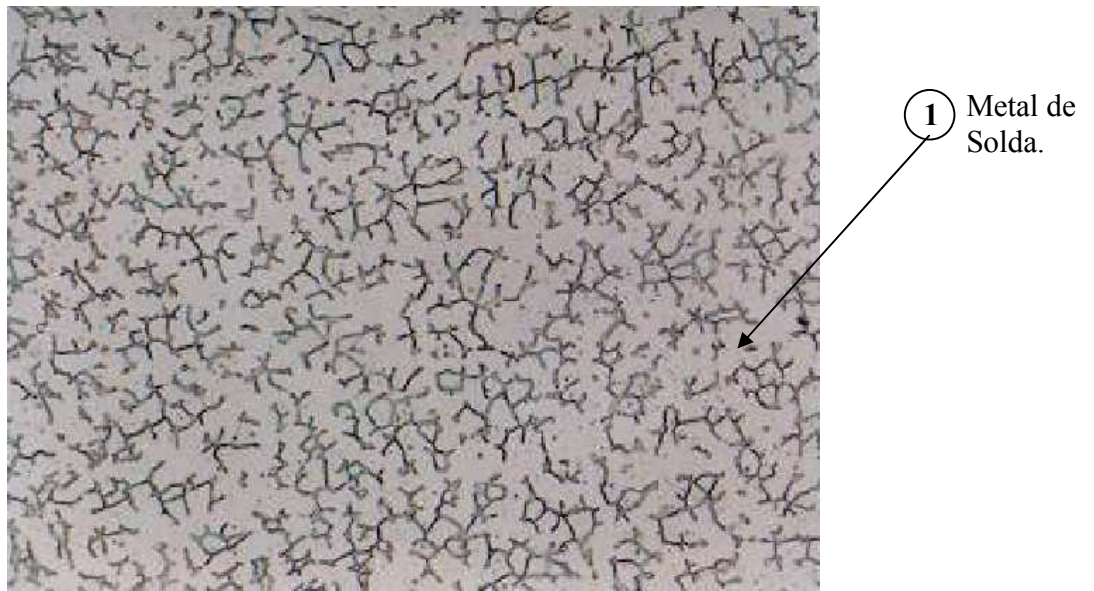


Figura 4.34: Corpo de Prova-29. Região do metal solda , evidenciando matriz austenítica e ferrita delta com morfologia vermicular.. Aumento: 500X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

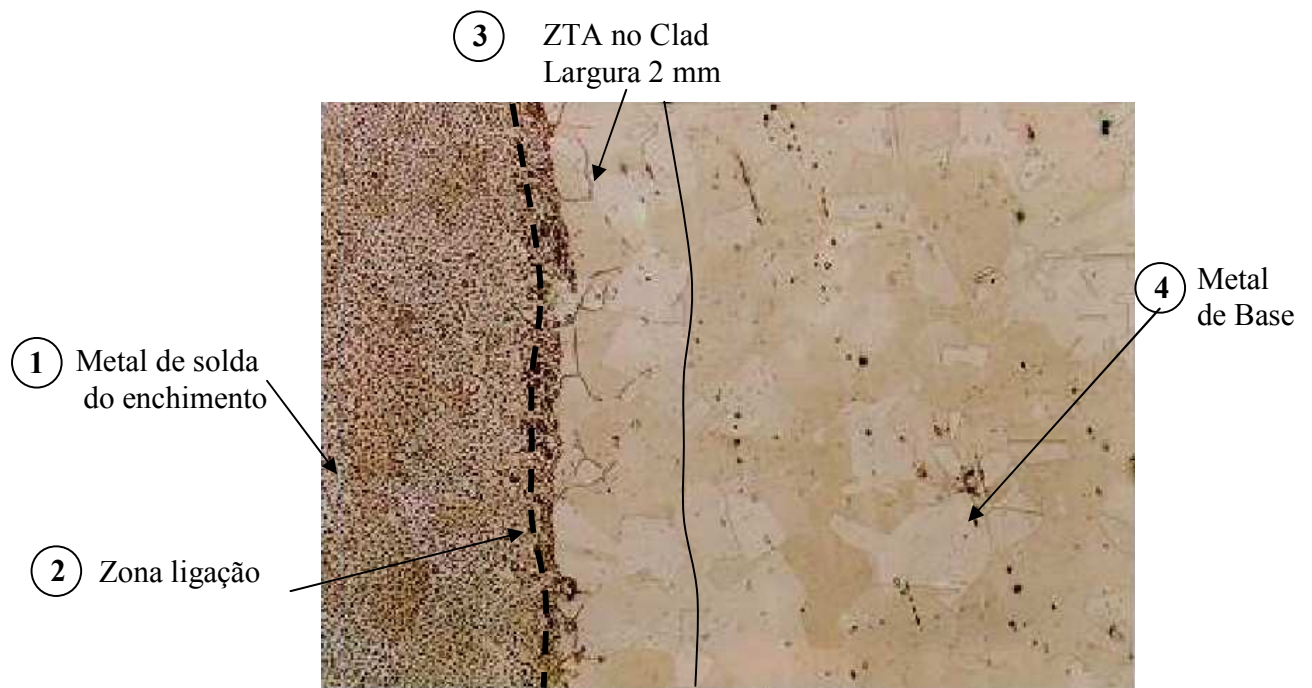


Figura 4.35: Corpo de Prova-29. Região do metal base do clad. Microestrutura austenítica solubilizada. Aumento: 100X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

