

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



**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO  
INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304 SOLDADO PELOS PROCESSOS  
SMAW, GMAW E FCAW**

**CARLA SOARES SOUZA**

Belo Horizonte, outubro de 2012

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO  
INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304 SOLDADO PELOS PROCESSOS  
SMAW, GMAW E FCAW**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador(a): Profa. Dra. Vanessa 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

2012



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus amores, Dênio e Natalia, por toda dedicação, carinho e apoio sempre.

Aos meus pais e irmã pela constante torcida e pela valorização das minhas conquistas.

À minha orientadora pelo suporte e direcionamento.

À equipe que tanto contribuiu para este trabalho, Bracarense, Ronaldo, Dalila, Cintia e Frederico, meu muito obrigada pela ajuda.

Àos amigos da FIAT que incentivaram e apoiaram esta jornada.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	12
RESUMO.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVO.....	17
2.1. Objetivo Geral.....	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Aços Inoxidáveis.....	18
3.2. Aços Inoxidáveis Duplex (AID).....	20
3.2.1. Aços Inoxidáveis Duplex na Indústria Offshore.....	21
3.2.2. Aços Inoxidáveis Duplex na Indústria de Papel e Celulose.....	22
3.2.3. Famílias de AID.....	23
3.2.4. Composição química dos AID.....	25
3.2.4.1. Efeito do Cromo.....	25
3.2.4.2. Efeito do Níquel.....	26
3.2.4.3. Efeito do Molibdênio.....	26
3.2.4.4. Efeito do Nitrogênio.....	26
3.2.5. Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	26
3.2.6. Propriedades Mecânicas dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	28
3.2.7. Soldabilidade dos AID.....	29
3.2.7.1. Processo de soldagem <i>GMAW (Gas Metal Arc Welding)</i> .....	30
3.2.7.2. Processo de Soldagem <i>SMAW (Shielded Metal Arc Weding)</i> .....	31
3.2.7.3. Processo de Soldagem <i>FCAW (Flux Cored Arc Welding)</i> .....	32
3.2.7.4. História Térmica da soldagem.....	33
3.2.7.5. Mudanças microestruturais durante a soldagem.....	35
3.2.7.5.1. Microetutura da Zona Fundida.....	37
3.2.7.5.2. Microestrutura da ZTA .....	37
3.2.7.6. Precipitação de fases nos AID soldados.....	38
3.2.7.6.1. Nitretos de Cromo.....	40

3.2.7.6.2.	Carbonetos.....	40
3.2.7.6.3.	Fase Sigma .....	41
3.2.7.6.4.	Fase Alfa'.....	42
3.2.7.6.5.	Austenita Secundária.....	43
3.2.7.7.	Variáveis do processo de soldagem e o controle das propriedades dos AID .....	43
3.2.7.7.1.	Metal de Adição.....	44
3.2.7.7.2.	Gases de Proteção.....	44
3.2.7.7.3.	Energia de Soldagem.....	45
3.2.7.7.4.	Outras variáveis.....	46
3.2.8.	Corrosão em Aços inoxidáveis duplex soldados.....	46
3.2.8.1.	Fundamentos de Corrosão .....	46
3.2.8.2.	Resistência à corrosão dos AID.....	47
3.2.8.3.	Corrosão por pite.....	48
3.2.8.3.1.	Mecanismos de corrosão por pite.....	49
3.2.8.3.2.	Influência dos elementos de liga na corrosão por pite.....	50
3.2.9.	Técnicas eletroquímicas de polarização para estudo da corrosão por pite.....	54
3.2.9.1.	Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	55
4.	METODOLOGIA.....	58
4.1.	Materiais.....	59
4.2.	Procedimento.....	59
4.2.1.	Obtenção dos conjuntos soldados.....	59
4.2.2.	Ensaio de corrosão localizada.....	60
4.2.2.1.	Preparação dos Corpos de prova.....	60
4.2.2.2.	Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	61
4.2.2.3.	Determinação da área das amostras.....	62
4.2.2.4.	Avaliação por Microscopia Óptica.....	63
5.	RESULTADOS.....	64
5.1.	Caracterização do metal de base e dos consumíveis de soldagem.....	64
5.2.	Ensaio de Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	64
5.2.1.	Curvas de Polarização.....	65
5.2.2.	Parâmetros de Avaliação.....	72
5.2.3.	Avaliação Micrográfica.....	75
6.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	84

6.1. Avaliação das regiões da solda após polarização anódica potenciodinâmica.....	84
6.2. Comparativo da resistência à corrosão das regiões de raiz e topo.....	86
6.3. Comparativo da resistência à corrosão em função do uso dos metais de adição 2307 ou 2209.....	86
6.4. Comparativo da resistência à corrosão das em função dos processos de soldagem (SMAW x GMAW x FCAW).....	87
7. CONCLUSÃO.....	89
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	90
9. BIBLIOGRAFIA.....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição do consumo (%) de aços inoxidáveis por aplicação em 2009 (Genet e Orban, 2010).....	18
Figura 2: Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele, 1999).....	19
Figura 3: Produção de aços em 2009 por tipo (Genet e Orban, 2010).....	21
Figura 4: Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex laminado a quente. As fases escuras e claras correspondem a ferrita e austenita, respectivamente (Alvarez-Armas, 2008).....	27
Figura 5: Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni contendo 70% de ferro mostrando as microestruturas de um AID ao longo de seu resfriamento (Menezes, 2005).....	27
Figura 6: Esquema do processo de soldagem GMAW (Modenesi et al., 1011) .....	30
Figura 7: Esquema do processo de soldagem MMA ou SMAW (Modenesi e Marques, 2000).....	32
Figura 8: Curva típica do ciclo térmico de soldagem (Fortes, 2004).....	33
Figura 9: Repartição térmica de uma solda (Fortes, 2004).....	34
Figura 10 - Croqui das diferentes regiões estudadas por Badji (Badji, 2008).....	35
Figura 11: Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID (Atamert e King, 1992).....	36
Figura 12: Diagrama TTT de precipitação de segundas fases nos AID (Pinto, 2009).....	39
Figura 13: Esquema do processo autocatalítico da corrosão por pite (Fontana, 1986).....	50
Figura 14: Classificação de diferentes famílias de aços inoxidáveis em função do PREN (Charles, 2007).....	52
Figura 15: Célula eletroquímica típica (Metals Handbook, 1987).....	55
Figura 16: Curva de polarização típica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto (Magnabosco, 2001).....	56
Figura 17: Esquema das amostras obtidas para cada condição de análise.....	58
Figura 18: Representação da extração de corpos para os ensaios de corrosão localizada.....	61
Figura 19: Amostra embutida com fio de cobre soldado.....	61
Figura 20: Célula eletroquímica composta do eletrodo de trabalho, que é o material a ser estudado (a), do eletrodo de referência de Ag/AgCl (b) e do contra eletrodo ou eletrodo auxiliar de platina (c).....	62

Figura 21: Área determinada através do software analisador de imagens “AnalySIS DOCU 5.0” para uma das replicatas de análise (GMAW2307T-2).....	63
Figura 22: Micrografias do metal de base (Cardoso Junior, 2012).....	64
Figura 23: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	66
Figura 24: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	66
Figura 25: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de topo e raiz soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	67
Figura 26: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	68
Figura 27: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de topo soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	68
Figura 28: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de topo e raiz soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	69
Figura 29: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de raiz soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	70
Figura 30: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de topo soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	70
Figura 31: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de raiz e topo soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	71
Figura 32: Curvas de polarização das replicatas de topo e raiz soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.....	72
Figura 33: Potenciais de corrosão ( $E^*$ ) obtidos para cada condição testada.....	73
Figura 34: Potenciais de pite ( $E_p$ ) obtidos para cada condição testada.....	74
Figura 35: Correntes de pite ( $i_p$ ) obtidas para cada condição testada.....	75
Figura 36: Micrografias das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.....	76
Figura 37: Micrografias das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.....	77
Figura 38: Micrografias das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.....	79
Figura 39: Micrografias das amostras de topo soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.....	80

- Figura 40: Micrografias das replicatas de raiz soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica..... 81
- Figura 41: Micrografias das replicatas de topo soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica..... 83

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Composição química dos principais aços austeníticos e de alguns aços duplex típicos (Westin, 2010; Nilsson, 1992).....	24
Tabela 2: Comparação entre valores típicos das propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis (Nilsson, 1992).....	29
Tabela 3: Percentual de ferrita e austenita medido para as regiões identificadas na figura 10 (Badji, 2008).....	36
Tabela 4: Principais fases secundárias dos aços inoxidáveis duplex (Fedele, 1999).....	39
Tabela 5: Conjuntos soldados, com seus respectivos consumíveis e gases de proteção (Cardoso Junior, 2012).....	59
Tabela 6: Parâmetros de soldagem reais para os passes de raiz e médios para os demais passes (Cardoso Junior, 2012).....	60
Tabela 7: Composição química do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, segundo (Cardoso Junior, 2012).....	64
Tabela 8: Composição química dos metais depositados pelos consumíveis de soldagem utilizados, em % (Cardoso Junior, 2012).....	65
Tabela 9: PRE do metal de base e consumíveis utilizados (Cardoso Junior, 2012).....	65
Tabela 10: Média e desvio padrão dos parâmetros $E^*$ , $E_p$ e $i_p$ extraídos das curvas de Polarização Anódica Potenciodinâmica para cada uma das condições avaliadas.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
AID	Aço Inoxidável Duplex
AILD	Aço Inoxidável Lean Duplex
AISI	American Iron and Steel Institute
Ar	Argônio
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
CO <sub>2</sub>	Gás Carbônico
Cr	Cromo
Cr <sub>2</sub> N	Nitreto de Cromo
e	Elétron
E	Energia de soldagem
E*	Potencial de corrosão
Ep	Potencial de pite
E <sub>trans</sub>	Potencial de transpassivação ou de pite
FCAW	Flux Cored Arc Welding
Fe	Ferro
GMAW	Gas Metal Arc Welding
GTAW	Gas Tungsten Arc Welding
H <sup>+</sup>	Hidrogênio Iônico
H <sub>2</sub>	Gás Hidrogênio
He	Hélio
ip	Corrente de passivação
MAG	Metal Active Gas
MB	Metal de Base
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIG	Metal Inert Gas
MMA	Manual Metal Arc
MO	Microscopia Óptica
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio

N <sub>2</sub>	Gás Nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
O <sub>2</sub>	Gás Oxigênio
O <sub>3</sub>	Gás Ozônio
pH	Potencial Hidrogênio Iônico
PRE	Pitting Resistance Equivalent
PREw	Pitting Resistance Equivalent para aços ligados ao Tungstênio.
PRN	Pitting Resistance Number
SiC	Carbeto de Silício
SMAW	Shielded Metal Arc Welding
Ti	Titânio
TIG	Tungsten Inert Gas
UNS	Unified Numbering System
W	Tungstênio
ZF	Zona Fundida
ZTA	Zona Termicamente Afetada
ZTATB	Zona termicamente afetada à temperatura baixa
ZTATE	Zona termicamente afetada à temperatura elevada
α	Ferrita
γ	Austenita
γ <sub>2</sub>	Austenita Secundária
η	Sobrevoltagem
2209	Consumíveis com composição típica de 22% de Cr, 9% de Ni e 3% de Mo
2307	Consumíveis com composição típica de 23% de Cr e 7% de Ni

## RESUMO

Este trabalho se insere no contexto de um projeto mais amplo que objetiva estudar a influência de parâmetros e processos de soldagem de aços inoxidáveis lean duplex em suas propriedades mecânicas e químicas. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito dos processos de soldagem *Shielded Metal Arc Welding (SMAW)*, *Gas Metal Arc Welding (GMAW)* e *Flux Cored Arc Welding (FCAW)* e da utilização de dois tipos de consumíveis com diferentes composições químicas (2307 e 2209) na resistência à corrosão de aços lean duplex UNS S32304, avaliada através de testes de polarização anódica potenciodinâmica em meio de cloreto de sódio 3,5% (m/v). Após os testes eletroquímicos, as amostras foram analisadas por microscopia ótica. As juntas soldadas pelo processo GMAW, com o consumível 2209, apresentaram a maior resistência à corrosão por pite em solução aquosa de cloreto de sódio. A zona termicamente afetada (ZTA) das juntas soldadas se mostrou a região mais susceptível à corrosão localizada e a zona fundida (ZF) a região mais resistente. A fase ferrita foi atacada preferencialmente.

**Palavras-chave:** Duplex, *Lean Duplex*, Soldabilidade, Corrosão Localizada.

## 1. INTRODUÇÃO

Um aspecto importante na escolha de um aço para uma determinada aplicação é sua resistência à corrosão, acrescida da resistência mecânica, ductilidade, soldabilidade, custo, entre outros. Neste sentido, o interesse pelos aços inoxidáveis, que apresentam a melhor combinação entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, vem aumentando significativamente. Entre os aços inoxidáveis, os austeníticos são atualmente os mais empregados, entretanto, a baixa resistência mecânica desses aços e seu alto custo de fabricação, especialmente pelo preço do níquel, alavancou o desenvolvimento e a utilização dos aços inoxidáveis duplex.

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por uma estrutura bifásica de ferrita e austenita que lhes confere uma atrativa combinação de alta resistência mecânica aliada à boa resistência à corrosão em diversos meios e críticas condições de operação.

O mercado brasileiro tornou-se muito importante para aços inoxidáveis duplex, devido principalmente ao desenvolvimento recente de atividades na área de petróleo e gás e às indústrias de papel e celulose. Os aços duplex reúnem as principais características para aplicação nestas indústrias: elevada resistência mecânica, boa soldabilidade e alta resistência à corrosão, uma vez que estas indústrias operam em meios críticos, em função da presença de água marinha e petróleo, no caso da indústria *offshore*, e soluções altamente alcalinas denominadas licor branco e negro, nas indústrias de papel e celulose.

Recentemente foi desenvolvida uma nova família de duplex, os chamados aços *Lean Duplex*. Estes aços são ainda mais econômicos devido à redução de níquel e molibdênio em sua formulação. O níquel, principal vilão do custo e grande responsável pela alta flutuação de preços dos aços inox, é parcialmente substituído por elementos formadores de austenita, como o manganês e nitrogênio. Em comparação com aços austeníticos como o AISI 304L e 316L, os aços lean duplex apresentam a vantagem de ter limites de escoamento entre 430 e 450 MPa, o que é quase o dobro dos limites dos austeníticos, e com isso possibilitam grandes reduções na espessura de paredes de tubos. O aço *lean duplex* mais comum é a liga UNS S32304 que constitui uma excelente alternativa de custo e performance na substituição dos aços austeníticos 304 e 316L.

Os aços duplex modernos podem ser soldados pela maioria dos processos de soldagem, tais como TIG, MIG, plasma, eletrodo revestido, arco submerso, resistência elétrica, feixe de elétrons entre outros, desde que parâmetros corretos sejam utilizados. Os ciclos térmicos envolvidos no processo de soldagem, com aquecimento e resfriamento localizados, expansão e contração, podem acarretar mudanças de propriedades na junta e no seu entorno, podendo impactar na resistência mecânica e à corrosão do conjunto soldado.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável *lean* duplex UNS S32304 soldado pelos processos SMAW, FCAW e GMAW. Esta pesquisa se insere no contexto de um projeto mais amplo que visa estudar o comportamento do aço *lean* duplex UNS S32304 soldado, no que diz respeito a influência dos parâmetros e técnicas de soldagem nas propriedades mecânicas e químicas deste aço, visando sua aplicação nas indústrias de petróleo e de papel e celulose. O projeto é fruto da parceria entre as empresas Aperam South America, a ESAB Indústria e Comércio LTDA e os departamentos de Engenharia Mecânica e Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG.

## 2. OBJETIVO

### 2.1. Objetivo Geral

Estudar a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, soldado pelos processos SMAW, FCAW e GMAW, em meio de solução salina de NaCl 3,5% (m/v).

### 2.2. Objetivos Específicos

- Comparar os impactos dos processos de soldagem SMAW, FCAW e GMAW, sobre a resistência à corrosão localizada do aço UNS S32304 em meio de solução salina.
- Estudar o efeito da composição química do metal de adição na resistência à corrosão do aço UNS S32304, soldado pelos processos citados.
- Estudar como as diferentes regiões de solda, raiz e topo, se comportam quanto à resistência à corrosão em meio de solução salina.
- Avaliar as diferentes regiões formadas na junta soldada em função do processo de soldagem e determinar os locais de maior susceptibilidade à ocorrência de pite.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são um grupo especial de ligas Fe-C que apresentam um mínimo de 12% de cromo. Apresentam larga aplicação, devido às suas boas propriedades mecânicas e características de resistência à corrosão.

Cerca de 25 megatoneladas de aços inoxidáveis foram produzidas em 2009 para diversas aplicações. A Figura 1 apresenta a distribuição de consumo para o mercado de aços inoxidáveis, incluindo todos os tipos desses materiais (Genet e Orban, 2010).

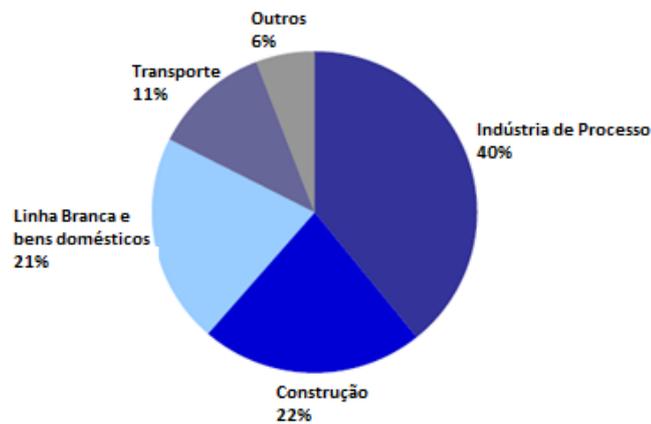


Figura 1: Distribuição do consumo (%) de aços inoxidáveis por aplicação em 2009 (Genet e Orban, 2010).

Este grupo de ligas pode ser dividido, quanto a sua microestrutura, em cinco subgrupos: aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex (Lo *et al.*, 2009). Cada uma destas ligas tem propriedades e aplicações específicas. A Figura 2 corresponde à representação esquemática das diversas classes de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele, 1999).

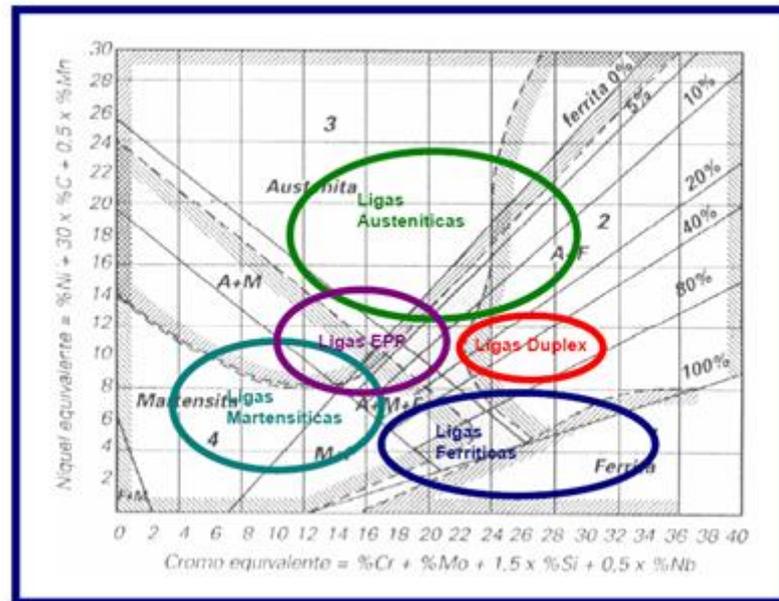


Figura 2: Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele, 1999).

Os austeníticos são ligas não magnéticas de ferro-cromo níquel contendo cerca de 8% de níquel, no mínimo 16% de cromo e um teor máximo de 0,15% de carbono. Os aços inoxidáveis austeníticos, principalmente os aços 304 / 304L e 316 / 316L, representam 60% dos aços inoxidáveis usados no mundo (Faria *et al.*, 2010). Possuem excelente ductilidade, capacidade de conformação e tenacidade, mesmo em temperaturas criogênicas, podendo ainda ser substancialmente endurecidos por trabalho a frio. A adição de elementos de liga, como o molibdênio, e a redução do teor de carbono melhoram sua resistência à corrosão. As faixas de alto cromo são utilizadas para ambientes oxidantes e em aplicações a altas temperaturas. Para prevenir a corrosão intergranular são adicionados Ti e Nb, a fim de estabilizar o carbono.

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas ferro-cromo contendo usualmente entre 10,5 e 30% de cromo e baixos teores de elementos austenitizantes, como o C, N e Ni. São magnéticos, apresentam boa ductilidade e razoável soldabilidade. Suas principais vantagens são a resistência á corrosão sob tensão em meios clorados, corrosão atmosférica e à oxidação, tudo isto a um custo relativamente baixo (Carbó, 2001).

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas ferro-cromo que contêm geralmente entre 12 e 14% de cromo com teores de carbono suficientes, entre 0,1 a 1%, para a formação de uma estrutura martensítica por têmpera da fase austenítica. Apresentam elevada resistência mecânica que pode ser ajustada em função do teor de carbono na liga, sendo que aumentando-

se o carbono aumenta-se a resistência, mas a ductilidade e a tenacidade diminuem. A resistência a corrosão destes aços é relativamente baixa quando comparada com a dos aços do tipo ferrítico e austenítico, mas a adição dos elementos Mo e o Ni melhoram as propriedades de resistência à corrosão e tenacidade desses aços. O Ni também serve para manter a estrutura desejada, prevenindo o aparecimento de ferrita livre quando altos níveis de Cr são utilizados para melhorar a resistência à corrosão (Carbó, 2001).

Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas ferro - cromo (12 a 17 %) – níquel (4 a 8 %) – molibdênio (0 a 2 %) que podem apresentar estrutura cristalina austenítica, semiaustenítica ou martensítica. Estes aços são endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos formados pela adição de elementos como alumínio, cobre, titânio e nióbio. São aços soldáveis, fáceis de deformar, apresentam alta resistência, comparável a dos martensíticos, e boa resistência à corrosão, comparável a dos austeníticos (Carbó, 2001).

Aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados em inúmeras aplicações em função de suas propriedades de resistência à corrosão e também de sua versatilidade e facilidade de fabricação. As suas principais desvantagens são sua baixa resistência mecânica e a sua exposição às variações dos custos de liga, principalmente quando são utilizados os elementos ligantes Ni e Mo para aumento de resistência à corrosão. Aços inoxidáveis ferríticos são normalmente livres de níquel e representam uma boa alternativa para aplicações quando a corrosão ambiente é moderada, como na indústria automotiva. Quando é exigida alta resistência mecânica, os aços martensíticos podem ser uma boa opção, mas apenas quando não é requerida alta resistência à corrosão. Para atender às solicitações onde são exigidas simultaneamente alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão, como nas indústrias químicas ou de aplicações “*offshore*”, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis duplex, que representam um bom equilíbrio entre essas propriedades a um custo acessível (Mantel *et al.*, 2008).

### **3.2. Aços Inoxidáveis Duplex (AID)**

Os aços inoxidáveis duplex foram introduzidos comercialmente há cerca de 70 anos através da indústria de papel sulfite (Alvarez-Armas, 2008). No início dos anos 80, foi desenvolvida a segunda geração de AID, com melhor soldabilidade, principalmente devido a maiores adições de nitrogênio (Sieurin e Sandstrom, 2006), fato que abriu o leque de aplicações deste aço.

Dentre as 25 megatoneladas produzidas em 2009, 0,25 megatoneladas foram de aços inoxidáveis duplex (Genet e Orban, 2010), conforme Figura 3. Apesar do consumo de AID representar apenas 1% do consumo de aço inoxidável mundial, seu uso e campos de aplicação vem aumentando continuamente, sendo cada vez mais empregados na indústria petroquímica, química, nuclear, naval, de papel e celulose (Sieurin e Sandstrom, 2006; Zhang *et al.*, 2009; Young *et al.*, 2007).

O sucesso de sua aplicação se deve à atrativa combinação de alta resistência mecânica aliada à boa resistência à corrosão em diversos meios e condições críticas de operação (Wasserman *et al.*, 2010; Magnabosco, 2009).

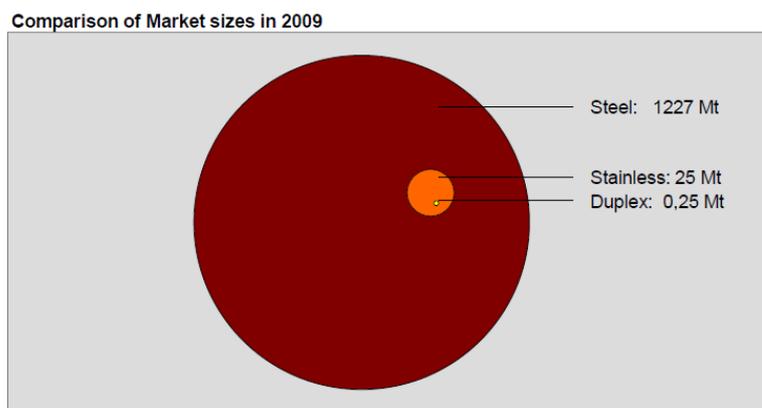


Figura 3: Produção de aços em 2009 por tipo (Genet e Orban, 2010).

O mercado brasileiro tornou-se muito importante para aços inoxidáveis duplex, devido principalmente ao desenvolvimento recente da indústria de petróleo e gás e às indústrias de papel e celulose (Faria *et al.*, 2010).

### 3.2.1. Aços Inoxidáveis Duplex na Indústria *Offshore*

No Brasil, quando se fala em extração de petróleo, o segmento *offshore* responde mais alto: 81% do que produzimos vem do subsolo marinho; 64% das áreas em concessão estão em águas profundas e ultra-profundas; e 90% das reservas comprovadas de petróleo estão no mar, segundo dados divulgados pela Petrobras (Azevedo, 2006). O Brasil possui, aproximadamente, 105 plataformas de produção *offshore* (Silva e Mainier, 2008).

