

Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**“EFEITO DO TRABALHO A FRIO PRÉVIO NA MICROESTRUTURA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304
SOLDADO PELO PROCESSO GMAW”**

CARLA SOARES SOUZA

Orientadora: Prof.^a Maria das Mercês Reis de Castro

Belo Horizonte - MG

Julho de 2018

CARLA SOARES SOUZA

**“EFEITO DO TRABALHO A FRIO PRÉVIO NA MICROESTRUTURA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304
SOLDADO PELO PROCESSO GMAW”**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Maria das Mercês Reis de Castro
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte - MG

Julho de 2018

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao meu marido Dênio e à minha filha Natalia pela compreensão nos momentos de ausência e pelo incentivo constante. A meus pais, minha irmã e minha querida sobrinha que através da fé em mim depositada foram força e acolhimento nessa minha caminhada. Vocês são meu porto seguro e minha inspiração.

Aos mestres que me guiaram durante essa jornada Vanessa Lins, Alexandre Bracarense e Maria das Mercês e aos amigos do Laboratório de Corrosão Ranata Braga e Ricardo Faria. As contribuições e a disponibilidade de vocês foram fundamentais para o sucesso desse trabalho.

A FCA pela oportunidade de frequentar este curso de pós-graduação e aos colegas de trabalho pelo suporte, incentivo e compreensão nos momentos de ausência.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste sonho.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são caracterizados por uma estrutura bifásica, com frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, que lhes confere alta performance mecânica e alta resistência à corrosão. O aço inoxidável *lean* duplex UNS S32304 apresenta custo inferior em relação a outros AID, devido ao seu menor teor de Ni, e vem sendo amplamente empregado em substituição aos aços austeníticos 304 e 316L. Entretanto, a performance desse aço pode ser prejudicada pelo emprego de processos industriais como conformação mecânica, tratamentos termomecânicos e soldagem. Neste trabalho foi avaliado o impacto do trabalho a frio prévio na microestrutura, na dureza e na resistência à corrosão do aço UNS S32304 soldado pelo processo *Gas Metal Arc Welding (GMAW)*, com duas energias de soldagem distintas. Amostras do aço UNS S32304 apenas laminadas a frio, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e laminadas e soldadas com energias denominadas I e II foram caracterizadas por microscopia ótica, submetidas à medição de microdureza e analisadas quanto à resistência a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/v através das técnicas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica cíclica. O trabalho a frio aplicado ao aço UNS S32304 ocasionou achatamento das bandas ferrita e austenita, geração de regiões deformadas na austenita e aumento da dureza do material, que aumentaram com o aumento da redução de espessura. A soldagem gerou regiões com microestruturas diferenciadas no conjunto soldado: Zona Fundida (ZF), Zona Termicamente Afetada (ZTA), uma região recozida ao redor da ZTA e o metal base (MB) deformado pelo trabalho a frio. A ZTA de todos os conjuntos soldados apresentou excessiva ferritização e elevada precipitação de Cr_2N . A dureza foi maior para a ZF e menor para a ZTA. O MB apresentou aumento da dureza com o aumento da redução de espessura e diminuição da dureza com a proximidade da ZTA. As amostras apenas laminadas com 10% e 30% de redução de espessura apresentaram aumento da resistência à corrosão, em relação à amostra não laminada (0%). Para 50% de redução de espessura houve redução da resistência à corrosão. A soldagem piorou a resistência à corrosão das amostras com 10% e 30% de redução de espessura. Para a amostra com 50% de redução de espessura melhorou a resistência à corrosão generalizada, mas reduziu a resistência à corrosão por pites. A maior energia de soldagem promoveu a redução da resistência à corrosão generalizada dos conjuntos soldados. Já a resistência à corrosão por pite foi reduzida quando empregada a menor energia de soldagem.

ABSTRACT

Duplex stainless steels (AID) are characterized by a biphasic structure with approximately equal volumetric fractions of ferrite and austenite, which gives them high mechanical performance and high resistance to corrosion. The lean duplex stainless steel UNS S32304 presents lower cost compared to other AID, due to its lower Ni%, and has been widely used in substitution of 304 and 316L austenitic steels. However the performance of this steel can be impaired by the use of industrial processes such as mechanical forming, thermo-mechanical treatments and welding. In this work the impact of the prior cold work on the microstructure, the hardness and the corrosion resistance of the UNS S32304 steel welded by the Gas Metal Arc Welding (GMAW) process, with two different welding energies, was evaluated. Samples of the UNS S32304 only cold rolled steel, with 0%, 10%, 30% and 50% of thickness reduction, and cold rolled and welded with energies denominated I and II were characterized by MO, subjected to microhardness measurement and analyzed for corrosion resistance in 3.5% m/v NaCl solution by open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic potentiodynamic polarization. The cold work applied to the UNS S32304 steel caused flattening of the ferrite and austenite bands, generation of deformed regions in the austenite and increase of the hardness of the material, which increased with increasing thickness reduction. The welding generated regions with differentiated microstructures in the welded joint: Fusion Zone (FZ), Heat-Affected Zone (HAZ), a annealed region around HAZ and the base metal (MB) deformed by cold working. The HAZ of all the welded sets showed excessive ferritization and high Cr₂N precipitation. The hardness was higher for FZ and lower for HAZ. The BM presented increase in hardness with increasing thickness reduction and decrease in hardness with the proximity of HAZ. The samples only cold rolled with 10% and 30% of thickness reduction presented improvement in the corrosion resistance, compared to the non-laminated sample (0%). For 50% reduction of thickness there was reduction of corrosion resistance. Welding worsened the corrosion resistance of samples with 10% and 30% thickness reduction. For the sample with 50% thickness reduction it improved the generalized corrosion resistance, but reduced pitting corrosion resistance. The higher welding energy promoted a worsening in the generalized corrosion resistance of welded assemblies. The resistance to pitting corrosion was worsened when the lowest welding energy was used.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Aços Inoxidáveis.....	4
3.2. Aços Inoxidáveis Duplex (AID).....	5
3.2.1. Introdução.....	5
3.2.2. Famílias de AID.....	6
3.2.3. Microestrutura dos AID.....	8
3.2.4. Propriedades Mecânicas dos AID.....	9
3.3. Soldagem dos AID.....	10
3.3.1. Fundamentos da Soldagem.....	11
3.3.2. Processo de Soldagem GMAW.....	14
3.3.3. Parâmetros de Soldagem.....	16
3.3.3.1. Metal de Adição.....	16
3.3.3.2. Gases de Proteção.....	17
3.3.3.3. Energia de Soldagem.....	18
3.3.3.4. Outras variáveis.....	19
3.3.4. Mudanças microestruturais durante a soldagem.....	20
3.3.5. Repartição dos elementos químicos durante soldagem.....	23
3.3.6. Precipitação de fases nos AID soldados.....	23
3.3.6.1. Nitretos de Cromo.....	25
3.3.6.2. Carbonetos.....	25
3.3.6.3. Fase Sigma.....	26
3.3.6.4. Austenita secundária.....	27

