

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

CORROSÃO NAS SOLDAS DO AÇO ASTM A 285 GRAU C EMPREGADOS NA
OBTENÇÃO DE CELULOSE PELO MÉTODO KRAFT

Valéria Motoyama

Ponta Grossa
2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

CORROSÃO NAS SOLDAS DO AÇO ASTM A 285 GRAU C EMPREGADOS NA
OBTENÇÃO DE CELULOSE PELO MÉTODO KRAFT

Valéria Motoyama

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

Orientador: Dr. Alfredo José Zara

Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2007

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

M919c Motoyama, Valéria
 Corrosão nas soldas do aço ASTM A 285 grau C empregados
 na obtenção de celulose pelo método Kraft. / Valéria Motoyama.
 Ponta Grossa, 2008.
 123f.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de
 Materiais – área de concentração : Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta
 Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara

1. Corrosao. 2. Aço ASTM A 285 C. 3. Soldagem.
4. Eletrodos revestidos. 5. Processo Kraft. I. Zara, Alfredo
José. II. T.

CDD: 624.183.4

DEDICATÓRIA

A Deus, à minha família, aos amigos, pelo apoio, carinho e compreensão em todos os momentos na conquista desse objetivo.

CURRICULUM VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UEPG (2003).

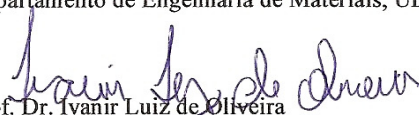
TERMO DE APROVAÇÃO**VALÉRIA MOTOYAMA****CORROSÃO NAS SOLDAS DO AÇO ASTM A 285 GRAU C EMPREGADOS NA
OBTENÇÃO DE CELULOSE PELO MÉTODO KRAFT**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

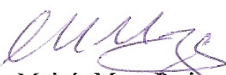
Orientador:



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira
Coordenação de Mecânica, UTFPR-PR



Prof. Dr. Moisés Meza Pariona
Departamento de Matemática e Estatística, UEPG/PR

Ponta Grossa, 31 de maio de 2007.

AGRADECIMENTOS

Com gratidão a todas as pessoas que colaboraram de maneira direta ou indireta na execução deste trabalho.

Ao professor orientador Alfredo José Zara, pela amizade, confiança, trabalho e toda a colaboração na realização deste objetivo.

Aos amigos e colegas de laboratório pelo companheirismo, apoio e compreensão.

Aos técnicos Douglas, Milton, Dirceu, sempre prestativos quando solicitados.

A empresa Iguaçu Celulose, Papel S.A. pela parceria e fornecimento das condições necessárias para a realização deste projeto.

A Usiminas, pelo fornecimento do aço ASTM A 285 Grau C.

A Capes, agência financiadora da bolsa.

A UTFPR Unidade de Ponta Grossa, pela disponibilidade dos laboratórios.

Aos professores Oscar e Jarem, pela colaboração.

RESUMO

Neste trabalho, amostras de aço da classe ASTM A 285 Grau C, soldados com eletrodos revestidos AWS E7018 e E6013, e com variação nas energias de soldagem, foram submetidos a ensaios de corrosão eletroquímicos, imersos em licor alcalino que é empregado em digestores descontínuos para obtenção de celulose pelo processo Kraft. Os corpos de prova foram retirados por eletroerosão do metal de base (MB), zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS), e submetidos a caracterização metalográfica. Constatou-se uma microestrutura perlítica e ferrítica, com formação de ferrita acicular circundada por ferrita de contorno de grão e ferrita Widmanstätten. Os corpos de prova soldados com os eletrodos AWS E7018 apresentam perfis de dureza maiores que o AWS E6013, devido ao maior teor de manganês e silício. As taxas de corrosão das regiões MB, ZTA e MS aumentam com o acréscimo da temperatura do licor, sendo que as regiões dos MS(s) apresentam taxas de corrosão maiores que as ZTA(s) e MB, sem tratamento térmico, para ambos os eletrodos. Foram calculados valores de 0,30 mm/ano para MB, 1,49 mm/ano para ZTA e 2,63 mm/ano para MS com o eletrodo AWS E7018, sem tratamento térmico, com alta energia, e para o eletrodo AWS E6013, nas mesmas condições, 1,24 mm/ano para ZTA e 1,65 mm/ano para o metal de solda.

Palavras-chaves: corrosão, aço 285 C, soldagem, eletrodos revestidos, processo Kraft.

CORROSION OF ASTM A 285 GRADE C STEEL WELDS USED IN CELULOSE PRODUCTION BY KRAFT PROCESS

ABSTRACT

In this work samples of ASTM A 285 Grade C class steel, welded with covered electrodes AWS E7018 and AWS E6013, and with variations in the welding energy, were tested electrochemically, immersed in alkaline liquor, which is used in Kraft batch digesters. Workpieces were cut by electroerosion process from base metal (MB), heat affected zone (ZTA) and weld metal (MS), and submitted to metallographic characterization. A perlitic and ferritic microstructure was observed, with acicular ferrite surrounded by grain boundary ferrite and formation of Widmanstätten ferrite. Samples welded with AWS E7018 electrodes show microhardness profiles higher than AWS E6013 electrodes due to higher contents of manganese and silicon. Corrosion rates of MB, ZTA and MS regions increase with liquor temperature, and MS regions show corrosion rates higher than ZTA and MB, without heat treatment, for both electrodes. Values calculated were 0,30 mm/year for MB, 1,49 mm/year for ZTA and 2,63 mm/ano for MS with AWS E7018 electrode, without heat treatment, high energy, and for AWS E6013 electrode, in the same conditions, 1,24 mm/year for ZTA and 1,65 mm/year for weld metal.

Key-words: corrosion, 285 C steel, welding, covered electrodes, Kraft process.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO	3
2.1.1 LICOR DE COZIMENTO ALCALINO	3
2.1.2 A QUÍMICA DO COZIMENTO.....	6
2.2 SOLDAGEM POR ELETRODO REVESTIDO.....	9
2.2.1 ELETRODO REVESTIDO.....	10
2.2.2 CARACTERÍSTICAS INDIVIDUAIS DOS ELETRODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO	12
2.2.3 PROCEDIMENTOS DE SOLDAGEM	13
2.2.4 APORTE TÉRMICO.....	13
2.3 MICROESTRUTURA DOS METAIS DE SOLDA	14
2.4 MICROESTRUTURA DAS SOLDAS DE MÚLTIPLOS PASSES.....	17
2.5 CORROSÃO EM DIGESTORES	18
2.6 DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO ASTM A 285 Grau C.....	28
3.2 SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	29

3.3 ENSAIO DE MICRODUREZA	33
3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO ELETROQUÍMICO	33
3.5 TRATAMENTO TÉRMICO PARA ALÍVIO DE TENSÕES.....	34
3.6 PROCEDIMENTO PARA MEDIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PELA TÉCNICA ELETROQUÍMICA	34
3.7 LICOR BRANCO	35
3.8 ANÁLISE MACRO E MICROESTRUTURAL.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA	38
4.2 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA MICRODUREZA DAS REGIÕES DA SOLDA DOS CORPOS DE PROVA.....	50
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO.....	55
4.3.1 MEDIDA DOS POTENCIAIS DE CORROSÃO (E_{CORR})	55
4.3.2 MEDIDAS DE MICROPOLARIZAÇÕES ANÓDICAS E CATÓDICAS NOS ELETRODOS MB, ZTA E MS	64
4.3.3 MEDIDAS DE MACROPOLARIZAÇÕES ANÓDICAS E CATÓDICAS NOS ELETRODOS MB, ZTA E MS	73
4.3.4 TAXAS DE CORROSÃO PARA AS REGIÕES MB, ZTA E MS	89
5 CONCLUSÕES	111
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE A.....	119
ANEXO A.....	121
ANEXO B.....	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição do licor branco Kraft típico e fatores de conversão da química do licor [7].	5
Tabela 2.2 Tipo e faixa de corrente ilustrativa para diferentes eletrodos revestidos [10].	14
Tabela 3.1 Propriedades mecânicas do aço ASTM A 285 Grau C.	28
Tabela 3.2 Composição química do aço ASTM A 285 Grau C.	28
Tabela 3.3 Características dos eletrodos utilizados no processo de soldagem.	29
Tabela 3.4 Composição química do licor empregado no ensaio.	36
Tabela 4.1 Valores de dureza para os corpos de prova soldados com os eletrodos E7018 e E6013, alta e baixa energia, em função da distância ao centro do cordão de solda.	51
Tabela 4.2 Valores das resistências de polarizações e potenciais de corrosão (E_{corr}) dos eletrodos extraídos das regiões MB, ZTA e MS a diferentes temperaturas, com tratamento térmico, após 55 minutos em contato com o licor aerado.	65
Tabela 4.3 Valores das resistências de polarizações e potenciais de corrosão (E_{corr}) dos eletrodos extraídos das regiões MB, ZTA e MS a diferentes temperaturas, sem tratamento térmico, após 55 minutos em contato com o licor aerado.	66
Tabela 4.4 Resistência de polarização do MB e das ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013, com e sem tratamento térmico, de alta e baixa energia de soldagem em função da temperatura do licor aerado.	68
Tabela 4.5 Resistência de polarização do metal de solda (MS) dos eletrodos E7018 e E6013, com e sem tratamento térmico, de alta e baixa energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.	68
Tabela 4.6 Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, ZTA e MS dos eletrodos E7018 e E6013, com tratamento térmico, a diferentes temperaturas.	77

Tabela 4.7 Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, ZTA e MS dos eletrodos E7018 e E6013, sem tratamento térmico, a diferentes temperaturas.	78
Tabela 4.8 Parâmetros eletroquímicos obtidos do metal de base para as condições de presença e ausência de tratamento térmico em solução de licor aerado para diferentes temperaturas.	80
Tabela 4.9 Taxas de corrosão para o MB, ZTA e MS, sem tratamento térmico, dos eletrodos E7018 e E6013, em função da temperatura do licor aerado naturalmente.	90
Tabela 4.10 Taxas de corrosão para o MB, ZTA e MS, com tratamento térmico, dos eletrodos E7018 e E6013, em função da temperatura do licor aerado naturalmente.	91
Tabela 4.11 Relação das taxas de corrosão em função da temperatura, para as regiões da ZTA, MS e MB, sem tratamento térmico.....	102
Tabela 4.12 Relação das taxas de corrosão em função da temperatura, para as regiões da ZTA e MS, com tratamento térmico.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da concentração relativa do H_2S , HS^- e S^{2-} para diferentes níveis de pH [7].	8
Figura 2.2 Consumo do licor durante o processo Kraft de polpação [7].	
Figura 2.3 Esquema básico do processo de soldagem com eletrodo revestido [10].	9
Figura 2.4 Curva de resfriamento contínuo esquemática para metal de solda de aços baixo carbono [16].	15
Figura 2.5 Microestruturas típicas de metal de solda em aços baixo carbono [16].	16
Figure 2.6 Aço A36, soldagem por eletrodos revestidos, múltiplos passes. Composição micrográfica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) mostrando (da esquerda para a direita) metal base, região temperada, região transformada parcialmente, região de refino de grão, região de crescimento de grãos, linha de fusão e zona de fusão. Ataque nital 2% [17].	17
Figure 2.7 Curvas de polarização para o aço ASTM A 285 Grau C em diferentes licores de cozimento. Temperatura de 90°C, taxa de varredura de 1 mV/s [20].	19
Figura 3.1 Chanfro obtido e o posicionamento das chapas para o aço ASTM A 285 Grau C.	30
Figura 3.2 EPS utilizada na soldagem com o eletrodo AWS E 7018.	31
Figura 3.3 EPS utilizada na soldagem com o eletrodo AWS E 6013.	32
Figura 3.4 Seccionamento do corpo de prova para exame metalográfico [17] (adaptado).	36
Figura 4.1 Microestrutura do metal base (aço ASTM A 285 Grau C), sem tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.	38

Figura 4.2 Microestrutura do metal base (aço ASTM A 285 Grau C), com tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	39
Figura 4.3 Microestrutura da ZTA, eletrodo E7018 alta energia, com tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	40
Figura 4.4 Microestrutura da ZTA, eletrodo E7018 baixa energia, com tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	40
Figura 4.5 Microestrutura da ZTA, eletrodo E7018, baixa energia, sem tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	41
Figura 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZTA do eletrodo E7018, baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da região de grãos finos.....	42
Figura 4.7 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E7018 alta energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	43
Figura 4.8 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E7018 baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	43
Figura 4.9 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E7018 alta energia, com tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	44
Figura 4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do metal de solda (MS), eletrodo E7018 alta energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da ferrita acicular.....	45
Figura 4.11 Microestrutura da zona termicamente afetada (ZTA), eletrodo E6013 baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%..	46
Figura 4.12 Microestrutura da zona termicamente afetada (ZTA), eletrodo E6013 alta energia, com tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.	46
Figura 4.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZTA do eletrodo E6013, alta energia, com tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da região de grãos finos.....	47

Figura 4.14 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E6013 alta energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.	48
Figura 4.15 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E6013 baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.	48
Figura 4.16 Microscopia eletrônica de varredura do MS E6013 baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.	49
Figura 4.17 Variação da microdureza Vickers versus distância do cordão de solda. Amostras soldadas com o eletrodo E7018, com alta e baixa energia de soldagem.....	53
Figura 4.18 Variação da microdureza Vickers versus distância do cordão de solda. Amostras soldadas com o eletrodo E6013, com alta e baixa energia de soldagem.....	54
Figura 4.19 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C, sem tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	56
Figura 4.20 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	56
Figura 4.21 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo AWS E 7018, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.....	57
Figura 4.22 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo AWS E 7018, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.....	58
Figura 4.23 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 7018, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	59

Figura 4.24 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 7018, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	59
Figura 4.25 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo E 6013, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	61
Figura 4.26 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo E 6013, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	62
Figura 4.27 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 6013, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	62
Figura 4.28 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 6013, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato com a solução aerada do licor.	63
Figura 4.29 R_p em função da temperatura para o aço ASTM A 285 Grau C, com tratamento e sem tratamento térmico, no licor aerado naturalmente.	69
Figura 4.30 R_p versus temperatura para a ZTA do eletrodo E7018, com e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado.....	70
Figura 4.31 R_p versus temperatura para a ZTA do eletrodo E6013, com e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado.....	70
Figura 4.32 R_p versus temperatura para o MS do eletrodo E7018, com tratamento e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado. ...	72
Figura 4.33 R_p versus temperatura para o MS do eletrodo E6013, com tratamento e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado. ...	72
Figura 4.34 Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, com tratamento térmico e em contato com a solução de licor aerada naturalmente.	74

Figura 4.35	Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, sem tratamento térmico e em contato com a solução de licor aerada naturalmente.	74
Figura 4.36	Comportamento das constantes de Tafel β_a e β_c em função da temperatura, para o metal de base, com e sem tratamento térmico. .	79
Figura 4.37	Potencial de corrosão E_{corr} para o metal base, com e sem tratamento térmico em função da temperatura do licor.	81
Figura 4.38	Comportamento da corrente de corrosão (i_{corr}), para o metal base sem e com tratamento térmico em função da temperatura do licor....	82
Figura 4.39	Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e tratado termicamente, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.....	83
Figura 4.40	Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e sem tratamento térmico, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.....	84
Figura 4.41	Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e sem tratamento térmico, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.	85
Figura 4.42	Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com baixa energia de soldagem e com tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.	86
Figura 4.43	Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com baixa energia de soldagem, sem tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.	86
Figura 4.44	Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, baixa energia de soldagem e sem tratamento térmico, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.	87
Figura 4.45	Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, alta energia de soldagem e com tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.....	88

Figura 4.46	Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, baixa energia de soldagem, com tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.....	88
Figura 4.47	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, alta energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.	92
Figura 4.48	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, alta energia e com T.T. em função da temperatura do licor.	92
Figura 4.49	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, baixa energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.	94
Figura 4.50	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, baixa energia e com T.T. em função da temperatura do licor.	94
Figura 4.51	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, alta energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.	95
Figura 4.52	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, alta energia e com T.T. em função da temperatura do licor.	96
Figura 4.53	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, baixa energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.	97
Figura 4.54	Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, baixa energia e com T.T. em função da temperatura do licor.	97
Figura 4.55	Variação das taxas de corrosão (mm/ano) da ZTA, sem T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.....	99

Figura 4.56 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) da ZTA, com T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.....	99
Figura 4.57 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) do MS, sem T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.....	100
Figura 4.58 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) do MS, com T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.....	101
Figura 4.60 Cordão de solda do E7018, utilizado no digestor VI, da Iguazu Celulose, Papel S.A, de aço ASTM 516 Grau 60, durante manutenção anual.	105
Figura 4.61 Cordão de solda da parede interna do digestor VI, aço ASTM 516 Grau 60, preenchido com eletrodo AWS E 7018 durante manutenção anual.	106
Figura 4.62 Superfície interna superior do digestor VI, aço ASTM 516 Grau 60. (ver Anexo B).	109

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing Materials

AWS – American Welding Society

E_{corr} – Potencial de corrosão (Volts)

FA – Ferrita Acicular

FCG – Ferrita de Contorno de Grão

FW – Ferrita Widmanstätten

i_{corr} – corrente de corrosão (microAmpère)

MB – Metal de Base

MS – Metal de Solda

R_p – Resistência de Polarização (Ohm)

T.T. – Tratamento Térmico

ZTA – Zona Termicamente Afetada

β_a – Coeficiente de Tafel anódico (miliVolts)

β_c – Coeficiente de Tafel catódico (miliVolts)

1 INTRODUÇÃO

O processo de polpação Kraft consiste na etapa de fabricação da celulose realizada para extrair as fibras da madeira. Neste processo, um licor alcalino é utilizado para dissolver a lignina da madeira. Os cavacos são expostos ao licor de cozimento por várias horas à temperatura e pressão elevadas em digestor. A digestão pode ocorrer em processos descontínuos ou contínuos [1].

Digestores contínuos e descontínuos construídos em aço carbono ou revestidos com aços inoxidáveis apresentam freqüentemente problemas de corrosão, podendo resultar em falhas catastróficas como em Pine Hill, Alabama, com um digestor contínuo, em 1980, e na Cidade do Panamá, Flórida, com um digestor descontínuo em 1994 [2]. A prevenção de falhas exige inspeções e manutenção anuais dos digestores com alto custo para as empresas [3].

A corrosão em digestores de cozimento tipo Kraft tem sido objeto de pesquisas há um longo tempo. Os aços carbono ainda são os materiais de construção para digestores predominante no mundo inteiro, e são alvos de estudos eletroquímicos e testes por cupom de corrosão [4]. Embora sejam tradicionalmente empregados, não são resistentes à corrosão em licores alcalinos, resultando em valores de sobreespessura para corrosão consideráveis na construção de novos digestores [3].

Estudos comprovam que a presença de silício nos aços é prejudicial à resistência a corrosão em licores alcalinos de polpação. Digestores construídos nos anos 50 e 60 utilizavam uma versão modificada do aço ASTM A 285 Grau C, que continha menos do que 0,02%Si, mas nos anos 70 as indústrias deixaram de produzir essa versão modificada e o aço padrão ASTM A 285 Grau C substituiu o seu lugar. Este não possui teor de Si máximo especificado, apresentando taxas de corrosão maiores. A classe de aços ASTM A 516 Grau 70 também passou a ser utilizada na construção de novos digestores, com teores de Si especificados (0,15

a 0,30%), mas também com taxas de corrosão maiores do que os antigos aços de baixo silício A 285 Grau C [1,3,5].

Este trabalho apresenta um estudo da corrosão nos aços ASTM A 285 Grau C utilizados como materiais de construção dos digestores descontínuos tipo Kraft. Estudos anteriores comprovaram a melhor resistência à corrosão da classe A 285 Grau C, quando comparados com aços ASTM A 516 Grau 60, visto que digestores também são construídos com este material [6]. Os digestores apresentam processos de corrosão acentuados, tanto na região da solda como nas paredes do digestor. A manutenção destes equipamentos é feita anualmente com o mesmo processo de soldagem (eletrodo revestido) e tipo de eletrodo (AWS E7018) utilizados na sua construção. O objetivo deste trabalho é modificar o procedimento de soldagem de fabricação do digestor e estudar a corrosão em corpos de prova confeccionados em aços ASTM A 285 Grau C. Além dos eletrodos revestidos básicos AWS E 7018, empregaram-se os eletrodos rútilicos AWS E 6013 e a execução das soldagens foi realizada com aplicação dos valores máximos e mínimos de corrente da faixa recomendada pelos fabricantes. Após a soldagem caracterizaram-se eletroquimicamente as regiões do metal de solda, zona termicamente afetada e metal de base das amostras retiradas dos corpos de prova, bem como em amostras tratadas termicamente para alívio de tensões residuais. Foram realizados também caracterização microestrutural e microdureza.

As taxas de corrosão obtidas são comparadas com os laudos de medição de espessura fornecidos pela Iguaçu Celulose, Papel S.A.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO

O primeiro passo na realização do processo Kraft consiste em preencher o digestor com cavaco de madeira e licor de cozimento. Este licor de cozimento é formado por uma solução aquosa composta principalmente de hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S) e carbonato de sódio (Na₂CO₃).

Após o carregamento do digestor, a temperatura é gradualmente aumentada (1–5 horas) até atingir 170 °C e uma pressão de cozimento de 7 Kg/cm². A polpação é realizada, em geral, a 170 °C, por cerca de uma hora. As reações que ocorrem durante o cozimento resultam na degradação dos carboidratos e da lignina da madeira. Após o cozimento, o conteúdo do digestor é expulso para uma câmara de expansão. A súbita queda de pressão causa uma “explosão” dos cavacos, resultando no seu desfibramento. As fibras são, a seguir, cuidadosamente lavadas, para remoção de lixívia negra [7].

2.1.1 LICOR DE COZIMENTO ALCALINO

Na indústria de papel e celulose os licores alcalinos são denominados por “licor branco”, “licor verde” e “licor negro”. Dentro do digestor, ocorre a reação entre a madeira e o “licor branco”, uma solução contendo hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e carbonato de sódio. Após a polpação, o “licor negro” resultante (licor branco empobrecido de hidróxidos contendo vários compostos orgânicos dissolvidos, como a lignina) é extraído e concentrado por evaporação da água e queimado numa caldeira de recuperação onde os compostos inorgânicos são

recuperados na forma de sais fundidos. Subseqüentemente são dissolvidos novamente em água formando o “licor verde”. A adição de cal reconstitui o licor verde em “licor branco” a ser usado no cozimento [5].

Por causa da presença de diferentes compostos de sódio no licor de cozimento, vários conceitos são utilizados para caracterizar o denominado “Licor Branco”. É necessário expressar a concentração de todos os compostos químicos em termos de um material padrão equivalente. Nos Estados Unidos e no Brasil, o Na_2O é utilizado como composto químico padrão e as concentrações de todos os outros compostos no licor de cozimento são expressas em termos da quantidade equivalente de Na_2O . A Tabela 2.1 mostra a composição do licor branco Kraft típico e fatores de conversão da química do licor [7].

Tabela 2.1 Composição do licor branco Kraft típico e fatores de conversão da química do licor [7].

Denominação Química	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Massa Molar equiv. de 62 partes para Na ₂ O	f* de peso para química de Na ₂ O equiv.	f* de química de Na ₂ O equiv para peso
	A	B	C	D= 62/C	F=C/62
Óxido de sódio	Na ₂ O	62,0	62,0	1,000	1,000
Hidróxido de sódio	NaOH	40,0	80,0	0,775	1,290
Sulfeto de sódio	Na ₂ S	78,0	78,0	0,795	1,258
Hidrossulfeto de sódio	NaHS	56,0	112,0	0,554	1,807
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	106,0	106,0	0,585	1,710
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	142,0	142,0	0,437	2,290
Tiossulfato de sódio	Na ₂ S ₂ O ₃	158,1	158,1	0,392	2,635
Sulfito de sódio	Na ₂ SO ₃	126,0	126,0	0,492	2,032

f* = fator de conversão

Dois dos importantes parâmetros de controle do processo são o alcáli ativo e a sulfidez do licor branco. Esses parâmetros são baseados nas concentrações (em g/L) de sulfetos e hidróxidos, expressos como equivalentes de Na₂O.

$$\text{Álcali Ativo} = ([\text{Na}_2\text{S}] \text{ como } [\text{Na}_2\text{O}]) + ([\text{NaOH}] \text{ como } [\text{Na}_2\text{O}])$$

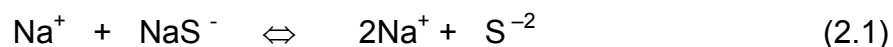
$$\text{Sulfidez (\%)} = 100 \times ([\text{Na}_2\text{S}] \text{ como } [\text{Na}_2\text{O}]) / \text{A.A}$$

A concentração de alcáli ativo no licor branco tipicamente encontra-se no valor de 104 ± 4 g/L, podendo variar as concentrações de Na_2S e NaOH . Em geral, licores de alta sulfidez possuem altas concentrações de Na_2S , e licores com baixa sulfidez possuem concentrações em torno de 30-35% [5].

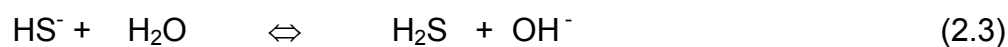
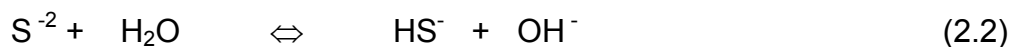
2.1.2 A QUÍMICA DO COZIMENTO

O enxofre é adicionado em forma de sulfato de sódio, que é transformado em sulfeto de sódio, na caldeira de recuperação.

Os dois principais reagentes químicos no licor de cozimento Kraft, o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio são eletrólitos e, em solução aquosa, dissociam-se, formando os íons Na^+ , OH^- , HS^- e S^{2-} . As reações de dissociação do sulfeto de sódio (Na_2S) podem ser resumidas no seguinte equilíbrio químico:



O íon S^{2-} é uma base mais forte que a água, reagindo com ela, e formando íon bissulfeto (HS^-) que, por sua vez, também reage com a água, formando sulfeto de hidrogênio (H_2S), de acordo com as seguintes reações de hidrólise:



Os ácidos H_2S e HS^- formados a partir da hidrólise do íon S^{2-} tem valores de $\text{pK}_{a1} = 7$ e $\text{pK}_{a2} = 13,5$ respectivamente.

Esse equilíbrio é dinâmico, apresentando variações durante o cozimento como pode ser visto nas equações anteriores. A extensão da dissociação, ou seja,

a posição do equilíbrio depende do pH do sistema. Para esse sistema, o pK_{a1} , reflete o valor de pH no qual ocorre a primeira dissociação do H_2S e conseqüentemente a formação da espécie HS^- (pH em torno de 7). Já o pK_{a2} reflete o valor de pH no qual ocorre a segunda dissociação do H_2S e conseqüente formação da espécie S^{2-} (pH em torno de 13,5).

No início do cozimento Kraft, em virtude da alta carga de álcali ativo, o pH é cerca de 14 e, conseqüentemente, mais da metade do enxofre está no estado ionizado, como S^{2-} . Entretanto, à medida que o cozimento progride, o OH^- é continuamente consumido em reações com os componentes da madeira e o S^{2-} é hidrolisado em HS^- e OH^- . Após cerca de 1-1,5 horas de cozimento, quando o pH diminui para 12,5, 90% do S^{2-} estão hidrolisados para HS^- e OH^- . Considerando que num cozimento normal o pH não diminui abaixo de 11, ou talvez 10,5, a formação de H_2S é desprezível.

Apesar de várias substâncias químicas estarem presentes num licor de cozimento Kraft, as únicas ativas nas reações de polpação são as espécies OH^- , HS^- e o S^{2-} .

O HS^- e o S^{2-} são específicos para as reações de degradação da lignina, e não degradam os carboidratos, enquanto o OH^- reage e causa a degradação tanto da lignina como dos carboidratos. Durante o cozimento, ocorre uma situação ideal, à medida que o cozimento progride e os carboidratos ficam mais expostos ao licor de cozimento, as concentrações de HS^- e o S^{2-} decrescem e a concentração de HS^{2-} aumenta, até o máximo, permanecendo constante durante o resto do tempo de cozimento [8].

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram o comportamento das espécies iônicas do enxofre em relação ao pH do meio e o consumo dos principais componentes do licor, durante o processo de polpação.

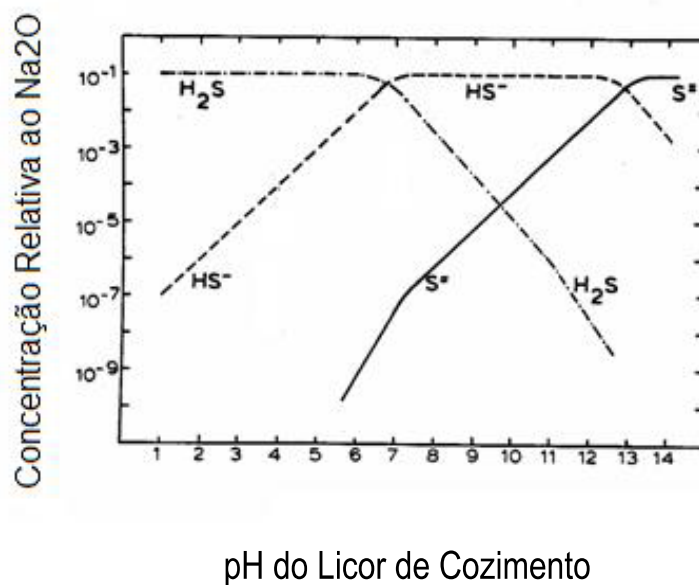


Figura 2.1 Representação da concentração relativa do H_2S , HS^- e S^{2-} para diferentes níveis de pH [7].

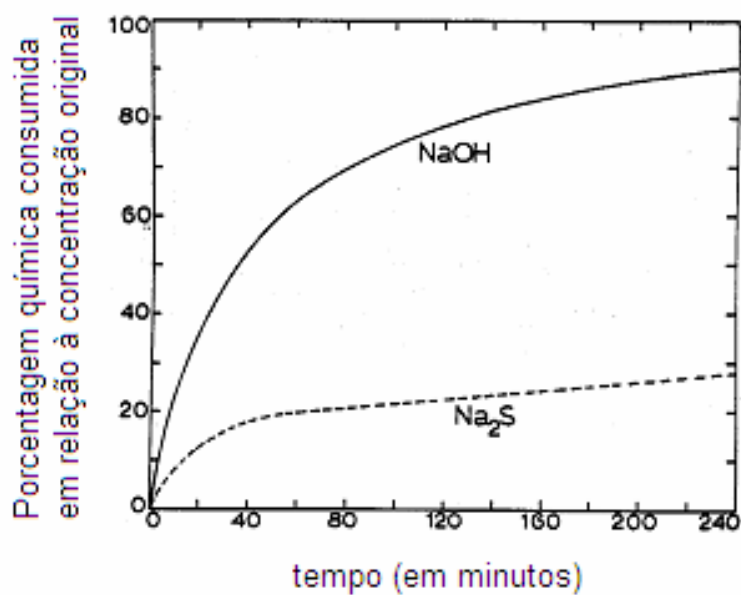


Figura 2.2 Consumo do licor durante o processo Kraft de polpação [7].

Desta forma, através da atuação química das espécies HS^- , S^{2-} e OH^- e através dos efeitos da temperatura e da descompressão, são obtidas as fibras de celulose da madeira.

2.2 SOLDAGEM POR ELETRODO REVESTIDO

O ambiente de operação dos digestores é extremamente corrosivo. Eles estão sujeitos a perdas de metal consideráveis. Quando a espessura da parede aproxima-se do valor mínimo ditado pela norma, devem ser substituídos ou restaurados. Um procedimento de manutenção utilizado pelas indústrias de papel e celulose [2], e aplicado pela Iguaçu Celulose, Papel S.A, é o revestimento por deposição de solda utilizando a soldagem por eletrodo revestido. É um método bastante aplicado também pelas indústrias petroquímicas para recuperação de equipamentos tais como vasos de pressão, devido a sua alta versatilidade e relativo baixo custo [9].

Neste processo de soldagem, a união dos metais é produzida pelo calor do arco elétrico criado entre um eletrodo metálico consumível revestido e a peça a soldar (Figura 2.3) [10,11].

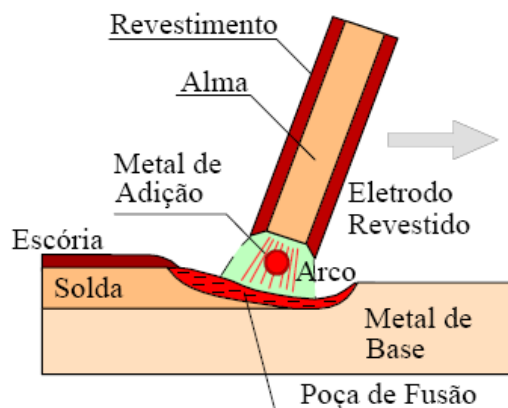


Figura 2.3 Esquema básico do processo de soldagem com eletrodo revestido [10].