Para a exploração marinha, de maneira geral, pode-se sintetizar todo o processo em três conjuntos tecnológicos distintos: as plataformas, o sistema de perfuração e o mecanismo de transmissão do petróleo da profundidade para a plataforma (Ortiz Neto e Costa, 2007). As estruturas *offshore* evoluíram de simples torres de perfuração fabricadas em madeira e instaladas próximas à costa, para robustas instalações, pesando milhares de toneladas, fabricadas em aço-carbono e outras ligas especiais, instaladas a vários quilômetros adentro do oceano. Esta infraestrutura é composta de milhares de quilômetros de oleodutos que, através de uma complexa rede de transmissão, transfere óleo e gás entre os sistemas de produção *offshore* e os pontos de recepção em terra (Silva e Mainier, 2008).

Estas estruturas empregam uma grande gama de equipamentos e acessórios na exploração e produção marítima de petróleo, que devem apresentar elevada resistência mecânica e à corrosão, principalmente corrosão por pites, em função da presença de íons cloreto no meio.

Em função dessas exigências, os aços inoxidáveis duplex possuem atualmente uma vasta e crescente aplicabilidade na construção e montagem de componentes na indústria *on* e *offshore*. Aplicações típicas para esses tipos de aço são tubos coletores submarinos, *flowlines* ou tubos condutores, redes de tubos submarinas e sistemas de processamento *topside*, resfriadores, bombas de injeção de água salgada, sistemas de refrigeração, vasos de pressão etc.

### **3.2.2. Aços Inoxidáveis Duplex na Indústria de Papel e Celulose**

O setor de celulose e papel é um dos setores que mais cresce no Brasil e no mundo. O Brasil é o maior produtor de celulose de fibra curta, o 4º maior de celulose e o 9º produtor de papel no mundo. O crescimento médio anual da produção de celulose no Brasil está em torno de 7,5% e de papel 5,8% (BRACELPA, 2011).

Cerca de 91% das pastas celulósicas produzidas no Brasil são pelos processos químicos e semiquímicos alcalinos. Destes, o processo Kraft ocupa lugar de destaque com cerca de 80% do total de pasta celulósica produzida (Melo *et al.*, 2010).

O processo Kraft consiste em cozer a madeira na forma de cavacos em uma solução denominada licor branco, que contém principalmente hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de

sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), para dissolução da lignina e a liberação da celulose que em seguida é lavada, branqueada e refinada para a fabricação do papel. O processo de obtenção da celulose gera um subproduto denominado como “licor negro” ou “licor preto” que contém a parte da madeira dissolvida (lignina), combinada com os reagentes químicos utilizados no início do processo de cozimento (Campos, 2009).

Os equipamentos utilizados neste processo devem ter elevada resistência à corrosão, em função do contato com os licores branco e negro, fortemente alcalinos. A corrosão nos digestores e em tubulações que aquecem os licores em circulação aparece de diversas formas, sendo os mais importantes a corrosão generalizada, pites, erosão-corrosão e corrosão sob tensão.

No passado, os aços austeníticos 304L e 316 eram dominantes para aplicação em equipamentos na indústria de papel e celulose. Atualmente, quase todos os equipamentos utilizados são fabricados em aços duplex, principalmente os digestores utilizados para cozimento dos cavacos de madeira em condições alcalinas e os reatores utilizados na deslignificação e branqueamento, que trabalham tanto em meios fortemente básicos quanto ácidos. Outra razão para o elevado consumo de aços duplex nesta indústria é a economia que eles proporcionam em relação aos aços austeníticos, pois são menos susceptíveis a flutuações de preço (Bergquist e Wegrelius, 2009).

### **3.2.3 - Famílias de AID**

Existe uma vasta gama de aços inoxidáveis duplex disponíveis no mercado, com composições químicas que normalmente contem entre 20-29% de cromo, 1-8% de níquel, 0-4,5% de molibdênio, 0,1-0,3% de nitrogênio e 0,02-0,03% de carbono (Westin, 2010).

A tabela 1 mostra a composição química dos principais aços austeníticos e de alguns aços típicos pertencentes às três famílias de duplex:

Tabela 1: Composição química dos principais aços austeníticos e de alguns aços duplex típicos (Westin, 2010; Nilsson, 1992).

	Nome Comercial	Denominação ASTM/UNS	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	N (%)	C (%)	Outros
Austeníticos	304L	304L	18,1		8,1	NA	0,02	NA
	316L	316L	17,2	2,1	10,7	NA	0,02	NA
	321	321	17,3		9,1	NA	0,04	Ti
Duplex	2304	S32304	23	0,3	4,8	0,10	0,02	NA
	2205	S32205	22	3,1	5,7	0,17	0,02	NA
	2507	S32750	25	4	7	0,27	0,02	NA

NA: não de aplica

Os AID são usualmente separados em três grupos relacionados à composição química: aços duplex de baixa liga (comumente designados por *lean duplex*), aços duplex de média liga e os aços duplex de alta liga (comumente designados por *superduplex*).

O aço duplex de média liga UNS S32205 foi o primeiro a ser desenvolvido e ainda é o mais utilizado, representando atualmente cerca de 85% da produção total de aços duplex (Faria *et al.*, 2010; Alvarez-Armas, 2008). Contem cerca de 5,5% de Ni, 3,2% de Mo e 0,18% de N, composição que lhe confere boa resistência à corrosão em diversos ambientes, sendo essa superior à dos aços austeníticos AISI 304, 316 e 317. É hoje reconhecido como uma solução economicamente viável e tecnicamente eficiente, substituindo aços austeníticos bastante tradicionais em diversas aplicações (Mantel *et al.*, 2008).

O sucesso do aço duplex UNS S32205 alavancou o desenvolvimento e a aplicação dos novos aços com estrutura duplex, os *Lean Duplex* e os *Superduplex* (Sieurin e Sandstrom, 2006; Zhang *et al.*, 2009; Charles e Faria, 2008).

Os aços superduplex são os que apresentam maior quantidade de elementos de liga e foram desenvolvidos recentemente para atender às demandas mais exigentes em relação à resistência mecânica e à corrosão em ambientes altamente agressivos. O principal aço desta família é o superduplex 2507 (UNS S32750) (Sieurin e Sandstrom, 2006; Charles e Faria, 2008; Senatore *et al.*, 2006).

Já os aços *Lean Duplex* foram desenvolvidos como uma alternativa ao duplex UNS S32205, apresentando propriedades similares a este, mas com custo reduzido. Estes materiais são mais econômicos devido à redução de Ni e Mo em sua formulação. O níquel, elemento responsável pela alta flutuação de preços dos aços inox, é parcialmente substituído por elementos formadores de austenita, como o manganês e nitrogênio (Faria *et al.*, 2010; Mantel *et al.*, 2008; Charles e Faria, 2008).

O *lean duplex* mais comum é a liga UNS S32304, que constitui uma excelente alternativa de custo e performance na substituição dos aços austeníticos 304 e 316L (Westin, 2010). A alta resistência deste material possibilita a redução de espessura em diversas aplicações, tais como tanques, vasos de pressão, tubulações, transporte, engenharia civil e estruturas, trazendo uma economia considerável nos custos de material. A utilização deste aço vem apresentando um crescimento acelerado desde 2003, principalmente pelas indústrias de dessalinização, de aplicações marítimas e indústrias de processamento (Mantel *et al.*, 2008).

#### **3.2.4. Composição Química dos AID**

O balanceamento dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex tem por objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita, ou gamagênicos, tais como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita, ou alfa-gênicos, cromo, molibdênio e silício. O balanço correto de elementos de liga pode conferir ao aço inox duplex alta performance mecânica e de resistência à corrosão (Senatore *et al.*, 2006; Fontes, 2009). A seguir, a descrição do efeito dos principais elementos de liga sobre a microestrutura e propriedades dos AID (Fontes, 2009; Girão, 2008):

##### **3.2.4.1. Efeito do Cromo**

O cromo é o elemento responsável pelo aparecimento da película passiva presente nos aços inoxidáveis, protegendo-os de agentes corrosivos, além de endurecer a ferrita e a austenita por solução sólida.

#### **3.2.4.2. Efeito do Níquel**

A adição de níquel, elemento gamagênico, aumenta a faixa de existência da fase austenita no diagrama de equilíbrio Fe-Ni. Sua presença favorece a ductilidade, a resistência mecânica, a soldabilidade e a tenacidade do material e, em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão. Em contrapartida, aumenta o custo da liga e o sujeita a freqüentes flutuações. Nos aços duplex o teor de níquel é reduzido a uma quantidade apenas suficiente para gerar a microestrutura bifásica ferrita/austenita. As excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID, são conseguidas pela adição de elementos de liga como o nitrogênio e o molibdênio.

#### **3.2.4.3. Efeito do Molibdênio**

O molibdênio é um elemento alfa gênico, atua como estabilizador da fase ferrita e possui grande influência na passividade e na resistência química do aço, sobretudo na presença de cloretos aumentando a resistência à corrosão por pite e em frestas do material.

#### **3.2.4.4. Efeito do Nitrogênio**

A adição de nitrogênio aumenta consideravelmente a resistência mecânica e devido à estabilização da austenita, aumenta a tenacidade do material. O nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e diminui a susceptibilidade do material à sensitização.

#### **3.2.5. Microestrutura dos Aços Inoxidáveis Duplex**

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por uma estrutura bifásica constituída de uma matriz ferrítica ( $\alpha$ ) e ilhas de austenita ( $\gamma$ ) (Zhang *et al.*, 2009; Young *et al.*, 2007), como apresentado na Figura 4 (Alvarez-Armas, 2008). A fração volumétrica entre as duas fases é geralmente de cerca de 50% de cada, embora possa variar entre 30% e 70%, sendo mais freqüentemente entre 40% e 60% (Zhang *et al.*, 2009; Kobayashi e Wolyneec, 1999; Paredes *et al.*, 2003).

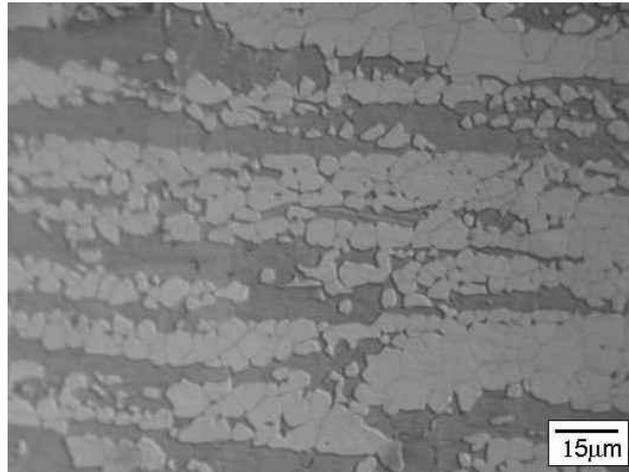


Figura 4: Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex laminado a quente. As fases escuras e claras correspondem a ferrita e austenita, respectivamente (Alvarez-Armas, 2008).

Através de um diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni, como o mostrado na Figura 5, pode-se entender a formação da microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex, que se dá a partir da solidificação ferrítica do metal líquido na faixa de temperatura de 1440 a 1490°C, e a medida que o resfriamento segue ocorre a precipitação de austenita, no estado sólido (1200°C), por nucleação e crescimento. Deste modo chega-se a estrutura bifásica ferrita/austenita à temperatura ambiente (Fedele, 1999; Sieurin e Sandstrom, 2006; Londono, 1997).

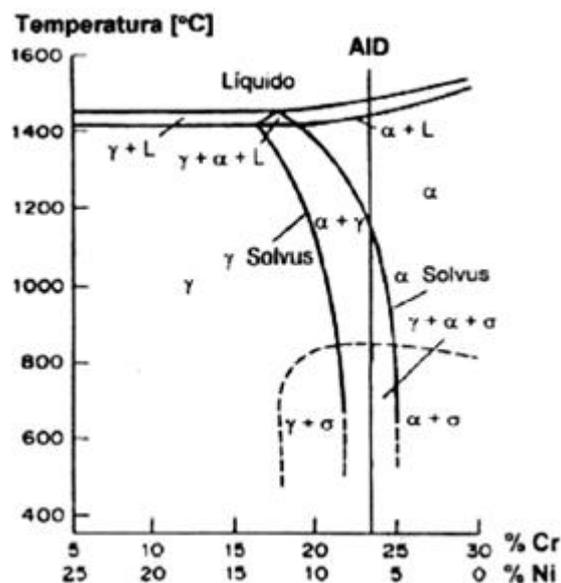


Figura 5: Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni contendo 70% de ferro mostrando as microestruturas de um AID ao longo de seu resfriamento (Menezes, 2005).

### 3.2.6. Propriedades Mecânicas dos Aços Duplex

O comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex está intimamente relacionado com as propriedades mecânicas de cada fase individualmente, por isso o balanceamento entre as frações volumétricas de austenita e ferrita deve estar próximo de 50% para cada uma das fases, a fim de se maximizar as propriedades mecânicas (Sieurin e Sandstrom, 2006; Senatore *et al.*, 2006).

A ferrita contribui para o elevado limite de escoamento do aço duplex, que é aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos (Londono, 1997). Acredita-se que a elevada resistência mecânica do material esteja ainda vinculada ao refinado tamanho de grão da microestrutura duplex comparado com os grãos grosseiros das fases separadas (Sieurin e Sandstrom, 2006; Fontes, 2009; Neto e Sobral, 2002).

A austenita contribui para o alongamento dos AID que é maior que o dos aços inox ferríticos, com um mínimo em torno de 25% (Senatore *et al.*, 2006) e para a boa tenacidade destes materiais que é influenciada pela fração volumétrica e distribuição da ferrita, pela temperatura e presença de elementos de liga (Senatore *et al.*, 2006; Pinto, 2009).

A Tabela 2 compara as principais propriedades mecânicas dos aços austeníticos, ferríticos e duplex:

Tabela 2: Comparação entre valores típicos das propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis ( Nilsson, 1992).

Tipo	UNS	Limite de escoamento mínimo [MPa]	Limite de resistência à tração [MPa]	Alongamento mínimo [%]	Energia mínima absorvida em ensaio Charpy <sup>(a)</sup> [J]	Resistência à fadiga <sup>(b)</sup> [MN/m <sup>2</sup> ]
Austenítico	S30400	210	515-690	45	300	120 ± 120
Ferrítico	S43000	205	> 450	20	-	-
Duplex	S32304	400	600-820	25	300	245 ± 245
	S31803	450	680-880	25	250	285 ± 285
	S32750	550	800-1000	25	230	300 ± 300

(a): Temperatura ambiente

(b): Tração cíclica

### 3.2.7. Soldabilidade dos AID

A primeira geração dos aços inoxidáveis duplex, produzida no período que compreende os anos de 1930 a 1970, apresentou limitações na soldabilidade, uma vez que a zona termicamente afetada (ZTA) apresentava baixa tenacidade e baixa resistência a corrosão devido à excessiva proporção de ferrita formada (Westin, 2010).

A evolução na indústria de fabricação de aços inoxidáveis nos anos 70, através da introdução do vácuo, argônio e oxigênio na descarburização, bem como o uso da técnica do lingotamento contínuo para aços inoxidáveis (Westin, 2010), permitiu a fabricação desses com menores teores de carbono e com teor controlado de nitrogênio, elemento fortemente gamagênico (Gun, 1997). A solidificação dos duplex inicia-se como 100% ferrita e o nitrogênio atua aumentando a temperatura de transformação de ferrita para austenita (Tsuge *et al.*, 1988), conforme apresentado na Figura 5, levando a uma estabilização do material a elevadas temperaturas, o que reduz o problema de excesso de ferrita na ZTA (Olsson, 1995). Esse representa o marco para a segunda geração dos duplex, em que a soldabilidade é melhorada devido à fabricação de aços com adições de nitrogênio.

Os AID modernos podem ser soldados pela maioria dos processos de soldagem, tais como TIG, MIG, plasma, eletrodo revestido, arco submerso, resistência elétrica, feixe de elétrons

entre outros (Fedele, 1999; Sieurin e Sandstrom, 2006), desde que parâmetros corretos sejam utilizados.

Dentre os processos de soldagem referidos, este trabalho visa estudar a influência da soldagem através dos processos SMAW, FCAW e GMAW na resistência à corrosão localizada do aço lean duplex 2304.

### 3.2.7.1. Processo de soldagem GMAW (*Gas Metal Arc Welding*)

O processo de soldagem GMAW é um processo de soldagem por fusão que estabelece um arco elétrico entre um eletrodo (arame maciço consumível de alimentação contínua) e a peça de trabalho (Modenesi e Marques, 2000). O calor gerado pelo arco funde continuamente o arame eletrodo que é transferido para a junta, constituindo o metal de adição. O metal de solda e o arco são protegidos da atmosfera por meio de um fluxo de gás, ou mistura de gases inertes ou ativos (Lima, 2007).

Se este gás é inerte (Ar/He), o processo é também chamado *MIG (Metal Inert Gas)*. Por outro lado, se o gás for ativo ( $\text{CO}_2$  ou misturas Ar/ $\text{O}_2$ / $\text{CO}_2$ ), o processo é chamado *MAG (Metal Active Gas)* (Lima, 2007). A Figura 6 ilustra o processo.

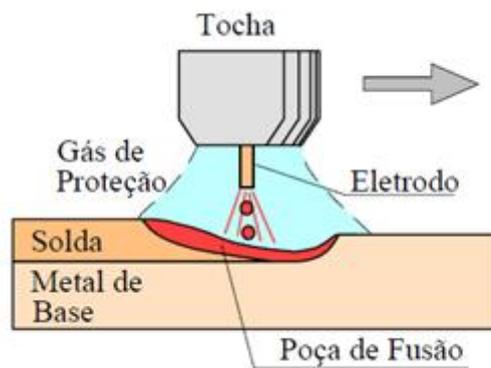


Figura 6: Esquema do processo de soldagem GMAW (Modenesi *et al.*, 1011).

O processo GMAW é normalmente um processo semiautomático, apesar de poder ser operado também no modo automático, onde a alimentação do arame é feita mecanicamente e o soldador é responsável pela interrupção da soldagem, além do movimento da tocha ao longo da junta. A manutenção do arco é garantida pela alimentação contínua do arame eletrodo, e o

comprimento do arco é mantido aproximadamente constante pelo próprio sistema (Lima, 2007).

O processo de soldagem GMAW é um dos mais utilizados industrialmente em função de sua versatilidade, excelente nível de produtividade, confiança, facilidade de utilização e automatização (Modenesi *et al.*, 2011). As principais vantagens deste processo quando comparadas à soldagem com eletrodo revestido, arco submerso e GTAW são: a soldagem pode ser feita em todas as posições (quando parâmetros apropriados são usados), alta taxa de deposição, não há necessidade de remoção de escória, alta velocidade de soldagem, menos distorção nas peças, versatilidade quanto ao tipo de material e espessura aplicável, não há perdas de pontas como no eletrodo revestido e exigência de menor habilidade do soldador. Essas vantagens fazem deste processo o mais adequado à soldagem automática e, com o advento dos robôs, à soldagem robotizada (Lima, 2007; Modenesi e Marques, 2000).

Como desvantagens, o processo oferece certa dificuldade da correta definição dos parâmetros de soldagem, principalmente devido ao número relativamente alto de variáveis e, sobretudo, a uma forte interrelação entre estas (Modenesi *et al.*, 2011).

### **3.2.7.2. Processo de Soldagem SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*)**

O processo de soldagem com eletrodo revestido, MMA ou SMAW (*Manual Metal Arc ou Shielded Metal Arc Welding*), é um processo predominantemente manual.

O processo se utiliza de um eletrodo consumível, formado por um núcleo ou alma metálica revestida por uma camada de cargas minerais e/ou outras matérias. Uma corrente elétrica fornecida por equipamento de soldagem apropriado forma um arco elétrico entre o eletrodo consumível e a peça metálica, promovendo a união das partes. O revestimento gera escória e gases, que protegem a região de solda dos efeitos nocivos do oxigênio do ar e estabilizam o arco (Modenesi e Marques, 2000). A Figura 7 ilustra o processo.

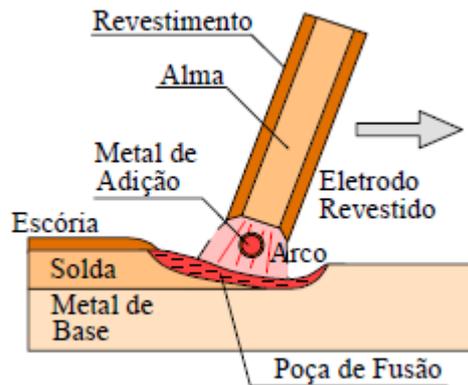


Figura 7: Esquema do processo de soldagem MMA ou SMAW (Modenesi e Marques, 2000).

O processo SMAW 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. Esse processo oferece vantagens em relação a outros processos de soldagem a arco elétrico, uma vez que é menos sensível a correntes de ar e é mais apropriado para a maioria dos metais e ligas comumente usadas. Um dos problemas do SMAW tem sido a má qualidade do cordão de solda, no que diz respeito à homogeneidade. A mecanização do processo já existe e auxilia esta homogeneidade, porém traz limitações quanto à geometria do cordão. Uma possível solução é a robotização do processo (Lima II e Bracarense, 2007).

### 3.2.7.3. Processo de Soldagem FCAW (*Flux Cored Arc Welding*)

A soldagem a arco com eletrodo tubular FCAW (*Flux Cored Arc Welding*) é um processo no qual a fusão dos metais é obtida pelo aquecimento destes por um arco entre um eletrodo tubular contínuo e a peça. O eletrodo tubular apresenta internamente um fluxo que permite a estabilização do arco, ajuste de composição da solda, proteção, etc (Modenesi e Marques, 2000). O arame tubular aloja em seu interior, em forma de pó, todos os elementos necessários para promover a estabilização do arco (Lima, 2007).

O processo apresenta como variações a soldagem autoprotégida, na qual o fluxo fornece toda a proteção necessária na região do arco, e a soldagem com proteção gasosa, em que parte da proteção é fornecida por um gás, de forma semelhante ao processo GMAW. Em ambas as formas, na maioria das aplicações, a operação é semiautomática, utilizando basicamente o mesmo equipamento do processo GMAW (Modenesi e Marques, 2000).

O processo FCAW é um processo que acumula as principais vantagens da soldagem 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 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 (Starling *et al.*, 2009). Como desvantagens, pode gerar elevada quantidade de fumos e necessita de limpeza após soldagem além de apresentar equipamento relativamente caro (Lima, 2007).

#### 3.2.7.4. História Térmica da soldagem

A maioria dos processos de soldagem por fusão é caracterizada pela utilização de uma fonte de calor intensa e localizada. Esta energia concentrada pode gerar em pequenas regiões temperaturas elevadas, altos gradientes térmicos, variações bruscas de temperatura e, conseqüentemente, extensas variações de microestrutura e propriedades em um pequeno volume de material (Tan et al, 2011.; Chen et al., 2012) . A história térmica de uma junta soldada é composta pelos ciclos térmicos de soldagem e pela repartição térmica no processo.

A variação da temperatura em diferentes pontos da peça durante a soldagem pode ser estimada na forma de uma curva denominada ciclo térmico de soldagem, conforme apresentado na figura 8 (Fortes, 2004).

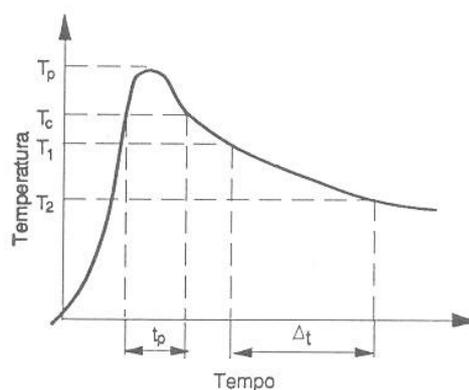


Figura 8: Curva típica do ciclo térmico de soldagem (Fortes, 2004).

$T_p$  é a temperatura máxima atingida, que diminui com a distância ao centro da solda e indica a extensão das regiões afetadas pelo calor de soldagem.  $T_c$  é a temperatura mínima necessária para ocorrer uma alteração relevante como uma transformação de fase. O intervalo  $t_p$  é o

tempo em que o ponto fica submetido a temperaturas superiores a uma dada temperatura crítica (Fortes, 2004).

Considerando o ciclo térmico de cada ponto próximo à junta, pode-se dizer que a temperatura de cada ponto varia com sua distância ao centro do cordão de solda. Colocando-se na forma de um gráfico as temperaturas atingidas contra a distância ao cordão de solda obtém-se uma curva esquemática semelhante à exibida na Figura 9. Esta curva é conhecida como repartição térmica (Fortes, 2004).

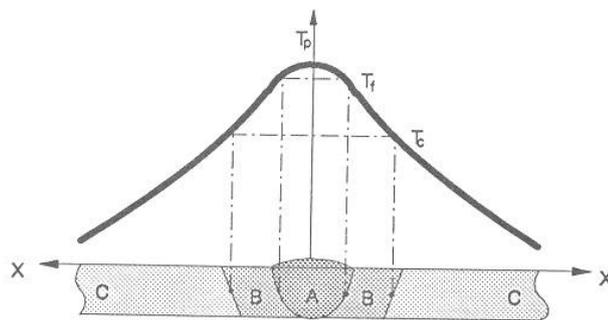


Figura 9: Repartição térmica de uma solda (Fortes, 2004).

Os ciclos térmicos de soldagem e a repartição térmica dão origem a três regiões distintas na junta soldada, identificadas na Figura 9 por: zona fundida (região A), zona termicamente afetada (ZTA) (região B) e metal de base (região C), sendo (Modenesi, 2008):

- Metal de Base (MB): Material da peça que passa pelo processo de soldagem.
- Zona Fundida (ZF): Região que, em algum momento durante a soldagem, esteve no estado líquido.
- Zona termicamente afetada (ZTA): Região do metal base aquecida durante a soldagem a temperaturas capazes de causar mudanças na microestrutura e propriedades do material. Tende a ser a região mais crítica de uma junta soldada.

Os ciclos térmicos de soldagem e a repartição térmica são dependentes de parâmetros como (Fortes, 2004):

- Tipo de metal de base, relativamente a sua condutividade térmica, pois quanto maior a condutividade térmica do metal, maior sua velocidade de resfriamento;
- Geometria da junta, sendo que uma junta em T possui três direções para o escoamento de calor, enquanto uma junta de topo possui apenas duas, por isso, juntas em T

resfriam- se mais rapidamente que juntas de topo para as mesmas condições de soldagem;

- A velocidade de resfriamento aumenta com a espessura da junta, até uma espessura limite, acima desse limite a velocidade de resfriamento independe da espessura;
- A velocidade de resfriamento diminui com o aumento do aporte térmico e da temperatura inicial da peça e, conseqüentemente, a repartição térmica torna-se mais larga.