3.4. Resistência à Corrosão.....	27
3.4.1. Fundamentos de Corrosão.....	27
3.4.2. Potencial de Eletrodo e Polarização.....	28
3.4.3. A Camada Passiva dos AID.....	31
3.4.4. Corrosão por Pites nos AID.....	33
3.4.5. Corrosão dos AID Soldados.....	37
3.5. Técnicas Eletroquímicas de Estudo da Corrosão.....	39
3.5.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)	39
3.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	40
3.5.3. Polarização Anódica Potenciodinâmica Cíclica (PPC).....	43
3.6. Deformação Plástica por Trabalho a Frio.....	45
3.6.1. A microestrutura dos AID deformados por trabalho a frio.....	46
3.6.2. Martensita induzida por deformação.....	49
3.6.3. Precipitação de fases em AID submetidos a trabalho a frio.....	51
3.6.4. Propriedades dos AID deformados por trabalho a frio.....	51
3.6.5. Resistência à corrosão dos AID deformados por trabalho a frio.....	53
3.6.6. Efeito do recozimento nos AID deformados.....	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
4.1. Caracterização química do metal de base.....	62
4.2. Preparação e das amostras deformadas por trabalho a frio.....	62
4.3. Caracterização microestrutural do metal de base e das amostras laminadas.....	63
4.4. Avaliação da microdureza do metal de base e das amostras laminadas.....	64
4.5. Preparação dos conjuntos soldados.....	64
4.6. Caracterização das amostras laminadas e soldadas.....	66
4.6.1. Caracterização microestrutural das amostras laminadas e soldadas.....	66
4.6.2. Microdureza das amostras laminadas e soldadas.....	67
4.7. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão.....	67
4.7.1. Preparação das amostras para os ensaios de corrosão.....	68
4.7.2. Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	69
4.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	69
4.7.4. Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP).....	70

4.7.5. Determinação da área das amostras.....	70
4.8. Caracterização microestrutural das amostras após ensaios de corrosão.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1. Caracterização química do metal de base.....	71
5.2. Caracterização microestrutural do metal de base e das amostras laminadas.....	71
5.3. Avaliação da microdureza do metal de base e das amostras laminadas.....	77
5.4. Caracterização das amostras laminadas e soldadas.....	79
5.4.1. Caracterização microestrutural das amostras laminadas e soldadas.....	79
5.4.2. Microdureza das amostras laminadas e soldadas.....	90
5.5. Ensaio Eletroquímico de Corrosão.....	92
5.5.1. Apresentação dos resultados dos ensaios eletroquímicos de corrosão.....	92
5.5.1.1. Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP)	92
5.5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	94
5.5.1.3. Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC)	102
5.5.2. Caracterização microestrutural das amostras após ensaios de corrosão.....	110
5.5.3. Comparação e Discussão dos Resultados dos Ensaio de Corrosão.....	115
5.5.3.1. Comparando as amostras apenas laminadas (0, 10, 30 e 50% de redução de espessura)	115
5.5.3.2. Comparando as amostras apenas soldadas (0% redução de espessura).....	117
5.5.3.3. Comparando as amostras apenas laminadas e laminadas e soldadas.....	118
5.5.3.4. Comparando as amostras soldadas com energia I e energia II.....	120
6. CONCLUSÕES.....	122
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	124
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler.....	4
Figura 2: Representação das famílias de aços inox duplex mais empregadas atualmente.....	6
Figura 3: Microestrutura do AID AISI 2205.....	8
Figura 4: Diagrama pseudobinário FE-Cr-Ni mostrando as microestruturas de um AID ao longo de seu resfriamento.....	8
Figura 5: Representação dos processos de soldagem, (a) processo por pressão e (b) processo por fusão.....	12
Figura 6: Principais processos de fusão por arco elétrico.....	13
Figura 7: Esquema do processo de soldagem GMAW.....	14
Figura 8: Esquema do processo de soldagem GMAW.....	15
Figura 9: Diagrama identificando as regiões típicas de uma junta soldada, Zona Fundida (região A), Zona Termicamente Afetada (ZTA) (regiões B e C) e Metal de Base (região D).....	20
Figura 10: Diagrama relacionando as regiões de soldagem ao diagrama pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni de um AID.....	21
Figura 11: Microestrutura da ZF de uma junta soldada por fusão.....	22
Figura 12: Representação do estágio inicial da reação anódica.....	29
Figura 13: Representação da dupla camada na condição de equilíbrio.....	30
Figura 14: Esquema da polarização anódica e catódica em um eletrodo.....	31
Figura 15: Diagramas de Pourbaix para o Fe e o Cr em soluções aquosas.....	32
Figura 16: Esquema do processo autocatalítico da corrosão por pite.....	34
Figura 17: Classificação de aços inoxidáveis em função da resistência ao pite (PREN).....	36
Figura 18: Aparelhagem para determinação do potencial de circuito aberto onde ET é o eletrodo de trabalho e ER o eletrodo de referência.....	40