O revestimento é consumido junto com o eletrodo pelo calor do arco desempenhando funções fundamentais ao processo de soldagem como, por exemplo, a estabilização do arco, a proteção do metal fundido pela formação de escória e de gases e a adição de elementos de liga e de desoxidantes à poça de fusão [10].

2.2.1 ELETRODO REVESTIDO

Os revestimentos dos eletrodos são constituídos de uma mistura a base de rutilo, carbonato de cálcio, celulose, fluoretos, além de produtos ativos (pó de ferro), elementos de liga e de um aglomerante tal como silicato de potássio ou de sódio.

A alma do eletrodo tem várias funções importantes, sendo as principais delas estabelecer o arco e fornecer o metal de adição para a solda [12].

Existem várias classificações de eletrodos, sendo no Brasil mais utilizada normas da American Welding Society (AWS). Basicamente a classificação AWS A5.1 e A5.5, consiste em:

$$E \text{ } XXYZ - S \quad (2.4)$$

Onde: E significa eletrodo; XX o limite de resistência mínimo do metal depositado em ksi; Y a posição de soldagem; Z o tipo de corrente, penetração e tipo de revestimento; S a composição química do metal de solda, principalmente para eletrodos de aços de baixa liga [12].

Quanto ao tipo de revestimento existem basicamente 4 classes de eletrodos:

- Revestimento celulósico (finais 0 e 1): penetração profunda, boa taxa de deposição, boa utilização em todas as posições, escória fina e de fácil remoção. Alto teor de hidrogênio dissolvido no metal de solda, portanto não é recomendável para aços de alta resistência e baixa liga. Devido à alta penetração e facilidade de operação (inclusive na posição vertical descendente) é o tipo de eletrodo preferido para oleodutos e gasodutos [12]. Elevada produção de gases resultantes da combustão dos materiais orgânicos (principalmente a celulose), CO_2 , CO , H_2 , H_2O . Não devem ser ressecados [13].
- Revestimento rutílico (finais 2, 3 e 4): seu principal componente é o TiO_2 . Penetração e taxa de deposição mediana. Fácil de operar e de remover a escória. Apresenta cordão de bom acabamento. Indicado para serviços gerais. Não é recomendável para aços de baixa liga e alta resistência ou grandes espessuras [12]. Requer ressecagem à temperatura relativamente baixa para que o metal de solda não apresente porosidades grosseiras. O metal de solda pode apresentar nível de hidrogênio alto (até 30mL / 100g de metal depositado) [13].
- Revestimento básico (finais 5, 6 e 8): a principal propriedade é o baixo teor de hidrogênio dissolvido no metal depositado (5 a 10ml / 100g de metal depositado), conseguido pela adição de ingredientes inorgânicos (principalmente o carbonato de cálcio) e por meio de secagem em temperatura elevada. Metal de solda altamente desoxidado e com baixo nível de inclusões complexas de sulfetos e fosfetos. Apresenta as melhores propriedades mecânicas, sendo indicado para aços de baixa liga e alta resistência. Escória fluida e facilmente destacável. Apresenta arco estável, podendo ser usado em qualquer posição. Com adição de pó de ferro aumenta-se a taxa de deposição. Deve sofrer ressecagem antes da utilização [12,13].
- Revestimento de óxido de ferro/silicatos (final 7): constituído basicamente de óxidos de ferro e manganês. Produz escória oxidante, abundante e de

fácil destacamento. É um tipo de eletrodo pouco usado. Apresenta depósito com boa ductilidade e acabamento. Alta taxa de deposição e baixa resistência ao impacto [12,14].

2.2.2 CARACTERÍSTICAS INDIVIDUAIS DOS ELETRODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

- **eletrodos E6013** contêm um grande percentual de dióxido de titânio (rutilo – TiO_2) em seu revestimento. São projetados para ter um arco de baixa penetração, permitindo que metais de pequena espessura sejam soldados sem furar a peça. O revestimento contém compostos de potássio suficientes para estabilizar o arco na soldagem com corrente alternada (CA). Uso geral, todos os tipos de juntas, em todas as posições, produzindo cordões de excelente acabamento; soldagem de chapas navais, estruturas metálicas, construções em geral; bom desempenho em chapas galvanizadas, juntas mal preparadas e ponteameto [13,15].
- **eletrodos E7018** são a versão mais moderna do eletrodo de baixo hidrogênio. Adição de quantidades consideráveis de pó de ferro ao revestimento para um arco mais suave e com menos respingos. Esse balanço de ingredientes do revestimento resulta em melhor estabilidade e direção do arco, e facilidade de manuseio em todas as posições. Uso geral em soldagem de grande responsabilidade, depositando metal de alta qualidade; todos os tipos de juntas; alta velocidade e boa economia de trabalho; indicado para estruturas rígidas, vasos de pressão, construções navais, aços fundidos, aços não ligados de composição desconhecida, etc [13,15].

2.2.3 PROCEDIMENTOS DE SOLDAGEM

Na soldagem manual com eletrodos revestidos, os parâmetros de soldagem compreendem basicamente o tipo e diâmetro do eletrodo, o tipo, a polaridade e o valor da corrente de soldagem, a tensão aplicada e o comprimento do arco, a velocidade de soldagem e a técnica de manipulação do eletrodo.

O tipo de corrente e a polaridade afetam a forma e as dimensões da poça de fusão, a estabilidade do arco e o modo de transferência de metal de adição. Em geral, a soldagem manual com polaridade inversa produz uma maior penetração enquanto que, com polaridade direta, a penetração é menor, mas a taxa de fusão é maior. Com corrente alternada, a penetração e a taxa de fusão são intermediárias, mas a estabilidade do processo pode ser inferior. Por outro lado, a soldagem com CA apresenta menos problemas de sopro magnético, sendo melhor para a soldagem com eletrodos e correntes maiores [10].

2.2.4 APORTE TÉRMICO

Na soldagem a arco elétrico o aporte térmico (ou energia de soldagem) é definido como o calor cedido à junta soldada por unidade de comprimento e é calculado pela equação:

$$\text{Aporte térmico} = \frac{\text{Tensão} \times \text{Corrente}}{\text{Velocidade de soldagem}} \quad (2.5)$$

Para um dado diâmetro de eletrodo, a faixa de corrente em que este pode ser utilizado depende do tipo e da espessura do seu revestimento. A Tabela 2.2 ilustra faixas usuais de corrente em função do diâmetro para eletrodos celulósicos, rutilícos e básicos. O valor mínimo de corrente pode ser determinado pelo

aumento da instabilidade do arco, e o valor máximo, pela degradação do revestimento durante a soldagem devido ao seu aquecimento excessivo por efeito Joule. A forma ideal de se obter a faixa de corrente para um eletrodo é através da consulta do certificado do eletrodo emitido por seu fabricante [10].

Tabela 2.2 Tipo e faixa de corrente ilustrativa para diferentes eletrodos revestidos [10].

Tipo de eletrodo	Tipo de corrente	Diâmetro (mm)	Faixa de corrente (A)	
			mínimo	máximo
E6010 celulósico	CC+	2,5	60	80
		3,2	80	140
		4,0	100	180
		5,0	120	250
E6013 rutílico	CA $\geq$ 50A CC+ ou -	2,5	60	100
		3,2	80	150
		4,0	105	205
		5,0	155	300
E7018 básico	CA $\geq$ 70A CC+	2,5	65	105
		3,2	110	150
		4,0	140	195
		5,0	185	270

2.3 MICROESTRUTURA DOS METAIS DE SOLDA

Várias curvas de transformação de resfriamento contínuo representam esquematicamente o desenvolvimento microestrutural do metal de solda para aços de baixo carbono e aços de baixa liga. A Figura 2.4 apresenta um diagrama proposto por Onsoien et al [16]. Os hexágonos representam seções transversais de grãos de austenita no metal de solda. Com o resfriamento da austenita para temperaturas mais baixas, a ferrita nucleia nos contornos de grão e cresce

interiormente. Esta ferrita de contorno de grão é também denominada ferrita alotriomórfica, significando que é uma ferrita sem forma regular [16].

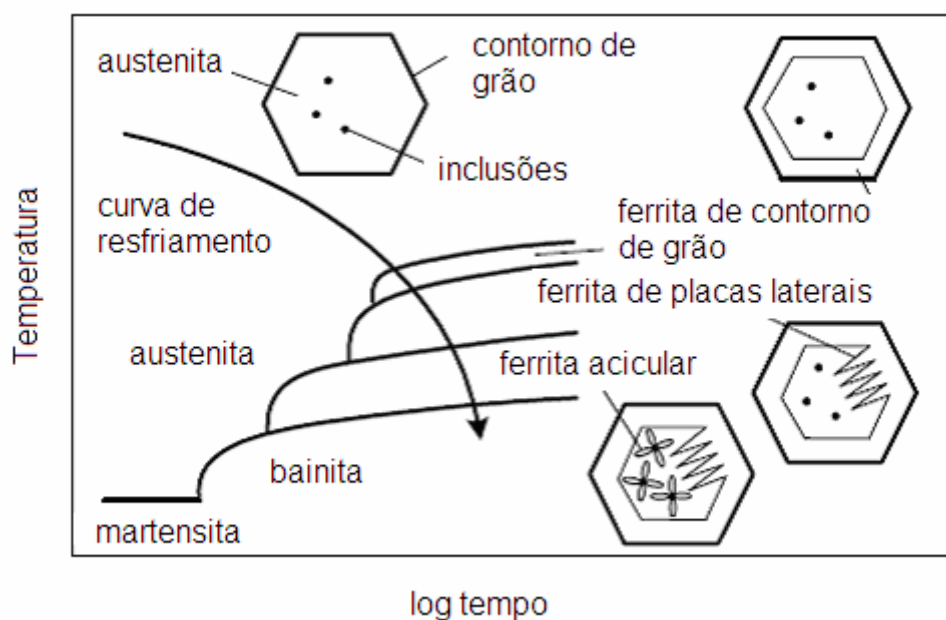


Figura 2.4 Curva de resfriamento contínuo esquemática para metal de solda de aços baixo carbono [16].

A temperaturas mais baixas, a mobilidade da frente de crescimento planar da ferrita de contorno de grão diminui, e a ferrita Widmanstätten, também chamada de ferrita de placas laterais, se forma. Essas placas laterais podem crescer mais rápido porque o carbono, ao invés de acumular à frente de crescimento, desloca-se para as laterais. A temperaturas mais baixas, novos grãos de ferrita nucleiam nas partículas de inclusão, com orientação randômica, são as denominadas ferritas aciculares. Dependendo da taxa de resfriamento, pode ocorrer a formação de bainita e martensita. A Figura 2.5 mostra a microestrutura do metal de solda de um aço baixa liga. Na Figura 2.5(a) observam-se as regiões de ferrita de contorno de grão (A), ferrita Widmanstätten

(C) e ferrita acicular (D) e na Figura 2.5(b), bainita superior (E) e bainita inferior (F). Também é encontrada ferrita poligonal (B) (intragranular) [16].

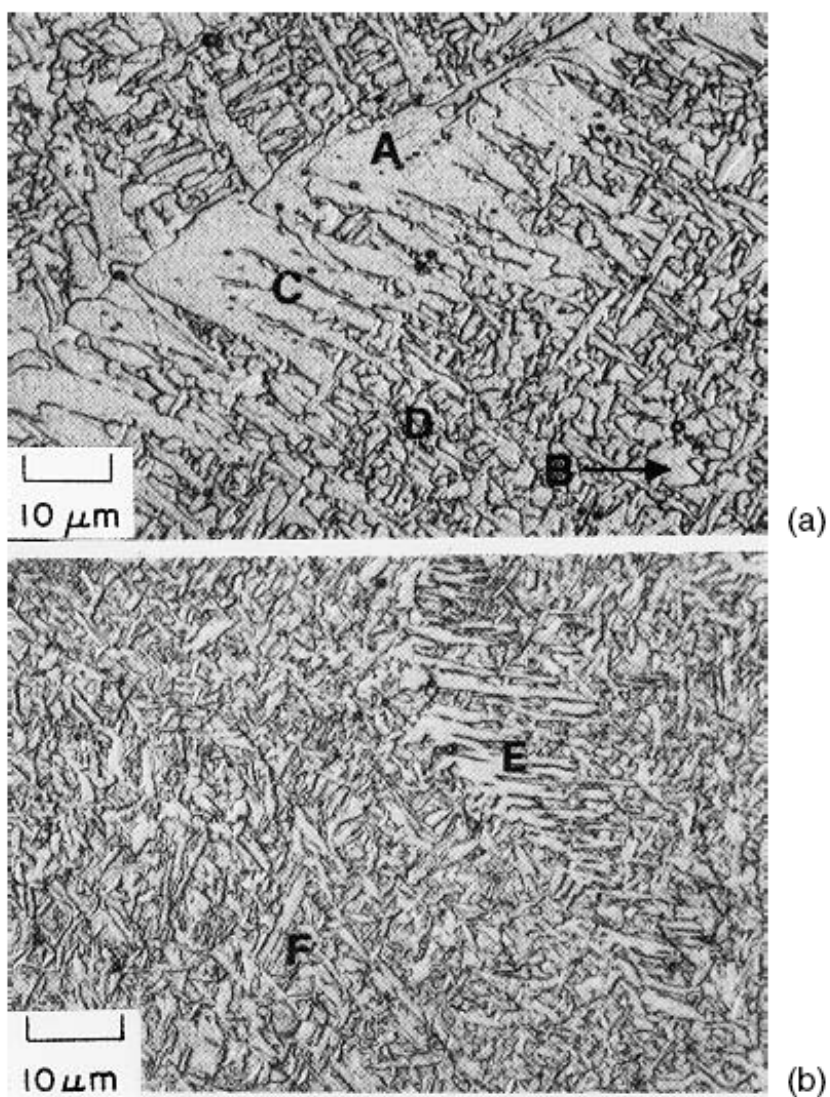


Figura 2.5 Microestruturas típicas de metal de solda em aços baixo carbono [16].

2.4 MICROESTRUTURA DAS SOLDAS DE MÚLTIPLOS PASSES

A junta soldada por eletrodo revestido usualmente é completada pela deposição de camadas de passes de soldagem da base para o topo da junta e aplicação de reforço na raiz [17].

Portanto, cada cordão de solda é tratado termicamente pelo cordão subsequente. O comportamento da transformação das zonas reaquecidas e da zona termicamente afetada são idênticos, resultando em microestruturas que podem ser divididas em quatro regiões: a região de crescimento de grão, a região de refino de grãos, a região transformada parcialmente, e a zona temperada. Exemplos dessas regiões em uma junta soldada de aço carbono são mostradas na Figura 2.6 [17].



Figure 2.6 Aço A36, soldagem por eletrodos revestidos, múltiplos passes. Composição micrográfica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) mostrando (da esquerda para a direita) metal base, região temperada, região transformada parcialmente, região de refino de grão, região de crescimento de grãos, linha de fusão e zona de fusão. Ataque nital 2% [17].

Apesar dos curtos tempos a elevadas temperaturas do aquecimento em soldagem, pode-se conseguir um forte efeito de revenimento na ZTA, que

depende das temperaturas de transformação no aquecimento do material. Para isso existem técnicas de procedimentos de reparo por soldagem em que não há exigência de tratamento térmico posterior [18].

2.5 CORROSÃO EM DIGESTORES

Os ambientes de operação dos digestores são muito severos para os materiais. A natureza cíclica da operação submete os aços carbono ao estado ativo no início de cada cozimento, tornando-os passivos com o prosseguimento do cozimento [3,4, 19 ,20]. A mudança de transição ativo/passivo resulta em substanciais perdas de metal. A proporção de licores branco e negro adicionados é um fator importante, sendo que quanto maior a quantidade de licor branco, mais corrosivo é o digestor [3]. A Figura 2.7 mostra curvas de polarização para aço carbono em licores de cozimento branco e verde. A densidade de corrente necessária para passivar o aço em licor branco foi aproximadamente 100 vezes maior do que para o licor verde [20].

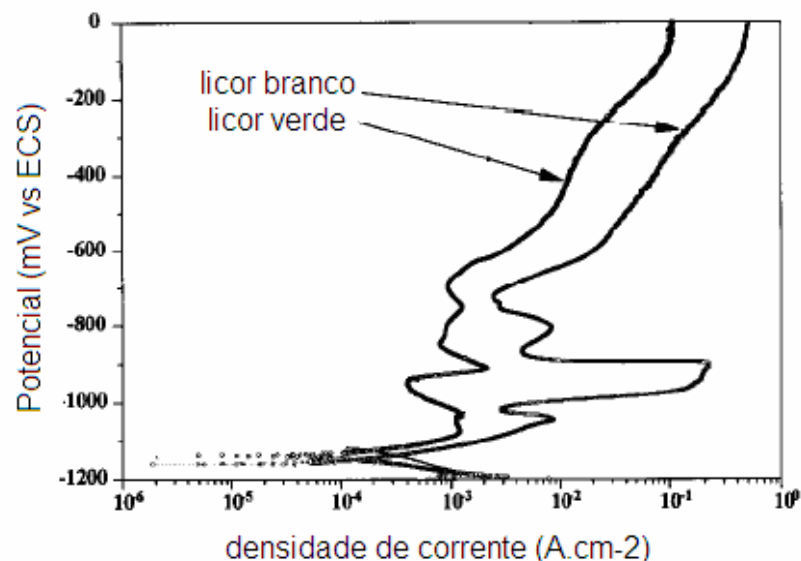


Figure 2.7 Curvas de polarização para o aço ASTM A 285 Grau C em licores de cozimento branco e verde. Temperatura de 90°C, taxa de varredura de 1 mV/s [20].

No início do cozimento, quando o licor é mais concentrado em hidróxidos e sulfetos, o digestor está no estado ativo com potenciais de corrosão muito baixos. Durante o aquecimento, o potencial de corrosão aumenta gradualmente para valores de passivação até a temperatura de cozimento ser alcançada (170°C). Pode ocorrer um retorno ao estado ativo antes do final do cozimento, conforme o licor se torna empobrecido em hidróxidos [21].

Resultados comprovam que quanto maior a sulfidez (Na_2S) do licor, mais corrosivos serão os aços carbono [5]. Para o teor de polissulfetos (S_x^{-2}), sabe-se que é um oxidante capaz de aumentar a taxa de corrosão de aços carbono quando em baixas concentrações, mas quando em altas concentrações (2 g/L), passivam os aços, reduzindo a corrosão [20].

Os aços carbono disponíveis atualmente para fabricação de digestores contêm adições de Si que são prejudiciais à resistência a corrosão. Os antigos aços ASTM A 285 Grau C “modificados” com baixíssimos teores de Si (0,02%) já não são mais fabricados devido ao mercado ser relativamente pequeno. Aços da

classe ASTM A 516 Grau 60 (0,15 a 0,30% de Si) são também muito utilizados para construção de digestores e apresentam taxas de corrosão maiores do que os da classe ASTM A 285 Grau C [1,3,5,6,19,22]. O eletrodo E7018, o mais comumente utilizado na soldagem por eletrodo revestido, contém usualmente metal de deposição com 0,6% Si, além disso, a microestrutura colunar das soldas tem baixa resistência a corrosão, colaborando para a corrosão acentuada dessa região. O uso de metal de solda de baixo Si (por exemplo E6010) nos passes finais tem sido utilizado em novos digestores [1,3].

Os digestores descontínuos de aço carbono estão sujeitos a corrosão por perda de espessura uniforme, a aparência da corrosão podendo variar de lisa e uniforme a presença de alvéolos, rugosidades, sulcos verticais alinhados nas regiões abaixo de entradas de bicos de termopares. Um problema que pode ocorrer é o esguicho de licor na parede quente do digestor, o que é particularmente agressivo, danificando o filme passivante formado no cozimento anterior e reativando a superfície durante os estágios iniciais do novo cozimento. O trincamento devido à corrosão sob tensão cáustica ocorre raramente, devido à natureza cíclica do processo, que evita que o potencial se situe dentro da faixa crítica da ocorrência da corrosão sob tensão. As medidas de proteção à corrosão nos digestores incluem: proteção anódica, uso de chapas cladeadas com aços inoxidáveis, revestimento por deposição de solda de aços inoxidáveis de alto teor de cromo, aplicação de revestimentos por aspersão térmica ou uma combinação dessas alternativas [3,4,5,19,22,23]. Para construção de novos digestores, o uso de aços inoxidáveis duplex (austeníticos/ferríticos) oferece uma vida útil longa, com baixa necessidade de manutenção [3,4,5,19,22,24].

A substituição de aço carbono por aços inoxidáveis austeníticos da série 300 pode não ser economicamente vantajosa, devido à necessidade de grandes espessuras, pois o ambiente de processo envolve altas temperaturas e pressões [4]. Além disso, têm-se relatos de insucesso no uso desses materiais, como a corrosão intergranular de chapas cladeadas submetidas à faixa de temperatura de

sensitização durante tratamento térmico pós-soldagem na construção do digestor [25] ou devido aos ciclos térmicos impostos pela soldagem multipasses [1].

Os aços inoxidáveis duplex do tipo 2205 estão sendo cada vez mais implementados pelas indústrias de processo, devido aos altos teores de Cr, fator determinante para a excelente resistência a corrosão. Esta classe de aços também possui melhores propriedades mecânicas do que os aços da série 300, não necessitando altas espessuras de parede, sendo, portanto, mais viável economicamente como material para a construção de digestores [4,5,22,26], cladagem (3 a 6 mm) ou deposição de solda (4 a 5 mm) [3]. Em licores tipo Kraft, a adição de molibdênio aumenta a taxa de corrosão para os aços duplex. Sugere-se que o teor de Cr mínimo requerido para uma boa resistência a corrosão seja de 25% [3,19,22,26], e ainda foi verificado que no processo corrosivo dos aços duplex, a fase austenita é preferencialmente corroída, devido ao menor teor de cromo do que a fase ferrita [19,26].

2.6 DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A taxa de corrosão ou de penetração pode ser obtida pela perda dimensional da espessura do corpo de prova em função do tempo em que este material está exposto a um determinado meio eletrolítico. A perda de massa é um método aplicável aos corpos de prova ensaiados em meios corrosivos ou não. Entretanto, muitas vezes estes ensaios são prolongados, necessitando de um tempo longo de exposição do material no meio. A técnica eletroquímica apresenta vantagens, pois a partir de polarizações anódicas e catódicas dos corpos de prova na solução eletrolítica, é possível obter resultados das taxas de corrosão em tempos bem mais curtos.

A taxa de reação para um processo de oxidação-redução, é função do sobrepotencial, η . Para um processo controlado por transferência de carga, a corrente de corrosão i é descrita pela equação de Butler-Volmer [27]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.6)$$

Onde :

- i_0 é a densidade de corrente de troca (as taxas das reações de oxidação e redução são iguais, condição de equilíbrio);
- α é o coeficiente de transferência de carga ou fator de simetria;
- n é o número total de elétrons envolvidos no processo de oxidação-redução.

Quando um eletrodo está em equilíbrio com a solução, a taxa da reação catódica por unidade de área é igual a da reação anódica e não há transferência de carga; o potencial do eletrodo estará então em equilíbrio e é dito estar despolarizado:

$$i_a = i_c = i_0 \quad (2.7)$$

e o sobrepotencial é dado por

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.8)$$

Assim, o sobrepotencial (η) é definido como a diferença entre o potencial aplicado no eletrodo (E) e o seu valor de equilíbrio (E_{eq}).

Para um processo catódico no qual o eletrodo é polarizado até um potencial E_c , teremos que:

$$i_c > i_a \quad (2.9)$$

onde i_c é a densidade de corrente catódica que resulta quando E_c é mais negativo que o potencial de equilíbrio E_{eq} , e por definição:

$$\eta_c = E_c - E_{eq} \quad (2.10)$$

E, desde que para uma reação catódica $E_c < E_{eq}$, então $\eta_c < 0$, isto é, é sempre negativo.

Similarmente, para um processo anódico, $i_a > i_c$, então:

$$\eta_a = E_a - E_{eq} \quad (2.11)$$

Desde que $E_a > E_{eq}$, teremos que $\eta_a > 0$, isto é, sempre positivo.

Se a reação estiver ocorrendo a uma taxa finita, o potencial do eletrodo será polarizado para potenciais E_p (potencial polarizado) e desde que $E_p = \eta_c + E_{eq}$, a equação 2.6 para um processo catódico onde os potenciais aplicados são negativos, o segundo termo pode ser desprezado e a equação torna-se:

$$i_c = i_0 \exp\left[\frac{-\alpha nF}{RT} \eta_c\right] \quad (2.12)$$

Contudo, se η é positivo, o primeiro termo diminui, enquanto que o segundo termo aumenta, e para valores elevados de η ($\eta \gg 0$) a equação pode ser simplificada para:

$$i_a = i_0 \left[\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_a\right] \right] \quad (2.13)$$

Para sobrepotencias pequenos ($\eta \rightarrow 0$), a equação 2.6 pode ser simplificada usando a identidade:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \dots$$

e utilizando apenas os dois primeiros termos da identidade, teremos:

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.14)$$

que reduz para:

$$i = \frac{i_0 n F \eta}{RT} \quad \text{ou} \quad \eta = \frac{RT i}{n F i_0} \quad (2.15)$$

mostrando que η em função de i é linear com uma inclinação de $\frac{RT}{n F i_0} = R_{TC}$

para valores de sobrepotencial próximos de zero. A equação 2.15 é aplicável tanto para reações anódicas quanto para reações catódicas.

A inclinação da reta $\frac{RT}{n F i_0}$ é denominada de resistência de transferência de carga, R_{TC} . Outros parâmetros importantes podem ser obtidos a partir das equações 2.12 e 2.13. Assim, se desenvolvermos matematicamente a equação 2.12, referente a corrente catódica teremos:

$$i_c = i_0 \left[\exp \left[\frac{(-\alpha) n F}{RT} \eta_c \right] \right] \quad (2.12)$$

então :

$$\ln i_c = \ln i_0 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta_c \quad (2.16)$$

ou

$$2,3\log i_c = 2,3\log i_o - \frac{\alpha nF}{RT} \eta_c \quad (2.17)$$

dividindo a equação 2.17 por 2,3 teremos:

$$\log i_c = \log i_o - \frac{\alpha nF}{2,3RT} \eta_c \quad (2.18)$$

Representando $\log i_c$ em função de η_c teremos uma inclinação da reta com valor constante $-\frac{\alpha nF}{2,3RT}$, que é denominado de coeficiente de Tafel catódico (β_c).

De forma análoga para os processos anódicos, obtemos a inclinação $\frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT}$, denominada coeficiente de Tafel anódico (β_a).

É conhecido que existe uma relação linear entre potencial e a densidade de corrente catódica e anódica aplicada, desde que os valores de potencial sejam pequenos [27]. Contudo, o reconhecimento da importância deste comportamento é devido a Stern et al [28], que empregaram o termo polarização linear para descrever a linearidade da curva η - i na região do potencial de corrosão (E_{corr}). A inclinação desta reta, $\Delta E/\Delta i$, é denominada de resistência a polarização, R_p .

Stern-Geary [28], com base em análises detalhadas das curvas de polarização das reações catódicas e anódicas envolvidas na corrosão metálica, e assumindo que ambas reações são controladas pela transferência de carga e que a queda ôhmica iR envolvida na determinação do potencial é desprezível, derivou a seguinte expressão:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} = 2,3 * \left(\frac{\beta_a + |\beta_c|}{\beta_a * \beta_c} \right) * i_{corr} \quad (2.19)$$

ou seja:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 \times R_p \times (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (2.20)$$

onde R_p é a resistência a polarização determinada para potenciais próximo ao potencial de corrosão, e β_a e β_c são as constantes de Tafel. Esta equação mostra que a taxa de corrosão é inversamente proporcional a R_p (ou diretamente proporcional a inclinação recíproca da curva $\Delta E - \Delta i$), e que a corrente de corrosão pode ser determinada desde que as constantes de Tafel sejam conhecidas.

Stern e co-autores, selecionando valores arbitrários de constante de Tafel, mostraram que as taxas de corrosão determinadas pelo método da resistência de polarização foram idênticas com as taxas determinadas pelo método de perda de massa.

Desta forma, as taxas de corrosão (cm/ano) das amostras ensaiadas neste trabalho podem ser calculadas a partir da equação (ver Apêndice A):

$$Tx..Corrosão = \frac{I_{corr} \times \text{PesoEquiv} \times t}{\text{Densidade} \times A \times F} \quad (2.21)$$

onde:

- I_{corr} = Corrente de Corrosão (A)
- Peso Equiv. = Massa Atômica / n° elétrons transferidos
- t = tempo em segundos referente a um ano.
- d = Densidade do material (g/cm³)
- A = Área do eletrodo (cm²)
- F = Constante de Faraday (96487 C/mol)

Os valores das taxas de corrosão determinados foram obtidos considerando a corrosão nos corpos de prova do tipo uniforme.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO ASTM A 285 Grau C

As amostras de aço ASTM A 285 Grau C utilizadas no trabalho foram fornecidas pela USIMINAS, todas as amostras sendo do mesmo lote de fabricação e com espessura de 25,4 mm. Esta especificação ASTM compreende chapas de aços médio carbono empregados em vasos de pressão soldados por fusão. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam suas propriedades mecânicas e a composição química [29].

Tabela 3.1 Propriedades mecânicas do aço ASTM A 285 Grau C.

Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento mín (MPa)	Alongamento (%)
380-515	205	27

Tabela 3.2 Composição química do aço ASTM A 285 Grau C.

Elemento % (peso)	C máx	Fe mín	Mn máx	P máx	S máx
Composição	0,28	98,75	0,9	0,035	0,035

3.2 SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Soldas de múltiplos passes foram produzidas pelo processo de eletrodo revestido. A execução do procedimento de soldagem foi realizada na Empresa Iguaçu Celulose, por soldadores qualificados. Para cada tipo de eletrodo foram confeccionados dois corpos de prova, um com valores de corrente mínimos e outro com valores máximos das faixas recomendadas, com a finalidade de variar o aporte térmico para cada corpo de prova. Os eletrodos utilizados não sofreram nenhum tipo de ressecagem, sendo aplicados nas soldagens quando recém tirados das embalagens. As composições químicas, propriedades e especificações de trabalho dos eletrodos, emitidos pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Características dos eletrodos utilizados no processo de soldagem.

Eletrodo	Metal depositado (% em peso)	Resistência à tração (MPa)	Tensão / tipo de corrente	Diâmetro (mm)	Faixa de corrente (A)
E 7018	C 0,07 Si 0,50 Mn 1,30	530 – 590	20 – 30 V CA $\geq$ 70 V CC+	2,5 3,25	65 – 105 110 – 150
E 6013	C 0,07 Si 0,20 Mn 0,35	480 – 520	18 – 28 V CA $\geq$ 50 V CC+ ou -	2,5 3,25	60 – 100 80 – 150

Os eletrodos utilizados foram AWS E 7018 e AWS E 6013, com diâmetro ($\varnothing$) 2,5 mm para a raiz e com $\varnothing$ 3,25 mm para o enchimento e acabamento. O

eletrodo AWS E7018 é comumente utilizado pela Iguaçu Celulose na manutenção dos digestores. A escolha do eletrodo AWS E6013 teve como objetivo estudar a resistência à corrosão dessa classe de eletrodos em licor alcalino, devido ao seu menor teor de silício. Este eletrodo é de média penetração, requer ressecagem à baixa temperatura, possui TiO_2 em seu revestimento, escória de fácil remoção, baixo custo, indicado para passes de enchimento [30].

Os chanfros foram preparados pelo processo de esmerilhamento. As chapas, com dimensões de 200 x 100 x 25,4 mm cada uma, foram submetidas à soldagem sem nenhum tipo de restrição quanto à fixação e nenhum tratamento térmico após a operação de soldagem foi realizado. A Figura 3.1 ilustra esquematicamente o chanfro e o posicionamento das chapas para o aço ASTM A 285 Grau C.

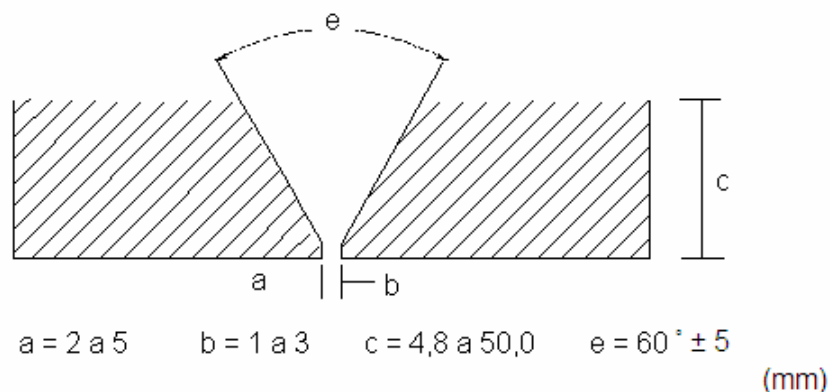


Figura 3.1 Chanfro obtido e o posicionamento das chapas para o aço ASTM A 285 Grau C.

As Especificações dos Procedimentos de Soldagem (EPS) utilizadas estão apresentadas nas Figuras 3.2 e 3.3.