### 3.2.7.5. Mudanças microestruturais durante a soldagem

Para garantir a excelente combinação de propriedades dos AID, é essencial manter uma estreita relação ferrita / austenita na faixa de 50:50. Essa microestrutura é obtida graças à composição química e tratamento termomecânico que este material é submetido durante sua fabricação. No entanto, devido aos ciclos térmicos aos qual o material é submetido durante um processo de soldagem, há uma tendência de desbalanceamento de sua microestrutura (Badji *et al.*, 2005).

O resfriamento rápido conseqüente do processo de soldagem prejudica a formação da austenita a partir do campo ferrítico. Isso pode resultar em um conteúdo de ferrita muito superior a 50% no metal de solda e na zona termicamente afetada, além de uma granulação mais grosseira (Sieurin e Sandstrom, 2006; Muthupandi *et al.*, 2003; Tan *et al.*, 2011; Menezes *et al.*, 2005).

Badji (2008) estudou a relação ferrita/austenita em diferentes regiões de um conjunto soldado, obtidas após soldagem TIG do aço duplex 2205, conforme Figura 10.

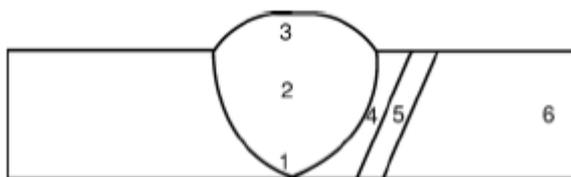


Figura 10 - Croqui das diferentes regiões estudadas por Badji (Badji, 2008).

Os resultados dos teores de ferrita e austenita medidos por Badji, para as regiões identificadas na Figura 10, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Percentual de ferrita e austenita medido para as regiões identificadas na figura 10 (Badji, 2008).

Posição	1	2	3	4	5	6
<b>Ferrita</b>	44	25	35	72	58	52
<b>Austenita</b>	56	75	65	28	42	48

As diferenças nas porcentagens de ferrita e austenita ao longo da estrutura soldada ocorrem pelas diferenças nas velocidades de resfriamento das regiões durante o processo de soldagem.

A região central da zona de fusão (posição 2), por sofrer menor velocidade de resfriamento, precipita o maior percentual de austenita. As posições 1 e 3 por serem zonas de fronteira resfriam-se com uma velocidade pouco maior que a região central o que acarreta menores percentuais de austenita precipitada. Na ZTA (posição 4) a velocidade de resfriamento é consideravelmente maior, dificultando a precipitação de austenita que se apresenta em mais baixo percentual. As regiões 5 e 6, pouco afetadas pelo aquecimento proveniente da soldagem, apresentam frações mais equilibradas de ferrita / austenita (Badji, 2008).

A figura 11 apresenta algumas modificações estruturais ocorridas na junta soldada de um AID, relacionando a repartição térmica com o diagrama pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni de um AID. Na figura destacam-se cinco regiões: zona fundida, zona parcialmente fundida, zona de crescimento de grãos de ferrita, zona bifásica parcialmente transformada e zona bifásica similar ao metal base (Londono, 1997).

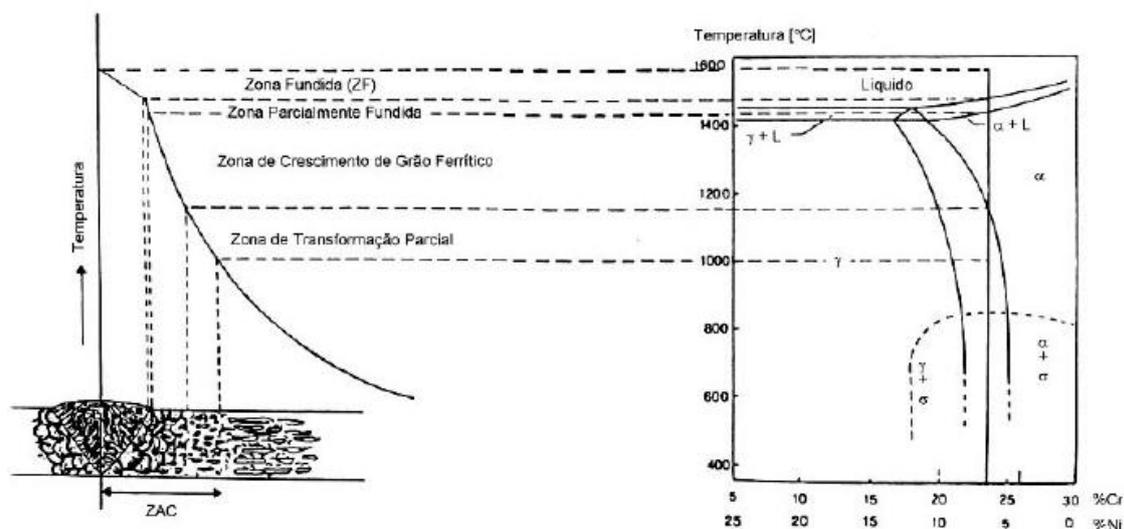


Figura 11: Diagrama esquemático das mudanças microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID (Atamert e King, 1992).

### **3.2.7.5.1. Microestrutura da Zona Fundida**

O balanço microestrutural da zona fundida é dependente de fatores como a composição química do metal de adição, dos gases de proteção, do processo de soldagem empregado e da velocidade de resfriamento (Giraldo, 2001).

Os AID solidificam como ferrita em torno de 1450°C. Durante o resfriamento no estado sólido ocorre a precipitação da austenita em temperaturas menores que as da linha solvus da ferrita. A temperatura de início de precipitação da austenita depende da relação de elementos estabilizadores da ferrita e da austenita presentes no material. Quando a relação é baixa a precipitação começa em temperaturas logo abaixo do intervalo de solidificação. Quando a relação é alta, a precipitação da austenita ocorre em temperaturas baixas e é fortemente influenciada pela velocidade de resfriamento (Londono, 1997; Giraldo, 2001).

Durante o resfriamento da solda a austenita precipita em temperaturas abaixo da linha solvus da ferrita, de forma alotrimórfica, em seguida, surgem as placas laterais de Widmanstätten, a partir dos contornos de grão ferríticos ou da austenita alotrimórfica já existente. Por fim, em temperaturas mais baixas, surgem partículas de austenita intragranular precipitadas dentro dos grãos ferríticos (Londono, 1997).

### **3.2.7.5.2. Microestrutura da ZTA**

Na ZTA a microestrutura será determinada basicamente pela repartição térmica e ciclos térmicos ocorridos na região. As condições de aquecimento e resfriamento da junta aliadas às temperaturas máximas alcançadas e o tempo de permanência nessas temperaturas determinarão a microestrutura da ZTA.

A ZTA, em função das microestruturas apresentadas, pode ser subdividida em duas regiões: a zona termicamente afetada à temperatura elevada (ZTATE) e a zona termicamente afetada à temperatura baixa (ZTATB) (Atamert e King, 1992).

A ZTATE, compreendida entre as temperaturas solidus e solvus da ferrita, apresenta elevado crescimento de grão ferrítico, cujo tamanho dependerá do tempo e temperatura que a região permaneceu acima da temperatura solvus, em função dos parâmetros de soldagem, geometria

da junta e composição química do aço. Nesta região é comum ainda a reformação da austenita e a ocorrência de precipitação de fases secundárias (Londono, 1997; Giraldo, 2001).

A ZTATB tem como limite superior a temperatura solvus da ferrita, se mantém no campo bifásico apresentando diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita por região. Dependendo da temperatura imposta pelo ciclo térmico a esta região, pode ocorrer a dissolução parcial da austenita e posterior reprecipitação da mesma gerando diferentes frações volumétricas na região. É possível ainda a precipitação de fases secundárias, porém em quantidades menores que na ZTATE (Londono, 1997; Giraldo, 2001).

### **3.2.7.6. Precipitação de fases nos AID soldados**

Os aços inoxidáveis duplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis, uma vez que a estrutura estável em altas temperaturas passa a ser metaestável à temperatura ambiente, e para qualquer insumo de energia na forma de calor que receberem, sempre haverá uma forte tendência termodinâmica de "buscar" uma condição de equilíbrio mais estável, e isso implica em precipitações de fases secundárias.

Portanto, além de ferrita e austenita, outras fases indesejáveis podem precipitar numa faixa de temperatura de 300 a 1000°C dependendo da velocidade de resfriamento e tempo de permanência a estas temperaturas, seja através da exposição do material a determinadas condições de serviço, determinadas sequencias de tratamento térmico ou ciclos de soldagem inadequados (Fedele, 1999; Menezes *et al.*, 2005; Taban, 2008; Sathirachinda *et al.*, 2009).

A Figura 12 apresenta o diagrama TTT da precipitação das fases secundárias nos AID e a Tabela 4 detalha a fórmula química, a temperatura de precipitação e composição das principais fases secundárias observadas nos AID.

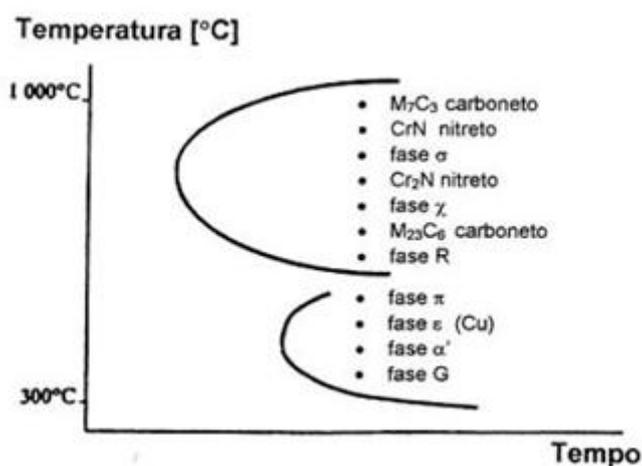


Figura 12: Diagrama TTT de precipitação de segundas fases nos AID (Pinto, 2009).

Tabela 4: Principais fases secundárias dos aços inoxidáveis duplex (Fedele, 1999).

Fase	Estrutura Cristalina	Temp. de precipitação (°C)	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	Outros
Nitreto ( $\text{Cr}_2\text{N}$ )	Hexagonal	550 - 1000	4,6	85,5		4,8	V, N
Carboneto ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ )	CFC	550 - 900	35	60	2	3	C
Sigma ( $\text{FeCr}$ )	Tetragonal	650 - 1000	55	29	5	11	
Alfa' (alto Cr)	CCC	350 - 750	12	72	3	10	Si
Austenita Secundária	CFC	600 - 1000	56,8	25,3	11,2	2,4	

A precipitação muitas vezes ocorre em um AID por causa de seu alto teor de elementos de liga (Fang *et al.*, 2010). As regiões de precipitação estão claramente relacionadas à presença de molibdênio, cromo e tungstênio. Estes elementos tornam os aços mais propensos a transformar a ferrita em fases intermetálicas, como as fases sigma e alfa', além de nitretos e carbonetos (Charles e Faria, 2008).

A precipitação de fases secundárias é indesejável e deve ser evitada, pois pode acarretar alteração das propriedades mecânicas e afetar a resistência à corrosão do material (Fedele, 1999; Fontes, 2009).

### 3.2.7.6.1. Nitretos de Cromo

A precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ocorre na faixa de temperatura entre 550 e 1000°C e é favorecida pelo aumento do teor de nitrogênio da liga. 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).

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 (Londono, 1997).

A presença de nitretos causa a diminuição da resistência mecânica, principalmente a tenacidade (Menezes, 2005). A precipitação de nitretos de cromo causa também o empobrecimento de cromo no grão e em seus contornos causando um forte impacto sobre a resistência à corrosão localizada dos AID (Giraldo, 2001).

Zhang *et al* (2009) estudaram o efeito do envelhecimento térmico sobre a precipitação e energia de impacto do aço *lean* duplex UNS S32101 e constatou que o pico de fragilização se deu por volta de 700°C, e que a formação de nitretos foi a principal razão para a diminuição da energia absorvida no impacto do material. Resultados semelhantes foram obtidos por Charles (2008) e Liljas *et al.* (2008), indicando que a precipitação de nitreto prejudica severamente a resistência mecânica e à corrosão dos AID.

### 3.2.7.6.2. Carbonetos

Os carbonetos precipitam principalmente na forma de carbonetos de cromo, em temperaturas entre 950 e 1050°C, mais comumente nas interfaces ferrita/austenita, mas também podem ser encontrados nas interfaces ferrita/ferrita e austenita/austenita. A cinética de precipitação dos carbonetos é influenciada pela composição química da liga, tipo de matriz e pelo tamanho dos grãos (Giraldo, 2001).

Assim como para os nitretos, a formação dos carbonetos gera o empobrecimento de cromo nas regiões próximas ao precipitado, impactando a resistência à corrosão localizada dos AID.

### 3.2.7.6.3. Fase Sigma

A fase sigma, que forma-se no intervalo de temperaturas entre 650 a 1000°C, é um composto Cr-Mo de estrutura tetragonal caracterizado por elevados níveis de dureza (900 a 1000 HV) e fragilidade a temperatura ambiente. A fase sigma se forma pela decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita. Os elementos que estabilizam a ferrita, como o Cr e o Mo, favorecem a formação desta fase (Menezes, 2005; Giraldo, 2001).

Das fases precipitadas, a sigma é considerada a mais importante devido à sua intensa formação durante a soldagem dos AID e a sua influência prejudicial nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destes aços (Sathirachinda *et al.*, 2009).

A presença dessa fase diminui significativamente a tenacidade, a redução de área, o alongamento e o limite de escoamento. Tal precipitação causa ainda o empobrecimento em cromo da ferrita, causando diminuição da resistência à corrosão localizada dos AID.

Nilsson (1992) descreveu a influência da precipitação das fases sigma na tenacidade dos aços duplex UNS S32205, mostrando a redução na energia absorvida no impacto devido a presença dessa fase.

Magnabosco (2009), estudando a cinética de formação da fase sigma do aço duplex UNS S32205, observou que a maior formação dessa fase ocorre a 850°C. A energia de ativação para nucleação e crescimento da fase sigma foi determinada (185 kJ.mol<sup>-1</sup>) e seu valor é equivalente à energia de ativação para a difusão de Cr na ferrita, indicando que a difusão de Cr é provavelmente o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase sigma.

Potgieter (1992) mostra em seu trabalho que o aço UNS S32205 com frações volumétricas crescentes de sigma apresenta redução proporcional na resistência à corrosão por pite: a partir de 6% de fase sigma, em solução 3,5% NaCl, pites se formam facilmente, tanto na ferrita como na austenita.

Uma acentuada diminuição nos valores de potencial de pite para diferentes AID, em função da precipitação da fase sigma, foi observada também por Nilsson e Wilson (1993), Wolynech e Kobayashi (1998) e por Magnabosco e Falheiros (2005), reafirmando a influência negativa da fase sigma na resistência à corrosão dos AID.

#### **3.2.7.6.4. Fase Alfa'**

A exposição do material por certo tempo à temperaturas entre 350°C a 525°C pode levar à precipitação da fase alfa' (Faria *et al.*, 2010). Estes precipitados ricos em cromo fragilizam apenas a ferrita e este tipo de fragilização pode levar à fratura do tipo clivagem. A formação de alfa' pode ocorrer por nucleação e crescimento quando o teor de cromo na ferrita é baixo ou ainda, por decomposição espinoidal da ferrita quando o teor de cromo nesta fase é alto (Borba e Magnabosco, 2008).

Quando o material está fragilizado pela formação da fase alfa', sua dureza, limite de escoamento e seu limite de resistência são aumentados, enquanto o alongamento, a resistência ao impacto e à corrosão são diminuídos em função da diminuição da mobilidade de discordâncias, pela criação de micro espaços próximos aos precipitados ricos em cromo e da criação de regiões empobrecidas em cromo ao redor dos precipitados tornando o material susceptível à corrosão localizada (Padilha e Plaut, 2009).

O impacto da formação da fase alfa' sobre as propriedades mecânicas dos AID é mais agravante em temperaturas próximas a 475°C, daí surgiu o fenômeno conhecido por "fragilização a 475°C" (Iacoviello *et al.*, 2005).

La Vechhia *et al* (1994) verificaram o aumento da resistência mecânica, e a redução da ductilidade e tenacidade à fratura, quando do envelhecimento de um AID entre 375°C e 475°C.

Um estudo realizado com diversos aços duplex envelhecidos a 475°C por 100h constatou a influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite do material, que diminuiu consideravelmente com a formação desta fase (Ura *et al.*, 1994).

### 3.2.7.6.5. Austenita Secundária

A austenita secundária é uma fase rica em Ni e pobre em Cr, 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. 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 e então a formação da austenita secundária nas regiões pobres em cromo é facilitada (Nilsson, 1992; Sieurin e Sandstrom, 2006).

Walker e Gooch (1991), estudando aço UNS S31803 soldado mostraram que a resistência à corrosão por pite é reduzida pelo reaquecimento da junta soldada durante operações multipasse, que levam a formação de austenita secundária.

Nilsson *et al* (1994), trabalhando com aços duplex soldados, concluíram 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-se esta teoria, através de determinação, com auxílio do *software* “*Thermo-Calc*”, não só do teor de nitrogênio como os de cromo e molibdênio na austenita secundária, verificando que esta tem baixa concentração destes três elementos, explicando sua maior susceptibilidade à corrosão por pite.

### 3.2.7.7. Variáveis do processo de soldagem e o controle das propriedades dos AID

O desbalanceamento microestrutural e a precipitação de fases secundárias nos AID soldados, estão diretamente relacionados aos parâmetros de soldagem utilizados, uma vez que estes impactam no ciclo térmico sofrido e na composição química final do conjunto soldado.

Nos dois trabalhos de Liljas (1996), a metalurgia de soldagem dos aços duplex é discutida, e pode-se concluir que a correta escolha dos parâmetros de soldagem, principalmente o fornecimento de energia, atmosfera protetora, material de adição e seqüência de soldagem, podem levar à produção de juntas soldadas de propriedades mecânicas equivalentes a do

metal base, sem prejuízo de tenacidade. Tal fato amplia o universo de utilização dos aços duplex e é responsável pela extensa utilização destes.

#### **3.2.7.7.1. Metal de Adição**

Para facilitar a formação de austenita na ZF, são usados metais de adição com um teor de níquel de 3 a 4% acima do teor deste elemento no metal base. O incremento de níquel no metal de adição permite obter teores de ferrita em torno de 50% na ZF mantendo as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão similares às do metal base. Uma adição excessiva de níquel deve ser evitada, pois pode levar à precipitação de fases na ZF. (Faria *et al.*, 2010; Sieurin e Sandstrom, 2006; Gideon *et al.*, 2008; Bhatt *et al.*, 1999).

#### **3.2.7.7.2. Gases de Proteção**

A função primária do gás de proteção é proteger a poça de fusão da contaminação e danos causados pela atmosfera e manter o arco elétrico. O gás mais comumente usado em processos de soldagem que necessitam de proteção gasosa é o Ar (argônio), que geralmente é misturado a outros gases, como He, N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, quando deseja-se melhorar certas condições de soldagem. A adição de He permite aumentar a velocidade de soldagem e reduzir as emissões de O<sub>3</sub>. Para o processo GMAW a adição de CO<sub>2</sub> melhora a molhabilidade do metal líquido e estabiliza o arco entretando, mistura com mais de 5% em volume de CO<sub>2</sub> devem ser evitadas em função de problemas com a introdução de carbono na ZF (Will, 2009; Londono, 1997).

A adição de N<sub>2</sub> ao Ar, entre 1 a 10% em volume, aumenta o teor final de nitrogênio na ZF e mantém os teores originais de N<sub>2</sub> na ZTA, impedindo a perda de nitrogênio da liga durante a soldagem. Elevados teores de N<sub>2</sub> na ZF e ZTA 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. 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. 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).

Processos de soldagem que geram escória, como os processos de soldagem com eletrodos revestidos (SMAW) e com arames tubulares “*flux cored*” (FCAW), são menos susceptíveis ao fenômeno de perda de nitrogênio durante a soldagem (Josefsson, 1991), já que a escória atua como uma barreira à saída desse gás. Para a soldagem GTAW, geralmente são usados gases de proteção com elevados teores de nitrogênio para evitar tal perda, porém para o processo GMAW, isso não é possível já que gases ricos em nitrogênio tendem a provocar porosidade.

### 3.2.7.7.3. Energia de Soldagem

Dentre os parâmetros de soldagem, certamente, a energia de soldagem é um dos que mais influencia a microestrutura final e, por conseguinte, as propriedades de uma junta de AID. Isso ocorre por que através da energia de soldagem pode-se manipular o tempo de resfriamento da junta e, como já foi comentado, este determinará não só a fração volumétrica das fases como também a precipitação de fases danosas ao material.

Na soldagem à arco elétrico, a energia de soldagem ( $E$ ), também chamada de aporte térmico, é definida como a quantidade de calor adicionada a um material por unidade de comprimento linear em kJ/mm, e é dada por:

$$E = \frac{\text{Eficiência de transferência} \times \text{Tensão} \times \text{Corrente}}{\text{Velocidade de soldagem}} \quad (3.1)$$

Uma energia de soldagem alta leva a uma velocidade de resfriamento menor e, conseqüentemente, ao favorecimento da formação de austenita, tanto na zona fundida como na ZTA, levando a uma microestrutura mais equilibrada. No entanto, esse resfriamento lento poderá favorecer um crescimento exagerado de grãos, principalmente na ZTATE, e à precipitação de fases intermetálicas. O resultado disso será uma drástica queda não só na tenacidade como na resistência à corrosão do material. Por outro lado, o uso de uma baixa energia de soldagem significará uma velocidade de resfriamento maior, dificultando a cinética de formação da austenita e favorecendo uma junta mais rica em ferrita. Neste caso pode ocorrer ainda a precipitação de nitretos de cromo na ferrita (Faria *et al.*, 2010; Ciofu *et al.*, 2010; Muthupandi *et al.*, 2003; Menezes *et al.*, 2005; Londono, 1997).

Recomenda-se uma energia de soldagem tal que seja alta suficiente para formação de uma quantidade adequada de austenita, porém evite a precipitação de fases intermetálicas, mantendo as propriedades de resistência mecânica e à corrosão satisfatórias (Faria *et al.*, 2010; Ciofu *et al.*, 2010). Um aporte de calor mínimo de 0,2 a 0,5 kJ/mm e máximo de 1,0 a 3,5 kJ/mm é requerido na soldagem a arco, dependendo do grau e espessura do material (Westin, 2010).

#### **3.2.7.7.4. Outras variáveis**

O pré-aquecimento não é normalmente recomendado, mas algumas vezes é usado para soldagem de chapas grossas de AID de baixo teor de nitrogênio com baixa energia de soldagem, para evitar uma ZTA altamente ferrítica. Para os AID altamente ligados esta prática é totalmente desaconselhada, pois tende a aumentar a quantidade de compostos intermetálicos precipitados, reduzindo, com isso, a resistência mecânica e à corrosão do material (Menezes, 2005; Londono, 1997).

A temperatura de interpasse também deve ser controlada entre 100 e 150°C, na soldagem multipasse para evitar a precipitação de fases danosas nos passes anteriores (Westin, 2010).

Tratamento térmico pós soldagem geralmente não é requerido, sendo que as propriedades desejadas podem ser atingidas através de um procedimento de soldagem adequado (Westin, 2010; Londono, 1997).

### **3.2.8. Corrosão em aços inoxidáveis duplex soldados**

#### **3.2.8.1. Fundamentos de Corrosão**

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não à esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional pode gerar alterações prejudiciais no material, tais como: desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (Gentil, 2010).

As reações básicas da corrosão em meio aquoso são de natureza eletroquímica, onde os elétrons são cedidos em determinada região (anodo) e recebidos em outra (catodo) através da formação de uma pilha eletroquímica quando o metal é imerso em uma dada solução (Girão, 2008). As reações eletroquímicas ocorrem uniforme ou não uniformemente na superfície do metal, que é chamado eletrodo. A solução carregada ionicamente, ou o meio, é chamado eletrólito. Como resultado da reação, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura especial que é chamada dupla camada elétrica. Nesta camada, fatores como a separação de cargas entre elétrons no metal e íons em solução, interações dos íons com as moléculas de água, adsorção dos íons no eletrodo e difusão das espécies têm grande importância (Metals Handbook, 1987).

Na interface eletrificada entre o eletrodo e o eletrólito, através da dupla camada, aparece uma diferença de potencial definida como potencial de eletrodo, um importante parâmetro do processo de corrosão, tanto no aspecto termodinâmico quanto no cinético. Medidas do potencial do eletrodo são um instrumento na determinação da taxa de corrosão dos metais em vários meios e o controle deste potencial é de importância no projeto da proteção anódica e catódica do metal (Fontana, 1986).

Se um sistema está em equilíbrio, a reação de oxidação é similar à reação de redução, a corrente total é igual a zero e o potencial é o de equilíbrio. Caso o sistema se afaste do equilíbrio, irão ocorrer processos de oxidação e redução diferentes nas interfaces dos eletrodos. Neste caso, uma corrente total líquida irá fluir para ou da superfície dos eletrodos. Os potenciais destes eletrodos não estarão mais nos seus potenciais de equilíbrio. Este desvio do potencial de equilíbrio, devido a uma corrente resultante, é medido em volts e definido como polarização. A magnitude da polarização é frequentemente medida em termos de sobrevoltagem, usualmente denominada  $\eta$ . Sobrevoltagem é então a medida da polarização com respeito ao potencial de equilíbrio de um eletrodo (Fontana, 1986).

### **3.2.8.2. Resistência à corrosão dos AID**

A alta resistência à corrosão apresentada pelos aços inoxidáveis é determinada pela capacidade que estes materiais têm de se passivar e permanecer neste estado no ambiente a que estiver exposto (Senatore *et al.*, 2006).

A passivação destes aços se dá pela reação do cromo presente na liga com o oxigênio do ar formando um fino filme de óxido de cromo, de 2 a 4 nm de espessura, invisível, contínuo, impermeável e aderente, que protege a superfície do aço do ataque corrosivo do meio. De uma maneira geral, tal proteção é proporcional à quantidade de cromo contido no aço, que deve ser de no mínimo 11%, e a oferta de oxigênio presente na superfície do mesmo. Este filme tem ainda a capacidade de ser reconstruído pela oxidação do metal de base quando danificado, ou seja, tem propriedades de autocura. Há, no entanto, ambientes em que a quebra permanente da camada passiva pode ocorrer tanto de maneira uniforme ou localmente, causando corrosão da superfície desprotegida (Ciofu *et al.*, 2010).