Figura 19: Aparelhagem para realização do ensaio EIE onde ET é o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE é o contra eletrodo.....	41
Figura 20: Representação esquemática do diagrama de Nyquist.....	41
Figura 21: Representação esquemática dos diagramas de Bode; (a) diagrama do ângulo de fase e (b) diagrama do módulo de impedância.....	42
Figura 22: Representação do circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução....	43
Figura 23: Esquema de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido.....	44
Figura 24: Distribuição de discordâncias em grãos encruados, (A) para materiais com baixa EDE e (B) para materiais com alta EDE.....	48
Figura 25: Percentual de martensita induzida em função do grau de deformação e temperatura....	50
Figura 26: Variação das propriedades (a) limite de escoamento, (b) limite de resistência à tração e (c) ductibilidade do aço 1040, latão e cobre em função da porcentagem de trabalho a frio.....	52
Figura 27: Variação da temperatura de recristalização em função da porcentagem de trabalho a frio para o ferro.....	58
Figura 28: Impacto da temperatura de recozimento (para um tempo de 1h) na microestrutura e nas propriedades do latão.....	59
Figura 29: Diagrama TTT após tratamento de solubilização e 20% de redução de espessura.....	60
Figura 30: Imagens (a) do robô de soldagem e (b) de uma amostra recém soldada.....	65
Figura 31: Amostra para ensaio de microdureza com esquema de medições no MB	67
Figura 32: Amostras preparadas para os ensaios eletroquímicos de corrosão.....	68
Figura 33: Potenciostato e célula eletroquímica composta do eletrodo de trabalho (a), do eletrodo de referência de Ag/AgCl (b) e do contra eletrodo ou eletrodo auxiliar de platina (c)	69
Figura 34: Microestrutura do metal de base em cortes (a) longitudinal e (b) transversal em relação ao sentido da laminação.....	72
Figura 35: Microestruturas das amostras com 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal em relação ao sentido da laminação.....	73

Figura 36: Espessuras das bandas ferríticas e austeníticas, longitudinais e transversais, para amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio.....	74
Figura 37: Microestruturas das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em corte longitudinal.....	76
Figura 38: Durezas (Hv) das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal.....	78
Figura 39: Imagem dos cordões de solda das amostras (a) 10% I e (b) 50% II.....	79
Figura 40: Microestruturas das amostras sem laminação (0% de redução de espessura) soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.....	80
Figura 41: Microestruturas das amostras com 10% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.....	81
Figura 42: Microestruturas das amostras com 30% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.....	82
Figura 43: Microestruturas das amostras com 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.....	83
Figura 44: Largura média da ZTA para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias de soldagem I e II.....	85
Figura 45: Teor de austenita na ZTA e ZF das amostras laminadas e soldadas.....	86
Figura 46: Microestruturas das amostras com energia de soldagem I e com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, evidenciando a precipitação de nitretos.....	87
Figura 47: Microestruturas das amostras com energia de soldagem II e com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, evidenciando a precipitação de nitretos.....	88
Figura 48: Microdurezas (Hv) para as várias regiões das juntas soldadas com energia de soldagem I e II.....	90
Figura 49: Curvas de OCP das amostras apenas laminadas a frio com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura.....	92

Figura 50: Curvas de OCP das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio e soldadas com a energia I.....	93
Figura 51: Curvas de OCP das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio e soldadas com a energia II.....	93
Figura 52: Diagrama de Nyquist das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura.....	95
Figura 53: Diagrama de Nyquist das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem I.....	95
Figura 54: Diagrama de Nyquist das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem II.....	96
Figura 55: Diagramas de Bode para as amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura: (a) de módulo de impedância e (b) ângulo de fase.....	97
Figura 56: Diagrama de Bode para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem I: (a) de módulo de impedância e (b) ângulo de fase.....	98
Figura 57: Diagrama de Bode para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem II: (a) de módulo de impedância e (b) ângulo de fase.....	98
Figura 58: Circuito elétrico equivalente com uma constante de fase.....	99
Figura 59: Resistência de Polarização (R_p) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.....	101
Figura 60: Curvas de polarização cíclica das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura.....	102
Figura 61: Curvas de polarização cíclica das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com energias de soldagem I.....	103
Figura 62: Curvas de polarização cíclica das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com energias de soldagem II.....	103

