

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**“AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS  
DE AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304 USANDO A  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA”**

**DALILA MOREIRA DA SILVEIRA**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins**  
**Co-Orientador: Prof. Dr. Alexandre Queiroz Bracarense**

Belo Horizonte, Setembro de 2013

**DALILA MOREIRA DA SILVEIRA**

**“AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE JUNTAS SOLDADAS  
DE AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304 USANDO A  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Vanessa de Freitas Cunha Lins  
Universidade Federal de Minas Gerais

Co-Orientador: Prof. Dr. Alexandre Queiroz Bracarense  
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2013

S587a

Silveira, Dalila Moreira da.

Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável lean duplex UNS S32304 usando a espectroscopia de impedância eletroquímica [manuscrito] / Dalila Moreira da Silveira. – 2013. iv, 114 f., enc.: il.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.  
Co-orientador: Alexandre Queiroz Bracarense.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Soldagem - Teses. 3. Aço inoxidável-  
Corrosão - Teses. 1. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Bracarense,  
Alexandre Queiroz, 1959. III. Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pai de infinita bondade que me deu sabedoria e disposição para a realização de mais uma etapa da minha vida.

A meus amados pais, Wilma e Antônio Carlos pela educação, carinho, amor e incentivo indispensáveis em todos os momentos. Tudo que sou agradeço a vocês! A meus queridos irmãos, Patrícia e Rodrigo, pela torcida. Ao meu esposo Darly, por acreditar em mim, me incentivar, pela atenção, carinho, apoio, companhia, compartilhados em todos os momentos deste trabalho. Ao meu filho Miguel que entrou em minha vida para me tornar uma pessoa melhor!

À minha orientadora, Professora Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela oportunidade, incondicional apoio, pelo acompanhamento, atenção e revisão do estudo. Ao Professor Dr. Alexandre Queiroz Bracarense, pelos ensinamentos e contribuição no trabalho. Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Ao professor Dr. Túlio Matencio e a professora Dra. Maria das Mercês Reis de Castro pela contribuição e apoio científico nos momentos finais deste trabalho.

À Pós-doutora Cintia Gonçalves Fonseca pela convivência amigável e colaboração na parte final do trabalho, ao Estagiário Frederico Rodrigues Campos pela dedicação.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e incentivo a pesquisa.

À UFMG, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em tudo o que foi requerido. Ao Laboratório de Simulação e Soldagem.

À APERAM e à ESAB Indústria e Comércio LTDA pelo fornecimento de materiais. A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

"A little science estranges a man from God; a lot of science brings him back"

Sir Francis Bacon (1561 - 1626)

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL .....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS .....	5
3.1.1. Aço Inoxidável Duplex .....	9
3.1.2. Aço Inoxidável Lean Duplex .....	12
3.2. SOLDAGEM EM AÇO INOXIDÁVEL .....	14
3.2.1. Soldagem Em Aço Inoxidável Duplex.....	17
3.2.2. Soldagem De Aço Inoxidável Lean Duplex.....	21
3.2.3. Gases de Proteção.....	22
3.3. TIPOS DE SOLDA .....	24
3.3.1. Soldagem A Arco Com Arame Tubular - FCAW (Flux Cored Arc Welding).....	24
3.3.2. Soldagem Com Gás De Proteção - GMAW (Gas Metal Arc Welding).....	26
3.3.3. Soldagem Com Eletrodo Revestido - SMAW (Shielded Metal Arc Welding).....	28
3.4. CORROSÃO.....	29
3.4.1. Corrosão em Aço Inoxidável.....	32
3.4.2. Corrosão em Aço Duplex .....	35
3.4.3. Corrosão Aço Lean Duplex UNS S32304.....	36
3.4.4. Corrosão em Juntas Soldadas .....	37
3.5. Técnicas Eletroquímicas .....	39
3.5.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	39
3.5.2. Polarização Anódica Potenciodinâmica .....	44
4. RESULTADOS ANTERIORES DE SOLDAGEM E ANÁLISE MICROESTRUTURAL .....	47
4.1. CONDIÇÕES DE SOLDAGEM .....	47
4.2. CARACTERÍSTICAS DAS JUNTAS SOLDADAS .....	50
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
5.1. MATERIAIS .....	52

5.2. MÉTODOS .....	52
5.2.1. Preparação Das Amostras.....	52
5.2.2. Ensaio Eletroquímico .....	54
5.2.2.1. Medida de potencial de circuito aberto .....	55
5.2.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	55
5.2.2.3. Polarização Anódica Potenciodinâmica .....	55
5.2.3. Caracterização Das Amostras Após Ensaio Eletroquímico.....	56
5.2.3.1. Determinação das Áreas das Amostras .....	56
5.2.3.2. Avaliação por Microscopia Óptica (MO).....	56
5.2.3.3. Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Dispersão de Energia (EDS) .....	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
6.1. Caracterização Do Metal Base E Consumível De Soldagem.....	58
6.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	59
6.2.1. Medida Do Potencial De Circuito Aberto .....	59
6.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	63
6.2.3. Polarização Anódica Potenciodinâmica .....	77
6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS ENSAIO ELETROQUÍMICO .....	85
6.3.1. Microscopia Óptica (MO) .....	85
6.3.2. Microscopia eletrônica de varredura com EDS.....	96
7. CONCLUSÕES .....	100
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	103

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Produção Brasileira de aço Inoxidável.....	8
<b>Figura 2:</b> Microestrutura dos aços inoxidáveis.....	10
<b>Figura 3:</b> Esquema da suscetibilidade ao trincamento a quente em aço austenítico.....	16
<b>Figura 4:</b> Comportamento da adição de nitrogênio no resfriamento da liga Fe-Cr-Ni.....	20
<b>Figura 5:</b> Soldagem com arame tubular com proteção gasosa.....	25
<b>Figura 6:</b> Processo básico de soldagem GMAW.....	28
<b>Figura 7:</b> Processo básico de soldagem SMAW.....	29
<b>Figura 8:</b> Representação da distribuição de cargas na interface metal/solução.....	30
<b>Figura 9:</b> Diagrama de Pourbaix.....	31
<b>Figura 10:</b> Sobreposição do diagrama de Pourbaix do Fe e do Cr em H <sub>2</sub> O.....	32
<b>Figura 11:</b> Corrosão por pite em aço inoxidável.....	33
<b>Figura 12:</b> Corrosão em torno do cordão de solda de um aço inoxidável.....	38
<b>Figura 13:</b> Representação esquemática do diagrama de Nyquist.....	41
<b>Figura 14:</b> Circuito equivalente.....	42
<b>Figura 15:</b> Curva de polarização anódica esquemática de aço inoxidável em meio ácido.....	45
<b>Figura 16:</b> Esquema das chapas chanfradas e montadas.....	48
<b>Figura 17:</b> Perfil do suporte cerâmico utilizado com dimensões em milímetros.....	48
<b>Figura 18:</b> Número e sequência de passes utilizados no trabalho.....	49
<b>Figura 19:</b> Representação da extração de corpos para os ensaios de corrosão.....	53
<b>Figura 20:</b> Amostra embutida com fio de cobre soldado.....	53
<b>Figura 21:</b> Célula eletroquímica.....	54
<b>Figura 22:</b> Área da amostra soldada embutida para a replicata GMAW 2307 Topo.....	56
<b>Figura 23:</b> Potencial de circuito aberto para as juntas soldadas pelos processos SMAW.....	59
<b>Figura 24:</b> Potencial de circuito aberto para as juntas soldadas pelo processo GMAW.....	60
<b>Figura 25:</b> Potenciais de circuito aberto para as juntas soldadas pelo processo FCAW.....	61
<b>Figura 26:</b> Comparação dos potenciais de corrosão das juntas soldadas das regiões de topo e raiz.....	62
<b>Figura 27:</b> Diagrama de Nyquist para amostras soldadas com processo SMAW.....	63
<b>Figura 28:</b> Diagrama de Bode para amostras soldadas com processo SMAW.....	65
<b>Figura 29:</b> Diagrama de Nyquist para amostras soldadas com o processo GMAW.....	66
<b>Figura 30:</b> Diagrama de Bode para amostras soldadas com o processo GMAW.....	68
<b>Figura 31:</b> Diagrama de Nyquist para amostras soldadas com o processo FCAW.....	69
<b>Figura 32:</b> Diagrama de Bode para amostras soldadas com o processo FCAW.....	70



<b>Figura 33:</b> Diagrama de Nyquist para ensaios de raiz da solda. ....	71
<b>Figura 34:</b> Diagrama de Nyquist para ensaios de topo da solda. ....	73
<b>Figura 35:</b> Resistência de polarização das juntas soldadas. ....	74
<b>Figura 36:</b> Circuitos equivalentes às amostras do trabalho. ....	76
<b>Figura 38:</b> Zreal para 10 mHz versus tipos de solda. ....	76
<b>Figura 39:</b> Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de topo e raiz soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209. ....	78
<b>Figura 40:</b> Curvas de polarização anódica potenciodinâmica de topo e raiz soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209. ....	79
<b>Figura 41:</b> Curvas de polarização anódica potenciodinâmica de raiz e topo soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209. ....	80
<b>Figura 42:</b> Curvas de polarização de raiz soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209. ....	81
<b>Figura 43:</b> Curvas de polarização de raiz soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209. ....	82
<b>Figura 44:</b> Potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos para cada condição testada. ....	83
<b>Figura 45:</b> Valores médios dos potenciais de pite ( $E_p$ ) obtidos para cada condição testada. ....	84
<b>Figura 46:</b> Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307, antes e após ensaios eletroquímicos. ....	85
<b>Figura 47:</b> Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica. ....	86
<b>Figura 48:</b> Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímicos. ....	87
<b>Figura 49:</b> Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímicos. ....	88
<b>Figura 50:</b> Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307, após ensaios eletroquímicos. ....	89
<b>Figura 51:</b> Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307, antes e após ensaios eletroquímicos. ....	90
<b>Figura 52:</b> Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímico. ....	91
<b>Figura 53:</b> Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímico. ....	92
<b>Figura 54:</b> Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307, após ensaios eletroquímicos. ....	93
<b>Figura 55:</b> Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307, após ensaios eletroquímicos. ....	94

<b>Figura 56:</b> Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2209, após ensaios eletorquímicos.....	95
<b>Figura 57:</b> Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2209, após ensaios eletorquímicos.....	96
<b>Figura 58:</b> Micrografia eletrônica de varredura da raiz da junta soldada pelo processo SMAW 2307.....	97
<b>Figura 59:</b> Micrografia eletrônica de varredura da raiz e topo das juntas soldadas pelo processo GMAW.....	98
<b>Figura 60:</b> Micrografia eletrônica de varredura da raiz e topo das juntas soldadas pelo processo FCAW 2307.....	99

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Valores de PREN para aço inoxidáveis.....	6
<b>Tabela 2:</b> Exemplos de aços inoxidáveis.....	7
<b>Tabela 3:</b> Produção Mundial de Aço Inoxidável.....	7
<b>Tabela 4:</b> Composição química da liga UNS S32304.....	13
<b>Tabela 5:</b> Processos, consumíveis e gases de proteção testados. ....	47
<b>Tabela 6:</b> Números de passes das juntas soldadas.....	49
<b>Tabela 7:</b> Composição química do metal de base e consumíveis utilizados na soldagem (%m). .....	58
<b>Tabela 8:</b> PREN do metal de base e consumíveis utilizados.....	58
<b>Tabela 9:</b> Potenciais de corrosão das juntas soldadas. ....	61
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros da simulação dos diagramas de Nyquist das juntas soldadas pelo processo SMAW. ....	65
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo GMAW.....	67
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo FCAW. ....	70

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AID	Aços Inoxidáveis Duplex
AILD	Aço inoxidável lean duplex
AISI	American Iron and Steel Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineering
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
CST	Corrosão Sob Tensão
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
$E_p$	Potencial de pite
ESAB	Solda Indústria e Comércio LTDA
FCAW	Flux Cored Arc Welding
GMAW	Gas Metal Arc Welding
MB	Metal de Base
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
pH	Potencial Hidrogênio Iônico
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
SMAW	Shielded Metal Arc Welding
TIG	Tungsten Inert Gas
UNS	Unified Numbering System
ZF	Zona Fundida
ZTA	Zona termicamente afetada
$\delta$	Ferrita Delta
$\gamma$	Austenita
2307	Consumíveis com composição típica de 23% de Cr, 7% de Ni
2209	Consumíveis com composição típica de 22% de Cr, 9% de Ni e 3% de Mo

## RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex (AID's) são constituídos por uma mistura de ferrita (CCC) e austenita (CFC) em frações volumétricas aproximadamente iguais. Os primeiros aços inoxidáveis duplex (AID's) apresentavam baixa ductilidade e fragilidade, hoje são amplamente empregados na indústria petroquímica, de papel e celulose e na construção civil, apresentando boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão. O aço inoxidável lean duplex UNS S32304, estudado neste trabalho, apresenta um custo inferior em relação a outros aços duplex devido à substituição parcial do níquel por nitrogênio como elemento gamagêneo. Na soldagem dos aços inoxidáveis duplex (AID's), as propriedades do material desejado podem ser radicalmente alteradas por um processo que funde e reformula localmente parte da microestrutura. Neste trabalho, amostras do aço inoxidável lean duplex (AILD), soldado utilizando os processos de soldagem GMAW, SMAW e FCAW e consumíveis com dois tipos de composição química, 2209 (22%Cr, 9%Ni e 3%Mo) e 2307 (23%Cr e 7%Ni), foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica potenciodinâmica para avaliação da resistência à corrosão do material e definição das condições em que se obtém melhor resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v. Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o topo da solda possui uma maior resistência à corrosão em meio salino quando comparado à raiz da solda, exceto para a junta soldada pelo processo GMAW com o consumível 2209. As duas técnicas eletroquímicas utilizadas indicaram uma maior resistência à corrosão em meio salino da junta soldada com o consumível 2209 usando o processo GMAW. A técnica de polarização anódica potenciodinâmica indicou que as juntas soldadas usando o processo FCAW podem sofrer corrosão generalizada em meio salino, não apresentando uma região característica de passivação.

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão de materiais metálicos tem sido objeto de estudo durante muito tempo. Isto porque a degradação causada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional representa alterações indesejáveis como desgaste, modificações estruturais, variações químicas, deixando a durabilidade e o desempenho do material insuficientes para os fins a que se destinam além de provocar perdas econômicas diretas e indiretas.

Com a necessidade de materiais cada vez mais resistentes à corrosão e com boa soldabilidade, o interesse pelos aços inoxidáveis que buscam atender estes quesitos tem aumentado. Neste material, ocorre predominantemente a forma de corrosão localizada evidenciada pelo ataque mais severo por meio da dissolução local, que afeta pequenas áreas e contribui para a aceleração da corrosão metálica, resultando na formação de pequenas cavidades, denominadas pites, gerando falhas nos produtos.

Neste cenário de desenvolvimento tecnológico em diversas áreas industriais como a de petróleo, papel e celulose e outras que já fazem uso dos aços inoxidáveis, o surgimento dos aços inoxidáveis duplex (AID's) foi de grande relevância por apresentarem melhor resistência à corrosão, associado a boas propriedades mecânicas após soldagem, capazes de suportar as cargas existentes nestas novas condições de serviço.

Os aços inoxidáveis duplex são principalmente utilizados por dois motivos: a sua resistência à corrosão em ambientes típicos nas operações onshore e offshore e a sua alta resistência mecânica. Os aços inoxidáveis duplex têm sido amplamente utilizados em muitas áreas além da petroquímica, como em plantas de dessalinização, aplicações automotivas e indústria de papel e celulose. O aço inoxidável duplex se mostra mais resistente à corrosão em relação aos aços inoxidáveis convencionais quando em contato com os licores preto e verde, estes últimos constituídos principalmente de hidróxido de sódio (NaOH), e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S).

No entanto, o aço inoxidável duplex (AID) apresenta em sua estrutura teores significativos de elementos de liga como níquel (5% a 7%) e molibdênio (cerca de 3%), tornando-o um material com alto custo de produção, além de apresentar uma solidificação iniciada como ferrita, estrutura que proporciona menor resistência à

corrosão ao metal base após a soldagem. Quando comparado ao aço inoxidável austenítico, o aço inoxidável duplex (AID) apresenta pior soldabilidade, sendo necessário um controle de composição química e ciclo térmico de soldagem rigoroso. Como vantagem, o aço inoxidável duplex (AID) apresenta conteúdo mais baixos de níquel quando comparados a ligas austeníticas, proporcionando semelhante resistência à corrosão em diversos ambientes a um custo menor.

Em paralelo, pesquisas mais recentes desenvolveram os aços inoxidáveis lean duplex (AILD's). Embora apresente soldabilidade inferior aos aços inoxidáveis austeníticos, devido à dificuldade de se manter suficientes proporções de austenita na zona termicamente afetada (ZTA) sem que haja precipitação de fases intermetálicas deletérias na microestrutura, este aço apresenta o atrativo de ser mais barato que o duplex por apresentar menores teores de elementos de liga de elevado custo, como níquel e molibdênio. Em comparação com aços austeníticos como o AISI 304L e 316L, os aços inoxidáveis lean duplex (AILD's) apresentam a vantagem de ter limites de escoamento entre 430 e 450 MPa, quase o dobro dos valores dos limites dos austeníticos, e com isso possibilitam grandes economias na espessura de paredes de tubos. O estudo da corrosão deste material propicia o direcionamento de sua aplicação e minimiza os custos associados à corrosão nos diversos equipamentos em que vem sendo aplicado.

A literatura acerca da corrosão do aço inoxidável lean duplex (AILD) ainda é escassa e aborda temas como a avaliação da corrosão intergranular de aços LDX 2101 envelhecidos a 700°C (DENG et al, 2010), estudo da corrosão dos aços 2304 e 2205 em eletrólito que simula a solução de poros no concreto (ALVAREZ et al, 2011), análise usando espectrometria de raios X da camada passiva do aço inoxidável lean duplex (AILD) EN 1.4162 (FREDRIKSSON, EDSTRÖM & OLSSON, 2010) e o efeito do envelhecimento do aço inoxidável lean duplex (AILD) UNS S32304 em baixas temperaturas nas suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (WASSERMAN, 2010).

A formação de óxidos no processo de soldagem exerce uma forte influência na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis lean duplex (AILD's) e o mecanismo envolvido ainda não foi completamente elucidado (WESTIN, OLSSON & HERTZMAN, 2008).

Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa mais abrangente que objetiva otimizar a soldagem de aços lean duplex, estudando a utilização de vários processos de soldagem e de consumíveis; e avaliando as propriedades mecânicas e químicas das juntas soldadas. Esta pesquisa é fruto de uma parceria entre os Departamentos de Engenharia Mecânica e de Engenharia Química, entre o Laboratório de Robótica, soldagem e Simulação e o Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície.

O objetivo desta tese é avaliar a resistência à corrosão de juntas soldadas de aços inoxidáveis lean duplex utilizando técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica potenciodinâmica . As amostras foram soldadas pelos processos de soldagem *Shielded metal arc welding* (SMAW), *Gas metal arc welding* (GMAW) e *Flux-cored arc welding* (FCAW) com consumíveis de composições diferentes.



## **2. OBJETIVOS**

### ***2.1. OBJETIVO GERAL***

O objetivo desse trabalho é estudar a resistência à corrosão de juntas soldadas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 utilizando de diferentes processos de soldagem quanto a resistência à corrosão.

### ***2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS***

- Comparar a resistência à corrosão de juntas soldadas obtidas por diferentes processos e dois consumíveis com composição química diferente.
  
- Avaliar a resistência à corrosão de juntas soldadas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 em meio de solução salina de NaCl 3,5% (m/v), utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica.
  
- Avaliar os resultados de polarização anódica potenciodinâmica das juntas soldadas usando diferentes processos de soldagem e dois consumíveis.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS**

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com teor mínimo de 12% de cromo, baixo teor de carbono, em torno de 0,05% em massa, além da adição de outros elementos de liga, como níquel, molibdênio, nitrogênio, etc., conforme as características que se desejam para aplicações específicas (SUMAN, 2010; WESTIN, 2010). Devido à formação de um filme passivo na sua superfície, resultante da oxidação do cromo, apresenta considerável resistência à corrosão em diversos meios.

Dentre suas propriedades, a expansão térmica dos aços inoxidáveis é cerca de 50% maior que a do aço carbono, aço inoxidável ferrítico e aço inoxidável duplex. Esta classe possui excelente plasticidade e alta tenacidade em baixas temperaturas. Porém, pode ser sensível a corrosão sob tensão (CST) em determinadas condições (WESTIN, 2010).

O cromo presente na liga oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película, muito fina e estável, de óxido de cromo. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos.

Os elementos de liga exercem influência nas propriedades dos aços inoxidáveis. O cromo confere a passividade (acima de 12%), eleva a resistência à corrosão com o aumento do seu teor, forma uma película de óxido fina e aderente que retarda ou impede a ação corrosiva posterior, além de elevar ligeiramente a resistência mecânica e a temperabilidade. (VILLAMIL, et al. 2002; ZEEMANN, 2013).

O níquel está relacionado com a resistência ao choque, a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados meios ambientes não oxidantes (VILLAMIL, et al. 2002). Em teores mínimos de 6%, estabiliza a estrutura austenítica à temperatura ambiente (ZEEMANN, 2013). O molibdênio aumenta a resistência à corrosão dos aços austeníticos e ferríticos, a resistência mecânica em temperaturas altas e a resistência à corrosão localizada (VILLAMIL, et al. 2002).

O manganês e o nitrogênio substituem parcialmente o níquel como estabilizador de austenita (VILLAMIL, et al. 2002; LOTHONGKUM, 2006). Nióbio e titânio atuam como estabilizadores de carbono, combinando-se preferencialmente a ele e evitando a formação de carboneto de cromo e a corrosão intergranular (VILLAMIL, et al. 2002).

O silício, acima dos teores usuais, eleva a resistência à oxidação a altas temperaturas (VILLAMIL, et al. 2002). Enxofre e selênio facilitam a usinabilidade (VILLAMIL, et al. 2002).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados conforme sua resistência a corrosão pelo número equivalente de resistência ao pite (PREN), este critério de classificação é um bom indicador da resistência à corrosão por pite em ambientes aquosos contendo cloreto e é calculado de acordo com a Equação (1): (DUNN & BERGSTROM, 2003).

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N}) \quad \text{Equação (1)}$$

Embora esse número não dê um valor absoluto para a resistência à corrosão e não seja aplicável em todos os ambientes, fornece uma visão geral da resistência à corrosão por pite em solução aquosa de cloreto. É baseado em uma equação matemática empírica. Quanto maior o valor do PREN, maior a resistência em meios contendo cloretos (MALIK, ANDIJANI & SIDDIQI, 1992). Na Tabela 1 são apresentados diferentes valores de PREN para os aços AISI 316L e AISI 317L.

**Tabela 1:** Valores de PREN para aço inoxidáveis.

<b>Elemento (%)</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>N (ppm)</b>	<b>PREN</b>
AISI 316L	0,03	17	10,0	2,0	300	25
AISI 317L	0,03	18	11,5	3,0	600	30

O número PREN é comumente usado para classificar a família à qual pertence uma liga. Os elementos de liga que afetam o valor do número PREN, Cr, Mo e N, não estão uniformemente distribuídos nas fases ferrita e austenita, indicando um valor de PREN diferente para cada fase (WEI, et al, 2008).

Os aços inoxidáveis são identificados pelos sistemas de numeração do Unified Numbering System (UNS) e do American Iron and Steel Institute (AISI). O UNS foi desenvolvido pelos organismos internacionais de normalização: American Society for Testing and Materials (ASTM) e Society of Automotive Engineers (SAE) (SEDRIKS, 1996), entre outros menos difundidos (SUMAN, 2010). Na Tabela 2, estão alguns aços inoxidáveis e sua respectiva nomenclatura.

**Tabela 2:** Exemplos de aços inoxidáveis

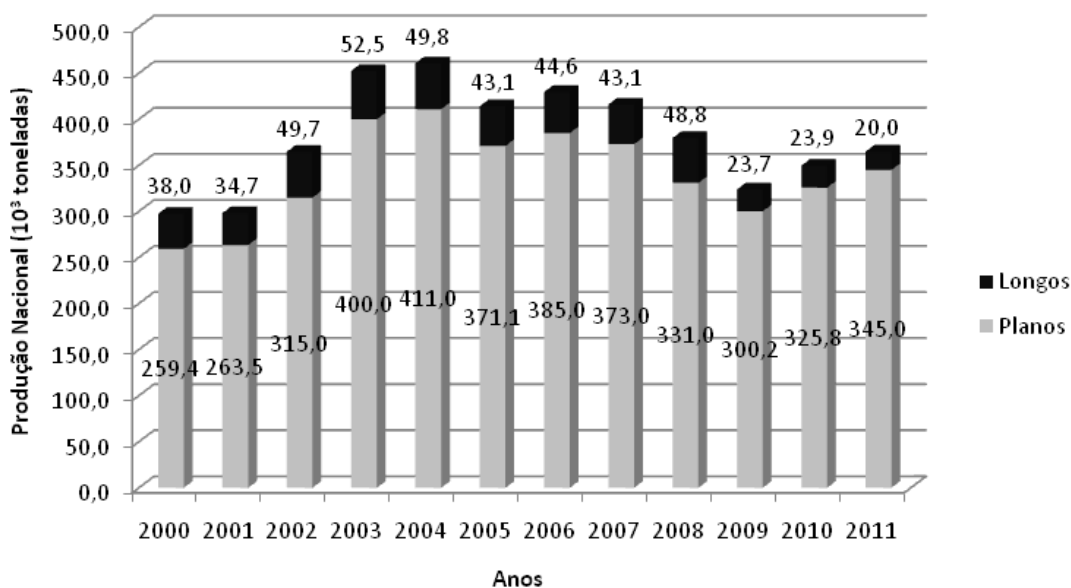
	<b>MATERIAL</b>	<b>EN</b>	<b>ASTM/UNS</b>
AUSTENÍTICOS	304	1.4301	304
	304L	1.4307	304L
	316	1.4401	316
FERRÍTICOS	409	1.4003	S40977
	430	1.4016	430
	444	1.4521	444
DUPLEX	LDX 2101	1.4162	S32101
	2304	1.4362	S32304
	2205	1.4462	S32205

Fonte: WESTIN, 2010.

Em 2011, cerca de 32 milhões de toneladas de aço inoxidável foram produzidas em todo mundo sendo que, no Brasil, esse valor chegou a 345 mil toneladas de aços planos e 20 mil toneladas de aço longos, como pode ser observado na Tabela 3 e na Figura 1.

**Tabela 3:** Produção Mundial de Aço Inoxidável

<b>Região</b>	<b>(10<sup>3</sup> toneladas) Ano</b>		
	2009	2010	2011
Europa Ocidental/África	6.449	7.878	7.875
Europa Central e Oriental	237	340	387
Américas	1.942	2.609	2.486
Ásia (Exceto China)	7.472	9.011	8.770
China	8.805	11.256	12.592
Total no Mundo	24.904	31.094	32.110



**Figura 1:** Produção Brasileira de aço Inoxidável.

Fonte: ABINOX, 2012.

Estudos sobre aços inoxidáveis datam da primeira metade do século XIX, mas foram abandonados pela incapacidade das aciarias da época em reduzir a quantidade de carbono e pelo conceito de que, para um material ser resistente a corrosão, ele deveria resistir ao ácido sulfúrico. Posteriormente, em 1912, retornou-se o estudo desses aços na Inglaterra e Alemanha (CARBÓ, 2001).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em diferentes grupos baseado em sua microestrutura. Esses grupos são os aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos e os aços inoxidáveis duplex. Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas Fe-Cr, aços magnéticos com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Os aços inoxidáveis austeníticos são basicamente ligas Fe-Cr-Ni, não magnéticos e possuem estrutura cúbica de faces centradas (CFC). Em todos os aços inoxidáveis também estão presentes o carbono e outros elementos comuns a todos os aços, como o silício (Si), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre (S) (CARBÓ, 2001).

As microestruturas que classificam os aços inoxidáveis são divididas em dois grupos de elementos de liga: os que estabilizam a austenita e os que estabilizam a ferrita. Os elementos que estabilizam a ferrita são Cr, Si, Mo, Ti e Nb; já os elementos que estabilizam a austenita são Ni, C, N e M.

Os aços inoxidáveis ferríticos, devido à quantidade de cromo superior a dos martensíticos, possui melhor resistência à corrosão, porém menor resistência ao impacto (CARBÓ, 2001). A dureza desses aços não é aumentada por têmpera (transformações martensíticas); podem ser furados, cortados, dobrados e precisam de cuidado no reaquecimento, pois não ocorre refinamento de grão mediante tratamento térmico (ELINOX, 2011). A maior limitação para a utilização do aço ferrítico é a soldabilidade do mesmo. As soldas neste aço são frágeis e de menor resistência à corrosão. A formação parcial da martensita (mesmo com o baixo conteúdo de carbono), a precipitação de carbonitretos de cromo e o crescimento excessivo do tamanho do grão nas regiões soldadas, são as principais causas que acarretam o mau desempenho deste material na soldagem. As aplicações do aço ferrítico se restringem à aquelas que não precisam de soldagem, ou quando as soldas não são consideradas operações de alta responsabilidade (CARBÓ, 2001).

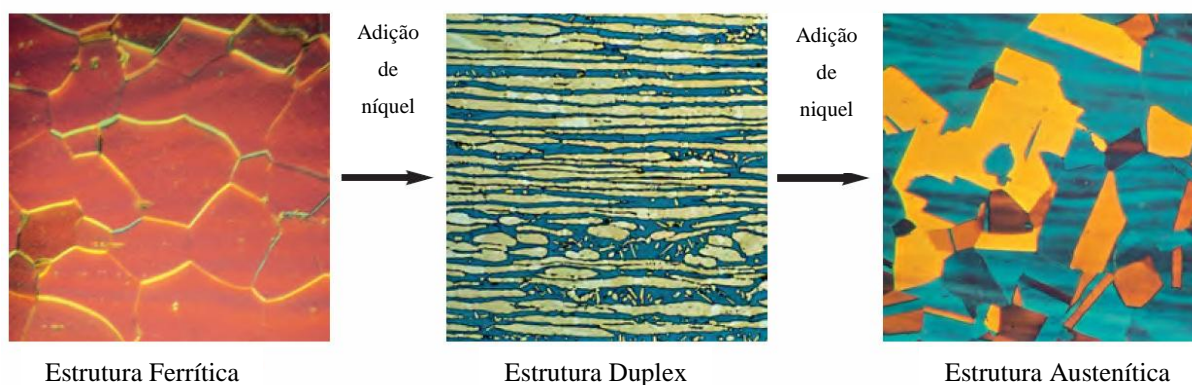
Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam alta resistência à corrosão, excelente ductilidade (existe aqui uma grande mudança nas propriedades mecânicas se comparados com os ferríticos), excelente soldabilidade, alta durabilidade, não são endurecíveis por esfriamento rápido de alta temperatura, todavia endurecível por trabalho a frio, no aquecimento acima de 600°C indica-se aços austeníticos com baixos teores de carbono devido à sua tendência à corrosão no contorno de grão (ELINOX, 2011). São utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1.150 °C) e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), devido à boa resistência à oxidação e ao amolecimento em altas temperaturas, uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais. Um dos problemas enfrentado pelo aço austenítico é o da ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto, (Cl<sup>-</sup>). A adição de molibdênio (2%, aproximadamente) confere maior resistência à corrosão por pites e em frestas para estes aços (CARBÓ, 2001).

### **3.1.1. Aço Inoxidável Duplex**

Os aços inoxidáveis duplex (AID's) são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, podendo conter, ainda, adições de Cu e outros elementos. Apresentam uma estrutura austeno-ferrítica com aproximadamente 50% de cada fase. São caracterizados por uma elevada resistência

mecânica e excelente resistência à corrosão, particularmente em ambientes contendo cloretos, nos quais os aços austeníticos têm um pior desempenho (DUNN & BERGSTROM, 2003). A microestrutura duplex combina propriedades de ambas as fases. Na Figura 2 são apresentadas as microestruturas do aço inoxidável duplex, do aço inoxidável ferrítico e do aço inoxidável austenítico.

Em geral, os materiais com PREN inferior ou igual a 30 são classificados como lean duplex, aqueles com PREN acima de 30, como duplex, e aqueles com PREN de 40 ou mais são conhecidos como ligas superduplex (ARMAS, 2008).



**Figura 2:** Microestrutura dos aços inoxidáveis.

Fonte: ARMAS, 2008.

Em 1927, a primeira estrutura dos aços inoxidáveis duplex (AID's) foi descrita e apresentava baixa ductilidade e alta fragilidade (PETTERSOON & FAGER, 1994; SANTOS & MAGNABOSCO, 2008; ARMAS, 2008). A maioria dos aços inoxidáveis duplex solidificam no modo ferrita e sofrem uma transformação parcial de ferrita/austenita, cujas frações estão claramente ligadas à composição e temperatura (CHARLES & FARIA, 2010).

Após 40 anos, este grupo de aço teve um rápido crescimento atuando como solução de muitos problemas de corrosão para a indústria de petróleo e gás, indústrias de papel e celulose e indústrias químicas (PETTERSOON & FAGER, 1994; SANTOS & MAGNABOSCO, 2008; ARMAS, 2008) que descobriram o potencial de resistência à corrosão desses aços, principalmente a resistência à corrosão localizada e a corrosão sob tensão. Para a aplicação desse material nestas indústrias levaram-se em consideração as

boas propriedades mecânicas e uma resistência à corrosão comparável com a dos aços inoxidáveis austeníticos de alta liga (PETTERSOON E FAGER, 1994; ARMAS, 2008).

Esta primeira geração de aços inoxidáveis duplex apresentou bom desempenho, mas também limitações na condição de soldado. A zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) tinha baixa tenacidade à fratura devido ao teor elevado de ferrita e menor resistência à corrosão que o metal base. Estas limitações reduziram a utilização da primeira geração de aços inoxidáveis duplex a condições não-soldados, para algumas aplicações específicas (ARMAS, 2008).

Na década de 70, com a escassez de níquel, a elevação do preço de aços austeníticos, em combinação com o aumento da atividade na indústria de petróleo offshore, que exigia um aço inoxidável para lidar com ambientes agressivos e com o surgimento de práticas siderúrgicas mais modernas, foi possível um maior controle da composição desse aço, que se assemelham às ligas de duplex hoje produzidas (DUNN & BERGSTROM, 2003; ARMAS, 2008).