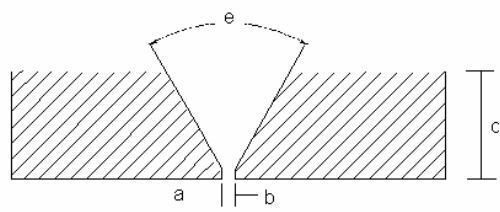
ESPECIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM						
Processo de Soldagem: SMAW (ELETRODO REVESTIDO) Tipo: MANUAL						
METAIS DE BASE						
Espec.: ASTM A 285 GRAU C						
P N°:1						
ESPESSURAS: 25,0 mm						
DIÂMETROS: QUALQUER						
OUTROS: N/A						
ABRANGE JUNTA: GOIVAGEM NA RAIZ E COM CONTRA SOLDA						
METAIS DE ADIÇÃO						
PASSE	ESPEC (SFA)	CLASSE (AWS)	N° F	N° A	DIÂMETRO	MARCA COMERCIAL
RAIZ	5.1	E 7018	4	1	2,5	OK 48.04
ENCH.	5.1	E 7018	4	1	3,25	OK 48.04
ACAB.	5.1	E 7018	4	1	3,25	OK 48.04
POSIÇÃO DO CHANFRO: 1G						
PRÉ / PÓS AQUECIMENTO						
TEMP. PRÉ-AQUEC.: Ambiente (23°C)				TEMP. INTERPASSES: MAXIMA 250°C		
TEMP. PÓS-AQUEC.: N/A				TÉCNICA: N/A		
TRATAMENTO TÉRMICO PÓS SOLDAGEM						
TAXA AQUEC.: N/A			TEMPO T.T.: N/A			CONTROLE ATÉ: N/A
TEMPERATURA T.T.: N/A			TAXA RESF.: N/A			OUTROS: N/A
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS						
PASSES	TIPO DE CORRENTE	POLARIDADE	TENSÃO (V)	INT. CORRENTE (A)	VELOCIDADE DE SOLDAGEM (cm/min)	
RAIZ	CONTINUA	DIRETA (+)	20 a 30	65-105	N/A	
ENCH.	CONTINUA	DIRETA (+)	20 a 30	110-150	N/A	
ACAB.	CONTINUA	DIRETA (+)	20 a 30	110-150	N/A	
TÉCNICA DE SOLDAGEM						
PASSES	TIPO DE CORDÃO	OSCILAÇÃO	ELETRODO MULTIP. OU SIMPLES	VELOCIDADE TRABALHO (cm/min)		
RAIZ	RETILINEO	NA	Simples	N/A		
ENCH.	OSCILANTE	3 X DIAM.	Simples	N/A		
ACAB.	OSCILANTE	3 X DIAM.	Simples	N/A		
Aplicável a qualquer tipo de chanfro / junta em soldas de topo e de ângulo, na soldagem de fabricação, reparos ou recomposição superficial						

Figura 3.2 EPS utilizada na soldagem com o eletrodo AWS E 7018.

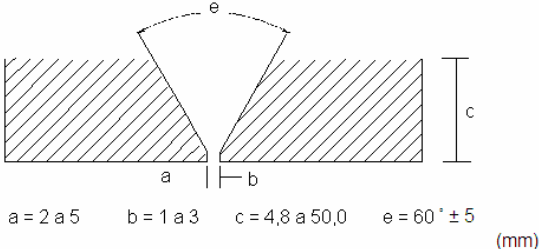
ESPECIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM						
Processo de Soldagem: SMAW (ELETRODO REVESTIDO) Tipo: MANUAL						
METAIS DE BASE						
Espec.: ASTM A 285 GRAU C						
P N°:1						
ESPESSURAS: 25,0 mm						
DIÂMETROS: QUALQUER						
OUTROS: N/A						
ABRANGE JUNTA: GOIVAGEM NA RAIZ E COM CONTRA SOLDA						
METAIS DE ADIÇÃO						
PASSE	ESPEC (SFA)	CLASSE (AWS)	N° F	N° A	DIÂMETRO	MARCA COMERCIAL
RAIZ	5.1	E 6013	4	1	2,5	OK 46.00
ENCH.	5.1	E 6013	4	1	3,25	OK 46.00
ACAB.	5.1	E 6013	4	1	3,25	OK 46.00
POSIÇÃO DO CHANFRO: 1G						
PRÉ / PÓS AQUECIMENTO						
TEMP. PRÉ-AQUEC.: Ambiente (23°C)				TEMP. INTERPASSES: MAXIMA 250°C		
TEMP. PÓS-AQUEC.: N/A				TÉCNICA: N/A		
TRATAMENTO TÉRMICO PÓS SOLDAGEM						
TAXA AQUEC.: N/A			TEMPO T.T.: N/A			CONTROLE ATÉ: N/A
TEMPERATURA T.T.: N/A			TAXA RESF.: N/A			OUTROS: N/A
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS						
PASSES	TIPO DE CORRENTE	POLARIDADE	TENSÃO (V)	INT. CORRENTE (A)	VELOCIDADE DE SOLDAGEM (cm/min)	
RAIZ	CONTINUA	DIRETA (+)	18 a 28	60-100	N/A	
ENCH.	CONTINUA	DIRETA (+)	18 a 28	80-150	N/A	
ACAB.	CONTINUA	DIRETA (+)	18 a 28	80-150	N/A	
TÉCNICA DE SOLDAGEM						
PASSES	TIPO DE CORDÃO	OSCILAÇÃO	ELETRODO MULTIP. OU SIMPLES	VELOCIDADE TRABALHO (cm/min)		
RAIZ	RETILINEO	NA	Simples	N/A		
ENCH.	OSCILANTE	3 X DIAM.	Simples	N/A		
ACAB.	OSCILANTE	3 X DIAM.	Simples	N/A		
Aplicável a qualquer tipo de chanfro / junta em soldas de topo e de ângulo, na soldagem de fabricação, reparos ou recomposição superficial						

Figura 3.3 EPS utilizada na soldagem com o eletrodo AWS E 6013.

3.3 ENSAIO DE MICRODUREZA

Foram obtidas amostras em dimensões menores para fixação no equipamento. As superfícies foram lixadas, limpas e atacadas quimicamente para revelação macroestrutural das regiões. Foram executados ensaios de microdureza no sentido transversal à direção de soldagem nos corpos de prova. O ensaio teve início no metal de solda, caminhando em direção ao metal de base. O espaçamento entre as medições foi de 1 mm a partir da linha de fusão. Os testes foram realizados em um MicroDurômetro Shimadzu com uma carga de 2,942 N, escala HV 0,3 com tempo de aplicação da carga de 15 segundos.

3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO ELETROQUÍMICO

Amostras cilíndricas para ensaios eletroquímicos foram retiradas dos corpos de prova soldados utilizando um equipamento de eletroerosão por penetração da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus de Ponta Grossa. Este método minimiza o encruamento nas amostras, o que poderia influenciar os resultados dos testes caso tivesse sido utilizado processos de corte convencionais. Foram retiradas amostras das regiões do metal de solda (MS), da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal de base (MB) de cada corpo de prova soldado. Estes corpos cilíndricos constituíram os eletrodos de trabalho (E.T). A área da base destes cilindros foi de $0,192 \text{ cm}^2$ e a altura de aproximadamente 10 mm. Na área oposta à da base foi soldado um fio de cobre com solda à base de estanho. Logo após, estes corpos cilíndricos foram embutidos em resina acrílica autopolimerizável para facilitar o processo de polimento. O polimento da superfície do eletrodo de trabalho foi feito em lixas de carbeto de silício a partir de

uma granulação mesh 320, passando por granulações sucessivas, até a granulação fina mesh 1200.

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO PARA ALÍVIO DE TENSÕES

Embora não fosse mandatório o tratamento térmico de alívio de tensões para a espessura das chapas utilizadas, conforme código VIII da American Society of Mechanical Engineers (ASME), Divisão 1, Parágrafo UCS-56 (Requirements for Postweld Heat Treatment) [31], realizaram-se tratamentos térmicos de um lote das amostras a 650°C por 25 min em vácuo, com taxa de aquecimento e de resfriamento de aproximadamente 3 - 4°C/min. A temperatura utilizada é a recomendada pela ASME, para cada polegada (25,4 mm) de espessura, com um tempo de permanência de uma hora. No entanto, devido às amostras serem pequenas (cilíndricas, apenas 10 mm de comprimento), utilizou-se um tempo proporcional de apenas 25 min.

3.6 PROCEDIMENTO PARA MEDIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PELA TÉCNICA ELETROQUÍMICA

Os ensaios de medição das taxas de corrosão foram realizados em um Potenciostato PGSTAT 30 da Marca AUTOLAB. Para este ensaio, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de um eletrodo de referência (E.R) de calomelano saturado (ECS), um contra eletrodo (C.E) de platina, um eletrodo de trabalho (E.T) constituído pelo material a ser analisado e a solução de “licor branco”. As medidas foram determinadas para temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C e 75°C, sendo utilizado uma célula com câmara para termostatização. As temperaturas

foram obtidas pela passagem de um fluxo de água pela célula, através de um termostato da marca Brookfield, modelo TC-501. Antes de iniciar os testes para obter os potenciais de corrosão (E_{corr}), esperou-se o licor branco atingir a temperatura desejada para o teste, mantendo a solução aerada naturalmente. Após, imergiu-se o eletrodo de referência, o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo na solução do licor branco. Com todas as ligações elétricas conectadas, e equilibrada a temperatura nos componentes da célula, iniciou-se a leitura e o acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo. Este período de acompanhamento foi de 55 minutos [32], ao fim do qual o valor obtido foi considerado o valor do potencial de corrosão. Após a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), iniciou-se a micropolarização, partindo de 20 mV mais anódico do potencial de corrosão no sentido catódico até 20 mV mais positivo que o potencial de corrosão, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Esse ensaio permitiu determinar a resistência de polarização (R_p) para as amostras ensaiadas.

Após o ensaio de micropolarização, iniciou-se a macropolarização partindo do potencial de 150 mV mais anódico que o potencial de corrosão em direção a 150 mV mais catódico que o E_{corr} a uma velocidade de 1 mV/s. O resultado deste ensaio permitiu determinar os valores das constantes de Tafel anódica (β_a) e a catódica (β_c).

As varreduras de potenciais foram realizadas três vezes para cada amostra e em cada temperatura.

3.7 LICOR BRANCO

O licor branco de cozimento alcalino utilizado nos ensaios de corrosão foi fornecido pela empresa Iguaçu Celulose. A amostra teve a seguinte composição química [33]:

Tabela 3.4 Composição química do licor empregado no ensaio.

Produtos Químicos	Composição	Concentração
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	16,8 g/L
Álcali Total	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + 1/2 \text{Na}_2\text{SO}_3$	138,4 g/L
Álcali Efetivo	$\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$	106,4 g/L
Sulfidez	100 Na_2S / $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$	25%

Efetuuou-se a troca de licor da célula eletroquímica a cada aumento de temperatura dos ensaios.

3.8 ANÁLISE MACRO E MICROESTRUTURAL

Para análise macroestrutural as amostras foram seccionadas em dimensões menores para melhor manipulação conforme ilustra esquematicamente a Figura 3.4.

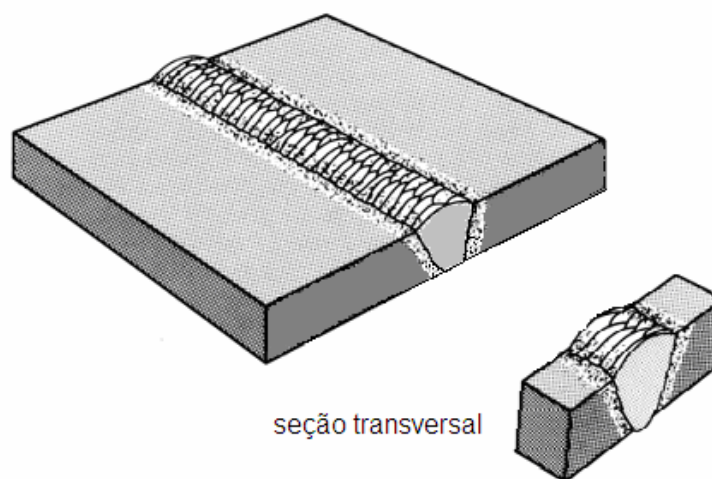


Figura 3.4 Seccionamento do corpo de prova para exame metalográfico [17] (adaptado).

A região da seção transversal ao cordão de solda das amostras foram lixadas em granulações sucessivas, de 80, 100, 150, 320, 400 até 600 mesh, polidas em alumina com granulometria de 1 e 0,3 μm e atacadas quimicamente em solução composta de 85 mL de água, 15 mL de HNO_3 e 5 mL de metanol, para revelação macroestrutural de soldas [17].

Para caracterização microestrutural as amostras cilíndricas retiradas por eletroerosão foram desembutidas dos eletrodos de trabalho e embutidas novamente a frio em resina poliéster, polidas sucessivamente em pasta de alumina com granulometria de 1 e 0,3 μm . Após, as amostras sofreram ataque de picral a 4% e nital a 2% e, na seqüência, foram fotografadas no microscópio marca OLYMPUS modelo BX 51.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as microscopias do aço ASTM A 285 Grau C (metal base), nas condições com e sem tratamento térmico, respectivamente. As amostras de metal base foram retiradas do corpo de prova soldado com o eletrodo E7018, de baixa energia, em região afastada do cordão de solda.

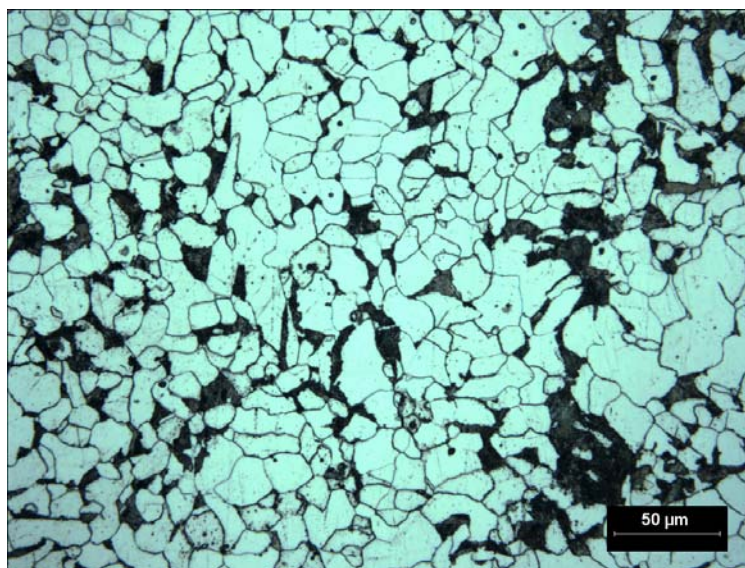


Figura 4.0.1 Microestrutura do metal base (aço ASTM A 285 Grau C), sem tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

Nas Figuras observam-se microestruturas clássicas de aço baixo carbono, consistindo de 24,5% de perlita e 75,5% de ferrita para a amostra sem tratamento térmico e 19,5% perlita e 80,5% de ferrita para a amostra tratada termicamente para alívio de tensões. As frações volumétricas das fases foram determinadas

utilizando a sistemática de contagem manual de pontos com uma malha de 100 pontos [34].

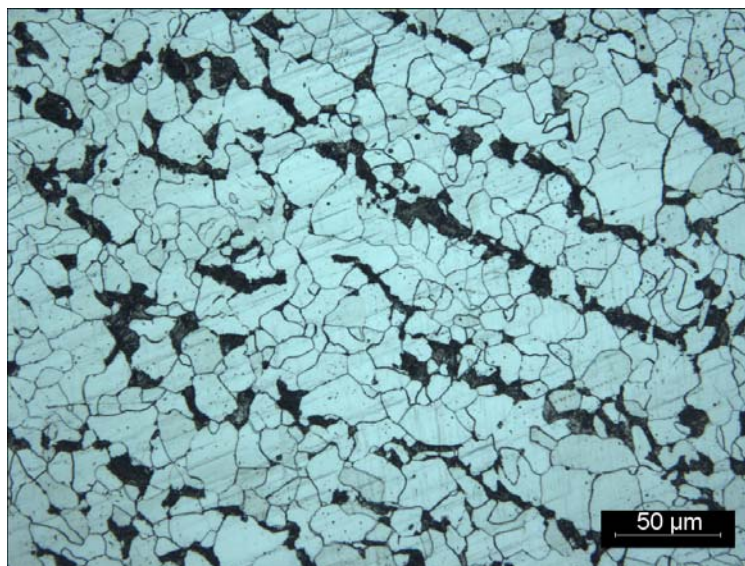


Figura 4.2 Microestrutura do metal base (aço ASTM A 285 Grau C), com tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

Na Figura 4.2 observam-se bandas de laminação, causadas pela variação de manganês e silício na composição durante o processo de lingotamento. A baixa temperatura de tratamento térmico aplicada (650°C) e o baixo tempo de permanência (25 min) não possibilitam reações de estado sólido, as diferenças nas porcentagens de fases, bem como na aparência do metal, ocorrem devido a variações locais na microestrutura e aos erros na contagem manual das fases.

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as microestruturas das regiões da zona termicamente afetada (ZTA) das amostras soldadas com o eletrodo E7018, com alta e baixa energia, respectivamente, e tratadas termicamente.

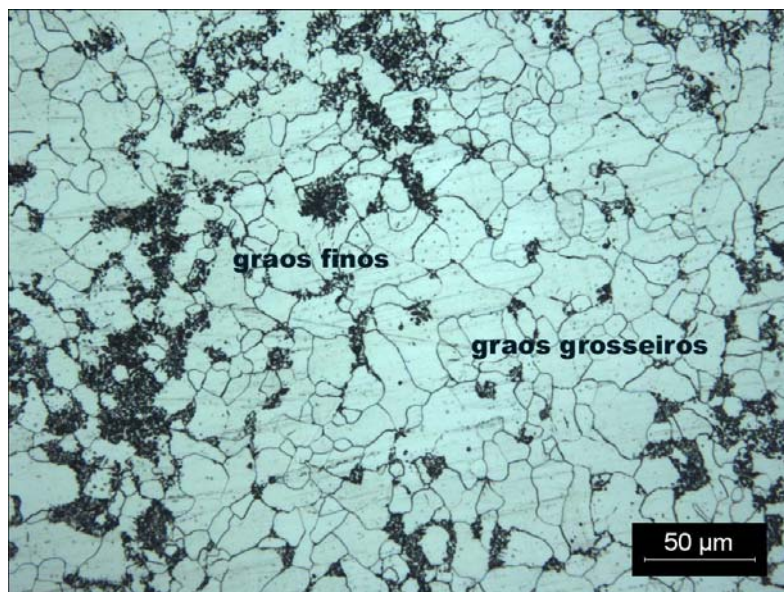


Figura 4.3 Microestrutura da ZTA, eletrodo E7018 com alta energia, com tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

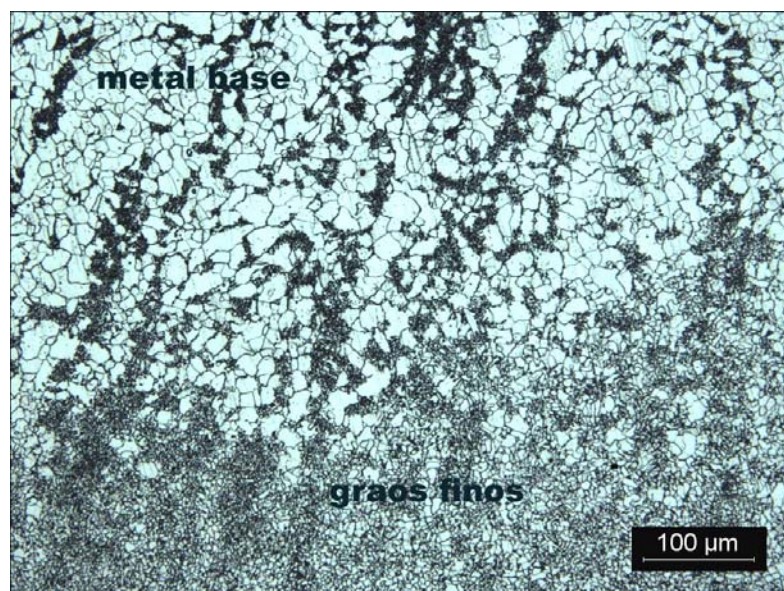


Figura 4.4 Microestrutura da ZTA, eletrodo E7018 com baixa energia, com tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 observam-se as regiões de grãos grosseiros e de grãos finos, característicos de ZTA. A Figura 4.5 mostra a ZTA do mesmo eletrodo (E7018), com baixa energia, sem tratamento térmico. Observa-se a semelhança com a Figura 4.4, devido à baixa temperatura e ao curto tempo de tratamento térmico empregados.

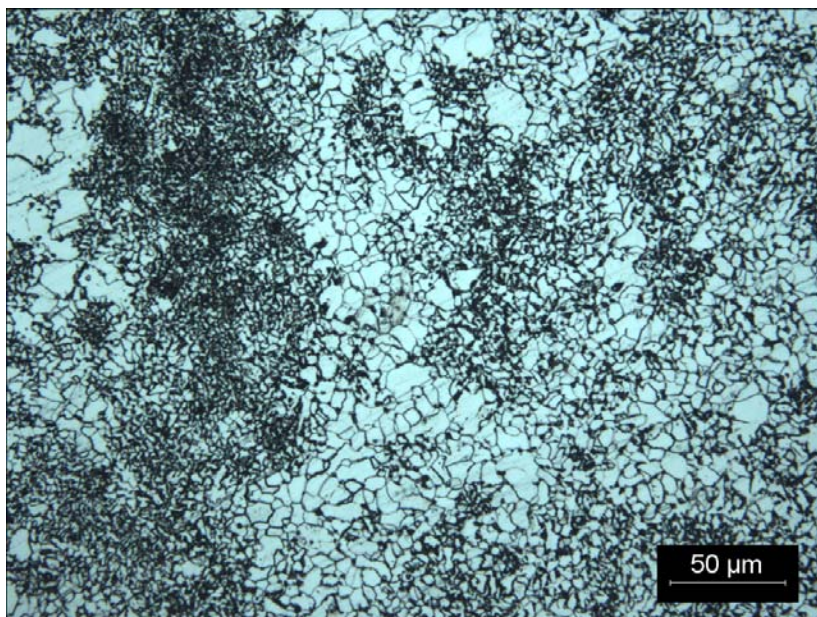


Figura 4.5 Microestrutura da ZTA, eletrodo E7018, com baixa energia, sem tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

A Figura 4.6 mostra a microscopia eletrônica de varredura da região de grãos finos da ZTA da Figura 4.5. Observa-se que a microestrutura consiste de uma mistura de ferrita equiaxial e microconstituintes A-M (austenita-martensita).

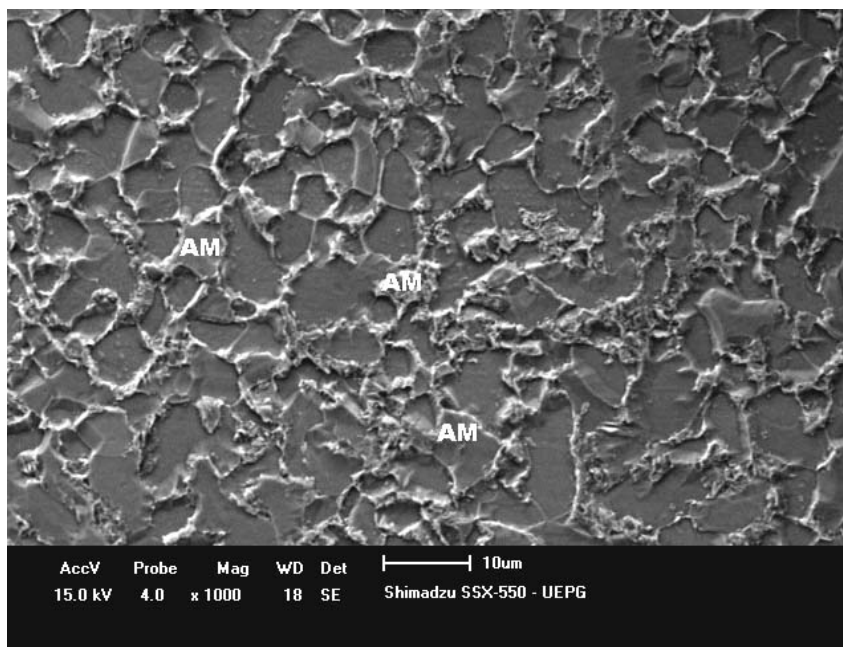


Figura 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZTA do eletrodo E7018, com baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da região de grãos finos.

Uma análise detalhada das regiões reaquecidas é muito complexa, devido às variações microestruturais que ocorrem, dependentes do nível de revenido e sobreposição dos filetes de solda adjacentes. Nestas regiões estão presentes também microconstituintes muito finos, como bainita, austenita retida e martensita [35].

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as regiões do metal de solda para o eletrodo E7018, nas condições de alta e baixa energia de soldagem, sem tratamento térmico (T.T). As micrografias exibem basicamente o mesmo tipo de microestrutura, típicas de metais de solda de aços estruturais [36]: colônias de ferrita acicular (FA), rodeadas por ferritas alotriomórficas ou ferritas de contorno de grão (FCG), com formações de Widmanstätten (FW).

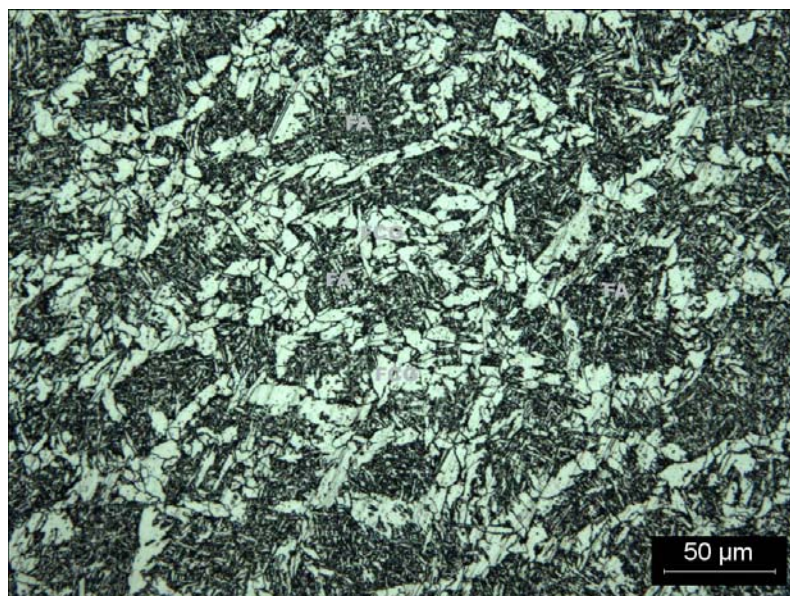


Figura 4.7 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E7018 com alta energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

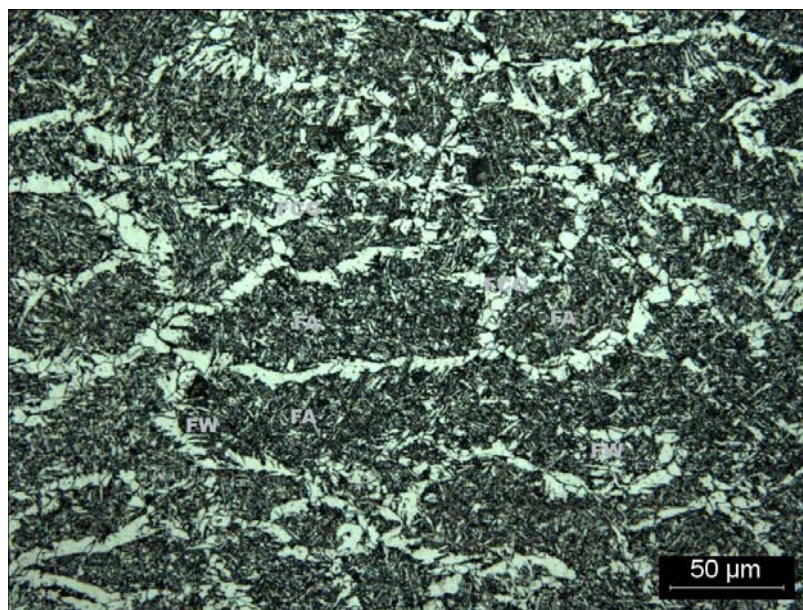


Figura 4.8 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E7018 com baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

Observa-se que quanto maior a energia de soldagem, maior é a fração de ferrita de contorno de grão (ou ferrita proeutetóide) em relação a ferrita acicular, 44,5% ferrita proeutetóide para alta energia (Figura 4.7) e 28,5% ferrita proeutetóide para baixa energia (Figura 4.8). Comportamento semelhante é relatado por Her-Hsiung et al [37].

A Figura 4.9 mostra a micrografia para o metal de solda E7018 com alta energia, tratada termicamente, com aumento maior, observando-se as colônias de ferrita acicular, em um arranjo entrelaçado, de ripas finas, orientadas aleatoriamente. Observam-se também a presença de ferrita de contorno de grão e ferrita Widmanstätten.

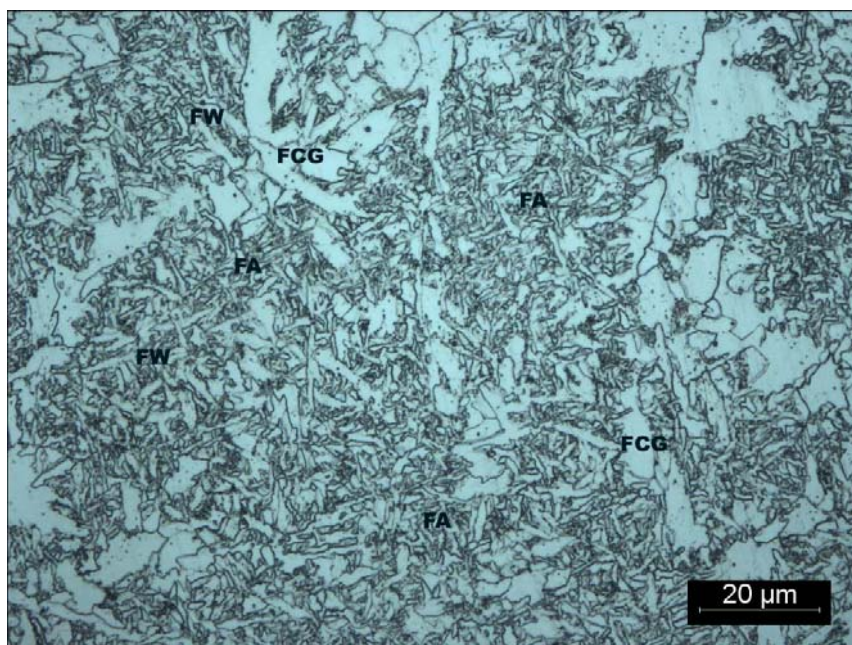


Figura 4.9 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E7018 com alta energia, com tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

A Figura 4.10 apresenta em detalhe as colônias de ferrita acicular do MS E7018 com alta energia, realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura. Observam-se as regiões de ferrita acicular (regiões escuras em baixo relevo) e os microconstituintes A-M (austenita-martensita) (regiões claras em alto relevo) na forma de ilhas.

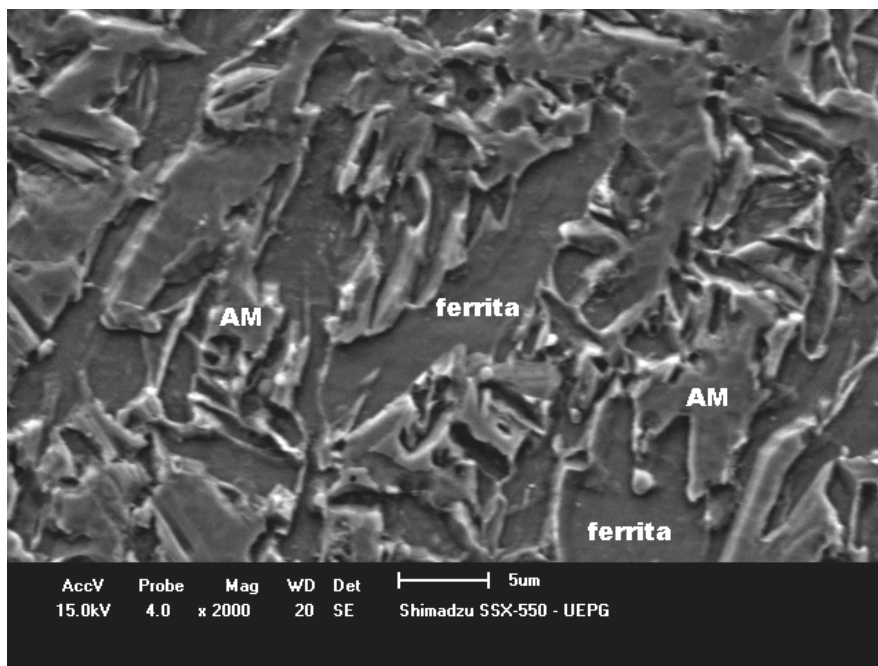


Figura 4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do metal de solda (MS), eletrodo E7018 com alta energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da ferrita acicular.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam as micrografias das ZTA(s) das soldagens com o eletrodo E6013 com baixa energia, sem tratamento térmico (T.T.) e alta energia, com T.T.; respectivamente. Observam-se as regiões de transição de grãos finos/grãos grosseiros, consistindo de áreas claras (ferrita) e microconstituintes (áreas escuras) como perlita fina, bainita, martensita, austenita retida, entre outros.