A soldagem influencia diretamente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex. Os ciclos térmicos envolvidos no processo de soldagem, com aquecimento e resfriamento localizados, expansão e contração, podem acarretar mudanças de propriedades na junta e no seu entorno que impactam a resistência à corrosão do conjunto soldado (Lima, 2007).

De acordo com Roberge (2000), os principais modos de falha de aços inoxidáveis empregados na indústria de processos químicos são a corrosão sob tensão (37%), corrosão localizada por pites (25%), corrosão uniforme (18%), intergranular (11%), e outros (8%).

Vê-se que conjuntos soldados podem apresentar todas as formas clássicas de corrosão, mas são particularmente susceptíveis às que são afetadas pela variação na microestrutura e composição química. Sendo assim, as principais formas de corrosão às quais os aços duplex soldados estão sujeitos são a corrosão por pite, a corrosão sob tensão e a corrosão intergranular (Nilsson, 1992; Senatore *et al.*, 2006). Como este trabalho visa estudar a corrosão localizada do aço 2304 soldado, será dada maior ênfase neste tipo de ataque.

### **3.2.8.3. Corrosão por pite**

A corrosão por pite é caracterizada por um ataque localizado na superfície metálica produzindo cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. Pode ser iniciada de diferentes maneiras: danos à camada protetiva de óxidos, através de fatores que podem acentuar a quebra desta camada, como acidez, baixa concentração de oxigênio e alta concentração de cloretos; camada protetora (tintas, por

exemplo) danificada ou aplicada de forma incorreta; presença de não uniformidades na estrutura metálica do componente, como por exemplo, inclusões (Gentil, 2010).

A presença de pites pode provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão (Gentil, 2010; Magnabosco, 2001).

### **3.2.8.3.1. Mecanismos de corrosão por pite**

Entre várias teorias para explicar a iniciação dos pites por meio de ânions agressivos, como cloretos, hipoclorito, brometo e tiosulfato, três se destacam no meio acadêmico (Sedricks, 1996):

- A primeira defende a adsorção competitiva entre o ânion agressivo e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação vem do fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites;
- A segunda defende o aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo-se através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites;
- A terceira teoria alega a diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo. Há diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película localmente e o pite tem seu início.

De qualquer maneira, a corrosão puntiforme é um tipo único de reação anódica autocatalítica, o que é ilustrado esquematicamente na Figura 13, onde um metal é atacado por uma solução aerada de cloreto de sódio. O processo de nucleação, onde ocorre a quebra da passividade no ponto danificado da superfície do material, forma uma célula eletrolítica. Por efeito galvânico, a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo faz com que a dissolução anódica seja bem acentuada, originando alta densidade de corrente (Fontana, 1986).

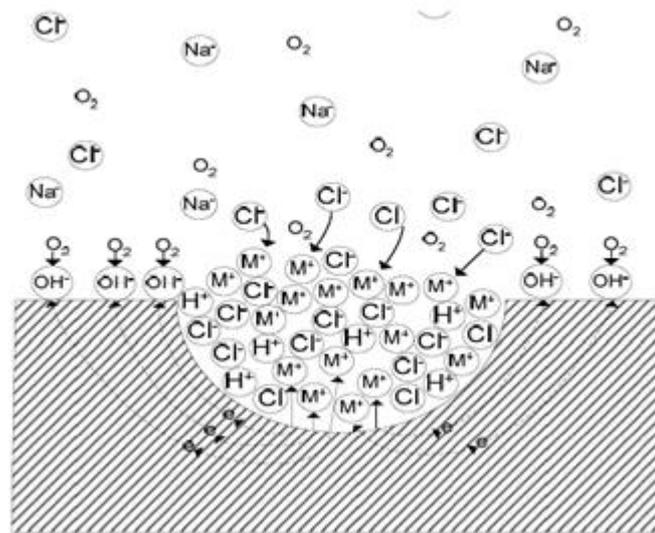


Figura 13: Esquema do processo autocatalítico da corrosão por pite (Fontana, 1986).

O excesso de cargas positivas produzidas devido à rápida dissolução do material, resulta na migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. Com a alta presença de íons cloreto dentro da região de corrosão, ocorre a formação de grande quantidade de  $MCl$ . Como resultado da hidrólise do  $MCl$ , aumenta a concentração de íons  $H^+$ , com conseqüente aumento da acidez localizada, aumentando a dissolução do material com o tempo.

Com a redução do pH dentro do pite diminui-se a solubilidade do  $O_2$  e com isto, a redução do oxigênio deixa de ocorrer dentro dos pites e passa a ocorrer nas regiões adjacentes, tendendo então a suprimir a corrosão nestas áreas (Fontana, 1986).

### 3.2.8.3.2. Influência dos elementos de liga na corrosão por pite

A corrosão por pite nos aços inoxidáveis se dá por um ataque localizado na superfície do metal, que se inicia através de defeitos ou da quebra da camada passiva que a protege. A formação e a resistência da camada passiva está diretamente relacionada à concentração de Cr e de outros elementos que a estabilizam, elevando a resistência à corrosão do aço.

Portanto, a resistência à corrosão por pite nos AID solubilizados é função de sua composição química. Foi observado que a presença dos elementos de liga Cr, Mo e N favorecem a resistência a corrosão por pite dos aços inoxidáveis, de modo que quanto maior o teor dessas

substâncias, maior a resistência à corrosão do aço (Wasserman *et al.*, 2010; Borba e Magnabosco, 2008).

Para comparar de maneira genérica a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis em função da porcentagem dos elementos Cr, Mo e N, foi criado o parâmetro PRE (*pitting resistance equivalent*) ou PREN (*pitting resistance equivalent number*), também chamado como índice de pite, cuja fórmula mais usada industrialmente, é (Borba e Magnabosco, 2008; Londono, 1997):

$$\text{PRE} = (\% \text{Cr} + 3,3.\% \text{Mo} + 16.\% \text{N}) \quad (3.2)$$

Algumas ligas contêm uma adição de tungstênio, que é outro elemento que atua para aumentar a resistência ao pite de aços inoxidáveis. Para essas ligas, a resistência ao *pitting* é expressa como PRE<sub>w</sub>, de acordo com a equação (Wasserman *et al.*, 2010):

$$\text{PRE}_w = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 1,65\% \text{W} + 16\% \text{N} \quad (3.3)$$

Apesar da boa correlação entre as expressões do PRE e PRE<sub>w</sub> e resultados de diversos ensaios de corrosão, tais expressões devem ser usadas qualitativamente, visando, somente, a estabelecer um *ranking* aproximado entre diferentes aços.

A Figura 14 estabelece uma classificação, em função da resistência ao pite (PRE ou PRE<sub>w</sub>) entre as diversas famílias de aços inoxidáveis:

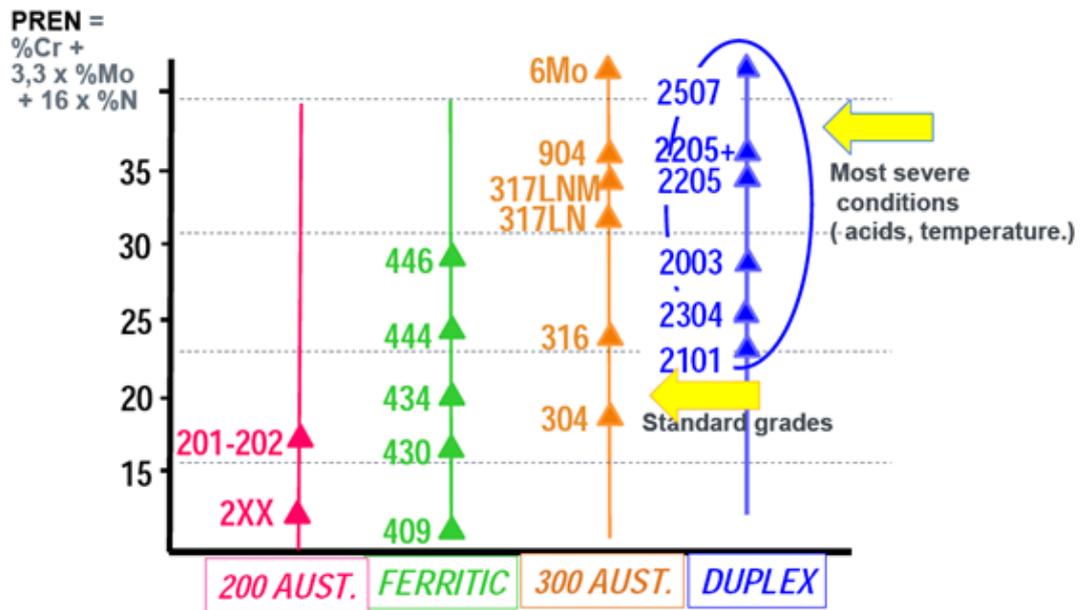


Figura 14: Classificação de diferentes famílias de aços inoxidáveis em função do PREN (Charles, 2007).

Para os AID, em geral, os materiais com um PRE abaixo de 30 são classificados como *lean duplex*, aqueles com PRE em torno de 30, tais como 2205, são classificados como duplex standard, e aqueles com PRE acima de 40 são conhecidas como ligas superduplex. Recentemente foram desenvolvidos os aços hiperduplex, com PRE acima de 50 (Wasserman *et al.*, 2010).

No caso dos aços inoxidáveis duplex, é necessário considerar a resistência à corrosão por pite das duas fases, já que há diferença dos teores de elementos de liga presentes na austenita e ferrita. Caso uma das fases apresente menor PRE ou PRE<sub>w</sub>, apresentará menor resistência à corrosão, determinando o comportamento do material (Senatore *et al.*, 2006; Girão, 2008).

Segundo Sriram e Tromans (1989), nos aços duplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita: se o aço contém nitrogênio, que se apresenta na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase; em aços sem nitrogênio, a ferrita tem maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de cromo e molibdênio.

Para evitar a corrosão seletiva de uma das fases, os aços inoxidáveis duplex modernos possuem apurado balanceamento de elementos de liga em ambas as fases, conduzindo a propriedades de corrosão bastante equilibradas (Senatore *et al.*, 2006).

Nos AID soldados a resistência à corrosão por pite pode ser largamente influenciada pela microestrutura formada em cada região da solda. A ferritização excessiva pode diminuir a resistência à corrosão por pite do conjunto soldado, já que a ferrita apresenta menor PRE em relação à austenita nos AID ligados ao N (Sriram e Tromans, 1989; Zhang *et al.*, 2012).

Outro fator que afeta a resistência à corrosão por pite dos AID soldados é a precipitação de fases secundárias, ricas em Cr, Mo e N (como as fases sigma, alfa', nitretos e carbonetos). A precipitação destes compostos gera regiões pobres em Cr, Mo e N, com PRE reduzidos, acarretando na perda de resistência à formação de pites (Lo *et al.*, 2009; Fontes, 2009; Giraldo, 2001; Charles, 2008; Potgieter, 1992; Magnabosco e Falleiros, 2005; Nilsson e Wilson, 1993; Ura *et al.*, 1994).

Além da ferritização excessiva e da precipitação de fases deletérias, o resfriamento rápido da solda pode acarretar no desbalanceamento dos elementos químicos presentes nas fases ferrita e austenita, diminuindo a resistência à corrosão localizada destas.

Tan *et al* (2011) e Chen *et al* (2012) estudando a influência do processo de soldagem a plasma sobre a resistência à corrosão do aço UNS S32304, investigaram a relação entre a repartição dos elementos químicos Cr, Mo, Ni e N entre as fases ferrita e austenita, e a resistência à corrosão dessas fases nas diferentes regiões do conjunto soldado (MB, ZTA e ZF). Segundo eles, durante a etapa de resfriamento da junta soldada ocorre a repartição dos elementos químicos para nucleação e crescimento das fases ferrita e austenita, sendo que os elementos Ni e N estabilizam a austenita e os elementos Cr e Mo a ferrita. Quando o resfriamento é muito rápido a difusão dos elementos é dificultada e os teores destes nas fases ferrita e austenita ficam desbalanceados em relação ao aço solubilizado. Já para o nitrogênio, que é muito pequeno, a difusão para a austenita não é significativamente influenciada pela taxa de resfriamento. Ambos mediram os teores dos elementos Cr, Ni e Mo para as fases ferrita e austenita das três regiões da solda (MB, ZTA e ZF) e observaram que, em relação ao aço solubilizado, houve aumento da concentração de Cr e Mo na austenita e consequente diminuição destes na ferrita. Da mesma maneira, observaram aumento da concentração de Ni na ferrita e sua diminuição na austenita. Observaram ainda que tais diferenças foram mais significativas para a ZTA. Concluíram que tal desbalanceamento dos elementos químicos entre as fases contribuíram para diminuir o PRE da ferrita em relação à austenita, tornando esta fase mais susceptível à corrosão localizada e que esta susceptibilidade ao pite foi maior

para a ZTA, onde o desbalanceamento dos elementos foi maior em função da maior taxa de resfriamento.

### **3.2.9. Técnicas eletroquímicas de polarização para estudo da corrosão por pite**

A corrosão por pite ocorre através de uma reação eletroquímica entre o metal e o meio a que ele está exposto que só acontece para potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite. Dessa maneira, esse potencial tornou-se um parâmetro de suma importância na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque localizado.

O potencial de pite pode ser determinado por diversas técnicas eletroquímicas e é influenciado pela temperatura, pH, concentração do eletrólito e composição química do material em estudo (Lima, 2007). As técnicas eletroquímicas mais utilizadas são as de polarização que se utilizam da aplicação de potencial sobre o sistema e do estudo da corrente resultante dos processos de oxidação e redução ocorridos. A polarização pode ser potenciodinâmica ou potencioestática. No método potencioestático aplica-se potenciais constantes ao eletrodo e a cada potencial determina-se a corrente correspondente. No método potenciodinâmico, varia-se continuamente o potencial de eletrodo e registra-se a variação, também contínua, da corrente (Wolyneec, 2003).

Estas técnicas produzem diagramas ou curvas de polarização que são construídos experimentalmente com auxílio de uma célula eletroquímica como a mostrada na Figura 15. Esta célula é composta de um eletrodo de trabalho que é o material a ser estudado; um eletrodo de referência; e um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, usualmente de platina ou grafite. Um borbulhador de gás é incorporado para o controle atmosférico, por exemplo, para desaerar a solução ou para saturar a solução com algum gás específico (Metals Handbook, 1987).

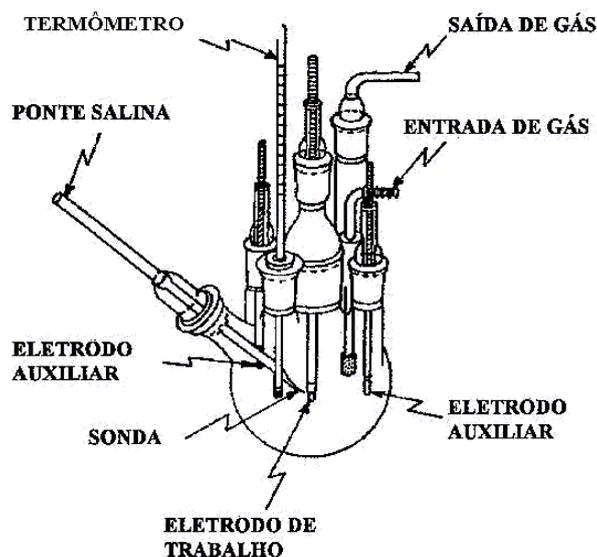


Figura 15: Célula eletroquímica típica (Metals Handbook, 1987).

A célula é preenchida com um eletrólito, onde a amostra será imersa. O eletrólito pode ser o padrão (solução aquosa de NaCl 3% a 4%) ou outro que represente o meio no qual o material será empregado.

As medidas são feitas usando um equipamento chamado potenciostato, que automaticamente mantém o potencial desejado entre os eletrodos de trabalho e o de referência, através da passagem de uma corrente apropriada entre os eletrodos de trabalho e auxiliar. Através do potenciostato, a polarização pode ser executada em degraus (potenciostaticamente) ou continuamente (potenciodynamicamente). Estabelecendo-se o potencial versus  $\log I$  (corrente) nas regiões mais nobres e ativas do sistema, um diagrama de polarização completo pode ser construído (Uhlig, 1985).

### 3.2.9.1. Polarização Anódica Potenciodinâmica

A polarização anódica potenciodinâmica é o ensaio eletroquímico mais comum para avaliar a susceptibilidade à corrosão por pite em soluções contendo íons cloreto e/ou brometo.

A polarização anódica potenciodinâmica prevê a varredura contínua do potencial, a uma dada temperatura fixa, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial após estabilização) ou em

potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão) (Wolyneć, 2003). Uma curva típica de polarização potenciodinâmica é a representada na Figura 16.

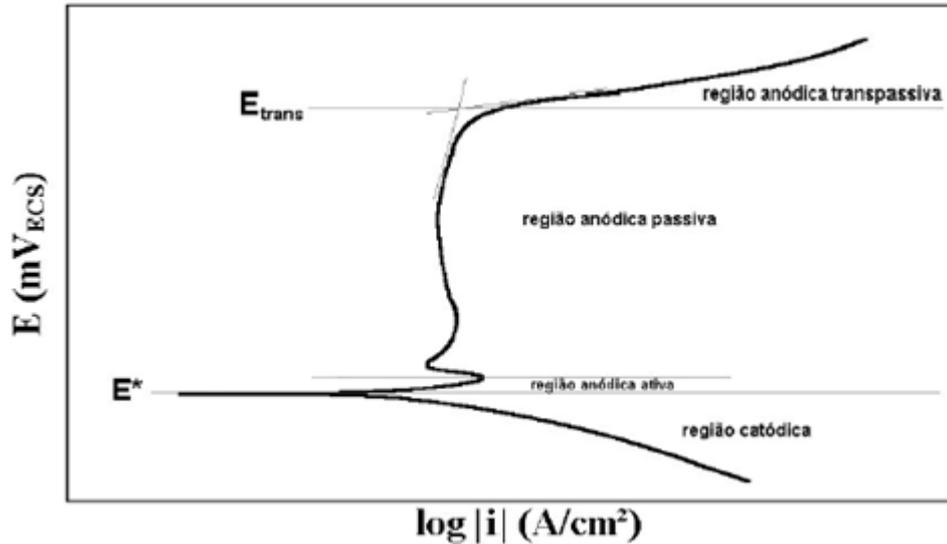


Figura 16: Curva de polarização típica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto (Magnabosco, 2001).

Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão ( $E^*$ ), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio em meio ácido.



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, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autoregeneração (Fontes, 2009; Magnabosco, 2001; Wolyneć, 2003).

O contínuo aumento do potencial leva ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente, causado pela desestabilização e quebra da película passiva que leva à formação do pite. O potencial de pite, indicado na Figura 16 por  $E_{trans}$ , representa a resistência do material ao início da formação de pites; quando estes se iniciam e começam a crescer, sendo que a densidade de corrente aumenta rapidamente a autoregeneração (Fontes, 2009; Magnabosco, 2001; Woly nec, 2003).

#### 4. METODOLOGIA

Esta pesquisa complementa o trabalho realizado por Cardoso Junior (2012), que avaliou o comportamento mecânico e metalúrgico de chapas espessas do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, soldadas pelos mesmos processos (SMAW, GMAW e FCAW).

Neste trabalho avaliou-se a resistência à corrosão por pite, através da técnica de polarização anódica potenciodinâmica, do aço UNS S32304 soldado pelos processos SMAW, GMAW e FCAW, sendo que para cada processo foram avaliados dois metais de adição com diferentes composições químicas (2307 e 2209) e analisadas duas diferentes regiões da solda (Raiz e Topo). Cada condição de análise foi avaliada em duplicata, segundo a Figura 17.

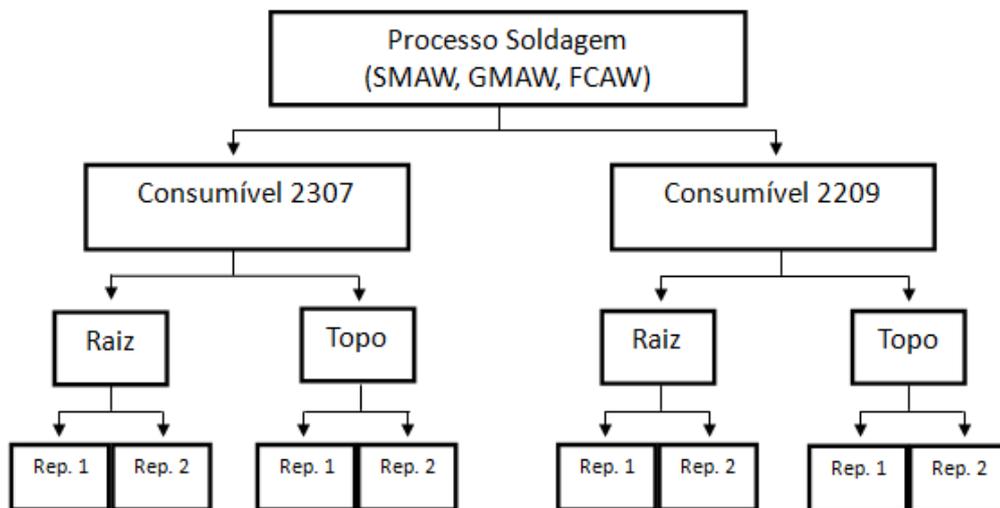


Figura 17: Esquema das amostras obtidas para cada condição de análise.

Para identificação das amostras geradas foi adotada a seguinte nomenclatura:

SMAW2209T-1  
 1      2      3      4

1 – As letras maiúsculas iniciais indicam o processo de soldagem utilizado: SMAW, GMAW ou FCAW.

2 – Os números indicam o consumível ou metal de adição utilizado: 2307 (23%Cr 7%Ni) e 2209 (22%Cr 9%Ni 3%Mo).

3 – Letra que indica a região da solda em estudo: Topo (T) ou Raiz (R)

4 – Número que indica a replicata de análise: 1 ou 2

#### 4.1. Materiais

O aço inoxidável lean duplex UNS S32304 foi cedido pela Aperam South América na forma de chapas de 22 mm de espessura nominal, 350 mm de comprimento e 180 mm de largura.

Os consumíveis de soldagem foram cedidos pela empresa ESAB Indústria e Comércio LTDA.

#### 4.2. Procedimento

##### 4.2.1. Obtenção dos conjuntos soldados

Foram obtidos seis conjuntos soldados de 350 x 180 x 22mm, utilizando-se os três processos de soldagem propostos (SMAW, GMAW e FCAW) com os consumíveis e gases de proteção descritos na Tabela 5 e os parâmetros de soldagem descritos na Tabela 6.

Tabela 5: Conjuntos soldados, com seus respectivos consumíveis e gases de proteção (Cardoso Junior, 2012).

Teste	Processo	Consumível	Nome Comercial	Gás de Proteção
SMAW2307	SMAW	2307 (23%Cr 7%Ni)	OK 67.56	(a)
SMAW2209		2209 (22%Cr 9%Ni 3%Mo)	OK 67.50	(a)
GMAW2307	GMAW	2307 (23%Cr 7%Ni)	OK Autrod 2307	95% Ar+3% CO <sub>2</sub> +2% N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>
GMAW2209		2209 (22%Cr 9%Ni 3%Mo)	OK Autrod 2209	95% Ar+3% CO <sub>2</sub> +2% N <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>
FCAW2307	FCAW	2307 (23%Cr 7%Ni)	Shield Bright 2307	75% Ar+25% CO <sub>2</sub>
FCAW2209		2209 (22%Cr 9%Ni 3%Mo)	OK Tubrod 14.27	75% Ar+25% CO <sub>2</sub>

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

Tabela 6: Parâmetros de soldagem reais para os passes de raiz e médios para os demais passes (Cardoso Junior, 2012).

Teste	Passes	Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (cm/min)	H (kJ/mm)	Interpasse (°C)
SMAW2307	Raiz	85	25,0	11,3	1,13	N.A.
	Demais	135	31,1	14,8	1,70	100-150
SMAW2209	Raiz	140	29,0	12,1	2,01	N.A.
	Demais	160	28,7	15,9	1,73	100-150
GMAW2307	Raiz	210	29,0	13,6	2,69	N.A.
	Demais	213	29,0	23,1	1,60	100-150
GMAW2209	Raiz	195	29,0	15,3	2,21	N.A.
	Demais	212	29,0	23,3	1,58	100-150
FCAW2307	Raiz	208	29,0	23,3	1,56	N.A.
	Demais	210	29,0	23,2	1,58	100-150
FCAW2209	Raiz	210	29,0	23,3	1,57	N.A.
	Demais	210	29,0	22,9	1,59	100-150

N.A: Não se aplica. Não foi realizado pré-aquecimento em nenhuma das situações.

As soldas foram realizadas na ESAB Indústria e Comércio LTDA. 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).

#### 4.2.2. Ensaios de corrosão localizada

##### 4.2.2.1. Preparação dos Corpos de prova

Os conjuntos soldados descritos na Tabela 5 foram cortados 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 5 x 100 x 10 mm e em duplicata, nas regiões de raiz e topo do conjunto soldado, como mostrado na Figura 18.

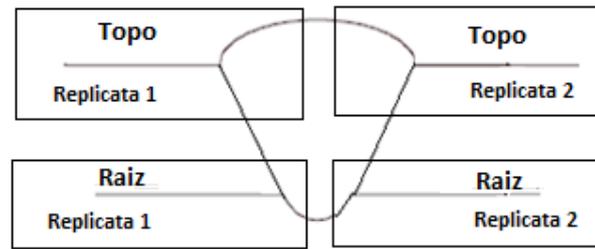


Figura 18: Representação da extração de corpos para os ensaios de corrosão localizada.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram embutidos em resina baquelite. 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 19.



Figura 19: Amostra embutida com fio de cobre soldado.

Em sequência as amostras foram lixadas em poltrizes utilizando-se lixas de carbeto de silício (SiC) com granulometria de 220, 400 e 600 mesh e 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.

#### 4.2.2.2. Polarização Anódica Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica foram realizados com o potenciostato *PRINCETON Applied Research Versastat3* e uma célula eletroquímica composta de um eletrodo de trabalho (material a ser estudado), um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar de platina, como mostrado na Figura 20. Como eletrólito, foi utilizada uma solução neutra de NaCl 3,5% naturalmente aerada.