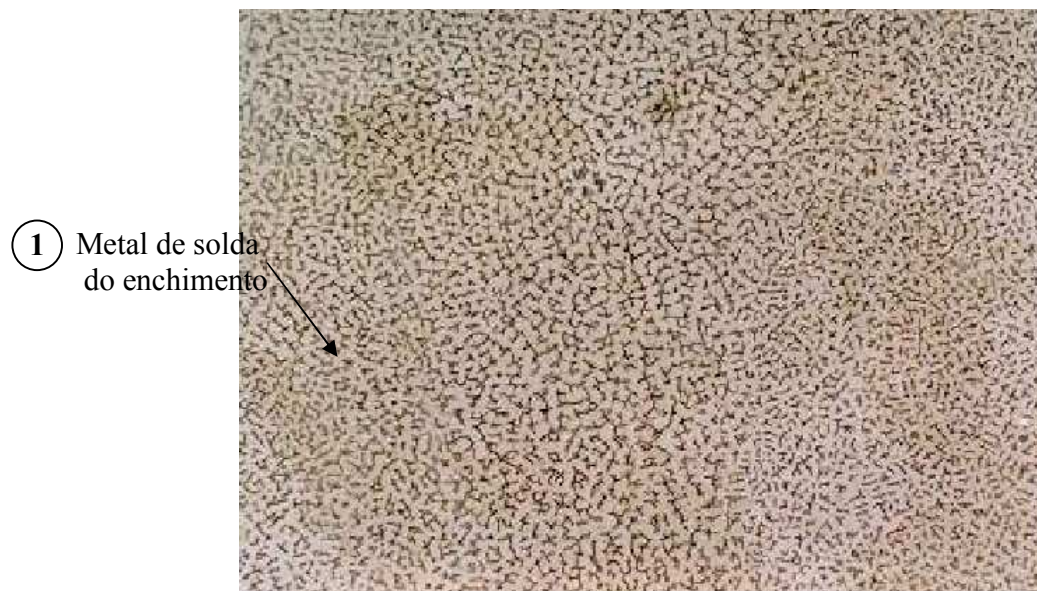


Figura 4.36: Corpo de Prova-39. (TIG convencional) Metal de solda/enchimento. Microestrutura dendrítica equiaxial muito fina isenta de anormalidades. Aumento: 200X. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

Tabela 4.4: Resumo dos resultados obtidos nos ensaios realizados na fase experimental

Resumo dos resultados dos ensaios nos CP's											
CP	Nº de pites	Formato dos pites	Alinhamento	Processo de soldagem	Consumível	Visual	L.P	Réplicas ASTM A262 A	Ultra Som		
1	2	rasos	agrupados	MIG convencional	Arame ER 309 L + ER 316 L	Reprovado	AP		AP		
2	2					Reprovado	Reprovado		AP		
3	3					AP	Reprovado		AP		
4	2	profundos				AP	AP	AP	AP		
6	2					Reprovado	Reprovado		AP		
7	2					Reprovado	Reprovado	AP	AP		
8	3					Reprovado	AP		Reprovado		
9	2					AP	AP		AP		
5	2					rasos	MIG pulsado	AP	AP		AP
10	3	AP		AP					AP		
15	2	AP		AP					AP		
20	2	AP		AP					AP		
21	2	AP		AP					AP		
22	3	AP		AP				AP	AP		
23	1	AP		AP					AP		
24	2	AP		AP					AP		
25	3	AP		AP					AP		
11	2	profundos		isolados		TIG pulsado	Vareta ER 309 L + ER 316 L	AP	AP		AP
12	2							AP	AP		AP
13	4		AP		AP				AP		
14	3		AP		AP				AP		
16	3		AP		AP				AP		
17	5		AP		AP				AP		
18	4		AP		AP			AP			
19	3		AP		AP	AP		AP			
26	1	profundos	isolados		TIG pulsado	Vareta ER 309 L + ER 316 L		AP	AP	AP	AP
27	1							AP	AP		AP
28	1							AP	AP		AP
30	1							AP	AP		AP
31	2							AP	AP	AP	AP
33	2							AP	AP		AP
34	1							AP	AP		AP
29	1							rasos	TIG convencional	AP	AP
32	1	AP			AP					AP	Reprovado
35	2	AP			AP					AP	AP
38	1	rasos			TIG pulsado			Vareta ER 316 L	AP	AP	AP
39	2			AP			AP			AP	
36	1			AP			AP		AP	AP	
37	1			AP			AP		AP	AP	

4.3.4 Recuperação dos pites no reator de polimerização H

a) Preparação para a identificação dos pites

Após as etapas de liberação do reator, partiu-se para a etapa de polimento mecânico, este polimento permitiu a visualização de todos os pites e foi feita a marcação dos pites isolados e agrupados, com auxílio de lupa de aumento 10 vezes, sendo que os agrupados sempre foram avaliados em regiões, ou seja, avaliou-se apenas os mais críticos dentro de cada região e extrapolou-se o resultado para os demais.

Esta marcação conforme figura 4.37 e 4.38 permitiu dimensionar a quantidade de pites que seria escopo para aplicação da etapa seguinte, que foi o ensaio por correntes parasitas.

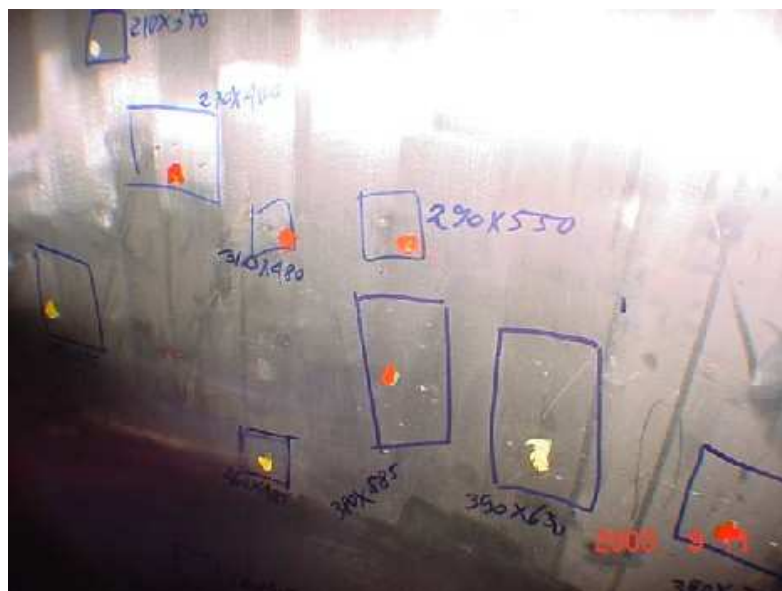


Figura 4.37: Detalhe da marcação das áreas de pites para ensaio de correntes parasitas