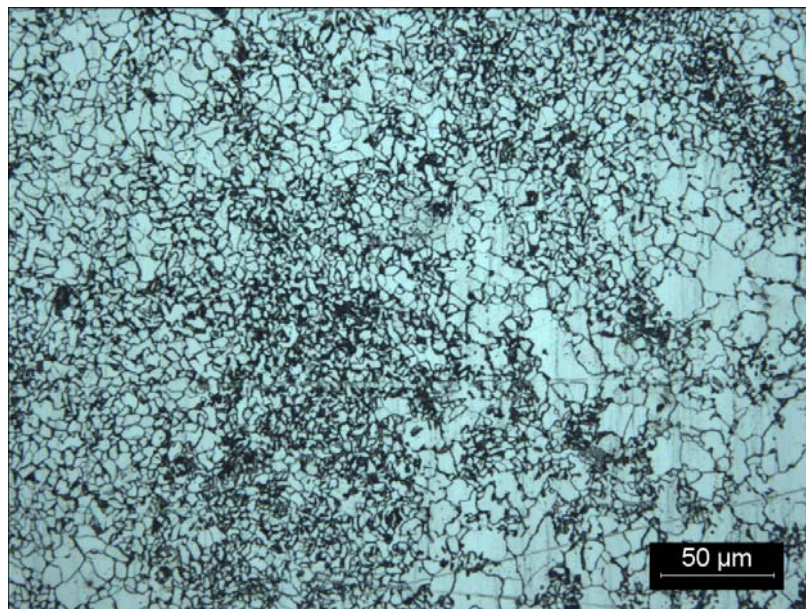


Figura 4.11 Microestrutura da zona termicamente afetada (ZTA), eletrodo E6013 com baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

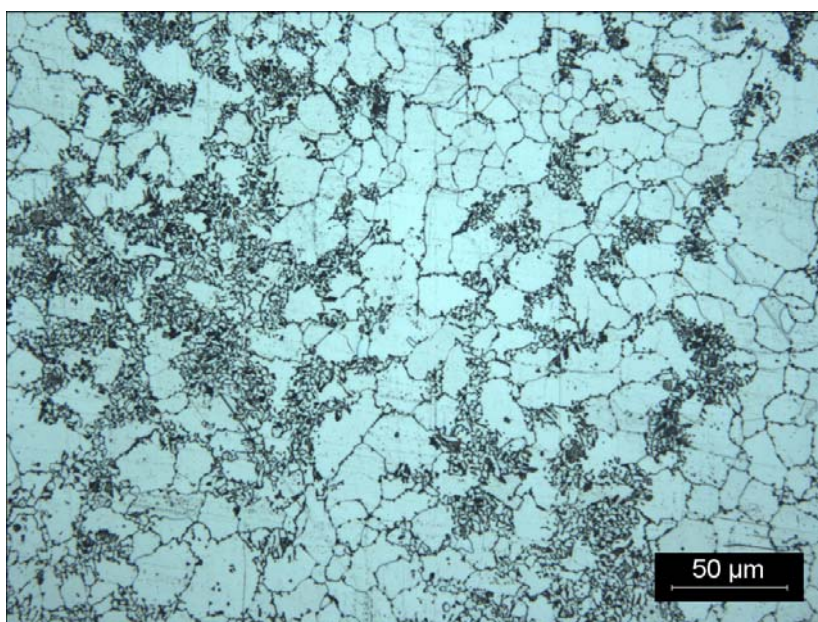


Figura 4.12 Microestrutura da zona termicamente afetada (ZTA), eletrodo E6013 com alta energia, com tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

A Figura 4.13 apresenta em detalhes (MEV) a região da ZTA da Figura 4.12, mostrando colônias de perlita fina, carbeto e inclusão.

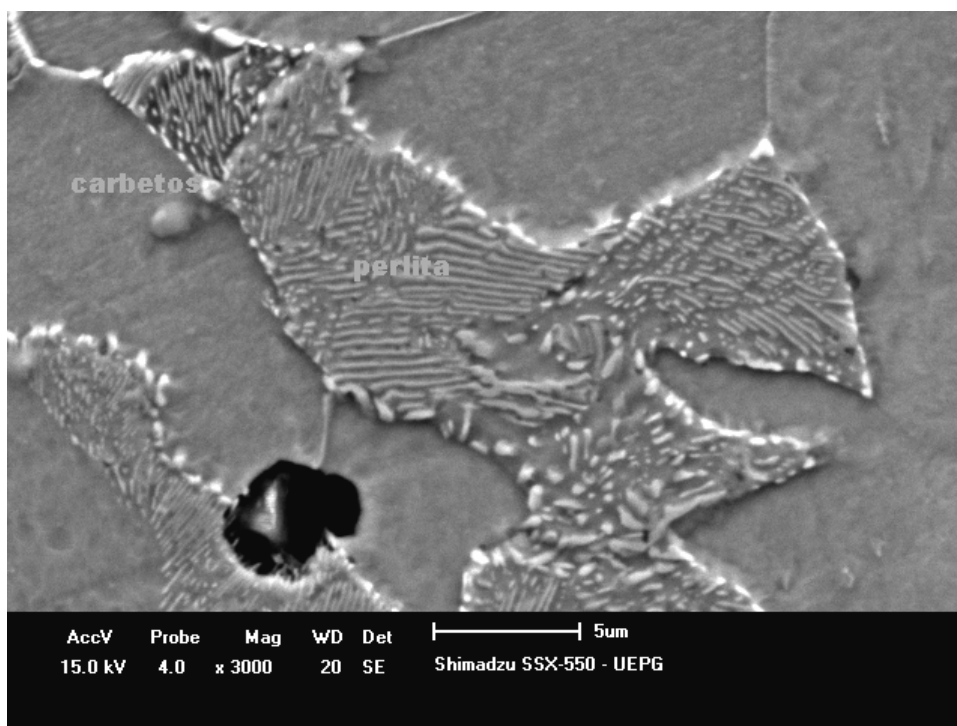


Figura 4.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZTA do eletrodo E6013, com alta energia, com tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da região de grãos finos.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam as micrografias do metal de solda do eletrodo E6013, com alta e baixa energia, sem T.T.; respectivamente. Nota-se a formação de ferrita Widmanstätten a partir da ferrita de contorno de grão, e também ferrita acicular grosseira. Em algumas regiões observam-se agregados de carbeto/bainita na ferrita de contorno de grão. Para as diferentes condições de energia, não houve mudanças significativas na microestrutura como para o eletrodo E7018.

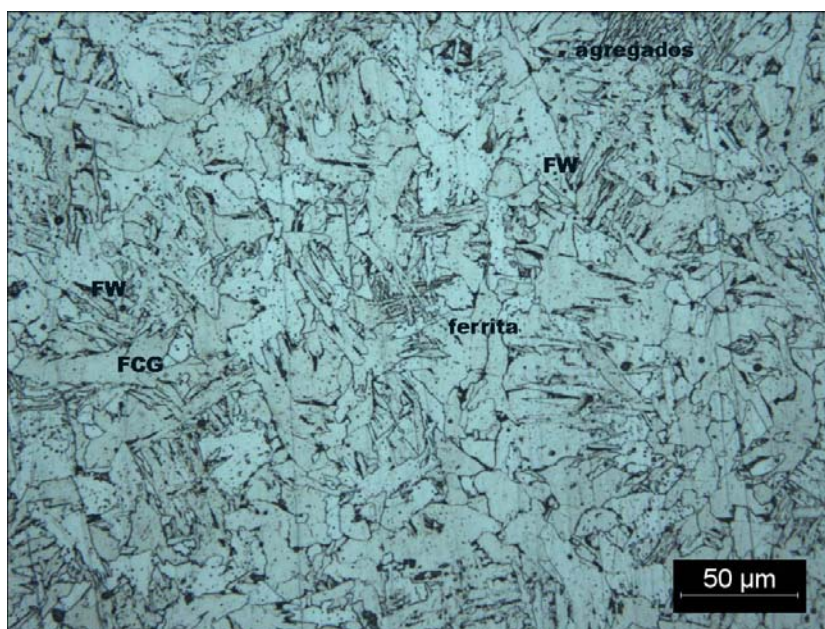


Figura 4.14 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E6013 com alta energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

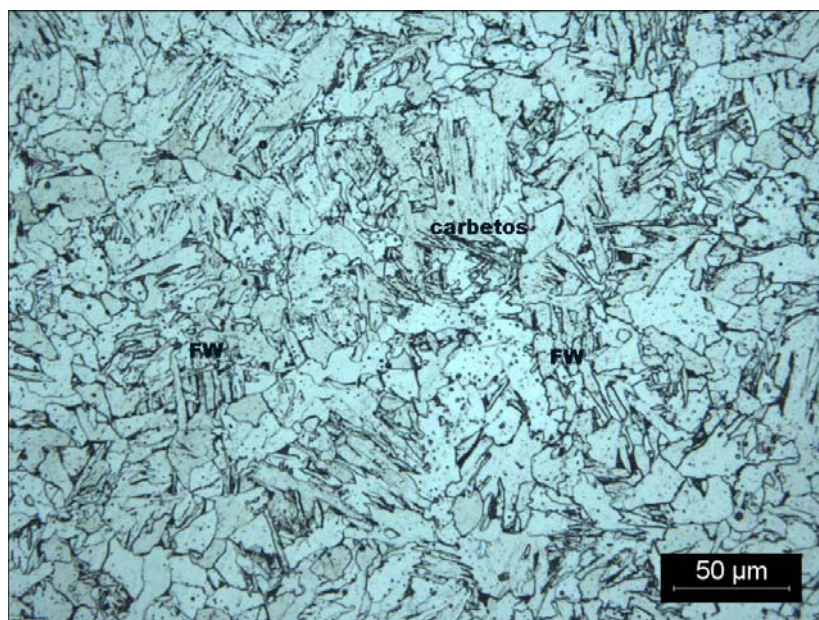


Figura 4.15 Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E6013 com baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

Comparando-se as micrografias dos metais de solda com os eletrodos E7018 (Figuras 4.7, 4.8 e 4.9) e E6013 (Figuras 4.14 e 4.15), observa-se a presença de microinclusões e/ou porosidade em maiores quantidades nos metais com o eletrodo E6013, devido a este eletrodo possuir maiores teores de hidrogênio dissolvido.

A Figura 4.16 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da amostra da Figura 4.15, onde se pode observar com maiores detalhes colônias de perlita, carbeto e microinclusões. Observam-se melhor os defeitos nos grãos da ferrita.

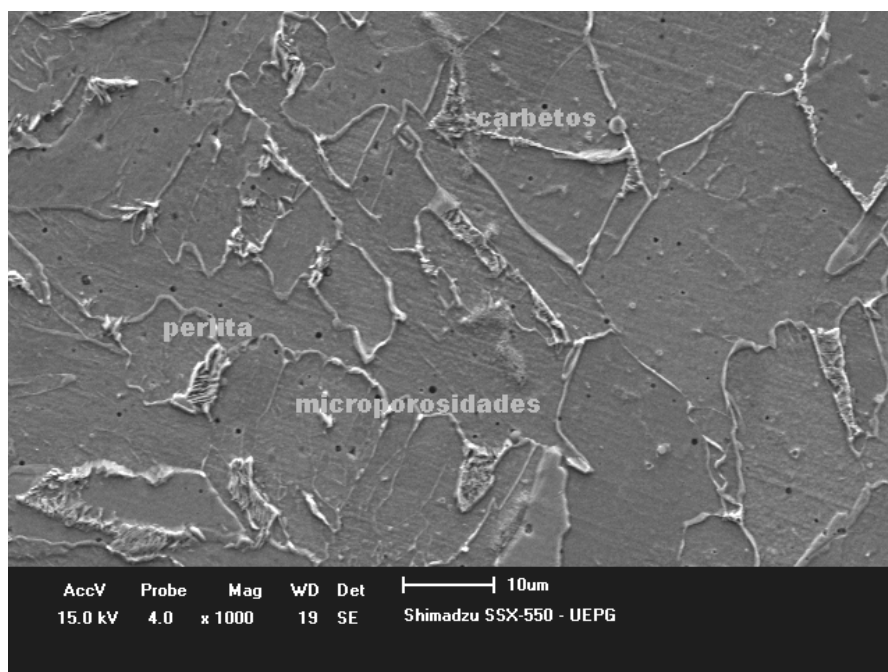


Figura 4.16 Microscopia eletrônica de varredura do MS E6013 com baixa energia, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

O eletrodo E6013 apresenta menores teores de silício e manganês do que o eletrodo E7018, e como verificado por Evans [38, 39], a microestrutura dos metais de solda E6013 consiste de menores quantidades de ferrita acicular quando comparados com os metais de solda E7018.

4.2 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA MICRODUREZA DAS REGIÕES DA SOLDA DOS CORPOS DE PROVA

A Tabela 4.1 apresenta os valores de dureza para as soldagens com o eletrodo E7018 e E6013. Com os valores obtidos do ensaio, foram elaborados gráficos da microdureza Vickers versus distância do centro do cordão de solda das amostras soldadas com os eletrodos AWS E7018 e AWS E6013, com alta e baixa energia (Figura 4.17 e 4.18). Desta forma, para todas as amostras, observa-se um decréscimo da dureza em direção ao metal de base.

Tabela 4.1 Valores de dureza para os corpos de prova soldados com os eletrodos E7018 e E6013, com alta e baixa energia, em função da distância ao centro do cordão de solda.

Distância (mm)	Dureza Vickers (HV 0,3)			
	Eletrodo E7018 com alta energia	Eletrodo E7018 com baixa energia	Eletrodo E6013 com alta energia	Eletrodo E6013 com baixa energia
0	184	184	169	201
1	189	212	183	208
2	171	200	158	201
3	181	201	160	202
4	185	190	170	195
5	186	205	176	210
6	184	197	165	207
7	195	216	176	223
8	186	207	164	233
9	197	184	150	198
10	193	154	158	216
11	190	182	160	210
12	168	171	157	196
13	168	187	152	187
14	166	179	173	183
15	156	169	171	174
16	165	175	161	171
17	161	178	158	166
18	147	174	153	165
19	156	182	152	-
Média	176,4	187,35	163,3	197,16

As soldagens com o eletrodo E7018 apresentaram valores de dureza maiores do que a com o eletrodo E6013 alta energia, com média de 176,4 HV (alta energia) e 187,35 HV (baixa energia), devido ao maior teor de manganês (1,3 %) e silício (0,5%) do que o eletrodo E6013, com 0,35% Mn e 0,2% Si, que apresentam média de 163,3 HV. O manganês aumenta a temperabilidade do sistema, favorecendo a formação de microconstituintes mais duros (martensita, bainita), e resultando em soldas com melhores propriedades mecânicas do que o eletrodo E6013. Observa-se nas Figuras 4.17 e 4.18 que as soldagens realizadas com maiores energias apresentam perfis de dureza com valores menores do que para as soldagens com baixa energia. Esta diferença está possivelmente associada com o fato de que, para soldagens com baixas energias, a velocidade de resfriamento é maior, e deve ocorrer maior formação de microconstituintes duros, portanto, para a soldagem com baixa energia, os valores médios de dureza são maiores.

Para as soldagens com maiores aportes térmicos, a velocidade de resfriamento é menor, portanto são esperadas zonas termicamente afetadas de maiores extensões [40]. Como pode ser visualizado nas Figuras 4.17 e 4.18 para ambos os eletrodos, as soldagens com alta energia apresentaram maiores ZTA(s), fato verificado por meio do ataque químico realizado nas amostras previamente às medições de midrodureza, sendo desta forma possível visualizar as microestruturas sendo penetradas.

Examinando as Figuras 4.17 e 4.18 observa-se também que o eletrodo E6013 apresenta uma extensão da ZTA maior do que o eletrodo E7018. Este fato está relacionado com a característica da escória formada na soldagem, os eletrodos rútilicos (E6013) apresentam escória mais espessa e compacta do que os eletrodos básicos (E7018), o que possibilita menores velocidades de resfriamento e, portanto, maiores ZTA(s).

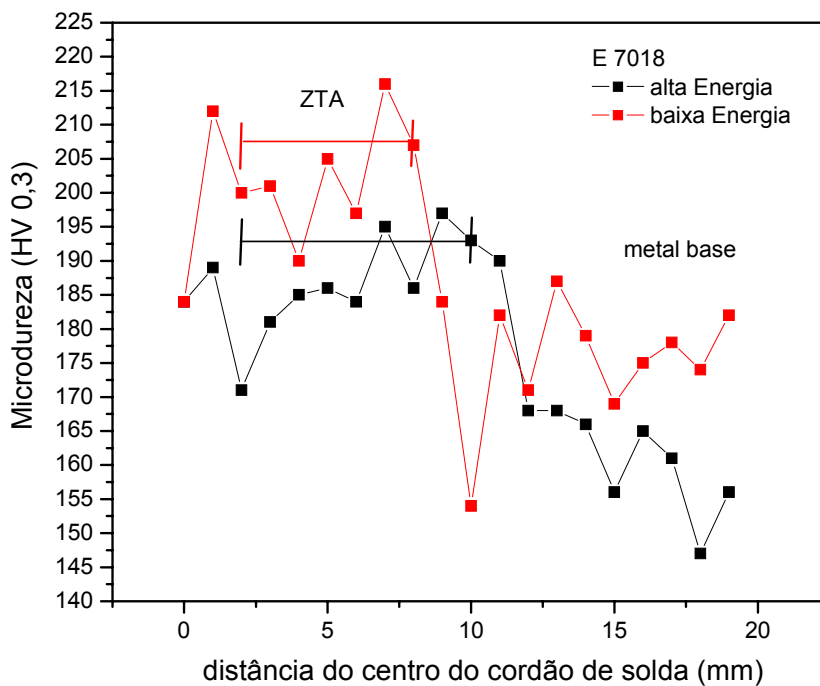


Figura 4.17 Variação da microdureza Vickers versus distância do cordão de solda. Amostras soldadas com o eletrodo E7018, com alta e baixa energia de soldagem.

Para as amostras soldadas com o eletrodo E7018, a diferença nos perfis de dureza entre alta e baixa energia pode estar relacionada com as quantidades de ferrita proeutetóide, em maiores porcentagens para as soldagens com maior aporte térmico. A ferrita, por ser uma fase dúctil e mole, diminuiu os valores médios de dureza para a amostra soldada com alta energia.

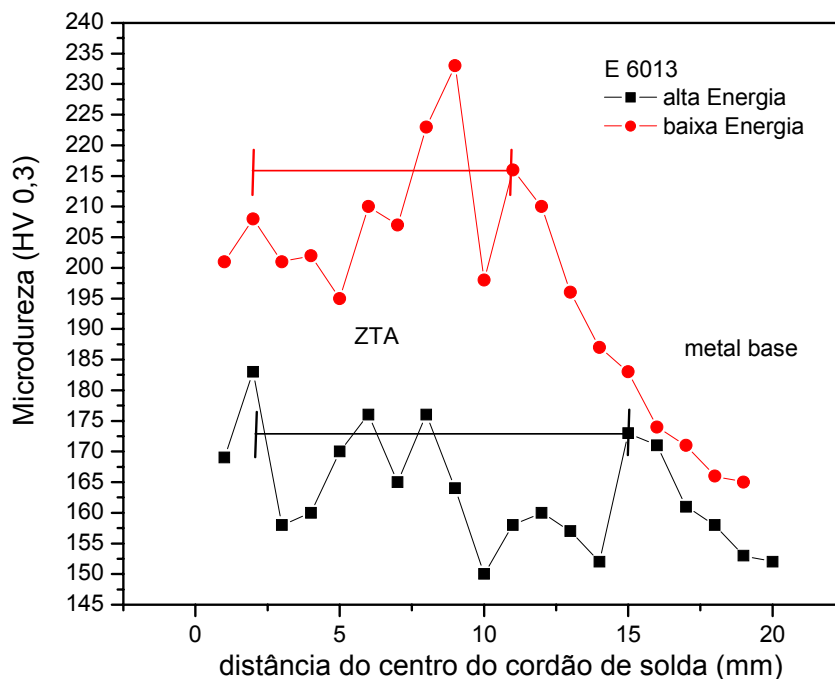


Figura 4.18 Variação da microdureza Vickers versus distância do cordão de solda. Amostras soldadas com o eletrodo E6013, com alta e baixa energia de soldagem.

Para a amostra soldada com o eletrodo E6013, com baixa energia, o corpo de prova apresentou distorção angular (empenamento) devido às contrações térmicas e retração de solidificação. Este defeito pode ocorrer em soldas devido à solda ser mais larga no topo do que na raiz, causando mais retração e contração no topo da peça sendo soldada. Portanto, este corpo de prova apresentou maior nível de tensões residuais, e como verificado, o perfil de dureza, com valores mais altos. A média dos valores de dureza da soldagem com este eletrodo (E6013), com baixa energia, foi a maior entre todos os corpos de prova, 197,16 HV.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO

4.3.1 MEDIDA DOS POTENCIAIS DE CORROSÃO (E_{CORR})

Esta etapa tem como objetivo estudar o comportamento do potencial de repouso (E_{rep}) ou potencial de corrosão (E_{corr}) do aço ASTM A 285 Grau C em meio de licor alcalino, em temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C e 75°C, aeradas naturalmente e para diferentes regiões do material soldado: metal de base (MB) (aço A 285 C), zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS) para os eletrodos AWS E 6013 e AWS E 7018, soldados sob condições de alta e baixa energia, com e sem tratamento térmico (T.T.) de alívio de tensões.

Inicialmente, cada eletrodo foi polido em lixa de carbeto de silício número 600 e imerso em uma célula eletroquímica contendo a solução básica do licor. O potencial de corrosão (E_{corr}) versus calomelano saturado foi definido após um intervalo de 55 minutos, como recomendado pela norma ASTM G 59 [32], mesmo que o eletrodo não tenha atingido o equilíbrio.

Para minimizar o efeito da temperatura ao potencial de referência utilizou-se um capilar Luggin-Haber que aproximou o eletrodo de referência aos eletrodos de trabalho, porém mantendo o par redox do referência a 9 cm da superfície do licor aquecido. Desta forma, o acréscimo na temperatura do licor não foi efetivamente transferida ao eletrodo de referência, a ponto de afetar a saturação de KCl, portanto, não contribuiu em deslocamentos expressivos dos potenciais do ECS para as temperaturas ensaiadas.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram o potencial de corrosão para o aço ASTM A 285 Grau C, sem e com tratamento térmico, respectivamente.

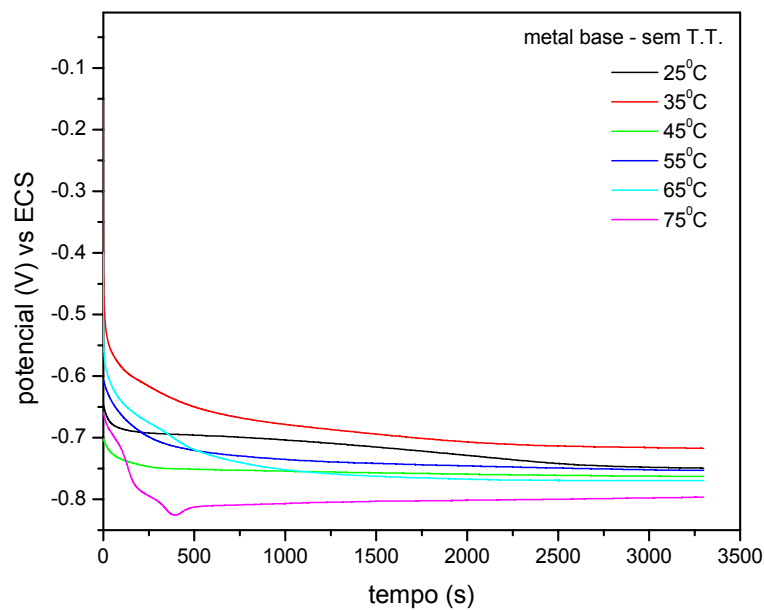


Figura 4.19 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C, sem tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

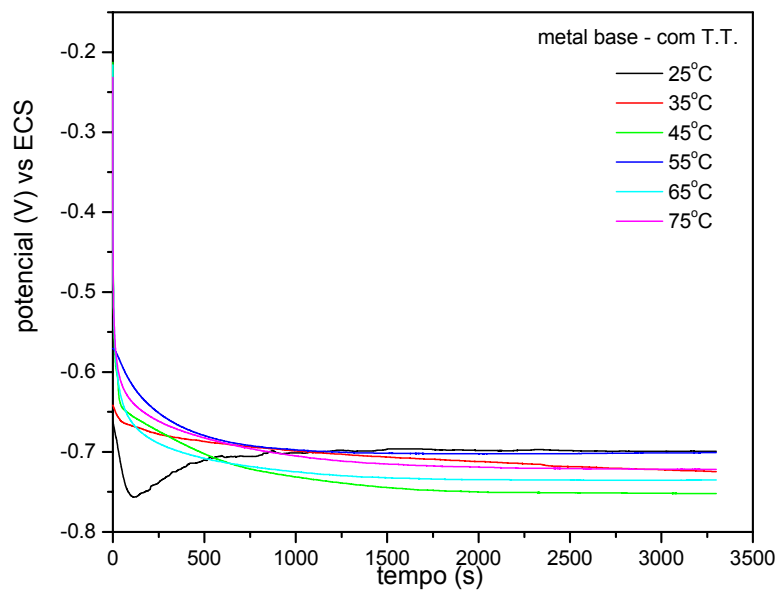


Figura 4.20 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

Observa-se na Figura 4.19, que os potenciais iniciais deslocam-se para valores catódicos a partir de aproximadamente $-0,500\text{V}$ para todas as temperaturas ensaiadas. A partir de 2400 segundos (40 minutos), os potenciais de corrosão apresentam um comportamento estável para cada temperatura, compreendidos entre $-0,680\text{V}$ a $-0,780\text{V}$, exceto para 75°C , onde E_{corr} encontra-se próximo de $-0,800\text{V}$.

Um comportamento semelhante é observado na Figura 4.20, para o metal base com tratamento térmico, ficando o E_{corr} entre $-0,680\text{V}$ a $-0,750\text{V}$, porém as curvas de potencial em função do tempo encontram-se menos dispersas e atingindo os potenciais de repouso em torno de 1800 segundos (30 minutos).

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram o comportamento do E_{corr} para a ZTA dos eletrodos AWS E 7018, tratados termicamente, de alta e baixa energia de soldagem, respectivamente.

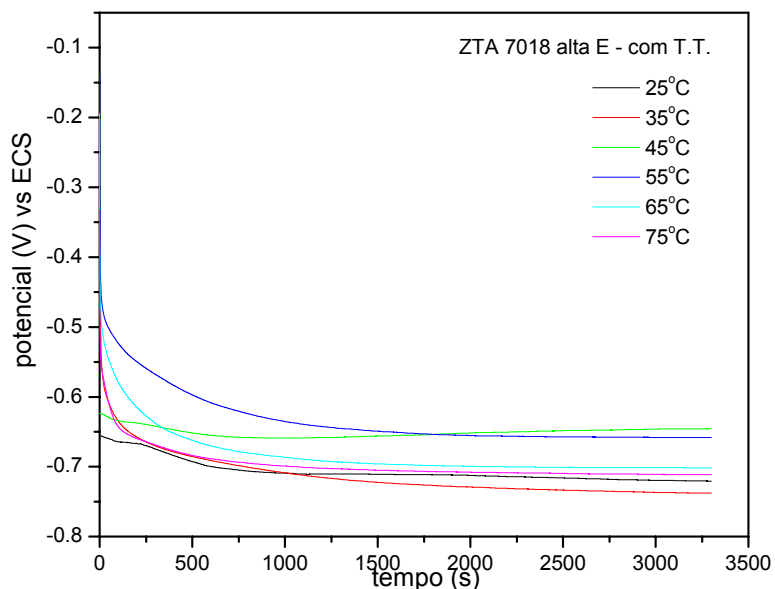


Figura 4.21 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo AWS E 7018, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

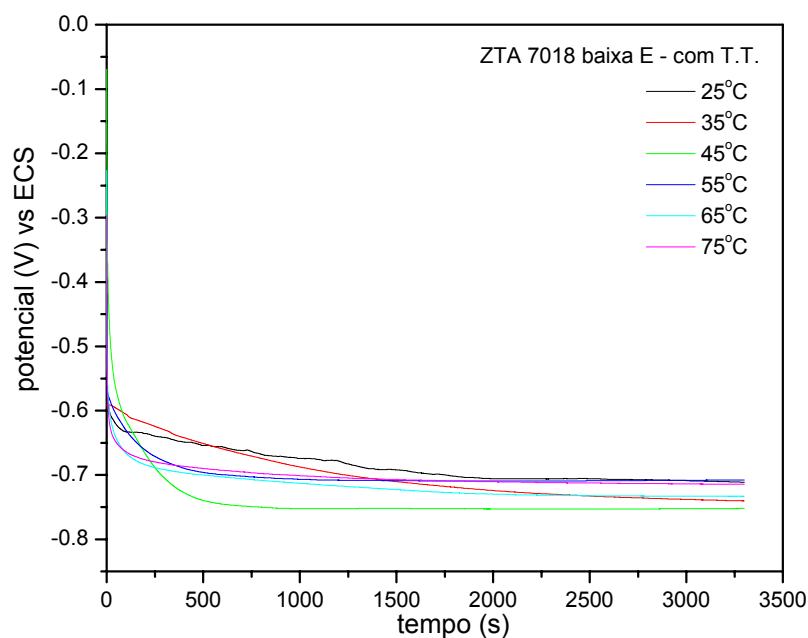


Figura 4.22 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo AWS E 7018, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

Observa-se na Figura 4.21 que os potenciais de corrosão deslocam-se para valores catódicos, próximos de -0,640V a -0,740V. A estabilização dos E_{corr} foram atingidas a partir de 1800 segundos (30 minutos) para a maioria das temperaturas ensaiadas. Por outro lado, o comportamento das ZTA(s) para baixa energia (Figura 4.22) apresentaram menor dispersão nas curvas de potencial em função do tempo, atingindo E_{corr} entre -0,700V a -0,750V, com estabilização próxima dos tempos verificados para as ZTA(s) de alta energia, exceto para a temperatura de 45°C que estabilizou a partir de 780 segundos em um potencial de repouso mais catódico (-0,750V) que as demais temperaturas.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram o comportamento do E_{corr} para o metal de solda do eletrodo AWS E 7018, tratados termicamente, a alta e baixa energia de soldagem, respectivamente.

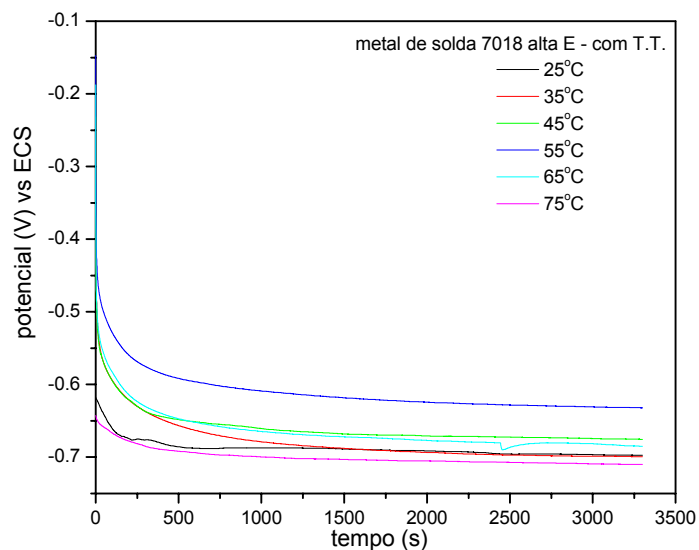


Figura 4.23 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 7018, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

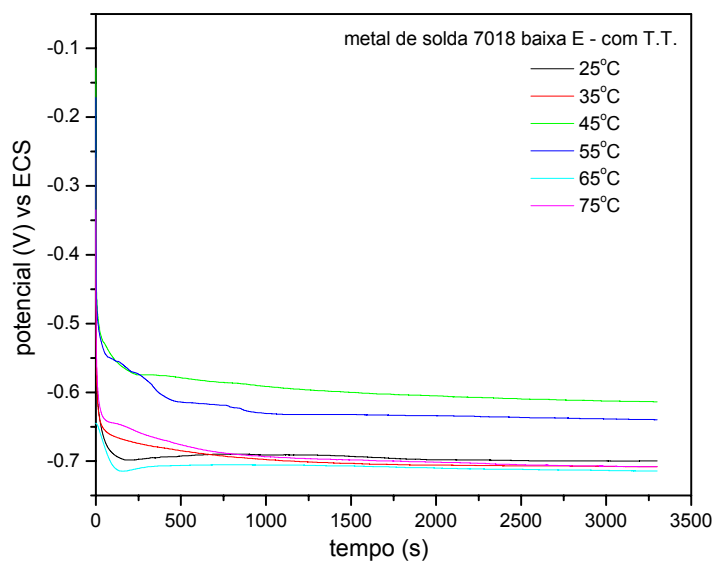


Figura 4.24 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 7018, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

A Figura 4.23 mostra os deslocamentos dos potenciais de repouso para valores catódicos, permanecendo entre -0,620V a -0,700V, para as seis temperaturas ensaiadas. Os potenciais atingiram a estabilização em aproximadamente 2400 segundos (40 minutos); destacando-se os potenciais de corrosão mais anódicos para as temperaturas de 45° e 55°C. Comportamento semelhante é observado na Figura 4.24, para MS de baixa energia; sendo constatado que os E_{corr} atingem valores praticamente constantes a partir de 1500 segundos (25 minutos) e acentuando ainda mais o caráter anódico adquirido pelo material de solda nas temperaturas entre 45° a 55°C. Esta diferença encontra-se na ordem de 90mV em média, mais anódico que as demais temperaturas.