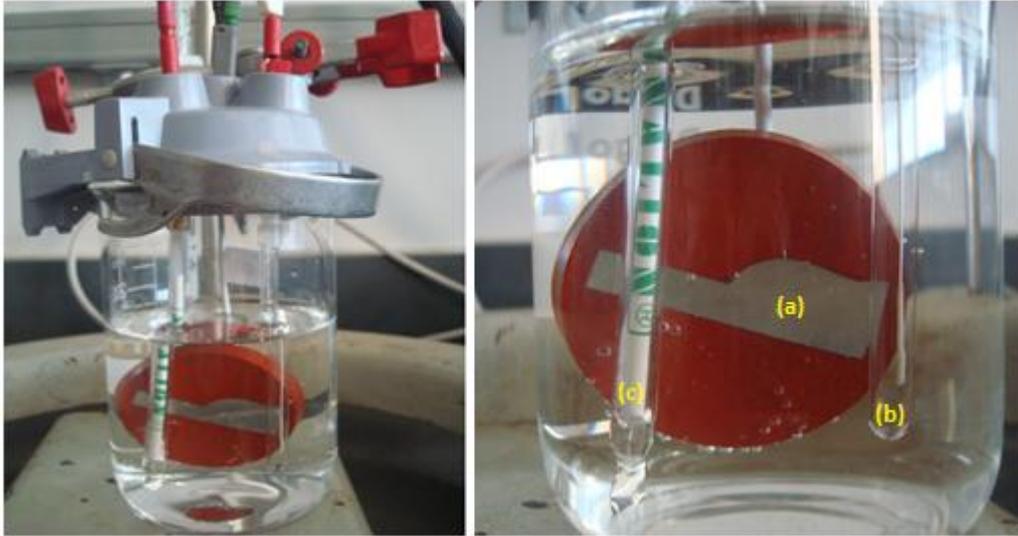


Figura 20: Célula eletroquímica composta do eletrodo de trabalho, que é o material a ser estudado (a), do eletrodo de referência de Ag/AgCl (b) e do contra eletrodo ou eletrodo auxiliar de platina (c).

Os ensaios foram realizados em duplicata, a uma taxa de varredura de 0,167 mV/s, na faixa de potencial de -200mV a 1,3V em relação ao potencial de corrosão (\*E), determinado a partir do potencial de circuito aberto medido após 3 horas de imersão da amostra no eletrólito.

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

#### 4.2.2.3. Determinação da área das amostras

A área submetida ao ensaio de polarização, para cada replicata de teste, foi determinada através do software analizador de imagens “AnalySIS DOCU 5.0 – Soft Imaging System GmbH”. A Figura 21 ilustra a área obtida para uma das amostras.

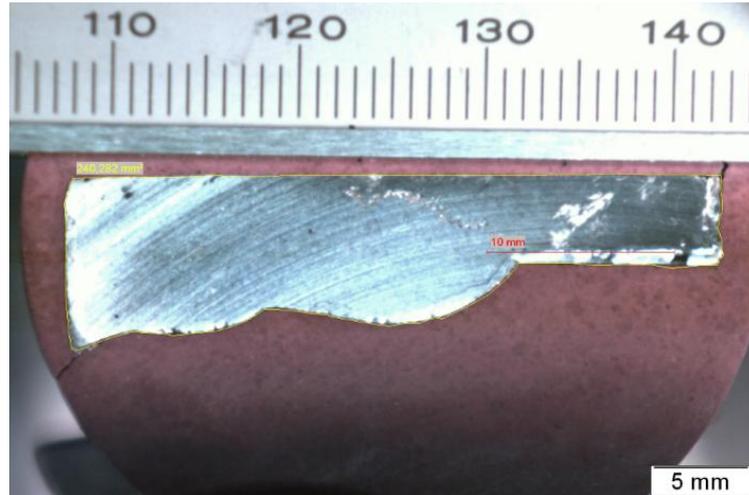


Figura 21: Área determinada através do software analizador de imagens “AnalySIS DOCU 5.0” para uma das replicatas de análise (GMAW2307T-2).

#### 4.2.2.4. Avaliação por Microscopia Óptica

Depois do ensaio de polarização, as amostras foram submetidas à análise microscópica para avaliação da morfologia e da região de ocorrência dos pites. As imagens foram obtidas da maneira como as amostras foram retiradas do ensaio de polarização, sem polimento posterior para que não houvesse danos à superfície e/ou aos pites formados.

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”.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterização do metal de base e dos consumíveis de soldagem

A Tabela 7 e a Figura 22 apresentam, respectivamente, a composição química e a microestrutura do metal base, obtidas por Cardoso Junior (2012).

Tabela 7: Composição química do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, segundo (Cardoso Junior, 2012).

C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Cu (%)	Pb (%)	W (%)	N (%)
0,019	1,35	0,39	0,028	0,0004	22,45	3,63	0,44	0,5	0,001	0,011	0,11

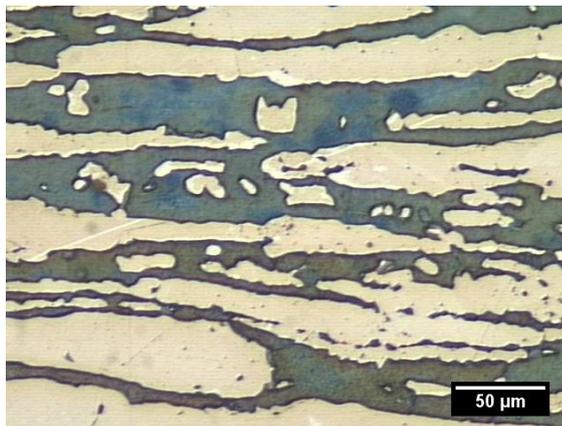


Figura 22: Micrografias do metal de base (Cardoso Junior, 2012).

Segundo Cardoso Junior (2012), o metal base apresentou microestrutura balanceada com teores de  $(50 \pm 5)\%$  para ambas as fases, ferrita e austenita.

A Tabela 8 apresenta a composição química dos consumíveis determinada por Cardoso Junior (2012).

Tabela 8: Composição química dos metais depositados pelos consumíveis de soldagem utilizados, em %  
(Cardoso Junior, 2012).

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

A Tabela 9 apresenta os valores de PRE para o metal base e para os consumíveis utilizados, também determinados por Cardoso Junior (2012).

Tabela 9: PRE do metal de base e consumíveis utilizados (Cardoso Junior, 2012).

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

## 5.2. Resultados de Polarização Anódica Potenciodinâmica

### 5.2.1 Curvas de Polarização

A partir dos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica foram obtidas curvas do potencial aplicado versus o  $\log I / A \text{cm}^{-2}$  (densidade de corrente), para cada uma das amostras de ensaio.

As figuras 23, 24 e 25 apresentam as curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras de raiz e topo, soldadas pelo processo SMAW, com os dois tipos de consumíveis 2307 e 2209.

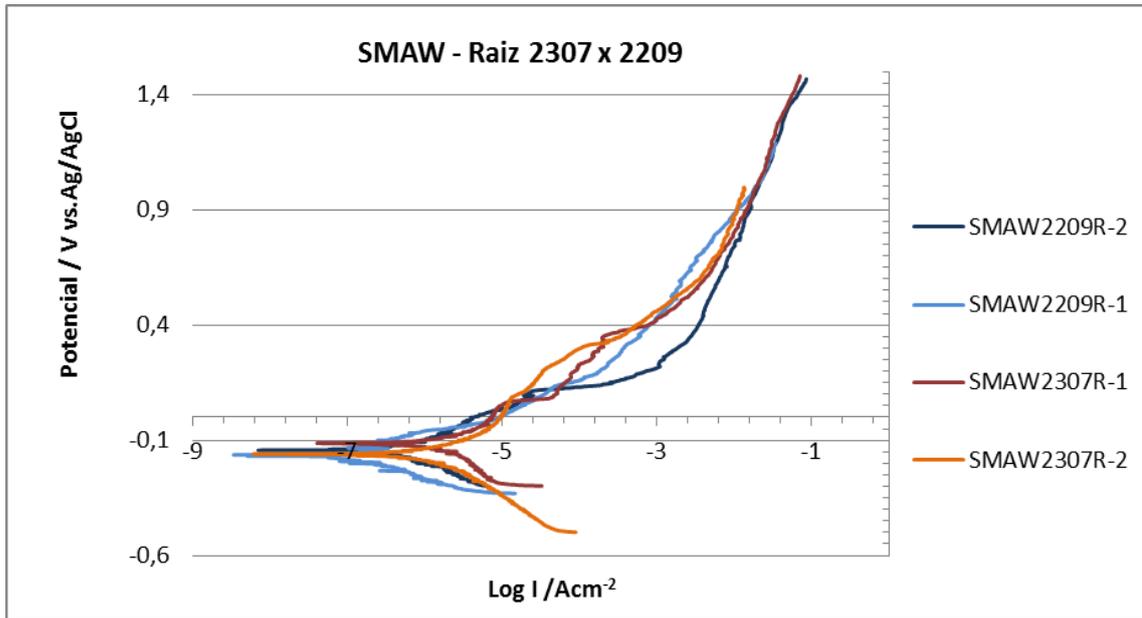


Figura 23: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

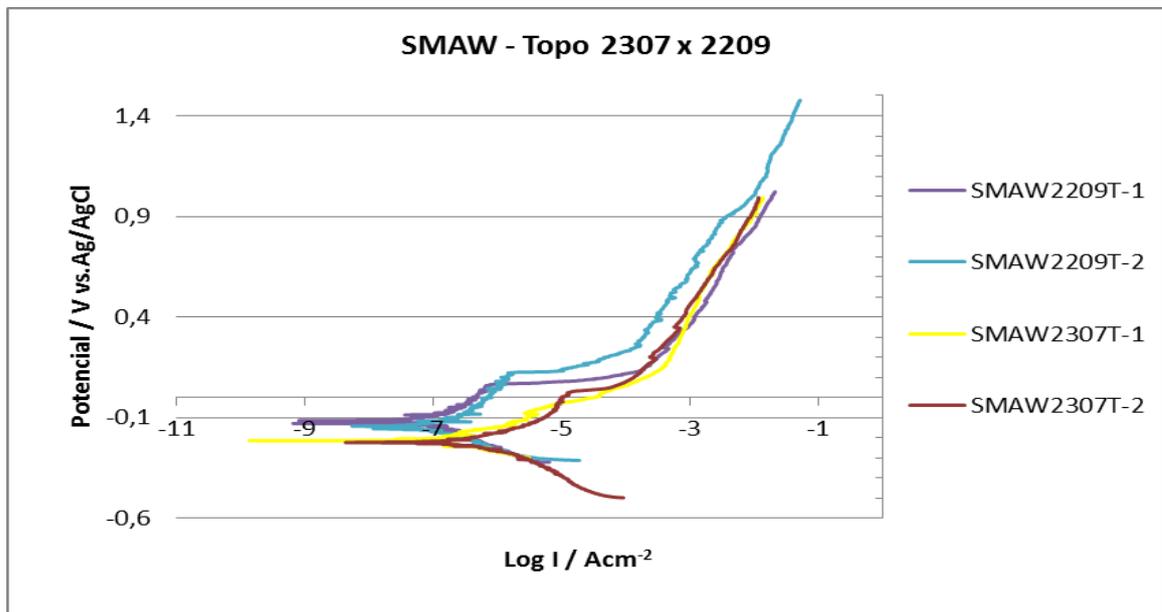


Figura 24: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

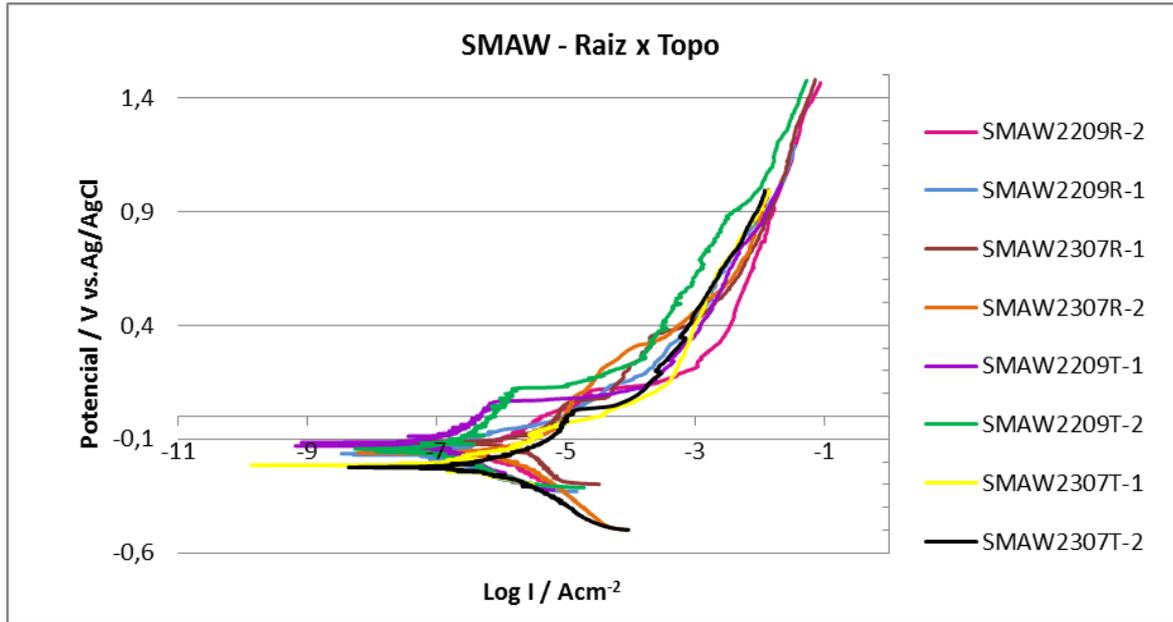


Figura 25: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de raiz e topo soldadas pelo processo SMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

As replicatas de topo e raiz, para as condições 2307 e 2209, apresentaram curvas de polarização com formatos similares. As amostras SMAW2307R-1, SMAW2209R-2, SMAW2209T-1, SMAW2209T-2 e SMAW2307T-2 apresentaram pequena região de passivação, com posterior variação brusca da corrente no potencial de transpassivação ou de pite. Já as amostras SMAW2307R-2, SMAW2209R-1 e SMAW2307T-1 não apresentaram o comportamento passivo esperado e potencial de pite definido. Pelo menos uma das replicatas de cada condição apresentou curva com potencial de pite definido.

As curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras de raiz e topo, soldadas pelo processo GMAW, com os dois tipos de consumíveis 2307 e 2209, são apresentadas nas figuras 26, 27 e 28.

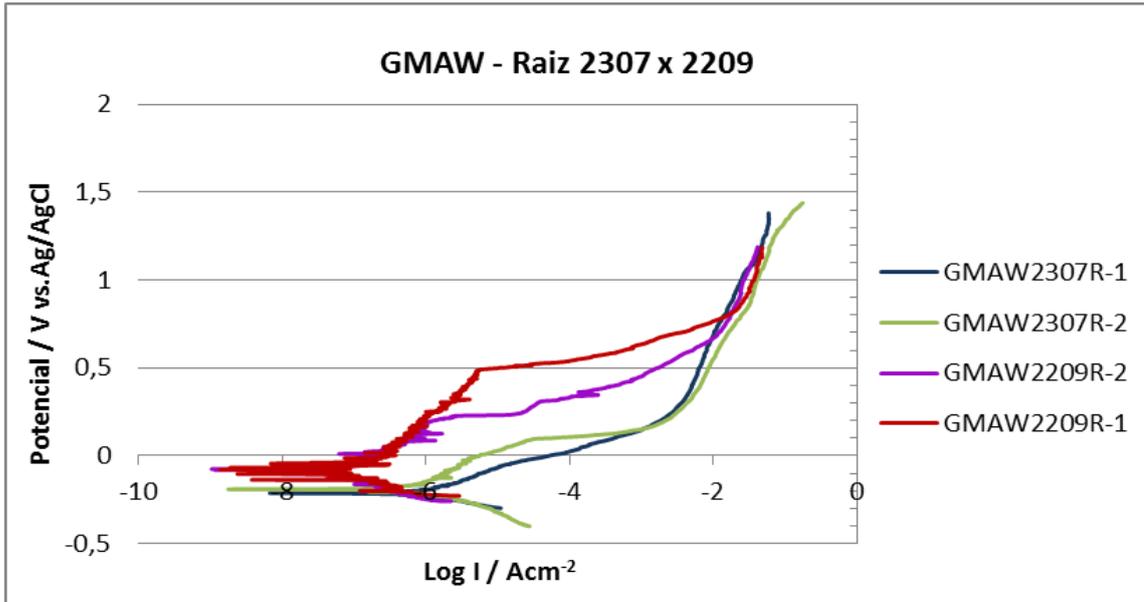


Figura 26: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

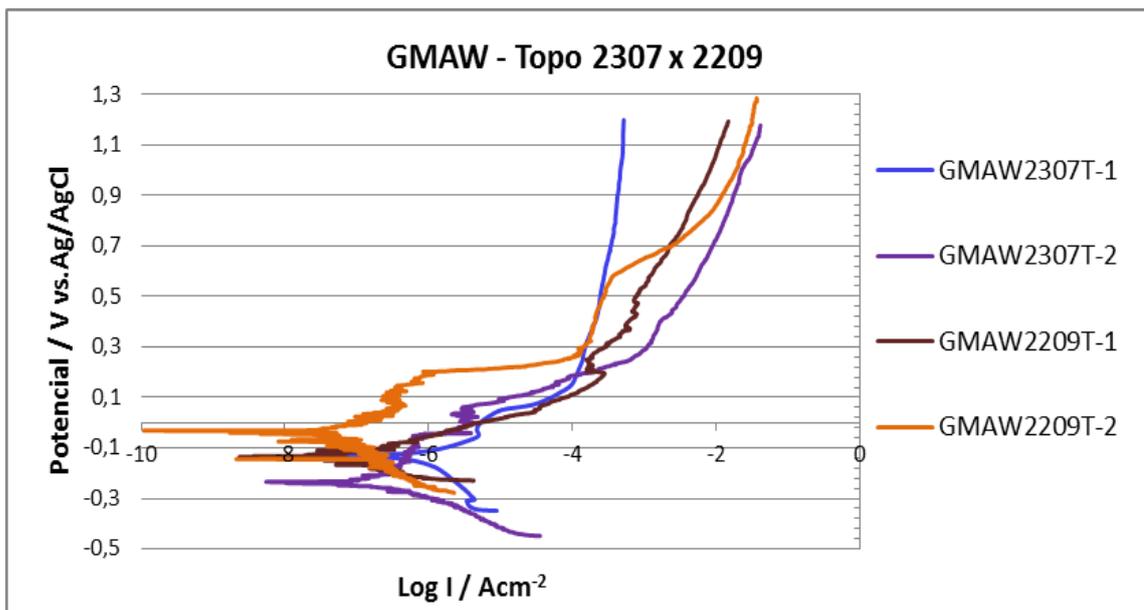


Figura 27: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de topo soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

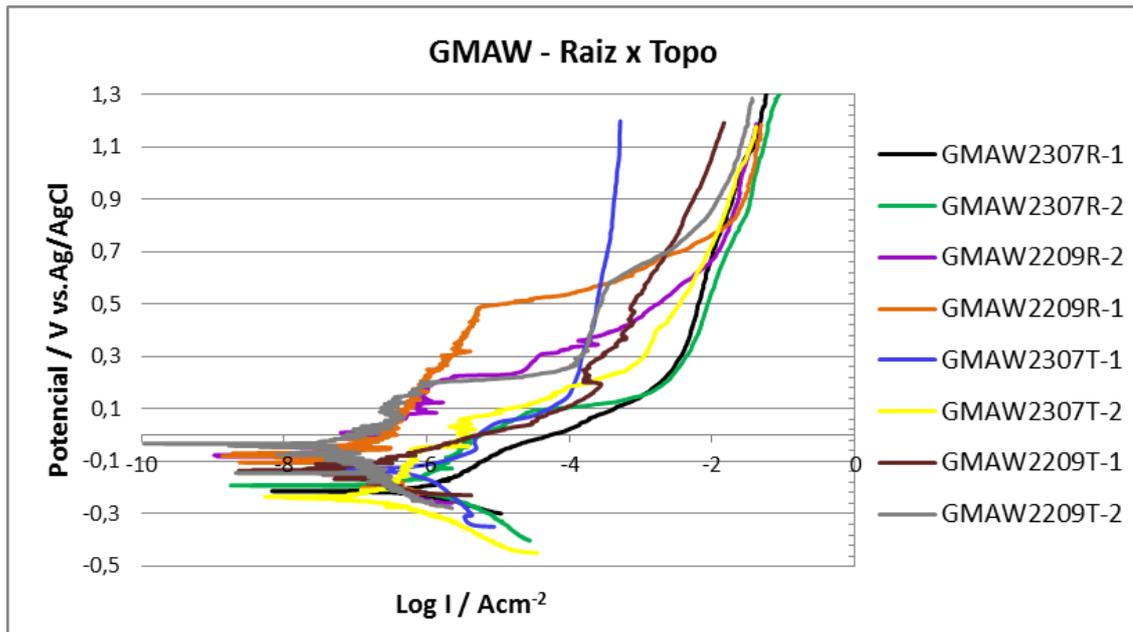


Figura 28: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de topo soldadas pelo processo GMAW com os consumíveis 2307 e 2209.

As amostras de topo e raiz, para as condições 2307 e 2209, apresentaram curvas de polarização com formatos similares. As amostras GMAW2209R-1, GMAW2209R-2, GMAW2307R-2 e GMAW2209T-2 apresentaram pequena região de passivação, com posterior variação brusca da corrente no potencial de transpassivação ou de pite. Já as amostras GMAW2307T-1, GMAW2307R-1, GMAW2209T-1 e GMAW2307T-2 não apresentaram o comportamento passivo esperado e potencial de pite definido. Pelo menos uma das replicatas de cada condição apresentou curva com potencial de pite definido.

As curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras de raiz e topo, soldadas pelo processo FCAW, com os dois tipos de consumíveis 2307 e 2209, são apresentadas nas figuras 29, 30 e 31.

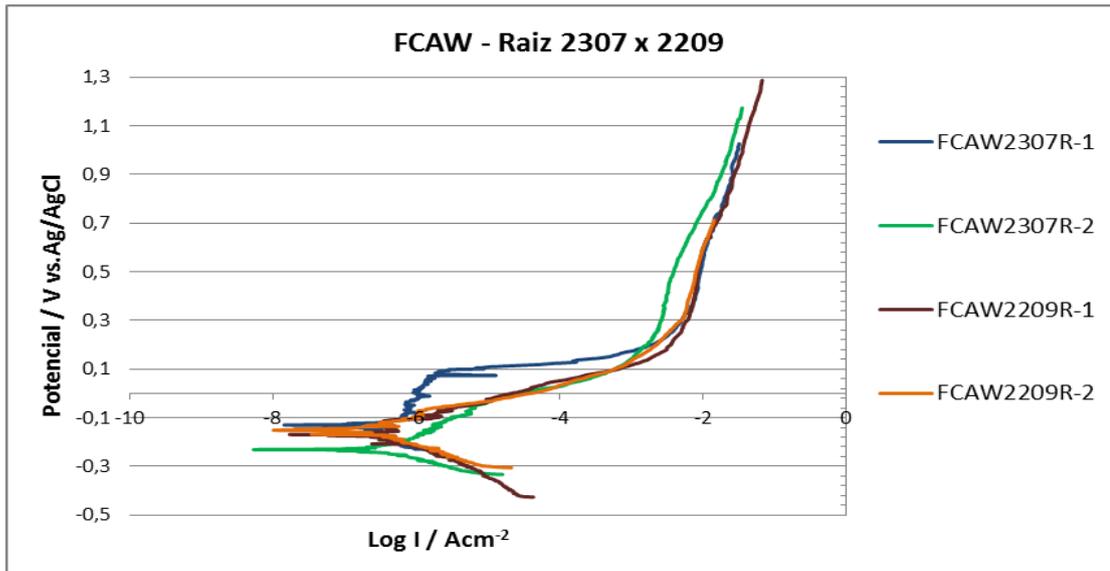


Figura 29: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de raiz soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

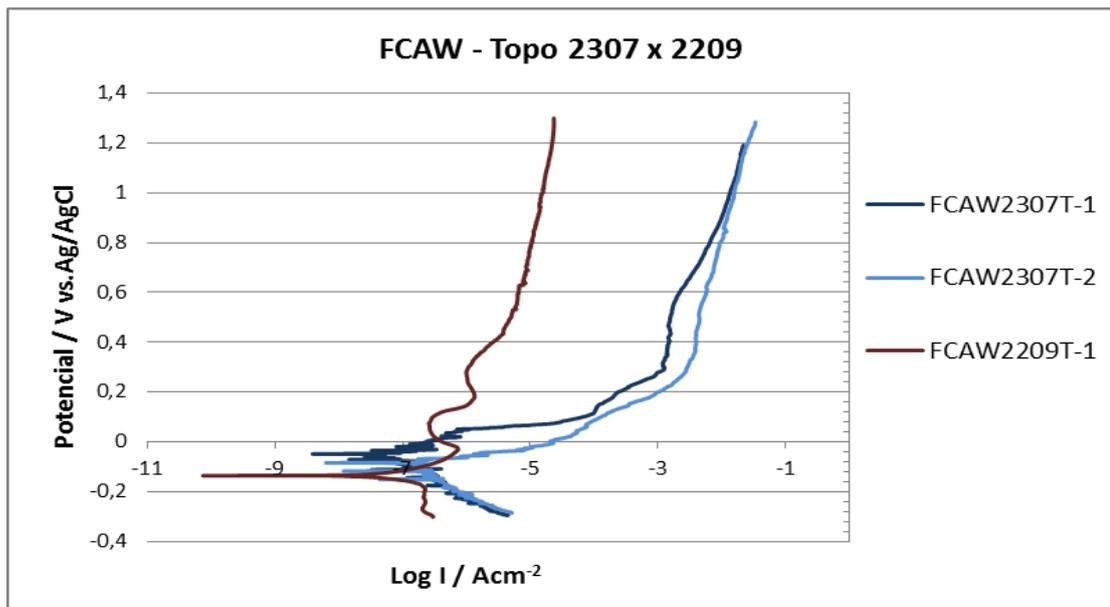


Figura 30: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de topo soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

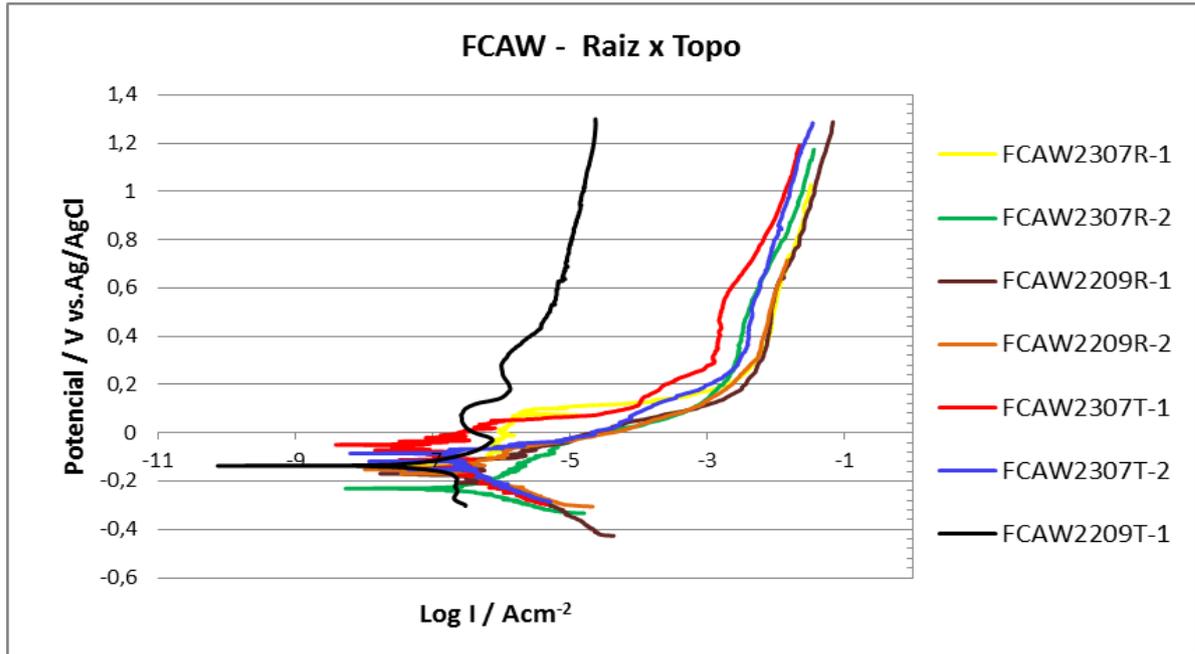


Figura 31: Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das replicatas de raiz e topo soldadas pelo processo FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

As amostras de topo e raiz, para as condições 2307 e 2209, apresentaram curvas de polarização com formatos similares, com exceção da amostra FCAW2209T-1.