Figura 63: Potencial de Corrosão (E_{corr}) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.....	106
Figura 64: Potencial de Pite (E_p) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.....	107
Figura 65: Corrente de passivação (i_p) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.....	108
Figura 66: Potencial de proteção (E_{prot}) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.....	109
Figura 67: Pites observados nas amostras apenas laminadas com: (a) 0% de redução de espessura, (b) 10% de redução de espessura, (c) 30% de redução de espessura e (d) 50% de redução de espessura.....	110
Figura 68: Pites observados na amostra com 0% de redução de espessura soldada com a energia de soldagem I: (a) mostrando os pites ao longo da ZTA e (b) detalhando um pite na ZTA.....	111
Figura 69: Pites observados na amostra com 0% de redução de espessura soldada com a energia de soldagem II: (a) mostrando os pites ao longo da ZTA e (b) detalhando pites na ZTA.....	111
Figura 70: Pites observados na amostra com 10% de redução de espessura soldada com energia I: (a) e (b) mostrando pites na ZTA e no MB respectivamente, (c) detalhando um pite na ZTA e (d) detalhando pites no MB.....	112
Figura 71: Pites observados na amostra com 30% de redução de espessura soldada com energia I: (a) e (b) mostrando pites na ZTA e no MB respectivamente, (c) detalhando um pite na ZTA e (d) detalhando pites no MB.....	113
Figura 72: Pites observados na amostra com 30% de redução de espessura soldada com energia II: (a) mostrando ocorrência de pites na ZTA e no MB e (b) detalhando um pite no MB.....	113
Figura 73: Pites observados na amostra com 50% de redução de espessura soldada com energia II: (a) mostrando ocorrência de pites apenas no MB e (b) detalhando pites no MB.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos principais aços de cada família dos AID.....	7
Tabela 2: Comparação entre valores de propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis.....	10
Tabela 3: Fórmula química aproximada e a temperatura de precipitação das principais fases observadas em AID soldados.....	24
Tabela 4: Dados das amostras após laminação a frio, com redução % de espessura aproximada, redução % da área transversal e deformação verdadeira.....	63
Tabela 5: Parâmetros de soldagem utilizados para produção dos conjuntos soldados com energias de soldagem I e II.....	66
Tabela 6: Composição química (%) especificada para o aço UNS S32304 segundo a ASTM A 240 e a encontrada para o metal de base.....	71
Tabela 7: Teor de Austenita determinado para o metal de base UNS S32304.....	72
Tabela 8 Espessuras das bandas ferríticas e autênticas para as amostras com as diferentes reduções de espessura em função por laminação a frio.....	74
Tabela 9: Microdurezas (Hv) das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal.....	77
Tabela 10: Largura média da ZTA para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias de soldagem I e II.....	84
Tabela 11: Percentual de Austenita formada na ZF e ZTA das amostras após soldagem.....	85
Tabela 12: Microdurezas (Hv) para as várias regiões das juntas soldadas das amostras, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, soldadas com energias I e II.....	90
Tabela 13: Parâmetros médios da simulação dos dados de impedância obtidos para as amostras apenas laminadas, com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%, e amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II.....	100
Tabela 14: Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização cíclica das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e das amostras laminadas e soldadas com as energias I e II.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
AISI	American Iron and Steel Institute
Ar	Argônio
C	Carbono
Cl ⁻	Cloreto
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CE	Contra Eletrodo
CFC	Cúbico de Face Centrada
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CPT	Critical Pitting Temperatura
Cr	Cromo
Cr ₂ N	Nitreto de Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo
Cu	Cobre
DLEPR	Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation
DOS	Degree of Sensitisation
e ⁻	Elétron
E	Energia de Soldagem
E	Potencial Resultante de Polarização
E _{corr}	Potencial de Corrosão
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
E _e	Potencial de Equilíbrio
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E _p	Potencial de Pite
EPR	Electrochemical Potentiokinetic Reactivation
E _{prot}	Potencial de Proteção
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho

FCAW	Flux Cored Arc Welding
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
Fe(OH) ₂	Hidróxido Ferroso
Fe(OH) ₃	Hidróxido Férrico
GBA	Grain Boundary Austenite
GMAW	Gas Metal Arc Welding
GTAW	Gas Tungsten Arc Welding
H ₂	Hidrogênio (g)
HC	Hexagonal Compacta
He	Helio
H ₂ O	Água
i	Densidade de Corrente
IGA	Intragranular Austenite
ip	Corrente de Passivação
M	Metal
MAG	Metal Active Gas
MB	Metal Base
MB LS	Metal Base Longe da Solda
MB PS	Metal Base Próximo à Solda
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIG	Metal Inert Gas
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MO	Microscopia Óptica
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio (g)
NaCl	Cloreto de Sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
O ₂	Oxigênio

OCP	Potencial de Circuito Aberto
OH ⁻	Hidroxila
PAW	Plasma Arc Welding
pH	Potencial Hidogeniônico
PPC	Polarização Potenciodinâmica Cíclica
PRE	Pitting Resistance Equivalent
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
PREW	Pitting Resistance Equivalent Tungsten
R _p	Resistencias de Polarização
SAW	Submerged Arc Welding
SiC	Carbeto de Silício
SKPFM	Scanning Kelvin probe force microscopy
SMAW	Shielded Metal Arc Welding
Si	Silício
Ti	Titânio
T _p	Temperatura de Pico
TTT	Tempo Temperatura Transformação
U	Trabalho Elétrico
UNS	Unified Numbering System
V	Vanádio
ZF	Zona Fundida
ZTA	Zona Termicamente Afetada
ZTATB	Zona Termicamente Afetada à Temperatura Baixa
ZTATE	Zona Termicamente Afetada à Temperatura Elevada
W	Tungstênio
WA	Widmanstätten Austenite
α	Ferrita
γ	Austenita
γ_2	Austenita Secundária
η	Sobretensão

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis têm sido amplamente utilizados em aplicações onde são exigidas alta performance mecânica e alta resistência à corrosão. Entretanto, a resistência mecânica limitada desses aços e seu alto custo de fabricação alavancou o desenvolvimento e a utilização dos aços inoxidáveis duplex.

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são caracterizados por uma estrutura bifásica constituída de uma matriz ferrítica (α) com ilhas de austenita (γ), numa fração volumétrica de aproximadamente 50% de cada. Tal microestrutura confere aproximadamente o dobro da resistência mecânica dos austeníticos comuns, alta tenacidade, soldabilidade superior à dos ferríticos e elevada resistência à corrosão em diversos meios e críticas condições de operação (Zhang et al., 2009; Kobayashia e Wolyne, 1999; Sieurin e Sandstrom, 2006).