O comportamento dos potenciais de corrosão apresentados nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 mostram que as curvas dos materiais de base, ZTA(s) e metais de solda E 7018, com tratamento térmico, para alta e baixa energia, deslocam-se, todos, para valores catódicos. Isto ocorre devido a formação de um filme passivante sobre a superfície recém polida nesta solução de pH elevado, que depende da energia de soldagem, da temperatura e do tempo de exposição do material na solução. O filme atinge uma espessura e uma estabilidade química de maneira a tornar os potenciais de corrosão mais catódicos que os potenciais iniciais de imersão, proporcionando maior proteção para a superfície das três regiões metálicas.

Observa-se nas Figuras 4.21, 4.23 e 4.24 que os potenciais de corrosão da ZTA de alta energia, e MS de alta e baixa energia apresentam a 45° e 55°C os E_{corr} mais anódicos em relação às demais temperaturas. Este fato, possivelmente, está relacionado com mudanças físico-químicas com o filme passivante para este intervalo de temperatura. Tais mudanças foram observadas para o aço ASTM 516 Grau 60 e A 285 Grau C por Regis [6], onde observou-se um aumento acentuado nas taxas de corrosão a partir de 45°C, indicando uma transformação do filme. É conhecido que a natureza dos filmes passivantes é influenciada pela temperatura e pelos outros materiais utilizados como digestores para a obtenção de celulose pelo processo Kraft [19]. Para temperaturas superiores a 55°C, os potenciais

deslocam-se de 80 a 90 mV para valores anódicos, apesar das taxas de corrosão terem aumentado para temperaturas acima de 55°C, como observado por Regis [6], mas este fato está, provavelmente, relacionado com o aumento da cinética de dissolução das regiões anódicas.

As Figuras 4.25, 4.26, 4.27, e 4.28 mostram o comportamento dos potenciais de corrosão para o eletrodo AWS E 6013, tratados termicamente, com alta e baixa energia de soldagem e para as regiões da ZTA e do MS, respectivamente.

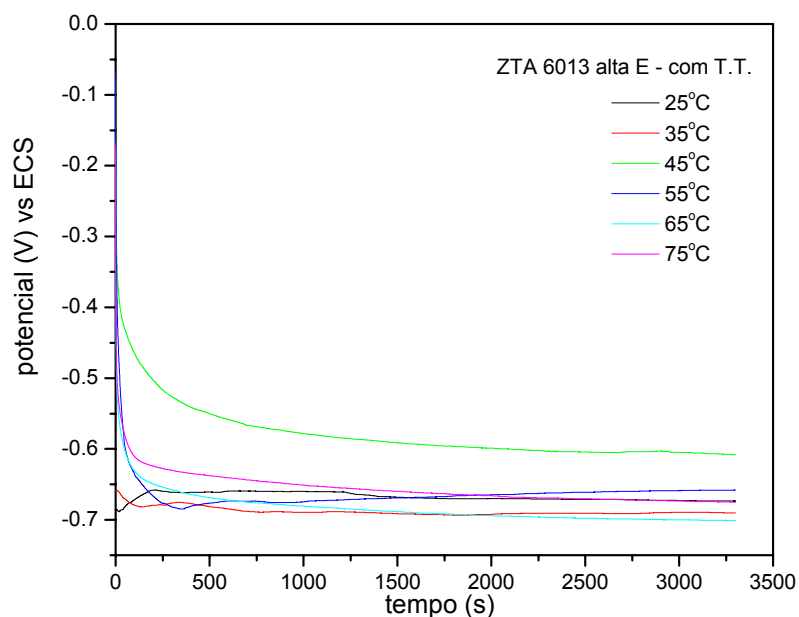


Figura 4.25 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo E 6013, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

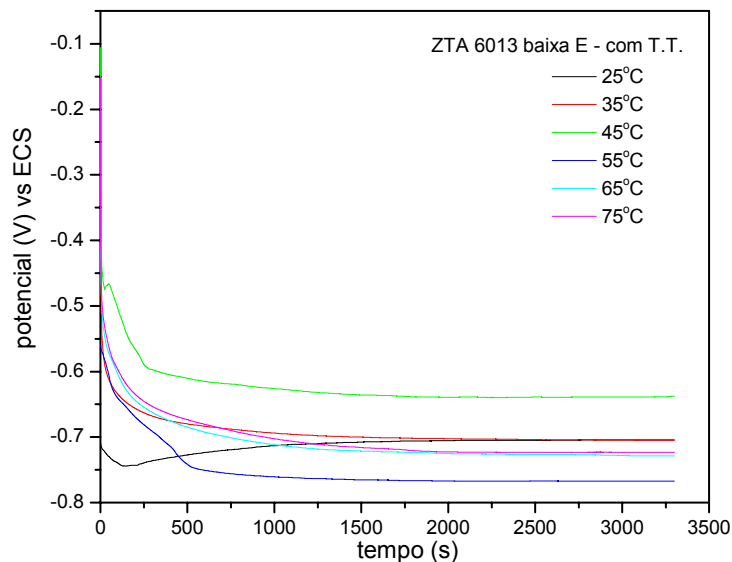


Figura 4.26 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, da ZTA da solda com eletrodo E 6013, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

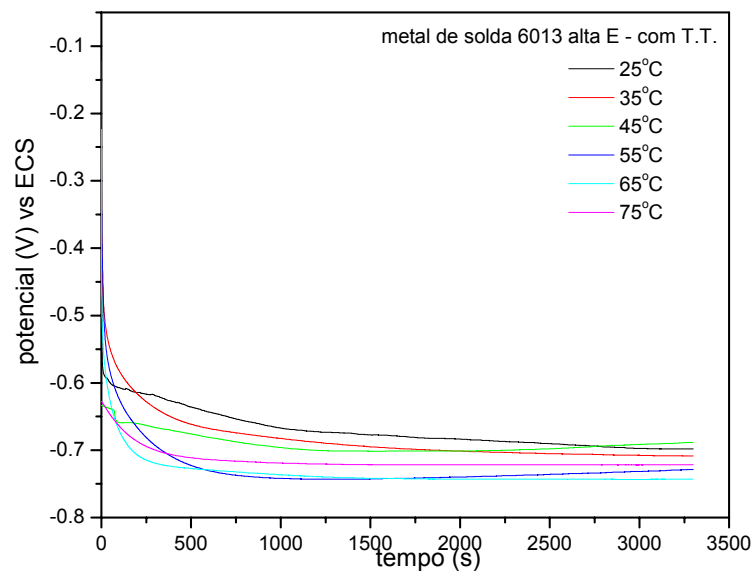


Figura 4.27 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 6013, de alta energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

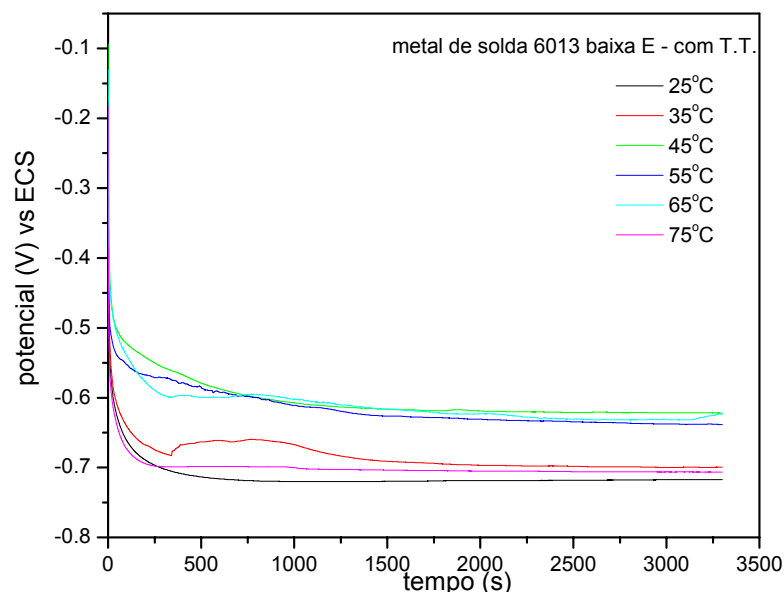


Figura 4.28 Comportamento do E_{corr} versus ECS, a diferentes temperaturas, MS do eletrodo E 6013, de baixa energia, com tratamento térmico, até aos 55 minutos de contato na solução aerada do licor.

Observa-se nas Figuras 4.25 e 4.26 que os potenciais de repouso para as diferentes temperaturas encontram-se entre -0,608V a -0,700V para a ZTA de alta energia e entre -0,640V a -0,770V para a ZTA de baixa energia, indicando que para a soldagem de baixa energia, os potenciais de corrosão são mais catódicos. Este fato também foi observado para a ZTA do eletrodo E 7018, porém menos evidente que a ZTA do eletrodo E 6013. Observam-se que os valores do E_{corr} das ZTA(s) a 45°C são mais anódicos que os potenciais para as demais temperaturas. De forma semelhante é observado para o metal de solda (Figura 4.28), indicando alguma transformação do filme passivante na região de 45° a 55°C para as regiões da ZTA e MS com alta e baixa energia de soldagem.

Para todos os casos apresentados anteriormente, observa-se que após o polimento da superfície dos eletrodos, e imersão dos mesmos na solução alcalina, os potenciais deslocaram-se para valores catódicos em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado.

4.3.2 MEDIDAS DE MICROPOLARIZAÇÕES ANÓDICAS E CATÓDICAS NOS ELETRODOS MB, ZTA E MS

As micropolarizações próximas aos potenciais de corrosão, sobre os eletrodos MB, ZTA e MS, com e sem tratamento térmico e para diferentes temperaturas, foram realizadas após os eletrodos terem atingido os seus respectivos potenciais de corrosão (55 minutos). As micropolarizações partiram de -20 mV em relação ao E_{corr} , em direção a +20 mV, com uma velocidade de 1 mV/s. A inclinação $(\Delta E/\Delta i)_{\eta \rightarrow 0}$ permitiu determinar a resistência de polarização R_p para cada eletrodo ensaiado.

Os resultados dos valores das resistências de polarização (R_p) para as respectivas regiões dos materiais, para as diferentes temperaturas e tratamento térmico são apresentadas nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 Valores das resistências de polarizações e potenciais de corrosão (E_{corr}) dos eletrodos extraídos das regiões MB, ZTA e MS a diferentes temperaturas, com tratamento térmico, após 55 minutos em contato com o licor aerado.

Temperatura (°C)	Região	E_{corr} (Volts)	R_p media (K Ω)	$\pm R_p$ (K Ω)
25	Metal base	-0,699	19,59	1,39
	ZTA 7018 alta E	-0,721	14,20	0,97
	ZTA 7018 baixa E	-0,711	12,75	0,75
	Metal solda 7018 altaE	-0,698	14,42	0,94
	Metal solda 7018 baixa E	-0,700	51,16	1,78
	ZTA 6013 alta E	-0,674	27,65	0,97
	ZTA 6013 baixa E	-0,704	36,39	1,54
	Metal solda 6013 altaE	-0,698	13,24	0,80
35	Metal solda 6013 baixa E	-0,717	28,97	535
	Metal base	-0,724	9,07	0,26
	ZTA 7018 alta E	-0,738	11,39	0,54
	ZTA 7018 baixa E	-0,741	4,83	0,43
	Metal solda 7018 altaE	-0,700	16,03	0,29
	Metal solda 7018 baixa E	-0,708	44,41	1,95
	ZTA 6013 alta E	-0,690	12,54	0,62
	ZTA 6013 baixa E	-0,705	43,50	0,74
45	Metal solda 6013 altaE	-0,709	11,29	0,17
	Metal solda 6013 baixa E	-0,700	31,65	0,17
	Metal base	-0,752	3,14	0,24
	ZTA 7018 alta E	-0,646	21,60	1,40
	ZTA 7018 baixa E	-0,752	2,12	0,01
	Metal solda 7018 altaE	-0,676	7,04	0,40
	Metal solda 7018 baixa E	-0,614	34,86	1,28
	ZTA 6013 alta E	-0,608	10,69	1,66
55	ZTA 6013 baixa E	-0,638	16,83	1,60
	Metal solda 6013 altaE	-0,689	4,93	0,22
	Metal solda 6013 baixa E	-0,622	47,06	2,80
	Metal base	-0,701	5,13	0,12
	ZTA 7018 alta E	-0,658	20,81	0,49
	ZTA 7018 baixa E	-0,708	3,88	0,30
	Metal solda 7018 altaE	-0,633	8,71	0,35
	Metal solda 7018 baixa E	0,640	9,82	0,42
65	ZTA 6013 alta E	-0,657	4,95	0,24
	ZTA 6013 baixa E	-0,767	3,25	0,18
	Metal solda 6013 altaE	-0,726	3,18	0,19
	Metal solda 6013 baixa E	-0,639	12,78	0,51
	Metal base	-0,736	5,19	0,10
	ZTA 7018 alta E	-0,702	18,16	0,43
	ZTA 7018 baixa E	-0,733	3,48	0,07
	Metal solda 7018 altaE	-0,686	6,33	0,13
75	Metal solda 7018 baixa E	-0,715	4,82	0,04
	ZTA 6013 alta E	-0,701	5,06	0,14
	ZTA 6013 baixa E	-0,728	8,91	0,61
	Metal solda 6013 altaE	-0,743	4,97	0,17
	Metal solda 6013 baixa E	-0,623	29,77	4,25
	Metal base	-0,721	7,46	0,09
	ZTA 7018 alta E	-0,712	11,67	0,20
	ZTA 7018 baixa E	-0,714	4,61	0,05
	Metal solda 7018 altaE	-0,710	4,55	0,28
	Metal solda 7018 baixa E	-0,708	3,95	0,11
	ZTA 6013 alta E	-0,675	6,44	0,52
	ZTA 6013 baixa E	-0,724	9,78	2,95
	Metal solda 6013 altaE	-0,722	6,15	1,02
	Metal solda 6013 baixa E	-0,706	14,77	0,81

Tabela 4.3 Valores das resistências de polarizações e potenciais de corrosão (E_{corr}) dos eletrodos extraídos das regiões MB, ZTA e MS a diferentes temperaturas, sem tratamento térmico, após 55 minutos em contato com o licor aerado.

Temperatura (°C)	Região	E_{corr} (Volts)	R_p média (K Ω)	$\pm R_p$ (K Ω)
25	Metal base	-0,750	18,01	0,99
	ZTA 7018 alta E	-0,736	65,27	8,54
	ZTA 7018 baixa E	-0,676	37,17	5,11
	Metal solda 7018 altaE	-0,709	11,05	0,16
	Metal solda 7018 baixa E	-0,726	29,92	3,59
	ZTA 6013 alta E	-0,846	3,10	0,27
	ZTA 6013 baixa E	-0,665	54,18	4,34
	Metal solda 6013 altaE	-0,868	0,23	0,02
35	Metal solda 6013 baixa E	-0,685	69,99	1,30
	Metal base	-0,717	21,58	0,40
	ZTA 7018 alta E	-0,748	16,88	1,52
	ZTA 7018 baixa E	-0,690	18,49	0,08
	Metal solda 7018 altaE	-0,717	6,32	0,22
	Metal solda 7018 baixa E	-0,743	16,69	0,16
	ZTA 6013 alta E	-0,752	4,62	0,37
	ZTA 6013 baixa E	-0,671	40,37	1,18
45	Metal solda 6013 altaE	-0,742	5,23	0,19
	Metal solda 6013 baixa E	-0,639	51,92	1,92
	Metal base	-0,763	17,47	1,27
	ZTA 7018 alta E	-0,782	13,74	0,22
	ZTA 7018 baixa E	-0,738	11,29	0,43
	Metal solda 7018 altaE	-0,737	3,51	0,31
	Metal solda 7018 baixa E	-0,772	14,60	0,88
	ZTA 6013 alta E	-0,750	4,78	0,07
55	ZTA 6013 baixa E	-0,737	25,94	1,25
	Metal solda 6013 altaE	-0,747	4,90	0,46
	Metal solda 6013 baixa E	-0,746	2,88	0,25
	Metal base	-0,753	13,23	0,21
	ZTA 7018 alta E	-0,753	11,46	0,68
	ZTA 7018 baixa E	-0,734	9,34	3,42
	Metal solda 7018 altaE	-0,727	2,38	0,33
	Metal solda 7018 baixa E	-0,758	14,18	0,24
65	ZTA 6013 alta E	-0,709	5,01	0,12
	ZTA 6013 baixa E	-0,686	23,04	1,58
	Metal solda 6013 altaE	-0,721	3,42	0,24
	Metal solda 6013 baixa E	-0,679	12,90	0,16
	Metal base	-0,770	10,31	0,15
	ZTA 7018 alta E	-0,772	7,58	0,37
	ZTA 7018 baixa E	-0,776	5,11	0,36
	Metal solda 7018 altaE	-0,731	2,11	0,10
75	Metal solda 7018 baixa E	-0,783	11,58	0,22
	ZTA 6013 alta E	-0,773	3,99	0,10
	ZTA 6013 baixa E	-0,731	16,39	0,75
	Metal solda 6013 altaE	-0,747	2,32	0,18
	Metal solda 6013 baixa E	-0,738	5,66	0,14
	Metal base	-0,796	5,17	0,13
	ZTA 7018 alta E	-0,812	2,95	0,14
	ZTA 7018 baixa E	-0,785	3,08	0,61
	Metal solda 7018 altaE	-0,752	1,01	0,04
	Metal solda 7018 baixa E	-0,746	2,20	0,34
	ZTA 6013 alta E	-0,768	2,39	0,69
	ZTA 6013 baixa E	-0,680	7,04	2,02
	Metal solda 6013 altaE	-0,746	1,56	0,19
	Metal solda 6013 baixa E	-0,745	3,16	0,09

Observam-se nas Tabelas 4.2 e 4.3 que as resistências de polarização (R_p) apresentaram-se com valores altos, na ordem de $K\Omega$, devido a presença de um filme passivante entre o metal e a interface da solução do licor. Os seus valores variam desde 2,12 $K\Omega$ (ZTA 7018 baixa energia, 45°C e com T.T.) até 51,16 $K\Omega$ (MS 7018 baixa energia, 25°C e com T.T.). De uma forma geral, observa-se que a R_p diminui com o aumento da temperatura. Isto pode ser observado para o metal de solda (MS 7018 baixa energia, com T.T.) que a 25°C apresentou 51,16 $K\Omega$, passando para 44,41 $K\Omega$, 34,86 $K\Omega$, 9,82 $K\Omega$, 4,82 $K\Omega$ e 3,95 $K\Omega$ para as temperaturas de 35°C, 45°C, 55°C, 65°C e 75°C respectivamente. Comportamento semelhante foi observado para o mesmo material sem tratamento térmico.

A diminuição da R_p com o acréscimo da temperatura está associada ao aumento da difusividade das espécies iônicas pelo filme ou a alguma transformação físico-química da natureza do filme formado sobre o substrato metálico.

As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores das $R_p(s)$ do metal de base (MB) e das ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013, e as $R_p(s)$ dos metais de solda do E7018 e E6013, respectivamente. Estes valores foram retirados das Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.4 Resistência de polarização do MB e das ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013, sem e com tratamento térmico, de alta e baixa energia de soldagem em função da temperatura do licor aerado.

Temperatura (°C)	R _p metal base (KOhm)		R _p da ZTA do E7018 (KOhm)				R _p da ZTA do E6013 (KOhm)			
	sem T.T.	com T.T.	sem T.T.		com T.T.		sem T.T.		com T.T.	
			alta E	baixa E	alta E	baixa E	alta E	baixa E	alta E	baixa E
25	18,01	19,59	65,27	37,17	14,2	12,75	3,1	54,18	27,65	36,39
35	21,58	9,07	16,88	18,49	11,39	4,83	4,62	40,37	12,54	43,5
45	17,47	3,14	13,74	11,29	21,6	2,12	4,78	25,94	10,69	16,83
55	13,23	5,13	11,46	9,34	20,81	3,88	5,01	23,04	4,95	3,25
65	10,31	5,19	7,58	5,11	18,16	3,48	3,99	16,39	5,06	8,91
75	5,17	7,46	2,95	3,08	11,67	4,61	2,39	7,04	6,44	9,78

Tabela 4.5 Resistência de polarização do metal de solda (MS) dos eletrodos E7018 e E6013, sem e com tratamento térmico, de alta e baixa energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.

Temperatura (°C)	R _p do MS E7018 (KOhm)				R _p do MS E6013 (KOhm)			
	sem T.T.		com T.T.		sem T.T.		com T.T.	
	alta E	baixa E	alta E	baixa E	alta E	baixa E	alta E	baixa E
25	11,05	29,92	14,42	51,16	0,23	69,99	13,24	28,97
35	6,32	16,69	16,03	44,41	5,23	51,92	11,29	31,65
45	3,51	14,6	7,04	34,86	4,9	2,88	4,93	47,06
55	2,38	14,18	8,71	9,82	3,42	12,9	3,18	12,78
65	2,11	11,58	6,33	4,82	2,32	5,66	4,97	29,77
75	1,01	2,2	4,55	3,95	1,56	3,16	6,15	14,77

A Figura 4.29 mostra o comportamento da R_p do metal de base em função da temperatura da solução alcalina.

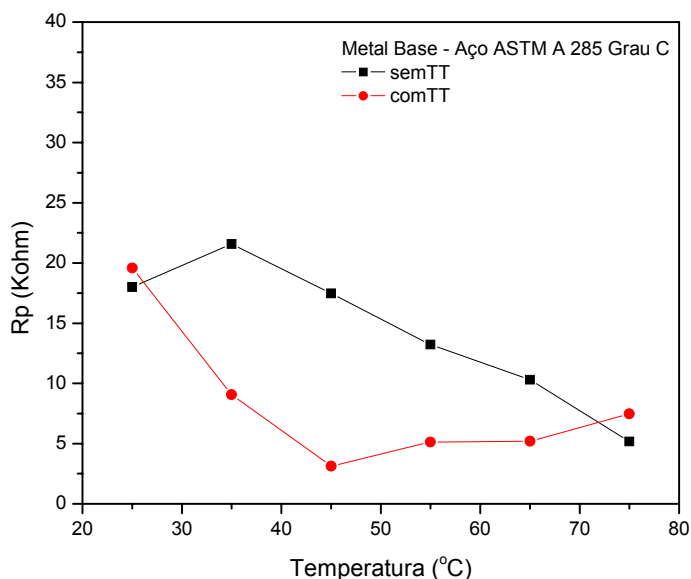


Figura 4.29 R_p em função da temperatura para o aço ASTM A 285 Grau C, com e sem tratamento térmico, no licor aerado naturalmente.

Observa-se na Figura 4.29, que as R_p (s) dos filmes passivantes formados sobre a superfície do aço ASTM A 285 Grau C apresentam maiores valores para o material sem tratamento térmico e diminuindo o seu valor com o acréscimo da temperatura. Para MB submetido a tratamento térmico, observa-se que a R_p atinge valores mínimos próximos de 45°C (3,14 KΩ), com uma tendência de acréscimo pouco acentuada no valor de R_p para temperaturas acima de 65°C. Este fato indica uma transformação no filme passivante para o intervalo de temperatura de 45°C a 60°C, o que mereceria um estudo eletroquímico mais aprofundado sobre o fenômeno.

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram, respectivamente, o comportamento da R_p das ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013 em função da temperatura para as duas condições energéticas.

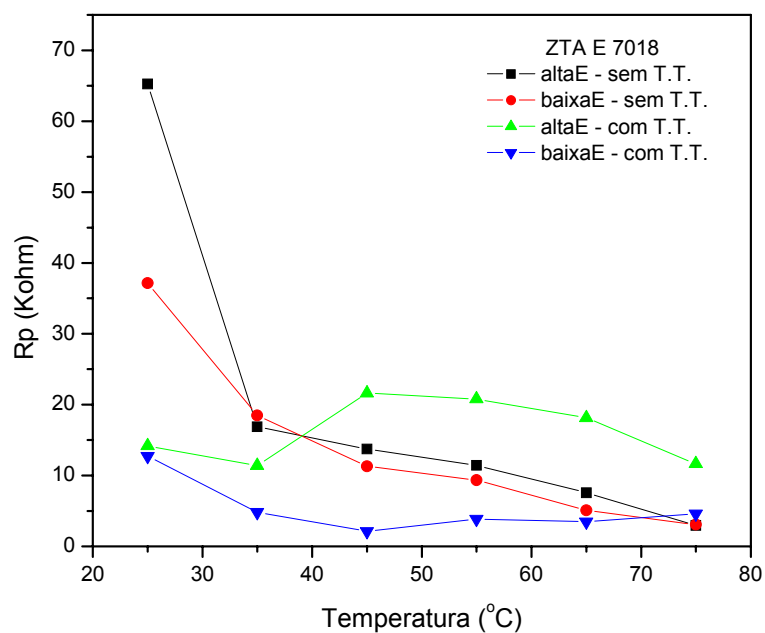


Figura 4.30 R_p versus temperatura para a ZTA do eletrodo E7018, com e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado.

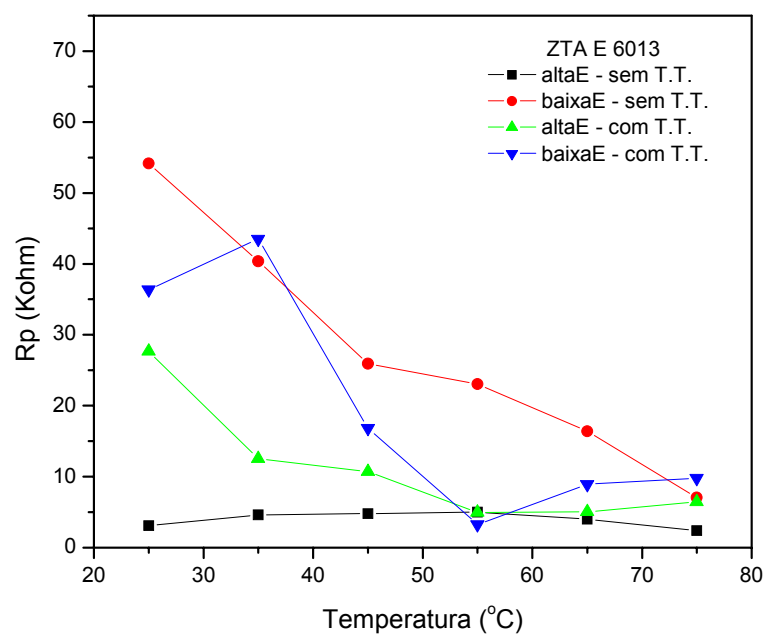


Figura 4.31 R_p versus temperatura para a ZTA do eletrodo E6013, com e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado.

A Figura 4.30 mostra que as resistências de polarização dos filmes passivados formados nas ZTA(s) do eletrodo E7018 apresentam maiores valores com alta energia de soldagem do que com baixa energia, tanto para as amostras sem tratamento térmico, quanto para as com tratamento. Comportamento contrário pode ser observado na Figura 4.31, para o eletrodo E6013, onde as $R_p(s)$ dos filmes formados com baixa energia são superiores do que com alta.

Considerando que, quanto menor R_p , maiores serão as correntes anódicas e catódicas em torno do E_{corr} , quando o mesmo for submetido a pequenas polarizações, maiores serão as taxas de corrosão nas ZTA(s) do eletrodo E6013 de alta energia que nas de baixa energia, com e sem tratamento térmico. Fenômeno contrário deverá estar ocorrendo em relação as ZTA(s) do eletrodo E7018, como veremos adiante.

As Figuras 4.32 e 4.33 mostram, respectivamente, o comportamento da R_p dos MS(s) do eletrodo E7018 e E6013 em função da temperatura, soldados sob condições de alta e baixa energia.

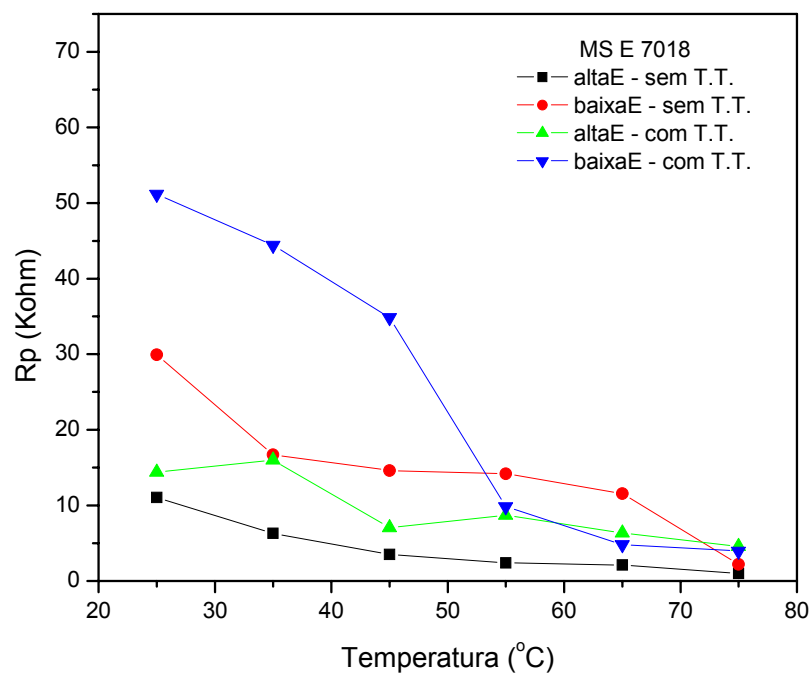


Figura 4.32 R_p versus temperatura para o MS do eletrodo E7018, com tratamento e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado.

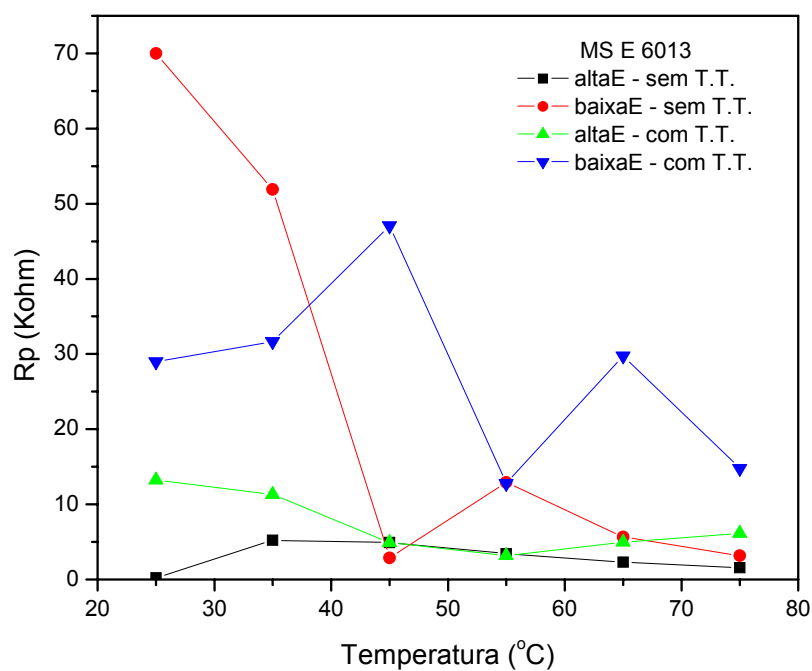


Figura 4.33 R_p versus temperatura para o MS do eletrodo E6013, com tratamento e sem tratamento térmico, de baixa e alta energia, no licor aerado.