Nesta época, a adição de nitrogênio e a redução do teor de carbono proporcionaram maior resistência à corrosão localizada e aumento na temperatura de estabilização da estrutura duplex, por exemplo, na ZTA, através da estabilização da austenita (ARMAS, 2008; CHARLES & FARIA, 2010). O nitrogênio eleva a temperatura na qual a austenita começa a se formar a partir da ferrita. Portanto, mesmo com uma taxa de resfriamento relativamente rápida, o equilíbrio do nível de austenita pode ser atingido (ARMAS, 2008).

Segundo alguns autores, a substituição de aços inoxidáveis austeníticos pelos aços inoxidáveis duplex na construção de digestores de polpação kraft na indústria de papel e celulose se faz necessária, a medida que o aço duplex se mostra mais resistente à corrosão quando em contato com os licores preto e verde, constituídos principalmente de hidróxido de sódio (NaOH), e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Porém esta substituição se torna um problema a medida que se utiliza solução de ácido clorídrico (HCl) como agente de limpeza na lavagem destes digestores, sendo esta feita a uma temperatura máxima de 60°C, visando a retirada de possíveis resíduos de NaOH e lignina presentes no equipamento (LO, I-H & TSAI, W, 2007; TSAI, W. & CHEN, J, 2007).



Os aços duplex têm muito em comum com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, porém eles apresentam melhor resistência à CST e à corrosão em ambientes contendo cloretos (ARMAS, 2008; MODENESI, 2008), do que a maioria dos austeníticos. Apresentam maior tenacidade e maior resistência mecânica do que a maioria dos ferríticos, além da vantagem de menores conteúdos de níquel quando comparados a ligas austeníticas, proporcionando semelhante resistência à corrosão em diversos ambientes. A combinação de maior resistência e menor teor de níquel torna os aços duplex uma alternativa atraente, quando comparamos com os austeníticos, especialmente quando se leva em consideração o custo do níquel (ARMAS, 2008; WESTIN, 2010).

Quando a resistência mecânica e à corrosão são importantes, como nas indústrias química e de processo ou aplicações “offshore”, os aços inoxidáveis duplex representam um bom equilíbrio entre as propriedades requeridas e os custos do material (MANTEL, et al, 2008). A associação de economia no custo e no peso desse material o torna uma alternativa bastante viável na substituição dos aços austeníticos convencionais (SIEURIN, SANDSTRÖM & WESTIN, 2006).

No que diz respeito à resistência a corrosão por pite em duplex, eles são tão resistentes quanto as ligas austeníticas com comparáveis números PREN (ARMAS, 2008). Os aços inoxidáveis duplex apresentam a habilidade de se passivar e permanecer no estado passivo em diversos meios a que são expostos.

### **3.1.2. Aço Inoxidável Lean Duplex**

Novas séries de aços duplex incluem os aços inoxidáveis “Lean” duplex (AILD’s), com aplicações similares aos aços inoxidáveis 304L e 316L, em indústria de celulose e papel (tanques de armazenamento, tanques de licor branco e preto, digestores), tanques de soluções cáusticas e ácidos orgânicos (devido à resistência à CST), indústria de alimentos, vasos de pressão (devido à redução de peso) e mineração (devido a resistência à corrosão).

A produção mundial dos aços duplex representa menos de 1% da produção total de aço inoxidável (ARMAS, 2008), embora sua produção tenha crescido mais de 100% na última década. Os aços inoxidáveis lean duplex (AILD's) (UNS S32304 e UNS S32101) representam, em torno de 10% da produção total de aço duplex (MANTEL,et al, 2008; CHARLES & FARIA, 2010).

A evolução do custo de matéria-prima, principalmente níquel em 2006/2007 teve um impacto negativo na produção de aços inoxidáveis austeníticos, tornando a utilização de aço inoxidável duplex (AID) uma solução economicamente viável (MANTEL,et al, 2008). Outros elementos de liga como o cromo e molibdênio são muito variáveis e no caso de aço inoxidável duplex (AID) e particularmente no aço inoxidável lean duplex (AILD), essas variações são menos drásticas devido ao menor teor de Mo, Ni e teores complementares de manganês, outro estabilizante da austenita (DUNN & BERGSTROM, 2003; MANTEL,et al, 2008). O teor de nitrogênio pode ser maior nestes aços devido ao seu baixo custo e sua melhoria na estabilidade da austenita, no aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão por pite (MANTEL,et al, 2008; PAN, ULFVIN & RIBEIRO, 2004).

O aço inoxidável lean duplex (AILD) UNS S32304 com cerca de 20% Cr e 4% Ni, satisfaz a definição de "Lean" em termos de redução de matérias-primas caras, apesar de não prejudicar os atributos de duplex em termos de resistência à CST e soldabilidade (DUNN & BERGSTROM, 2003). Este material possui teor de Mn menor que 2%, melhorando a resistência à corrosão por pite, devido à formação de sulfetos de manganês ou oxissulfeto de manganês, e também, a resistência à corrosão uniforme em solução de ácido sulfúrico. O teor de Cr é maior que 21,5% em massa conferindo uma proteção contra todas as formas de corrosão. A composição da liga UNS S32304 é mostrada na Tabela 4.

**Tabela 4:** Composição química da liga UNS S32304.

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
Teor (%m)	0,019	1,35	0,39	0,0282	0,0004	22,45	3,63	0,44	0,5	0,1128	0,0033

A liga UNS S32304 tem propriedades de resistência à corrosão semelhantes ao aço inoxidável 316L. Além disso, possui melhores propriedades mecânicas, ou seja, seu limite de escoamento é duas vezes superior à dos aços austeníticos 304L/316L. Isso permite uma redução de peso particularmente para aplicações em vasos de pressão. Esta liga é particularmente adequada para aplicações que cobrem a faixa de temperatura de -50 °C a 300 °C. Temperaturas mais baixas podem também ser consideradas, mas existem algumas restrições, particularmente para estruturas soldadas. Com a sua microestrutura duplex, possuem baixo níquel, conteúdo elevado de cromo e adição de aproximadamente 0,1% de nitrogênio, a liga tem maior resistência à corrosão sob tensão (CST) em comparação com os aços austeníticos 304L e 316L.

Ligas de aço inoxidável lean duplex (AILD) estão sendo usadas em muitas aplicações arquitetônicas devido à sua alta resistência mecânica, boa resistência à corrosão e menor custo comparado com o comumente usado aço AISI 304. Como um exemplo, este aço tem sido utilizado com sucesso na construção em plataformas offshore, em pontes, postes de iluminação, painéis de parede exterior, molduras de janelas, estruturas de apoio a telhados. Uma forma de redução do custo deste material é a redução do teor de níquel, compensando com adições de manganês e nitrogênio, sendo este elemento um importante formador de austenita (ARMAS, 2008).

Este aço inoxidável lean duplex (AILD) 2304, por ser um material novo, tem sido objeto de estudo de alguns autores que verificaram efeitos de envelhecimentos em baixas temperaturas nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, onde observou-se um aumento do limite de resistência com efeitos mínimos sobre a ductilidade e a tenacidade (WASSERMAN, 2010).

### ***3.2. SOLDAGEM EM AÇO INOXIDÁVEL***

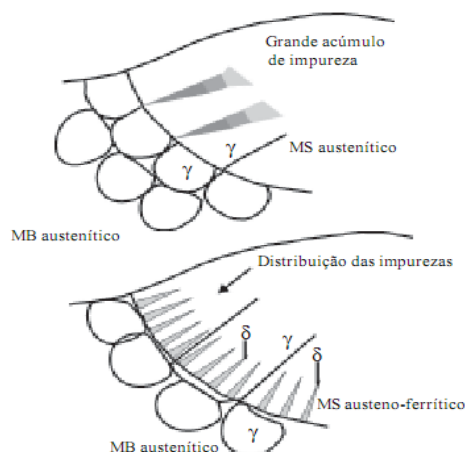
Os aços inoxidáveis, quando comparados com os aços baixo carbono podem ser mais difíceis de serem soldados. Isso quer dizer que alguns cuidados devem ser tomados, como a necessidade de limpeza viabilizando minimizar contaminações que possam deteriorar a resistência à corrosão do aço, cuidados com a forma do cordão para evitar irregularidades e, conseqüentemente, pontos de acúmulo de sujeira propiciando início de corrosão (MODENESI, 2008).

Na soldagem, as propriedades do material desejado podem ser radicalmente alteradas por um processo que funde e reformula localmente parte da microestrutura. A escolha do metal de base deve ser adequada para não interferir nas propriedades do material após a soldagem. Durante a solidificação da solda, uma grande quantidade de austenita pode aumentar a segregação de elementos de liga como Cr e Mo e átomos de impurezas nos contornos de grão austeníticos durante o processo de austenitização, enquanto altas taxas de ferrita podem causar precipitação de nitreto de cromo, que ocorre preferencialmente em torno dos contornos de grãos ferríticos. Os dois fenômenos podem ter efeitos negativos, pois tanto a segregação quanto a precipitação de nitretos de cromo produzem o empobrecimento nos grãos, favorecendo a resistência a corrosão localizada por pite (WESTIN, 2010; LONDOÑO, 1997).

A quantidade de material fundido está associada à diluição do cordão. A diluição é a quantidade percentual de metal de base que entra na composição do metal de solda na soldagem por fusão, podendo variar desde valores muito baixos como 5% até 100% na soldagem autógena (sem metal de adição). Uma das principais condições de diluição elevada ocorre na soldagem de raiz. Durante a soldagem de aço inoxidável duplex, o calor fornecido no ciclo térmico e a taxa de resfriamento são parâmetros importantes (PETTERSOON & FAGER, 1994).

Nos aços inoxidáveis austeníticos, é comum o surgimento de trincas a quente, devido à baixa solubilidade das impurezas, para minimizar este problema costuma-se soldar a liga com consumível que não seja totalmente austenítico, e sim austenítico-ferrítico, o qual possui estrutura bifásica para diminuir a concentração de impurezas e o risco de trincamento (Figura 3). Na trinca a quente, as impurezas permanecem em contornos de grão e apresentam ponto de fusão mais baixo, criando um filme líquido que se abre facilmente.

Aços inoxidáveis austeníticos geralmente não são susceptíveis ao trincamento a frio, pois dissolvem o hidrogênio e não endurecem no resfriamento (ZEEMANN, 2013).



**Figura 3:** Esquema da suscetibilidade ao trincamento a quente em aço austenítico

Fonte: ZEEMANN, 2013.

Após o processo de soldagem, tem-se a formação da zona fundida (ZF) e da zona termicamente afetada (ZTA), esta última área recebe o calor dos ciclos térmicos de soldagem e tem sua estrutura modificada (PETTERSOON & FAGER, 1994).

Durante o ciclo térmico que ocorre na soldagem, pode ocorrer a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, ocasionando diminuição do teor de cromo nos grãos adjacentes a estes carbonetos (SANTILLAN, et al. 2010). Este ataque localizado nos contornos de grão é conhecido como sensitização do metal. Caso o teor de cromo desta região fique abaixo de 11%, ela será corroída preferencialmente. Este tipo de fragilização ocorre quando o material fica exposto na faixa de temperatura de 600 a 900°C. Nesta condição, a precipitação de carbonetos é bastante favorecida, produzindo a região sensitizada. Este mecanismo de sensitização gera na zona termicamente afetada (ZTA) um local propenso à corrosão. O aquecimento provocado pela soldagem do metal base adjacente à solda pode promover a sensitização e o aumento da susceptibilidade à corrosão em aços inoxidáveis soldados (SANTILLAN, et al. 2010).

Os processos de soldagem mais utilizados em aços inoxidáveis são SMAW (*Shielded metal arc welding*) e GMAW (*Gas metal arc welding*), não descartando a utilização de outros. A utilização de arames tubulares para soldagem de aços inoxidáveis está se tornando muito comum ultimamente (MODENESI, 2008).

### 3.2.1. Soldagem Em Aço Inoxidável Duplex

As propriedades mecânicas e de corrosão dos aços inoxidáveis duplex são normalmente mais afetadas em juntas soldadas, quando comparada com os metais de base (TAVARES, et al, 2010). Alguns cuidados, como o controle da energia de soldagem, sugerida na faixa de 0,5 a 2,5 kJ/mm (SANDVIK, 2008) e da temperatura de pré-aquecimento que não deve ser superior a 150 °C (TAVARES, et al, 2010), devem ser tomados na soldagem dos aços inoxidáveis duplex (AID's) para a redução de Cr<sub>2</sub>N na microestrutura.

Após o processo de soldagem, a taxa de resfriamento determina a quantidade de ferrita que pode se converter em austenita e influencia o equilíbrio das fases. O resfriamento muito rápido da solda proporciona a precipitação de nitretos e o aumento do teor de ferrita na zona termicamente afetada (ZTA) e zona de fusão (ZF), prejudicando a resistência à corrosão e a tenacidade da solda (YOUSEFIEH, SHAMANIAN & SAATCHI, 2011; ARMAS, 2008). A precipitação de nitretos ocorre porque em temperaturas elevadas a solubilidade do nitrogênio na ferrita é aumentada. Já o resfriamento muito lento e o uso prolongado de altas temperaturas, pode levar a precipitação de compostos intermetálicos (YOUSEFIEH, SHAMANIAN & SAATCHI, 2011) que prejudicam as propriedades mecânicas e químicas da solda.

Em temperaturas que variam entre 700°C e 900°C, pode ocorrer formação de fase sigma (FeCr) (FEDELE, 1999), já entre 300°C e 500° C ocorrem importantes transformações de fases, na qual a ferrita presente pode se decompor em fase  $\alpha$  rica em ferro e fase  $\alpha'$  enriquecida em cromo. Além disso, pode ocorrer a formação de diferentes frações de ferrita no metal de adição e na zona termicamente afetada (ZTA). A formação de nitretos de cromo bem como a presença de fase sigma (FeCr) e alfa linha (alto Cr ) (FEDELE, 1999) na zona termicamente afetada (ZTA) compromete a resistência a corrosão por pite das estruturas soldadas (MAGNABOSCO, GIRÃO, 2007).

A quantidade limitada de nitretos de cromo não tem qualquer efeito sobre as propriedades de soldagem, exceto quando se encontram em grãos próximos à superfície. Nesse caso, a resistência à corrosão do material diminui devido à precipitação de cromo.

Para evitar essa precipitação, deve-se evitar na soldagem fluxo de calor muito baixo e grande espessura de solda (PETTERSOON & FAGER, 1994).

Os nitretos de cromo se formam preferencialmente nos contornos de grãos de ferrita, podendo também ocorrer intergranularmente. Nos aços inoxidáveis duplex, esta fase é favorecida pelo aumento no teor de N como elemento de liga e ocorre na faixa de temperatura entre 700 e 900°C. A precipitação é fortemente dependente da quantidade de ferrita formada da junta soldada uma vez que o nitrogênio apresenta baixa solubilidade nesta fase (MENEZES, 2005; GIRALDO, 2001).

Após a soldagem, durante o resfriamento da poça de fusão, a precipitação de austenita compete com a precipitação de nitreto de cromo. Se a quantidade de austenita formada estiver próxima ao valor de equilíbrio, o nitrogênio permanecerá dissolvido nessa fase e não haverá significativa precipitação de nitreto de cromo. Caso a precipitação de austenita seja prejudicada, o nitrogênio, que é praticamente insolúvel na ferrita, se precipita na forma de nitreto de cromo (LONDOÑO, 1997).

A precipitação de nitretos é prejudicial às propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex e também interferir negativamente na resistência a corrosão devido ao empobrecimento de cromo nos grãos e contornos de grãos (NILSSON, 1997; JOSEFSSON, 1991).

Se o fluxo de calor for elevado, pode ocorrer precipitação de fases intermetálicas, principalmente na estrutura ferrítica como a precipitação da fase  $\sigma$  (delta) (PETTERSOON & FAGER, 1994; DUNN & BERGSTROM, 2003). Caso se deseje uma boa resistência à corrosão, a quantidade de ferrita delta deve ser controlada (FERNANDES, NETO & BRAGA, 2006). Na zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) a microestrutura no metal de solda deve ser estável de modo que a soldagem com alta produtividade e a soldagem multipasses sejam possíveis, sem precipitação de fases prejudiciais em passes anteriores (WESTIN, BROLUND, & HERTZMAN, 2008).

Um precipitado que pode ser tão prejudicial como nitretos de cromo nos grão de ferrita da superfície é a austenita secundária. Isto porque a austenita secundária apresenta baixos teores de Cr, Mo e N reduzindo sua resistência à corrosão localizada. A austenita

secundária é uma fase rica em Ni e pobre em Cr que se forma a partir da ferrita durante o reaquecimento do material, seja por um tratamento isotérmico em temperaturas entre 600 e 800°C, ou por reaquecimento causado por soldagens multipasse (PETTERSOON & FAGER, 1994).

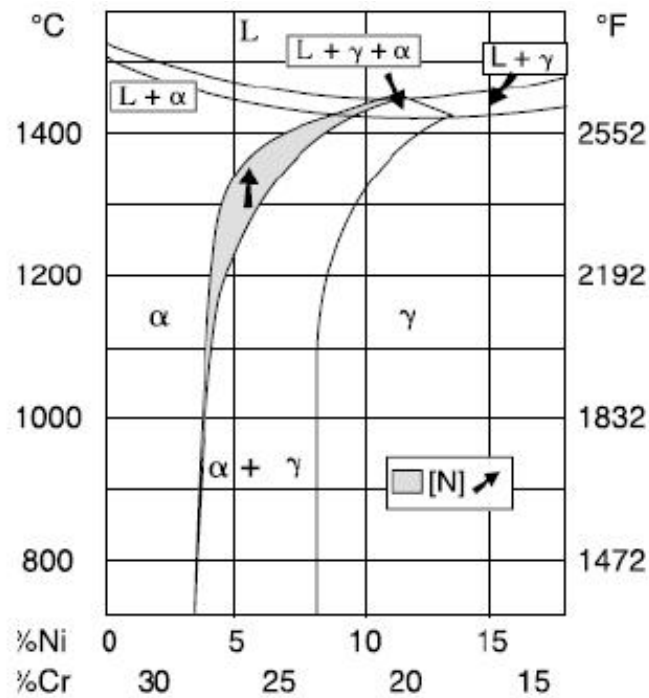
A precipitação da austenita secundária é facilitada quando são criadas regiões ricas em cromo, como na formação das fases sigma e alfa linha, pois ao retirar o cromo da microestrutura, a ferrita é desestabilizada promovendo a formação da austenita secundária nas regiões pobres em cromo (NILSSON, 1992; SIEURIN & SANDSTROM, 2006).

O estudo do aço UNS S31803 (SAF 2205) feito por Walker & Gooch (1991), mostrou que a resistência à corrosão por pite do material foi reduzida pelo reaquecimento da junta soldada durante operações multipasse, levando à formação de austenita secundária.

O trabalho de Nilsson, et al (1994), com aços duplex soldados, mostrou que a austenita secundária formada nas diversas transformações de fase ocorridas na zona termicamente afetada (ZTA) é mais susceptível ao ataque por pite do que as fases ferrita e austenita originais devido ao seu baixo teor de nitrogênio. Em trabalho subsequente Nilsson, et al. (1995), confirma esta teoria, através de determinação, com auxílio do software “Thermo-Calc”, não só do teor de nitrogênio como do teor de cromo e molibdênio na austenita secundária, verificando que esta tem baixa concentração destes três elementos, explicando sua maior susceptibilidade à corrosão por pite.

A presença de nitrogênio nas ligas duplex eleva a temperatura na qual a austenita começa a se formar a partir da ferrita. Portanto, mesmo com uma taxa de resfriamento relativamente rápida, o equilíbrio do nível de austenita pode ser atingido. Na nova geração de aços inoxidáveis duplex (com maior teor de nitrogênio), este efeito diminui o problema do excesso de ferrita na ZTA (ARMAS, 2008). A Figura 4 ilustra o comportamento da adição de nitrogênio no resfriamento da liga.





**Figura 4:** Comportamento da adição de nitrogênio no resfriamento da liga Fe-Cr-Ni.

Fonte: ARMAS, 2008.

A baixa solubilidade do nitrogênio na poça de solda implica perda de nitrogênio para a superfície. Este é o caso especialmente de soldagem com método TIG e quando ar puro é usado como gás de proteção. Em média, quando ar puro é utilizado, a perda de nitrogênio é na ordem de 0,03-0,05%. A perda de nitrogênio também depende da técnica de soldagem. Por conseguinte, quando uma maior resistência à corrosão localizada é necessária, a adição de nitrogênio em gases de proteção é usada para compensar a perda do mesmo.

A utilização de gás de proteção, como mistura de Ar-N<sub>2</sub>, é comumente usada para reduzir a quantidade de ferrita na zona de fusão (ZF) (MODENESI, 2008). Recomenda-se a adição de 1 a 3% de N<sub>2</sub> no gás de proteção para os aços inoxidáveis duplex (AID's) (SANDVIK 2008). Westin, Olsson e Hertzman (2008) ainda enfatizam a importância da utilização de limpeza adequada pós-soldagem, de preferência, de decapagem, quando se tem formação de óxido em solda GTAW com nitrogênio adicionado ao gás de proteção. No caso do processo de soldagem GTAW, a adição de nitrogênio ao gás de proteção é uma prática comum e recomendada em soldas de aços inoxidáveis duplex e superduplex para compensar as perdas de nitrogênio durante a fusão. Quando o metal de solda e a zona termicamente afetada (ZTA) possuem menor concentração de nitrogênio que o

metal base, geralmente apresentam também menor resistência à corrosão (GUNN, 2003, *apud* TAVARES, et al, 2010).

### **3.2.2. Soldagem De Aço Inoxidável Lean Duplex**

Na soldagem de um aço inoxidável lean duplex (AILD), um metal de enchimento com a mesma composição química que o metal de base daria uma solda com excesso de ferrita e piores propriedades mecânicas e de corrosão. Portanto, o metal de enchimento deve conter mais Ni a fim de formar uma maior proporção de austenita após a soldagem (PETTERSSON & FAGER, 1995).

A liga UNS S32304 pode ser soldada com sucesso pela maioria dos processos relevantes da atualidade (WESTIN, BROLUND, & HERTZMAN, 2008), tais como TIG, manual e automático, PLASMA, MIG, SMAW, SAW e FCAW. A microestrutura duplex torna a liga menos sensível à fissuração a quente.

Os parâmetros de soldagem devem ser otimizados para se obter um nível controlado de ferrita (20-70%). Um teor muito elevado de ferrita, isto é, acima de 70% produz um material com menor tenacidade e resistência à corrosão por pite, e um teor muito baixo de ferrita, isto é, abaixo de 25%, diminui a resistência à CST do material. São recomendadas aporte de calor em torno de 10-25 KJ/cm com temperatura máxima de passe de 150 °C. Estas condições devem ser aplicadas, levando em consideração a espessura dos produtos e do equipamento de soldagem, não sendo recomendados tratamentos térmicos pré ou pós-soldagem (TAN, et al, 2012).

A influência de ciclos térmicos de soldagem na microestrutura e na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex 2304 foi avaliada no trabalho de Tan (2012) e os resultados mostraram que a microestrutura e a resistência à corrosão por pite da solda de único passe são mais prejudicadas quando comparadas a múltiplos passes, sendo que, neste ultimo caso o teor de ferrita diminui, aumentando a temperatura crítica de pite.

Os problemas mais comuns de soldas em aço inoxidável duplex (AID) estão associados com o calor na zona termicamente afetada (ZTA) e não com a zona fundida (ZF), já que

as propriedades da zona fundida (ZF) podem ser modificadas usando metal de alta liga para o preenchimento da solda e  $N_2$  no gás de proteção (TAN, et al, 2012).

O maior teor de nitrogênio e de níquel no metal 2304 impediu o processo de transformação austenita para ferrita, na fase de aquecimento e favoreceu a transformação da ferrita em austenita na fase de resfriamento, durante o ciclo térmico, o que foi útil para impedir a precipitação de nitreto de cromo em solda de único passe (TAN, et al, 2012).

Na zona termicamente afetada (ZTA) o balanço microestrutural austenita-ferrita é determinado somente pelas condições de aquecimento e resfriamento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura. As transformações no estado sólido podem envolver a dissolução parcial da austenita e dos precipitados durante o aquecimento, e a formação da austenita e precipitados durante o resfriamento em contorno de grão ferrítico e em alguns sítios intragranulares (LIMA, 2011).

### **3.2.3. Gases de Proteção**

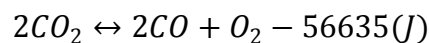
Os gases de proteção usados nos processos de soldagem têm a função primária de proteger a poça de fusão da contaminação e danos causados pela atmosfera, além de manter o arco elétrico. O gás mais comumente usado em processos de soldagem que necessitam de proteção gasosa é o Ar (argônio). Este gás é utilizado juntamente com outros gases como He (hélio),  $N_2$  (nitrogênio) ou  $CO_2$  (dióxido de carbono) quando se deseja melhorar as condições de soldagem. A utilização do He no gás de proteção permite aumentar a velocidade de soldagem e reduzir as emissões de  $O_3$ . Para o processo GMAW a adição de  $CO_2$  melhora a molhabilidade do metal líquido e estabiliza o arco entretando, mistura com mais de 5% em volume de  $CO_2$  devem ser evitadas em função de problemas com a introdução de carbono na ZF (WILL, 2009; LONDONO, 1997).

A adição de  $N_2$  ao Ar, em proporções entre 1 a 10% em volume, promove o aumento do teor final de nitrogênio na ZF e mantém os teores originais de  $N_2$  na ZTA, impedindo a perda de nitrogênio da liga durante a soldagem. Quando se utiliza elevados teores de  $N_2$  na ZF e ZTA se garante uma maior fração volumétrica de austenita, já que se trata de

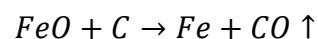
um elemento gamagênico. Como resultado, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão se mantêm aceitáveis tanto na ZF como na ZTA. Estes níveis mais elevados de nitrogênio agem tanto no sentido de aumentar a força motriz para a formação de austenita quanto para diminuir a faixa de temperatura onde o crescimento de grãos de ferrita ocorre. Por esse motivo o teor de nitrogênio deve ser controlado a fim de evitar excesso de formação de austenita, e a precipitação de nitretos. (FARIA et al., 2010; KIM et al., 2011).

Os processos de soldagem que geram escória, SMAW (com eletrodos revestidos) e FCAW (com arames tubulares “flux cored”), são menos susceptíveis ao fenômeno de perda de nitrogênio durante a soldagem, já que a escória atua como uma barreira à saída desse gás. Para o processo GMAW, não é possível a utilização de gases de proteção com elevados teores de nitrogênio, pois gases ricos em N<sub>2</sub> tendem a provocar porosidade (JOSEFSSON, 1991).

No processo de soldagem GMAW o gás ativo CO<sub>2</sub> é largamente empregado em ligas ferrosas, devido ao seu baixo custo em relação a outros tipos de gases de proteção, tendo como principal característica operacional a grande e uniforme penetração na junta soldada. No entanto, nas altas temperaturas alcançadas pelo arco elétrico de soldagem neste processo, o CO<sub>2</sub> decompõe-se em CO e O<sub>2</sub>, gerando uma atmosfera altamente oxidante, segundo a reação endotérmica abaixo:

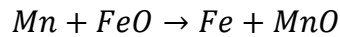
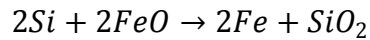


Nesta meio oxidante o ferro líquido do metal de adição e da poça de fusão combina-se com o oxigênio livre formando FeO (óxido de ferro) e reage com o carbono para formar o CO, conforme a seguinte reação (MACHADO, 1996):



Com a rápida solidificação do metal de solda, o monóxido de carbono resultante pode ficar aprisionado em seu interior, gerando porosidades. Para minimizar este efeito utiliza-se, na soldagem GMAW com proteção gasosa contendo gases ativos (CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>), arames/eletrodos contendo desoxidantes como o silício e/ou manganês, que reagem

com o FeO, através de reações que inibem a formação de CO com a redução da porosidade do material (OKUMURA & TANIGUCHI, 1982):



### **3.3. TIPOS DE SOLDA**

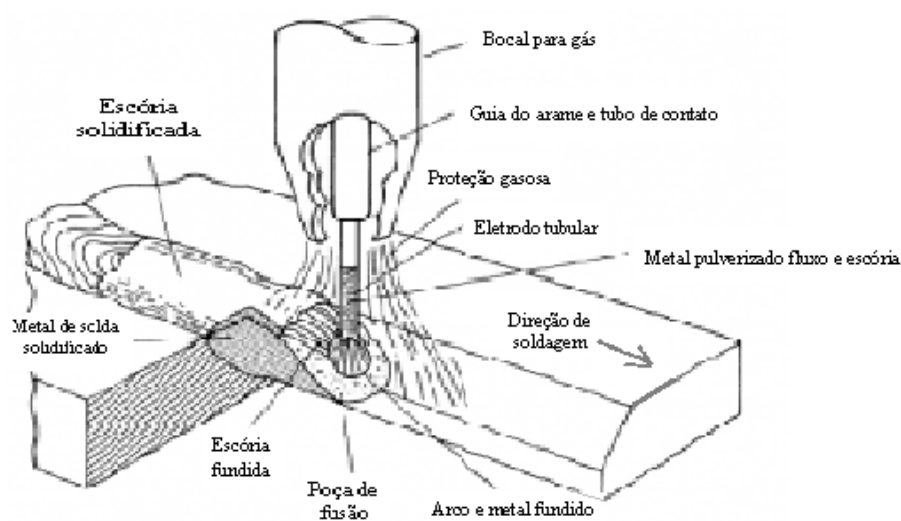
Neste trabalho, foram utilizados os seguintes processos de soldagem: Fluxo de soldagem de arco tubular (FCAW), por arco elétrico com gás de proteção (GMAW) e a com arco elétrico com eletrodo revestido (SMAW).

#### **3.3.1. Soldagem A Arco Com Arame Tubular - FCAW (Flux Cored Arc Welding)**

No processo de soldagem FCAW a coalescência entre metais é obtida através de arco elétrico entre o eletrodo e a peça a ser soldada. Para este processo, utiliza-se o mesmo procedimento utilizado com o processo GMAW para iniciar a soldagem, com uma diferença, a proteção do arco neste processo é feita pelo fluxo interno do arame podendo ser, ou não, complementada por um gás de proteção. Além da função de proteger o arco elétrico da contaminação pela atmosfera, o fluxo interno do arame acrescenta elementos de liga ao metal de solda, estabiliza o arco e faz o papel de desoxidante através da escória formada, que além de atuar metalurgicamente, protege o cordão de solda durante a sua solidificação (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).

Quando o processo FCAW utiliza gás de proteção (Figura 5), o mesmo tem a função de proteger o arco e ionizar a atmosfera, sendo o fluxo interno do arame responsável pela função de desoxidante e de introdutor de elementos de liga. Quando não se utiliza gás de proteção, na soldagem com arame tubular autoprottegido, esta função é obtida pelos componentes do próprio fluxo, não sendo utilizado gás proveniente de um compartimento (cilindro) externo (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).

Este processo acumula as principais vantagens da soldagem com arame maciço e proteção gasosa (GMAW), como alto fator de trabalho do soldador, alta taxa de deposição, alto rendimento, resultando em alta produtividade e qualidade da solda produzida. Inclui também as vantagens da soldagem manual com eletrodos revestidos (SMAW), como alta versatilidade, possibilidade de ajustes da composição química do cordão de solda e facilidade de operação em campo (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).



**Figura 5:** Soldagem com arame tubular com proteção gasosa.

Fonte: MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005.

Na soldagem FCAW e em outros processos de soldagem com eletrodo consumível, o material do eletrodo precisa ser aquecido desde a sua temperatura inicial, próxima da temperatura ambiente, até a sua temperatura de fusão e, a seguir, ser fundido e separado do eletrodo. A velocidade com que o eletrodo é fundido deve ser, em média, igual à velocidade que este é alimentado de forma a manter um comprimento de arco relativamente constante (STARLING, MODENESI & BORBA, 2009).

O processo FCAW pode ser utilizado em aços de baixo carbono, os inoxidáveis, os temperados, os estruturais resistentes à corrosão, os de médio carbono tratados termicamente e os de baixa liga. Além dos aços de cromo-molibdênio resistentes a altas temperaturas e os ligados ao níquel e as próprias ligas de níquel. As atividades industriais que mais utilizam tal processo são as indústrias químicas, petrolíferas e de

geração de energia, na construção de vasos de pressão e tubulações com aço carbono, de baixa liga e inoxidável. Na indústria automotiva e de equipamentos pesados, vem sendo usado na fabricação de partes de chassi, eixo diferencial, componentes de suspensão e outras partes. Arames tubulares com diâmetros menores vêm sendo utilizados no reparo de chassis de automóveis (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).

### **3.3.2. Soldagem Com Gás De Proteção - GMAW (Gas Metal Arc Welding)**

O fato de ser o processo de soldagem mais utilizado industrialmente se deve principalmente a sua versatilidade, ao excelente nível de produtividade, confiança, facilidade de utilização e automatização (MODENESI, et al, 2011).

No processo GMAW, um arco elétrico é estabelecido entre a peça e um eletrodo maciço ou consumível (arame sólido), continuamente alimentado. O arco aquece continuamente o eletrodo, à partir da temperatura inicial, próxima da temperatura ambiente, até a sua fusão e destacamento à medida que este é alimentado à poça de fusão. A temperatura, no caso de arames de aço, pode ser superior a 2000°C. Além do arco elétrico, o aquecimento do eletrodo pode ser feito por efeito Joule (MODENESI, et al, 2011; FORTES & VAZ, 2005). O processo utiliza gás de proteção, inerte, ativo ou uma mistura de gases, proveniente de uma fonte externa, e é realizado sem aplicação de pressão para proteção do arco e da poça de fusão contra contaminação da atmosfera (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).

Este tipo de processo de soldagem é comumente usado para passes de raiz e para a soldagem de materiais de parede fina. O método fornece um depósito de solda muito puro e de alta qualidade (FORTES & VAZ, 2005).