O aço duplex de média liga UNS S32205, com cerca de 5,5% de Ni, 3,2% de Mo e 0,18% de N, foi o primeiro a ser desenvolvido e ainda é o mais utilizado (Alvarez-Armas, 2008; Faria *et al.*, 2010). Recentemente foi desenvolvida uma família de duplex mais econômica, os *Lean Duplex*, que apresentam menor teor de Ni, que é parcialmente substituído pelos elementos formadores de austenita Mn e N (Mantel *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009). O *Lean duplex* mais comum é a liga UNS S32304 que constitui uma excelente alternativa de custo e performance na substituição dos austeníticos 304 e 316L (Westin, 2010).

Em função dessa atrativa combinação de propriedades, os aços *Lean Duplex* vêm sendo aplicados atualmente em diversos componentes *onshore e offshore*, em tanques de estocagem na indústria de papel e celulose e na indústria de alimentos, na fabricação de pontes, em estações de tratamento de água, na mineração, em plantas de dessalinização e de produção de etanol, entre outros (Mantel *et al.*, 2008; Hättestrand, 2009; Badji, 2013; Dille, 2017; Zhang, 2017).

Entretanto, as boas características mecânicas e a alta resistência à corrosão dos AID dependem do adequado balanceamento das fases ferrita e austenita e a introdução de processos industriais que envolvem conformação mecânica, tratamentos termomecânicos e soldagem podem ocasionar o

desbalanceamento das fases e mudanças microestruturais com severos impactos sobre essas propriedades do material (Badji, 2013; Dille, 2017; Zhang, 2017).

A conformação mecânica dos AID para fabricação de componentes com geometrias complexas pode gerar regiões deformadas com elevados níveis de tensões residuais. Vários trabalhos têm demonstrado que a deformação plástica causada por trabalho a frio pode impactar significativamente na microestrutura e nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desses aços (Baldo, 2010; Tavares, 2006; Gauss, 2015; Neto, 2016; Choi, 2011; Bassani, 2013; Ran, 2016; Elhoud, 2010; Neto, 2016; Tavares, 2014; Yang, 2013; Renton, 2011).

A soldabilidade dos AID também exige rigoroso controle uma vez que os ciclos térmicos de soldagem podem gerar ferritização excessiva, granulação grosseira, formação de austenita secundária e precipitação de fases secundárias ricas em Cr, Mo e N. Todas essas mudanças químicas e microestruturais podem impactar significativamente no comportamento mecânico e na resistência à corrosão do conjunto soldado (Sieurin e Sandstrom, 2006; Menezes *et al.*, 2005; Taban, 2008; Iacoviello *et al.*, 2005; Fang *et al.*, 2010; Lima, 2007; Gao *et al.*, 2009; Girão, 2008; Magnabosco, 2005; Tan *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012).

A literatura aborda separadamente os efeitos da deformação plástica e da soldagem sobre a microestrutura e propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID, mas os efeitos da soldagem sobre regiões deformadas é muito pouco explorada.

Neste contexto, este trabalho pretende contribuir no aspecto acadêmico para o melhor conhecimento sobre o impacto do grau de trabalho a frio na microestrutura, no comportamento mecânico e na resistência à corrosão de juntas soldadas do aço inoxidável *Lean Duplex UNS S32304* pelo processo *Gas Metal Arc Welding (GMAW)*, com duas energias de soldagem distintas. Auxiliará também no direcionamento de sua aplicação e na minimização dos custos associados à corrosão nos diversos equipamentos e meios em que vem sendo aplicado.

2. OBJETIVO

2.1 - Objetivo Geral

Avaliar o impacto do trabalho a frio prévio, aplicado por laminação a frio com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, na microestrutura, na dureza e na resistência à corrosão do aço inoxidável Lean Duplex UNS S32304 soldado pelo processo *Gas Metal Arc Welding (GMAW)* com o consumível EN G 22 9 3 NL (22%Cr e 9%Ni), com duas energias de soldagem distintas.

2.2 - Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do trabalho a frio na microestrutura do aço UNS S32304, principalmente quanto à morfologia das fases ferrita e austenita.
- Avaliar a influência do trabalho a frio na microestrutura dos conjuntos soldados, principalmente quanto à formação de regiões distintas (ZF, ZTA e MB), proporção das fases ferrita e austenita e formação de fases deletérias nessas diferentes regiões;
- Avaliar a influência do trabalho a frio na microdureza do aço UNS S32304 e dos conjuntos soldados;
- Avaliar a influência do trabalho a frio sobre a resistência à corrosão localizada e generalizada do aço UNS S32304 e dos conjuntos soldados, em meio salino, através das técnicas de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são um grupo especial de ligas Fe-C que apresentam um mínimo de 11% de cromo. Podem assumir diferentes microestruturas em função da variação de sua composição química, principalmente no que se refere aos elementos Ni, Mo, N e Mn. São divididos nos subgrupos: aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex (Lo *et al.*, 2009). A Figura 1 corresponde à representação esquemática das diversas classes de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele, 1999).