Para os metais de solda (MS) dos eletrodos E7018 e 6013, observam-se que as $R_p(s)$ das soldagens de baixa energia, com ou sem tratamento térmico, apresentaram valores maiores que as dos filmes formados sobre o MS de alta energia. Observa-se os valores de R_p diminuírem acentuadamente a partir de 55°C para E7018 de baixa energia. Este fato pode ser também observado para MS do E6013, sem tratamento térmico, para baixa energia; enquanto que para alta energia, com e sem tratamento térmico, os valores estão próximos de 5 K Ω a partir de 45°C.

4.3.3 MEDIDAS DE MACROPOLARIZAÇÕES ANÓDICAS E CATÓDICAS NOS ELETRODOS MB, ZTA E MS

Após cada ensaio de micropolarização, os eletrodos das regiões MB, ZTA e MS foram mantidos na solução do licor e iniciado o procedimento de macropolarização. Partindo-se de um sobrepotencial de -150 mV, mais anódico que o potencial de corrosão (E_{corr}), iniciou-se uma varredura de potencial a 1 mV/s em direção a +150 mV mais catódico que E_{corr} .

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram as curvas de polarização do metal de base (MB), a diferentes temperaturas, com e sem tratamento térmico, respectivamente.

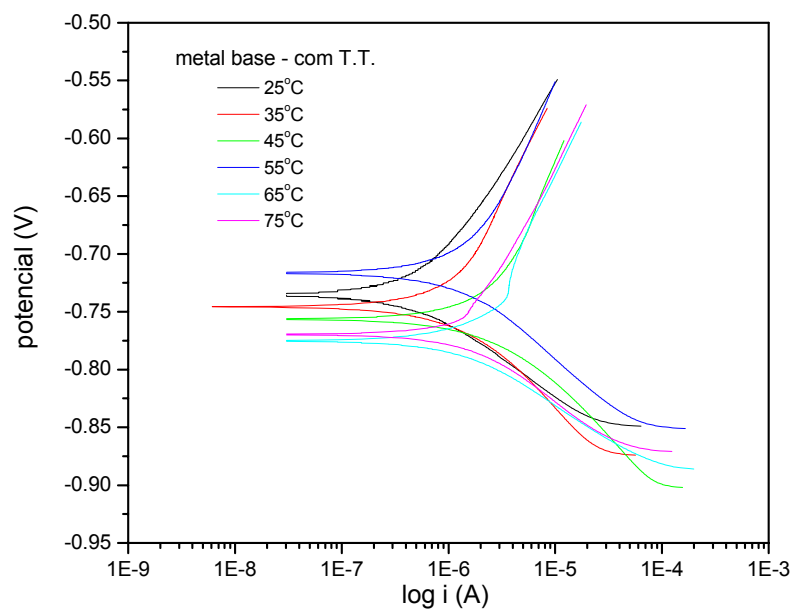


Figura 4.34 Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, com tratamento térmico e em contato com a solução de licor aerada naturalmente.

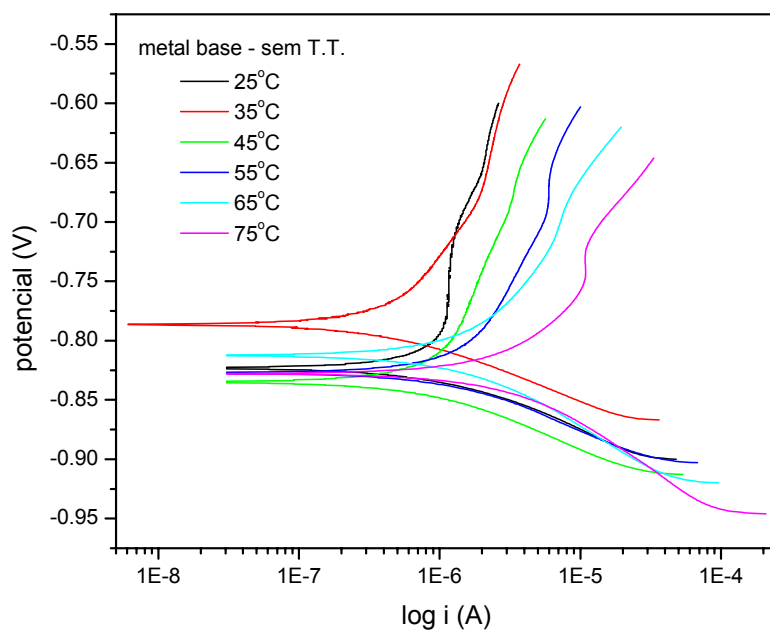


Figura 4.35 Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, sem tratamento térmico e em contato com a solução de licor aerada naturalmente.

A Figura 4.34 apresenta um conjunto de curvas de polarização do eletrodo de trabalho do aço ASTM A 285 Grau C, com tratamento térmico, a diferentes temperaturas. As varreduras foram efetuadas a partir do potencial próximo de -0,55 V versus ECS, passando pelos potenciais de corrosão (pontos de inflexões, onde $i \rightarrow 0$ e $\eta \rightarrow 0$) e prosseguindo a varredura de potenciais na direção catódica até aproximadamente -0,95 V. Observa-se que para potenciais mais anódicos que E_{corr} , as inclinações das curvas de Tafel apresentam-se lineares e agrupadas em dois conjuntos. No primeiro, as curvas a 25°C, 35°C e 55°C apresentam correntes anódicas de aproximadamente 2,66 μA (13,85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), no potencial de -0,650V contra uma corrente de 7,31 μA (38,07 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para o segundo conjunto, nas temperaturas de 45°C, 65°C e 75°C, no mesmo potencial.

Com exceção da curva de polarização realizada a 55°C, na qual apresentou o mesmo comportamento para outras duas polarizações nas mesmas condições, as curvas de 25°C e 35°C apresentam menores correntes anódicas, visto que as mesmas apresentam R_p igual a 19,59 K Ω e 9,07 K Ω respectivamente (ver Tabela 4.4). Para temperaturas superiores como 45°C, 65°C e 75°C os valores de R_p estão em 3,14 a 7,46 K Ω e as correntes anódicas no potencial de -0,650 V não dependem significativamente do efeito da temperatura.

Por outro lado, o metal de base (MB) ensaiado sem tratamento térmico, Figura 4.35, apresenta um comportamento diferente do filme passivante. Observa-se que a corrente anódica no potencial de -0,650 V aumenta com a temperatura, assumindo valores de 2,09 μA (10,88 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 2,24 μA (11,67 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 3,79 μA (19,74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 6,23 μA (32,45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 12,03 μA (62,66 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e 31,29 μA (162,97 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) às temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C e 75°C, respectivamente. Este fato está consistente com os valores da R_p (ver Tabela 4.4), onde se observa uma diminuição da R_p com o aumento da temperatura, conseqüentemente aumento dos valores das correntes anódicas de passivação do metal de base.

As regiões catódicas das Figuras 4.34 e 4.35 mostram que as curvas de polarização encontram-se próximas uma das outras, sendo que as constantes de

Tafel catódicas ($|\beta_c|$) apresentam valores aproximadamente constantes, média de 0,056 V para MB com tratamento térmico e 0,049 V sem T.T.; associada a uma reação de redução sobre a superfície do filme passivado.

Os valores de β_a , $|\beta_c|$ e as correntes de corrosão para o metal de base, para as ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013, assim como dos metais de solda estão apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, ZTA e MS dos eletrodos E7018 e E6013, com tratamento térmico, a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região	β_a	$ \beta_c $	I_{corr} média (μA)	$\pm I_{corr}$ (μA)
25	Metal base	0,084	0,053	0,725	0,089
	ZTA 7018 alta E	0,149	0,046	1,085	0,186
	ZTA 7018 baixa E	0,120	0,052	1,232	0,141
	Metal solda 7018 altaE	0,111	0,051	1,060	0,143
	Metal solda 7018 baixa E	0,091	0,056	0,294	0,031
	ZTA 6013 alta E	0,081	0,061	0,548	0,062
	ZTA 6013 baixa E	0,080	0,059	0,403	0,064
	Metal solda 6013 altaE	0,114	0,050	1,148	0,147
	Metal solda 6013 baixa E	0,094	0,046	0,461	0,074
35	Metal base	0,100	0,059	1,783	0,275
	ZTA 7018 alta E	0,140	0,048	1,356	0,208
	ZTA 7018 baixa E	0,143	0,050	3,329	0,416
	Metal solda 7018 altaE	0,111	0,048	0,909	0,067
	Metal solda 7018 baixa E	0,086	0,061	0,349	0,056
	ZTA 6013 alta E	0,089	0,057	1,199	0,135
	ZTA 6013 baixa E	0,073	0,064	0,342	0,025
	Metal solda 6013 altaE	0,141	0,046	1,333	0,199
	Metal solda 6013 baixa E	0,084	0,050	0,427	0,042
45	Metal base	0,101	0,056	5,011	1,293
	ZTA 7018 alta E	0,092	0,057	0,707	0,164
	ZTA 7018 baixa E	0,101	0,054	7,161	0,639
	Metal solda 7018 altaE	0,082	0,061	2,173	0,242
	Metal solda 7018 baixa E	0,081	0,063	0,441	0,025
	ZTA 6013 alta E	0,091	0,059	1,481	0,243
	ZTA 6013 baixa E	0,091	0,060	0,944	0,135
	Metal solda 6013 altaE	0,106	0,051	3,021	0,245
	Metal solda 6013 baixa E	0,091	0,056	0,321	0,021
55	Metal base	0,108	0,058	3,161	1,506
	ZTA 7018 alta E	0,088	0,051	0,673	0,121
	ZTA 7018 baixa E	0,101	0,062	4,298	0,688
	Metal solda 7018 altaE	0,094	0,049	1,600	0,232
	Metal solda 7018 baixa E	0,083	0,063	1,582	0,131
	ZTA 6013 alta E	0,086	0,061	3,124	0,256
	ZTA 6013 baixa E	0,087	0,057	4,628	0,637
	Metal solda 6013 altaE	0,107	0,048	4,548	0,751
	Metal solda 6013 baixa E	0,067	0,074	1,194	0,230
65	Metal base	0,063	0,052	2,385	0,511
	ZTA 7018 alta E	0,100	0,060	0,900	0,103
	ZTA 7018 baixa E	0,157	0,060	5,385	3,636
	Metal solda 7018 altaE	0,091	0,055	2,348	0,158
	Metal solda 7018 baixa E	0,103	0,050	3,033	0,668
	ZTA 6013 alta E	0,090	0,068	3,309	0,799
	ZTA 6013 baixa E	0,079	0,060	1,665	0,663
	Metal solda 6013 altaE	0,063	0,056	2,575	0,763
	Metal solda 6013 baixa E	0,088	0,026	0,299	0,053
75	Metal base	0,129	0,057	2,299	0,265
	ZTA 7018 alta E	0,070	0,065	1,254	0,053
	ZTA 7018 baixa E	0,070	0,063	3,102	0,489
	Metal solda 7018 altaE	0,108	0,059	3,637	0,683
	Metal solda 7018 baixa E	0,090	0,057	3,822	0,667
	ZTA 6013 alta E	0,078	0,067	2,449	0,289
	ZTA 6013 baixa E	0,233	0,061	2,242	1,788
	Metal solda 6013 altaE	0,208	0,058	3,248	0,817
	Metal solda 6013 baixa E	0,110	0,054	1,065	0,273

Tabela 4.7 Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, ZTA e MS dos eletrodos E7018 e E6013, sem tratamento térmico, a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região	β_a	$ \beta_c $	I_{corr} média (μA)	$\pm I_{corr}$ (μA)
25	Metal base	0,254	0,043	0,898	0,113
	ZTA 7018 alta E	0,065	0,061	0,210	0,080
	ZTA 7018 baixa E	0,067	0,072	0,409	0,057
	Metal solda 7018 altaE	0,097	0,057	1,403	0,105
	Metal solda 7018 baixa E	0,072	0,066	0,493	0,359
	ZTA 6013 alta E	0,020	0,055	2,045	0,774
	ZTA 6013 baixa E	0,085	0,061	0,284	0,026
	Metal solda 6013 altaE	0,100	0,060	69,540	9,212
	Metal solda 6013 baixa E	0,070	0,064	0,208	0,094
35	Metal base	0,121	0,041	0,619	0,181
	ZTA 7018 alta E	0,397	0,036	0,860	0,217
	ZTA 7018 baixa E	0,075	0,057	0,762	0,074
	Metal solda 7018 altaE	0,105	0,052	2,399	0,193
	Metal solda 7018 baixa E	0,114	0,046	0,856	0,184
	ZTA 6013 alta E	0,117	0,052	3,379	0,523
	ZTA 6013 baixa E	0,090	0,050	0,346	0,079
	Metal solda 6013 altaE	0,089	0,051	2,699	0,253
	Metal solda 6013 baixa E	0,067	0,075	0,296	0,022
45	Metal base	0,141	0,046	0,869	0,095
	ZTA 7018 alta E	0,132	0,045	1,061	0,076
	ZTA 7018 baixa E	0,092	0,048	1,213	0,183
	Metal solda 7018 altaE	0,095	0,055	4,313	0,757
	Metal solda 7018 baixa E	0,144	0,048	1,077	0,213
	ZTA 6013 alta E	0,093	0,053	3,063	0,239
	ZTA 6013 baixa E	0,100	0,049	0,549	0,102
	Metal solda 6013 altaE	0,089	0,050	2,848	0,284
	Metal solda 6013 baixa E	0,070	0,049	4,323	2,109
55	Metal base	0,122	0,047	1,119	0,151
	ZTA 7018 alta E	0,101	0,047	1,219	0,108
	ZTA 7018 baixa E	0,087	0,052	1,645	0,603
	Metal solda 7018 altaE	0,086	0,054	6,083	2,520
	Metal solda 7018 baixa E	0,091	0,044	0,905	0,357
	ZTA 6013 alta E	0,080	0,056	2,853	0,172
	ZTA 6013 baixa E	0,089	0,051	0,611	0,062
	Metal solda 6013 altaE	0,076	0,053	3,973	0,773
	Metal solda 6013 baixa E	0,120	0,053	1,237	0,198
65	Metal base	0,091	0,057	1,478	0,292
	ZTA 7018 alta E	0,087	0,047	1,737	0,448
	ZTA 7018 baixa E	0,084	0,056	2,866	0,254
	Metal solda 7018 altaE	0,075	0,055	6,505	1,089
	Metal solda 7018 baixa E	0,094	0,052	1,259	0,131
	ZTA 6013 alta E	0,088	0,058	3,819	0,289
	ZTA 6013 baixa E	0,064	0,053	0,766	0,075
	Metal solda 6013 altaE	0,076	0,054	5,883	1,514
	Metal solda 6013 baixa E	0,076	0,048	2,250	0,538
75	Metal base	0,082	0,060	2,904	0,220
	ZTA 7018 alta E	0,086	0,064	5,396	2,628
	ZTA 7018 baixa E	0,080	0,065	5,158	1,996
	Metal solda 7018 altaE	0,079	0,047	12,786	5,473
	Metal solda 7018 baixa E	0,128	0,057	7,927	1,792
	ZTA 6013 alta E	0,060	0,062	5,979	2,248
	ZTA 6013 baixa E	0,096	0,053	2,231	0,682
	Metal solda 6013 altaE	0,061	0,055	8,065	2,921
	Metal solda 6013 baixa E	0,058	0,051	3,729	1,236

A Figura 4.36 mostra o comportamento das constantes de Tafel anódicas (β_a) e catódicas ($|\beta_c|$) em função da temperatura.

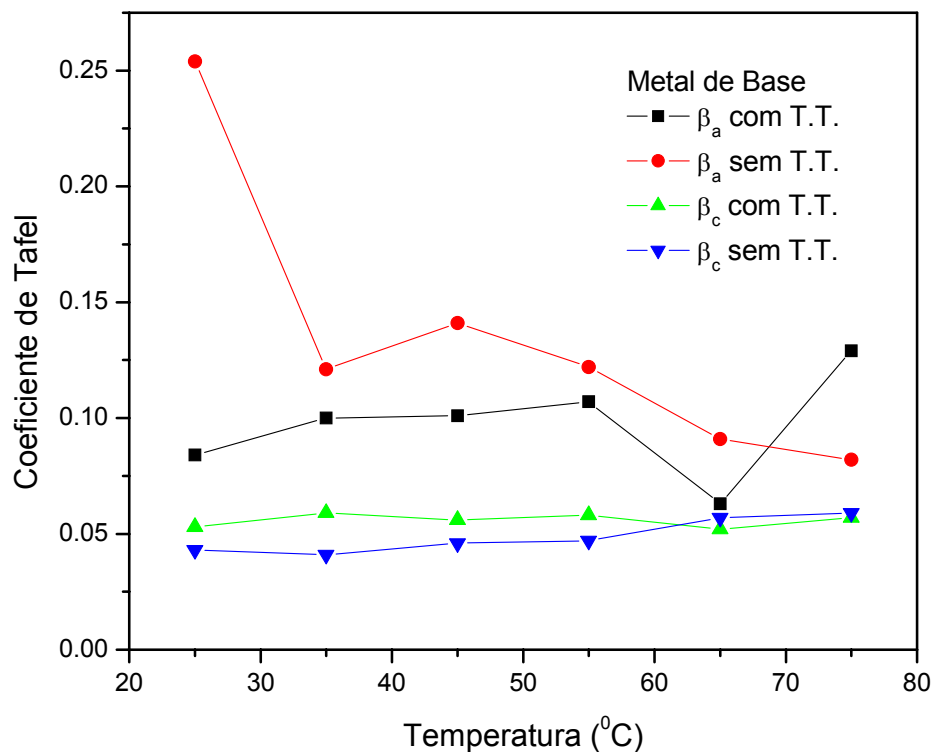


Figura 4.36 Comportamento das constantes de Tafel β_a e β_c em função da temperatura, para o metal de base, com e sem tratamento térmico.

Os coeficientes de Tafel catódicos para o MB, com e sem tratamento térmico, apresentam valores próximos e variando muito pouco com a temperatura, entretanto, β_c depende da temperatura segundo a equação $-\frac{\alpha nF}{2,3RT}$; o coeficiente de transferência de carga (α), que é independente para um determinado intervalo de potencial [41], varia com o aumento da temperatura, pois está associado com a mudança da barreira da energia de ativação dos processos anódicos e catódicos.

Desta forma a corrente de corrosão fica influenciada diretamente pelos valores de β_a , associada com a corrente de passivação do metal, e a resistência

de polarização R_p para cada temperatura, conforme a equação 2.20, onde

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 \times R_p \times (\beta_a + |\beta_c|)} .$$

As correntes de corrosão (i_{corr}) do metal de base com e sem tratamento térmico, assim como os potenciais de corrosão e as resistências de polarização, podem ser vistas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Parâmetros eletroquímicos obtidos do metal de base para as condições de presença e ausência de tratamento térmico em solução de licor aerado para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	MB sem T.T.			MB com T.T.		
	$-E_{corr}$ (V)	R_p (K Ω)	i_{corr} (μ A)	$-E_{corr}$ (V)	R_p (K Ω)	i_{corr} (μ A)
25	0,750	18,01	0,89	0,699	19,59	0,72
35	0,717	21,58	0,62	0,724	9,07	1,78
45	0,763	17,47	0,87	0,752	3,14	5,01
55	0,753	13,23	1,12	0,701	5,13	3,16
65	0,770	10,31	1,47	0,736	5,19	2,38
75	0,796	5,17	2,90	0,721	7,46	2,30
médias	0,758	14,29	1,31	0,722	8,26	2,56

Observa-se na Tabela 4.8 que para o MB sem tratamento térmico, os potenciais de corrosão encontram-se em -0,717 V a -0,796 V e entre -0,699 V a -0,752 V para MB com tratamento térmico.

A Figura 4.37 mostra o comportamento do potencial de corrosão para o MB com e sem tratamento térmico.

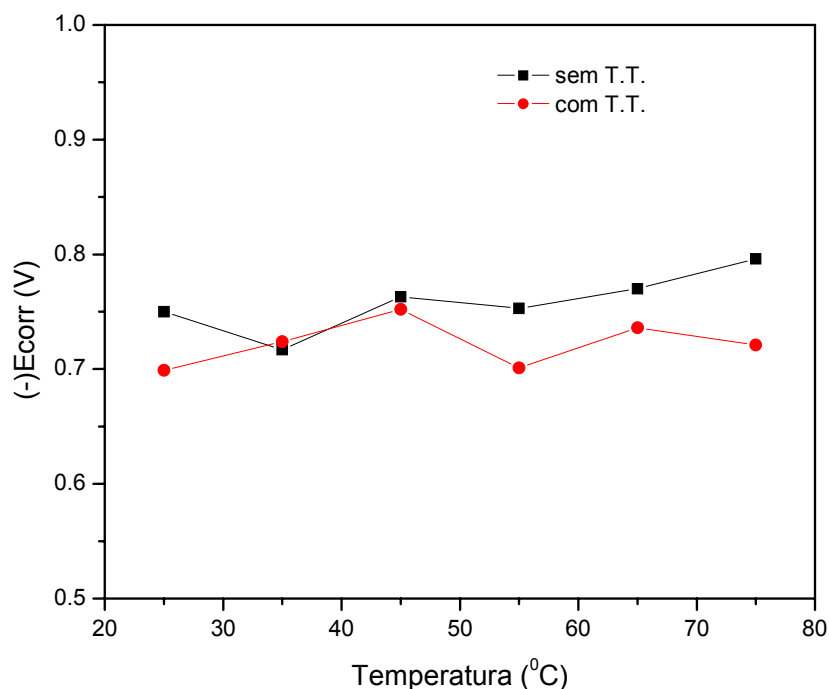


Figura 4.37 Potencial de corrosão E_{corr} para o metal base, com e sem tratamento térmico em função da temperatura do licor.

O valor médio do potencial de corrosão sem T.T. encontra-se mais catódico em 36 mV que o E_{corr} do MB com T.T. O valor médio da R_p para o intervalo de temperatura mostra que R_p para o metal base sem tratamento térmico é maior que o valor médio com tratamento térmico, isto é, 14,29 KΩ contra 8,26 KΩ respectivamente.

Conseqüentemente, as correntes de corrosão (i_{corr}) são menores para o metal de base sem tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 4.38.

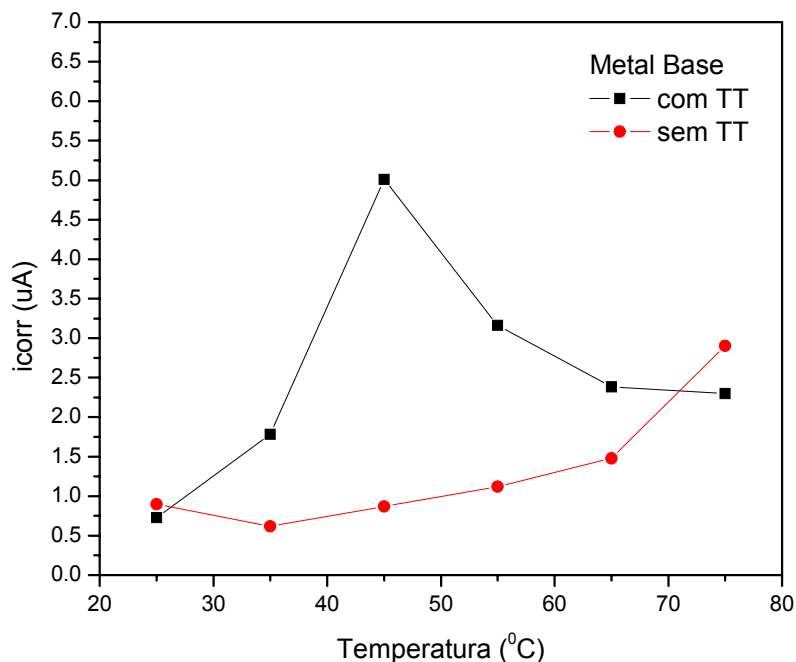


Figura 4.38 Comportamento da corrente de corrosão (i_{corr}), para o metal base sem e com tratamento térmico em função da temperatura do licor.

Observa-se que a i_{corr} sem T.T. apresenta um aumento linear da corrente a partir de 35°C até 65°C, sendo que para temperaturas superiores, a corrente aumenta com outra taxa de corrosão. Entretanto, a corrente de corrosão para o MB com T.T. apresenta uma corrente máxima em 45°C, de 5,01 μA (26,09 $\mu A/cm^2$), e diminuindo para valores próximos de 2,5 μA (13,02 $\mu A/cm^2$). Este fato indica que para o intervalo de temperatura entre 35°C a 65°C, observa-se uma diminuição da R_p e conseqüente aumento da corrente de corrosão para o metal de base com tratamento térmico.

Desta forma, o metal de base sem tratamento térmico apresenta um potencial de corrosão de 36 mV, em média, para valores mais catódicos, em relação ao potencial com T.T.; indicando uma maior passivação da superfície do aço, visto que o valor médio da R_p 14,29 K Ω é superior a do MB com T.T. (8,26 K Ω) e a i_{corr} média é menor para a superfície do aço sem T.T.; 1,32 μA (6,87 $\mu A/cm^2$) contra 2,63 μA (13,69 $\mu A/cm^2$) do aço com T.T.

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam as curvas de polarização das ZTA(s) do eletrodo E7018, alta energia, com T.T. e sem T.T., respectivamente.

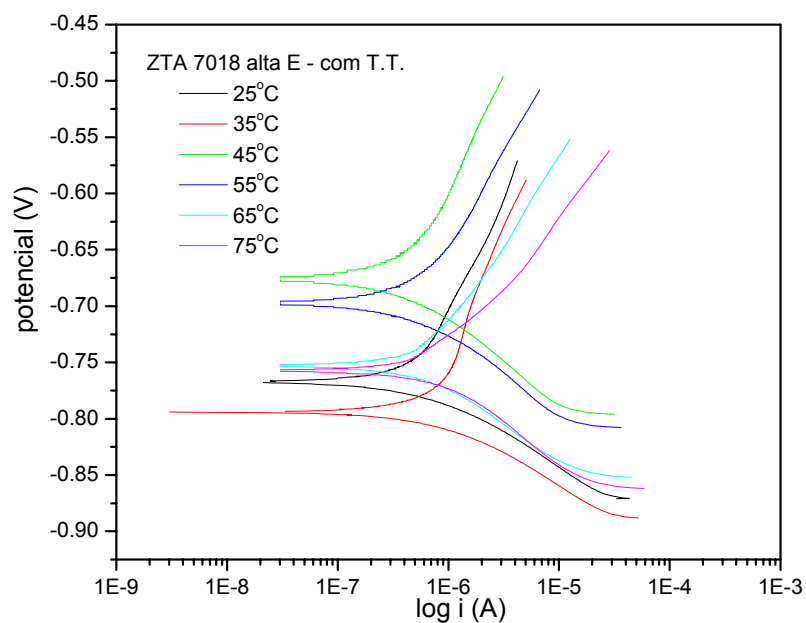


Figura 4.39 Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e tratado termicamente, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.

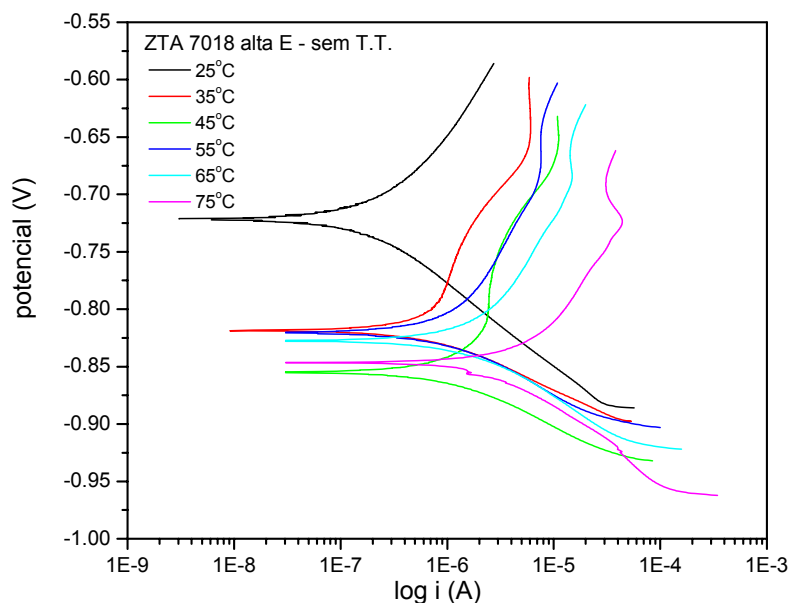


Figura 4.40 Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e sem tratamento térmico, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.

Observa-se na Figura 4.39 que na região anódica as curvas de polarização a 45°C e 55°C apresentam E_{corr} deslocados para potenciais menos negativos e com correntes anódicas menores, no potencial de -0,650V, que as demais temperaturas.

A Figura 4.40 mostra que a ZTA de alta energia de soldagem, sem tratamento térmico, apresenta um comportamento análogo à da Figura 4.35, isto é, a corrente anódica, no potencial de -0,650 V aumenta com a temperatura, indicando que o calor produzido pelo processo de alta energia não deve ter modificado a natureza do filme passivante sobre as duas superfícies metálicas.

Comportamento semelhante é observado para o metal de solda do eletrodo E 7018, com alta energia e sem tratamento térmico, apresentado na Figura 4.41.

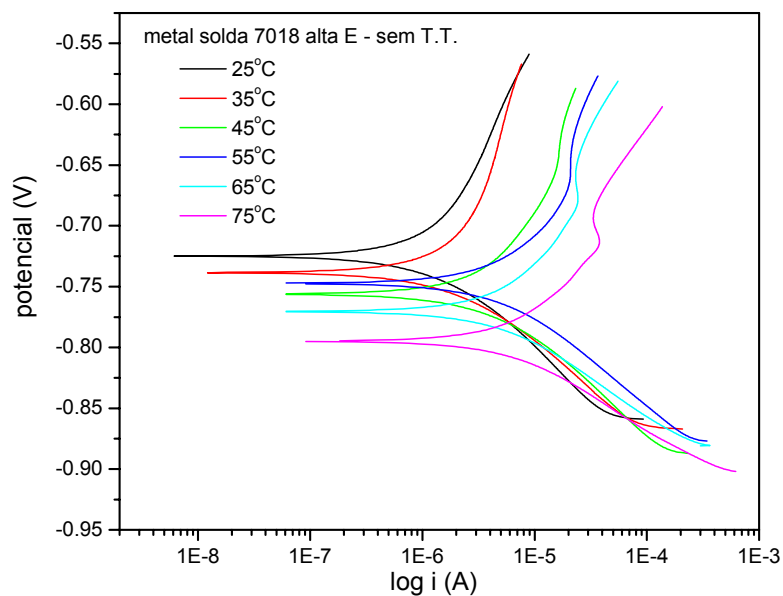


Figura 4.41 Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e sem tratamento térmico, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.

Para o processo de soldagem com baixa energia para o eletrodo E7018, a ZTA com tratamento térmico apresenta comportamento diferente na região anódica da ZTA sem tratamento térmico, como pode ser visto nas Figuras 4.42 e 4.43.

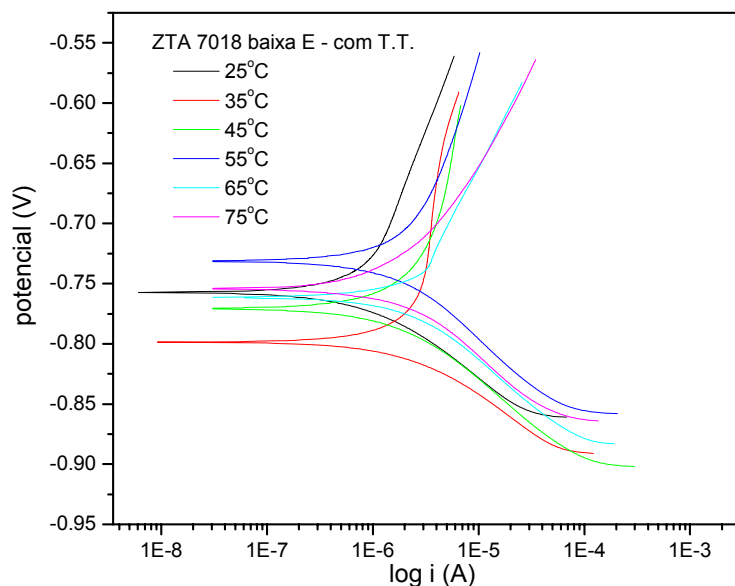


Figura 4.42 Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com baixa energia de soldagem e com tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.

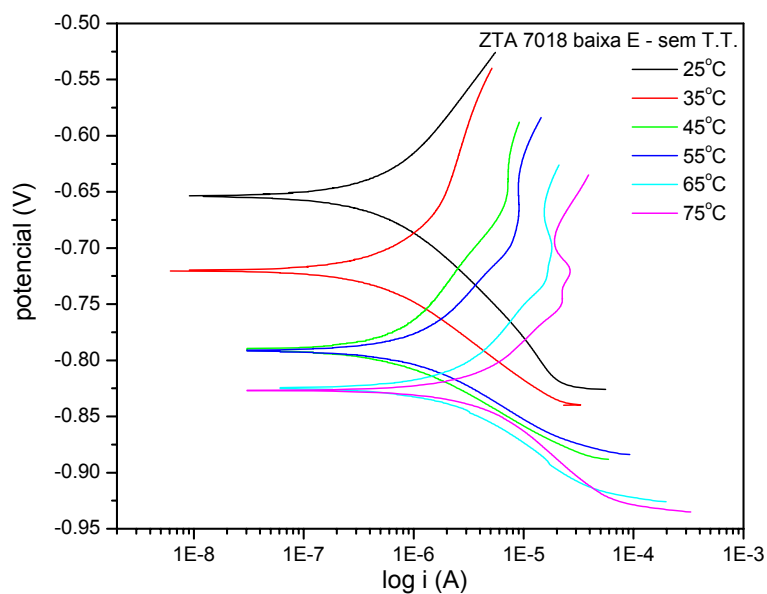


Figura 4.43 Curvas de polarização da ZTA do eletrodo E7018, com baixa energia de soldagem, sem tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.