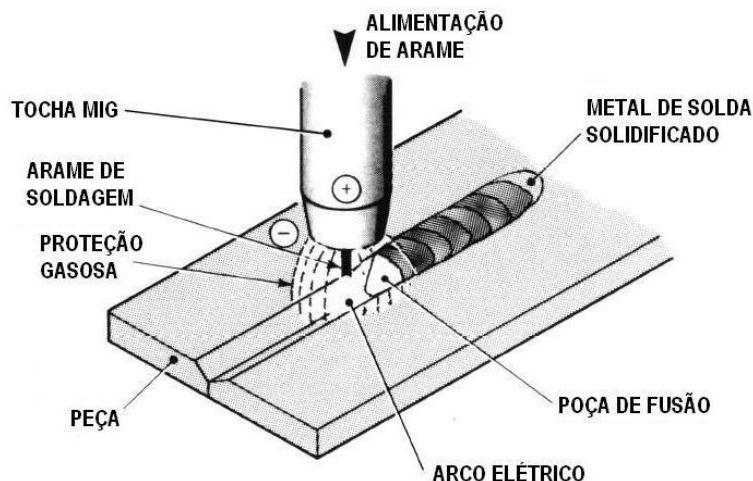
Melhorias contínuas tornaram o processo GMAW aplicável à soldagem de todos os metais comercialmente importantes como os aços, o alumínio, aços inoxidáveis, cobre e vários outros utilizando corrente contínua constante e pulsada. Materiais com espessura acima de 0,76 mm podem ser soldados praticamente em todas as posições. É simples escolher equipamento, arame, gás de proteção e condições de soldagem capazes de produzir soldas de alta qualidade com baixo custo (FORTES & VAZ, 2005).

São vantagens desse processo a capacidade de execução em todas as posições, a alta taxa de deposição do metal de solda e maior produtividade devido a alimentação contínua do arame, a utilização para uma vasta gama de metais e ligas comerciais, a menor distorção das peças soldadas, a possibilidade de realização de cordões longos sem interrupção devido a alimentação contínua do arame. Neste processo não há necessidade de remoção de escória, o tempo total de execução de soldas é de cerca da metade do tempo se comparado ao processo com eletrodo revestido, a velocidade de soldagem é maior do que as utilizadas no processo SMAW, preenche facilmente largas aberturas, tornando certos tipos de soldagem de reparo mais eficientes, não há perdas de pontas como no processo de eletrodo revestido. Além disso, esse processo apresenta maior penetração que no processo SMAW, com transferência spray, o que pode permitir a utilização de filetes menores de solda com a resistência equivalente (FORTES & VAZ, 2005; MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).

Porém, o processo oferece certa dificuldade associada à definição correta dos parâmetros de soldagem, principalmente devido ao número relativamente alto de variáveis e, sobretudo, a uma forte interrelação entre estas (MODENESI, et al, 2011). Outras limitações do processo seriam a complexidade, o custo do equipamento de soldagem, a dificuldade da soldagem em locais de acesso restrito (chanfros estreitos) é maior que com o processo SMAW, visto o tamanho da tocha de soldagem (esta deve estar próximo da junta a ser soldada para assegurar proteção suficiente), o arco deve estar protegido de correntes de ar que possam dispersar o gás de proteção, limitando a soldagem em campo; o processo resulta em altos níveis de radiação e calor, o que pode resultar na resistência do operador ao processo (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005). Este processo de soldagem é ilustrado na Figura 6.

Existe entre os processos GMAW e FCAW a semelhança no equipamento utilizado. Para diferenciá-los, basta modificar o consumível utilizado. Para o processo GMAW utiliza-se bobina de arame sólido e no processo FCAW é usado uma bobina de arame tubular. Esta modificação do arame proporciona resultados completamente diferentes na soldagem e no cordão de solda dos diferentes processos (MARQUES, MODENESI & BRACARENSE, 2005).





**Figura 6:** Processo básico de soldagem GMAW.

Fonte: FORTES & VAZ, 2005.

### 3.3.3. Soldagem Com Eletrodo Revestido - SMAW (Shielded Metal Arc Welding)

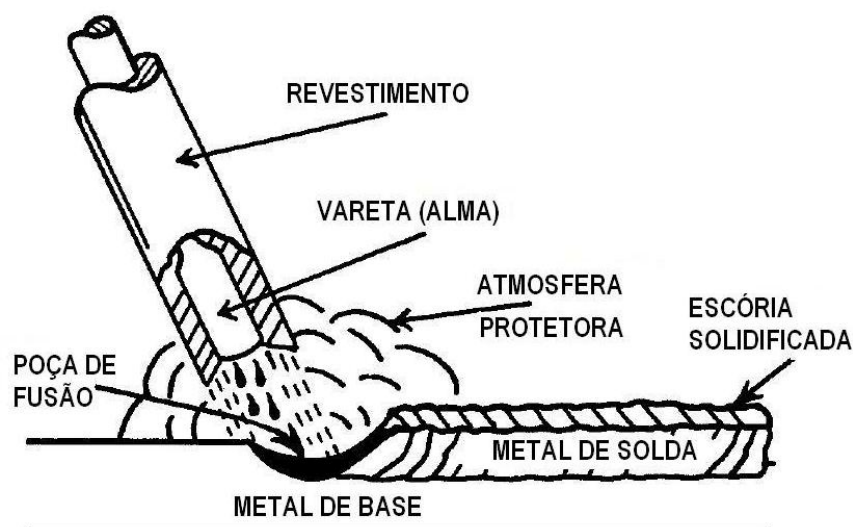
É um processo predominantemente manual, que tem como maior benefício a facilidade de controle da microestrutura e da composição química do cordão de solda devido à possibilidade de se variar a formulação do revestimento. É o mais largamente empregado dos vários processos de soldagem, aplicado em manutenção, construção, soldagem subaquática e outras atividades que necessitam de soldagem (LIMA & BRACARENSE, 2007).

A soldagem é realizada com o calor de um arco elétrico mantido entre a extremidade de um eletrodo metálico revestido e a peça de trabalho. A produção de calor pelo arco funde o metal de base, a alma do eletrodo e o revestimento. O metal de preenchimento fundido, protegido pela atmosfera dos gases produzidos durante a decomposição do revestimento, é transferido através do arco para a poça de fusão. A escória líquida flutua em direção à superfície da poça de fusão, protegendo o metal de solda da atmosfera durante a solidificação. O revestimento atua também na estabilização do arco e controle da forma do cordão de solda (FORTES & VAZ, 2005).

Como o comprimento do arco é controlado manualmente, podem ocorrer variações durante a realização do cordão. Por esse motivo, utilizam-se fontes de energia do tipo “corrente constante”, nas quais a corrente de soldagem fornecida pela máquina é

aproximadamente constante, sofrendo pouca influência da variação do comprimento do arco (LIMA & BRACARENSE, 2007).

Esse processo oferece vantagens em relação a outros processos de soldagem a arco elétrico, por ser menos sensível a corrente de ar e ser mais apropriado para a maioria dos metais e ligas comumente usadas. Como desvantagem do processo de soldagem SMAW pode-se citar a homogeneidade do cordão de solda, afetando assim sua qualidade. A Figura 7 ilustra o processo SMAW (LIMA & BRACARENSE, 2007).



**Figura 7:** Processo básico de soldagem SMAW.

Fonte: FORTES & VAZ, 2005.

### 3.4. CORROSÃO

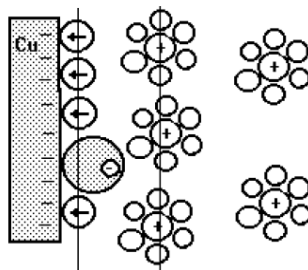
Segundo Gentil (2011), a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não à esforços mecânicos. Por ser um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos e afetando a durabilidade e desempenho dos mesmos, podendo comprometer sua aplicação.

Por se tratar de um fenômeno superficial envolvendo a reação do material e o meio, a degradação do material pode se processar com ou sem a deposição visível dos produtos desta reação com o meio (ZEEMANN, 2013). Em alguns casos, o composto metálico formado na superfície pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal,

diminuindo assim sua velocidade de corrosão (GENTIL, 2011). A resistência a corrosão não é intrínseca ao material, mas à combinação do material com o meio. O estudo da corrosão em materiais é de grande importância uma vez que é a causa de um prejuízo estimado em torno de 1,5 a 3,5% do PIB nos países industrializados (PONTE, 2003).

Os principais tipos de meios que favorecem a corrosão são os meios aquosos, metais líquidos e fundidos e gases em elevadas temperaturas. Um meio aquoso atua como eletrólito, podendo favorecer os processos corrosivos de forma mais intensa ou não, isto dependerá da composição química, temperatura e condutividade do meio (ZEEMANN, 2013).

A imersão de um metal em uma solução eletrolítica promove o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases. Esta diferença de potencial possui natureza elétrica e química, denominada diferença de potencial eletroquímico, criado nas adjacências do material pela formação de uma dupla camada elétrica (Figura 8). Este potencial pode ser medido com eletrodos de referência (ZEEMANN, 2013; GENTIL 2011).

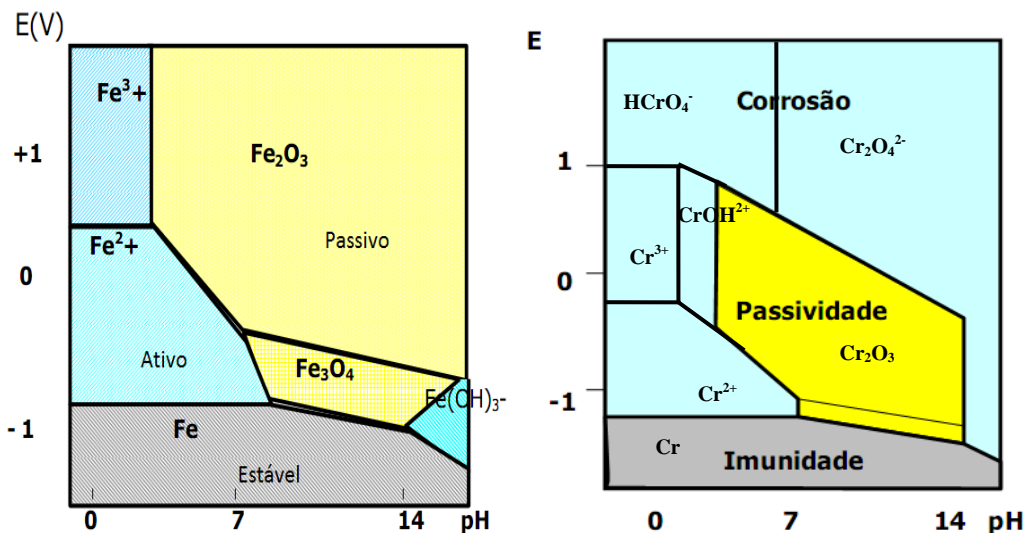


**Figura 8:** Representação da distribuição de cargas na interface metal/solução.

Fonte: PONTE, 2003.

Após o equilíbrio dinâmico entre as reações catódicas e anódicas, observa-se os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Além disso os cátions metálicos em solução são solvatados por moléculas de água. O arranjo ordenado das cargas elétricas na interface metal solução constitui a dupla camada elétrica (GENTIL, 2011; PONTE, 2003).

Dependendo do potencial do sistema e de outras condições, o metal pode assumir em meio aquoso, estados de equilíbrio termodinâmicos como ativo, passivo e estável, segundo diagrama de Pourbaix (Figura 9). Nestes diagramas são relacionados potencial e pH, com a intenção de prever as condições sob as quais podem se formar um ou mais óxidos, hidróxidos ou íons para os diversos metais em água (ZEEMANN, 2013).



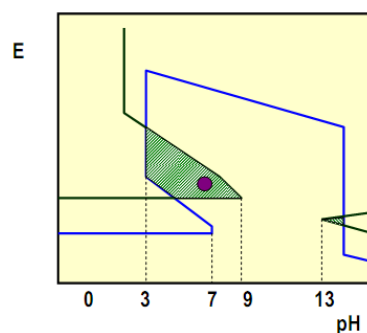
**Figura 9:** Diagrama de Pourbaix. (a) Fe/H<sub>2</sub>O. (b) Cr/H<sub>2</sub>O.

Fonte: LAPEC, 2012.

No caso do cromo e do ferro, para potenciais baixos, o material se apresenta estável e não reage com o meio, não existindo possibilidade de ocorrer degradação do material. Para potenciais altos e em pH baixo, o material se apresenta ativo e com dissolução constante, podendo ocorrer corrosão generalizada com perda de massa e afinamento da seção, verificando perdas de espessura durante o processo de limpeza química. Para potenciais e pH altos, o material forma película de óxido, protegendo-o do meio, o tornando passivo. A corrosão em materiais passivados é pontual e a mais crítica, pois a falha pode ocorrer antes que se possa detectar o processo corrosivo (ZEEMANN, 2013).

Os processos de corrosão podem ser generalizados, quando o material se apresenta no estado ativo, e pode ocorrer corrosão localizada, quando o material se apresenta no estado passivo e a camada de passivação sofre ruptura. Este tipo de corrosão traz maiores problemas por não ser facilmente detectada, promovendo a falha mais rapidamente (ZEEMANN, 2013).

A sobreposição dos diagramas de Pourbaix Fe/H<sub>2</sub>O e Cr/H<sub>2</sub>O, é ilustrada na Figura 10. Observa-se que o Cr na verdade dissolve a partir de potenciais mais baixos que o ferro, porém seu âmbito de formação de filmes é mais amplo. Portanto, sua principal vantagem em relação ao ferro é a facilidade de se passivar mesmo em meios ácidos (região do “triângulo”) em que o óxido de cromo se sobrepõe à região de dissolução do ferro. Esta característica explica o desempenho anticorrosivo do cromo nos aços inoxidáveis onde uma quantidade mínima de 12% é suficiente para manter um filme protetor adequado para resistir a meios aquosos diversos (LAPEC, 2012).



**Figura 10:** Sobreposição do diagrama de Pourbaix do Fe e do Cr em H<sub>2</sub>O.

Fonte: LAPEC, 2012.

### 3.4.1. Corrosão em Aço Inoxidável

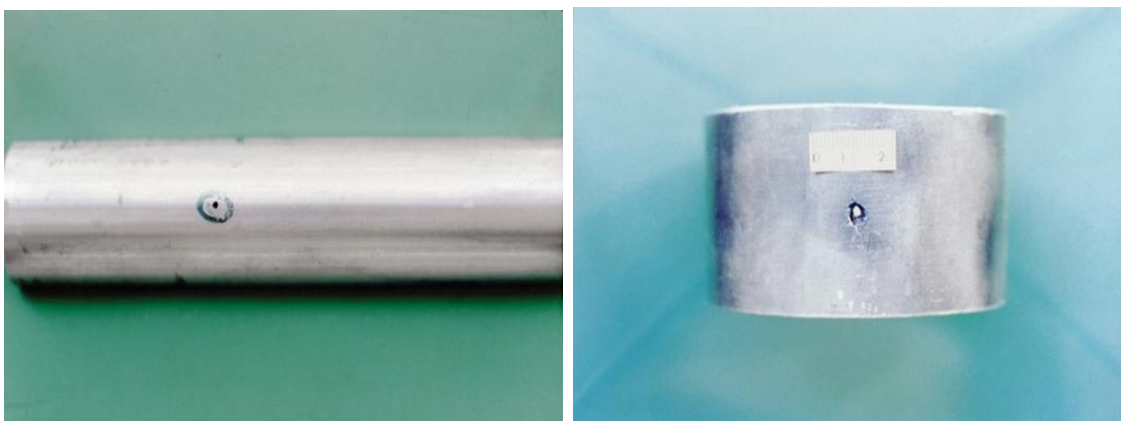
Os aços inoxidáveis, embora bastante resistentes a vários meios corrosivos, são suscetíveis à corrosão uniforme apenas em ambientes altamente ácidos ou em soluções alcalinas quentes, portanto, o risco de corrosão uniforme pode ser ignorado em muitos casos. No entanto, os aços inoxidáveis são susceptíveis à corrosão localizada, como a corrosão por pite e em fresta, em soluções neutras ou ácidas contendo cloretos (GENTIL, 2011) ou haletos (POHJANNE, 2008).

Sabe-se que a suscetibilidade à corrosão localizada de aços inoxidáveis aumenta com o aumento da concentração de cloreto e diminui com o aumento da proporção de sulfato e cloreto iônicos (POHJANNE, 2008). O trabalho de Pohjanne (2008) mostra que o potencial crítico de pite aumenta em solução de cloreto contendo sulfato quando comparado com a solução de cloreto puro. Em soluções diluídas, o efeito inibidor de

sulfato é muito mais pronunciado do que em soluções concentradas. A presença de cromo, molibdênio e nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis tanto em soluções concentradas de cloreto, como nas diluídas.

A elevada resistência à corrosão destes aços deve-se à formação de uma película passiva, aderente e transparente de óxido de cromo, com espessura entre 1 e 10 nm sobre a superfície da liga em extensa variedade de meios (SUMAN, 2010). A barreira protetora dos aços inoxidáveis pode ser rompida devido a efeitos metalúrgicos, quando a cobertura do material não é efetiva; devido a efeitos de superfície quando existem condições de erosão; devido a efeitos de tensão, quando há deformação e quebra localizada da camada de óxido passiva (ZEEMANN, 2013) e pela dissolução devido à presença de um eletrólito provocando a formação de cavidades na superfície metálica (MAGNABOSCO & GIRÃO, 2007; VILLAMIL, et al. 2002). Os íons cloreto quando penetram no filme passivo dos aços inoxidáveis iniciam sítios de corrosão localizados, provocando a corrosão por pite ou fenda (SANTILLAN, 2010).

Assim, uma forma conhecida de corrosão localizada é a corrosão por pite (Figura 11), ocorre somente em superfícies metálicas que estão no estado passivo como os aços inoxidáveis. Este tipo de corrosão é uma das formas mais destrutivas e perigosas, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual (MAGNABOSCO & GIRÃO, 2007). Durante a corrosão por pite, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando o metal (PONTE, 2003).



**Figura 11:** Corrosão por pite em aço inoxidável.

Fonte: GENTIL, 2011.

O pite dá-se pela formação de pontos anódicos localizados, altamente ativos, resultado no rompimento do filme passivo, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. O filme passivo é formado anodicamente através de um mecanismo similar ao processo corrosivo. Quando os átomos de uma superfície metálica são oxidados, eles permanecem na superfície formando o filme passivo, de caráter protetor, ou passam para a solução, através da dupla camada elétrica, como íons metálicos solvatados, caso em que se dá a corrosão. A corrosão inicia-se em pequenas áreas, formando pequenos “buracos” na peça e evolui em profundidade, chegando a comprometê-la mecanicamente e a causar perfurações (VILLAMIL, et al. 2002; SUMAN, 2010).

A ocorrência do pite sobre a superfície metálica dos metais depende não somente do eletrólito, mas também de vários fatores, como a composição química do material, condições de tratamentos térmicos, a heterogeneidade superficial que provoca descontinuidades no filme e a presença de defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces (MAGNABOSCO & GIRÃO, 2007; VILLAMIL, et al. 2002).

É sempre muito difícil se detectar um pite devido a seu pequeno tamanho e porque ele está sempre coberto por produtos de corrosão. Também é difícil de estimar, quantitativamente, e comparar a extensão dos pites devido à grande variação em sua profundidade e número que pode ocorrer numa mesma condição (PONTE, 2003). Porém, existem estudos que abordam a morfologia dos pites formados em aços inoxidáveis austeníticos após exposição à névoa salina, em diferentes temperaturas (RIBEIRO et al, 2009).

Em soluções de alta concentração de cloreto (água do mar), o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado de potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado. Aços inoxidáveis com Nb endurecíveis por precipitação também apresentaram corrosão por pite em meio salino (CASTELETTI et al, 2010).

O efeito do nitrogênio na corrosão de aços inoxidáveis foi objeto de estudo para Lothongkum et al (2006), que observaram que o potencial de pite aumenta com o

aumento do teor de nitrogênio em todos os materiais testados. Neste estudo, observou-se que o nitrogênio aumenta a resistência à corrosão em soluções ácidas e a resistência a corrosão por pite em soluções com diferentes valores de pH. Já no estudo de Ningshen & Mudali (2009) observou-se que a presença de hidrogênio aumenta a densidade de corrente passiva e reduz significativamente a resistência à corrosão de aços inoxidáveis em meio de NaCl 0,5M. O desenvolvimento de aços inoxidáveis especiais mais ricos em elementos como o cromo combate esse tipo de corrosão (VILLAMIL, et al. 2002).

### **3.4.2. Corrosão em Aço Duplex**

Como todo aço inoxidável, nos aços inoxidáveis duplex também pode ocorrer a corrosão por pite pela presença de íons cloreto. Estes íons substituem as moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a película. A presença de íons cloreto atua inibindo a passivação do local afetado, que passa a ter alta taxa de dissolução através de reação anódica. Compensando a presença dos cátions metálicos, ocorre a migração dos ânions cloreto para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas. O aumento da concentração de cloretos leva à hidrólise do cloreto ferroso, resultando na formação de ácido clorídrico, diminuindo o pH local. A taxa de corrosão aumenta, levando ao aumento da concentração de cloretos localmente, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico (SEDRIS, 1996).

Alguns estudos da corrosão em aços inoxidáveis duplex são de grande importância para determinar suas propriedades e características para diferentes aplicações. Estes aços podem sofrer dissolução preferencial de uma das fases dependendo do potencial eletroquímico e da solução à qual o material é exposto, fenômeno este que é comumente denominado corrosão seletiva. Santos & Magnabosco (2008), realizaram teste de imersão em solução de HCl 1mol/L a 60<sup>0</sup>C e constaram dissolução de ferrita após 72h de ensaio no aço inoxidável duplex UNS S31803.

No estudo de Marcelino Neto & Sobral (2002), os ensaios potenciodinâmicos em aço inoxidável duplex, em NaCl 3% mostraram a presença do laço de histerese, que evidencia a susceptibilidade à corrosão localizada.



### 3.4.3. Corrosão Aço Lean Duplex UNS S32304

O aço inoxidável lean duplex SAF 2304 selecionado neste estudo tem baixo teor de Mo, quando comparado a outros aços inoxidáveis duplex. Seu uso cresceu em indústrias de dessalinização, aplicações marítimas ou processos de produção desde 2003, substituindo o aço austenítico AISI 316. No entanto, existe escassez de informação científica sobre seu desempenho frente à corrosão.

Usando a norma ASTM G48 método C com 72 horas de imersão em uma solução de cloreto férrico acidificado, observou-se uma temperatura crítica de pite na ZTA em 10<sup>0</sup>C e no metal base em 15,5<sup>0</sup>C do aço UNS S32304 soldado com eletrodo 2209 (DUNN & BERGSTROM, 2003).

O aço inoxidável lean duplex UNS S32304, comparado com o duplex UNS S32202 (EN 14062) e outros aços inoxidáveis austeníticos apresentou maior temperatura crítica de pite em chapas grossas em solução de cloreto, indicando o efeito positivo do Ni na resistência à corrosão (MANTEL, et al., 2008). Segundo Mantel, et al. (2008) o aço inoxidável lean duplex UNS S23304 também apresentou melhores resultados de resistência à corrosão uniforme em soluções de ácido sulfúrico diluído, comparado ao aço inoxidável duplex UNS S32202 confirmando o efeito benéfico do alto teor Cr nestas condições.

O aço inoxidável lean duplex (AILD) UNS S32304 é um tipo de material previamente estudado em diferentes condições, no entanto sua utilização como reforço em concreto tem sido explorado recentemente. Segundo Alvarez, Bautista & Velasco (2011) após testes de corrosão em meio alcalino com cloreto, a ferrita tende a corroer seletivamente no aço inoxidável lean duplex (AILD) UNS S32304. Em soluções carbonatadas, o aço inoxidável lean duplex (AILD) UNS S32304 desenvolveu corrosão por pite em altos potenciais anódicos. O valor do potencial de pite ( $E_p$ ) diminuiu à medida que a concentração de NaCl da solução aumentou de 0% à 5% m de NaCl.

A camada de filme passivo no aço inoxidável lean duplex (AILD) é o grande responsável pela resistência a corrosão desse material e sua composição apresenta

nitrogênio e níquel presentes principalmente na fase austenita e o cromo prevalece na estrutura ferrítica, segundo Vignala et al (2010).

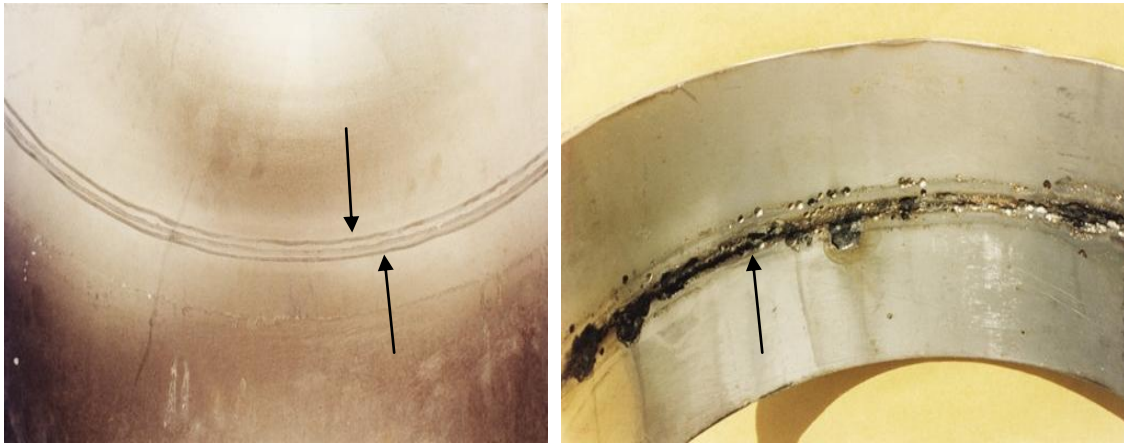
#### **3.4.4. Corrosão em Juntas Soldadas**

Pela importância de estruturas metálicas unidas por soldas em nosso cotidiano o estudo da corrosão, que é muito comum em compostos metálicos principalmente em aços inoxidáveis, é um problema que deve ser analisado com todo o cuidado necessário por envolver custos assim como expor vidas ao perigo.

No material soldado, pode ocorrer diferentes tipos de corrosão que variam desde corrosão galvânica, intergranular e localizada.

A corrosão galvânica pode ocorrer quando a junta soldada estiver em meio aquoso, devido a diferença de composição química do metal base e do metal de solda. A taxa de corrosão será elevada quando o metal de solda, de menor área for anódico em relação ao metal base e seus potenciais forem diferentes (ZEEMANN, 2013).

A corrosão intergranular pode ocorrer nas adjacências das soldas, regiões mais susceptíveis à precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão devido aos ciclos térmicos do processo de soldagem (ZEEMANN, 2013). Geralmente, os contornos de grãos em uma microestrutura são um pouco mais reativos que a matriz do material, e são regiões preferenciais de precipitação. A causa da corrosão intergranular pode ser devido a impurezas nos contornos dos grãos, enriquecimento ou empobrecimento de algum dos elementos de liga nas áreas dos contornos dos grãos. No aço inoxidável, quando é aquecido numa faixa de temperatura que varia de 510 a 790 °C, ele se torna sensibilizado ou susceptível à corrosão intergranular. Isto porque, nestas condições, o carbeto de cromo se torna insolúvel e precipita. O cromo é então removido da solução sólida em que se encontrava criando um gradiente de concentração entre a região central da matriz e do contorno do grão. Esta situação está apresentada esquematicamente na Figura 12. A área empobrecida em cromo sofre corrosão (PONTE, 2003).



**Figura 12:** Corrosão em torno do cordão de solda de um aço inoxidável

Fonte: GENTIL, 2011.

Nas adjacências da solda devido à elevada tensão residual neste local pode ocorrer corrosão localizada do tipo sob tensão, fadiga e fragilização por hidrogênio (ZEEMANN, 2013). Já a corrosão localizada por frestas é favorecida pela presença de descontinuidades superficiais em peças que não são usinadas após a soldagem (ZEEMANN, 2013).

O trincamento por corrosão sob tensão (TCST) de aço inoxidável ferrítico soldado por processo MIG (metal inert gas) com aço inoxidável austenítico foi estudado por Vieira, et al., (2006) constatando que o material em estudo foi susceptível ao trincamento em solução aquosa contendo 42%  $MgCl_2$  na temperatura de ebulição, iniciando a partir da pré-trinca na zona austenítica seguindo para a região ferrítica.

No trabalho de Oliveira et al (2007) utilizou-se solda FCAW em aço inoxidável e, nos testes de corrosão em meio de cloreto de ferro a  $50^{\circ}C$ , observou-se a presença de corrosão por pite e corrosão galvânica.

A zona termicamente afetada do aço inoxidável UNS S30403 soldado pelo processo FCAW revelou um comportamento de corrosão severa comparado com o metal base e a zona fundida após teste de polarização em meio de água do mar sintética (SANTILLAN, 2011). Neste estudo, foi observado a presença de corrosão intergranular na ZTA – FCAW devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos.

Segundo Bautista et al (2007), após soldagem pelo processo SMAW em aços inoxidáveis austeníticos e duplex, houve a formação de camadas de óxido sobre a superfície soldada. No aço inoxidável duplex, na parte interna da camada de óxido foi identificada a presença de óxido de cromo, enquanto que na região exterior óxidos mais ricos em Fe.

### **3.5. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

A corrosão por pite é caracterizada pelo ataque localizado em metais passivados. Este tipo de corrosão ocorre num dado meio em potenciais de eletrodos iguais ou superiores ao potencial de pite  $E_p$ . O  $E_p$  é definido como o potencial menos positivo para nucleação e propagação do pite (WOLYNEC, 2003; SUMAN, 2010).

Este parâmetro é característico de metais cuja resistência a corrosão depende da formação da camada passiva e é de essencial importância para a avaliação da resistência a corrosão de um material a esse determinado tipo de ataque. A dependência do  $E_p$  com as diferentes variáveis do metal e do meio são utilizadas na investigação do mecanismo da corrosão localizada. Existem diferentes técnicas eletroquímicas que podem ser usadas para determiná-la, dentre elas podem-se citar a técnica potenciocinética ou potenciodinâmica, a técnica potenciodinâmica cíclica, a técnica potenciostática, o método de ruído eletroquímico, o método galvanostático, a temperatura crítica de pite e a impedância eletroquímica. As técnicas empregadas nesta pesquisa serão abordadas abaixo (WOLYNEC, 2003; SUMAN, 2010).

#### **3.5.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica eletroquímica, cujos ensaios não-destrutivos que envolvem medições e análise de materiais em que a condução iônica predomina fortemente. Exemplos de tais materiais são eletrólitos sólidos e líquidos, sais fundidos, vidros e polímeros ionicamente condutores. A espectroscopia de impedância eletroquímica, também é importante no estudo de células combustível, baterias recarregáveis e corrosão (MACDONALD, 1992). É uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. Nesta técnica não estacionária, é possível estudar a resposta da interface metal-solução a uma

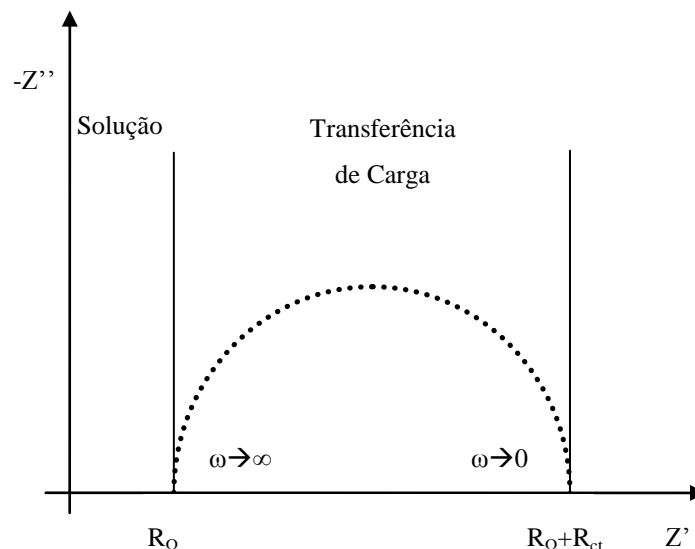
perturbação ao redor de um do potencial, através da variação da corrente com o tempo. Esta variação se dá em função dos diferentes processos que ocorrem na interface no meio reacional e a amostra analisada.

Os dados obtidos nesse ensaio são mostrados na forma de diagramas de Nyquist e de Bode (SUMAN, 2010). As representações gráficas das funções amplitude e fase da resposta em frequência, em escala logarítmica, designam-se por diagrama de Bode de amplitude e de fase. Nestes diagramas de amplitude são geralmente apresentados com o eixo das frequências (horizontal) em escala logarítmica para abranger num mesmo gráfico uma escala ampla de frequências. A escala vertical é representada pela função

Obtêm-se com esta técnica informações como a reação interfacial de transferência de carga, a resistência de polarização (relacionada à densidade de corrente de corrosão), a capacitância (relacionada com a natureza da superfície metálica, especialmente a natureza protetora dos filmes anódicos) entre outras (GAO, et al, 2009). Esta técnica permite determinar o parâmetro de resistência de polarização ( $R_p$ ), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do material (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica utiliza-se de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades superficiais do eletrodo. Com ela é possível estudar as reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade (WOLYNEC, 2003).

A representação gráfica dos resultados pela curva de Nyquist permite a melhor visualização e análise dos resultados, nesta são plotados para cada excitação os valores das componentes real e imaginária da impedância de acordo com a Figura 13.



**Figura 13:** Representação esquemática do diagrama de Nyquist.

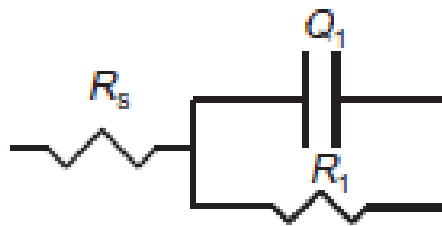
Fonte: PRINCETON, 2008.

