

1 INTRODUÇÃO

*“Não temas o progresso lento,
receia apenas ficar parado”*

Provérbio chinês

Historicamente, o desenvolvimento e hegemonia das grandes civilizações sempre esteve condicionado ao estado da arte dos materiais e processos de fabricação por elas utilizados. Os próprios historiadores, para classificar os períodos nos primórdios da raça humana, adotaram uma divisão baseada nesse fato: Idade da Pedra (Lascada e Polida), Idade do Bronze, Idade do Ferro.

Muito além de uma medida do grau de civilidade ou do poderio sócio econômico, a capacidade de manufaturar materiais diversos sempre esteve intimamente relacionada à identidade cultural dos povos. O *modus viventis* de populações inteiras tiveram de ser abandonados ou modificados em virtude de descobertas, aplicações e comercialização de novos materiais. Assim, os cavaleiros na Idade Média tiveram de abandonar suas armaduras e cotas de malha, uma vez que elas se tornaram literalmente inúteis para protegê-los, quando aços temperados de melhor qualidade passaram a ser utilizados em pontas de flechas, tornando-as capazes de perfurar as armaduras.

Na Idade Contemporânea essa questão se tornou ainda mais vital: o grande impulso representado pela Revolução Industrial fez com que a competitividade se tornasse o fator preponderante para garantir a superioridade e, em alguns casos, até a simples sobrevivência, de empresas, países e mesmo culturas inteiras. Desde então, tem havido uma crescente demanda por materiais cada vez mais resistentes, mais tenazes, mais leves e mais baratos a fim de possibilitar a manufatura dos mais diversos tipos de acessórios, instrumentos, equipamentos, ... além de estruturas, navios, carros, aviões, ... que sejam cada vez mais acessíveis e confiáveis. Como consequência, no último século foi possível tanto construir, quanto destruir, numa escala sem precedentes da história humana.

Para garantir a factibilidade e viabilidade econômica das inovações tecnológicas, que sustentam o que a sociedade industrial chama de progresso, há uma demanda cada vez maior por materiais resistentes à corrosão, em termos dos quais, os aços inoxidáveis austeníticos (desenvolvidos no início do século XX) ainda hoje representam a grande maioria dos materiais utilizados na indústria para este fim [1]. Economicamente, a corrosão representa um grave problema, cujas perdas anuais atingem valores da ordem de dezenas, por vezes centenas, de bilhões de dólares nos países desenvolvidos. Segundo Gentil [2] estima-se que o custo da corrosão, no Brasil, corresponda a cerca de 3,5% do PIB de 2000, enquanto nos Estados Unidos o custo anual da corrosão atingiria a cifra de US\$ 300 bilhões; sendo que estudos demonstram que um terço deste valor poderia ser economizado se fossem utilizados materiais resistentes à corrosão e aplicadas medidas de proteção desde a fase de projeto até a manutenção [2].

A fim de reduzir seus efeitos e, principalmente, seus custos foram desenvolvidas, ao longo do tempo, diversas tecnologias de mitigação para o problema da corrosão tais como: o uso de pinturas e revestimentos diversos (uma das primeiras técnicas empregadas, a qual permanece, até os dias de hoje, a mais utilizada), proteção eletrolítica, materiais não metálicos, proteção catódica, inibidores de corrosão.... O desenvolvimento de ligas à base de níquel, com a finalidade específica de resistência à corrosão, teve início nos anos 30 mas, até a década de 50, ainda não havia disponível no mercado uma boa variedade dessas ligas. Pode-se dizer que o seu desenvolvimento ocorreu em parceria com as indústrias químicas e petroquímicas que, para se manterem competitivas, tiveram de aumentar sua eficiência e produção, adotando temperaturas e pressões de processo cada vez mais elevadas e utilizando agentes catalíticos cada vez mais corrosivos. Nos últimos anos, essa classe de materiais também encontrou diversas aplicações no seguimento de equipamentos de controle ambiental [3].

Como resultado, uma série de ligas foram desenvolvidas, culminando, nos anos 90, na liga 59 à base de níquel, cromo e molibdênio, combinando assim a boa resistência à corrosão em meios oxidantes apresentada pelas ligas Ni-Cr, com a boa resistência à corrosão em meios redutores das ligas Ni-Mo [4]. Apesar de sua relativa estabilidade térmica, quando submetida a processos de soldagem a liga 59 tem apresentado, sob determinadas circunstâncias, corrosão por pites, junto a zonas termicamente afetadas (ZTA's).