Foram definidas também as classes de profundidade para execução do ensaio, que foram as seguintes:

Classe 1: entre 0 e 20% de profundidade

Classe 2: entre 20 e 40%

Classe 3: entre 40 e 60%

Classe 4: entre 60 e 80%

Classe 5: entre 80 e 100% (pite atingindo o substrato em aço carbono)

b) Identificação dos pites com ensaio de correntes parasitas

Os resultados do ensaio de correntes parasitas, sempre dimensionam profundidade dos pites, e dimensionam as regiões a serem reparadas (comprimento x largura), conforme tabela 4.5.

O ensaio de correntes parasitas para determinação da profundidade dos pites se mostrou extremamente confiável, uma vez na totalidade dos pites indicados com baixa, média e alta profundidade, estas se confirmaram durante a abertura dos pites. O ensaio foi determinante, uma vez que não teríamos tempo hábil para recuperação de todos os pites, sendo assim, o processo seletivo de escolha através dos resultados do ensaio foi fundamental para o sucesso deste trabalho.

Outra vantagem do desenvolvimento do ensaio de correntes parasitas, adequado para este serviço, é que futuramente poderemos monitorar o avanço dos pites de acordo com os resultados encontrados nesta inspeção e fazer um comparativo com os resultados obtidos da próxima intervenção. Teremos uma noção da taxa de crescimento da profundidade dos pites e assim poderemos tomar decisões de quando e onde intervir.

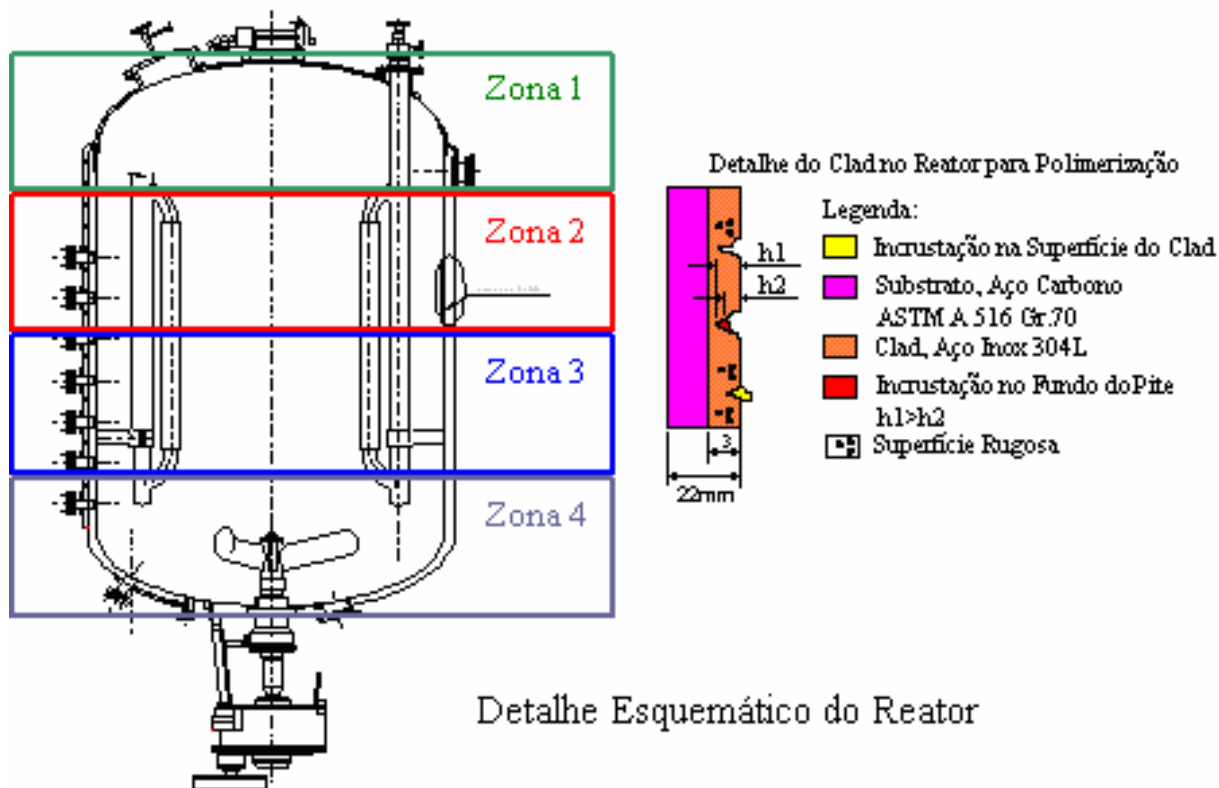


Figura 4.38: Mapeamento dos pites no reator pelo ensaio de correntes parasitas, por zonas.

Tabela 4.5: Planilha padrão do mapeamento das classes de pites, durante o ensaio de correntes parasitas.