Os espectros de impedância eletroquímica em um sistema ideal de interface sólido/líquido, representados pelo diagrama de Nyquist, consistem de uma interseção de alta frequência ( $R_{\Omega}$ ) com o eixo de abscissa atribuída à resistência ôhmica do eletrólito. Nas frequências mais baixas, um arco principal surge, devido a interface metal/eletrólito. A interseção deste arco com o eixo real é atribuída à resistência à transferência de carga, também denominada de resistência à polarização ( $R_{ct}$ ) e é uma medida adequada para a estabilidade do filme passivo (KOCIJAN, MERL & JENKO, 2011).

O espectro de impedância eletroquímica ideal é representado na forma de um semicírculo de raio  $0,5 R_{ct}$  e centro  $R_{\Omega} + 0,5R_{ct}$ , onde  $R_{\Omega}$  e  $R_{ct}$  correspondem respectivamente a resistência do eletrodo e a resistência de polarização. Os pontos referentes aos menores valores de frequência angular ( $\omega$ ) estão à direita da curva, sendo que o ponto para  $\omega=0$  está sobre a curva  $Z'$  (componente real da impedância) e é igual  $R_{\Omega} + R_{ct}$ . À medida que os valores de  $\omega$  aumentam os pontos caminham em direção contrária atingindo valor máximo para  $\omega$  ( $\omega$  máx), e quando  $\omega \rightarrow \infty$  aproxima-se de  $Z'$  (componente real da impedância) no ponto indicado por  $R_{\Omega}$ . (PRINCETON, 2008; BARD, 2001).

Associam-se os resultados de impedância a um circuito elétrico, denominado circuito equivalente, que fornecem respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-

químicos do sistema em análise. No caso mais simples, o circuito equivalente (Figura 14) consiste de uma resistência  $R_s$  em série com a combinação em paralelo de um elemento  $R_1Q_1$ . Desde que o mecanismo de formação do filme passivo não mude significativamente com o tempo, o tempo de relaxamento para o filme também deve permanecer inalterado (KOCIJAN, MERL & JENKO, 2011). O símbolo  $Q_1$  significa a possibilidade de uma capacitância não-ideal (EFC, elemento de fase constante) e o elemento  $R_1$  significa a presença de uma segunda resistência (KOCIJAN, MERL & JENKO, 2011).



**Figura 14:** Circuito equivalente.

Cada vez mais se tem utilizado essa técnica para os estudos de corrosão. No estudo de Pardo, et al. (2007), espectros de impedância eletroquímica revelaram que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos estudados foi elevada e não alterada pela adição de Cu e/ou Sn, quando essas ligas foram imersas em solução de NaCl 3,5% em massa, a 22 °C durante 3 meses.

A impedância eletroquímica ( $Z$ ) é dada pela razão entre perturbação em potencial  $\Delta E$  e sua resposta em corrente  $\Delta I$ , Equação (2):

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Equação (2)}$$

onde se pressupõe que um ponto da curva de polarização ( $I_0$ ,  $E_0$ ) seja aplicado um sinal senoidal de pequena amplitude, pois o sistema deve ser linear. Desta forma  $\Delta E$  pode ser dado pela Equação (3):

$$\Delta E = |\Delta E| e^{j\omega t} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

$$j = \sqrt{-1}$$

$$\omega = 2\pi f$$

$f$  = frequência

t = tempo

Como o sistema é considerado linear em torno de  $(I_0, E_0)$ , a resposta em corrente também será senoidal, conforme Equação (4).

$$\Delta I = |\Delta I| e(j\omega t + \phi) \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$\phi$  – diferença entre as fases, dado pela Equação (5)

$$\phi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

$Z'$  - parte real da impedância

$Z''$  - parte imaginária da impedância

A impedância pode ser representada pelo seu módulo  $|Z| = |\Delta E|/|\Delta I|$  e a diferença de fase  $\phi$ , ou pela representação mais utilizada mostrada na Equação (6):

$$Z = Z' - jZ'' \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

$Z$  = impedância

$Z' = |Z|. \cos\phi$

$Z'' = |Z|. \sen\phi$

O conjunto desses valores constitui o chamado diagrama de impedância, que contém informações cinéticas dos processos eletroquímicos que estão ocorrendo no ponto em estudo. O conjunto de valores deve ser obtido em diferentes pontos da curva de polarização em um grande espectro de frequência, pois não se sabe inicialmente em qual escala de tempo se encontram as variações dos diversos processos associados ao sistema.

Para medir a impedância, o método de correlação é o mais adequado. Com esse procedimento a impedância do sistema é medida por um método de análise de harmônicos, frequência por frequência, em cada ponto de polarização. A geração e análise da resposta são feitas por um analisador de função de transferência. Os

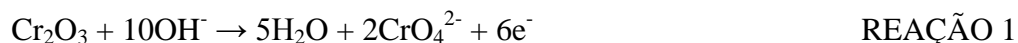


resultados são obtidos na forma ( $Z'$ ,  $Z''$  e  $f = \omega/2\pi$ ) e são apresentados graficamente como representação de Nyquist, como mostrado na Figura 13.

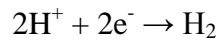
### 3.5.2. Polarização Anódica Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é uma técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. Influenciam a forma das curvas de polarização, a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente (WOLYNEC, 2003).

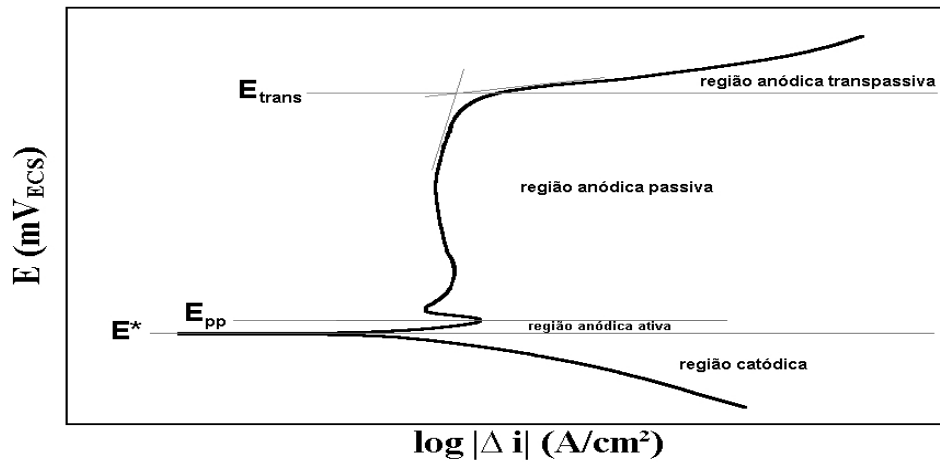
As curvas de polarização permitem a determinação dos potenciais de ruptura dos filmes passivantes, os potenciais de pites ( $E_p$ ). Quando o material sofre altas polarizações anódicas, a dissolução do óxido de cromo, no caso de aços inoxidáveis, ocorre através da Reação 1. Esta reação não pode ser entendida como um processo de corrosão, já que não há quebra da camada passiva e não implica a dissolução do metal base. No entanto, a reação sugere uma possível diminuição da capacidade de proteção da camada passiva quando é exposto a uma determinada faixa de potencial. A capacidade de proteção das camadas passivas em aços inoxidáveis tem sido tradicionalmente relacionada com o seu conteúdo de  $Cr_2O_3$ .



Na curva de polarização anódica potenciodinâmica (Figura 15), observa-se que, na porção catódica, abaixo do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a baixa taxa de dissolução do metal ocorre devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio (REAÇÃO 2). Por se tratar de metais passivos, o valor da densidade de corrente é pequena, da ordem de 1 a 10  $\mu A/cm^2$ , variando muito pouco com o aumento do potencial (WOLYNEC, 2003; LAPEC, 2012).



REAÇÃO 2



**Figura 15:** Curva de polarização anódica esquemática de aço inoxidável em meio ácido.  $E_{\text{corr}}$ : potencial de corrosão.  $E_{\text{pp}}$ : potencial de início de passivação.  $E_{\text{trans}}$ : potencial de início da região anódica transpassiva.

Fonte: MAGNABOSCO, 2001.

Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização. Para aços inoxidáveis, a região anódica se divide em dois trechos distintos. No primeiro, denominado região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. A partir de certo potencial, dá-se início ao segundo trecho, chamado região anódica passiva, caracterizado pela redução da densidade de corrente e por baixa taxa de corrosão. Tal fenômeno se dá em função da formação de película passiva aderente nos aços inoxidáveis, caracterizada por excelente aderência à superfície, baixa condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autoregeneração (FONTES, 2009; MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

Em potenciais mais elevados, em geral acontece um aumento da densidade de corrente, na região da transpassividade, que pode ser devido a vários fenômenos: estabelecimento de corrosão localizada com o potencial de pite, no qual o metal reage anodicamente a elevadas taxas de dissolução; início de uma nova reação anódica como a liberação de  $\text{O}_2$  (oxidação da água); ou a transpassividade propriamente dita que corresponde a

transformação de um óxido que porventura houvesse se formado sobre o metal durante a passividade e que se transforma em um íon solúvel ou em outro óxido, por sua vez solúvel (LAPEC, 2012; SUMAN, 2010).

## 4. RESULTADOS ANTERIORES DE SOLDAGEM E ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Os resultados do trabalho realizado por Cardoso Junior (2012) complementam esta pesquisa. De acordo com Cardoso Junior (2012), foram avaliados o comportamento mecânico de chapas espessas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, soldadas pelos mesmos processos SMAW, GMAW e FCAW e com os consumíveis com composição química de 23%Cr e 7% Ni (sem molibdênio) e a outra com 22%Cr e 9%Ni (com molibdênio).

### 4.1. CONDIÇÕES DE SOLDAGEM

Os diâmetros dos consumíveis e os gases de proteção utilizados para confecção das juntas soldadas são apresentados Tabela 5.

**Tabela 5:** Processos, consumíveis e gases de proteção testados.

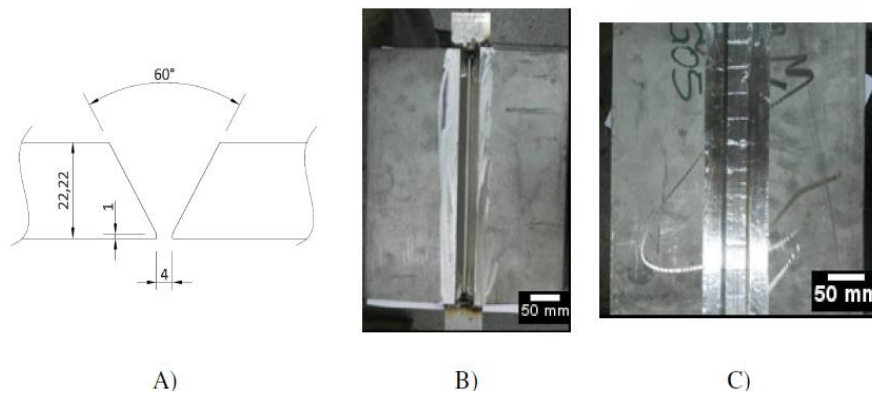
Teste	Processo	Diâmetro (mm)	Gás de Proteção
SMAW2307	SMAW	3,25	(a)
SMAW2209	SMAW	4,00	(a)
GMAW2307	GMAW	1,00	95% Ar+3% CO <sub>2</sub> +2% N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>
GMAW2209	GMAW	1,00	95% Ar+3% CO <sub>2</sub> +2% N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>
FCAW2307	FCAW	1,20	75% Ar+25% CO <sub>2</sub>
FCAW2209	FCAW	1,20	75% Ar+25% CO <sub>2</sub>

Nota: (a)Não se aplica; (b)Mistura fornecida pela Praxair com nome comercial de Star

Gold™ SS. Fonte: CARDOSO JUNIOR, et al. 2012

A adição de nitrogênio no gás de proteção no processo GMAW é importante para evitar a perda de nitrogênio, conforme descrito por Westin (2010), e por consequência a formação excessiva de ferrita em detrimento da austenita. Entretanto, para a soldagem FCAW partiu-se do princípio que tal adição não se faz necessária devido à presença da escória, que, ao se solidificar com maior viscosidade que o metal líquido, atua como uma barreira à perda de N<sub>2</sub>.

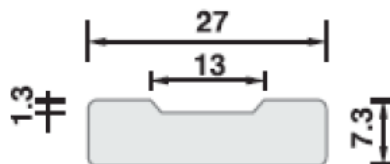
As chapas foram chanfradas e montadas seguindo o esquema apresentado na Figura 16.



**Figura 16:** Esquema das chapas chanfradas e montadas. A) Detalhes dimensionais do chanfro e preparação das juntas; B) Corpos de provas montados; C) Região de trás do corpo de prova, mostrando a fixação do suporte cerâmico.

Fonte: CARDOSO JUNIOR, et al. 2012

Para todos os ensaios de soldagem utilizaram-se suportes cerâmicos de perfil retangular com 13mm de abertura e 1,3mm de profundidade (Figura 17) Modelo: OK Backing Rectangular 13, fornecido pela ESAB, os quais dispõem de uma fita metálica auto adesiva de alumínio para fixação. O perfil retangular foi escolhido devido ao seu melhor desempenho em aplicações de processos de soldagem que geram escória, os quais representam a maioria dos testes realizados.



**Figura 17:** Perfil do suporte cerâmico utilizado com dimensões em milímetros.

Fonte: CARDOSO JUNIOR, 2012

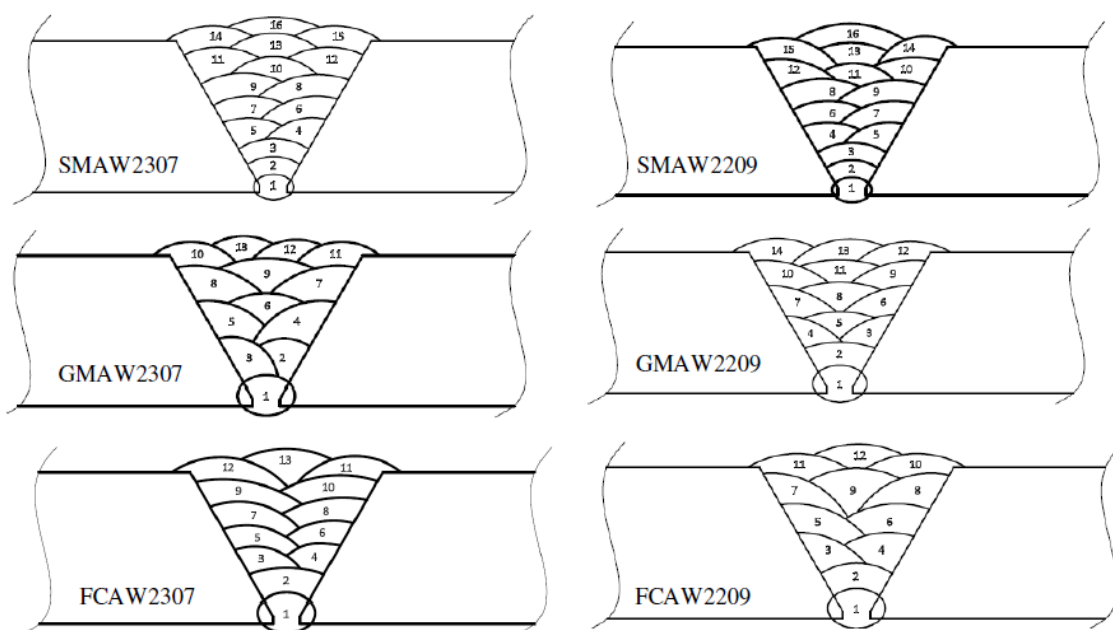
Na raiz da solda, ao contrário do procedimento normalmente utilizado para soldagem dos aços inoxidáveis duplex (AID's), não se utilizou gás de purga, e sim, um suporte cerâmico e soldagem manual. Os números de passes das juntas soldadas são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Números de passes das juntas soldadas.

Experimento	Passes	
	Raiz	Demais
SMAW 2307	1	15
SMAW 2209	1	15
GMAW 2307	1	12
GMAW 2209	1	13
FCAW 2307	1	12
FCAW 2209	1	11

Fonte: CARDOSO JUNIOR, et al. 2012

Na Figura 18 são apresentadas as seqüências de passes resultante das soldagens dos corpos de prova. Nota-se que ambos os CP's soldados com eletrodos revestidos apresentaram mesmo número de passes.

**Figura 18:** Número e seqüência de passes utilizados no trabalho.

Fonte: CARDOSO JUNIOR, 2012

Detalhes sobre a escolha dos consumíveis, dos gases de proteção, do tipo de chanfro, dos parâmetros e procedimento de soldagem podem ser obtidos no trabalho de Cardoso Junior (2012).

## **4.2. CARACTERÍSTICAS DAS JUNTAS SOLDADAS**

De acordo com Cardoso Junior (2012), as juntas soldadas apresentaram elevadas proporções de austenita na zona fundida (ZF) principalmente na superfície para as amostras soldadas pelo processo SMAW. Já a zona termicamente afetada pelo calor (ZTA), como esperado, apresentou menores teores de austenita, com maior proporção para superfície da solda das amostras soldadas pelo processo FCAW com o consumível 2209 (22%Cr e 9%Ni com adição de molibdênio).

Evidenciou-se também nas juntas soldadas a ocorrência de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos da ZTA, principalmente nas regiões de raiz e de centro devido ao reaquecimento dos passes subseqüentes (CARDOSO JUNIOR, 2012).

Com relação aos defeitos, as juntas soldadas apresentaram-se livres dos mesmos exceto nas amostras FCAW2307 e FCAW2209, onde foi possível identificar pequenas indicações, que se caracterizam como inclusões não metálicas, observação feita após análise por microscopia óptica (MO). Observou-se um baixo teor de inclusões na zona fundida (ZF) de todas amostras, entretanto observaram-se maiores valores médios para os ensaios em que foram utilizados os processos de soldagem que geram escória, SMAW e FCAW, quando comparado ao processo GMAW. Fato este que pode justificar o melhor comportamento aos testes de corrosão, nos quais há melhores resultados de resistência a corrosão para as amostras soldadas pelo processo GMAW, já que as inclusões são prejudiciais à solda (CARDOSO JUNIOR, 2012).

Para os testes GMAW2307 e GMAW2209, observou-se excesso de reforço na raiz (parte inferior da Figura 18), o qual poderia ser reduzido pela utilização de um suporte cerâmico com chanfro côncavo e menor abertura (por exemplo 9 mm). O processo GMAW apresentou maior proporção de  $\gamma$  na ZF, provavelmente devido a adição de nitrogênio ao gás de proteção (CARDOSO JUNIOR, 2012).

Com relação às propriedades mecânicas das amostras, estas foram submetidas aos ensaios de tração, dobramento e impacto Charpy. Sendo as considerações pertinentes a cada ensaio apresentadas a seguir (CARDOSO JUNIOR, 2012).

No ensaio de tração as juntas soldadas apresentaram ruptura acima do limite mínimo do metal de base, que tem como limite de resistência de 600MPa e limite de escoamento de 400MPa, mostrando que a solda não comprometeu a resistência à tração da junta. Além disso, todas as rupturas ocorreram no metal base (CARDOSO JUNIOR, 2012).

Pelo ensaio de dobramentos laterais as juntas soldadas não apresentaram descontinuidades superiores a 3,2mm valor que representa o critério máximo de aceitação segundo ASME IX (2010) (CARDOSO JUNIOR, 2012).

Após o ensaio de impacto Charpy uma junta de UNS S32304 soldada pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com dois tipos de consumíveis apresenta boa tenacidade a -30°C, tanto na zona fundida quanto na ZTA. A soldagem GMAW apresentou o maior valor para o mesmo parâmetro, sendo isso provavelmente devido ao maior nível de inclusões não metálicas dos processos SMAW e FCAW e menor nível do processo GMAW (CARDOSO JUNIOR, 2012).



## **5. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **5.1. MATERIAIS**

Os materiais estudados neste trabalho foram as juntas soldadas de aço inoxidável lean duplex. Os processos de soldagem utilizados foram SMAW, GMAW e FCAW, e os consumíveis de soldagem empregados possuíam duas composições diferentes, uma com 23%Cr e 7% Ni (sem molibdênio) e a outra com 22%Cr e 9%Ni (com molibdênio). Para os ensaios eletroquímicos as juntas soldadas foram separadas por regiões de topo e raiz. Abaixo são apresentadas algumas condições de soldagem e características das juntas soldadas por Cardoso Junior (2012).

### **5.2. MÉTODOS**

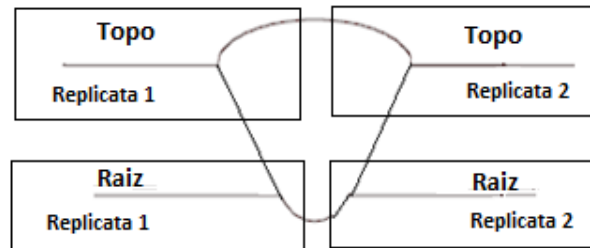
O procedimento experimental foi dividido em três etapas:

- 1 – Preparação das amostras
- 2 – Ensaios eletroquímicos de corrosão das juntas soldadas em solução de NaCl 3,5% m/v;
- 3 – Caracterização das amostras após os ensaios eletroquímicos.

A seguir será apresentada a metodologia detalhada para cada uma dessas etapas.

#### **5.2.1. Preparação Das Amostras**

As amostras soldadas foram cortadas transversalmente à direção de soldagem, para tornar possível a avaliação do metal de solda, da ZTA e do metal de base. A partir destes cortes, foram retirados corpos de prova, de aproximadamente 5mm x 100mm x 10 mm nas regiões de raiz e topo do conjunto soldado, como mostrado na Figura 19.



**Figura 19:** Representação da extração de corpos para os ensaios de corrosão.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos os corpos de provas foram embutidos em resina baquelite na embutidora PER 40Mi da Arotec. O contato elétrico necessário para os ensaios foi realizado fazendo-se um pequeno orifício no embutimento de baquelite até a superfície da amostra, onde foi soldado um fio de cobre encapado, conforme Figura 20.



**Figura 20:** Amostra embutida com fio de cobre soldado.

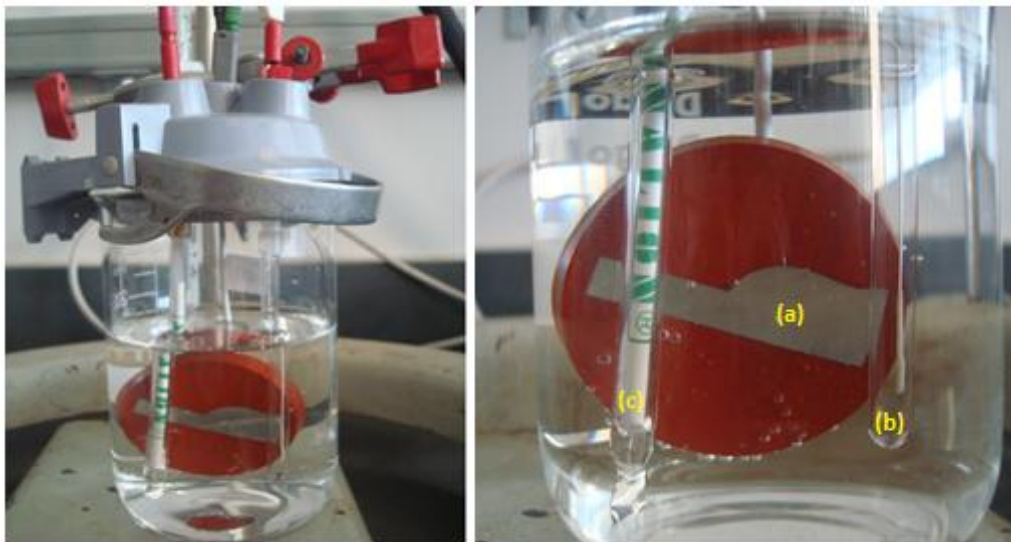
Em seguida, os corpos de provas foram lixados com lixas de carbeto de silício (SiC) de granulometria 220, 320, 400, 600 mesh, em poltrizes, usando água como solução refrigerante. Imediatamente antes de cada análise, cada amostra foi lavada com água deionizada e etanol puro, desengraxada com acetona e seca com ar comprimido.

As etapas de preparação de amostra foram realizadas no Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG.

### 5.2.2. Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados em triplicata, no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Após o preparo das amostras as mesmas foram submetidas aos testes de medida de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica potenciodinâmica.

Todos os reagentes e solventes empregados nos ensaios eletroquímicos foram de grau analítico. A solução usada nos ensaios foi o cloreto de sódio (NaCl 3,5% m/v). Os ensaios foram realizados em solução com pH 6,7 e a temperatura ambiente. Para análise do comportamento eletroquímico foi utilizado um potenciostato da *PRINCETON Applied Research Versastat3*. Composto a célula eletroquímica, foram utilizadas o eletrodo Ag/AgCl como referência, o eletrodo de platina como contra-eletródo e a amostra de aço lean duplex UNS S32304 soldado como eletrodo de trabalho (Figura 21).



**Figura 21:** Célula eletroquímica composta do eletrodo de trabalho (a), do eletrodo de referência de Ag/AgCl (b), e do contra eletrodo ou eletrodo auxiliar de platina (c).

### **5.2.2.1. Medida de potencial de circuito aberto**

Foram feitas medidas do potencial de circuito aberto em solução 3,5 % m/v de NaCl a temperatura ambiente, em meio naturalmente aerado, com os eletrodos de trabalho estacionários, durante 3h de imersão. O potencial de corrosão foi determinado ao final deste ensaio. Os testes de medida de potencial de circuito aberto foram feitos em triplicata.

### **5.2.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após estabilização do potencial de corrosão. A perturbação senoidal no potencial de corrosão foi de 10mV em torno do potencial de circuito aberto. A faixa de frequência empregada foi de 100kHz a 10mHz e a taxa de leituras de 100 pontos por década de frequência. Os resultados de impedância foram tratados utilizando o programa Zview versão 3.3d para simulação do circuito elétrico equivalente do sistema.

### **5.2.2.3. Polarização Anódica Potenciodinâmica**

Para levantamento das curvas de polarização anódica potenciodinâmica o eletrodo de trabalho foi preparado e montado da mesma maneira que para as medidas de potencial de corrosão e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios foram realizados em triplicata, usando uma velocidade de varredura de 0,167 mV/s (ASTM, 1999) e a faixa de potencial investigada foi em torno de -300mV a 1,0V, em relação ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), determinado a partir do potencial de circuito aberto medido após 3 horas de imersão da amostra no eletrólito. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

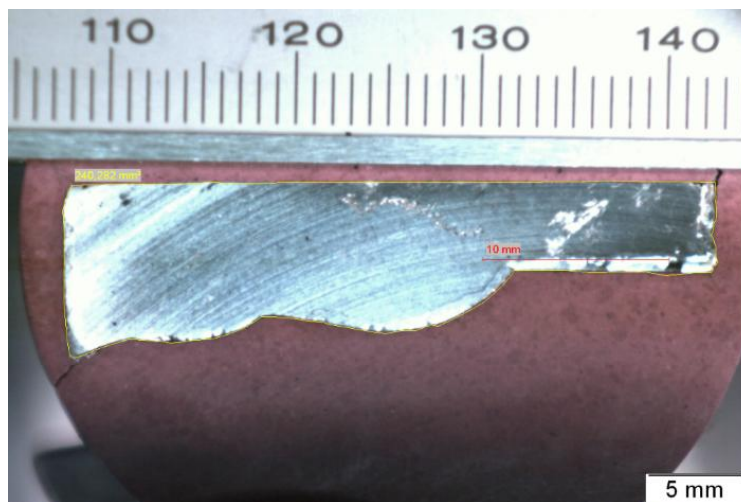
Após o término do ensaio de polarização, as amostras foram lavadas e secas para posterior análise micrográfica.

### 5.2.3. Caracterização Das Amostras Após Ensaio Eletroquímico

Para análise dos resultados de impedância e polarização fez-se necessário a determinação das áreas das amostras.

#### 5.2.3.1. Determinação das Áreas das Amostras

A área das amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos foi determinada através do software analisador de imagens “AnalySIS DOCU 5.0 – Soft Imaging System GmbH”. A Figura 22 ilustra a área obtida para uma das amostras.



**Figura 22:** Área da amostra soldada e embutida para a replicata GMAW 2307 Topo.

#### 5.2.3.2. Avaliação por Microscopia Óptica (MO)

Depois do ensaio de polarização, as amostras foram submetidas à análise microscópica para avaliação da morfologia e da região de ocorrência dos pites.

Para análise por microscopia óptica, a amostra foi fotografada com auxílio do microscópio óptico “Olympus BX60”. A captação das imagens foi feita utilizando-se uma câmera “Evolution LC Color – PLA662” integrada ao software computacional de captação e edição de imagens “AnalySIS DOCU 5.0 – Soft Imaging System GmbH”.

Antes do ensaio eletroquímico, as amostras foram analisadas por microscopia óptica após ataque químico com o reagente Behara II, que tem como componentes da solução: água ( $H_2O$ ), ácido clorídrico ( $HCl$ ) e metabissulfato de potássio ( $K_2S_2O_5$ ) e bifluoreto de amônio ( $NH_4HF_2$ ).

### **5.2.3.3. Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Dispersão de Energia (EDS)**

Após ensaio eletroquímico as amostras foram submetidas à análise por Microscopia eletrônica de varredura com dispersão de energia para avaliar a composição química nas áreas corroídas. As imagens tridimensionais da morfologia das amostras obtidas pelo microscópio eletrônico por varredura (MEV) foram efetuadas no Centro de Microscopia da UFMG. O aparelho empregado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI, de 3 a 30 kV, com 1,6nm de resolução em alto vácuo e 3,5nm de resolução em baixo vácuo, detector de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons transmitidos (STEM). As amostras foram metalizadas com carbono.

A microanálise de EDS ocorre por um sistema que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir de emissões de raios-X característicos. A composição qualitativa e semiquantitativa das amostras analisadas foram determinadas pelo detector integrado Pegasus: EDS, acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DO METAL BASE E CONSUMÍVEL DE SOLDAGEM

À partir da composição química do metal base e dos consumíveis apresentadas na Tabelas 7 calculou-se o número equivalente de resistência ao pite (PREN), pela Equação (1), para cada material, sendo os valores obtidos apresentados na Tabela 8.

**Tabela 7:** Composição química do metal de base e consumíveis utilizados na soldagem (%m).

	Processo	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
Metal Base		0,019	1,35	0,39	0,028	0,0004	22,45	3,63	0,44	0,50	0,11
OK 67.56	SMAW	0,028	0,78	0,96	0,017	0,014	22,60	7,62	0,36	0,26	0,14
OK 67.50	SMAW	0,027	0,79	0,99	0,019	0,012	21,92	9,31	3,15	0,06	0,14
OK Autrod 2307	GMAW	0,03	0,88	0,86	0,017	0,01	23,82	8,92	0,31	0,095	0,13
OK Autrod 2209	GMAW	0,029	1,47	0,57	0,02	0,009	21,94	9,20	3,12	0,14	0,14
Shield Bright 2307	FCAW	0,024	0,92	0,96	0,018	0,011	23,7	8,93	0,3	0,095	0,12
OK Tubrod 14.27	FCAW	0,022	1,06	0,91	0,022	0,013	21,66	9,2	2,94	0,18	0,15

**Tabela 8:** PREN do metal de base e consumíveis utilizados.

Referência	Processo	Tipo	PREN
Metal de Base		UNS S32304	25,7
OK67.56	SMAW	2307	26,0
OK67.50	SMAW	2209	34,6
OK Autrod 2307	GMAW	2307	26,9
OK Autrod 2209	GMAW	2209	34,5
Shield Brighth 2307	FCAW	2307	26,6
OK Tubrod 14.27	FCAW	2209	33,8

Pelos resultados apresentados é possível afirmar que o número equivalente de resistência ao pite (PREN) do metal de base e dos consumíveis 2307 estão entre 25 e 27, valor típico desse tipo de material, enquanto os consumíveis do tipo 2209 apresentaram resultados superiores a 33, valor típico do aço inoxidável duplex (AID) UNS S32205 e

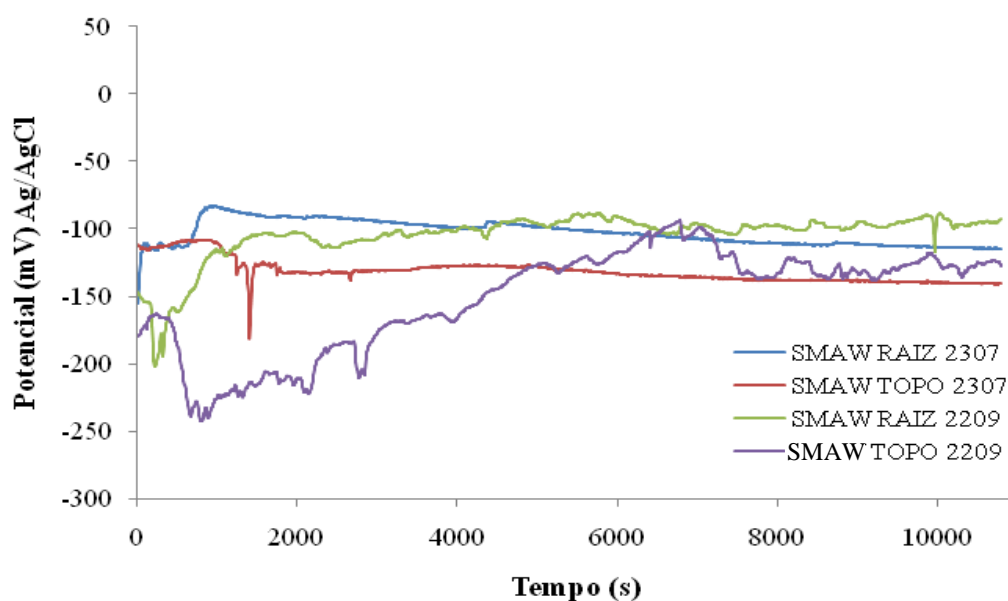
S31803, em decorrência principalmente da adição de aproximadamente 3% de molibdênio nesses materiais. Assim, como mencionado na revisão bibliográfica, se prova a equivalência do número equivalente de resistência ao pite (PREN) dos aços inoxidáveis lean duplex (AILD's) UNS S32304 e os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L, os quais apresentam número equivalente de resistência ao pite (PREN) por volta de 25 (NSSC, 2010).