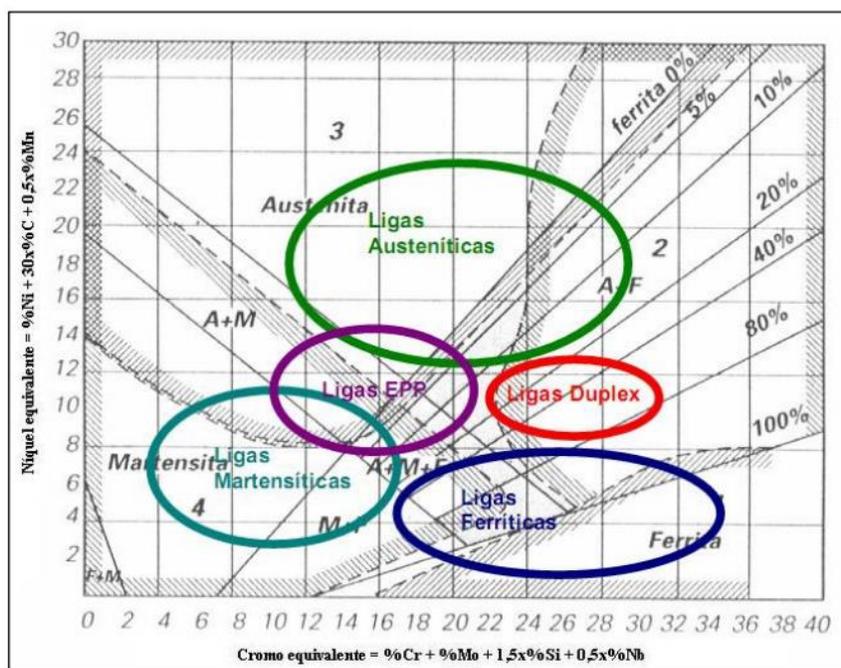


Figura 1: Representação dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele, 1999).

Os 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 elevada 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 apresentam um bom equilíbrio entre essas propriedades a um custo acessível (Mantel *et al.*, 2008).

3.2 - Aços Inoxidáveis Duplex (AID)

3.2.1 - Introdução

Os aços inoxidáveis duplex podem ser definidos como aqueles que apresentam uma microestrutura mista de ferrita e austenita, na proporção de aproximadamente 50% de cada uma das fases (Bassani *et al.*, 2013; Jinlong *et al.*, 2016; Ran *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016).

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

Por apresentarem uma excelente combinação de resistência à corrosão em diversos meios, boas propriedades mecânicas e custo acessível, os AID tem sido empregados em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos tradicionais em vários segmentos industriais, tais como indústrias de construção naval, de alimentos, de papel e celulose, indústria nuclear, petroquímica, *offshore* e indústrias de petróleo e gás (Hättestrand *et al.*, 2009; Badji *et al.*, 2013; Ruiz *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2017; Dille *et al.*, 2017; Sicupira *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017).

Atualmente a produção global de AID representa cerca de 1% da produção total de aços inoxidáveis. Entretanto, na conferência Feinox 2008 foi previsto que a produção dos aços inoxidáveis duplex será aumentada em 4% até o ano de 2020 (Verma *et al.*, 2017).

3.2.2 - Famílias de AID

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

Os AID são usualmente separados em três grupos, relacionados à composição química: aços duplex de baixa liga (*lean duplex*), aços duplex de média liga (*standard duplex*) e os aços duplex de alta liga (*superduplex* e *hiper duplex*) (Dille *et al.*, 2017; Tavares *et al.*, 2014; Brytan *et al.*, 2016). Os principais AID utilizados atualmente são ilustrados na Figura e as composições químicas dos principais representantes das famílias dos AID são apresentadas na Tabela 1.

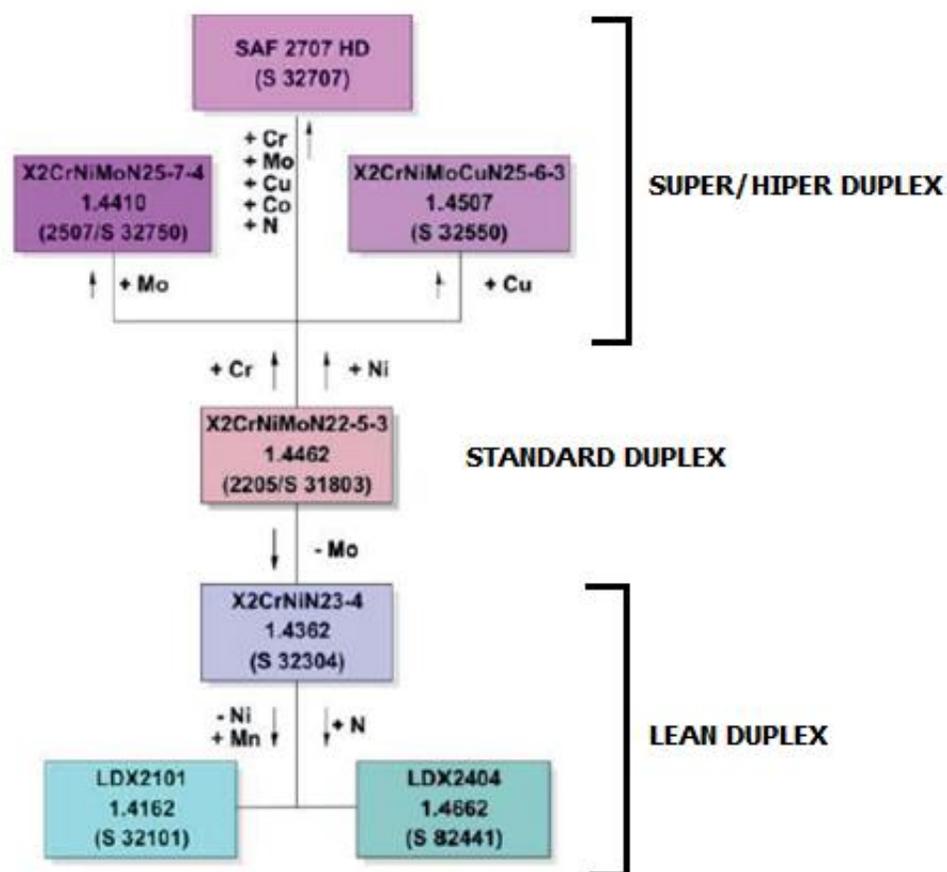


Figura 2: Representação das famílias de aços inox duplex mais empregadas atualmente (Adaptado de Brytan *et al.*, 2016).