Apenas a amostra FCAW2307R-1 apresentou uma região de passivação definida, com posterior variação brusca da corrente no potencial de transpassivação ou de pite. As amostras FCAW2307R-2, FCAW2209R-1, FCAW2209R-2, FCAW2307T-1 e FCAW2307T-2 não apresentaram o comportamento passivo esperado e potencial de pite definido.

A replicata FCAW2209T-1 apresentou um curva com características diferenciadas de todas as outras, mostrando uma área inicial de passivação/quebra do filme passivo/repassivação seguida de uma extensa região de passivação em valores de corrente próximos de  $10^{-5}$ . Sua micrografia não mostrou nenhuma região consideravelmente atacada.

Por falha de capturação de dados do software não foi possível obter a curva da replicata FCAW2209T-2, sua micrografia entretanto não reproduz o comportamento da primeira replicata, já que revela muitos ataques de corrosão tanto na ZTA quanto no MB.

A Figura 32 ilustra as curvas de polarização anódica potenciodinâmica comparando as condições de soldagem SMAW x GMAW x FCAW, para as regiões de raiz e topo e os

consumíveis 2307 e 2209. As curvas em azul são do processo SMAW, em vermelho do processo GMAW e em verde do processo FCAW.

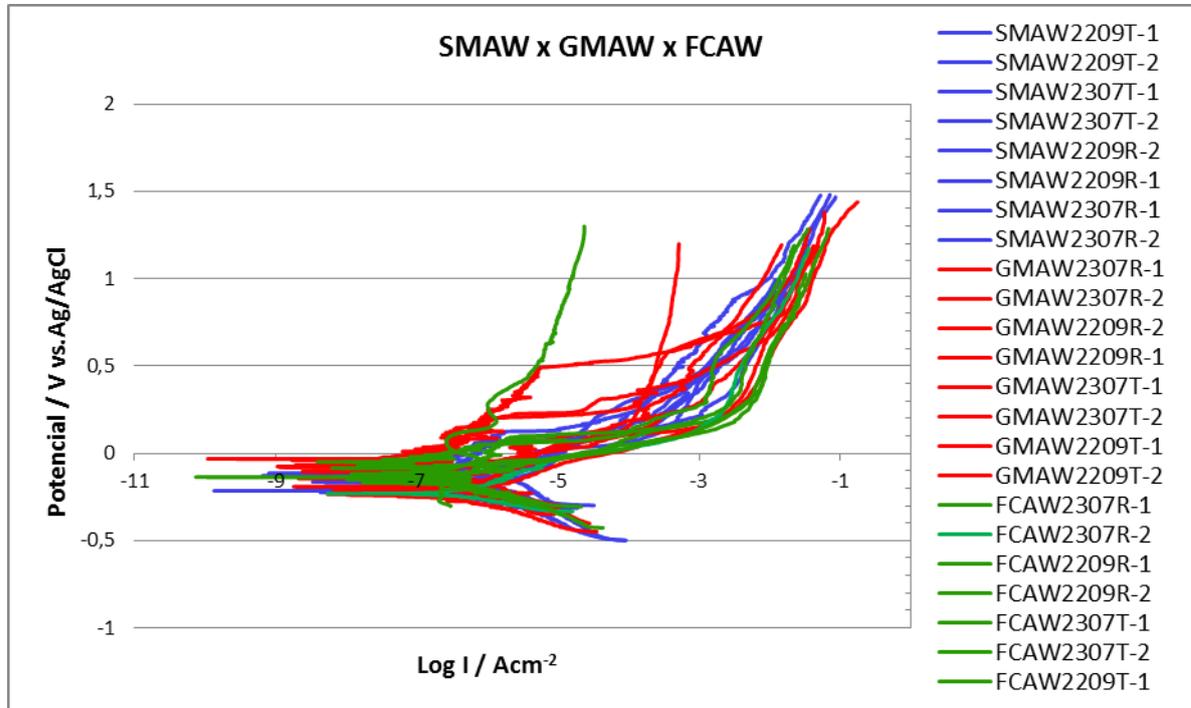


Figura 32: Curvas de polarização das replicatas de topo e raiz soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW com os consumíveis 2307 e 2209.

Globalmente, 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 menos afetou a resistência à corrosão por pite do aço lean duplex UNS S32304.

### 5.2.2 Parâmetros de Avaliação

Das curvas de polarização foram extraídos o potencial de corrosão ( $E^*$ ), o potencial de pite ( $E_p$ ) e a corrente de passivação ( $i_p$ ). O  $E^*$  é o potencial onde há reversão de corrente catódica para anódica, o  $E_p$  é o potencial em que há quebra da camada passiva quando ocorre um aumento significativo da densidade de corrente e  $i_p$  é a corrente da região de passivação quando o potencial aumenta e a corrente permanece constante.

A Tabela 10 apresenta os resultados de  $E^*$ ,  $E_p$  e  $i_p$  para cada condição avaliada.

Tabela 10: Média e desvio padrão (S) dos parâmetros  $E^*$ ,  $E_p$  e  $i_p$  extraídos das curvas de Polarização Anódica Potenciodinâmica para cada uma das condições avaliadas.

ID Amostra	Região Solda	$E^*$		$E_p$		$i_p$	
		Média	S	Média	S	Média	S
		E(V) Ag/AgCl		E(V) Ag/AgCl		Log I / A/cm <sup>2</sup>	
SMAW2307R	Raiz	-0,1521	0,0252	0,0706	*	-5,0381	*
SMAW2307T	Topo	-0,2147	0,0576	0,0295	*	-4,9666	*
SMAW2209R	Raiz	-0,1534	0,0141	0,1206	*	-4,6408	*
SMAW2209R	Topo	-0,1360	0,0093	0,0983	0,0409	-6,0137	0,2603
GMAW2307R	Raiz	-0,2134	0,0436	0,0954	*	-4,4854	*
GMAW2307T	Topo	-0,1829	0,0731	0,0658	0,0124	-5,2724	0,0851
GMAW2209R	Raiz	-0,0809	0,0013	0,3575	0,1898	-5,4122	0,2646
GMAW2209T	Topo	-0,0837	0,0737	0,2083	*	-5,4458	*
FCAW2307R	Raiz	-0,1803	0,0716	0,1009	*	-5,0510	*
FCAW2307T	Topo	-0,0674	0,0251	**	*	*	*
FCAW2209R	Raiz	-0,1602	0,0123	**	*	*	*
FCAW2209T	Topo	-0,1374	*	**	*	*	*

\*Desvio não obtido em função da obtenção de apenas um valor definido para o parâmetro

\*\* Valores não obtidos

As figuras 33, 34 e 35 ilustram os parâmetros apresentados na Tabela 10 a fim de facilitar a comparação das condições avaliadas.

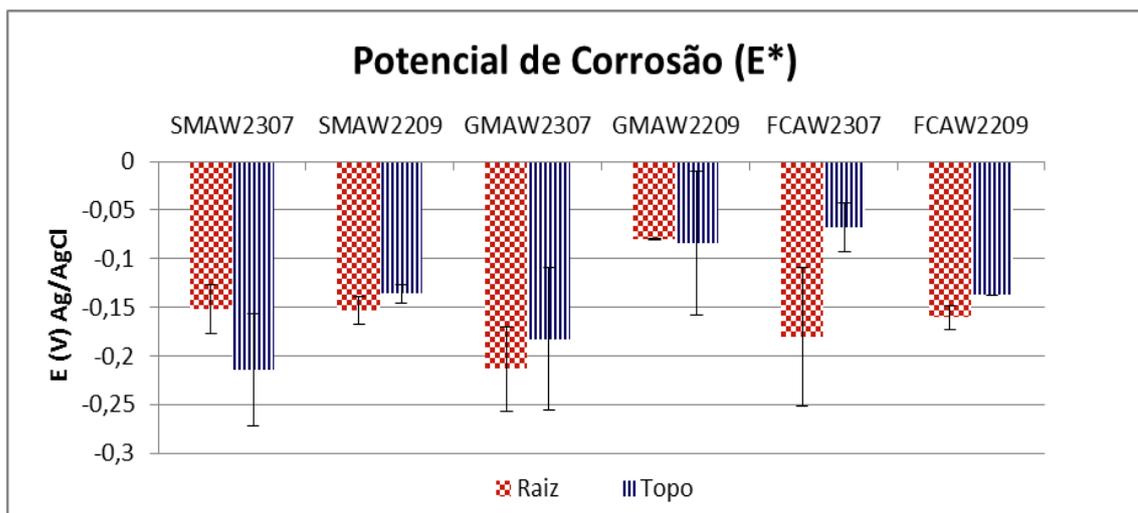


Figura 33: Potenciais de corrosão ( $E^*$ ) obtidos para cada condição testada.

Em função dos desvios obtidos não foi possível observar uma tendência clara de variação do  $E^*$  em função da região da solda (raiz versus topo) para os processos avaliados SMAW e GMAW. Para o processo FCAW2209 observou-se maior potencial de corrosão ( $E^*$ ) para a

região de topo, com diferença amis significativa para as amostras soldadas com o consumível 2307.

Comparando-se os resultados obtidos para os diferentes consumíveis utilizados (2307 e 2209), não foi observada uma tendência clara de variação para os processos SMAW e FCAW. Para o processo GMAW entretanto, pode-se observar que a condição GMAW2209 apresentou potencial de corrosão consideravelmente maior, evidenciando a maior nobreza desta amostra em relação as demais.

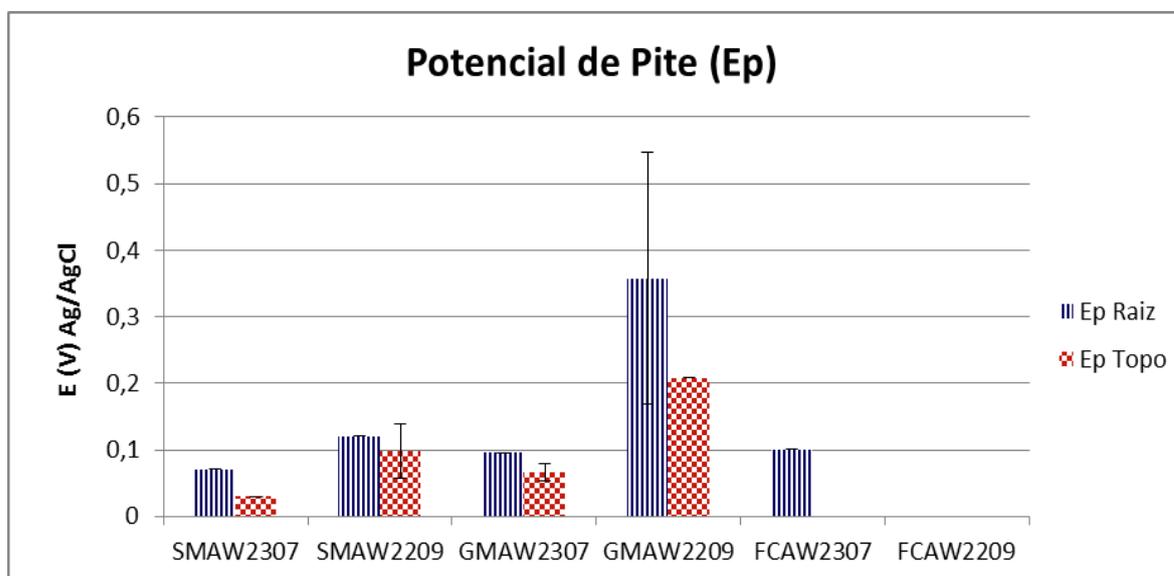


Figura 34: Potenciais de pite (Ep) obtidos para cada condição testada.

Quanto ao potencial de pite, observou-se para os processos SMAW e GMAW que as amostras de raiz apresentaram maior Ep que as de topo e as amostras soldadas com o consumível 2209 apresentaram Ep maior que as soldadas com o consumível 2307. Além disso, concordando com o encontrado para o \*E, observou-se e que as amostras soldadas com a condição GMAW2209 apresentaram os maiores valores de Ep e portanto, maior resistência ao pite.

Não foi possível comparar os potenciais de pite (Ep) para as amostras soldadas pelo processo FCAW, já que apenas uma das replicatas avaliadas (FCAW2307R-1) apresentou Ep definido na curva de polarização anódica potenciodinâmica.

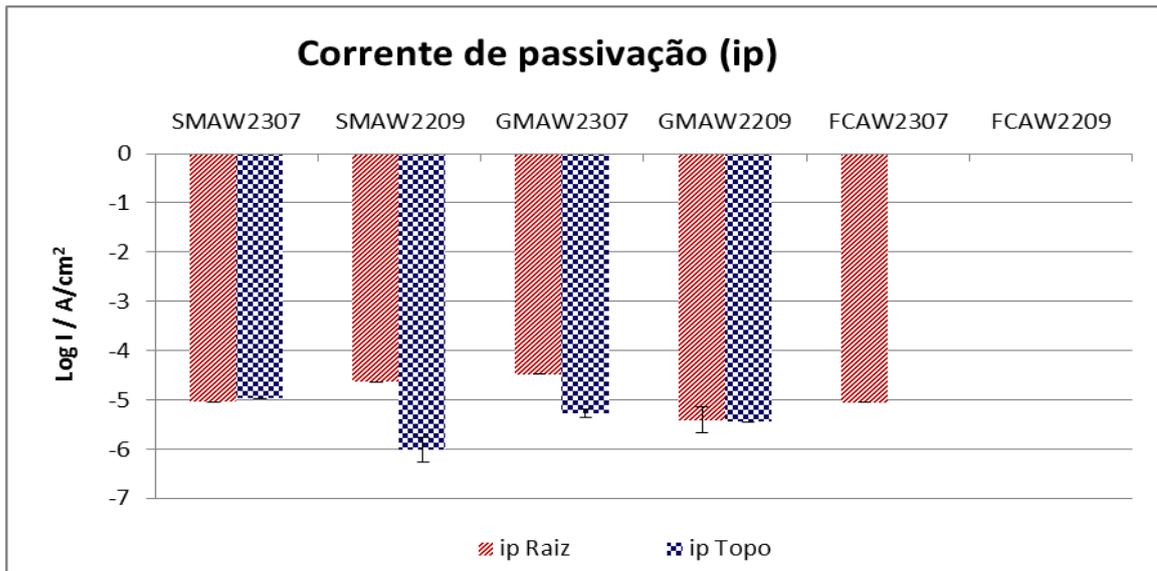


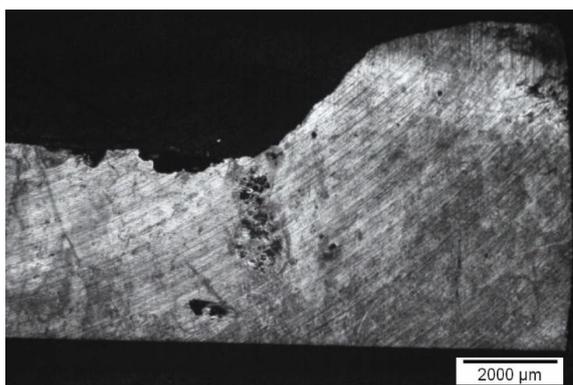
Figura 35: Correntes de passivação (ip) obtidas para cada condição testada.

Todas as amostras apresentaram valores de corrente de passivação típicos de aços inoxidáveis, entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, não sendo observada nenhuma particularidade significativa em função do processo ou das condições de soldagem empregadas.

Foi obtida a corrente de passivação de apenas uma das amostras soldadas pelo processo FCAW (FCAW2307R-1), já que as outras amostras não apresentaram região definida de passivação na curva de polarização anódica potenciodinâmica.

### 5.2.3 Avaliação Micrográfica

As figuras 36 e 37 apresentam as Imagens obtidas por microscopia ótica após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras de raiz e topo, soldadas pelo processo SMAW com os dois tipos de consumíveis 2307 e 2209.



(a) SMAW 2307R-1 / 12,5 x



(b) SMAW2307R-1 / ZTA - 100 x

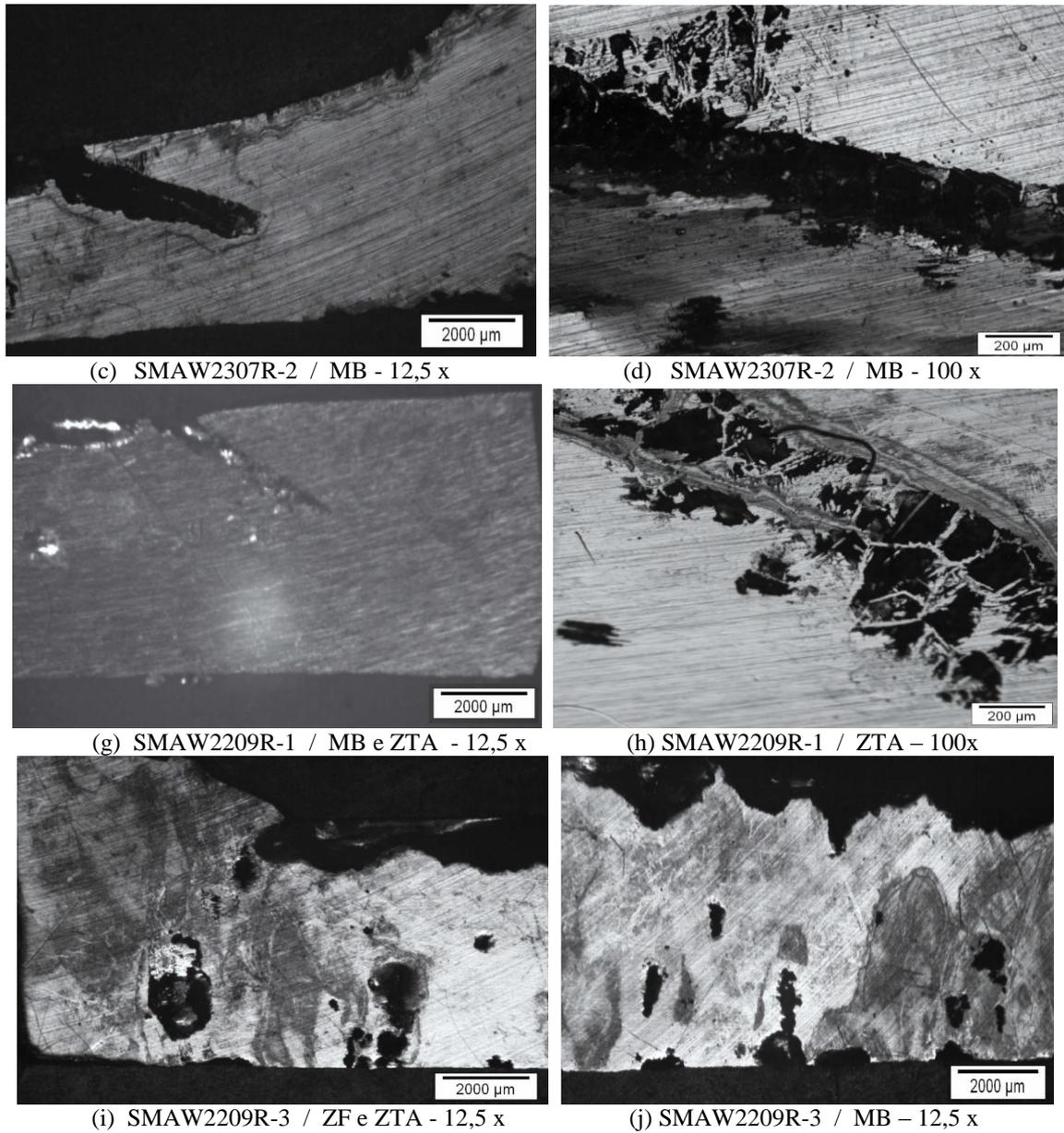
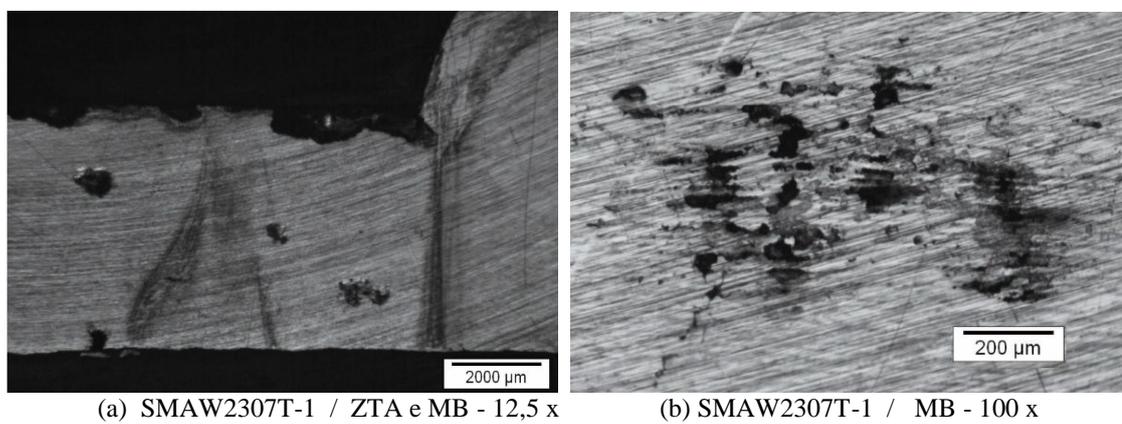


Figura 36: Micrografias das amostras de raiz soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.



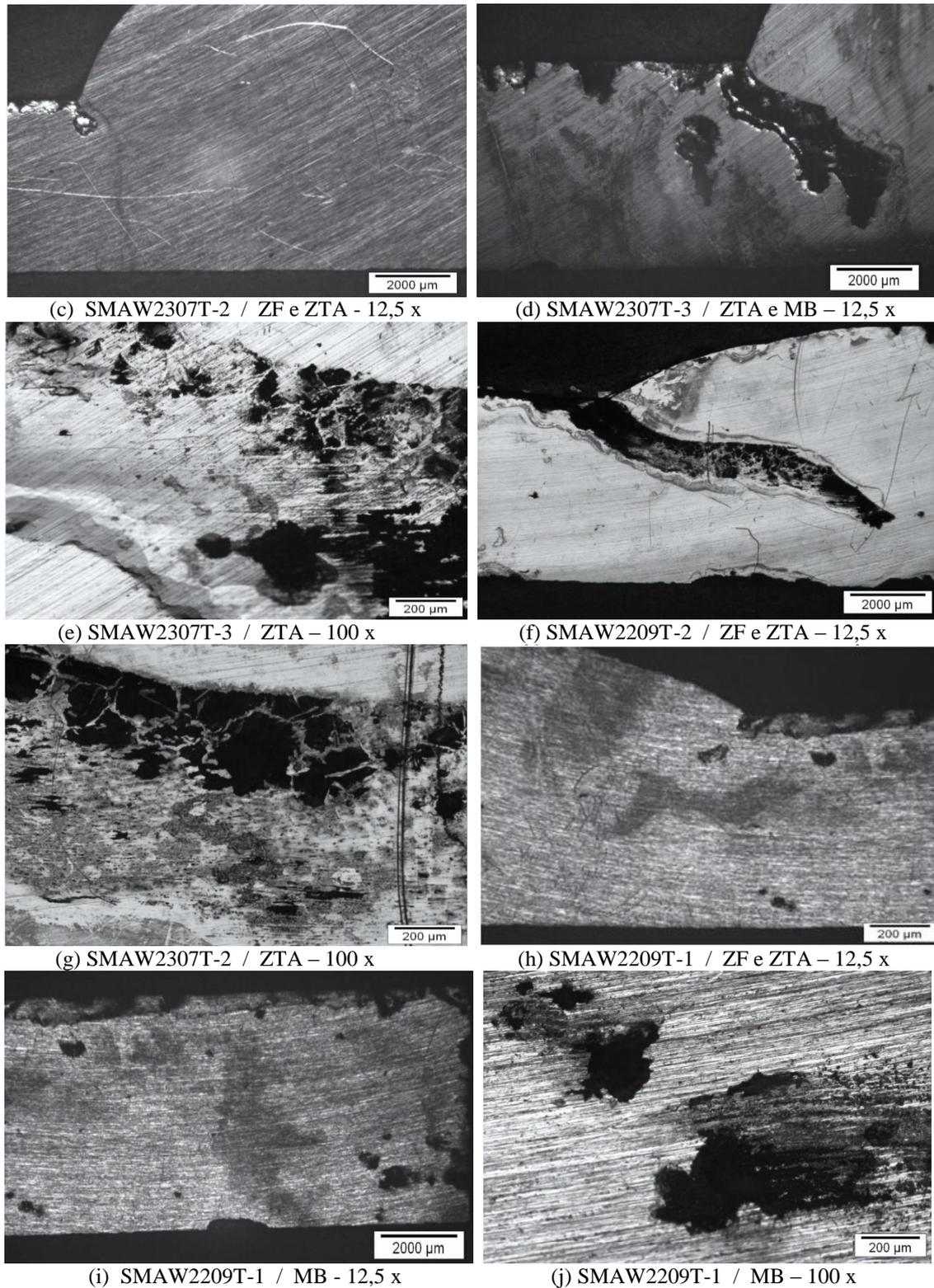
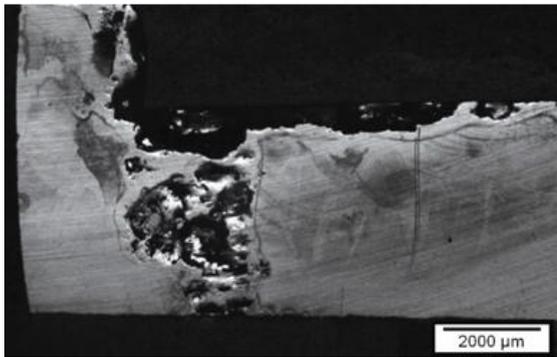


Figura 37: Micrografias das amostras de topo soldadas pelo processo SMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.