## 6.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

### 6.2.1. Medida Do Potencial De Circuito Aberto

Nas Figuras 23 a 25 são apresentados os potenciais de circuito aberto para juntas soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW, com os consumíveis 2307 e 2209 para as regiões de topo e raiz.

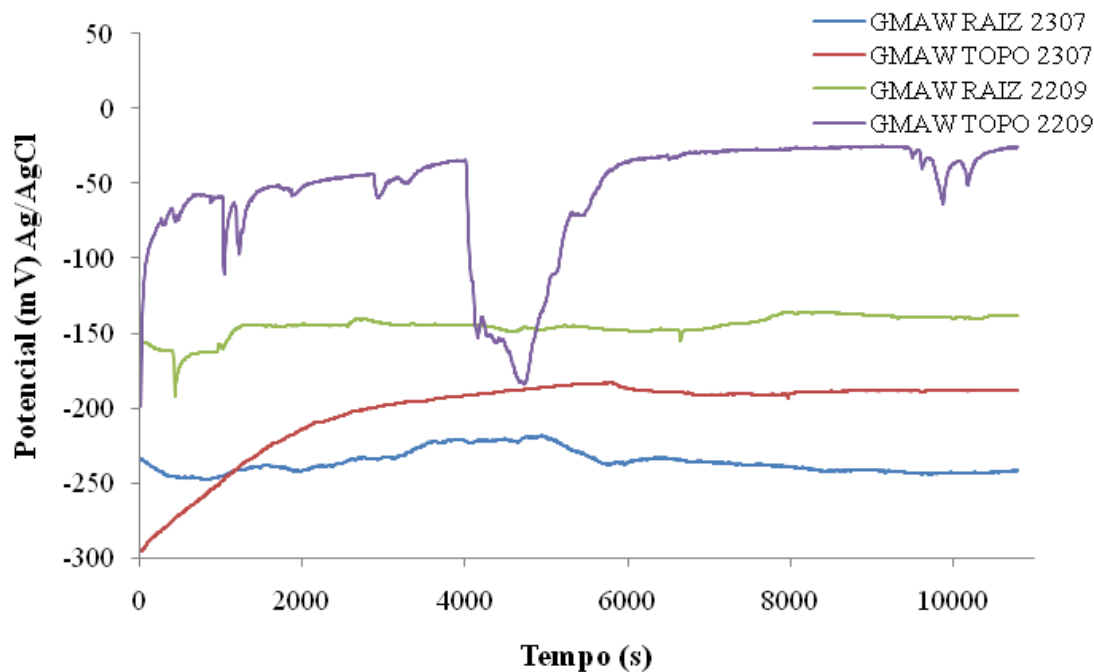
Algumas amostras apresentaram um potencial de circuito aberto aproximadamente constante. Outras amostras apresentaram aumento acentuado do potencial de circuito aberto, provavelmente devido à formação de camada passiva protetora, seguido de decréscimo no valor do potencial. Uma redução no valor do potencial de circuito aberto pode significar dissolução ou degradação da camada de passivação.



**Figura 23:** Potencial de circuito aberto para as juntas soldadas pelos processos SMAW.



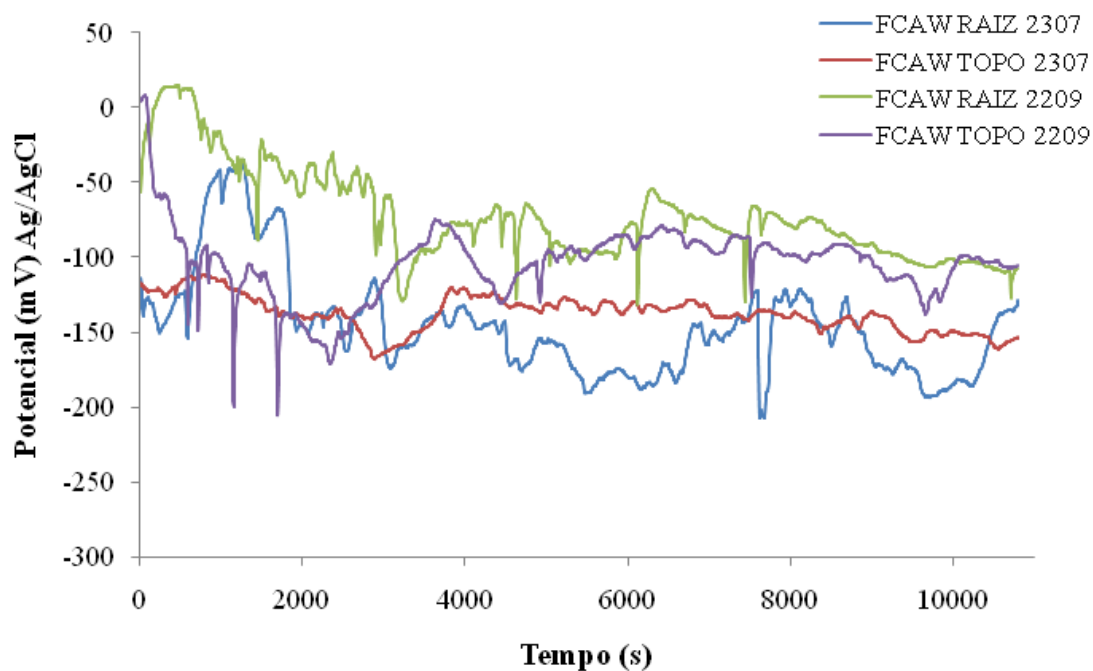
É interessante notar que as juntas soldadas pelo processo SMAW com o consumível 2307 apresentaram um potencial de circuito aberto aproximadamente constante, com menores variações de potencial com o tempo. Estas amostras apresentaram apenas um arco capacitivo no diagrama de Nyquist, evidenciando uma única interface de reação no processo corrosivo, não indicando a existência de uma camada passiva protetora.



**Figura 24:** Potencial de circuito aberto para as juntas soldadas pelo processo GMAW.

Uma outra amostra que apresentou menores variações do potencial com o tempo em relação às demais amostras foi a junta soldada pelo processo GMAW, região da raiz, usando o consumível 2209. As amostras soldadas nesta condição apresentaram a maior resistência à corrosão no meio salino, este resultado pode ser justificado pela menor teor de inclusão nas juntas soldadas pelo processo GMAW e pela maior proporção de Ni e Mo no consumível 2209, que são elementos estabilizadores da camada passiva.

Na Figura 25, observa-se um comportamento semelhante para as regiões de raiz e topo, quando se utilizou os dois tipos de consumíveis. Inicialmente tem-se a queda do potencial e posteriormente ele se estabiliza até o final do ensaio.



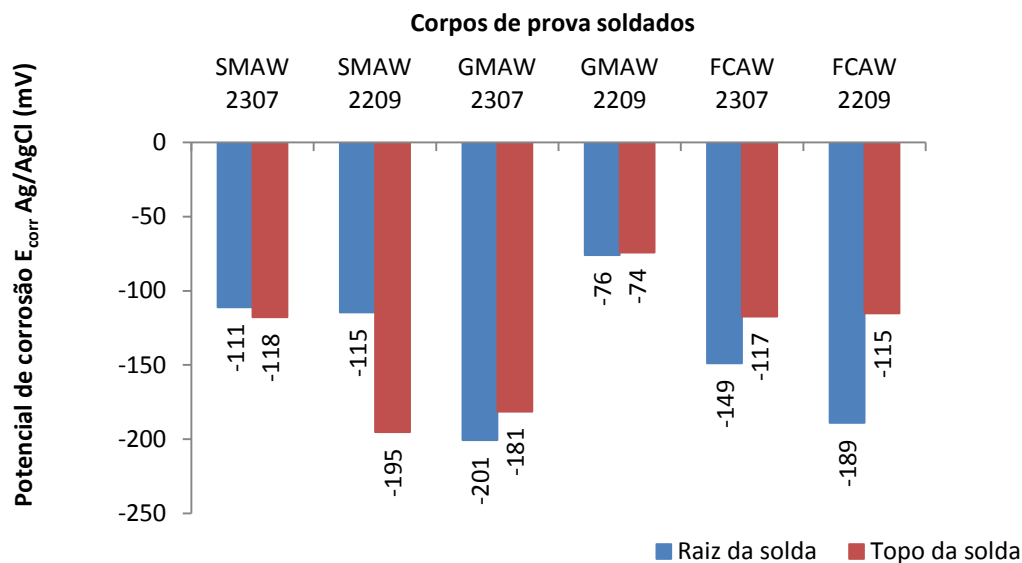
**Figura 25:** Potenciais de circuito aberto para as juntas soldadas pelo processo FCAW.

A partir dos dados experimentais de potencial de circuito aberto foi possível determinar os potenciais de corrosão para o aço lean duplex UNS S32304 após 3 horas de imersão em soluções de NaCl 3,5% m/v, com diferentes tipos de solda para raiz e topo da solda. Os valores médios de potencial de corrosão obtidos após o ensaio de potencial de circuito aberto estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 26.

**Tabela 9:** Potenciais de corrosão das juntas soldadas.

Ensaio	$E_{\text{corr}}$ (mV) Ag/AgCl	
	Topo da solda	Raiz da solda
SMAW 2307	-117,715	-110,995
SMAW 2209	-195,145	-114,584
GMAW 2307	-181,344	-200,553
GMAW 2209	-74,201	-75,837
FCAW 2307	-117,333	-148,935
FCAW 2209	-115,125	-188,917

Com relação à região da raiz e do topo, o maior valor do potencial de corrosão foi obtido para a junta soldada usando o processo GMAW e o consumível 2209. Este sistema apresentou a menor tendência à corrosão na solução salina de NaCl, este resultado pode ser justificado pela menor teor de inclusão nas juntas soldadas pelo processo GMAW e pela maior proporção de Ni e Mo no consumível 2209, que são elementos estabilizadores da camada passiva.



**Figura 26:** Comparação dos potenciais de corrosão das juntas soldadas das regiões de topo e raiz.

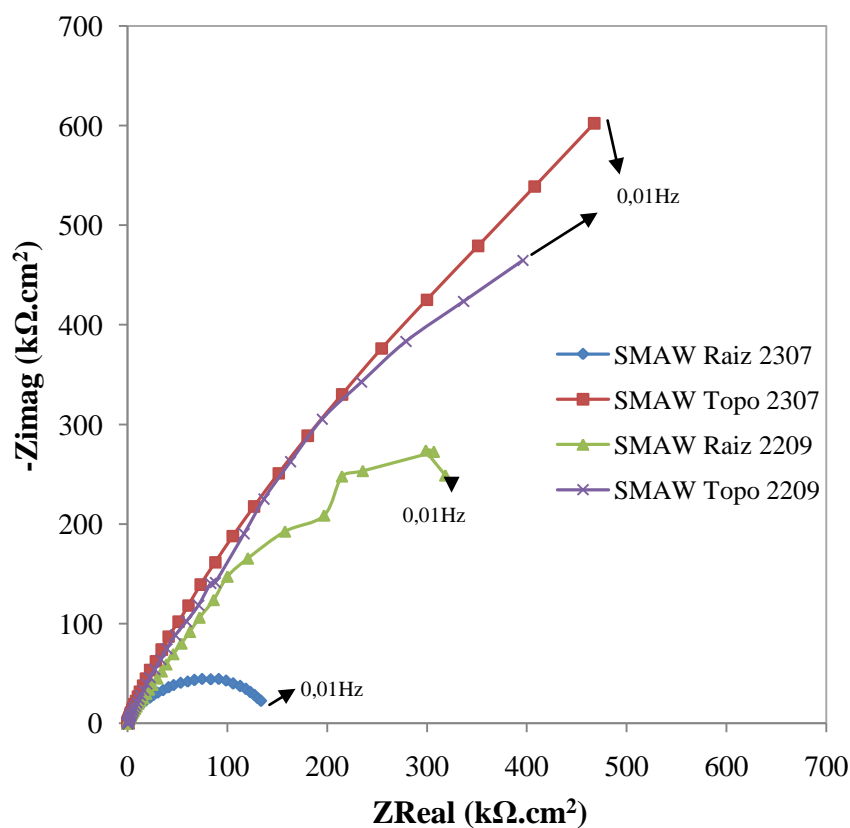
Usando o processo de soldagem SMAW, foram obtidos maiores valores do potencial de corrosão para a região de raiz em relação ao topo da solda. Observando o comportamento de corrosão na região de raiz da solda, não há uma diferença significativa quando se compara o processo de soldagem SMAW, utilizando os consumíveis 2209 e 2307. Já para os processos GMAW e FCAW, os valores do potencial de corrosão foram menores para a região da raiz em relação ao topo, indicando a menor tendência à corrosão da região de topo em relação à raiz.

Os melhores resultados de potencial de corrosão para a região de topo pode ser justificada pela menor diluição nessa região, com maior predominância da composição química do consumível. Além da maior proporção de austenita na superfície das juntas soldadas principalmente pelo processo FCAW.

A maior tendência à corrosão da região de raiz pode ser justificada pela maior proporção de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos da ZTA e também pela utilização de backing cerâmico e não gás de purga, na raiz da solda, permitindo a reação do material fundido com o oxigênio, durante o resfriamento, propiciando possíveis reações com Cr e Ni, fragilizando a estrutura da raiz. O mesmo não aconteceu com o topo da solda, pois esta parte da solda foi protegida pelo gás de proteção.

### 6.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 27 é mostrado o diagrama de Nyquist experimental para réplicas das juntas soldadas com o processo SMAW, indicando a possibilidade de um único semicírculo para as amostras soldadas com o consumível 2307.



**Figura 27:** Diagrama de Nyquist para amostras soldadas com processo SMAW.

A presença de um arco capacitivo, para as juntas soldadas pelo processo SMAW com o consumível 2307, descreve o comportamento característico do processo de cinética de

reação por transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica, representando os fenômenos associados à dupla camada elétrica na interface metal/eletrolito, com reação de corrosão do tipo  $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}_{(aq)} + n\text{e}^-$ , caracterizado pelo elemento capacitivo interfacial, a capacitância da dupla camada elétrica (BRETT, 1993). Já o diagrama das amostras soldadas com o consumível 2209, indica a possibilidade de dois arcos capacitivos. A presença de dois máximos na curva do ângulo de fase em função da frequência, para a raiz da junta soldada pelo processo SMAW com o consumível 2209 indica a existência de dois arcos capacitivos.

É observado que os valores da resistência de polarização do topo da solda são superiores às resistências referentes à raiz da solda para os dois consumíveis utilizados 2209 e 2307, implicando que as amostras de topo são mais resistentes à corrosão em meio de NaCl 3,5% m/v, devido ao diâmetro do arco capacitivo ser maior, ou seja, o filme passivo se torna mais protetor para as amostras de topo de solda. Uma justificativa para esse fato é a menor diluição do consumível no topo da solda, onde não existe muita interferência dos constituintes do metal base, predominando a composição dos consumíveis, que é mais nobre que a do metal.

O diagrama de Nyquist para a região da raiz da solda usando o consumível 2307 apresenta tendência de fechamento de arco e valores de resistência de polarização bem inferiores aos demais, da ordem de  $130\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ .

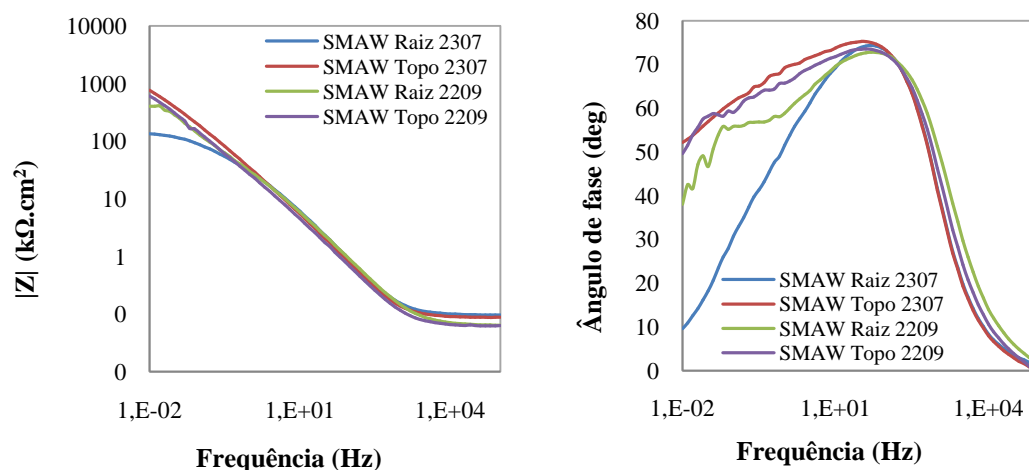
Nas amostras soldadas com o consumível 2209 e na amostra de topo soldada com o consumível 2307, observa-se um comportamento típico de superfície passivada em toda a faixa de frequência investigada, caracterizado por elevados valores de impedância, no potencial de corrosão.

Na Tabela 10, são apresentados os parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo SMAW

**Tabela 10:** Parâmetros da simulação dos diagramas de Nyquist das juntas soldadas pelo processo SMAW.

SMAW	Raiz 2307	Topo 2307	Raiz 2209	Topo 2209
R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	69,098	84,924	66,248	72,354
CPE1( $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$ )	5,150E-05	9,680E-05	1,363E-04	4,126E-04
n1	0,866	0,890	0,855	0,820
R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	39802,749	76004,298	5490,410	4340,182
CPE2( $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$ )			9,837E-05	1,842E-04
n2			0,999	0,996
R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )			37682,133	50624,392

Na Figura 28 é apresentado o diagrama de Bode para as amostras soldadas com o processo SMAW.

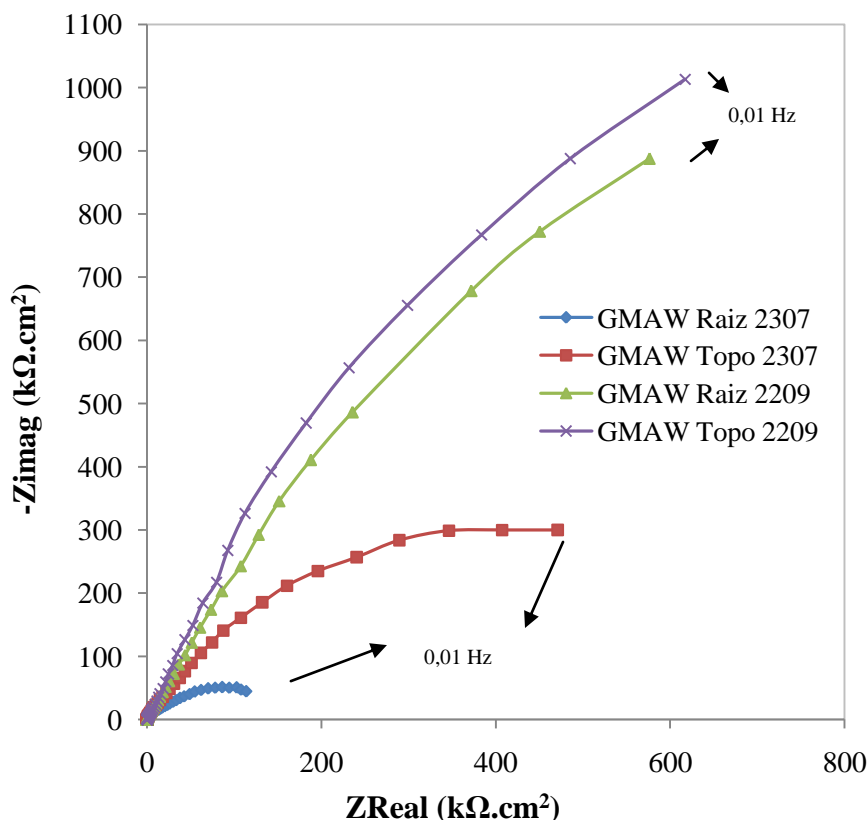


**Figura 28:** Diagrama de Bode para amostras soldadas com processo SMAW.

O diagrama de Bode referente às juntas soldadas pelo processo SMAW corrobora a existência de apenas um arco capacitivo para as amostras soldadas com o consumível 2307, como pode ser observado na curva do módulo de impedância  $|Z|$  versus frequência, onde mostra apenas uma inflexão na inclinação da curva, conforme sugerido por BRETT (1993). Na curva do ângulo de fase versus a frequência, as amostras soldadas com o consumível 2307 apresentaram um único máximo, num ângulo entre  $70^\circ$  e  $80^\circ$ , indicando a presença de um único arco capacitivo.

Para as amostras soldadas com o processo SMAW e o consumível 2209, uma observação mais detalhada dos diagramas de Bode permite verificar a presença de, pelo menos, duas constantes de tempo nítidas para frequências intermediárias e baixas (dois máximos no diagrama de ângulo de fase versus frequência). Verifica-se que a segunda constante de tempo, observada nas frequências mais baixas, apresenta um decréscimo do ângulo de fase.

Na Figura 29 é apresentado o diagrama de Nyquist para amostras soldadas com processo GMAW.



**Figura 29:** Diagrama de Nyquist para amostras soldadas com o processo GMAW.

Contudo, é observado que os valores de impedância para as juntas soldadas com o consumível 2209 utilizado são superiores aos os valores referentes ao consumível 2307, implicando que as amostras de topo e raiz soldadas com o consumível 2209 são mais resistentes à corrosão em meio de NaCl 3,5% m/v, devido ao diâmetro do arco capacitivo ser maior. Este comportamento pode ser justificado pelos maiores teores de

elementos que conferem estabilização da camada passiva, como Ni e Mo no consumível 2209, garantindo uma maior resistência à corrosão de aços inoxidáveis.

Para as amostras soldadas pelo processo GMAW, observa-se, também, que os valores de impedância para o topo da solda são superiores aos valores referentes à raiz da solda para os dois consumíveis utilizados 2209 e 2307, implicando que as amostras de topos de solda são mais resistentes à corrosão em meio de NaCl 3,5% m/v, devido a menor dissolução do consumível no topo da solda.

O diagrama de Nyquist para a região da raiz da solda usando o consumível 2307 apresenta tendência de fechamento de arco, com menores valores de impedância, quando comparada com os outros diagramas de Nyquist.

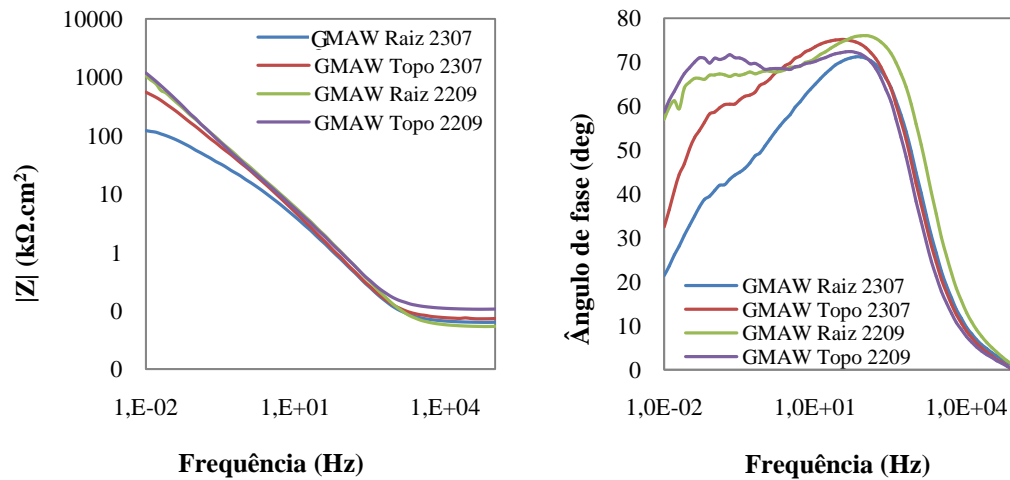
Na Tabela 11, são apresentados os parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo GMAW

**Tabela 11:** Parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo GMAW.

<b>GMAW</b>	<b>Raiz 2307</b>	<b>Topo 2307</b>	<b>Raiz 2209</b>	<b>Topo 2209</b>
R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	60,947	2704,643	75,498	98,781
CPE1( $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$ )	2,469E-04	5,601E-05	1,057E-04	1,782E-04
n1	0,853	0,971	0,845	0,827
R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2282,575	12263,41	5905,320	6545,098
CPE2( $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$ )	1,261E-04	6,664E-05	2,444E-05	5,740E-05
n2	0,921	0,931	1,037	1,054
R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	29004,846	97562,131	111962,824	114694,533

A Figura 30 apresenta o diagrama de Bode para as amostras soldadas com o processo GMAW.



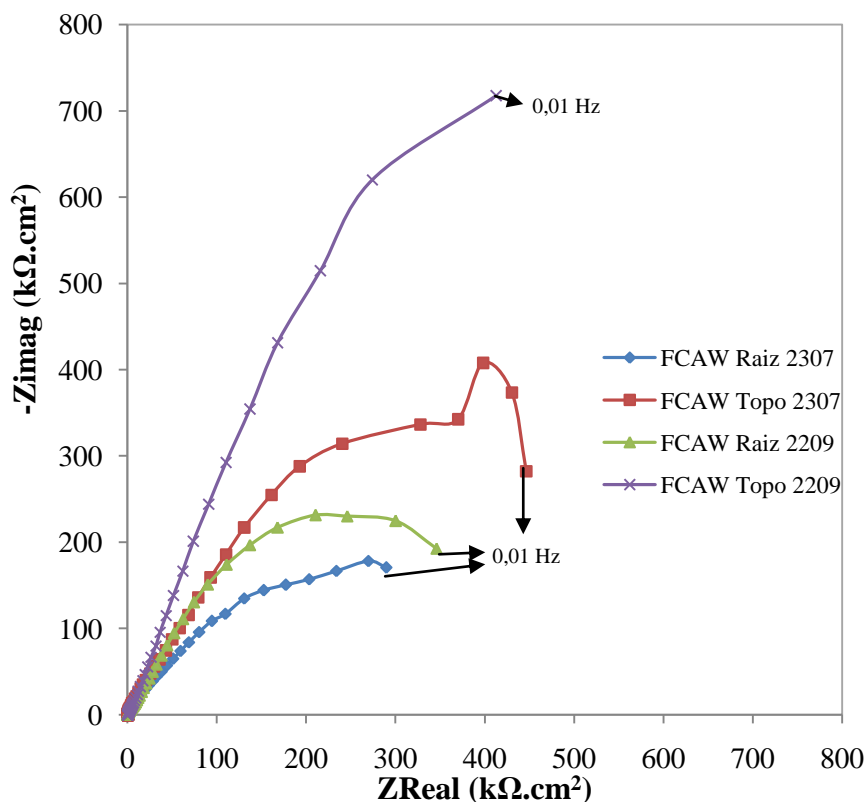


**Figura 30:** Diagrama de Bode para amostras soldadas com o processo GMAW.

Os diagramas de Bode para as juntas soldadas com o processo GMAW indicam a possibilidade de dois arcos capacitivos para as amostras soldadas com os consumíveis 2307 e 2209. Na curva de ângulo de fase versus frequência das juntas soldadas pelo processo GMAW, observa-se características de frequência máxima próximas, mostrando que os fenômenos de interface provavelmente são os mesmos para ambos os consumíveis analisados, na região de alta frequência.

Para as amostras soldadas com o processo GMAW, uma observação mais detalhada dos diagramas de Bode representados permite verificar a presença de, pelo menos, duas constantes de tempo nítidas para frequências intermediárias e baixas (dois máximos no diagrama de ângulo de fase versus frequência). Verifica-se que a segunda constante de tempo, observada nas frequências mais baixas, para as amostras soldadas com o consumível 2307, apresenta um decréscimo do ângulo de fase mais acentuado do que as amostras soldadas com o consumível 2209.

A Figura 31 apresenta o diagrama de Nyquist para amostras soldadas com processo FCAW.



**Figura 31:** Diagrama de Nyquist para amostras soldadas com o processo FCAW.

Os diagramas de Nyquist para as amostras soldadas com o processo FCAW indicam a possibilidade de dois arcos capacitivos para as amostras soldadas com os consumíveis 2307 e 2209.

Observa-se, nas juntas soldadas com o processo FCAW, que os valores de impedância para a região do topo da solda são maiores aos valores referentes à raiz da solda para os dois consumíveis utilizados 2209 e 2307, implicando que as amostras de topo são mais resistentes à corrosão em meio de NaCl 3,5% m/v.

Este resultado pode ser justificado pela menor diluição do consumível no topo da solda, onde não existe muita interferência dos constituintes do metal base, predominando a composição dos consumíveis.

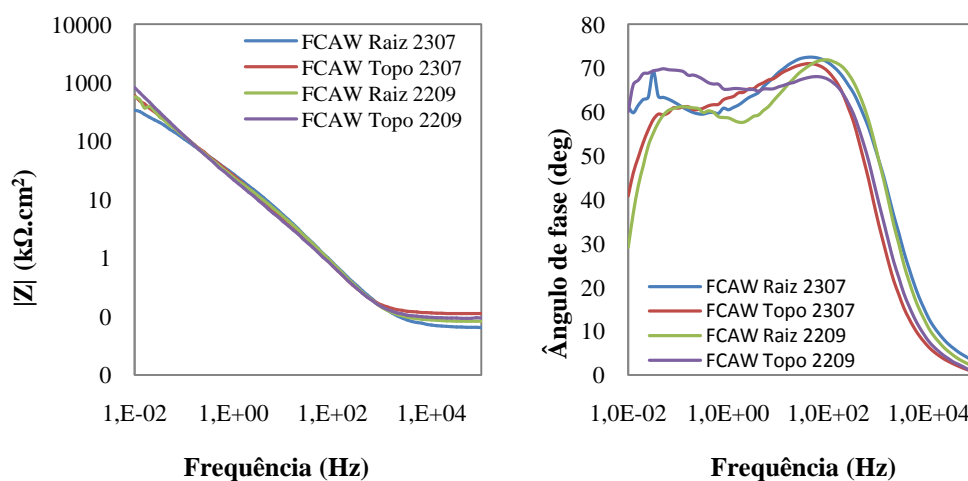
Um resultado recorrente é a maior resistência à corrosão das juntas soldadas com o consumível 2209, com maior teor de níquel e molibdênio, em relação às juntas soldadas com o consumível 2307, elementos estes, responsáveis pela estabilização da camada passiva.

Na Tabela 12, são apresentados os parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo FCAW

**Tabela 12:** Parâmetros da simulação dos diagramas de impedância das juntas soldadas pelo processo FCAW.

FCAW	Raiz 2307	Topo 2307	Raiz 2209	Topo 2209
R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	77,241	96,386	76,687	5915,993
CPE1 ( $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$ )	1,220E-04	2,020E-04	1,241E-04	1,660E-04
n1	0,862	0,834	0,837	0,716
R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	5979,267	4915,743	3827,195	2924,184
CPE2 ( $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$ )	7,355E-05	8,774E-05	4,514E-05	8,486E-05
n2	0,974	1,003	0,985	0,826
R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	51121,281	71092,157	36931,842	60885,500

A Figura 32 apresenta o diagrama de Bode para as amostras soldadas com o processo FCAW.

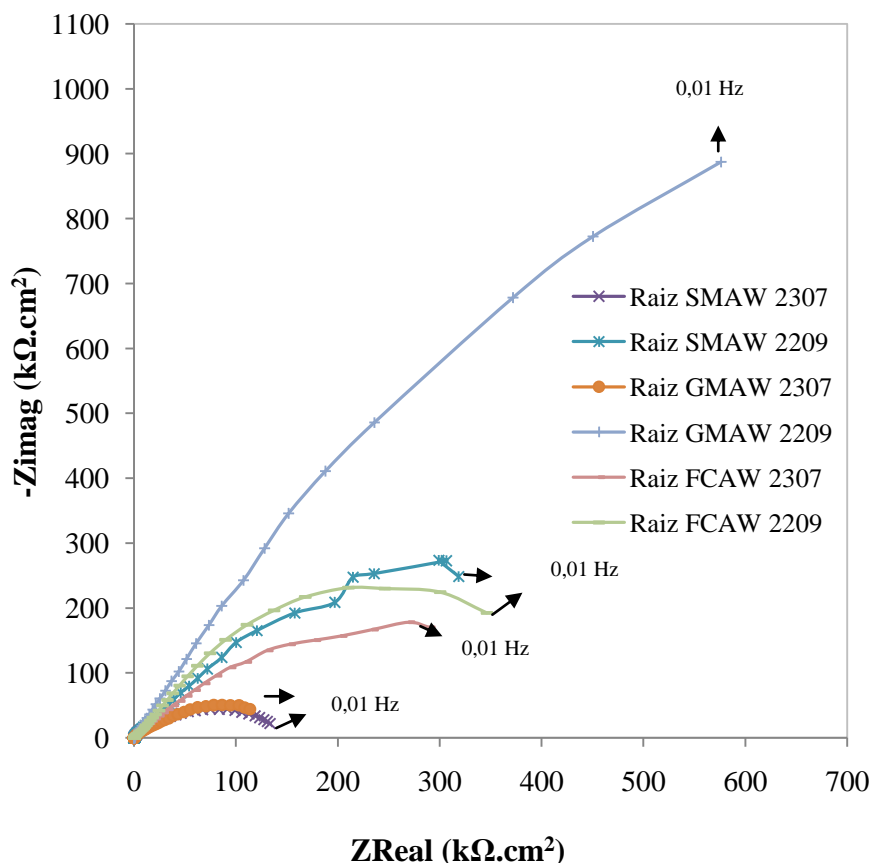


**Figura 32:** Diagrama de Bode para amostras soldadas com o processo FCAW.

Neste caso, os valores finais de impedância à baixas frequências estão muito próximos, mas identifica-se a menor resistência à corrosão da junta soldada com o consumível 2307, na região da raiz.

Para as amostras soldadas com processo FCAW, uma observação mais detalhada dos diagramas de Bode permite verificar a presença de, pelo menos, duas constantes de tempo nítidas para frequências intermediárias e baixas (dois máximos no diagrama de ângulo de fase versus frequência). Verifica-se que as duas constantes de tempo, para as amostras de topo soldadas pelo processo FCAW com o consumível 2209, apresentam um ângulo de fase bem semelhante.

As Figuras 33 e 34 apresentam os diagramas de Nyquist para a raiz e o topo das juntas soldadas usando os processos de soldagem SMAW, GMAW e FCAW. Nestas figuras se encontram o comportamento de uma das triplicatas analisadas de cada processo de soldagem utilizando os consumíveis 2307 e 2209.