Observa-se que as correntes anódicas da Figura 4.43, no potencial de -0,650 V, aumentam com a temperatura de forma análoga a da Figura 4.40 (ZTA, E7018, com alta energia, sem T.T.) e do metal base, sem tratamento térmico (Figura 4.35) e para o metal de solda do E7018, com baixa energia, sem tratamento térmico, como mostra a Figura 4.44.

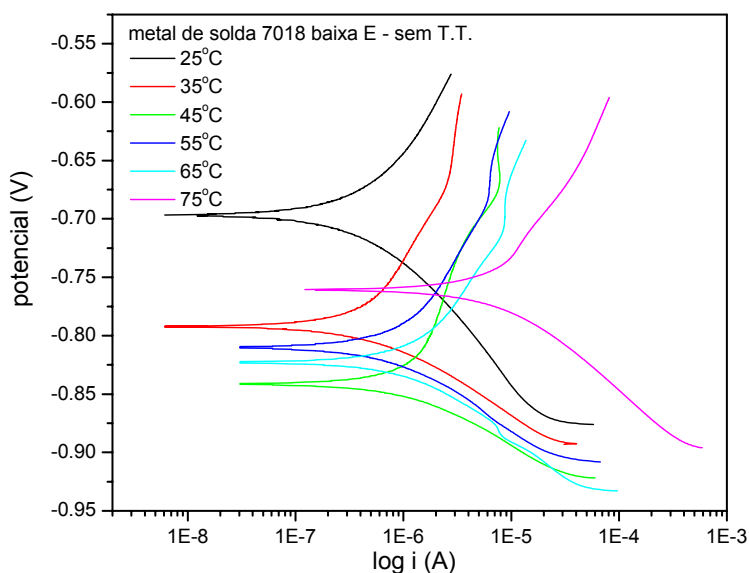


Figura 4.44 Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, com baixa energia de soldagem e sem tratamento térmico, em solução de licor aerado, a diferentes temperaturas.

É conhecido que quanto maior a energia de soldagem, maior é a extensão da ZTA e maior o tempo para solidificação do cordão de solda; entretanto, é observado que após os processos de soldagem, as curvas de polarização anódicas para ZTA e MS de alta e baixa energia, apresentam um comportamento semelhante a MB sem tratamento térmico.

As Figuras 4.45 e 4.46 mostram as curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018 com tratamento térmico, com alta e baixa energia, respectivamente.

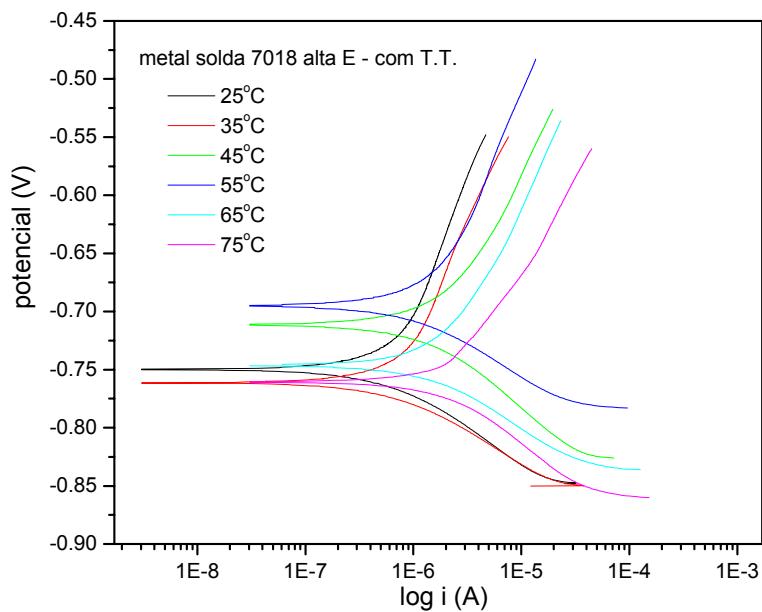


Figura 4.45 Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, com alta energia de soldagem e com tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.

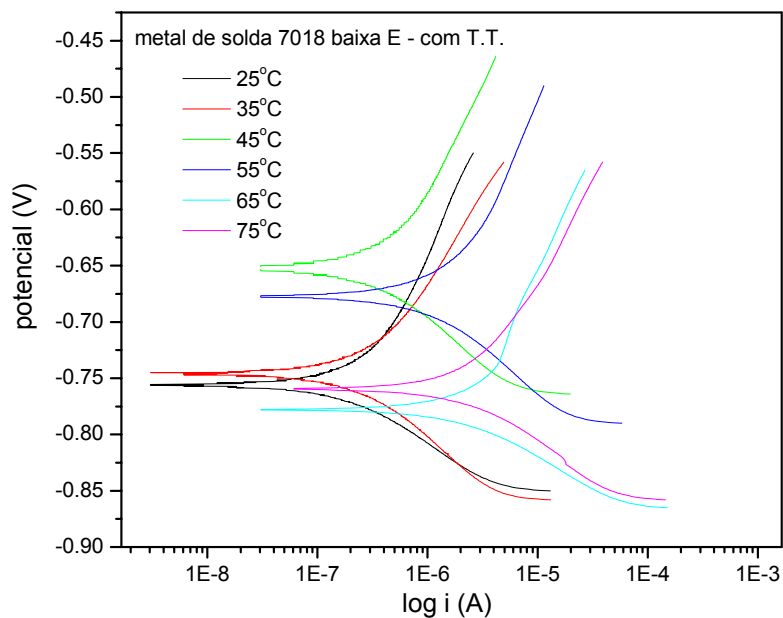


Figura 4.46 Curvas de polarização do metal de solda do eletrodo E7018, com baixa energia de soldagem, com tratamento térmico, em licor aerado, a diferentes temperaturas.

Observam-se que os potenciais de corrosão mais anódicos para as temperaturas de 45°C e 55°C. As regiões anódicas e catódicas assemelham-se as das Figuras 4.34 e 4.39, para o MB e ZTA com T.T. do E7018 de alta energia, respectivamente.

Para os eletrodos E6013, com e sem tratamento térmico das zonas termicamente afetadas e do metal de solda, observam-se comportamento semelhante ao do eletrodo E7018.

4.3.4 TAXAS DE CORROSÃO PARA AS REGIÕES MB, ZTA E MS

A partir das curvas de micropolarização, onde foram obtidas as resistências de polarização, e das curvas de macropolarização, onde foram obtidos os coeficientes de Tafel e conseqüentemente, i_{corr} para os diferentes eletrodos, foi possível determinar as taxas de corrosão média (mm/ano), utilizando-se a equação 2.21. As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam as taxas de corrosão dos eletrodos sem e com tratamento térmico em função da temperatura.

Tabela 4.9 Taxas de corrosão para o MB, ZTA e MS, sem tratamento térmico, dos eletrodos E7018 e E6013, em função da temperatura do licor aerado naturalmente.

Temperatura (°C)	Região	Taxa de corrosão média (mm/ano)
25	Metal base	0,054
	ZTA 7018 alta E	0,013
	ZTA 7018 baixa E	0,025
	Metal solda 7018 altaE	0,085
	Metal solda 7018 baixa E	0,029
	ZTA 6013 alta E	0,123
	ZTA 6013 baixa E	0,017
	Metal solda 6013 altaE	-
	Metal solda 6013 baixa E	0,012
35	Metal base	0,037
	ZTA 7018 alta E	0,052
	ZTA 7018 baixa E	0,046
	Metal solda 7018 altaE	0,145
	Metal solda 7018 baixa E	0,052
	ZTA 6013 alta E	0,204
	ZTA 6013 baixa E	0,021
	Metal solda 6013 altaE	0,163
	Metal solda 6013 baixa E	0,018
45	Metal base	0,052
	ZTA 7018 alta E	0,064
	ZTA 7018 baixa E	0,073
	Metal solda 7018 altaE	0,260
	Metal solda 7018 baixa E	0,065
	ZTA 6013 alta E	0,185
	ZTA 6013 baixa E	0,033
	Metal solda 6013 altaE	0,172
	Metal solda 6013 baixa E	0,261
55	Metal base	0,067
	ZTA 7018 alta E	0,073
	ZTA 7018 baixa E	0,099
	Metal solda 7018 altaE	0,367
	Metal solda 7018 baixa E	0,054
	ZTA 6013 alta E	0,172
	ZTA 6013 baixa E	0,037
	Metal solda 6013 altaE	0,239
	Metal solda 6013 baixa E	0,074
65	Metal base	0,089
	ZTA 7018 alta E	0,105
	ZTA 7018 baixa E	0,173
	Metal solda 7018 altaE	0,392
	Metal solda 7018 baixa E	0,076
	ZTA 6013 alta E	0,230
	ZTA 6013 baixa E	0,046
	Metal solda 6013 altaE	0,355
	Metal solda 6013 baixa E	0,136
75	Metal base	0,175
	ZTA 7018 alta E	0,325
	ZTA 7018 baixa E	0,311
	Metal solda 7018 altaE	0,771
	Metal solda 7018 baixa E	0,478
	ZTA 6013 alta E	0,360
	ZTA 6013 baixa E	0,134
	Metal solda 6013 altaE	0,486
	Metal solda 6013 baixa E	0,225

Tabela 4.10 Taxas de corrosão para o MB, ZTA e MS, com tratamento térmico, dos eletrodos E7018 e E6013, em função da temperatura do licor aerado naturalmente.

Temperatura (°C)	Região	Taxa de corrosão média (mm/ano)
25	Metal base	0,044
	ZTA 7018 alta E	0,065
	ZTA 7018 baixa E	0,074
	Metal solda 7018 altaE	0,064
	Metal solda 7018 baixa E	0,018
	ZTA 6013 alta E	0,033
	ZTA 6013 baixa E	0,024
	Metal solda 6013 altaE	0,069
35	Metal solda 6013 baixa E	0,028
	Metal base	0,107
	ZTA 7018 alta E	0,082
	ZTA 7018 baixa E	0,201
	Metal solda 7018 altaE	0,055
	Metal solda 7018 baixa E	0,021
	ZTA 6013 alta E	0,072
	ZTA 6013 baixa E	0,021
45	Metal solda 6013 altaE	0,080
	Metal solda 6013 baixa E	0,026
	Metal base	0,302
	ZTA 7018 alta E	0,043
	ZTA 7018 baixa E	0,432
	Metal solda 7018 altaE	0,131
	Metal solda 7018 baixa E	0,027
	ZTA 6013 alta E	0,089
55	ZTA 6013 baixa E	0,057
	Metal solda 6013 altaE	0,182
	Metal solda 6013 baixa E	0,019
	Metal base	0,190
	ZTA 7018 alta E	0,041
	ZTA 7018 baixa E	0,259
	Metal solda 7018 altaE	0,096
	Metal solda 7018 baixa E	0,095
65	ZTA 6013 alta E	0,188
	ZTA 6013 baixa E	0,279
	Metal solda 6013 altaE	0,274
	Metal solda 6013 baixa E	0,072
	Metal base	0,144
	ZTA 7018 alta E	0,054
	ZTA 7018 baixa E	0,324
	Metal solda 7018 altaE	0,141
75	Metal solda 7018 baixa E	0,183
	ZTA 6013 alta E	0,199
	ZTA 6013 baixa E	0,100
	Metal solda 6013 altaE	0,155
	Metal solda 6013 baixa E	0,018
	Metal base	0,139
	ZTA 7018 alta E	0,076
	ZTA 7018 baixa E	0,187
	Metal solda 7018 altaE	0,219
	Metal solda 7018 baixa E	0,230
	ZTA 6013 alta E	0,148
	ZTA 6013 baixa E	0,135
	Metal solda 6013 altaE	0,196
	Metal solda 6013 baixa E	0,064

As Figuras 4.47 e 4.48 mostram as taxas de corrosão para o eletrodo de soldagem E7018, com alta energia, sem e com tratamento térmico, respectivamente.

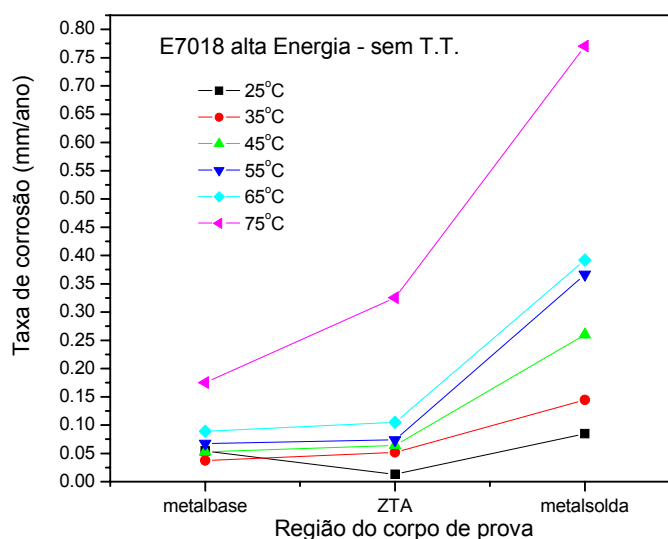


Figura 4.47 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, com alta energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.

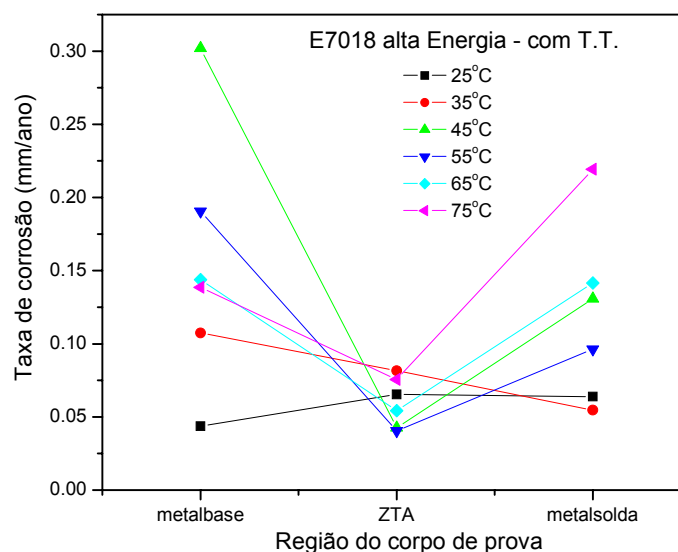


Figura 4.48 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, com alta energia e com T.T. em função da temperatura do licor.

A Figura 4.47 mostra que as taxas de corrosão no MB e ZTA possuem valores entre 0,025 a 0,085 mm/ano para o intervalo de temperaturas entre 25°C a 55°C. A temperaturas superiores a 55°C, observa-se um aumento das taxas de corrosão da ZTA em relação ao MB. Observa-se também que as taxas de corrosão da região de solda aumenta com o acréscimo da temperatura do licor, e que para temperaturas acima de 35°C a corrosão do MS torna-se superior as do metal de base e da ZTA.

A Figura 4.48 mostra que o tratamento térmico nas amostras do MB proporcionou um aumento das taxas de corrosão para as temperaturas de 35°C ,45°C , 55°C e 65°C. Para as temperaturas de 25°C e 75°C as taxas diminuíram com o tratamento térmico. As taxas da ZTA permanecem no mesmo intervalo dos valores de corrosão, passando a diminuir para as temperaturas de 65°C e 75°C. Por outro lado, o tratamento térmico no metal de solda do E7018, alta energia, diminui as taxas de corrosão. Para o MS a 75°C observa-se uma diminuição da taxa de corrosão de aproximadamente 70%.

As Figuras 4.49 e 4.50 mostram as taxas de corrosão nas regiões do MB, ZTA e MS para o eletrodo E7018 de baixa energia de soldagem, sem e com tratamento térmico.

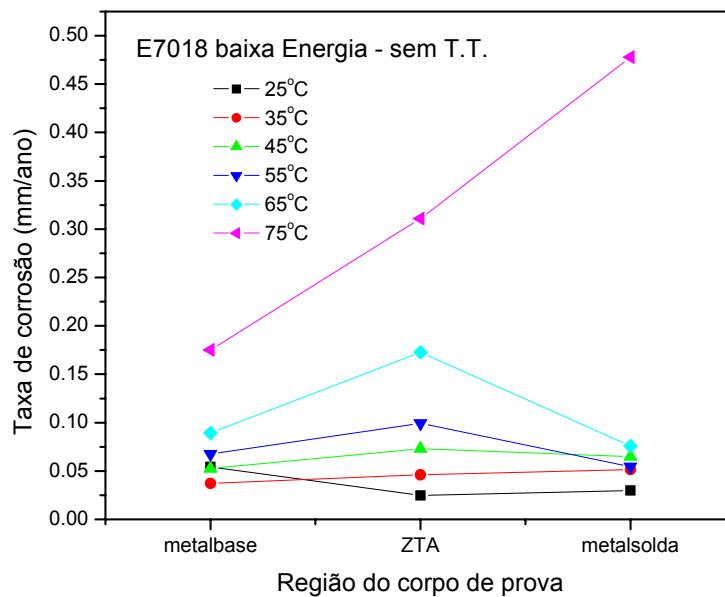


Figura 4.49 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, com baixa energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.

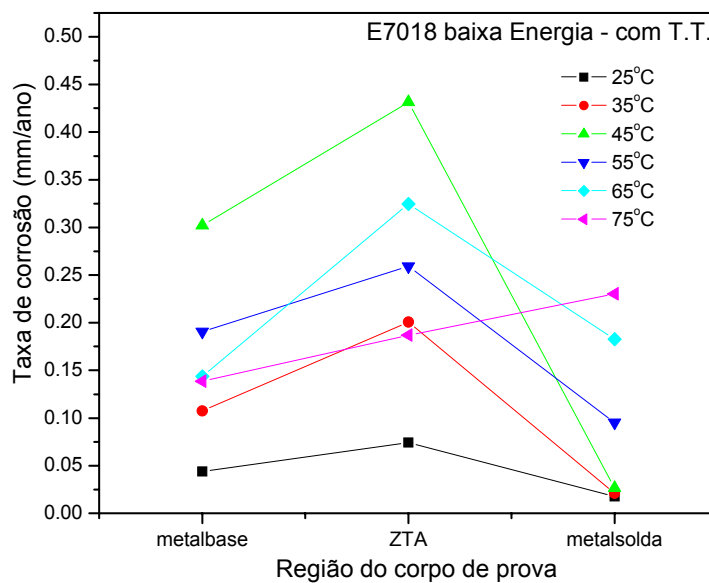


Figura 4.50 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E7018, com baixa energia e com T.T. em função da temperatura do licor.

Observa-se na Figura 4.49 que as taxas de corrosão do MB são as mesmas da Figura 4.47, por tratar-se do MB sem tratamento térmico. As taxas da ZTA são muito próximas das taxas obtidas para as ZTA(s) de alta energia de soldagem, porém a corrosão do metal de solda diminui acentuadamente para as temperaturas de 45°C, 55°C e 65°C (ver Figura 4.47), em torno de 80% para as temperaturas de 55°C e 65°C. Observa-se também uma diminuição da corrosão para a temperatura de 75°C. Na Figura 4.50 observa-se que as taxas da ZTA são maiores, situando-se no intervalo entre 0,05 a 0,475 mm/ano para as temperaturas entre 25°C a 75°C. Isto é, as ZTA(s) das soldas de baixa e alta energia são afetadas pelo calor liberado durante o processo de soldagem.

De forma análoga, as Figuras 4.51 e 4.52 apresentam as taxas de corrosão das regiões MB, ZTA e MS das soldagens com o eletrodo E6013, com alta energia, sem e com tratamento térmico, respectivamente.

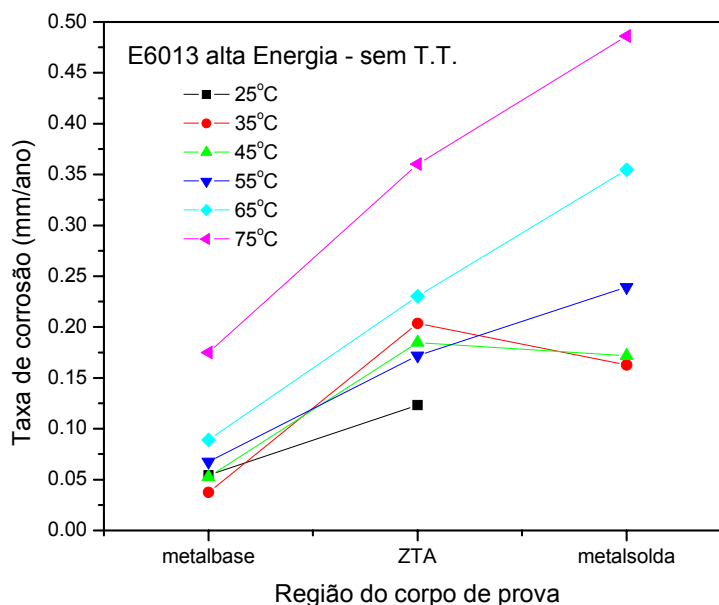


Figura 4.51 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, com alta energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.

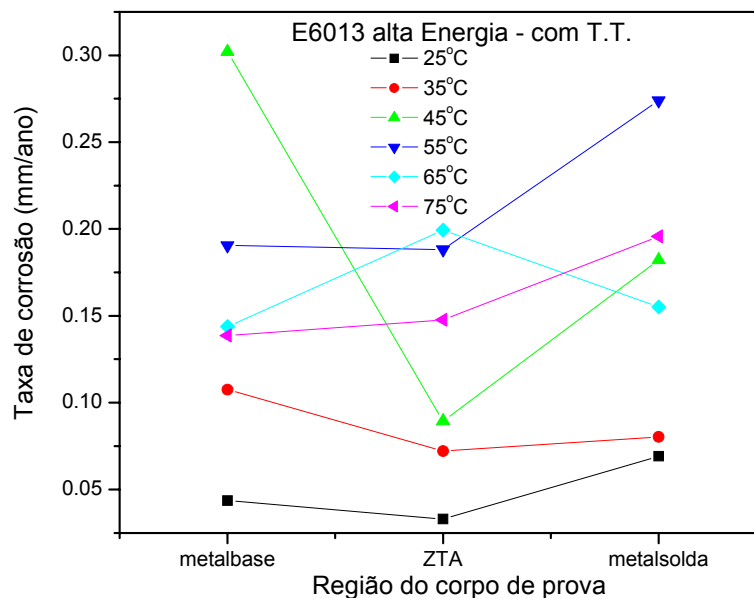


Figura 4.52 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, com alta energia e com T.T. em função da temperatura do licor.

Observa-se que as taxas de corrosão do MB apresentado nas Figuras 4.51 e 4.52 são as mesmas que as taxas do MB das Figuras anteriores. Entretanto, as taxas da ZTA do E6013, alta energia, sem T.T. são em média superiores que as taxas com T.T., 0,212 mm/ano contra 0,121 mm/ano respectivamente. Comportamento semelhante pode ser observado para as três regiões das Figuras 4.47 e 4.48 com a das Figuras 4.51 e 4.52.

As Figuras 4.53 e 4.54 mostram as variações das taxas de corrosão para as regiões MB, ZTA e MS para o eletrodo E6013, de baixa energia, sem e com tratamento térmico, respectivamente.

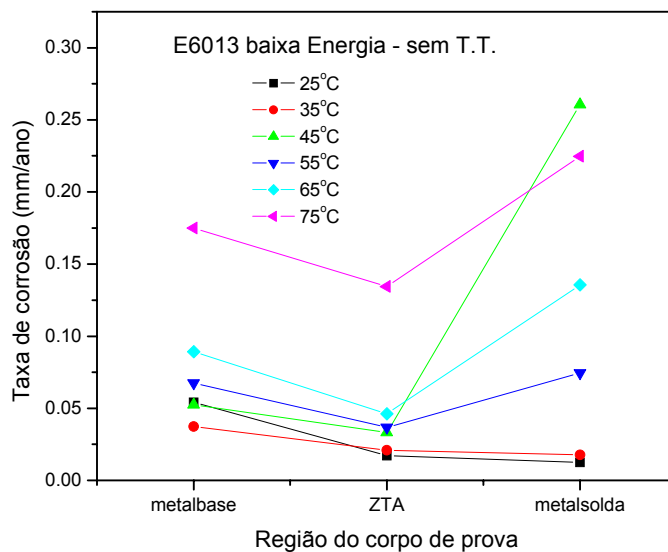


Figura 4.53 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, com baixa energia e sem T.T. em função da temperatura do licor.

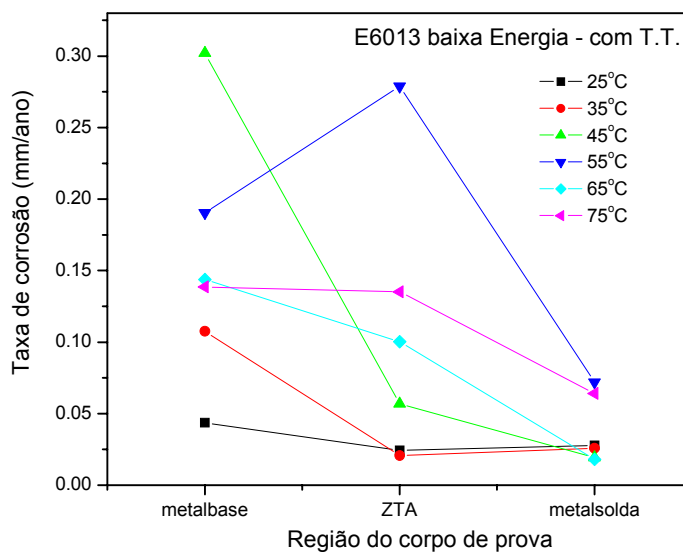


Figura 4.54 Variação da taxa de corrosão (mm/ano) para as regiões de MB, ZTA e MS, do eletrodo E6013, com baixa energia e com T.T. em função da temperatura do licor.

Na Figura 4.53 observa-se que a ZTA do eletrodo E6013 apresenta taxas de corrosão inferiores que o MB e MS para temperaturas igual e superiores a 45°C. Na Figura 4.54 observa-se que o comportamento da ZTA e do MS do eletrodo E6013, baixa energia, com T.T., apresenta-se semelhante ao eletrodo E7018 baixa energia, com T.T., da Figura 4.50; entretanto a taxa de corrosão média é inferior, cujo valor é de 0,103 mm/ano para a ZTA do E6013 contra 0,246 mm/ano da ZTA do E7018.

Analogamente ao eletrodo E7018, observa-se diminuição das taxas de corrosão do metal de solda E6013, comparando os valores de alta e baixa energia. Para o MS do eletrodo E6013, alta energia, sem T.T. (Figura 4.51), a taxa de corrosão média foi de 0,230 mm/ano contra 0,120 mm/ano para o eletrodo baixa energia e sem tratamento térmico (Figura 4.53).

Com relação ao comportamento da ZTA do eletrodo E7018, alta energia e com tratamento térmico (Figura 4.48), observa-se uma diminuição nos valores das taxas de corrosão em função da temperatura para esta região, quando comparadas com a ZTA do eletrodo E6013, alta energia e com T.T (Figura 4.52). Os valores médios são de 0,059 mm/ano para a ZTA do E7018, e 0,121 mm/ano para a ZTA do E6013, ambas com alta energia e com tratamento térmico.

As Figuras 4.55 e 4.56 mostram a variação da taxa de corrosão para a ZTA, sem e com tratamento térmico em função da temperatura para os diferentes eletrodos e energia de soldagem.

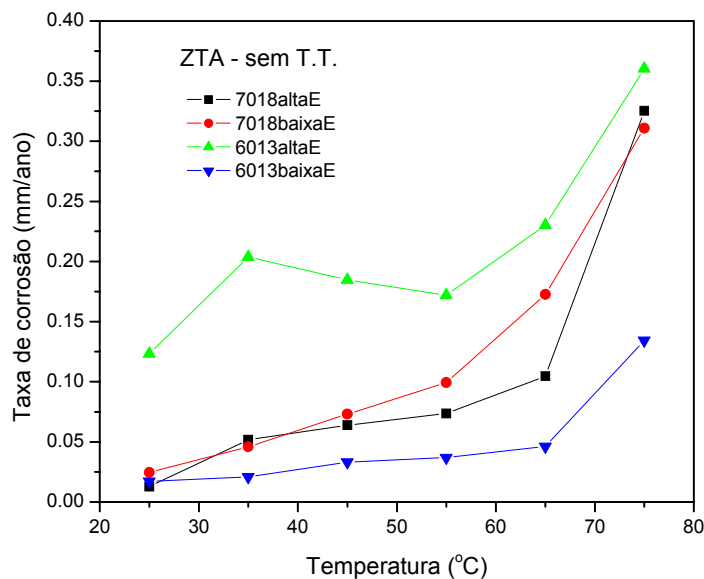


Figura 4.55 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) da ZTA, sem T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.

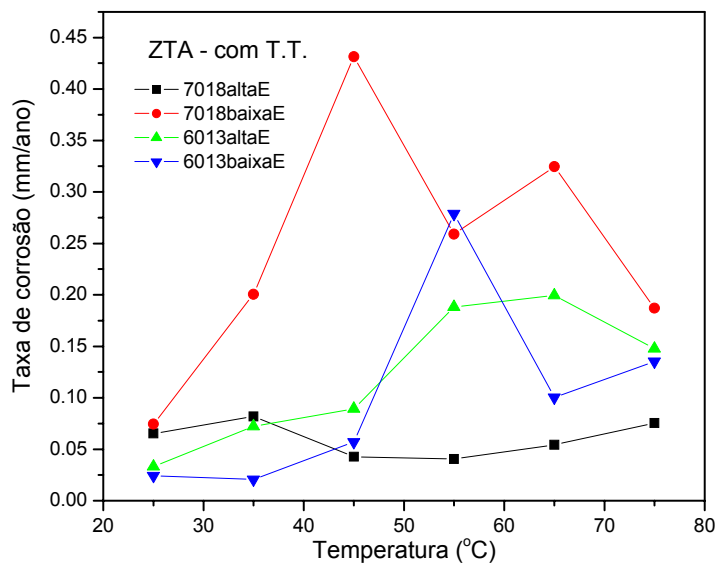


Figura 4.56 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) da ZTA, com T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.

A Figura 4.55 mostra que as taxas de corrosão da ZTA sem tratamento térmico aumentam linearmente com a temperatura até aproximadamente 55°C, exceto a ZTA do eletrodo E6013 alta energia, quando observam-se aumentos mais significativos a partir de 55°C.

As Figuras 4.57 e 4.58 apresentam as variações nas taxas de corrosão no metal de solda (MS), sem e com tratamento térmico em função da temperatura para diferentes eletrodos e energia de soldagem.

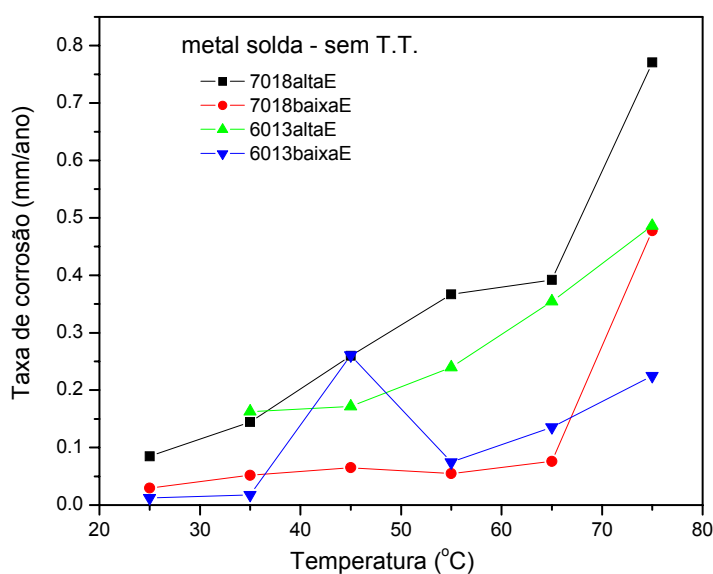


Figura 4.57 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) do MS, sem T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.