R-2101 H		PROFUNDIDADE DOS PITES (mm)					LOCALIZAÇÃO mm	
Zona	Pites	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3	CLASSE 4	CLASSE 5	X	Y
3F	1			x			80	
3F	2			x			200	
3F	3			x			900	
3F	4			x			1020	
3F	5			x			1030	
3F	6		x				1030	
3F	7			x			1030	
3F	8			x			1030	
3F	9			x			1060	
3F	10			x			1060	
3F	11		x				1070	
3F	12	x					1070	
3F	13		x					
3F	14	x						
****	****	*****	*****	*****	*****	*****	****	****
3C	1	x					330	870
3C	2					x	520	40
3C	3				x		905	290
3C	4	x					925	40
	5		x				1060	145
****	****	*****	*****	*****	*****	*****	****	****
3D	1	x					35	310
3D	2		x				580	20
3D	3	x					880	480
3D	4		x				920	590
3D	5		x				975	490
3D	6	x					1025	140
3D	7	x					1130	30
3D	8		x				1160	450
3D	9	x					1190	20
3D	10				x		1210	840
3D	11		x				1230	495
3D	12		x				1270	455
3D	13		x				1330	440
****	****	*****	*****	*****	*****	*****	****	****
3E	1		x				695	435
3E	2		x				895	1075
3E	3			x			950	440
3E	4			x			1010	500
3E	5			x			1085	50
3E	6	x					1160	465
3E	7	x					1180	430
3E	8	x					1185	480
3E	9				x		1345	320
3E	10			x			1440	360

Ao final desta classificação, foi definido um “ponto de corte”, ou seja, a partir de que faixa de profundidade os pites seriam obrigatoriamente reparados, uma vez que não poderíamos reparar todos os pites, o tempo de recuperação seria inviável.

Esta criticidade foi dividida com base nas profundidades definidas na fase experimental deste trabalho e introduzimos ainda a variável diâmetro do pite, dependendo do tamanho poderá ser uma região de grande aglomeração de polímero futuramente.

As faixas definidas para execução do reparo (figura 4.39) foram:

- 1) Pites com profundidade acima de $\geq 1,2\text{mm}$ (profundidade $\geq 40\%$ da espessura do clad profundos) isolados ou agrupados – 100% dos defeitos nesta condição foram reparados.
- 2) Pites isolados ou agrupados com diâmetro superior a 5,0 mm, ou seja, mesmo que o pite tenha baixa profundidade ele tendo grande diâmetro, ele irá aglomerar muito produto, e futuramente se tornará crítico. Os diâmetros foram medidos com uso de paquímetro. - todos os pites nesta condição foram reparados.
- 3) Pites isolados com profundidade $< 1,2\text{mm}$ (40% de espessura do clad) – não foram reparados pites nesta condição.
- 4) Áreas maiores que 200 x 200mm serão consideradas como um único pite, devendo obedecer à profundidade do pite mais crítico nesta região. – todos os pites nestas áreas foram reparados, independentes da profundidade.

MAPA DOS REPAROS REALIZADOS NO REATOR R-2101.H

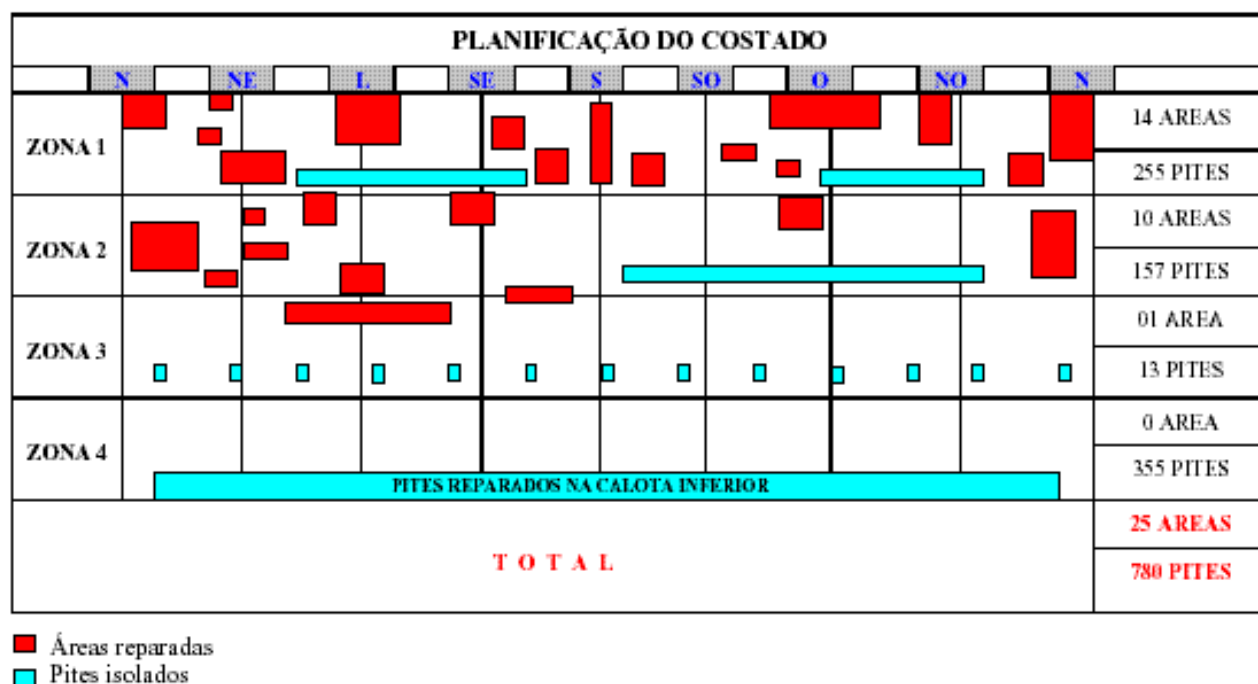


Figura 4.39: Regiões de pites definidas para reparo após ensaio de correntes parasitas

c) Recuperação dos pites mapeados

Após a seleção dos processos pulsados, partiu-se para uma experiência prática seguindo todas as premissas da fase experimental, atingindo com êxito o objetivo do presente trabalho. Foram feitas várias recuperações com solda dentro do reator H, tanto localizadas quanto em grandes áreas e após um período de doze meses foi feita uma avaliação visual no interior do equipamento e as regiões reparadas não apresentaram sinais de degradação em serviço após serem submetidas a várias cargas reacionais de produção da resina de PVC.

d) Materiais de base e adição

Os materiais de base e adição já foram citados anteriormente, ou seja, o metal de base é exatamente idêntico ao usado nos testes experimentais e os metais de adição são aqueles usados na qualificação dos procedimentos de reparo.

e) **Procedimento de recuperação e soldagem dos pites**

Os procedimentos de soldagem selecionados de acordo com os resultados experimentais estão descritos na tabela 4.6

Tabela 4.6: Procedimentos de soldagem selecionados na fase experimental.