**Figura 33:** Diagrama de Nyquist para ensaios de raiz da solda.

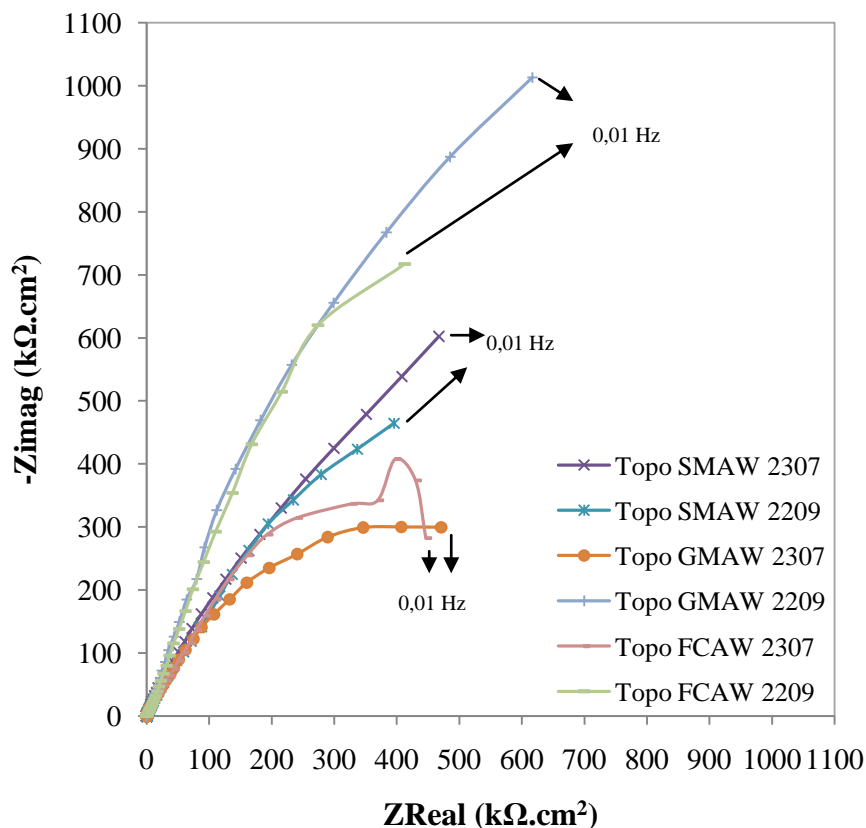
Pela Figura 33, observa-se que os valores de impedância para os consumíveis 2209 são maiores que para os consumíveis 2307, indicando a maior resistência à corrosão em

meio NaCl 3,5% m/v para as amostras soldadas com o consumível 2209, devido a maior proporção de níquel e molibdênio.

Analisando a região de raiz da solda, pode-se observar que as juntas soldadas pelo processo GMAW, com o consumível 2209, apresentaram uma resistência à corrosão em meio salino bem superior à das demais juntas soldadas de aço lean duplex. Este resultado pode ser justificado pela menor teor de inclusão nas juntas soldadas pelo processo GMAW e pela maior proporção de Ni e Mo no consumível 2209, que são elementos estabilizadores da camada passiva.

As regiões da raiz das juntas soldadas, usando-se os processos GMAW e SMAW, e o consumível 2307, apresentaram os menores valores de resistência à corrosão no meio de NaCl 3,5% m/v.

Considerando o comportamento do consumível 2209, observa-se a seguinte ordem decrescente de resistência de polarização obtida nos arcos capacitivos: processo GMAW>SMAW>FCAW. Para o consumível 2307 a região de raiz da junta soldada pelo processo FCAW apresentou a maior impedância quando comparado aos valores de impedância da região de raiz soldada pelos processos SMAW e GMAW.



**Figura 34:** Diagrama de Nyquist para ensaios de topo da solda.

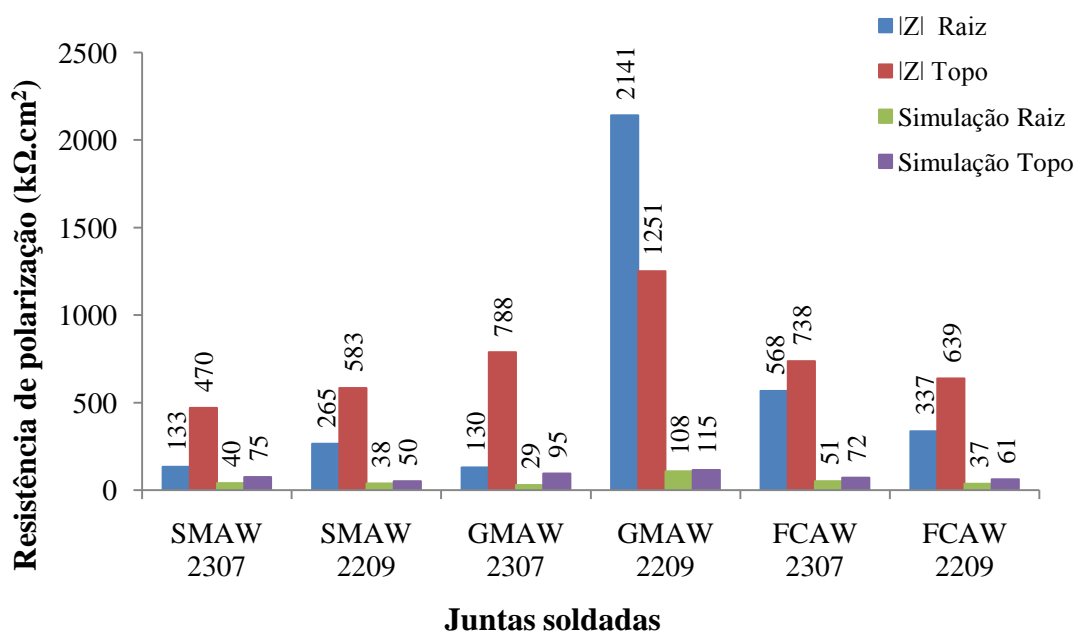
Na Figura 34, considerando a região de topo da solda e o consumível 2209, observa-se a seguinte ordem decrescente da resistência de polarização: processo GMAW>FCAW>SMAW. Para o consumível 2307, a ordem de resistência à corrosão se torna SMAW> FCAW>GMAW.

Os valores médios de resistência de polarização ( $R_p$ ), obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados na Figura 35.

A resistência de polarização pode ser obtida pelos dados da simulação do circuito equivalente ou pelos dados de  $|Z|$  do diagrama de Bode. Estas duas considerações são apresentadas na Figura 35.

Para os valores de resistência de polarização obtidos através do diagrama de Bode, observa-se que as amostras de raiz soldadas pelos diferentes processos e consumíveis apresentam menores valores de resistência de polarização quando comparadas com as

amostras de topo, exceto para as amostras soldadas pelo processo GMAW com o consumível 2209.



**Figura 35:** Resistência de polarização das juntas soldadas.

Para os valores de resistência de polarização obtidos através do módulo da impedância no diagrama de Bode, observa-se que as amostras de raiz soldadas pelos diferentes processos e consumíveis apresentam menores valores de resistência de polarização quando comparadas com as amostras de topo, exceto para as amostras soldadas pelo processo GMAW com o consumível 2209.

Para os valores de resistência de polarização obtidos através da simulação do circuito equivalente, observa-se que as amostras de raiz soldadas pelos diferentes processos e consumíveis apresentam menores valores de resistência de polarização quando comparadas com as amostras de topo.

Uma justificativa para os menores valores de resistência de polarização ( $R_p$ ) na raiz da solda se deve ao fato da realização da solda ter sido feita utilizando backing cerâmico e não gás de purga, permitindo a reação do material fundido com o oxigênio, durante o resfriamento, propiciando possíveis reações com Cr e Ni, fragilizando a estrutura da

raiz. O mesmo não aconteceu com o topo da solda, pois esta parte da solda foi protegida pelo gás de proteção, neste caso foi usado Ar, Ar+2%N<sub>2</sub>.

Os processos de soldagem SMAW e FCAW geram escória e, com isso, a taxa de resfriamento é mais lenta do que o processo GMAW. Cardoso Junior (2012) observou maiores valores médios de inclusões na zona fundida nas amostras soldadas pelos processos SMAW e FCAW, quando comparado ao processo GMAW. É provável que tal fato tenha correlação direta com os menores valores de resistência de polarização das juntas soldadas pelos processos SMAW e FCAW, quando comparados com os valores de resistência de polarização das juntas soldadas pelo processo GMAW, pois tais inclusões identificadas por EDS como óxidos de Mn, Si, Ti e Al (CARDOSO JUNIOR, 2012) comprometem a resistência à corrosão do aço inoxidável lean duplex UNS S32304.

Os dados de impedância foram interpretados com base em circuitos elétricos equivalentes, utilizando o programa Zview versão 3.3d para ajuste dos dados experimentais. Foram 2 circuitos definidos na simulação. Sendo que o primeiro, constituído pelo arranjo de  $([R_1 (CPE_1 || R_2)])$ , em que os elementos  $R_1$  é a resistência da solução,  $CPE_1$  é o elemento de constante de fase em relação a interface, paralela com  $R_2$ , que é a resistência de polarização na interface como mostrado na Figura 27(a). Este circuito foi observado para as amostras soldadas pelo processo SMAW com o consumível 2307, para as regiões de raiz e topo.

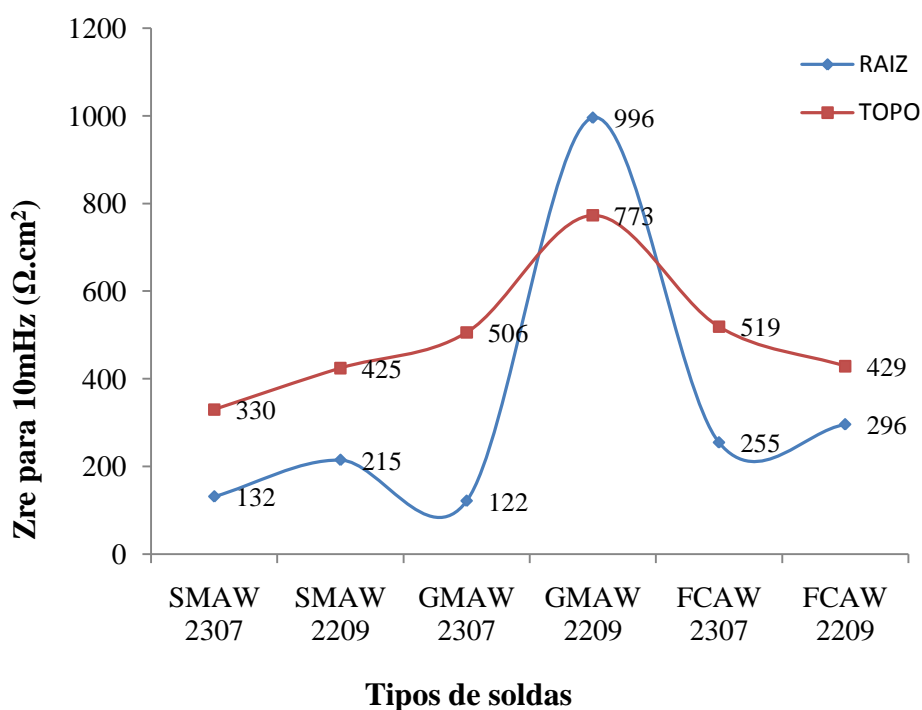
O segundo circuito constituído pelo arranjo  $([R_1(CPE_1 || R_2) (CPE_2 || R_3)])$ , cujo  $CPE_2$  é o elemento de constante de fase em relação à interface, paralela com  $R_3$  que é a resistência de polarização na interface, foi observado para os restantes das amostras (Figura 27(b)).  $R_1$  é a resistência do eletrólito  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $CPE_1$ ,  $CPE_2$ , são as resistências e elementos de fase dos semicírculos. Cada resistência  $R$  em paralelo com um CPE representa um semicírculo e está associado a um processo físico-químico limitante no sistema sólido/líquido. Os sistemas utilizados no trabalho são apresentados na Figura 36.





**Figura 36:** Circuitos equivalentes às amostras do trabalho.

A Figura 37 mostra os valores médios da parte real de impedância obtidos a 10 mHz em função do processo de soldagem e dos diferentes consumíveis utilizados, para as amostras de raiz e topo de solda



**Figura 37:** Zreal para 10 mHz versus tipos de solda.

De acordo com Lima-Neto, et al (2006), o valor da componente resistiva da impedância medida a uma frequência fixa e na gama das frequências baixas é muito adequado para as rotinas industriais e refere-se à corrosão do revestimento de camada passiva do metal. As amostras de topo apresentaram valores de resistência de polarização mais elevados do que as amostras de raiz da solda, exceto para o processo de soldagem GMAW com o consumível 2209. Além disso, o valor da resistência à corrosão das amostras de topo e

raiz da solda, soldadas pelo processo GMAW com o consumível 2209 é bem superior aos demais.

É possível observar também que as amostras soldadas com o consumível 2209 apresentaram valores de resistência mais elevados do que as amostras soldadas utilizando-se o consumível 2307, indicando que um consumível com maior proporção de níquel aumenta a resistência à corrosão do material. Este comportamento não foi observado para as amostras de topo soldadas pelo processo FCAW, com o consumível 2307, que apresentaram maior resistência de polarização que as amostras soldadas com o consumível 2209. A justificativa para o melhor comportamento das amostras soldadas pelo consumível 2209 seria a maior proporção de Ni e de Mo, elementos que contribuem para o aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. O efeito benéfico da adição de Mo aos aços inoxidáveis em sua resistência à corrosão foi atribuído à presença das espécies  $\text{Mo}^{6+}$  no filme passivo, tornando-o mais estável contra a ruptura causada pelos íons cloretos (PARDO, 2008).

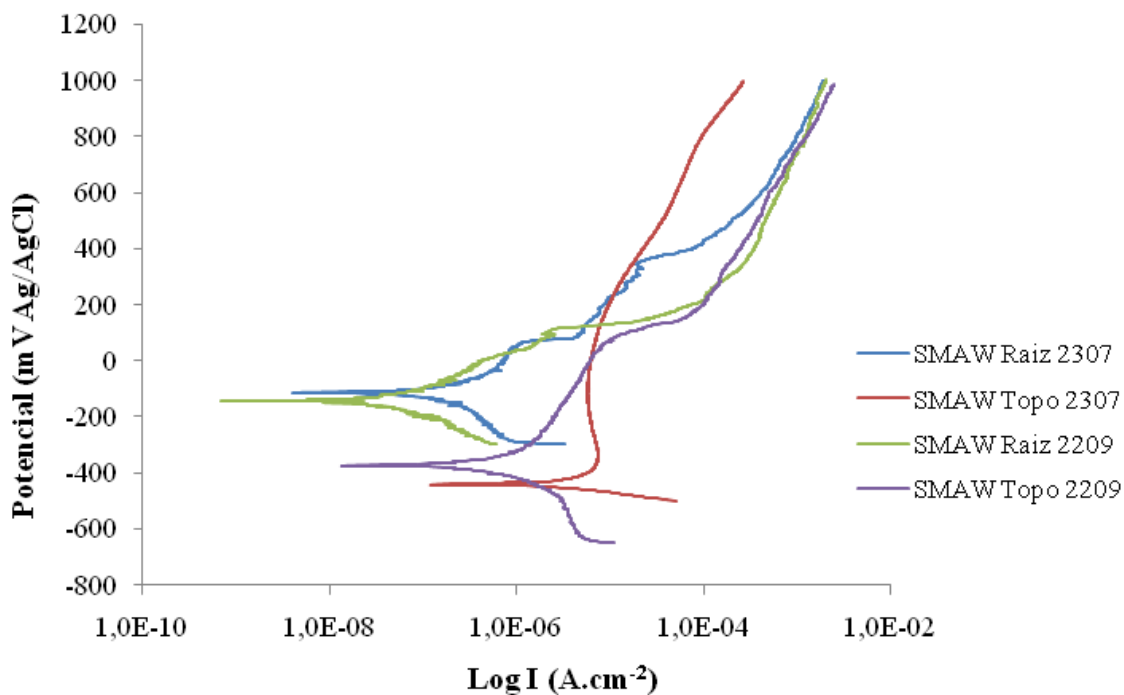
Para a maioria das juntas soldadas, a região de topo apresentou maior resistência à corrosão no meio salino estudado, isto pode ser justificado pela menor diluição desta região e maiores proporções de austenita na superfície das juntas soldadas especificamente pelos processos FCAW e SMAW.

Os fatores que contribuem para as menores resistências à corrosão da região de raiz das juntas soldadas os piores são a maior diluição da solda na raiz, a maior proporção de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos na ZTA na região de raiz da solda e a utilização de backing cerâmico na raiz das juntas soldadas, permitindo a reação do material fundido com o oxigênio, durante o resfriamento, propiciando possíveis reações com Cr e Ni, fragilizando a estrutura da raiz.

### **6.2.3. Polarização Anódica Potenciodinâmica**

Os resultados dos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica que complementam este trabalho são apresentados abaixo, visto que o presente trabalho faz parte de um estudo geral do comportamento eletroquímico das amostras soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

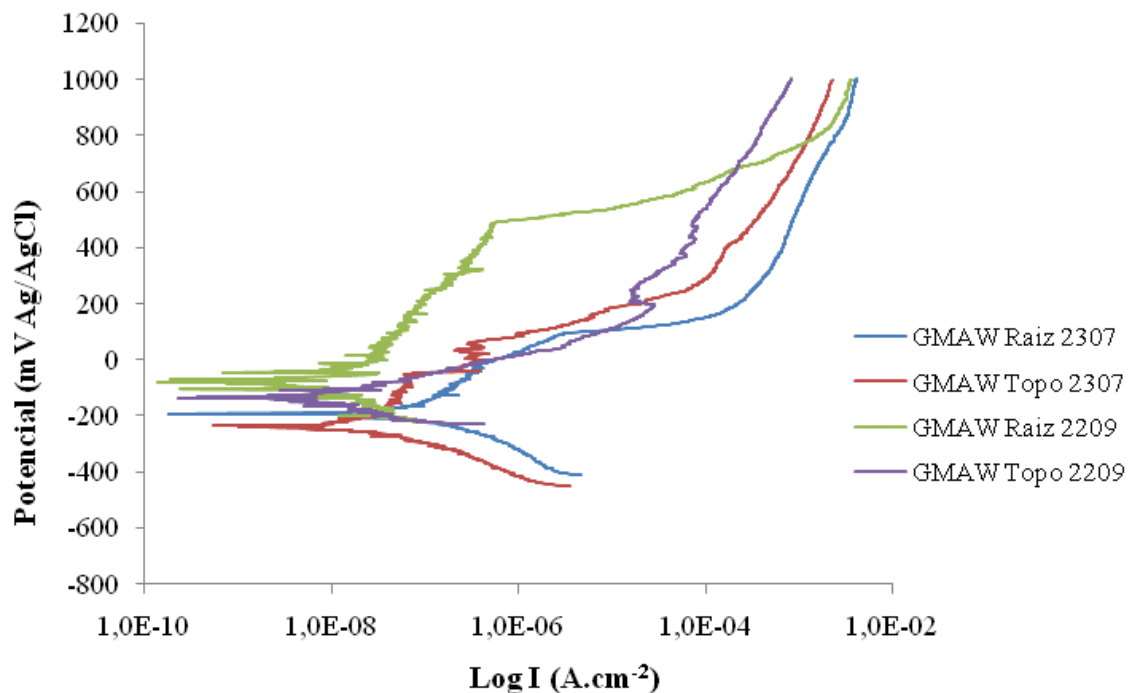
Na Figura 38 são apresentadas as curvas de polarização de um ensaio de cada triplicata das amostras das juntas soldadas pelo processo SMAW utilizando os consumíveis 2307 e 2209 das regiões de raiz e topo da solda.



**Figura 38:** Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de topo e raiz soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

Observa-se que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e o potencial de pite ( $E_p$ ) para a região de raiz das juntas soldadas é maior quando comparados com a região de topo para os dois consumíveis. Este mesmo resultado foi observado por Souza (2012).

As curvas de polarização das amostras soldadas pelo processo GMAW são apresentadas na Figura 39.

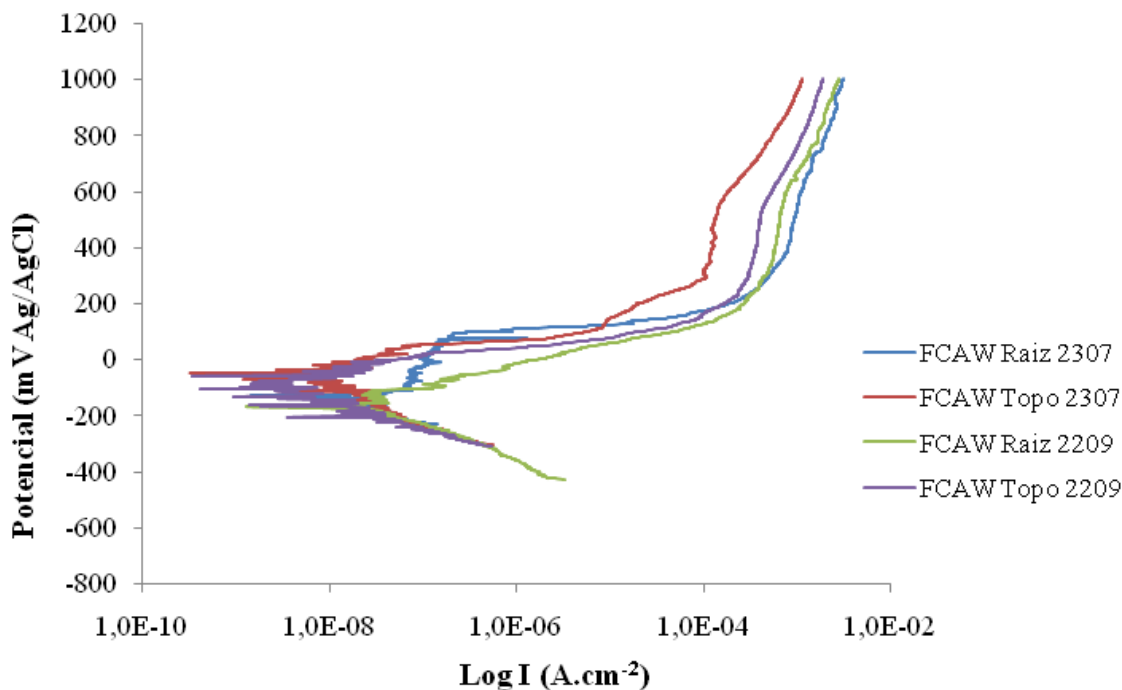


**Figura 39:** Curvas de polarização anódica potenciodinâmica de topo e raiz soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

O potencial de corrosão para as amostras soldadas com o consumível 2209 é maior do que o potencial de corrosão das juntas soldadas com o consumível 2307. O mesmo resultado foi observado por Souza (2012). Para as amostras soldadas com o consumível 2307 o potencial de pite para a amostra da região da raiz é 87mV e para a região de topo 62mV.

Observa-se que as amostras soldadas pelo processo GMAW com consumível 2209 apresentam potencial de pite ( $E_p$ ) de 506mV para a amostra da região de raiz da solda. Quando comparadas com as amostras soldadas com o consumível 2307, as amostras soldadas com o consumível 2209 apresentam maiores potenciais de pite.

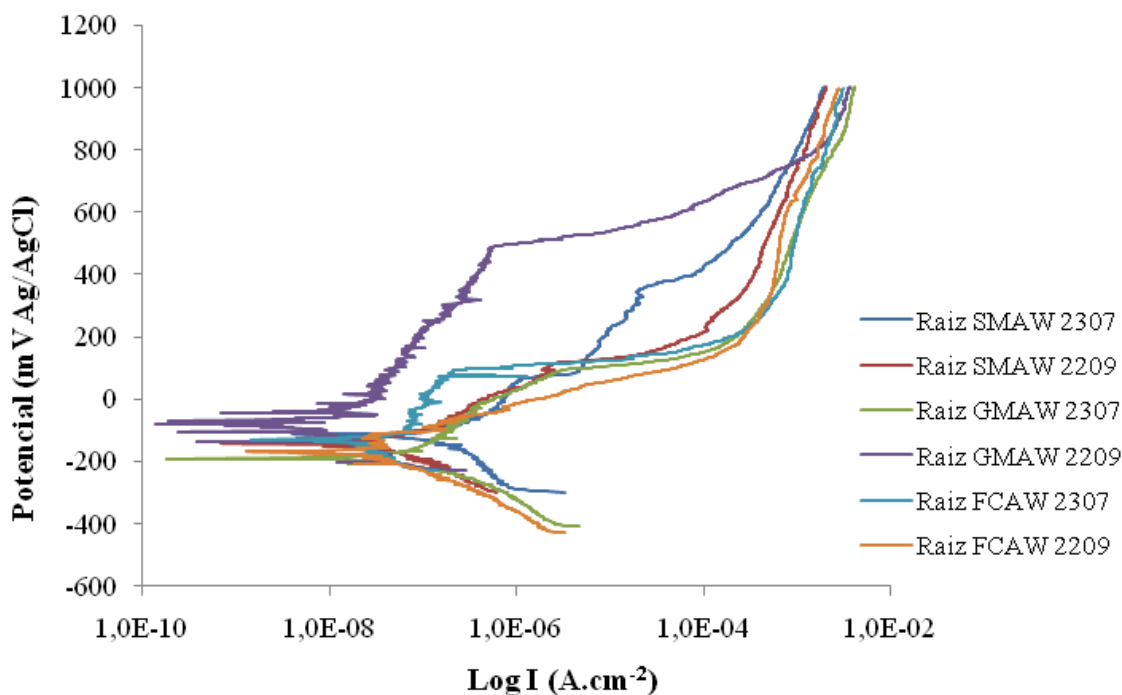
As curvas de polarização das amostras soldadas pelo processo FCAW são apresentadas na Figura 40.



**Figura 40:** Curvas de polarização anódica potenciodinâmica de raiz e topo soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

Observa-se que as amostras soldadas pelo processo FCAW e com os consumíveis 2209 não apresentaram potencial de pite, sendo este normalmente identificado após passivação com densidade de corrente de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Já as amostras soldadas pelo processo FCAW com o consumível 2307 apresentaram potenciais de pite em torno de 92mV e 50mV para raiz e topo respectivamente, indicando que as amostras de raiz possuem maior potencial de pite que a amostras de topo da solda apresentada no gráfico.

A Figura 41 apresenta as curvas de polarização anódica potenciodinâmica comparativas entre os processos de soldagem SMAW, GMAW, FCAW, para as regiões de raiz e os consumíveis 2307 e 2209.

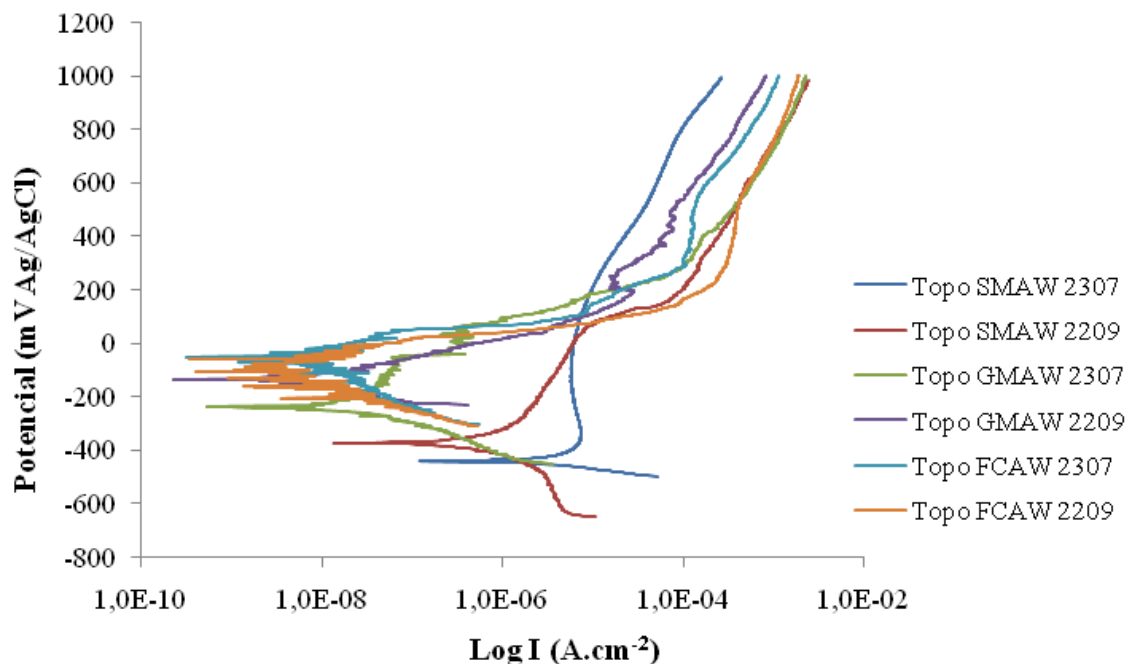


**Figura 41:** Curvas de polarização de raiz soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

Observa-se que a região da raiz das juntas soldadas com o consumível 2307 utilizando-se os processos SMAW e FCAW apresentaram regiões de passivação maiores quando comparadas com as amostras de raiz soldadas com os consumíveis 2209. Uma situação contrária foi observada no caso do processo GMAW, que apresentou uma região de passivação maior para as amostras soldadas com o consumível 2209.

O maior valor do potencial de pite foi verificado para a juntas soldadas pelo processo GMAW e o consumível 2209. Resultado este coerente com o de impedância que fornece maior arco capacitivo para o processo GMAW com o consumível 2209, indicando maior resistência à polarização do material.

A Figura 42 apresenta as curvas de polarização anódica potenciodinâmica comparativas entre os processos de soldagem SMAW, GMAW, FCAW, para as regiões de topo e os consumíveis 2307 e 2209.

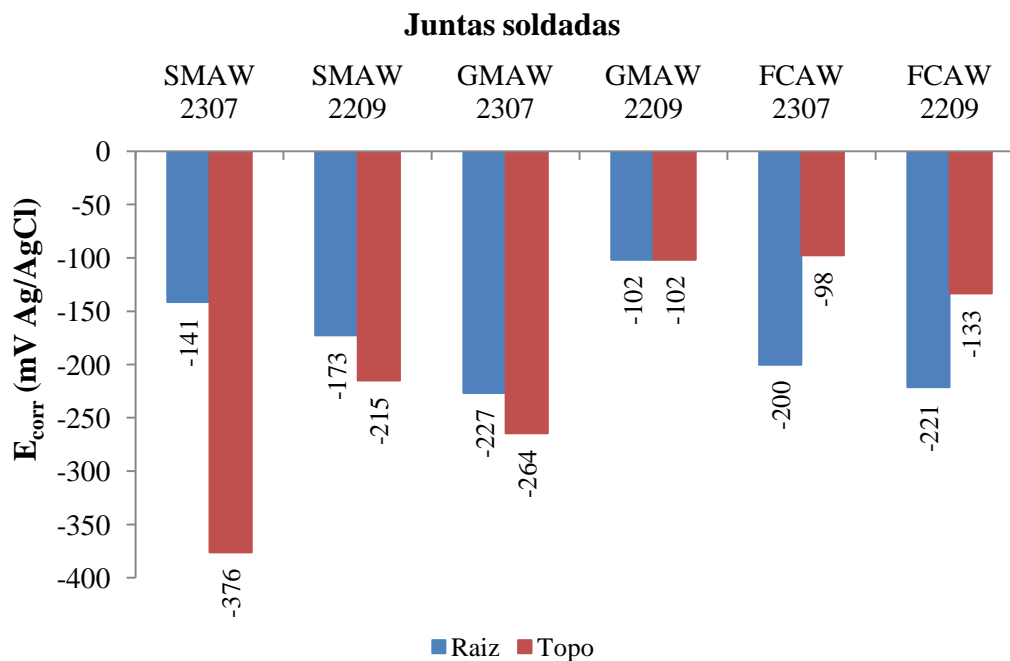


**Figura 42:** Curvas de polarização de raiz soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

Na Figura 42 observa-se que as amostras de topo soldadas com consumível 2307 para os processos SMAW e FCAW apresentaram regiões de passivação maiores quando comparadas com as amostras de topo soldadas pelos consumíveis 2209, que no caso das amostras analisadas nem apresentaram potencial de pite. Situação contrária para o processo GMAW, que apresentou região de passivação maior para as amostras soldadas com consumível 2209.

A junta soldada pelo processo GMAW com o consumível 2307 apresentou um comportamento diferentes das demais amostras. Esta amostra apresentou um potencial de corrosão inferior, e um comportamento que pode ser considerado passivo, com densidade de corrente de passivação inferior a  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Pelo método das tangentes pode-se considerar que esta amostra apresentou o maior potencial de pite de 62mV.

Os valores médios do potencial de corrosão obtidos pelos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica são apresentados na Figura 43.



**Figura 43:** Potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) obtidos para cada condição testada.

Para as amostras soldadas pelo processo SMAW a região de raiz apresentou maior potencial de corrosão que a região de topo das juntas soldadas, para os dois consumíveis testados. Este resultado se assemelha ao encontrado no potencial de circuito aberto.