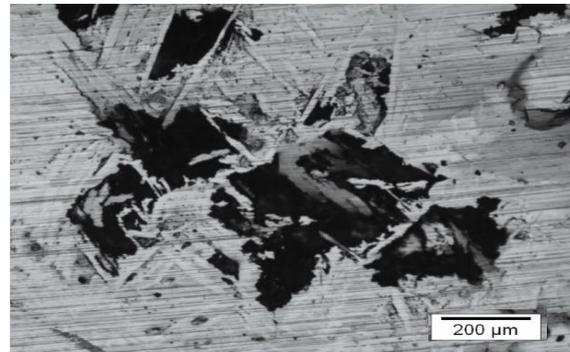
As micrografias revelam ataque corrosivo em todas as amostras avaliadas, mesmo para aquelas que não apresentaram  $E_p$  definido. Para a maioria das amostras (SMAW2307R-1, SMAW2209R-1, SMAW2307T-2, SMAW2307T-3 e SMAW2209T-2) a corrosão aconteceu

de forma localizada na ZTA. Para essas amostras percebeu-se claramente que o ataque aconteceu de forma seletiva na fase ferrita. Para as amostras SMAW2209R-3, SMAW2307T-1 e SMAW2209T-1 aconteceram ataques de corrosão distribuídos pelo MB. A amostra SMAW2307R-2 apresentou comportamento isolado com ataque corrosivo seletivo concentrado no MB. Observou-se ainda, que a ZF permaneceu livre de corrosão para todas as replicatas SMAW.

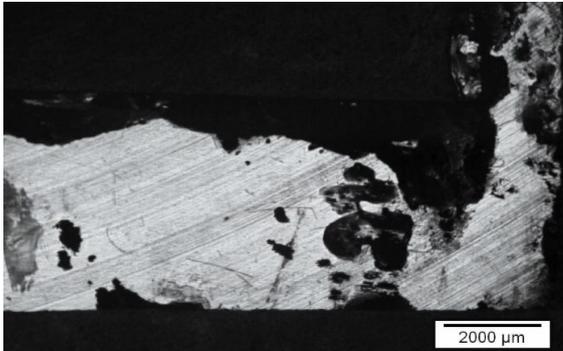
As figuras 38 e 39 apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras de raiz e topo, soldadas pelo processo GMAW com os dois tipos de consumíveis 2307 e 2209.



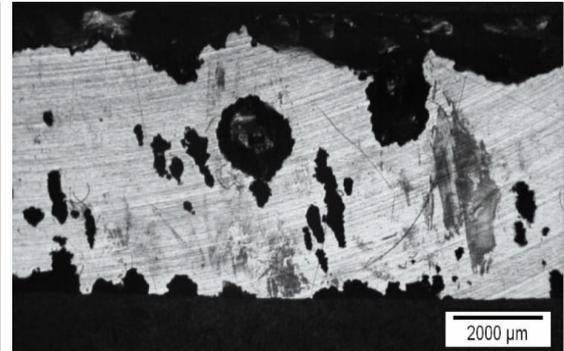
(a) GMAW2307R-1 / 12,5 x



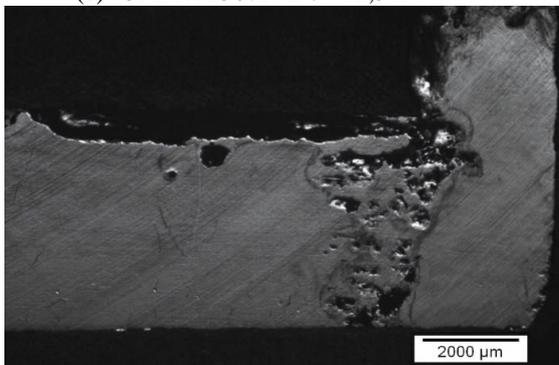
(b) GMAW2307R-1 / ZTA - 100 x



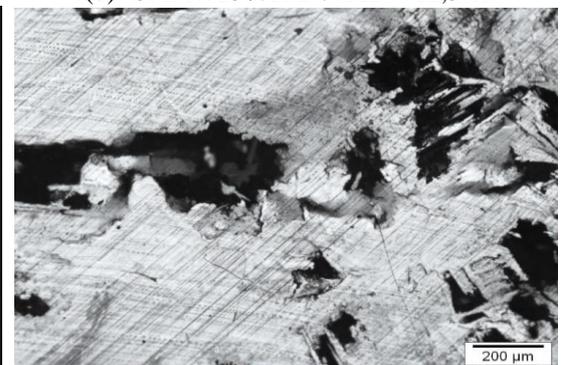
(c) GMAW2307R-2 / 12,5 x



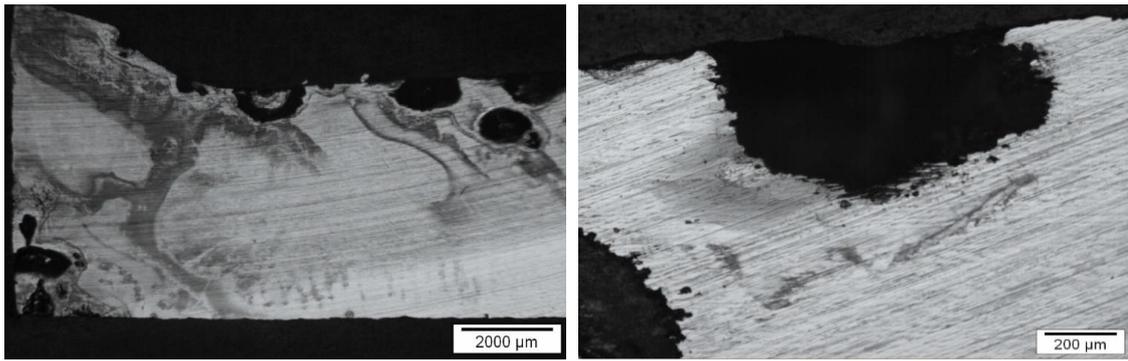
(d) GMAW2307R-2 / MB - 12,5 x



(e) GMAW2307R-3 / 12,5 x



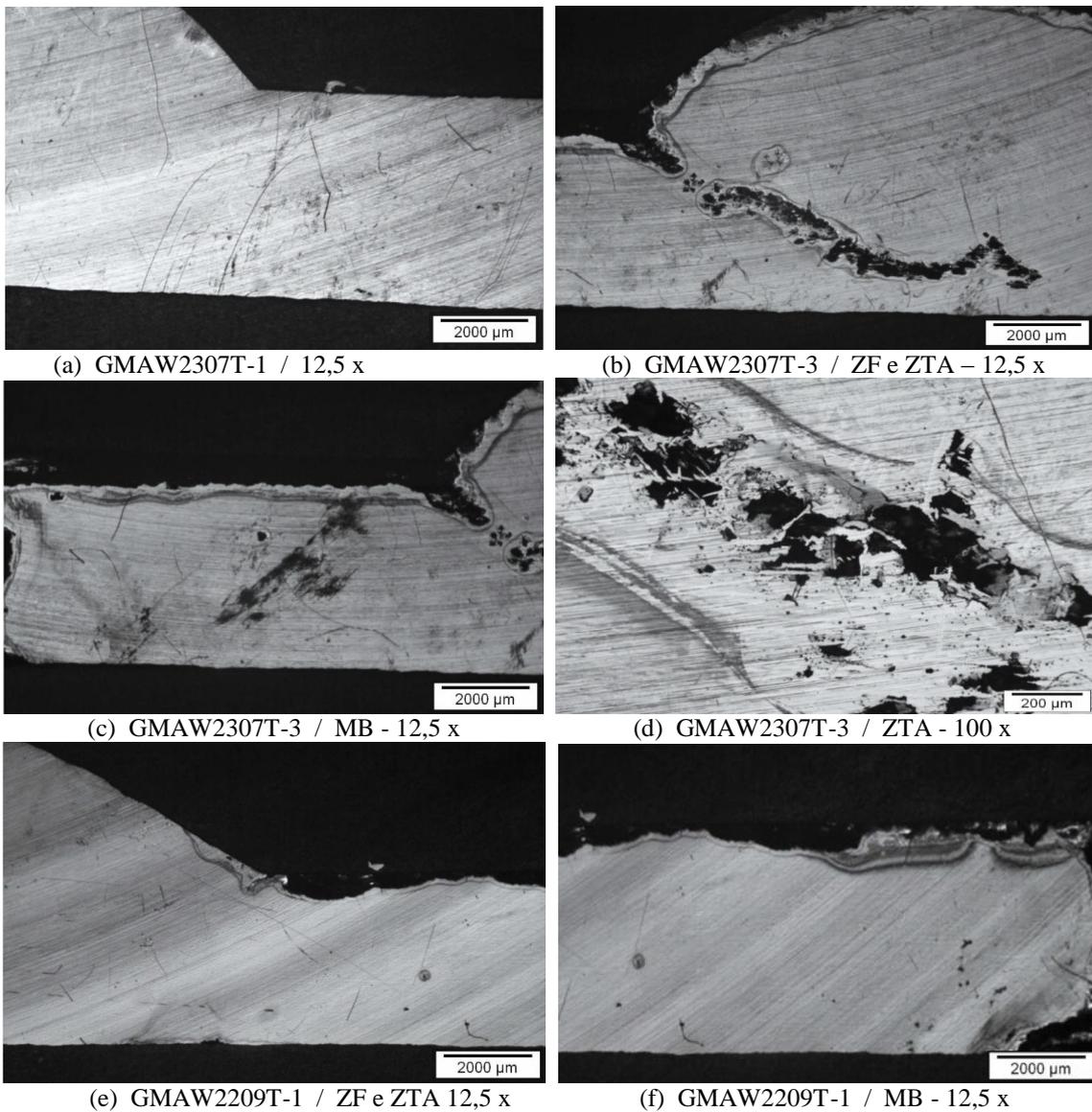
(f) GMAW2307R-3 / ZTA - 100 x



(g) GMAW2209R- 2 / 12,5 x

(h) GMAW2209R- 2 / MB – 100 x

Figura 38: Micrografias das amostras de raiz soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.



(a) GMAW2307T-1 / 12,5 x

(b) GMAW2307T-3 / ZF e ZTA – 12,5 x

(c) GMAW2307T-3 / MB - 12,5 x

(d) GMAW2307T-3 / ZTA - 100 x

(e) GMAW2209T-1 / ZF e ZTA 12,5 x

(f) GMAW2209T-1 / MB - 12,5 x

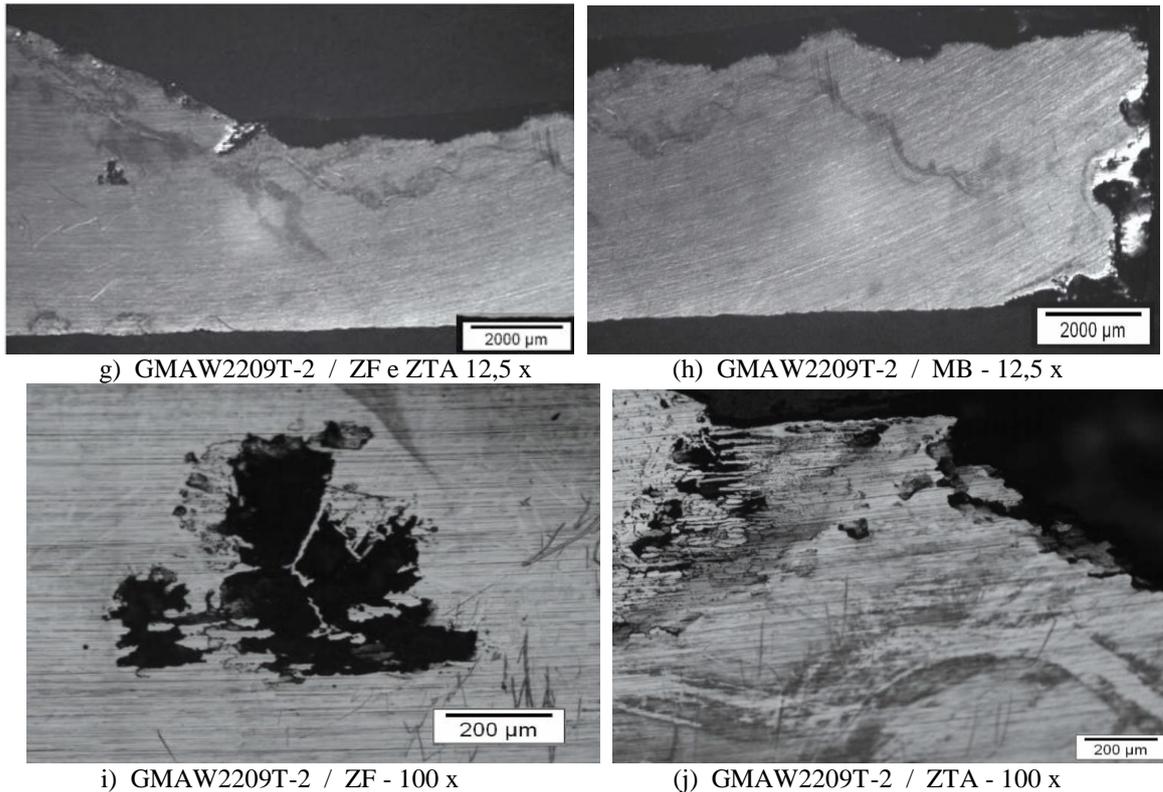


Figura 39: Micrografias das amostras de topo soldadas pelo processo GMAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.

As micrografias revelam ataque corrosivo para a maioria das amostras avaliadas, mesmo para aquelas que não apresentaram  $E_p$  definido. Para a maioria das amostras (GMAW2307R-1, GMAW2307R-3, GMAW2307T-3 e GMAW2209T-2) a corrosão aconteceu de forma localizada na ZTA, com ataque seletivo da fase ferrita. Para as amostras GMAW2307R-2 e GMAW2209R-2 aconteceram ataques de corrosão distribuídos pelo MB. Já as amostras GMAW2307T-1 e GMAW2209T-1 não apresentaram ataque corrosivo significativo. Observou-se também, ao contrário do ocorrido no processo SMAW, que a ZF de algumas das amostras apresentaram ataque localizado de corrosão (figura 37, amostras c e g).

As figuras 40 e 41 apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras de raiz e topo, soldadas pelo processo GMAW com os dois tipos de consumíveis 2307 e 2209.

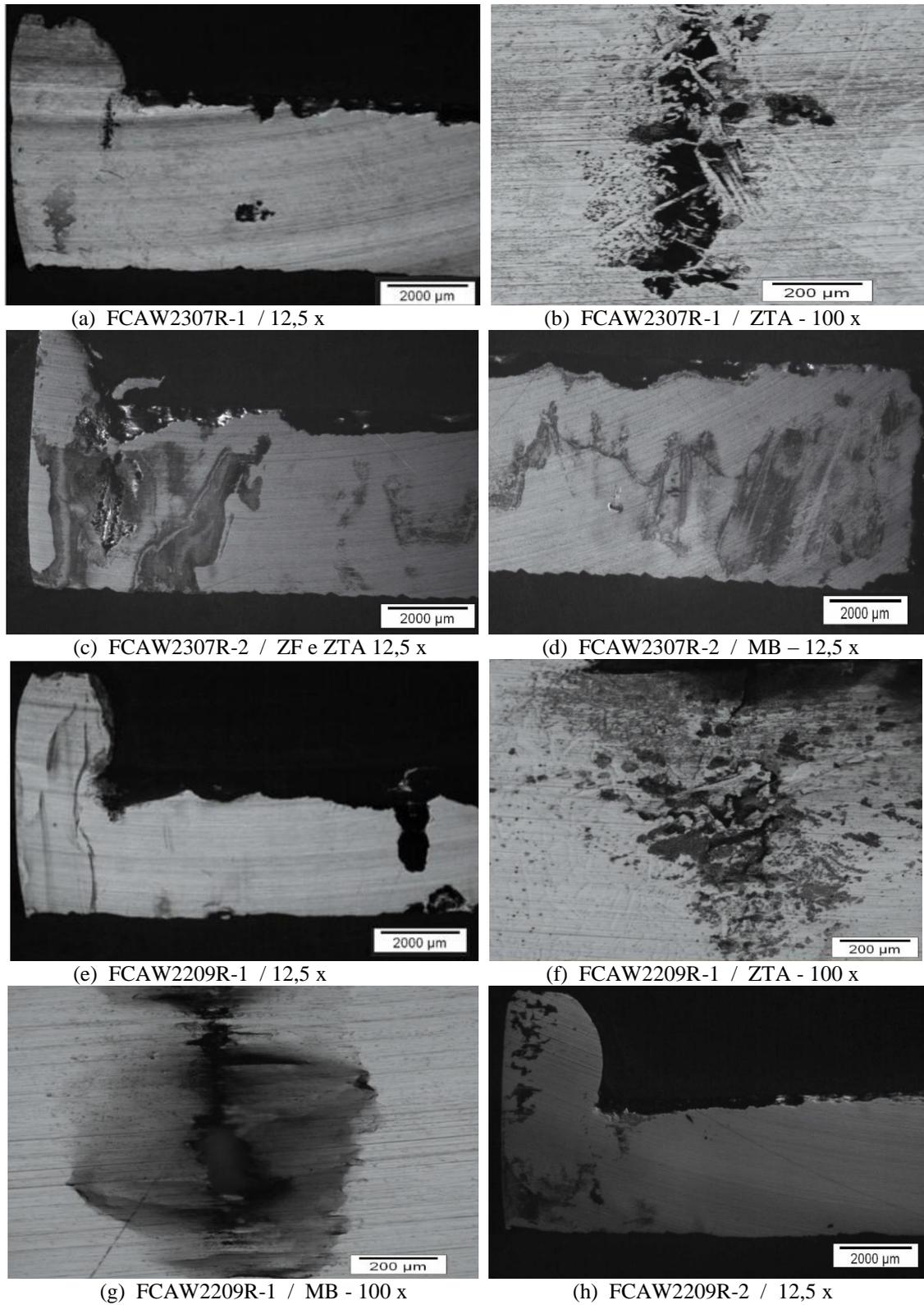
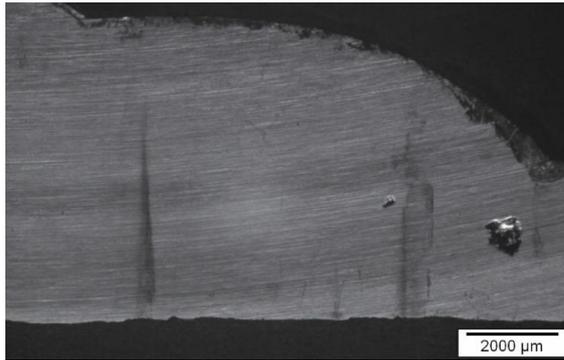
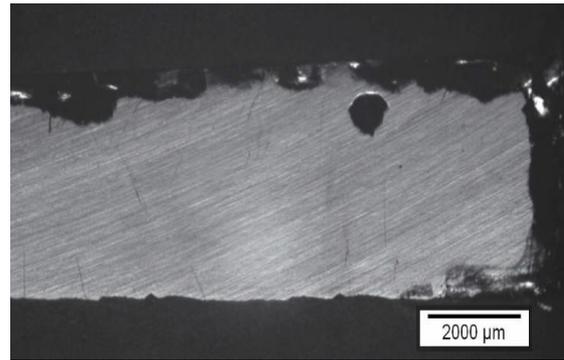


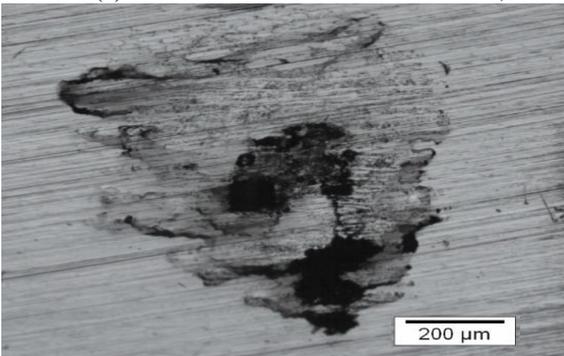
Figura 40: Micrografias das replicatas de raiz soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.



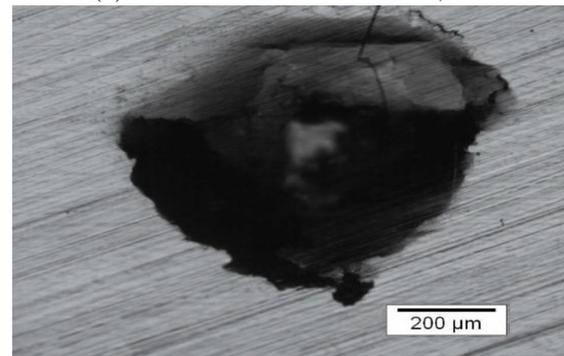
(a) FCAW2307T-1 / ZFe ZTA - 12,5 x



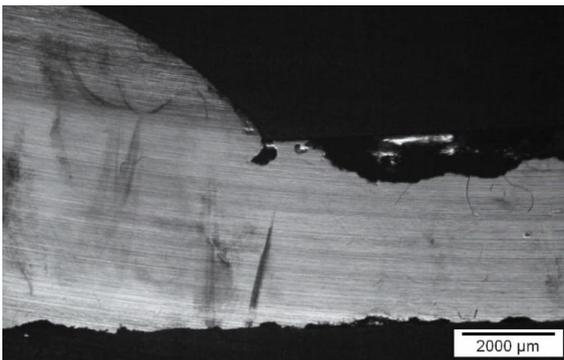
(b) FCAW2307T-1 / MB - 12,5 x



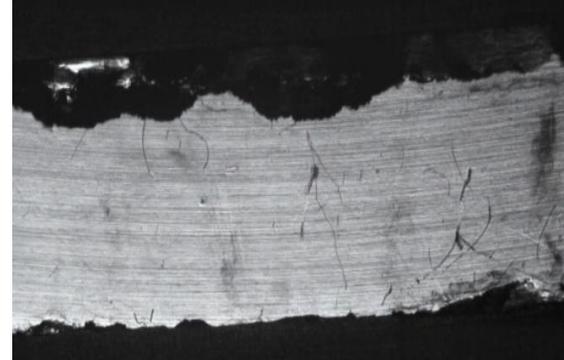
(c) FCAW2307T-1 / ZTA - 100 x



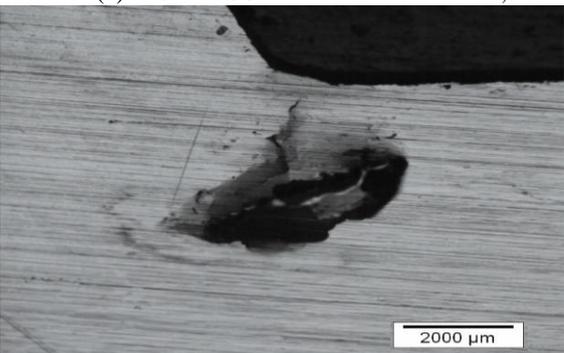
(d) FCAW2307T-1 / MB - 100 x



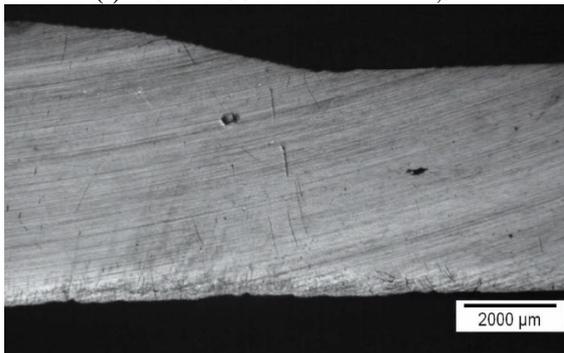
(e) FCAW2307T-2 / ZFe ZTA - 12,5 x



(f) FCAW2307T-2 / MB - 12,5 x



(g) FCAW2307T-2 / ZTA - 100 x



(h) FCAW2209T-1 / 12,5 x

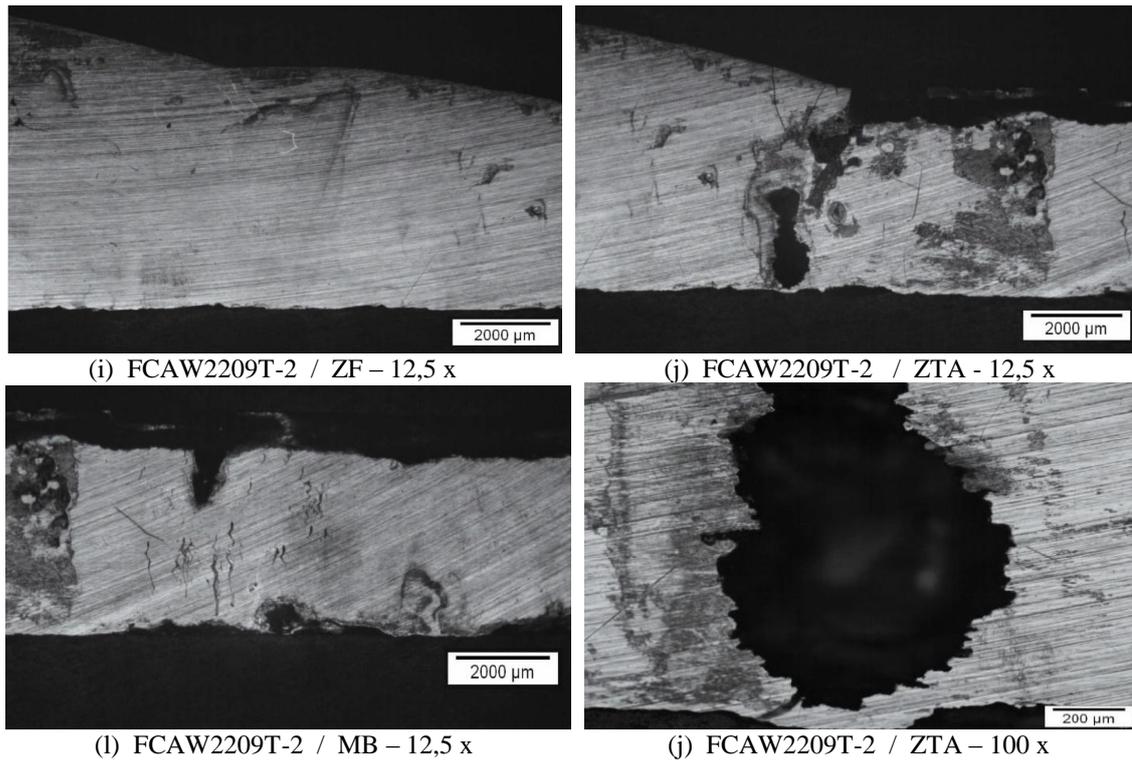


Figura 41: Micrografias das replicatas de topo soldadas pelo processo FCAW, com os consumíveis 2307 e 2209, após ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.