Procedimentos de soldagem selecionados para reparos no campo			
Simulação desejada de acordo com a situação de campo	Profundidade dos defeitos	Processo de soldagem	Nº da EPS
Pites isolados e com diâmetros acima de 5,0 mm	Rasos	TIG pulsado	005 006
	Profundos		
	Rasos		
	Profundos		
Pites agrupados	Rasos	MIG pulsado	002
	Profundos		
	Rasos		
	Profundos		

As figuras 4.40 e 4.41 mostram detalhes da recuperação com solda de regiões de pites agrupados com MIG-P e regiões de pites isolados com TIG-P



Figura 4.40: Aspecto do costado após a recuperação de pites agrupados com MIG-P, processo usado em recuperação de grandes áreas.



Figura 4.41: Detalhe da recuperação de pites isolados com TIG-P, processo usado em recuperação de pequenas áreas isoladas.

f) Aparecimento de trincas por CST na extremidade dos pites

Durante a fase de recuperação do reator foram observadas trincas por C.S.T no clad em aço inoxidável 304 L, durante a remoção dos pites. Ao redor das bordas dos pites surgiram trincas por C.S.T., detectadas no ensaio de réplicas metalográficas (figuras 4.42; 4.43 e 4.44) que se propagaram pelo clad na fase de remoção, conforme citação da literatura no item 2.3.

A presença destas trincas de CST está relacionada à condição de operação dos equipamentos. A degradação do clad ocorre devido à presença das três condições essenciais para ocorrência da CST, que são estrutura austenítica do aço 304 L, as tensões presentes na configuração do pites (bordas e pontas) e o meio atuante rico em cloretos oriundos da resina de PVC.

Na fase experimental não foram testadas estas condições pelo fato de ainda não se conhecer este modo de falha presente no clad.

A decisão preventiva, pelo uso da lixadeira com disco de desbaste se mostrou efetiva uma vez que com o uso da lixadeira conseguiu-se um melhor controle no aprofundamento dos pites sem interferir nas regiões adjacentes aos defeitos.

A figura 4.45 mostra o aparecimento de trincas de CST que surgiram na remoção dos pites. A solução adotada foi a remoção completa com acompanhamento por líquidos penetrantes durante todo processo para certificar-se de que todas as trincas foram removidas .

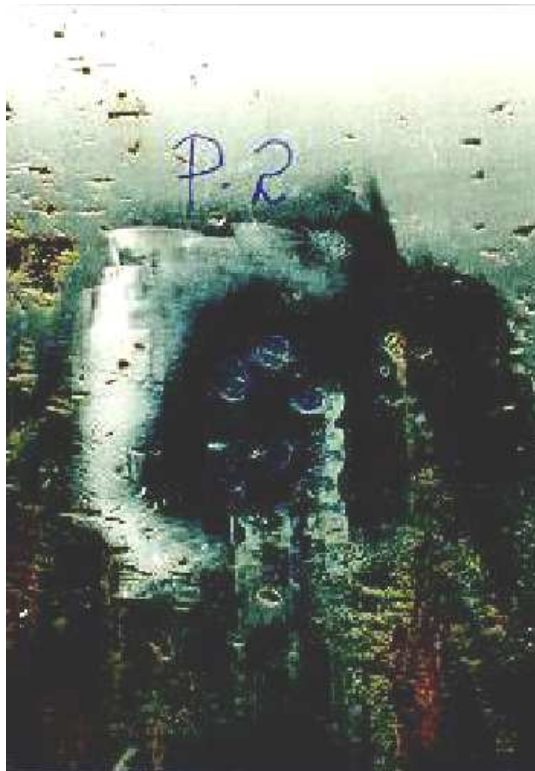


Figura 4.42: Vista do ponto 02, preparado para replica (Na borda dos pites).

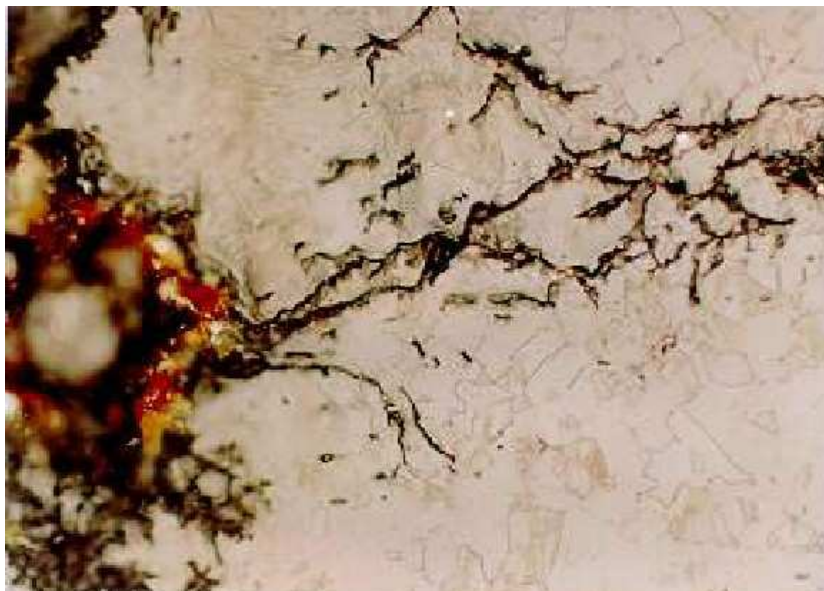


Figura 4.43: Região do clad (foto anterior) registrando trincas transgranulares e ramificadas, típicas de CST progredidas a partir da borda de um pite. Aumento: 200 X
Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