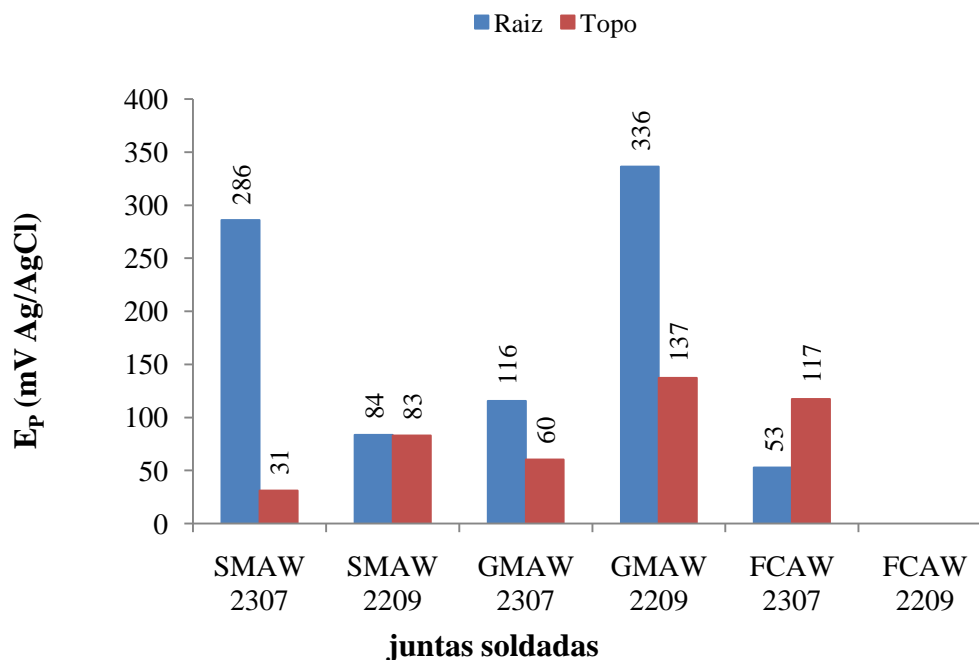
Observou-se que para as juntas soldadas pelo processo FCAW, a região de topo apresentou maior potencial de corrosão do que a região de raiz. O maior potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) tanto para região de topo quanto para região de raiz foi para o consumível 2307.

As juntas soldadas pelo processo GMAW com o consumível 2209 apresentaram o maior valor de potencial, semelhante ao resultado obtido pelo ensaio de potencial de circuito aberto, evidenciando a maior nobreza desta amostra em relação as demais. Este comportamento também foi observado por Souza (2012).

O melhor comportamento das juntas soldadas pelo processo GMAW se justifica pela menor proporção de inclusões não metálicas nas juntas soldadas por esse processo. Já o melhor comportamento das juntas soldadas com o consumível 2209 se justifica pela maior proporção de níquel e molibidênio que são elementos que contribuem para o aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, estabilizando a camada passiva.



Na Figura 44 são apresentados os valores médios dos potenciais de pite das juntas soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW, com os consumíveis 2307 e 2209.



**Figura 44:** Valores médios dos potenciais de pite ( $E_p$ ) obtidos para cada condição testada.

Observa-se que as juntas soldadas pelos processos SMAW e GMAW apresentaram maiores potenciais de pite na região de raiz. Resultado semelhante ao observado por Souza (2012).

Para as juntas soldadas pelo processo GMAW com o consumível 2209 apresentaram potencial de corrosão ( $E_p$ ) maior que as soldadas com o consumível 2307.

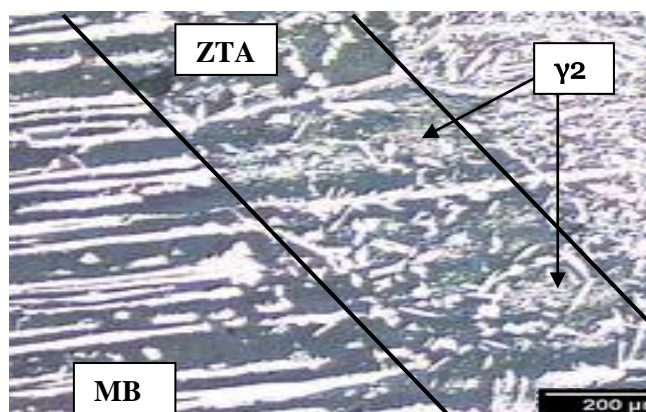
Para as juntas soldadas pelo processo FCAW foi observado um maior potencial de pite para as amostras soldadas com o consumível 2307. Nas juntas soldadas pelo processo FCAW utilizando o consumível 2209 não foi possível observar potencial de pite para nenhuma das triplicatas analisadas. Foi observado também que a maioria das juntas soldadas pelo processo FCAW apresentaram curvas características de corrosão generalizada.

O melhor comportamento das juntas soldadas pelo processo GMAW se justifica pela menor proporção de inclusões não metálicas nas juntas soldadas por esse processo. Já o melhor comportamento das juntas soldadas com o consumível 2209 se justifica pela maior proporção de níquel e molibdênio que são elementos que contribuem para o aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, estabilizando a camada passiva.

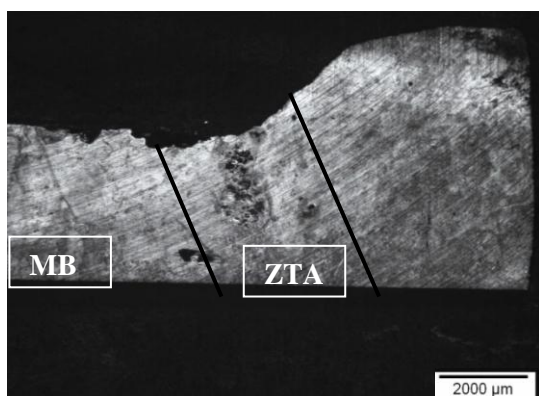
### 6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS ENSAIO ELETROQUÍMICO

#### 6.3.1. Microscopia Óptica (MO)

Após os ensaios eletroquímicos de polarização anódica potenciodinâmica as amostras foram analisadas por microscopia óptica e suas imagens são mostradas nas Figuras 45 a 56.



(a) SMAW 2307 ZTA Raiz 100x antes ensaios eletroquímicos.



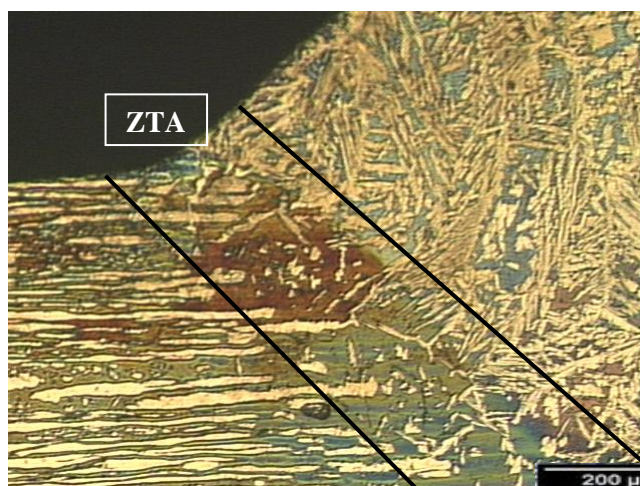
(b) SMAW 2307 Raiz - 12,5x



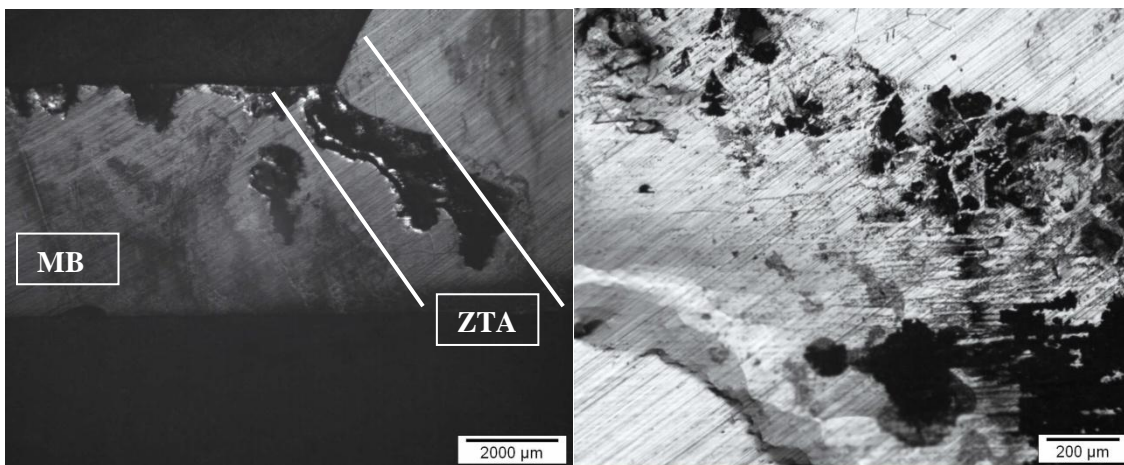
(c) SMAW 2307 Raiz/ZTA - 100x

**Figura 45:** Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307, antes e após ensaios eletroquímicos.

As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas. A corrosão aconteceu de forma localizada predominantemente na ZTA, que apresenta austenita Secundária ( $\gamma_2$ ) no interior dos grãos ferríticos, principalmente na região de raiz, onde se tem um reaquecimento dos passes subsequentes, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 45a).



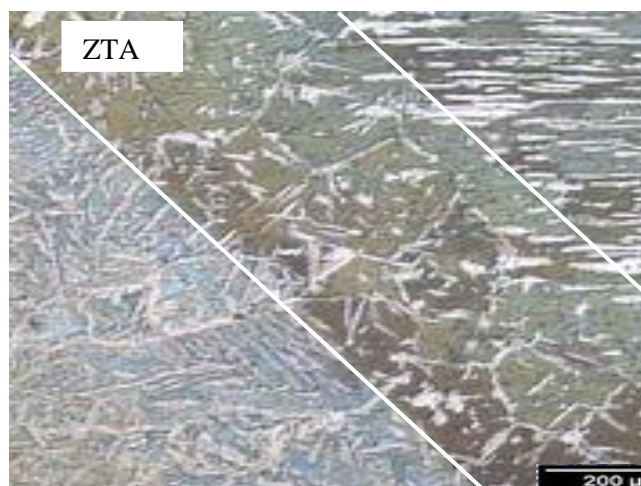
(a) SMAW 2307 ZTA Topo 100x antes ensaios eletroquímicos.



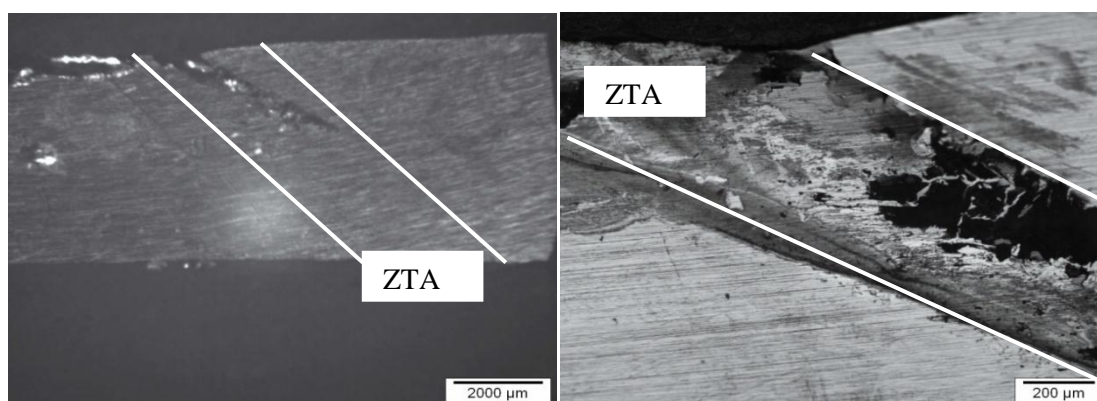
(b) SMAW 2307 Topo/ZTA e MB - 12,5x      (c) SMAW2307 Topo/MB - 100x

**Figura 46:** Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.

As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas. A corrosão aconteceu de forma localizada predominantemente na ZTA, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 46a) e após os ensaios eletroquímicos (Figura 46b).



(a) SMAW 2209 ZTA Raiz 100x antes dos ensaios eletroquímicos.

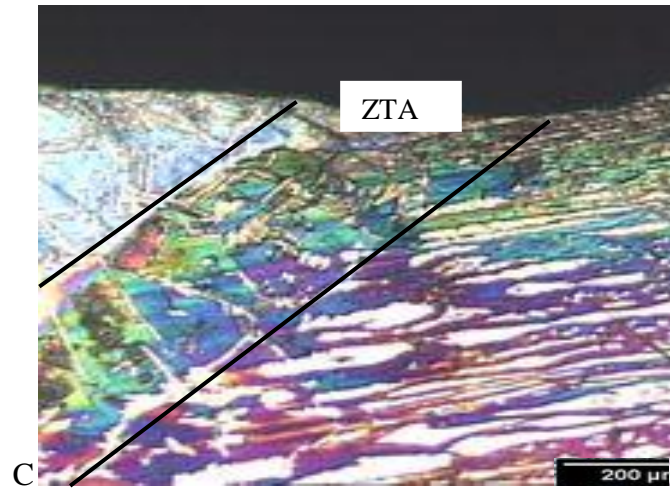


(b) SMAW 2209 Raiz/ZTA - 12,5x      (c) SMAW 2209 Raiz/ZTA - 100x

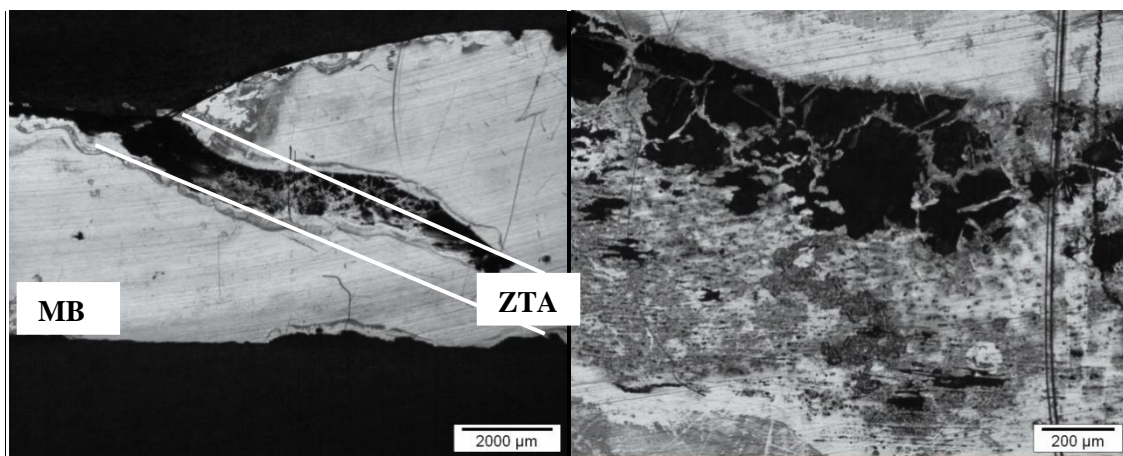
**Figura 47:** Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímicos.

As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas. A corrosão aconteceu de forma localizada predominantemente na ZTA, como pode ser observado nas imagens após os ensaios eletroquímicos (Figura 47c). A corrosão preferencialmente na ZTA se deve à presença de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos, principalmente na região de raiz, onde se tem um reaquecimento dos passes subsequentes, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 47a).





(a) SMAW 2209 ZTA Topo 100x antes dos ensaios eletroquímicos.

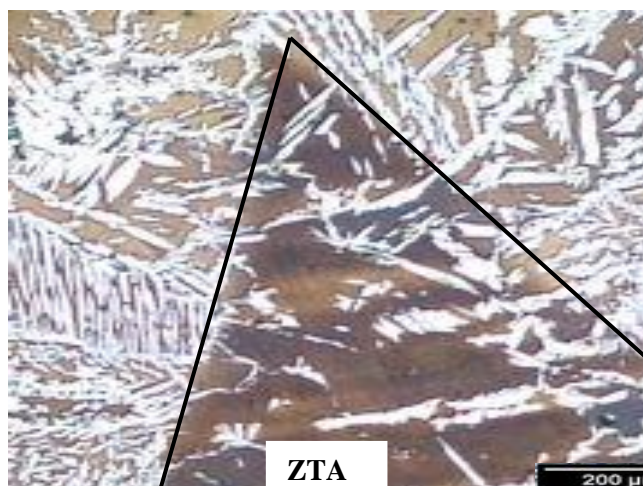


(b) SMAW 2209 Topo/ ZTA – 12,5x

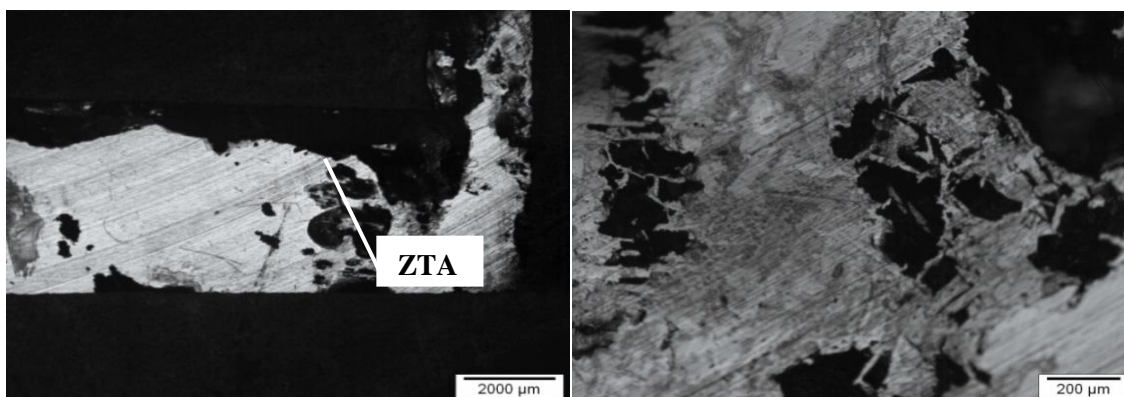
(c) SMAW 2209 Topo/ZTA - 100x

**Figura 48:** Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímicos.

As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas. A corrosão aconteceu de forma localizada predominantemente na ZTA, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 48a) e após os ensaios eletroquímicos (Figura 48b).



(a) GMAW 2307 ZF/ZTA/ZF Centro de espessura da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.

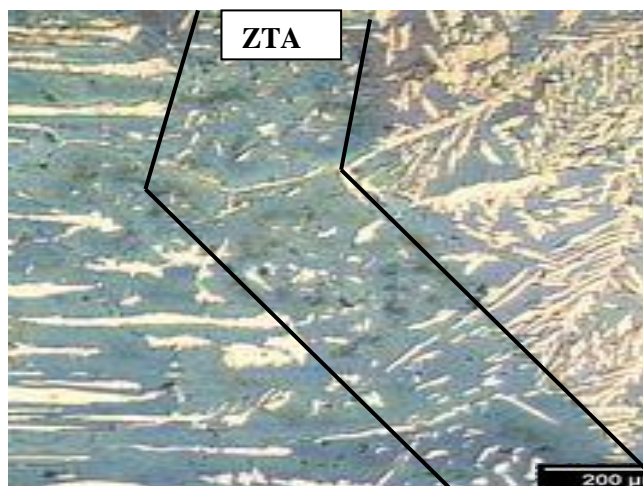


(b) GMAW 2307 Raiz - 12,5x

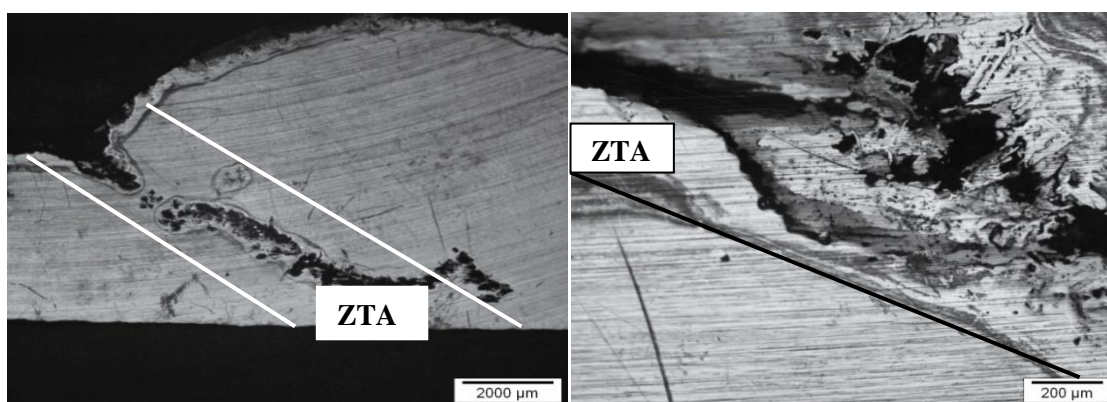
(c) GMAW 2307 Raiz/ZTA – 100x

**Figura 49:** Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307, após ensaios eletroquímicos.

As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas após ensaio eletroquímico. A corrosão aconteceu de forma localizada predominantemente na ZTA, como pode ser observado na Figura 49b e 49c. Percebeu-se que o ataque aconteceu de forma seletiva na fase ferrita, devido a presença de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos, principalmente na região de raiz, onde se tem um reaquecimento dos passes subsequentes, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 49a).



(a) GMAW 2307 MB/ZTA/ZF Topo da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.



(b) GMAW 2307 Topo/ZF e ZTA - 12,5x      (c) GMAW 2307 Topo/ZTA - 100x

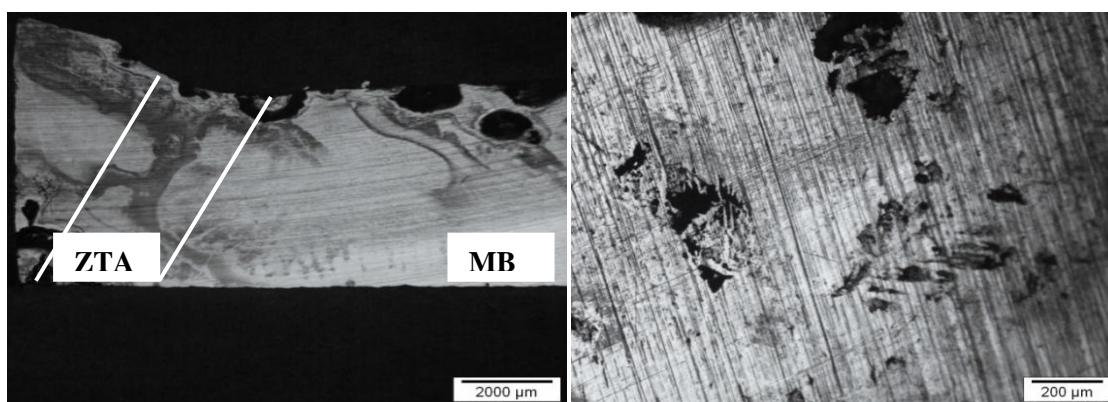
**Figura 50:** Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307, antes e após ensaios eletroquímicos.

As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas. A corrosão aconteceu de forma localizada predominantemente na ZTA como pode ser observado nas imagens após os ensaios eletroquímicos (Figura 50b).





(a) GMAW 2209 ZTA Raiz da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.



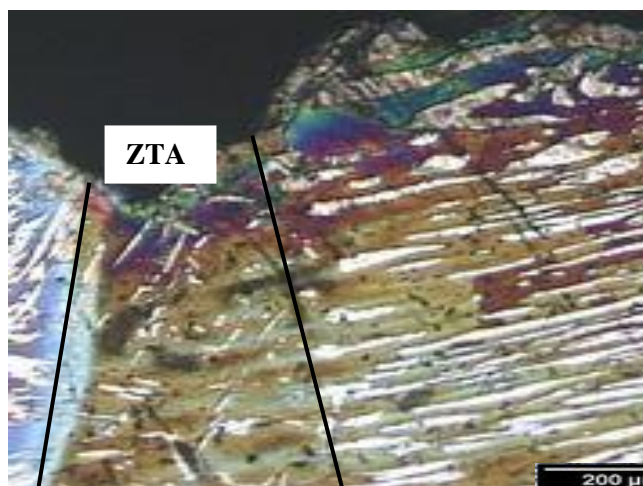
(b) GMAW 2209 Raiz/ZTA – 12,5x

(c) GMAW 2209 Raiz/ZTA - 100x

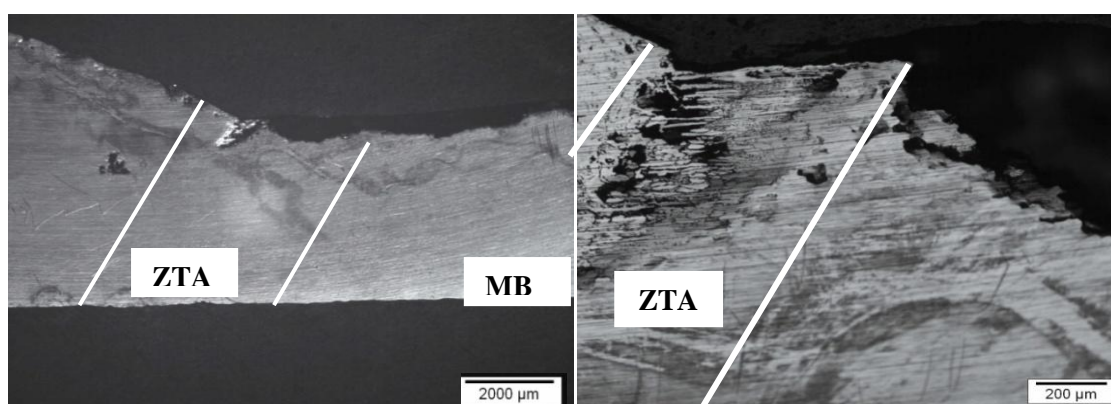
**Figura 51:** Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímico.

As micrografias após os ensaios eletroquímicos revelam ataque corrosivo nas amostras avaliadas, como observado na Figura 51b. A corrosão na ZTA se deve à presença de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos, principalmente na região de raiz, onde se tem um reaquecimento dos passes subsequentes, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 51a).





(a) GMAW 2209 ZTA Topo da solda 100x antes dos **ensaios eletroquímicos**.

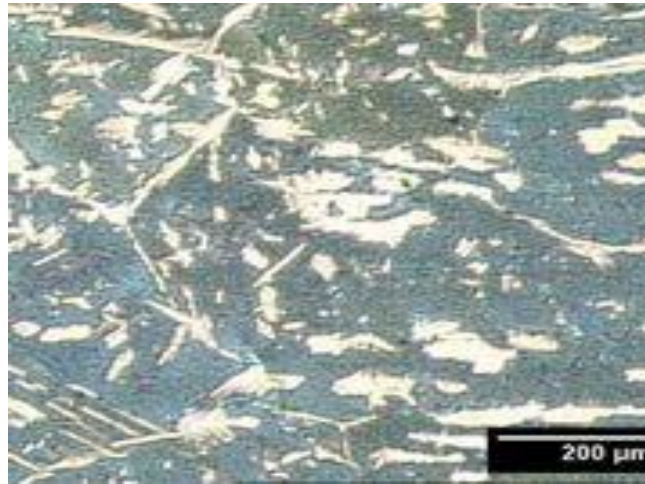


(b) GMAW 2209 Topo/ZF e ZTA 12,5x

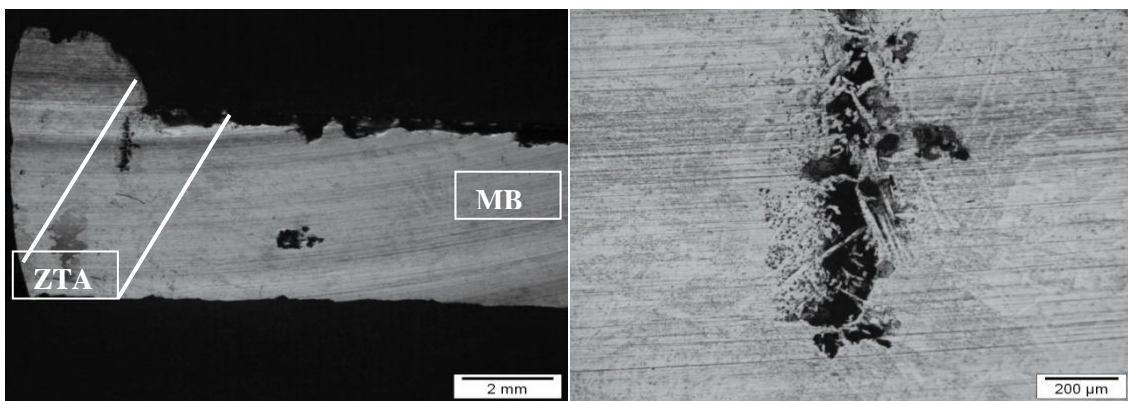
(c) GMAW 2209 Topo/ZTA - 100x

**Figura 52:** Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2209, antes e após ensaios eletroquímico.

As micrografias após os ensaios eletroquímicos revelam ataque corrosivo nas amostras avaliadas. Com corrosão de forma localizada na ZTA como pode ser observado nas imagens após os ensaios eletroquímicos (Figura 52b e 52c).



(a) FCAW 2307 ZTA Raiz da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.

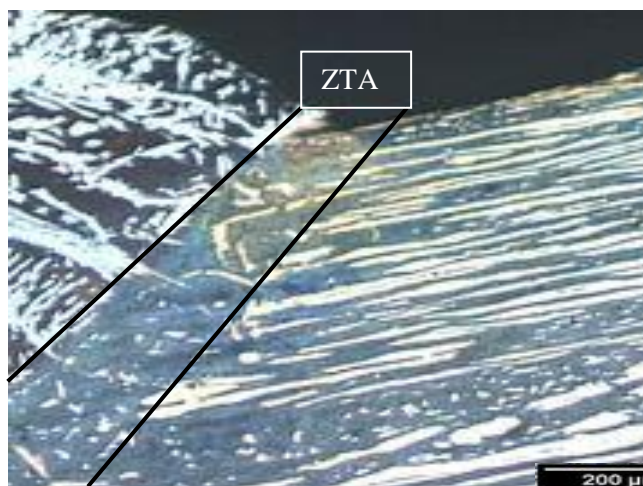


(b) FCAW 2307 Raiz - 12,5x

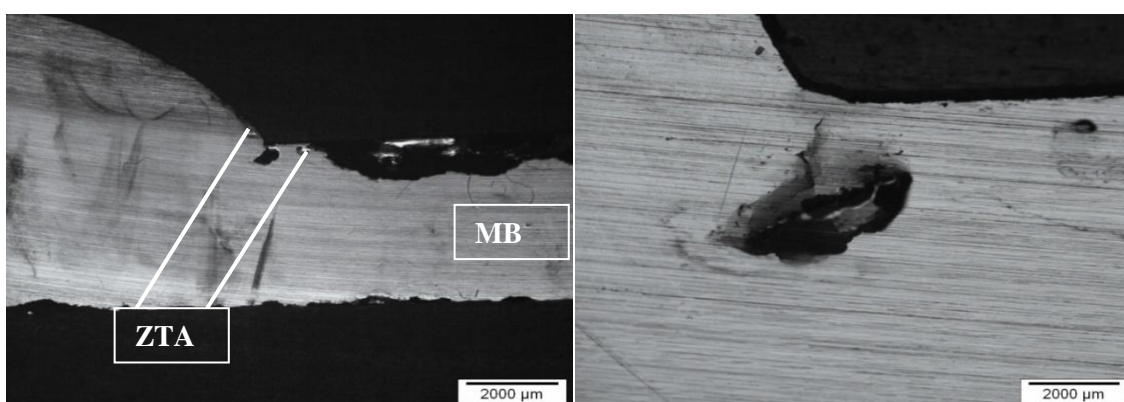
(c) FCAW 2307 Raiz/ZTA - 100x

**Figura 53:** Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307, após ensaios eletroquímicos.

As micrografias após os ensaios eletroquímicos revelam ataque corrosivo nas amostras avaliadas. Com corrosão de forma localizada na ZTA, justificada pela presença de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos, principalmente na região de raiz, onde se tem um reaquecimento dos passes subsequentes, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 53a).



(a) FCAW 2307 ZTA Topo da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.

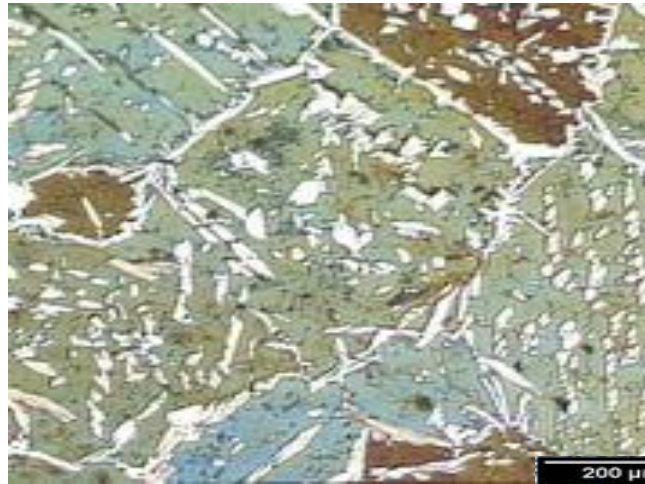


(b) FCAW 2307 Topo/ZTA - 12,5x

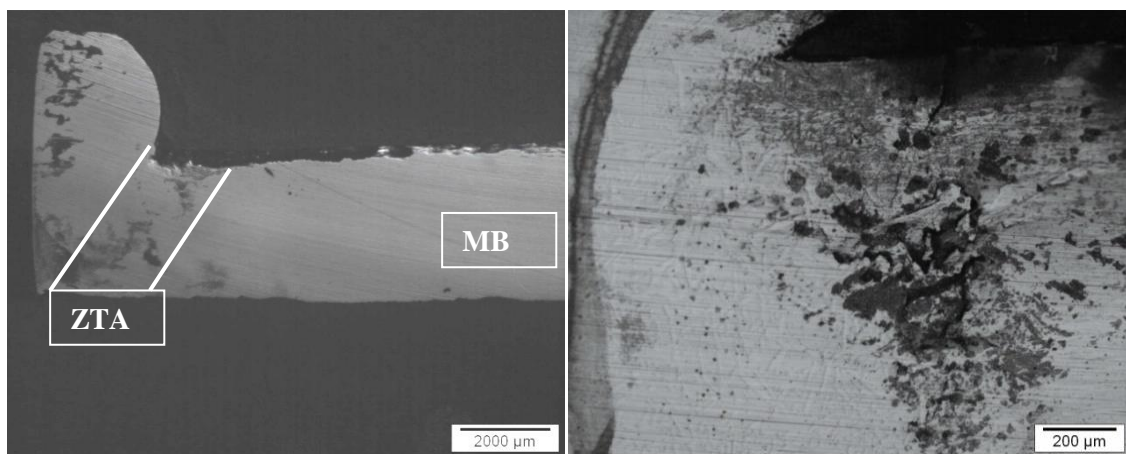
(c) FCAW 2307 Topo/ZTA - 100x

**Figura 54:** Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307, após ensaios eletroquímicos.

As micrografias após os ensaios eletroquímicos revelam ataque corrosivo nas amostras avaliadas. Com corrosão de forma localizada na ZTA como pode ser observado nas imagens após os ensaios eletroquímicos (Figuras 54b e 54c).