Estudos utilizando as técnicas convencionais de microscopia ótica e eletrônica de varredura já haviam sido realizados pelo fabricante sem que se chegasse a resultados significativos sobre as causas do problema. O desconhecimento do comportamento microestrutural do sistema Ni-Cr-Mo-Fe representa um dos principais empecilhos para o entendimento do fenômeno de precipitação e seus prováveis efeitos na resistência à corrosão.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de contribuir para o preenchimento dessa lacuna. A fim de que se pudesse avaliar a ocorrência de processos de precipitação na liga, foram executados tratamentos térmicos de envelhecimento, através dos quais pode-se acompanhar a evolução microestrutural do material. Para tanto, foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS (espectroscopia por energia de dispersão), EBSD (difração de elétrons retroespalhados), difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão convencional (CTEM) e de alta resolução (HREM). Além das técnicas para caracterização microestrutural, também foram utilizadas montagens experimentais para medidas de resistividade elétrica, ensaios de tração uniaxial e de micro-dureza.

Também foi intuito desta pesquisa estudar o perfil de resistividade elétrica ao longo de uma junta soldada a fim de documentar a ocorrência de variações relevantes desta propriedade com variações micro/ nanoestruturais, a luz das interpretações obtidas pela análise da evolução microestrutural durante os tratamentos de envelhecimento.

1.1 – UMA PERSPECTIVA HISTÓRICA

O níquel foi identificado como elemento químico apenas em 1751 e produzido pela primeira vez como metal puro no início do século XIX. Seu uso industrial é, portanto, relativamente recente. Na antigüidade, foi encontrado apenas em artefatos confeccionados com metal de origem meteorítica ou em determinadas localidades geográficas onde o minério de cobre era rico em níquel. Inclusive o nome "níquel" deriva do termo *Kupfernichel*, que significa falso cobre e era utilizado por mineiros germânicos para descrever os minérios com esta natureza [5].

Entre os principais elementos aos quais o níquel costuma ser associado em ligas comerciais estão o ferro, o cromo, o cobre, o molibdênio e o cobalto. As

soluções sólidas do níquel que ainda retêm sua estrutura cúbica de face centrada costumam ser denominadas de austeníticas ou γ . Essas soluções podem estar sujeitas à precipitação de fases intermetálicas e carbeto quando envelhecidas [6].

Tabela 1.1: Dados Referentes aos Elementos presentes na Liga 59 [7].

	r atômico (nm)	M massa atômica	Valência	Eletro negatividade	Estruturas Cristalina	T_f (temperatura de fusão)
Ni	0.1246	58.71	2	1.8	CFC	1455
Cr	0.1249	51.996	3	1.6	CCC	1907
Mo	0.1363	95.94	2	1.8	CCC	2617
Fe (α)	0.1241	55.847	2	1.8	CCC	1538

No decorrer da evolução das ligas de níquel, uma classe de grande importância tecnológica, usualmente denominada de ligas de alto desempenho, teve origem. Dentre essas ligas na qual se incluem as [5]:

- **Superligas** destinadas a aplicações em temperaturas elevadas (turbinas a gás na indústria aeronáutica e espacial),
- **Ligas Resistentes à Corrosão** geralmente utilizadas em indústrias químicas e petroquímicas.

A principal diferença entre essas duas categorias está relacionada aos processos de precipitação, os quais, devem ser incentivados em ligas destinadas a trabalhar a altas temperaturas, resultando numa elevada fração volumétrica de uma segunda fase chamada γ' , de estrutura cristalina CFC. Esta fase, apesar de apresentar apenas uma pequena distorção elástica na rede níquel, atua como uma barreira efetiva à movimentação das discordâncias, mesmo a temperaturas elevadas o que, conseqüentemente, promove a resistência à fluência nesses materiais [8].

Já nas ligas resistentes à corrosão, os processos de precipitação devem ser evitados, uma vez que estão, na maioria das vezes, associados à ocorrência de ataques corrosivos localizados. Uma das qualidades mais importantes do níquel em relação à formação desse tipo de ligas, é sua compatibilidade metalúrgica com outros metais tais como o cromo, o molibdênio e o ferro; a Tabela 1.1 apresenta algumas informações pertinentes com relação a estes elementos. Um breve exame dos diagramas de fase binários mostra uma considerável solubilidade destes

elementos. Isso permite projetar ligas com uma certa variedade de composição química mas, ainda, evitando a precipitação indesejável de segundas fases [9].