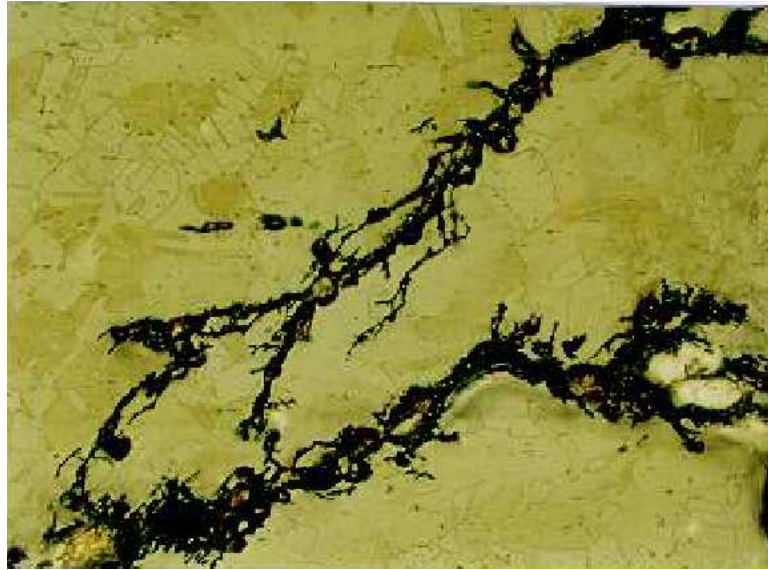


Figura 4.44: Outra região do clad, semelhante a foto anterior com aumento de 100X. Trinca transgranular e ramificada, típica de CST. Ataque: Ac. Oxálico 10% eletrolítico.

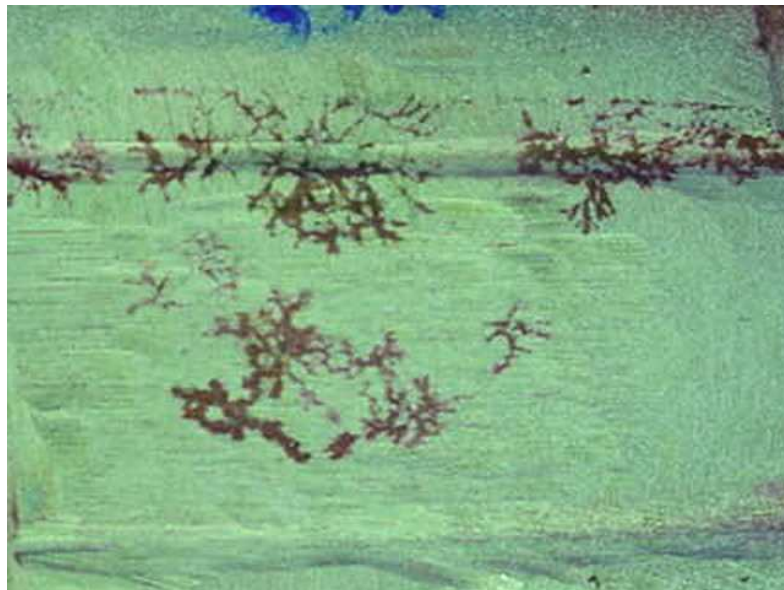


Figura 4.45: Trincas por CST verificadas na fase de remoção dos pites pelo ensaio L.P.

g) Ensaios e critérios de aceitação

Os ensaios foram os mesmos usados na fase experimental: visual de solda, LP, Ultra-som e réplicas metalográficas ao final das operações com soldagem (figura 4.46 e 4.47).



Figura 4.46: Detalhe do ensaio por réplicas metalográficas após a recuperação de pites.



Figura 4.47: Detalhe da realização do ensaio de ultra som após recuperação de pites

Após a fase de lixamento mecânico das regiões reparadas, partiu-se para o polimento mecânico seguido da aplicação da pasta, conforme PME3 da HUMMA, para eliminar qualquer irregularidade superficial que possa se tornar um novo ponto de aglomeração do polímero de PVC.

Em seguida foi feito ensaio por líquidos penetrantes para se certificar da não existência de nenhum tipo de defeito superficial.

h) Caracterização microestrutural dos pites recuperados no reator H

O metal de solda/enchimento das oito regiões analisadas no reator apresentou microestruturas semelhantes constituídas de matriz austenítica com textura dendrítica muito fina e uniforme, isentas de anormalidades e de indicações à susceptibilidade a corrosão intergranular conforme os requisitos da norma ASTM A-262, Prática-A, muito similar aos resultados da fase experimental.

As Z.T.A's e o metal base analisados em três regiões, também apresentaram sem anormalidades, registrando microestrutura austenítica solubilizada isenta de indicações à susceptibilidade a corrosão intergranular conforme os requisitos da norma ASTM A-262, Prática-A.

i) Resultados do ultra-som

Não foram encontradas descontinuidades oriundas dos processos de recuperação com solda nas regiões recuperadas.

j) Resultados do ensaio por líquidos penetrantes

Não foram encontradas descontinuidades no ensaio por L.P. oriundas dos processos de recuperação com solda nas regiões recuperadas.

k) Inspeção visual do reator H após doze meses de operação (comportamento em serviço)

Foi feita uma inspeção visual no interior do reator em 22 de fevereiro de 2005, para avaliação das regiões reparadas. Em todas as regiões tanto de pites isolados, quanto de pites agrupados não foi observada nenhuma anormalidade superficial.

As regiões estavam com polimento preservado e com pouco polímero aderido no interior do reator como um todo.