(a) FCAW 2209 ZTA Raiz da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.



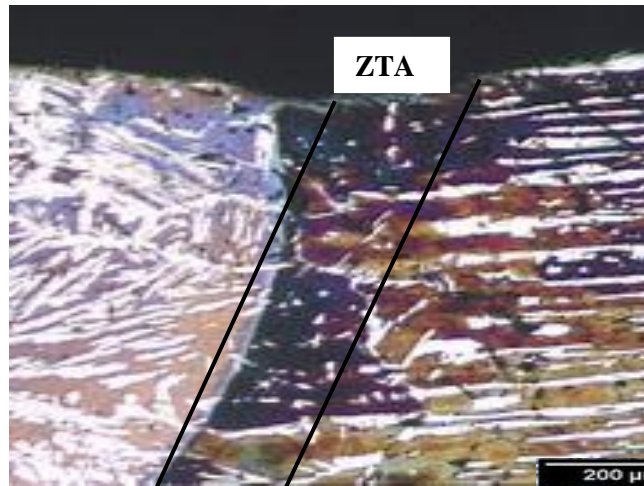
(b) FCAW 2209 Raiz - 12,5x

(c) FCAW 2209 Raiz/ZTA - 100x

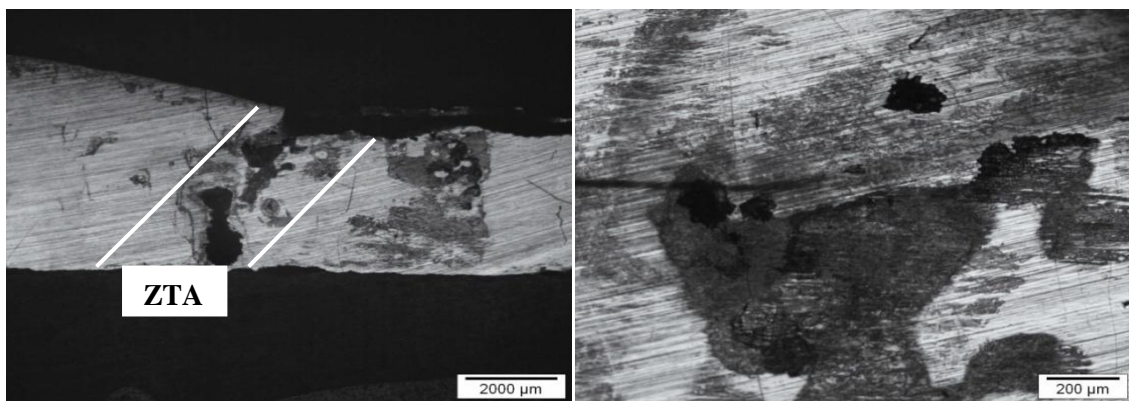
**Figura 55:** Micrografias ópticas das amostras de raiz soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2209, após ensaios eletroquímicos.

As micrografias após os ensaios eletroquímicos revelam ataque corrosivo nas amostras avaliadas. Com corrosão de forma localizada na ZTA (Figuras 55b e 55c), justificada pela presença de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos, principalmente na região de raiz, onde se tem um reaquecimento dos passes subsequentes, como pode ser observado nas imagens antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 55a).





(a) FCAW 2209 ZTA Topo da solda 100x antes dos ensaios eletroquímicos.



(b) FCAW 2209 Topo/ZTA - 12,5x

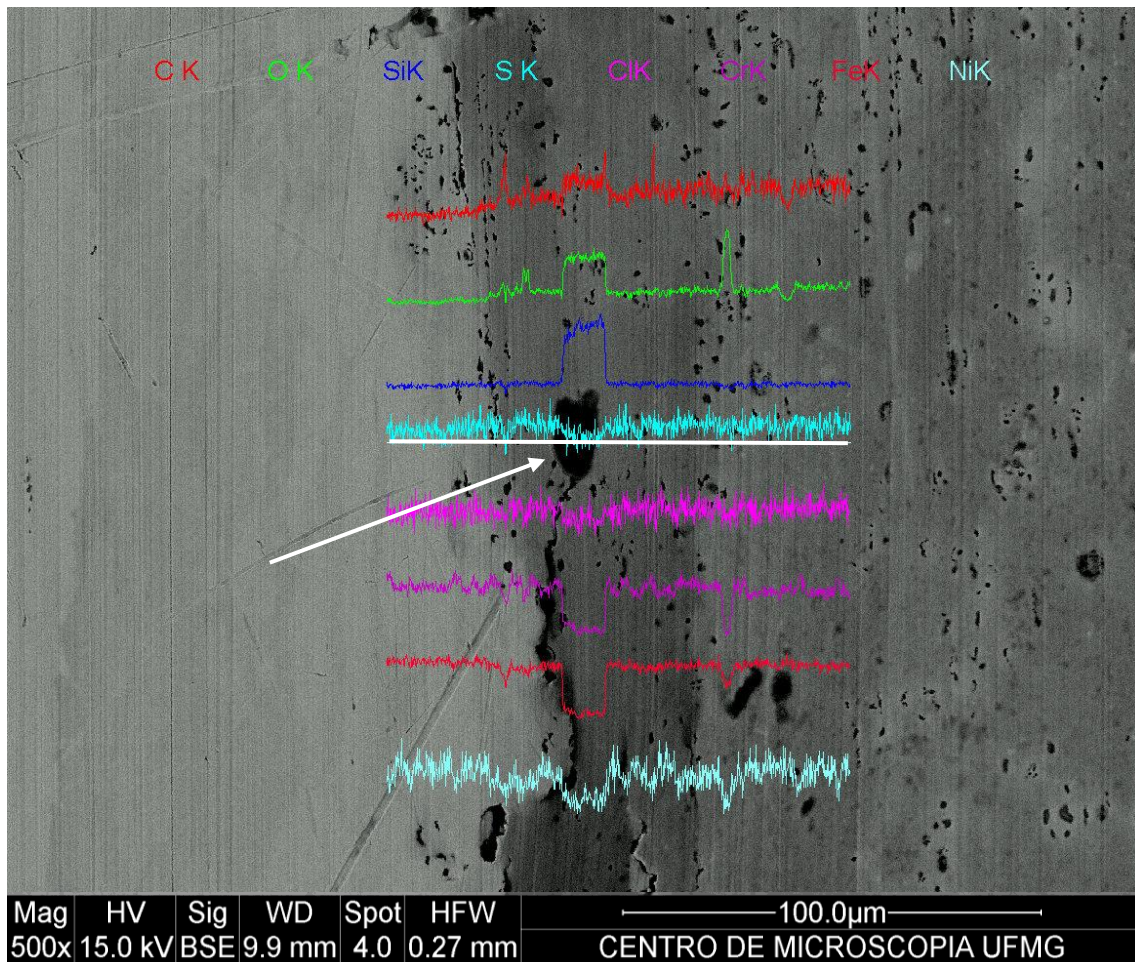
(c) FCAW 2209 Topo/ZTA - 100x

**Figura 56:** Micrografias ópticas das amostras de topo soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2209, após ensaios eletroquímicos.

A corrosão aconteceu de forma localizada na ZTA, com características de corrosão seletiva da fase ferrita, identificada pela parte mais escura da estrutura do material. As micrografias revelam que, de uma maneira geral, as amostras de topo soldadas pelo processo FCAW apresentaram-se menos atacadas que as soldadas pelos processos SMAW e GMAW, sugerindo o comportamento de corrosão generalizada.

### 6.3.2. Microscopia eletrônica de varredura com EDS

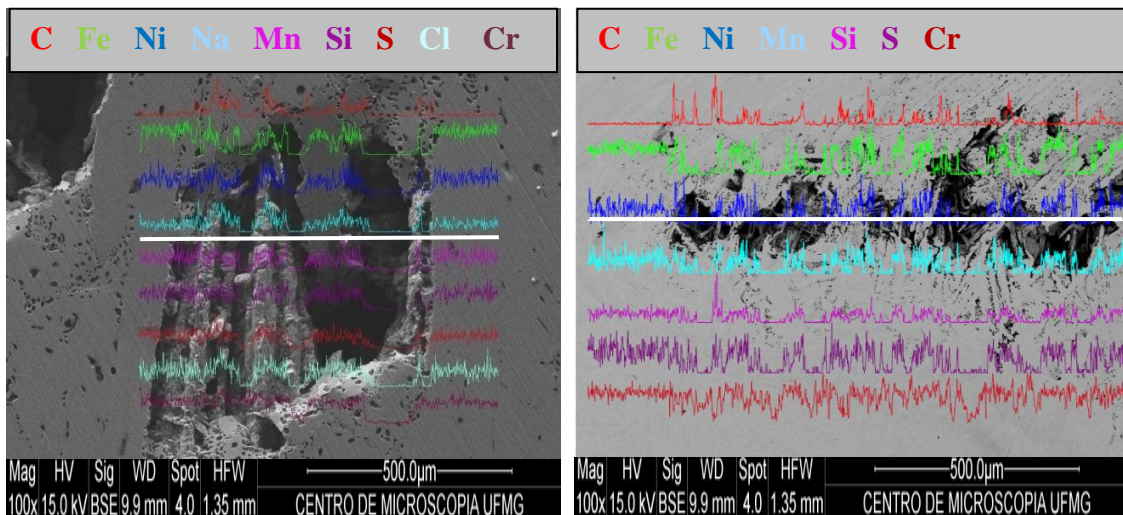
Após ensaio eletroquímico as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com análise de EDS para verificar a variação dos elementos constituintes das juntas nas áreas corroídas. As Figuras 57 a 59 apresentam estes resultados.



**Figura 57:** Micrografia eletrônica de varredura da raiz da junta soldada pelo processo SMAW 2307

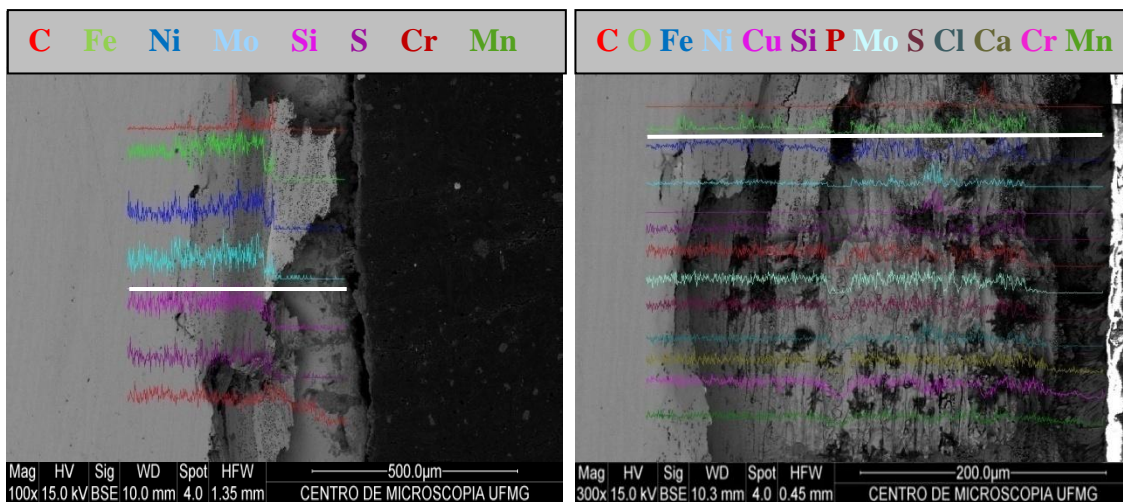
Observa-se pela micrografia que nos pontos onde ocorre a corrosão, por onde a análise de EDS é feita, um decréscimo das concentrações dos constituintes Cr e Ni, elementos que atuam na proteção contra corrosão do material.





(a) GMAW 2307 Raiz

(b) GMAW 2307 Topo

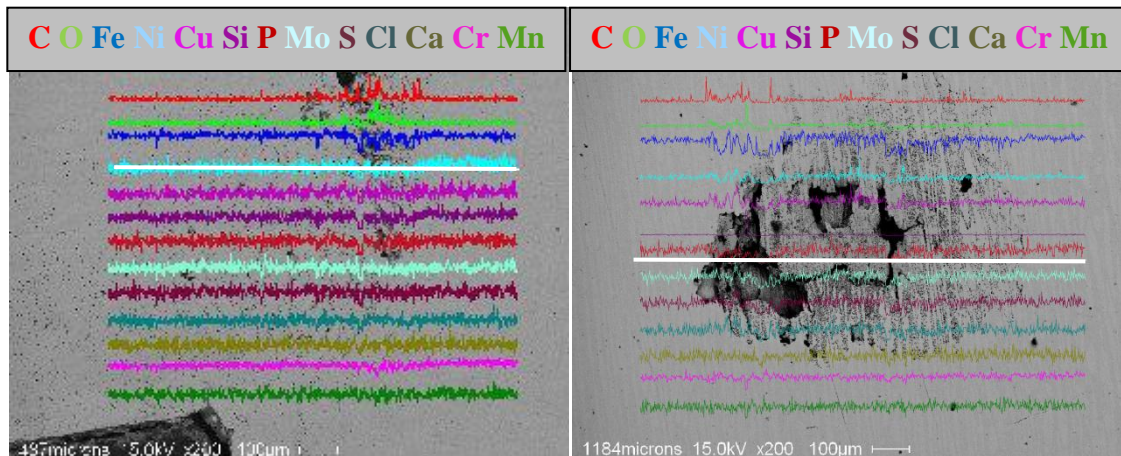


(c) GMAW 2209 Raiz

(d) GMAW 2209 Topo

**Figura 58:** Micrografia eletrônica de varredura da raiz e topo das juntas soldadas pelo processo GMAW

Observa-se na região de análise de EDS um decréscimo dos constituintes Ni e Cr nas regiões onde ocorre a corrosão no material.



(a) FCAW 2307 Raiz

(b) FCAW 2307 Topo

**Figura 59:** Micrografia eletrônica de varredura da raiz e topo das juntas soldadas pelo processo FCAW 2307.

Nas juntas soldadas pelo processo FCAW, não foi possível visualizar a variação dos constituintes Ni e Cr nas áreas analisadas por EDS, sugerindo o comportamento de corrosão generalizada.



## 7. CONCLUSÕES

À partir deste trabalho foi possível avaliar a resistência à corrosão de juntas soldadas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, submetidos aos processos de soldagem SMAW, GMAW e FCAW.

Com relação ao parâmetro termodinâmico do potencial de corrosão, as juntas soldadas pelo processo GMAW, tanto na região de raiz como na região do topo da solda, apresentaram os valores mais elevados do potencial de corrosão, indicando a menor tendência à corrosão destas amostras.

Para os processos GMAW e FCAW, os valores do potencial de corrosão foram maiores para a região do topo da solda em relação à raiz, indicando a menor tendência à corrosão da região do topo. Este resultado foi confirmado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde as amostras de topo apresentaram maior resistência à corrosão quando comparadas com as amostras de raiz da solda provavelmente devido à menor diluição das amostras de topo.

As amostras soldadas com o consumível 2209 apresentaram melhor resistência à polarização indicando que a maior proporção de níquel e molibidênio do consumível conferem maior resistência à corrosão às juntas soldadas do aço lean duplex UNS S32304, usando-se os processos SMAW e GMAW.

As amostras soldadas pelo processo GMAW com o consumível 2209 apresentaram melhor resistência à corrosão do que as amostras soldadas pelos outros processos, apresentando o maior valor de potencial de corrosão e da resistência de polarização, devido ao menor nível de inclusões não metálicas do processo GMAW e provavelmente devido à maior proporção de Ni e Mo do consumível.

No caso das juntas soldadas pelo processo SMAW, foram obtidas duas constantes de tempo e a presença de dois arcos no diagrama de Nyquist apenas para as juntas soldadas com o consumível 2209, tanto para a região da raiz como para a região do topo da solda. Para as juntas soldadas com o consumível 2307, apenas um arco capacitivo foi observado. Este resultado indica que as juntas soldadas com o consumível 2209

apresentam mais de uma interface operante no processo corrosivo, provavelmente devido a camada de passivação.

Todas as amostras soldadas pelo processo GMAW apresentaram duas constantes de tempo e dois arcos capacitivos no diagrama de Nyquist, independente do consumível utilizado, evidenciando um processo corrosivo à altas frequências e um mecanismo à baixas frequências.

No caso das juntas soldadas pelo processo FCAW, foram evidenciados dois máximos na curva do ângulo de fase em função da frequência. O ângulo máximo à altas frequências foi de  $70^{\circ}$  e o máximo observado abaixas frequências foi de  $70^{\circ}$  para a região de topo soldada com o consumível 2209, de  $60^{\circ}$  para a região de raiz soldada com o consumível 2209 e para a região de topo soldada com o consumível 2307. A junta soldada com o consumível 2307, região da raiz, apresentou um máximo à baixas frequências em um ângulo intermediário entre  $60^{\circ}$  e  $70^{\circ}$ . Os dois máximos na curva do ângulo de fase no diagrama de Bode significam dois arcos capacitivos no diagrama de Nyquist e duas interfaces de reação.

Utilizando a técnica de polarização anódica potenciodinâmica, observou-se que as amostras soldadas pelo processo GMAW apresentam regiões de passivação maiores, com maior potencial de pite e menores valores de densidade de corrente de passivação, mostrando-se o processo de soldagem que conferiu maior resistência à corrosão localizada das juntas soldadas do aço lean duplex UNS S32304.

O processo de soldagem GMAW apresentou melhor resultado de resistência à corrosão para o aço lean duplex UNS S32304, nas duas técnicas eletroquímicas em que foi submetido, a impedância eletroquímica e a polarização anódica potenciodinâmica, devido ao menor nível de inclusões não metálicas encontrado nas amostras.

Após os ensaios eletroquímicos, as amostras apresentaram corrosão acentuada na ZTA em todos os processos de soldagem, independente do consumível utilizado.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica potenciodinâmica das seções transversais das juntas soldadas em diferentes meios como o licor preto da indústria de papel e celulose, visando aplicações industriais do aço;
  
- Realizar a espectroscopia de impedância eletroquímica variando as condições de ensaio, como adicionar agitação ou utilizar eletrodo rotatório para verificar a existência de controle difusional do processo corrosivo;
  
- Realizar testes de imersão em solução salina, e em soluções de licor branco e negro da indústria de papel e celulose.
  
- Realizar medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica de juntas soldadas sem e com o óxido formado no processo de soldagem em diferentes meios.
  
- Realizar análises para identificação da distribuição dos elementos químicos do aço nas diferentes regiões (metal base, zona afetada pelo calor e zona fundida) após o processo de soldagem e comparar com a distribuição original dos elementos químicos no aço.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINOX Associação Brasileira de Aço Inoxidável. Disponível em: <http://www.abinox.org.br/aco-inox-estatisticas-anuais.php>. Acesso em: 22 de Março de 2012.

ALVAREZ, S.M.; BAUTISTA A. & VELASCO, F. Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions. *Corrosion Science*. v.53, p.1748–1755, 2011.

ARMAS, A. I. Duplex Stainless Steel: Brief History and Some Recent Alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*. v.1, p. 51-57, 2008.

ASME IX 2010. ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section IX: Welding and Brazing Qualifications. ASME, 2010

ASTM. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Designation: G 5 – 94. 1999.

BARD, A. J.; FLAUKNER, L. R. Electrochemistry methods: fundamentals and applications. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, p. 368-388, 2001.

BAUTISTA, A.; et al. Corrosion performance of welded stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Construction and Building Materials*. v. 21, p. 1267–1276, 2007.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Eletroquímica: Princípios métodos e aplicações. Livraria Almedina. Coimbra, 1993.

CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável: Aplicações e Especificações. Acesita, 2001.

CARDOSO JUNIOR, R. *Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW E FCAW*.

2012. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

CARDOSO JUNIOR, R., et al. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte 1: propriedades mecânicas. *Soldagem & Inspeção*, São Paulo, v. 17, n. 4, p. 306-316, 2012.

CASTELETTI, L.C.; et al. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis com Nb endurecíveis por precipitação. *REM: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v.63, p.091-095, 2010.

CHARLES, J.; FARIA, R.A. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: Uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelormittal. Acesso em 20 de Março de 2010. Disponível em: [http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg\\_247-254.pdf](http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_247-254.pdf).

DENG B.; et al. Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101. *Corrosion Science*, v. 52, n. 3, p. 969-977, 2010.

DUNN, J. J.; BERGSTROM, D. S. Development of a new “lean” duplex stainless steel, AL 2003™ Alloy (UNS S32003). *Stainless steel world*. p. 44-49. December 2003. Acesso em: 12 de Julho de 2011. Disponível em: [www.stainless-steel-world.net](http://www.stainless-steel-world.net).

ELINOX – Aço Inoxidável. Disponível em: [http://www.elinox.com.br/index.php?option=com\\_content&task=view&id=16&Itemid=95](http://www.elinox.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=16&Itemid=95). Acesso em: 06 de Maio de 2011.

FARIA, R. A.; et al. Produção de aços inoxidáveis duplex na Arcelormittal Inox Brasil. Artigo Publicado nos Anais do X Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável. 2010.

FEDELE, R. Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido. Artigo publicado na Revista Soldagem & Inspeção – Ano 6. Nº 1 –

Suplemento Técnico BR - Trabalho apresentado no XXV CONSOLDA Congresso Nacional de Soldagem Belo Horizonte/1999.

FERNANDES, A. P.; NETO, J. T. M.; BRAGA, E. M. Identificação microestrutural da zona fundida de soldas de aço inoxidável. Artigos Técnicos – GETSOLDA, 2006.

FONTES, T. F. *Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52 N+*. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

FORTES, C.; VAZ, C. T. Eletrodos revestidos ok. ESAB. p. 64, 2005.

FORTES, C.; VAZ, C. T. Soldagem MIG/MAG. ESAB. p.133, 2005.

FREDRIKSSON, W.; EDSTRÖM, K.; OLSSON, C.-O.A. XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.4432 and the lean duplex 1.4162. *Corrosion Science*. v. 52, p. 2505–2510, 2010

GAO, J. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*. v. 54, p. 5830–5835, 2009.

GENTIL, V. Corrosão. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIRALDO, C. P. S. Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. 2001. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2001.

GUNN R. N. Duplex stainless steels – microstructure, properties and applications. Cambridge: Abbingon Publishing; 2003. *Apud*: TAVARES, S. S. M., et al. Failure analysis of duplex stainless steel weld used in flexible pipes in off shore oil production. *Engineering Failure Analysis* 17, p. 1500–1506. 2010.

JOSEFSSON, B. Phase transformation in duplex steel and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment. *Proc. Stainless Steels '91*. Chiba, ISIJ. p. 1069-1076. 1991.

KIM, T.; et al. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Corrosion Science* v. 53, p. 1939–1947, 2011.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. *Corrosion Science*. v. 53, p. 776–783, 2011.

LAPEC, Laboratório de pesquisa em corrosão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Campus do Vale. Escola de Engenharia. Departamento de Metalurgia. Porto Alegre – RS. Disponível em: [http://www.ufrgs.br/lapec/cariboost\\_files/passividade.pdf](http://www.ufrgs.br/lapec/cariboost_files/passividade.pdf). Acesso em 15 de Março de 2012.

LIMA, D. B. P. L. de. *Efeitos da energia de soldagem na microestrutura do Aço inoxidável superduplex UNS S32750*. 2011. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2011.

LIMA, E. J.; BRACARENSE, A. Q. Soldagem robotizada com eletrodo revestido utilizando controle de comprimento do arco elétrico com compensação da temperatura do eletrodo. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v.4, n.2, p. 33-38, 2007.

LIMA-NETO, P. de.; et al. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment. *Journal of Applied Electrochemistry*. v. 36, p.375–383, 2006.

LO, I-H; TSAI, W. Effect of selective dissolution on fatigue crack initiation in 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, v. 49, p. 1847-1861, 2007.

LONDOÑO, A. J. R. *Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*. 1997. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola politécnica da Universidade de São Paulo - USP. São Paulo. 1997.

LOTHONGKUM, G.; et al. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5wt% NaCl solution. *Corrosion Science*. v.48, p. 137–153, 2006.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, v. 20, p. 289-305, 1992

MACHADO, I.G. *Soldagem & Técnicas Conexas: Processos*. Porto Alegre: Editado pelo autor, 477 p. 1996.

MAGNABOSCO, R.; GIRÃO, I. F. Caracterização da resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem. Projeto de Pesquisa. Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM. Departamento de Engenharia Mecânica. Centro Universitário da FEI. 2007.

MAGNABOSCO, R. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*. 2001. 181f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2001.

MALIK, A. U.; ANDIJANI, I. N.; SIDDIQI, N. A. Corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels In gulf seawater. 1 Issued as a Technical Report No. SWCC RDC)-20 in September, 1992.

MANTEL, M.; et al. Desenvolvimento de uma nova linha de aços inoxidáveis Duplex ou como o nitrogênio pode reduzir o teor de Níquel, melhorando simultaneamente a resistência à Corrosão e propriedades mecânicas dos aços Inoxidáveis. ABINOX –



Associação Brasileira do aço inoxidável. Artigo Publicado nos Anais do IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável. 2008.

MARCELINO NETO, M. A.; SOBRAL, A. V. C. Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex. 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Materiais 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão Salvador – Bahia. 19 a 21 de agosto de 2002.

MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, A.Q. Soldagem MIG/MAG e com Arame Tubular. In: MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, A.Q. Soldagem: Fundamentos e Tecnologia. 1a. ed., Belo Horizonte: UFMG. p.233-261, 2005.

MENEZES, J. W. A. Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável duplex uns s31803 na condição soldada. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2005.

MODENESI, P. J. Soldabilidade de algumas ligas metálicas. Apostila. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Minas Gerais. 2008.

MODENESI, P. J.; et al. Estudo de alguns parâmetros básicos da soldagem GMAW com transferência por curto-circuito (Evaluation of Basic Parameters of Short-Circuit GMA Welding). *Soldagem & inspeção*. São Paulo, v. 16, n. 1, p.12-21, 2011.

NILSSON, J.O. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In: Conference duplex stainless steel 97. *Proceedings*. The Netherlands, p. 73-82. 1997.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.-O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. *Materials Science and Technology*. v. 11, p. 276-83, 1995.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.-O. Formazione ed effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex. *L'acciaio inossidabile*. v. 1, p. 18-22, 1994.

NILSSON, J.O. Super duplex satainless steels. *Materials science and Technology*. v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

NINGSHEN, S.; MUDALI, U. K. Hydrogen effects on pitting corrosion and semiconducting properties of nitrogen-containing type 316L stainless steel. *Electrochimica Acta*. v.54, p. 6374–6382, 2009.

NSSC. Nippon Steel and Sumikin Stainless Steel Corporation. Duplex Stainless Steel. Ed. 02-1. 09/2010

OKUMURA, T.; TANIGUCHI, C. Engenharia de soldagem e aplicações. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 91p. 1982.

OLIVEIRA, R. O.L.; et al. Avaliação da corrosão nas soldas de aço inoxidável. Técnicos – GETSOLDA, 2007. Acesso em: 10 de Abril de 2011. Disponível em: [http://www.ufpa.br/getsolda/traballos\\_apres/SBPC2007/resumo-sbpc2007\\_ikeda.pdf](http://www.ufpa.br/getsolda/traballos_apres/SBPC2007/resumo-sbpc2007_ikeda.pdf).

PAN, J.; ULFVIN, C.; RIBEIRO, L. O. Estudo eletroquímico de resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis para aplicações como biomateriais. VII Seminário Brasileiro do aço inoxidável. São Paulo. 2004.

PARDO, A.; et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*. v. 50, n. 6, p. 1796-1806, 2008.

PARDO, A.; et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. *Corrosion Science*. v.49, p.510–525, 2007.

PETTERSSON, C. O.; FAGER, S. A. Welding practice for the Sandvik duplex stainless steels SAF 2304, SAF 2205 and SAF 2507. S-91-57-ENG, Abril 1994. Revisado Agosto 1995. Suécia. Acesso em: 10 de Abril de 2011. Disponível em: <http://www2.sandvik.com/sandvik/0140/internet/se01280.nsf/61daa3aae3283d03c12569>

ab004f4aaf/ecd132de31b33bd085256bd5006d666b/\$FILE/Welding%20Practice%20for%20Sandvik%20Duplex.pdf.

POHJANNE, P.; et al. A method to predict pitting corrosion of stainless steels in evaporative conditions. *Journal of Constructional Steel Research*. v. 64, p. 1325–1331, 2008.

PONTE, H. de A. Fundamento da corrosão. Apostila. Disciplina: Eletroquímica aplicada e Corrosão. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. 18p. 2003.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. AMETEK. Basics of electrochemical impedance spectroscopy: application note AC-1. 2008. Acesso em: 15 de abril de 2012. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes>>.

RIBEIRO, R. B.; et al. Análise morfológica da corrosão por pites em aço inoxidável austenítico AISI 310S submetido à exposição em névoa salina. *Revista Matéria*, v. 14, n. 3, p. 957 – 964, 2009.

SANDVIK, Sandvik SAF 2304 – data sheet material S-1871-ENG, 2008. Disponível em: <<http://www.processsystems.sandvik.com/>>. Acesso em: 12 de Abril de 2011.

SANTILLAN, S. N.; et al. Influence of Stainless Steel Weld Microstructure on Its Seawater Corrosion Performance. *Journal of Materials Science and Engineering*. v.5, p.65-70, 2011.

SANTILLAN, S. N.; et al. Corrosion of the heat-affected zone of stainless steel weldments. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. v. 57, n. 4, p.180-184, 2010.

SANTOS, D. C. dos.; MAGNABOSCO, R. Estudo Da Corrosão Seletiva Em Aço Uns S31803 (SAF 2205) em Solução 1 mol/L HCl. IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável 2008. Disponível em: [http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg\\_114-119.pdf](http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_114-119.pdf). Acesso em 02 de Maio de 2011.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. Segunda Edição. John Wiley and Sons, 1996.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R.; WESTIN, E. M. Fracture Toughness of the Lean Duplex Stainless Steel LDX 2101. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.37A, p. 2975- 2981, 2006.

SIEURIN, H.; SANDSTROM, R. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering A*. v. 418, p. 250-256, 2006.

SOUZA, C. S. Avaliação da resistência à corrosão localizada do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldado pelos processos SMAW, GMAW e FCAW. 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

STARLING, C. M. D.; MODENESI, P. J.; BORBA, T. M. D. Caracterização do Cordão na Soldagem FCAW com um Arame Tubular Rutilico (Bead Characterization on FCAW Welding of a Rutilic Tubular Wire). *Soldagem & Inspeção*. São Paulo, v. 14, n. 4, p.298-312, 2009.

SUMAN, R. Estudo da corrosão do Aço inoxidável 316 em meio de água de refrigeração. Trabalho de conclusão de curso. Centro Universitário Estadual da Zona Oeste. Rio de Janeiro. 2010.

TAN, H.; et al. Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. *Corrosion Science*. v.55, p. 368–377, 2012.

TAVARES, S.S.M.; SCANDIAN, C.; PARDAL, J.M.; LUZ, T.S.; SILVA, F.J.. Failure analysis of duplex stainless steel weld used in flexible pipes in off shore oil production. *Engineering Failure Analysis*. v. 17, p. 1500–1506, 2010.

TSAI, W.-T.; CHEN, J.-R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. *Corrosion Science*. v. 49, p. 3659–3668, 2007

VIEIRA, D. H.; et al. Comportamento em corrosão de juntas soldadas de aços inoxidáveis em meios contendo íons cloretos. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. São Paulo, v.3. n.2, p. 6-10, 2006.

VIGNALA, V.; et al. Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels. *Electrochimica Acta*. v.55, p.7118–7125, 2010.

VILLAMIL, R. F. V.; et al. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. *Rev Bras Ortop*. Vol. 37, Nos 11/12 – Nov/Dez, 2002. Pág. 471-476. em: 10 de Abril de 2011. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=331605&indexSearch=ID>

YOUSEFIEH, M.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, A. Influence of Step Annealing Temperature on the Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of SDSS UNS S32760 Welds. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2011.

WALKER, R. A.; GOOCH, T. G. Pitting resistance of weld metal for 22Cr-5Ni ferritic-austenitic stainless steels. *British corrosion journal*. v. 26, n.1, p. 51-9, 1991.

WASSERMAN, F. G.; et al. Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304. INOX 2010 - 10<sup>th</sup> Brazilian Stainless Steel Conference. International Edition. Rio de Janeiro. Acesso em: 10 de Abril de 2011. Disponível em: [http://abinox.com.br/inox-2010/downloads/trabalhos/W4-AgingOnDuplex\(UFF&AMIB\).pdf](http://abinox.com.br/inox-2010/downloads/trabalhos/W4-AgingOnDuplex(UFF&AMIB).pdf).

WEI, Z.; et al. Study of mechanical and corrosion properties of a Fe–21.4Cr–6Mn–1.5Ni–0.24N–0.6Mo duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. v. 497, p. 501–504, 2008.

WESTIN, E. M. *Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101*. 2010. 140f. Thesis (Doctoral in material science). Stockholm, Sweden. 2010.

WESTIN, M. E.; BROLUND, B.; HERTZMAN, S. Weldability Aspects of a Newly Developed Duplex Stainless Steel LDX 2101. *Steel Research International*. v. 79, n. 6, p. 473-481, 2008.

WESTIN, E. M.; OLSSON, C. O. A.; HERTZMAN, S. Weld oxide formation on lean duplex stainless steel. *Corrosion Science*. v. 50, p. 2620–2634, 2008.

WILL, C. R. *Comportamento à corrosão de juntas de superduplex UNS S32760 soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas*. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.

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

ZEEMANN, A. Diluição. Infosolda – o site Brasileiro da soldagem. Pág. 1-4. 02/2013. Acesso em: 05 de Outubro de 2013. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/mersol06.pdf>.

ZEEMANN, A. Corrosão em juntas soldadas. Infosolda. 03/2013. Acesso em: 10 de Abril de 2013. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/metsol08.pdf>.

ZEEMANN, A. Soldagem dos aços austeníticos. Infosolda – o site Brasileiro da soldagem. Pág. 1-4. 03/2013. Acesso em: 05 de Outubro de 2013. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/mersol10.pdf>.