Como já foi dito, o desenvolvimento de ligas resistentes à corrosão à base de níquel teve início nos anos 30 que e têm sido, desde então, aprimoradas ao longo do tempo. Um pequeno resumo a respeito da evolução das ligas Ni-Cr-Mo da família C é apresentado na Tabela 1.2 [10, 11].

No decorrer desta pesquisa, além de seguir os processos de precipitação através de caracterização micro e nano estrutural de amostras da liga no estado de como recebido e submetidas a tratamentos isotérmicos de envelhecimento, procurou-se ainda associar a estrutura metalúrgica encontrada ao comportamento da resistividade elétrica do material bem como, de suas propriedades mecânicas, levantadas à partir de ensaios de tração uniaxial e microdureza. Foi, ainda, realizada uma análise do perfil de resistividade elétrica e das características metalúrgicas numa junta previamente soldada.

Com o intuito de abordar os assuntos descritos da forma mais didática possível, optou-se pela estrutura que será descrita a seguir: o capítulo seguinte apresentará uma descrição da abordagem metodológica adotada, dos dados disponibilizados pelo fabricante da liga e, dos procedimentos experimentais utilizados. No capítulo 3, será apresentada uma breve revisão bibliográfica em relação aos prováveis fenômenos envolvidos, segundo a literatura.

Do capítulo 4 em diante serão apresentados os resultados, em paralelo à discussão pertinente aos mesmos, nesta seqüência: caracterização micro e nanoestrutural (capítulo 4) bem como caracterização do comportamento mecânico (capítulo 5) em todas as condições consideradas (como recebida e envelhecidas). No capítulo 6 serão discutidos os resultados obtidos através de medidas de resistividade elétrica em amostras envelhecidas bem como, ao longo da junta soldada.

As conclusões do estudo serão apresentadas no capítulo 7 enquanto no capítulo 8 estarão colocadas as sugestões para trabalhos posteriores.

Tabela 1.2: Evolução Cronológica das Ligas da Família C [10,11].

LIGA C (de 1930 à 1965)	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Si	C	
	55	16	16	4	6	0.7	0.05	
↓	DESCRIÇÃO: Foi a primeira liga da família C e explorou a compatibilidade metalúrgica do Ni com o Cr e o Mo, otimizando os efeitos sobre as propriedades de resistência à corrosão, se tornando a liga de resistência à corrosão mais versátil disponível na época.				LIMITAÇÕES: Susceptível à severo ataque de corrosão intergranular na ZTA de juntas soldadas em muitos meios oxidantes e de baixo pH devendo, nestes casos, ser termicamente tratada para remover precipitados. Também não tinha cromo o suficiente para manter o comportamento passivador em meios oxidantes, onde apresentava corrosão uniforme.			
LIGA C-276 (à partir de 1965)	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Si	C	
	57	16	16	4	5	0.04	0.005	
↓	MODIFICAÇÕES: Reduziu os níveis de carbono e silício. Não apresentou o efeito indesejável de precipitação contínua nos contornos de grão de ZTA de juntas soldadas. Pode ser utilizada na condição soldada sem sofrer ataque intergranular.				LIMITAÇÕES: Sob certas condições não era estável o suficiente para evitar a precipitação de fases intermetálicas e carbeto e se tornava susceptível a ataques corrosivos localizados. Em alguns casos ocorreram severa corrosão intergranular por sensibilização.			
LIGA C-4 (à partir de 1970)	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Si	C	
	66	16	16	--	2	0.04	0.005	
↓	MODIFICAÇÕES: Omissão de tungstênio, redução do teor de ferro e adição de titânio. Essas modificações resultaram numa significativa melhora da cinética de precipitação de fases intermetálicas, quando expostas à faixa de sensibilização de 550 a 1090°C por períodos extensos, eliminando a precipitação de várias fases prejudiciais à resistência à corrosão.				LIMITAÇÕES: Continuou sofrendo elevadas taxas de corrosão em soluções oxidantes devido ao teor relativamente baixo de cromo.			
LIGA C-22 (à partir de 1982)	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Si	C	
	57	21	13	3	3	0.04	0.005	
↓	MODIFICAÇÕES: Elevou o teor de cromo, otimizando o balanço entre o cromo, o molibdênio e o tungstênio, chegando a uma liga tanto com boa resistência à corrosão quanto boa estabilidade térmica.							
LIGA 59 (à partir de 1990)	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Si	C	
	59	23	13	--	<1	0.04	0.005	
MODIFICAÇÕES: A pureza da liga foi aumentada o que resultou numa estabilidade térmica superior à liga C-22.								