Esta avaliação mostrou a eficiência do procedimento desenvolvido para recuperação dos pites e que o acabamento superficial das regiões reparadas não apresentou nenhuma irregularidade em relação ao restante da superfície do reator.

Os locais que sofreram recuperação com solda, também se mostraram coesos e homogêneos, após várias bateladas de produção com fases de pressão e vácuo no interior do reator.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

- Os processos de soldagem TIG e MIG pulsados apresentam-se como os mais indicados para uso nas soldas de reparos a serem realizadas nos reatores de polimerização. O processo MIG pulsado permite uma transferência spray (mais estável, mais regular) com menores níveis de corrente que o spray convencional, com isso, menores aportes de calor e melhor estabilidade do arco e por consequência uma maior facilidade no controle da morfologia do cordão de solda.
- Os processos de soldagem pulsados por trabalharem com baixos níveis de corrente média, apresentam-se mais apropriados para a soldagem da chapa fina do clad na posição horizontal e vertical eliminando respingos e o surgimento de descontinuidades superficiais.
- Na caracterização microestrutural dos corpos de prova, soldados com os dois processos tanto pulsados quanto convencionais, ambos apresentam-se aptos para o serviço de recuperação. Não foram observadas diferenças significativas entre eles com respeito à susceptibilidade ao processo de sensitização.
- A simulação mecânica dos pites se apresenta de forma eficaz para a qualificação dos procedimentos de reparos dos defeitos nos reatores de polimerização. Entretanto durante a recuperação nos reatores, esta deve ser precedida de remoção total dos produtos de corrosão no interior do pite.
- O processo MIG pulsado se apresenta como o processo mais adequado para a recuperação dos defeitos simulados mecanicamente (pites agrupados), devido às grandes áreas a serem recuperadas e pela produção diferenciada do processo MIG (5,0 a 15,0 kg/h) em relação ao TIG (0,2 a 1,0 kg/h).
- As novas premissas introduzidas no procedimento de reparo para remoção das trincas por CST mostraram-se efetivas, assim como os ensaios exigidos para detecção destas trincas.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Qualificação do procedimento do ensaio por correntes parasitas, que vai ser um marco na avaliação e posterior recuperação de pites em materiais não magnéticos.
- Desenvolver novos materiais para os novos projetos de reatores deste tipo, sujeitos as mesmas condições de trabalho (corrosão por pites). Clad em materiais inox 316 L, 317, aço duplex e superduplex.
- Desenvolver revestimentos não metálicos para estas condições, como vidro e polímeros.
- Estabelecer uma taxa de corrosão para os pites, no sentido de prever a evolução de danos para intervir no momento certo, sem afetar o processo produtivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACESITA, Núcleo inox “ Aço inoxidável –aplicações e especificação” catálogo de produtos, 2000.
- ALCAN. Manual de Soldagem. Livro, 1a Edição. São Paulo, ALCAN. 1993.
- AMIM, M.. Pulsed Current Parameters for Arc Stability and Controlled Metal Transfer in Arc Welding. In: Metal Construction, p. 272-278, May. 1983.
- ASM. “ Corrosion”. In Metals Hndbook, vol.13, 9a. ed., ASM International, Metals Park, USA. 1978-1989.
- ASME -American Society mechanical engineers ASME VIII div. 2 . parágrafos. UG-26, UCL-11. -2003
- AWS WHB-2 90” Explosion welding” AWS, USA
- BÁLSAMO, Paulo et al. Determinação Criteriosa dos Parâmetros de Pulso para Soldagem MIG Pulsada em Alumínio e Aço Inoxidável. In: Soldagem & Inspeção, Suplemento Técnico, São Paulo, nº 2, p. 1-9, Maio. 2000.
- BARRA, S. et al. Aspectos Metalúrgicos do Processo MIG com Pulsação Térmica: Efeito da Frequência e do Ciclo de Trabalho. In: XXVIII CONSOLDA, São Paulo, Novembro. 2002.
- BEIM, A.; “Relatório sobre o Cálculo de espessura mínima dos reatores de polimerização” Tresca Engenharia. 2002. São Paulo.
- BRIANT, C.L., “The effect of grain boundary impurities and cold work on the corrosion of 304 stainless steel.”, paper no 27, EPRI WS-79-173, vol. 2. 1980.
- CZACHOR, M. J at al “Corrosion Science” Moskov, 1987.
- DESENHO GERAL SHINKO PFLAUDER – – MITISHUBISHI. JAPAN,1976.
- DESTEFAN, D. “Basics to know when choosing a GTAW power source” Welding Journal 52 (12); 558 1995.
- FOKIN, M. N. , Sbornik pokrrozji, Moskov, 1988.
- FORCHHAMMER et al; Werkst. U. KORR, 1980.
- FORCHHAMMER, P. and ENGELL, H.J. “Review of literature on pitting corrosion published since 1960” NACE p. 226-230 .1980
- GENTIL, V. “CORROSÃO”; Editora Livros técnicos e científicos; Rio de Janeiro; 3a Edição; 453p.; 1996.

GOOCH, T. G., “ Corrosion behavior of welded stainless steel” Welding research, Cambridge U.K. 1995.

H SPAHN, G.H. WAGNER and U. STEINHOFF. “ Stress corrosion cracking and cathodic hydrogen embrittlement in the chemical industry”; Advanced Research projects agency. NACE, p. 93-105; June 1983.

HONEYCOMBE, R. W. K, BHADSHIA, H. K. D. H., “Steels: Microstructure and properties.” 2a ed, John Wiley & Sons, Inc., NY, USA, 1995.

HUMMA, Manual de Tratamento superficial de metais. p.5-25. 2003.

JONES, A. et al. Images of a Steel Electrode in Ar-2%O₂ Shielding During Constant Current Gas Metal Arc Welding. In: Welding Journal, USA, p. 135s-141s, April. 1998.