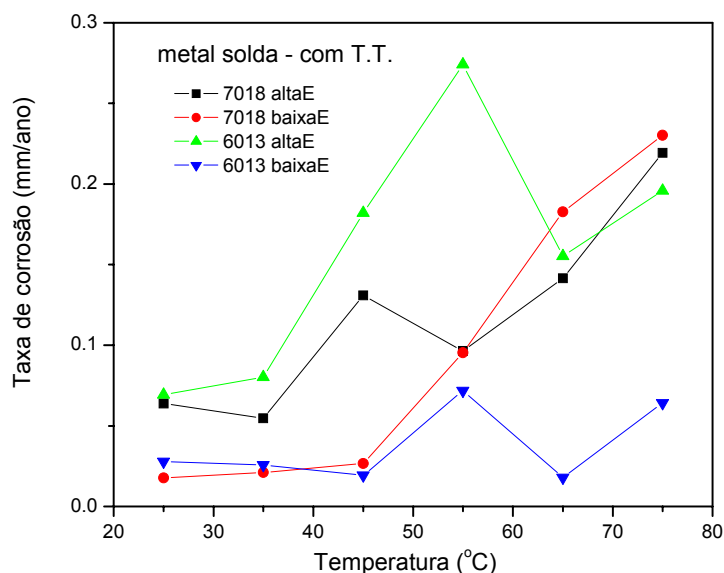


Figura 4.58 Variação das taxas de corrosão (mm/ano) do MS, com T.T. para os eletrodos E7018 e E6013, com baixa e alta energia de soldagem, em função da temperatura do licor aerado.

A Figura 4.57 mostra que há um aumento acentuado nas taxas de corrosão entre 45°C e 60°C no metal de solda, associado a transformação no filme de passivação. Este fato foi observado para a ZTA com tratamento térmico, como mostra a Figura 4.56.

Observa-se de uma forma geral, que as taxas de corrosão dos MS(s) dos eletrodos E7018 e E6013, de baixa energia de soldagem, apresentam valores inferiores que as de alta energia (Figura 4.57). Este comportamento foi verificado para ambas as condições, sem e com tratamento térmico (Figura 4.58).

A partir das taxas de corrosão das Figuras 4.55, 4.56, 4.57 e 4.58, foram determinadas relações matemáticas entre as taxas de corrosão (y) em função da temperatura (x), considerando uma linearidade entre estas variáveis a partir de 55°C. Foram consideradas somente as temperaturas de 55°C, 65°C e 75°C, para a determinação das relações matemáticas, o que poderá induzir erros quando da extrapolação para 170°C, temperatura de operação dos digestores. Os ensaios não foram efetuados para temperaturas superiores devido ao fato de que a

pressão de vapor da água no eletrólito torna-se acentuada a ponto de modificar a concentração da solução alcalina, após os ensaios de determinação dos potenciais de corrosão e das micro e macro polarizações. A Tabela 4.11 mostra as relações entre as taxas de corrosão versus temperatura para MB, ZTA e MS sem tratamento térmico.

Tabela 4.11 Relações das taxas de corrosão em função da temperatura, para as regiões da ZTA, MS e MB, sem tratamento térmico.

ZTA		
eletrodo	relação	Taxa de corrosão a 170°C* (mm/ano)
E7018, alta E	$y=0,0125x-0,6502$	1,49
E7018, baixa E	$y=0,0105x-0,4937$	1,30
E6013, alta E	$y=0,0094x-0,3578$	1,24
E6013, baixa E	$y=0,0049x-0,2447$	0,58
Metal de Solda (MS)		
eletrodo	relação	Taxa de corrosão a 170°C* (mm/ano)
E7018, alta E	$y=0,0202x-0,8032$	2,63
E7018, baixa E	$y=0,0211x-1,1727$	2,42
E6013, alta E	$y=0,0123x-0,4417$	1,65
E6013, baixa E	$y=0,0075x-0,3435$	0,93
Metal Base (MB)		
eletrodo	relação	Taxa de corrosão a 170°C* (mm/ano)
sem T.T.	$y=0,0018x-0,0086$	0,30

*temperatura de operação no interior do digestor.

Os resultados apresentados na Tabela 4.11 mostram as taxas de corrosão extrapolados e a taxa esperada para a temperatura de 170°C. Nesta temperatura

e com a solução alcalina apresentada na Tabela 3.4, os digestores descontínuos trabalham para a obtenção de celulose. Para o metal de base (MB), sem tratamento térmico, obteve-se uma taxa de corrosão de 0,30 mm/ano. Este valor encontra-se próximo dos obtidos pela técnica de ultra-som no digestor III, de aço ASTM A 285 Grau C, no período de 1998-1999, cujo valor foi de 0,38 mm/ano, como pode ser observado no Anexo A, referente ao anel número 1, da divisão A do digestor (ver Anexo B).

O Anexo A mostra uma tabela das medições de espessura feitas no digestor entre 1998 e 2002, e as diferenças nas espessuras anuais após funcionamento contínuo do digestor. Os valores são obtidos a partir de medições em 57 partes (pontos) de 9"x 9" da parede interna do digestor (Figura 4.59).

Observa-se que para os anos 1999 a 2000 a taxa foi de 0,53 mm/ano e 0,74 mm/ano entre 2001 e 2000, proporcionando uma taxa de corrosão média, entre os quatro anos de acompanhamento, de 0,55 mm/ano, o que pode ser considerado como satisfatório, uma vez que taxas superiores a 1 mm/ano são consideradas não recomendadas.



Figura 4.59 Mostra a divisão de 9" X 9" da parede interna do digestor.

Eventualmente o ponto de medida pode estar localizado em uma ZTA ou cordão de solda, mas a maioria dos pontos apresentados no Anexo A estão relacionados com o MB que totaliza aproximadamente 2,98 m² (57 pontos de 9"x 9").

Portanto, os resultados de perda dimensional obtidos após a inspeção anual estão diretamente ligados com o metal de base, não avaliando numericamente as perdas das regiões da ZTA e do MS, como foi avaliado neste trabalho.

A Tabela 4.11 mostra que as taxas de corrosão das ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013, de alta energia de soldagem são maiores que as de baixa energia. Comportamento semelhante é observado para as taxas de corrosão do metal de solda, porém os valores das perdas dimensionais são maiores que nas ZTA(s). Então, para a condição de ausência de tratamento térmico, E7018 alta energia, temos que as taxas de corrosão são de 0,30 mm/ano no MB; 1,49 mm/ano para a ZTA e 2,63 mm/ano no metal de solda (cordão de solda). Isto é, as taxas de corrosão aumentam do MB em direção ao cordão de solda para todas as condições apresentadas na Tabela 4.11.

A Figura 4.60 mostra a região do cordão de solda do digestor de aço ASTM A 516 Grau 60 durante inspeção anual.



Figura 4.60 Cordão de solda do E7018, utilizado no digestor VI, da Iguaçu Celulose, Papel S.A, de aço ASTM A 516 Grau 60, durante manutenção anual.

Observa-se na Figura 4.60 que o cordão de solda sofre uma dissolução local, com significativa perda de massa, a ponto de formar uma depressão em alguns trechos da solda. Este fato faz com que, anualmente, estes cordões sejam preenchidos com o eletrodo AWS E7018, como pode ser visto na Figura 4.61.



Figura 4.61 Cordão de solda da parede interna do digestor VI, aço ASTM A 516 Grau 60, preenchido com eletrodo AWS E 7018 durante manutenção anual.

As sucessivas manutenções promovem o alargamento dos cordões de solda e das ZTA(s) dos digestores. Regis [6] observou a formação de sulcos em algumas regiões das ZTA(s) do digestor de aço ASTM A 285 Grau C, isto porque as taxas de corrosão são superiores a do metal base.

Os resultados das ZTA(s) dos eletrodos E7018 e E6013, Tabela 4.11 mostram que as taxas de corrosão para a soldagem de baixa energia são menores (1,30 e 0,58 mm/ano) que as de alta energia (1,49 e 1,24 mm/ano). É conhecido que a extensão da ZTA depende diretamente da energia de soldagem, como verificado neste trabalho nas medidas do perfil de dureza no item 4.2. Portanto, para baixa energia de soldagem, sem tratamento térmico, as taxas de corrosão das ZTA(s) são menores. Como as distâncias entre o cordão de solda e o metal de base são menores, a área exposta na solução é conseqüentemente menor, proporcionando menores perda de massa na região.

As micrografias das Figuras 4.7 e 4.8 mostram que possivelmente a presença de ferrita de contorno de grão em maior quantidade na soldagem de alta energia seja responsável pelas maiores taxas de corrosão no metal de solda.

Entretanto, as micrografias das Figuras 4.14 e 4.15 não apresentam diferenças na microestrutura que possam justificar a taxa de corrosão inferior do metal de solda com baixa energia do eletrodo AWS E6013 em relação a de alta. É possível que este fato esteja relacionado com a natureza do filme de passivação sobre a superfície da liga.

As melhores resistências a corrosão do metal de solda do eletrodo AWS E6013 em relação ao AWS E7018, sem tratamento térmico, pode estar relacionado com a maior quantidade de silício no eletrodo E7018 [1,3,5,19,22].

A natureza do filme passivante desempenha um papel importante nas taxas de corrosão. A Tabela 4.12 apresenta o resultado da corrosão na ZTA e no metal de solda, com tratamento térmico.

Tabela 4.12 Relação das taxas de corrosão em função da temperatura, para as regiões da ZTA e MS, com tratamento térmico.

ZTA		
eletrodo	relação	Taxa de corrosão a 170°C (mm/ano)
E7018, alta E	$y=0,0011x-0,143$	0,17
E7018, baixa E	$y=0,0051x-0,0203$	0,84
E6013, alta E	$y=0,0026x-0,0163$	0,42
E6013, baixa E	$y=0,0017x-0,0569^*$	0,28
Metal de Solda (MS)		
eletrodo	relação	Taxa de corrosão a 170°C (mm/ano)
E7018, alta E	$y=0,0064x-0,2467$	0,79
E7018, baixa E	$y=0,0069x-0,2854$	0,90
E6013, alta E	$y=0,0025x-0,0005^{**}$	0,43
E6013, baixa E	$y=0,0006x-0,0014^{**}$	0,10

* foi desconsiderado a temperatura de 55°C (ver Figura)

** a partir da temperatura de 65°C

Os resultados apresentados na Tabela 4.12 mostram que houve uma inversão nas taxas de corrosão para o eletrodo E7018 nas regiões da ZTA e do MS, quando comparados com os dados na Tabela 4.11.

O tratamento térmico de alívio de tensões proporcionou uma maior taxa de corrosão da ZTA para a soldagem de baixa energia, com valores de 0,84 mm/ano contra 0,17 mm/ano para alta energia de soldagem. Menos acentuados foram os valores para o metal de solda, 0,90 mm/ano para baixa energia contra 0,79 mm/ano para alta energia.

Entretanto, as taxas de corrosão da ZTA e do metal de solda apresentam comportamento análogo ao observado nestas regiões na ausência de tratamento

térmico, porém com taxas de corrosão menores. Provavelmente, o alívio de tensões desempenha um papel importante na natureza e estabilidade química dos filmes de óxido passivantes sobre estas ligas.

Nas condições operacionais reais, o digestor encontra-se a altas temperaturas e sob fluxo turbulento devido a passagem de vapor pela coluna de solução contendo os cavacos de madeira.

A Figura 4.62 apresenta um tipo de corrosão alveolar para a seção superior do digestor onde o vapor atinge a interface solução/vapor, projetando solução na superfície da parede interna do digestor.



Figura 4.62 Superfície interna superior do digestor VI, aço ASTM A 516 Grau 60. (ver Anexo B).

Da mesma forma, a região do cone inferior do digestor apresenta taxas de corrosão elevadas devido à descarga da solução e das fibras de celulose, após a descompressão do vaso. Observa-se nesta região de afunelamento uma corrosão do tipo corrosão-erosão devido ao atrito da fibra com o filme passivante (ver

Anexo B) removendo-o a cada ciclo de carga e descarga (aproximadamente 5 horas por ciclo).

Portanto, as taxas de corrosão do aço ASTM A 285 Grau C em solução alcalina, dependem da espessura do filme, da porosidade e da estabilidade química do filme de óxido formado sobre a superfície do aço nestas condições [42].

5 CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados anteriormente, podemos concluir que:

1. O aço ASTM A 285 Grau C apresenta nas regiões do metal base, metal de solda e zona termicamente afetada, microestruturas clássicas, compostas por perlita e ferrita, ferrita acicular circundada por ferrita de contorno de grão e ferrita Widmanstätten.
2. O cordão de solda do eletrodo AWS E7018 apresenta maiores valores de dureza que o AWS E6013 devido a maiores quantidades de manganês.
3. A região do cordão de solda é a mais atacada pelo processo de corrosão, para ambos os eletrodos, AWS E7018 e AWS E6013, para alta e baixa energia de soldagem, sem tratamento térmico; seguida pela zona termicamente afetada e, por último, o metal de base.
4. A zona termicamente afetada e o metal de solda da soldagem com o eletrodo AWS E6013, baixa energia, apresentam as menores taxas de corrosão. Entretanto, esta classe de eletrodos não é recomendada para uso em digestores devido à baixa resistência mecânica.
5. O tratamento térmico de alívio de tensões diminuiu as taxas de corrosão para as regiões da zona termicamente afetadas e para os metais de solda, para ambos os eletrodos.
6. Os filmes de óxidos passivantes formados no licor, sobre o metal base, ZTA e nos cordões de solda, mostram uma possível transformação na estrutura dos óxidos e conseqüentemente, em suas propriedades, no intervalo de temperatura entre 45°C a 55°C, principalmente sobre as ligas metálicas submetidas ao tratamento térmico de alívio de tensões.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As zonas termicamente afetadas e cordões de solda, para digestores construídos em aço ASTM A 285 Grau C, apresentam-se como regiões críticas. Desta forma, seria importante estudar o efeito do tratamento térmico nas taxas de corrosão através do estudo eletroquímico dos filmes passivantes formados nestas condições por meio de voltametria cíclica e por impedância faradáica. Estas técnicas permitem obter maiores informações a respeito do comportamento da resistência elétrica do filme e da estabilidade química dos óxidos em função da temperatura. A temperatura também deve ser superior a 75°C para avaliar o aumento da taxa de corrosão em função da temperatura.

O metal de solda poderá ser investigado a partir da substituição do eletrodo AWS E7018, utilizados pela empresa Iguaçu Celulose, Papel S.A, por eletrodos dessa mesma família, tais como AWS E7018-1 e AWS E7018-G, e a influência nas taxas de corrosão nesta região dos digestores.

Devido a grande quantidade de dados obtidos, com muitas variáveis trabalhadas, poderá ser feito tratamento estatístico dos dados, para melhor confiabilidade dos resultados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASM – American Society for Metals Handbook. **Corrosion**. v. 13. 1992.

[2] THIELSCH, H.; CONE F. **Digester Safety**. American Papermaker. v. 57. n. 9. p. 54-57. 1994.

[3] WENSLEY, A. **Corrosion of Carbon and Stainless Steels in Kraft Digesters**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 2000. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00589.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[4] LEINONEN, H. **Corrosive Environments in Different Process Stages of Modern Kraft Batch Cooking**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 2000. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00590.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[5] CHAMPAGNE, P.; WENSLEY, A. **Effect Of Sulfidity On The Corrosivity Of White, Green, And Black Liquors**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1999. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1999/99281.pdf>>. Acesso em 10 out.2006.

[6] REGIS JUNIOR, O. **Estudo da Corrosão Nos Aços ASTM A 285 Grau C e 516 Grau 60 Utilizados Na Construção De Digestores Descontínuos Para A Obtenção De Celulose Pelo Processo Kraft**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

[7] MACDONALD, R. G. **Pulp And Paper Manufacture**. McGraw-Hill. v. 1. 2 ed. 1970. p. 347-435.

[8] GOMIDE, J.L.- **Polpa de Celulose : Química dos Processos Alcalinos de Polpação**. Universidade Federal de Viçosa. Centro de Ciências Agrárias. Minas Gerais. 1979.

[9] SILVA, C. A. **Desenvolvimento de metodologia para a avaliação do procedimento de soldagem para recuperação de equipamentos de aço de baixo teor de carbono expostos a grande quantidade de hidrogênio**. 2001. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais.

[10] Modenesi, P. J. **Técnica Operatória da Soldagem SMAW**. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/grad/disciplinas/emt019/pratica_smaw.pdf>. Acesso em 23 set. 2006.

[11] WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELLO, F. D. H. **Soldagem: Processos e Metalurgia**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 494p.

[12] ALCÂNTARA, N. G. **Tecnologia da Soldagem**. São Carlos: Gráfica da UFSCar. 1988, 192 p.

[13] Apostila ESAB **Eletrodos Revestidos OK**. Disponível em: <<http://www.esab.com.br/literatura/apostilas/Apostila%20Eletrodos%20Revestidos.pdf>>. Acesso em 20 set. 2006.

[14] MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V. **Soldagem I – Introdução aos Processos de Soldagem**. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte. 2000. p.13.

[15] Catálogo **ESAB Eletrodos Revestidos**. Disponível em:
<http://www.esab.com.br/literatura/pdf/1900295%20rev%2016_Catalogo%20Eletrodos_pt.pdf>. Acesso em 20 ago. 2006.

[16] KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2003.

[17] ASM - American Society for Metals Handbook. **Metallography and Microstructures**. v. 9. 2004.

[18] BOHÓRQUEZ, C. E. N. **Especificação de Procedimentos de Reparo por Soldagem sem Tratamento Térmico Posterior – Efeito de Revenimento Produzido pelos Ciclos Térmicos**. Tese (Doutorado) - Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[19] WENSLEY, A.; MOSKAL, M.; WILTON, W. **Materials Selection For Kraft Batch Digesters**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1997. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1997/97378.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[20] SINGBEIL, D.; CLARKE, S. **Corrosion Of Carbon And Stainless Steels in Kraft Liquor Which Contains Polysulphides**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1997. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1997/97375.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[21] ÖSTLUND, S.; ERNERFELDT, B.; SANDBERG, and LINDER, M. **Investigations Regarding Corrosion in Batch Digesters** International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsinki, pp. 48-59. 1989.

[22] SHARP, W. B. A. **Changing Environments For Process Equipment Materials In The Pulp And Paper Industry.** NACE International – Annual Conference and Exposition. 2000. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00592.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[23] CROOPNICK, G. A. **The Use Of Thermal Sprayed Coatings For Corrosion Protection In Pulp Digesters.** NACE International – Annual Conference and Exposition. 1999. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1999/99279.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[24] BENDALL, K. C. **Long Term Experiences Of The Use Of Duplex Stainless Steel To Combat Corrosion In The Pulp And Paper Industry.** NACE International – Annual Conference and Exposition. 1996. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1996/96469.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[25] WENSLEY, A. **Intergranular Attack Of Stainless Steels In Kraft Digester Liquors.** NACE International – Annual Conference and Exposition. 1996. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1996/96465.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[26] ALFONSSON, E.; OLSSON, J. **Duplex Stainless Steel For The Pulp And Paper Industry**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1999. Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1999/99278.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[27] BARD, A.J. ET AL. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

[28] STERN, M.; GEARY, A. L. Journal of Electrochemical Society. v. 104. p. 56. 1957.

[29] American Society For Testing Materials - ASTM A 285/A285M **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low and Intermediate-Tensile Strength**. 2003.

[30] RIBEIRO, H. O. **Soldagem do Aço ASTM A 516 Grau 60 Para Vaso de Pressão Sujeito à Corrosão Sob Tensão**. 2001. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[31] **Código ASME, Seção VIII**, Divisão 1 (parágrafo UCS –56 e 57).1980.

[32] American Society For Testing Materials - ASTM Designation: **G 59-97-Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. 2003.

[33] IGUAÇU CELULOSE E PAPEL. **Relatório do Departamento de Recuperação Química**. Piraí do sul, 2003.

[34] American Society For Testing Materials - ASTM E 562 **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. 2002.

[35] BOSE FILHO, W. W.; CARVALHO, A. L. M.; STRANGWOOD, M. **Effects Of Alloying Elements On The Microstructure And Inclusion Formation in HSLA Multipass Welds**. Materials Characterization. v. 58. p. 29-39. 2007.

[36] CROSS, C. E.; GRONG, O.; LIU, S.; CAPES, J. F. Metallography And Welding Process Control. In: VANDER VOORT, G. F. **Applied Metallography**. New York: Van Nostrand Reinhold Company. 1986. p. 197-210.

[37] HER-HSIUNG, H.; JU-TUNG, L.; WEN-TA, T. **Effect of H₂S On The Electrochemical Behavior Of Steel Weld In Acidic Chloride Solutions**. Materials Chemistry and Physics. v. 58. p.177-181. 1999.

[38] EVANS, G. M. **The Effect Of Silicon On The Microstructure And Properties Of C-Mn All-Weld Metal Deposits**. Metal Construction, n. 18, p.438R-444R. 1986.

[39] EVANS, G. M. **Effect Of Manganese On The Microstructure And Properties Of All-Weld Metal Deposits**. IIW Doc.II –A – 432-77. 1977.

[40] BRANDI, S. D. Metalurgia da Soldagem: Transferência de Calor. In: **Coleção Tecnologia SENAI – SOLDAGEM**. p. 93-101. 1997.

[41] VITTER, K. J. **Electrochemical Kinetics**. Academic Press. New York. 1967. p. 139.

[42] GIDDEY, S.; CHERRY, B.; LAWSON, F.; FORSY, T. M. **Stability Of Oxide Films Formed On Mild Steel In Turbulent Flow Conditions Of Alkaline Solutions At Elevated Temperature**. Corrosion Science. v. 43. p. 1497-1517. 2001.

APÊNDICE A

Um (1) Faraday está relacionado com as quantidades eletrodepositadas ou eletrodissolvidas de espécies eletroativas.

Desta forma, 1 (um) equivalente eletroquímico ou peso equivalente da espécie é dado por:

$$1 \text{ peso equivalente} = P.A / n \text{ [g/mol]} = 96487 \text{ C/mol} - 1F$$

onde:

P.A é a massa correspondente ao peso atômico/mol da espécie ativa, sendo que para este caso, trata-se de átomos metálicos.

n = número total de elétrons envolvidos no processo de deposição/dissolução.

É conhecido que:

$$d = m / V \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

onde: m = massa [g]

d = densidade do material depositado/dissolvido

V = volume [cm³] do depósito ou do material dissolvido

Se considerarmos que a área geométrica do material exposto ao meio corrosivo, portanto dissolução do material, como sendo A [cm²], a perda dimensional “x” da espessura está relacionada com a seguinte expressão*:

$$V \text{ [cm}^3\text{]} = A \text{ [cm}^2\text{]} \cdot x \text{ [cm]}$$

Em que:

A = área da superfície do eletrodo de trabalho utilizado no ensaio de corrosão

x = espessura dissolvida [cm]

V = volume do material perdido no processo corrosivo

* considerando a perda de massa como sendo uma corrosão uniforme.

Então temos:

$$d = m / V = m / A.x$$

$$m = d . A . x$$

por outro lado, temos que carga é:

$$Q [C] = i [A] . t [s]$$

Onde: Q = carga [C]

i = corrente [A] e

t = tempo [s]

Portanto:

$$\frac{1 F - 96487 [C/mol] - 1 \text{ peso equivalente} - P.A/n [g/mol]}{x F - i . t} = m [g]$$

desta forma,

$$m = P.A . i.t / n 96487$$

$$m = P.A . i.t / n F$$

mas, $m = A.x.d$

portanto,

$$x = P.A.i.t / n.d.A.F$$

$$x = [g/mol].[A].[s] / [g/cm^3].[cm^2].[C/mol] = [cm]$$

Para potencial de repouso temos E_{corr} e i_{corr} , portanto:

$$x = \text{Peso equivalente} . i_{corr} . t / d . A . F \quad (2.21)$$

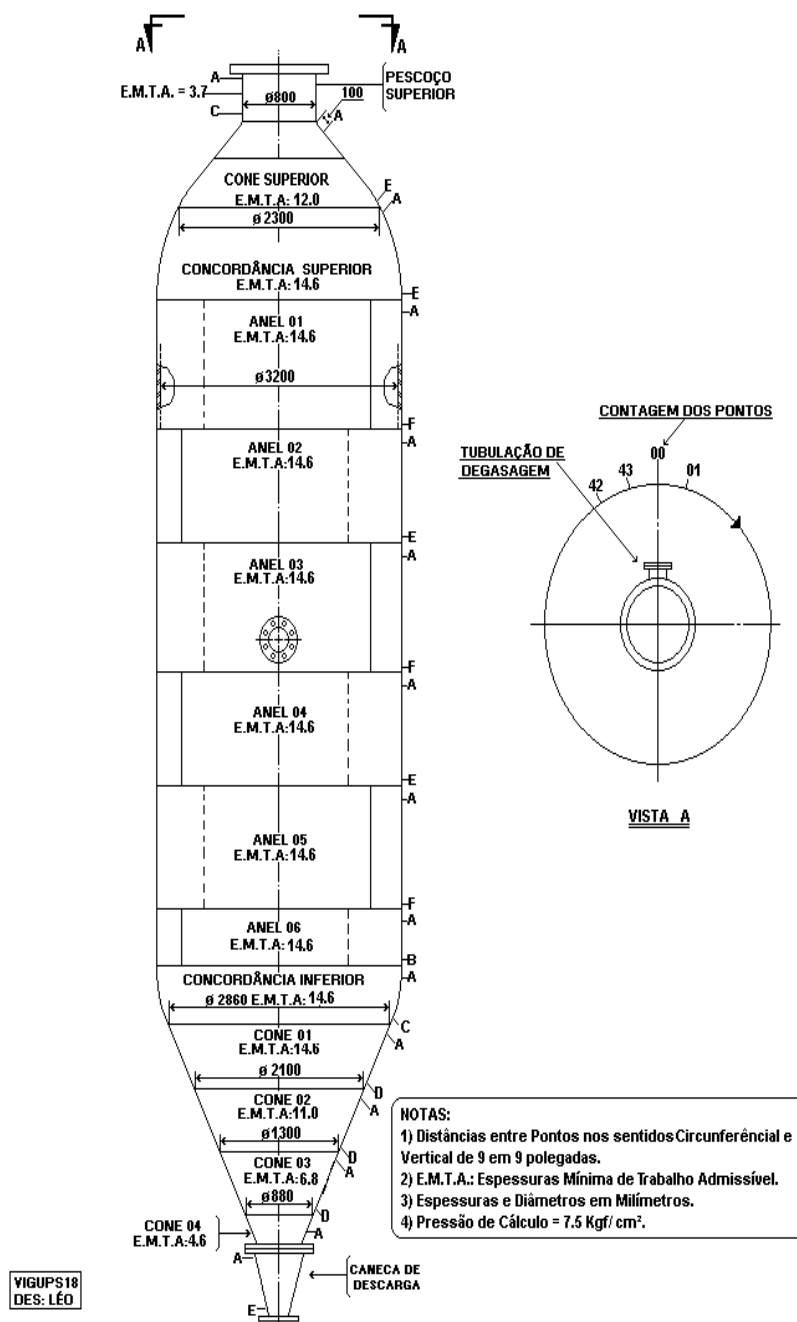
ANEXO A

Medições de espessura (em mm) por ultra-som nas paredes do digestor
III (aço ASTM A 285 Grau C).

Nº Pto	Anel Nº 1 – Divisão A								
	1998	1999	diferença	2000	diferença	2001	diferença	2002	diferença
0	29,7	28,7	-1	28,8	0,1	22,5	-6,3	28,0	5,5
1	29,9	29,4	-0,5	28,5	-0,9	28,5	0	28,6	0,1
2	29,8	29,3	-0,5	28,9	-0,4	28,2	-0,7	28,8	0,6
3	29,5	29,1	-0,4	28,6	-0,5	28,2	-0,4	28,7	0,5
4	29,1	29,1	0	28,6	-0,5	28,1	-0,5	28,5	0,4
5	29,0	28,9	-0,1	28,4	-0,5	28,4	0	28,4	0
6	29,0	28,8	-0,2	28,6	-0,2	27,6	-1	28,3	0,7
7	28,9	28,6	-0,3	27,9	-0,7	27,1	-0,8	28,3	1,2
8	28,8	28,4	-0,4	28,1	-0,3	27,4	-0,7	27,6	0,2
9	28,3	28,3	0	27,8	-0,5	27,0	-0,8	27,7	0,7
10	28,1	28,1	0	27,2	-0,9	26,6	-0,6	27,5	0,9
11	28,2	27,7	-0,5	27,1	-0,6	26,4	-0,7	26,8	0,4
12	28,3	27,8	-0,5	27,5	-0,3	26,5	-1	26,6	0,1
13	28,4	28,0	-0,4	27,7	-0,3	26,8	-0,9	26,6	-0,2
14	28,3	28,3	0	27,5	-0,8	26,8	-0,7	27,0	0,2
15	28,2	27,9	-0,3	27,2	-0,7	27,3	0,1	27,1	-0,2
16	28,1	27,7	-0,4	27,2	-0,5	26,5	-0,7	27,0	0,5
17	28,3	27,7	-0,6	27,3	-0,4	26,5	-0,8	26,7	0,2
18	28,4	27,8	-0,6	27,4	-0,4	26,6	-0,8	26,6	0
19	28,0	27,9	-0,1	27,2	-0,7	26,5	-0,7	26,9	0,4
20	27,9	27,7	-0,2	27,0	-0,7	26,2	-0,8	26,7	0,5
21	28,5	27,5	-1	27,0	-0,5	26,2	-0,8	26,4	0,2
22	28,7	27,7	-1	27,7	0	26,6	-1,1	26,1	-0,5
23	28,7	28,4	-0,3	27,9	-0,5	26,9	-1	26,7	-0,2
24	28,6	28,4	-0,2	27,7	-0,7	26,9	-0,8	27,1	0,2
25	28,4	28,3	-0,1	27,7	-0,6	26,6	-1,1	27,0	0,4
26	28,9	28,2	-0,7	27,6	-0,6	26,1	-1,5	26,7	0,6
27	28,9	28,3	-0,6	28,0	-0,3	28,8	0,8	26,6	-2,2
28	28,8	28,6	-0,2	28,0	-0,6	27,2	-0,8	26,8	-0,4
29	28,6	28,5	-0,1	27,9	-0,6	27,0	-0,9	27,4	0,4
30	28,7	28,3	-0,4	27,7	-0,6	26,9	-0,8	27,4	0,5
31	29,1	28,4	-0,7	28,0	-0,4	27,1	-0,9	27,0	-0,1
32	28,9	28,5	-0,4	28,3	-0,2	27,4	-0,9	27,3	-0,1
33	28,9	28,8	-0,1	28,2	-0,6	27,5	-0,7	27,5	0
34	29,2	28,7	-0,5	27,9	-0,8	27,4	-0,5	27,7	0,3
35	29,2	28,3	-0,9	28,1	-0,2	27,0	-1,1	27,6	0,6
36	29,2	28,6	-0,6	25,4	-3,2	27,7	2,3	27,6	-0,1
37	29,1	28,9	-0,2	28,4	-0,5	27,7	-0,7	27,8	0,1
38	29,5	28,8	-0,7	28,3	-0,5	27,3	-1	27,9	0,6
39	29,5	28,7	-0,8	28,3	-0,4	27,5	-0,8	27,7	0,2
40	29,3	28,8	-0,5	28,4	-0,4	27,7	-0,7	28,0	0,3
41	29,3	28,7	-0,6	28,6	-0,1	28,9	0,3	28,4	-0,5
42	29,4	28,8	-0,6	28,6	-0,2	28,0	-0,6	28,3	0,3
43	29,5	29,0	-0,5	29,0	0	28,1	-0,9	28,3	0,2
44	29,4	29,2	-0,2	29,0	-0,2	28,3	-0,7	28,5	0,2
45	29,0	29,0	0	29,0	0	28,5	-0,5	28,8	0,3

46	28,7	28,7	0	28,7	0	28,1	-0,6	28,6	0,5
47	28,6	28,5	-0,1	28,5	0	27,4	-1,1	28,2	0,8
48	28,7	27,8	-0,9	27,4	-0,4	26,4	-1	27,6	1,2
49	28,6	28,1	-0,5	27,6	-0,5	26,4	-1,2	26,6	0,2
50	28,2	28,2	0	27,7	-0,5	26,9	-0,8	26,5	-0,4
51	28,1	28,1	0	27,4	-0,7	26,7	-0,7	26,5	-0,2
52	28,4	28,4	0	27,0	-1,4	26,6	-0,4	26,3	-0,3
53	28,7	28,5	-0,2	27,2	-1,3	26,7	-0,5	26,1	-0,6
54	28,5	28,2	-0,3	27,6	-0,6	27,2	-0,4	26,2	-1
55	29,0	28,5	-0,5	27,7	-0,8	26,7	-1	26,7	0
56		28,4		27,7	-0,7	27,2	-0,5	26,5	-0,7
57						27,6		27,7	0,1
Méd.	28,80	28,42	-0,38	27,89	-0,53	27,15	-0,74	27,39	0,24
Min.	27,9	27,5		25,4		22,5		26,1	
Max.	29,9	29,4		29,0		28,9		28,8	
Taxa Corrosão (mm/ano)			0,38		0,53		0,74		-

ANEXO B



Representação esquemática do digestor VI da empresa Iguaçu Celulose, Papel S.A. – Piraí do Sul.