Tabela 1: Composição química dos principais aços de cada família dos AID (Westin, 2010; Nilsson *et al.*, 1992).

	Nome Comercial	Denominação ASTM/UNS	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	N (%)	C (%)
AID	2304	S32304	23	0,3	4,8	0,10	0,02
	2205	S32205	22	3,1	5,7	0,17	0,02
	2507	S32750	25	4	7	0,27	0,02

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). Contém 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 tradicionais em diversas aplicações (Mantel *et al.*, 2008; Brytan *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2017).

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 UNS S32750 (Sieurin e Sandstrom, 2006; Charles e Faria, 2008; Senatore *et al.*, 2006; Brytan *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2017).

Já os aços *Lean Duplex* foram desenvolvidos como uma alternativa ao standard UNS S32205, apresentando propriedades similares a este, mas com custo reduzido. Estes materiais são mais econômicos devido à redução do teor 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. O *lean duplex* mais comum é a liga UNS S32304 que apresenta composição nominal de 23% de cromo, 4% de níquel, adições de molibdênio de até 0,6%, nitrogênio e manganês (Faria *et al.*, 2010; Mantel *et al.*, 2008; Charles e Faria, 2008; He *et al.*, 2016; Brytan *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2017).

3.2.3 – Microestrutura dos AID

Os aços inoxidáveis duplex são caracterizados por uma estrutura bifásica constituída de uma matriz ferrítica (α) e ilhas de austenita (γ), como apresentado na Figura 3 (Zhang *et al.*, 2009; Young *et al.*, 2007; Jebaraj *et al.*, 2017). A fração volumétrica entre as duas fases é geralmente de cerca de 50% de cada, embora possa variar entre 30% e 70%, sendo mais frequentemente entre 40% e 60% (Zhang *et al.*, 2009; Kobayashi e Wolyneec, 1999; Paredes *et al.*, 2003).

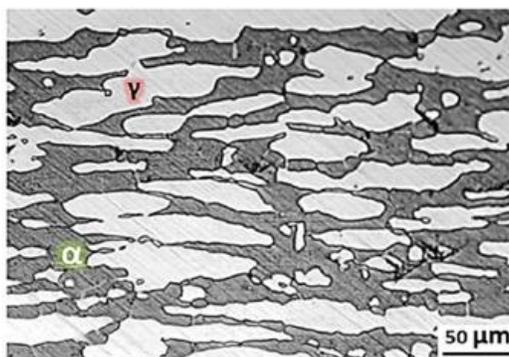


Figura 3: Microestrutura do AID AISI 2205 (Jebaraj *et al.*, 2017).

Para formação de uma estrutura dúplex é necessário que a liga apresente composição no campo bifásico ferrita-austenita do diagrama ternário Fe-Cr-Ni mostrado na Figura 4 (Solomon e Devine, 1982).

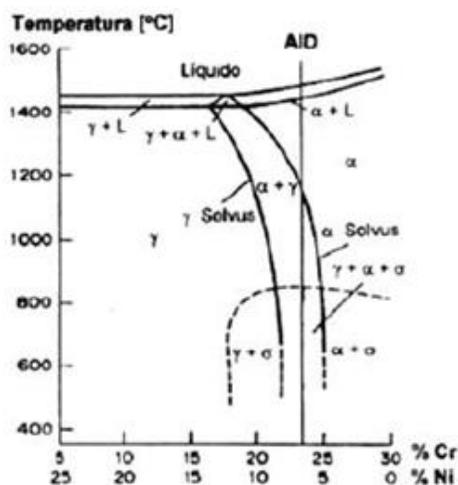


Figura 4: Diagrama pseudobinário FE-Cr-Ni mostrando as microestruturas de um AID ao longo de seu resfriamento (Solomon e Devine, 1982).

A formação da microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex se dá a partir da solidificação ferrítica do metal líquido na faixa de temperatura de 1440 a 1490°C e à medida que o resfriamento segue, ocorre a precipitação de austenita no estado sólido (1200°C). Durante a laminação a quente, realizada entre 900 e 1200°C, a quantidade de austenita é aumentada e a estrutura típica destes aços, com grãos alongados das duas fases alternadas é desenvolvida (Fedele *et al.*, 1999; Sieurin e Sandstrom, 2006; Magnabosco *et al.*, 2001; Verma *et al.*, 2017).

3.2.4 – Propriedades Mecânicas dos AID

O comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex está intimamente relacionado com as propriedades mecânicas de cada fase individualmente, em função disso é desejável que o balanceamento entre as frações volumétricas de austenita e ferrita esteja próximo de 50% de cada uma das fases, a fim de maximizar as propriedades mecânicas (Sieurin e Sandstrom, 2006; Senatore *et al.*, 2006; Ran *et al.*, 2016; Ornek *et al.*, 2017).

A ferrita contribui para o elevado limite de escoamento dos AID, que é aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos. A austenita contribui para o alongamento dos AID que é maior que o dos aços inox ferríticos, com um mínimo em torno de 25%, 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; Ornek *et al.*, 2017; Brytan *et al.*, 2016). Os valores típicos das propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis auteníticos, ferríticos e duplex são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação entre valores de propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis
(Nilsson *et al.*, 1992).