JONES, D. A.; “Principles and prevention of corrosion”; Macmillan Publishing Company; NJ; USA; 1a Edition; p 198-221, 1996.

JONES, D.A., “Principles and prevention of corrosion” 2a ed., Prentice Hall, NJ, USA, 1996.

KOLOTYRKIM, J.M.,” Pitting corrosion of metals” NACE Houston, TEXAS.p.261-267; August, 1983.

LEKIE, H.P.; UHLIG, H.H. . “Review of literature on pitting corrosion published since 1960” NACE; J. Electrochemical Soc., 1989.

LUNDIN, C. D. “Repair welding of austenitic stainless steel castings preservation of corrosion resistance” Orlando Flórida 1991.

LUNDIN, C.D. , LEE, C. H., MENON, R., STANSBURY, E. E., “Sensitization of austenitic stainless steel; effect of welding variables on HAZ sensitization of 304 and

HAZ behavior of BWR alternative alloys 316NG and 347.” WRC Bulletin 319, 1986.

MACHADO, Ivan. Soldagem & Técnicas Conexas: Processos. Livro, 1a Edição, Porto Alegre, Editado pelo autor, 1996.

MAJIDI, A . P. “ Four nondestructive electrochemical tests for detecting sensitization in type 304 and 304 L stainless steels” Nuclear technology, vol75 dec. 1986.

MANUAL DE PROCESSO CPC Companhia Petroquímica Camaçari – JGC Japanese gasoline corporation – MITISHUBISHI. JAPAN, 1976.

MARSHALL, P. I. , et al “ Effect of composition on corrosion resistance of high-alloy austenitic stainless steel weld metals” 1993.

MCLYNTYRE, D. R., “How to prevent stress-corrosion cracking in stainless steels-II “; Chemical Engineering; Maio 1990. p. 131-136.

METALS HANDBOOK, “V1: Properties and selection. Irons, steels and high performance alloys.” 10a ed. Materials Park, OH, USA, ASM, 1990.

MODENESI; P.J.; MARQUES,P. V.;SANTOS,D.B.;”Curso de Metalurgia da soldagem.”Laboratório de soldagem e ensaios não destrutivos DEM – UFMG, Belo Horizonte, 1992.

NEWMAN, R. C. and MEHTA, A. “An C impedance Study of the De-alloying of Fe-Ni Alloys, and its Relevance to Chloride SCC of stainless steels” Corrosion Science, v. 28, n.12, 1988. p. 1183-1187.

NORRISH, J. Metal Transfer Mechanisms. In: Welding & Metal Fabrication, p. 17-22, January/February. 1988.

OKUMURA, T. et al. Engenharia de Soldagem e Aplicação. Livro, Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos. 1982.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C.; “Aços inoxidáveis austeníticos microestrutura e propriedades.” Hermus, São Paulo, 1994.

PAWEL, S.J.,”The sensitization behavior of cast stainless steel subjected to weld repair.”, M. S. Thesis at the University of Tennessee, June, 1993.

QUITES, A; DUTRA, J.C. Tecnologia da Soldagem a Arco Voltaico. Livro, Florianópolis, EDEME. 1979.

RELATÓRIO DE INSPEÇÃO CPC 132/83 p.11-19. Camacari, 1983.

RELATÓRIO DE INSPEÇÃO CPC 25/1994 p 11.

RELATÓRIO DE PROCESSO CPC 125/1995 p 32.

RIBEIRO, L.G. “ Influência dos parâmetros de pulso no processo MIG sobre a geometria do cordão de solda” In: I COBEF – Congresso brasileiro de engenharia de fabricação, Curitiba, Abril de 2001

ROZENFELD, I L.; MAKSIMCHUK, Z. “Review of literature on pitting corrosion published since 1960” NACE; Institute of Physical Chemistry, Polish academy of sciences. p. 228. . 1983.

SEDRICKS, A. J.,” Corrosion of stainless steel” Wiley-interscience publications, second edition, NY, USA, 1996.

SMIALOWSKA, S.Z. “Review of literature on pitting corrosion published since 1960” NACE; Institute of Physical Chemistry, Polish academy of sciences. p. 223-232. WARSAW, POLAND. 1983.

STENBACKA, N. Et al. Shielding Gas for Gas Metal Arc Welding. In: Welding Journal, USA, p. 41-48, November. 1989.

STRAWSTRON, C. S., HILLERT, M., “An improved depleted zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel”. J. iron steel inst., 69 (1), 1969.

STREET, J. A.. Pulsed Arc Welding. In: Abington Publishing Special Report, Cambridge. 1990.

SUBRAMANIAM, S. et al. Experimental Approach to Selection of Pulsing Parameters in Pulsed Welding. In: Welding Journal, USA, p. 166s-172s, May. 1999.

TECHNOTEST Manual do Ensaio de correntes parasitas, magnetização DC e campo remoto, Belo Horizonte 2001.

TEDMON JR., C. S., VERMILYEA, D. A., ROSOLOWSKI, J. H., “ Intergranular corrosion of austenitic stainless steel.”, J. Electrochem. Soc., 118 (1), 1971.

TELES, P.S., Materiais para equipamentos de processo “Editora Interciência 4ª edição; p.181-192; 1992.

TOMASHOV, N .D at al “Review of literature on pitting corrosion published since 1960” NACE; J. Electrochemical soc., 1989.

TRILLO, A. E.; BELTRAN, R.; MALDONATO, J. G.; ROMERO, R. J.; MURR, L.E. FISHER, W. W. ; ADVANI, A. H.; “ Combined effects of deformation (strain and strain state), grain size, and carbon content on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel.” Materials Characterization, Elsevier Inc., New York, NY, USA, 1985.

UHLIG, H.H., et al. “Corrosion and corrosion control” p.231. New York, N.Y. , wiley. 131-136. 1985.

APÊNDICES

- Anexo I: Especificações de procedimentos de soldagem.