Para as amostras FCAW2307R-1, FCAW2307R-2 e FCAW2307T-2 a corrosão aconteceu de forma localizada na ZTA, com características de corrosão seletiva da fase ferrita. Para as amostras FCAW2209R-1, FCAW2307T-1 e FCAW2209T-2 aconteceram ataques localizados de corrosão tanto na ZTA quanto no MB. Já as amostras FCAW2209R-2 e FCAW2209T-1 não apresentaram ataque corrosivo significativo. Observou-se também, assim como ocorrido no processo SMAW, que a ZF das amostras permaneceu livre de ataques localizados.

As micrografias, de uma maneira geral, revelaram que as amostras soldadas pelo processo FCAW apresentaram-se menos atacadas que as soldadas pelos processos SMAW e GMAW.

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1. Avaliação das regiões da solda após polarização anódica potenciodinâmica

Foram observados ataques corrosivos para a maioria das amostras avaliadas. Não foi possível identificar pites com forma e morfologia típicas em função da exposição das amostras a altos potenciais que causaram o rápido alargamento dos pites.

As imagens não revelaram repetibilidade de região ou forma dos ataques entre as replicatas de uma mesma condição ou de condições diferentes. Para algumas das amostras, os ataques aconteceram de forma localizada na ZTA, para outras aconteceram na ZTA e no MB e para outras aconteceram apenas nas bordas do metal base. Houve ainda amostras que mesclaram mais de uma forma citada e amostras que não evidenciaram ataques significativos.

De qualquer maneira, observou-se que a ZTA se mostrou a região mais susceptível à corrosão e que esta aconteceu de forma seletiva consumindo preferencialmente a ferrita, por outro lado, a ZF mostrou-se a região mais resistente. A seguir, discute-se os principais fatores que podem estar relacionados com esse comportamento.

É sabido que a resistência à corrosão por pite nos aços duplex solubilizados é função de sua composição química e pode ser estimada através do parâmetro PRE que deve ser determinado para cada uma das fases, sendo que aquela que apresentar menor resistência determinará o comportamento do material. Segundo Sriram e Tromans (1989), nos aços duplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita: se o aço contém nitrogênio, que se apresenta preferencialmente na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase (já que o N tem maior representatividade no cálculo do PRE); em aços sem nitrogênio, a ferrita tem maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de cromo e molibdênio. Para evitar a corrosão seletiva de uma das fases, os aços inoxidáveis duplex modernos possuem apurado balanceamento de elementos de liga em ambas as fases, conduzindo a propriedades de resistência à corrosão bastante equilibradas (Sriram e Tromans, 1989).

Já para as juntas soldadas de AID, a resistência à corrosão localizada não é apenas função da composição química, pois é fortemente influenciada pela história térmica da soldagem que

pode causar o desbalanceamento de sua microestrutura (Badji et al., 2005). O resfriamento rápido consequente da soldagem prejudica a formação da austenita a partir do campo ferrítico, resultando teores de ferrita superiores a 50% no metal de solda e na zona termicamente afetada, além de uma granulação mais grosseira (Sieurin e Sandstrom, 2006; Muthupandi et al., 2003; Menezes et al., 2005; Tan et al., 2011).

Além disso, Tan *et al* (2011) e Chen *et al* (2012) concluíram estudando o aço 2304 soldado a plasma que o resfriamento rápido após soldagem prejudica a repartição dos elementos Cr, Ni e Mo entre as fases ferrita e austenita causando um desbalanceamento químico, em relação ao aço solubilizado, que diminui o PRE da ferrita em relação à austenita tanto na ZF quanto na ZTA, sendo mais significativa para esta última, tornando esta a região menos resistente à corrosão localizada do conjunto soldado e com alta susceptibilidade à corrosão seletiva da ferrita.

Cardoso Junior (2012) demonstrou que os três processos de solda estudados provocaram considerável redução de austenita na ZTA, com consequente aumento de ferrita nesta região. Já a ZF manteve teores de austenita satisfatórios, em função dos consumíveis de soldagem apresentarem sobre adição de Ni, que é um elemento gamagênico.

O alto percentual de ferrita encontrado na ZTA por Cardoso Junior (2012), que como evidenciaram Tan *et al* (2011) e Chen *et al* (2012) apresenta baixo PRE por se sujeitar a altas taxas de resfriamento, é um fator que pode ter contribuído para a maior susceptibilidade à corrosão localizada encontrada para essa região e também para o ataque seletivo da ferrita.

Outro fator que também pode ter influenciado na baixa resistência à corrosão observada para a ZTA, é a formação de austenita secundária nessa região, que foi evidenciada por Cardoso Junior (2012) para todas as amostras avaliadas, com maior concentração na raiz e centro da solda em função do reaquecimento dos passes subsequentes. Segundo Nilsson et al. (1994), a austenita secundária é mais susceptível ao ataque por pite do que as fases ferrita e austenita originais devido ao baixo teor de nitrogênio, cromo e molibdênio nessa fase.

Deve-se considerar ainda, a possibilidade da presença de fases deletérias e nitretos de cromo na ZTA dos conjuntos soldados, apesar de não ter sido evidenciada por Cardoso Junior (2012) uma redução significativa da tenacidade nesta região para nenhuma amostra. A precipitação

de qualquer fase deletéria ou nitreto de cromo ocasiona perda de resistência à formação de pites, pois gera regiões empobrecidas em Cr e/ou Mo, com redução do PRE.

A ZF apresentou-se como a região mais resistente à corrosão localizada. A ZF apresenta taxa de resfriamento menor que a ZTA e, portanto, menor susceptibilidade à ferritização excessiva e ao desbalanceamento dos elementos químicos. Além disso, foram utilizados metais de adição com teores elevados de Ni, Cr, Mo e N o que garantiu a boa austenitização, observada por Cardoso Junior (2012), e um alto PRE nesta região.

## **6.2. Comparativo da resistência à corrosão das regiões de raiz e topo**

Para todos os ensaios, exceto para os do processo FCAW que não forneceram dados de comparação, a raiz apresentou maior potencial de pite que o topo.

Em função dos desvios obtidos não foram encontradas diferenças de  $E^*$  estatisticamente significativas entre as condições raiz e topo.

De acordo com Cardoso Junior (2012), foi usada maior energia de soldagem para os passes de raiz em função de questões operacionais e esse aumento de energia resultou numa maior proporção de austenita na ZTA da raiz em relação ao topo. Esse pode ter sido o motivo para uma maior resistência à corrosão dessas amostras.

Uma energia de soldagem alta leva a uma velocidade de resfriamento menor e, conseqüentemente, ao favorecimento da formação de austenita e do adequado balanceamento químico entre as fases, tanto na zona fundida como na ZTA, levando a uma maior resistência à corrosão localizada.

## **6.3. Comparativo da resistência à corrosão em função do uso dos metais de adição 2307 ou 2209**

Para todos os ensaios, exceto para os do processo FCAW que não forneceram dados de comparação, observou-se maior  $E_p$  para as amostras soldadas com o consumível 2209. Esta diferença foi mais significativa para o processo GMAW.

Com relação ao potencial de corrosão, percebeu-se uma grande variação entre as condições 2307 e 2209 do processo GMAW, com  $E^*$  significativamente maior para a condição 2209. Para as outras condições de soldagem não houve diferença estatisticamente significativa de  $E^*$  em função do uso dos consumíveis 2209 e 2307.

Segundo Cardoso Junior (2012) não houve nenhuma tendência de maior ou menor austenitização em função da composição química do metal de solda (23%Cr7%Ni ou 22%Cr9%Ni).

O consumível 2209 apresenta como diferencial maiores teores de Ni e Mo em relação ao consumível 2307 e ao aço 2304 solubilizado. Entretanto, tais elementos contribuem para um aumento do PRE apenas na ZF, não impactando na resistência à corrosão localizada da ZTA, que foi a região preferencialmente atingida.

A causa para a alta resistência à corrosão localizada observada para as amostras soldadas com o consumível 2209 não foi identificada.

#### **6.4. Comparativo da resistência à corrosão das em função dos processos de soldagem (SMAW x GMAW x FCAW)**

Como era esperado, observou-se que todos os processos de soldagem avaliados diminuíram a resistência à corrosão localizada do conjunto soldado em meio salino (NaCl 3,5%) quando comparado com o aço solubilizado.

Para as amostras soldadas com o processo SMAW, os pites foram gerados em potenciais entre 0,03 e 0,12V (Ag/AgCl). O processo GMAW tornou as amostras susceptíveis a pites em potenciais entre 0,06 e 0,22V (Ag/AgCl), sendo que para as amostras soldadas com o consumível 2307 os potenciais de pite ficaram entre 0,06 e 0,10V (Ag/AgCl) e para as amostras soldadas com o consumível 2209 entre 0,21 a 0,22 V (Ag/AgCl). Apenas uma das replicatas soldadas pelo processo FCAW apresentou  $E_p$  definido, que foi de 0,10V (Ag/AgCl).

De uma maneira geral foram obtidos potenciais de pites similares, e conseqüentemente, resistências à corrosão próximas, para todos os processos de soldagem e condições empregadas, com exceção da condição GMAW2209.

A amostra soldada pelo processo GMAW com o consumível 2209 apresentou o maior valor de potencial de pite e de potencial de corrosão, demonstrando resistência à corrosão em meio salino bastante superior às amostras soldadas pelos outros processos e/ou condições avaliadas.

Cardoso Junior (2012) encontrou percentuais estatisticamente similares de austenita na ZTA das amostras soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW, não sendo este, portanto, um fator determinante para o comportamento superior das amostras GMAW2209.

O diferencial apresentado pelo processo GMAW é a utilização de gás de proteção com adição de N<sub>2</sub>, que aumenta o teor final de nitrogênio na ZF, garantindo uma maior fração volumétrica de austenita nesta região, além de alto PRE. Segundo Cardoso Junior (2012) tal adição beneficiou realmente a formação de austenita na ZF das amostras soldadas com o processo GMAW, mas o efeito não foi significativo para a ZTA. Portanto, a maior resistência à corrosão apresentada pela ZTA das amostras soldadas pelo processo GMAW não pode ser diretamente relacionada à adição de N<sub>2</sub> ao gás de proteção.

Por falta de dados para avaliação/comparação não pôde-se avaliar de maneira consistente o comportamento do material soldado pelo processo FCAW. Entretanto, as imagens obtidas após os ensaios de polarização indicam que este processo foi o que gerou amostras menos corroídas.

## 7. CONCLUSÃO

As juntas de aço lean duplex UNS S32304 soldadas pelo processo GMAW, usando-se o consumível 2209, apresentaram um comportamento superior frente à corrosão em meio de solução aquosa de NaCl 3,5% (massa). Estas amostras apresentaram maior potencial de pite e os menores valores de densidade de corrente de passivação, em relação às demais amostras testadas.

A ZTA das juntas soldadas se mostrou a região mais susceptível à corrosão localizada. A ZF foi a região mais resistente à corrosão em meio salino. A corrosão procedeu de forma seletiva, consumindo preferencialmente a fase ferrita.

A utilização do metal de adição 2209, que apresenta como diferencial maiores teores de Ni e Mo, aumentou a resistência à corrosão dos conjuntos soldados.

A região de raiz dos conjuntos soldados apresentou maior resistência à corrosão que a região de topo, provavelmente devido à uma maior austenitização da ZTA decorrente da utilização de maior energia de soldagem para os passes de raiz.

As imagens obtidas por microscopia ótica das amostras, após os testes de polarização anódica potenciodinâmica, indicaram que as amostras menos corroídas foram as soldadas pelo processo FCAW.

## 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica das seções transversais das juntas soldadas em diferentes meios.

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.

## 9. BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ-ARMAS, IRIS. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. Recent Patents on Mechanical Engineering 2008, 1, 51-57.

ATAMERT, S.; KING, J.E., Super duplex stainless steels – part 1 heat affected zone microstructures. Materials Science and technology. v.8, n.10, p. 896-911, 1992.

AZEVEDO, A.P.. O Cenário Offshore no Brasil, 2006. Disponível em: <<http://www.clickmacae.com.br/?sec=47&pag=noticia&cod=4730>> Acesso em: agosto de 2011.

BADJI, R. et al. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. Materials characterization, USA, v. 59, p.447-453, 2008.

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H.. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds, Materials Characterizations 59 (2008) 447 – 453.

BERGQUIST, A.; WEGRELIUS, L.. Duplex 2205 – Experiences in pulp and Paper Industry of a 30 Years Old Steel Grade. Outokumpu Stainless AB, SE-774 24 Avesta, Sweden (2009).

BHATT, R.B.; KAMAT, H.S.; GHOSAL, S.K.; DE, P.K.. Influence of Nitrogen in the Shielding Gas on Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Welds. JMEPEG (1999) 8:591-597.

BORBA, RICARDO MEIRA DE; MAGNABOSCO, RODRIGO. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). Artigo Publicado nos Anais do IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (2008).

BRACELPA, 2011. Dados do Setor. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>> Acesso em: agosto de 2011.

CARBÓ, H. M.. Aços Inoxidáveis - Aplicações e Especificação. São Paulo: Núcleo Inox, 2001.

CAMPOS, SIMONE GONÇALVES SILVA. Modelagem matemática e análise do coeficiente global de transferência de calor para o processo de concentração do licor negro de eucalipto em sistema de evaporadores de múltiplo efeito. Dissertação de Mestrado em Eng. Industrial, Unileste MG (2009).

CARDOSO JUNIOR, RONALDO. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas do aço inoxidável lean duplex uns s32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica - UFMG (2012).

CHARLES, J.. Past, present and future of the duplex stainless steels. Duplex Conference, Grado, Italy, 18-20 June, 2007.

CHARLES, J.. Steel Res. Int., 79 (2008), 455.

CHARLES, J.; FARIA, R. A.. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da arcelormittal. Artigos Publicados nos Anais do IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (2008).

CHEN, L.; TAN, H.; WANG, Z.; LI, J.; JIANG, Y.. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. Corrosion Science 58 (2012) 168–174.

CIOFU, FLORIN; NIOAȚĂ, ALIN; LUCA, LILIANA. Duplex Stainless Steel - Corrosion Resistance. Annals Oradea University - Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume IX (XIX), 2010.

FANG, Y. L.; LIU, Z. Y.; XUE, W. Y.; SONG, H. M.; JIANG, L. Z.. Precipitation of Secondary Phases in Lean Duplex Stainless Steel 2101 during Isothermal Ageing. ISIJ International, Vol. 50 (2010), No. 2, pp. 286–293.

FARIA, R. A.; FOURMENTIN, R.; JUNIOR, O. C. P.; CASTRO, G. M.. Produção de aços inoxidáveis duplex na Arcelormittal Inox Brasil. Artigo Publicado nos Anais do X Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável ( 2010).

FEDELE, RICARDO. 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.

FONTANA, M.G. Corrosion Engineering. 3 ed., New York, McGraw-Hill, 1986, 566p.

FONTES, TALITA FILIER. Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52 N+. Dissertação de Mestrado em tecnologia Nuclear – IPEN SP (2009).

FORTES, CLEBER. Apostila Metalurgia da Soldagem. ESAB (2004).

GAO, J.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; ZHONG, C.; LI, J.. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5830–5835.

GARZÓN, C. M.; SERNA, C. A.; BRANDI, S. D.; RAMIREZ, A. J.. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. *J Mater Sci* (2007) 42:9021–9029.

GENET, MARCEL; ORBAN, CÉDRIC. *Steel, Alloys and Stainless*. Laplace Conseil and COMC 2010.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

GIDEON, B.; WARD, L.; BIDDLE, G.. Duplex Stainless Steel Welds and their Susceptibility to Intergranular Corrosion. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 7, No.3, pp 247-263, 2008.

GIRALDO, CLAUDIA PATRÍCIA SERNA. Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica – Universidade Nacional da Colombia (2001).

GIRÃO, IZABELA FERREIRA. Caracterização da resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica - FEI (2008).

GUNN R.N. Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications. Ed. by Gunn R.N., Abington Publishing, Cambridge England, 1997.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S.. Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. Corrosion Science, [S.l.], v.47, p. 909-922, 2005.

JOSEFSSON, B.. Proc. Stainless Steels '91. Chiba, ISIJ (1991) 1069-1076.

KIM, T.; JANG, S.; LEE, I.; PARK, Y.. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. Corrosion Science 53 (2011) 1939–1947.

KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. Materials Research, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.

KOBAYASHIA, DARLENE YUKO; WOLYNEC, STEPHAN. Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. Materials Research, Vol. 2, No. 4, 239-247, 1999.

La VECCHIA, G. M.; BERTANZI, R.; ROBERTI, R.. Infragilimento a 450°C in un acciaio inossidabile austenitico ferritico. L'acciaio inossidabile v. 2 1994 p. 16-21.

LIJIAS, M.; JOHANSSON, P.; LIU, H. P.; OLLSSON, C. O. A.: Steel Res. Int. 79 (2008), 466.

LILJAS, M.. Metallurgia della saldatura per gli acciai inossidabili duplex (prima parte). L'acciaio inossidabile v. 2 1996 p. 2-10.

LILJAS, M.. Metallurgia della saldatura per gli acciai inossidabili duplex (seconda parte). L'acciaio inossidabile v. 3 1996 p. 24-9.

LIMA II, EDUARDO JOSÉ; BRACARENSE, ALEXANDRE QUEIROZ. 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, out.-dez. 2007.

LIMA, LUCIANA IGLÉSIAS LOURENÇO. Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico aisi 439 soldado. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica - UFMG (2007).

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L.. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104.

LONDONO, ANTÔNIO JOSÉ RAMÍREZ. 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. Dissertação de Mestrado - USP (1997).

MAGNABOSCO, R. FALLEIROS, A. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. 2005. Corrosion v. 61, no 2. p. 130- 6.

MAGNABOSCO, RODRIGO. Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel. Materials Research, Vol. 12, No. 3, 321-327, 2009.

MANTEL, M.; CHAUVEAU, E. A. S. V. ; PEULTIER, J. ; JACQUES, S.. 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. Artigo Publicado nos Anais do IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (2008).

MELO, J. R.; MEDEIROS, J. F.; MARQUES, R. G.; DE ANDRADE, A. A.. Estudo das características do licor negro – V Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais (2010).

MENEZES, J.W.A.; REIS, F.E.U.; ABREU, H.F.G; MIRANDA, H.C.; RIBEIRO, J.E.M.; OLIVEIRA, H.R. Efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica da fase ferrítica no aço inoxidável duplex uns s 31803. 3º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, 2005.

MENEZES, JOHN WINSTON ABITIBOL. Análise quantitativa da fase ferrítica do aço inoxidável duplex uns s31803 na condição soldada. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará (2005).

METALS HANDBOOK; Volume13 - Corrosion. 9 ed. Metals Park, Ohio. ASM International, 1987, 1415p.

MODENESI, P. J.; COSTA, M. C. M. DE S.; SANTANA, I. J.; BERGANHOLI, J. P. P.. Estudo de alguns parâmetros básicos da soldagem GMAW com transferência por curto-circuito (Evaluation of Basic Parameters of Short-Circuit GMA Welding). Soldag. insp. São Paulo, Vol. 16, No. 1, p.012-021, Jan/Mar 2011.

MODENESI, PAULO J. Terminologia Usual de Soldagem e Símbolos de Soldagem. UFMG (2008).

MODENESI, PAULO J.; MARQUES, PAULO V.. Apostila Soldagem 1 – Introdução aos processos de soldagem. Departamento de Engenharia Metalúrgica UFMG (2000).

MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S.K.; SUNDARESAN, S.. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. Materials Science and Engineering A358 (2003) 9\_/16.

NETO, JOSÉ BENEDITO ORTIZ; DALLA COSTA, ARMANDO JOÃO. A Petrobrás e a exploração de Petróleo Offshore no Brasil:um approach evolucionário. RBE Rio de Janeiro v. 61 n. 1 / p. 95–109 Jan-Mar 2007.

NETO, MOISÉS A. M. E SOBRAL, ANA V. C.. Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex. 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador – 2002.

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 1994 p. 18-22

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 mar. 1995 v. 11 p. 276-83.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. Materials science and technology jul. 1993 v. 9 p. 545-54.

NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. Materials science and Technology, V8, n8, pp 685-700, (1992).

NILSSON, J.-O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U.. Recent development of duplex stainless steels. R&D Centre, Sandvik Materials Technology, Sweden.

OLSSON, C.O.A.. Corros. Sci. 37 (1995) 467-479.

PADILHA, A.F.; PLAUT R. L.. Duplex Stainless Steels. 2009; p. 115-116.

PAREDES, R. S. C.; BORSATO, K. S.; BERNARDINI, P. A. N.; AGUILA, J. V.. Avaliação da soldabilidade de aços inoxidáveis especiais a ser utilizados na indústria do petróleo. 2° CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS (2003).

PINTO, PAULO SÉRGIO GOMES. Avaliação da resistência ao impacto de juntas soldadas de aço inoxidável superduplex soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas. Dissertação de Mestrado – PUC MG (2009)

POTGIETER, J. H. Influence of sigma-phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. *British corrosion journal* v. 27 n. 3 1992 p. 219-23.

ROBERGE, P.R.. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill, 2000.

RODRIGO MAGNABOSCO. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. (2001).

SATHIRACHINDA, NAMURATA; PETTERSSON, RACHEL; PAN, JINSHAN. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. *Corrosion Science* 51 (2009) 1850–1860.

SEDRICKS, A.J.. *Corrosion of stainless steels*. 2 ed. New York: John Wiley, 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E.. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304I/316L. Artigo Publicado nos Anais do VIII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (2006).

SIEURIN, HENRIK; SANDSTROM, ROLF. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering A* 418 (2006) 250–256.

SILVA, R. S. L.; MAINIER, F. B.. Descomissionamento de sistemas de produção offshore de petróleo. IV Congresso Nacional de Excelência em Gestão (2008).

SRIRAM, R; TROMANS, D. Pitting corrosion of duplex stainless steels. *Corrosion* v. 45 n. 10 out. 1989 p. 804-10.

STARLING, C. M. D.; MODENESI, P. J.; BORBA, T. M. D.. Caracterização do Cordão na Soldagem FCAW com um Arame Tubular Rutílico (Bead Characterization on FCAW Welding of a Rutilic Tubular Wire). *Soldagem Insp.* São Paulo, Vol. 14, No. 4, p.298-312, Out/Dez 2009.

TABAN, EMEL. Toughness and microstructural analysis of superduplex stainless steel joined by plasma arc welding. *J Mater Sci* (2008) 43:4309–4315.

TAN, H.; WANG, Z.; JIANG, Y.; HAN, D.; HONG, J.; CHEN, L.; JIANG, L.; LI, J.. Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl. *Corrosion Science* 2011, vol. 53, no6, pp. 2191-2200.

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* 17 (2010) 1500–1506.

TSUGE, H.; TARUTANI, Y.; KUDO, T.. *Corrosion* 44. (1988) 5 305-314.

UHLIG, H. H. *Corrosion and Corrosion Control*. 3<sup>rd</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 1985, 441p.

URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. 1<sup>o</sup> Congresso Internacional da ABM, São Paulo, 1994 v. 8 p. 337-49.

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

WASSERMAN, F. G.; MOREIRA, D. C.; TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; FARIA, R. A.; NUNES, C. S.. Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304. *Artigos Publicados nos Anais do X Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável* (2010).

WESTIN, E. M. Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101<sup>®</sup>. *Doctoral Thesis in Material Science*. Stockholm, Sweden, 2010.

WILL, CRISTHIAN RAMOS. Comportamento à corrosão de juntas de superduplex UNS S32760 soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas. Dissertação de Mestrado – Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2009).

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. Edusp. São Paulo (2003).

YOUNG, M.C.; TSAY, L.W.; SHIN, CHAN, C.-S.; S.L.I. The effect of short time post-weld heat treatment on the fatigue crack growth of 2205 duplex stainless steel welds. *International Journal of Fatigue* 29 (2007) 2155–2162.

ZHANG, L.; ZHANG, W.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, D.; LI, J.. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5387–5392.

ZHANG, W.; JIANG, L. Z.; HU, J. C.; SONG, H. M.: *Mater. Charact.*, 60 (2009), 50.

ZHANGA, Z.; HANA, D.; JIANGA, Y.; SHIA, C.; LI, J.; Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304. *Nuclear Engineering and Design* 243 (2012) 56– 62.