Tipo	UNS	Limite de escoamento mínimo [MPa]	Limite de resistência à tração [MPa]	Alongamento mínimo [%]	Energia mínima absorvida em Charpy ^(a) [J]	Resistência à fadiga ^(b) [MN/m ²]
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

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 *et al.*, 2009; Neto e Sobral, 2002; Magnabosco, 2001; Brytan *et al.*, 2016).

A elevada resistência a tração dos AID permite redução de seções o que pode levar a uma redução de peso de até 50% dependendo da norma de projeto adotada. (Charles *et al.*, 2008).

3.3 – Soldagem 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 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 (Gunn, 1997). 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 (Sicupira *et al.*, 2016).

O processo de soldagem aplicado, a geometria da junta, os consumíveis adotados e os parâmetros de soldagem empregados terão influência crucial nos impactos gerados à junta soldada (Ruiz *et al.*, 2017). Assim, para assegurar uma soldagem adequada dos AID é importante compreender a evolução microestrutural, o equilíbrio de fases, a morfologia dos grãos, a textura e o comportamento mecânico da junta soldada (Badji *et al.*, 2013).

3.3.1 – Fundamentos da Soldagem

A Soldagem é o processo de união de materiais mais importante do ponto de vista industrial sendo extensivamente utilizada na fabricação e recuperação de peças, equipamentos e estruturas. Sua aplicação atinge desde pequenos componentes eletrônicos até grandes estruturas e equipamentos como pontes, navios, vasos de pressão, etc. (Modenesi *et al.*, 2000).

Na soldagem a união dos materiais é baseada no estabelecimento, na região de contato entre as partes a serem unidas, de forças de ligação química de natureza similar às atuantes no interior dos próprios materiais. O estabelecimento dessas ligações pode ser conseguido por dois processos diferentes, os processos de soldagem por pressão (ou por deformação) e os processos de soldagem por fusão (Modenesi *et al.*, 2012).

A soldagem por pressão se baseia na deformação localizada das partes a serem unidas, que pode ser auxiliada pelo aquecimento dessas até uma temperatura inferior à temperatura de fusão. São exemplos desse tipo de processo a soldagem por ultra-som, por fricção, por forjamento, por resistência elétrica, por difusão, por explosão, entre outros. Já a soldagem por fusão se baseia na aplicação localizada de calor na região de união até a sua fusão e do metal de adição (quando este é utilizado), destruindo as superfícies de contato e produzindo a união pela solidificação do metal

fundido (Modenesi *et al.*, 2012). Na Figura 5 são apresentados os esquemas dos processos de soldagem por pressão e por fusão.

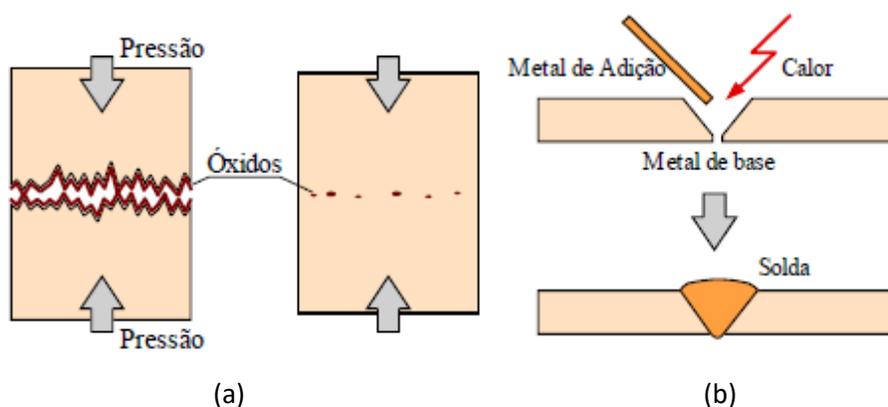


Figura 5: Representação dos processos de soldagem, (a) processo por pressão e (b) processo por fusão (Modenesi, *et al.*, 2012)

Atualmente para soldagem dos AID os processos de fusão são os mais empregados industrialmente, sendo os principais; Soldagem por Arco de Tungstênio a Gás (GTAW), Soldagem por Arco Metálico a Gás (GMAW), soldagem por arco de metal blindado (SMAW), soldagem por arco de fluxo fundido (FCAW), soldagem por arco de plasma (PAW), soldagem por arco submerso (SAW), soldagem por resistência elétrica e soldagem por feixe de elétrons (Fedele *et al.*, 1999; Sieurin e Sandstrom, 2006; Jebaraj *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2017).

Dentre os processos de soldagem por fusão os de soldagem a arco (fonte de energia arco elétrico) são os de maior importância e aplicação industrial. Esse tipo de processo utiliza como fonte de calor para a fusão localizada o arco, que é uma descarga elétrica em um meio gasoso parcialmente ionizado. Durante a soldagem o arco elétrico é mantido entre um eletrodo cilíndrico e o metal de base, existindo, contudo, processos em que o metal base não faz parte do circuito elétrico ou que utilizam eletrodos de diferentes formas ou diversos eletrodos simultaneamente. Em geral, o eletrodo é fundido pelo arco e fornece metal de adição para a solda (soldagem com eletrodos consumíveis), existindo, porém, processos em que o eletrodo (em geral, de tungstênio ou grafite) não se funde de forma apreciável (soldagem com eletrodos não consumíveis) (Modenesi *et al.*, 2012). Os principais processos de soldagem a arco estão descritos na Figura 6.

PROCESSO	TIPO DE CORRENTE E POLARIDADE	AGENTE PROTETOR OU DE CORTE	OUTRAS CARACTERÍSTICAS	APLICAÇÕES
Soldagem ao Arco Submerso	Continua ou alternada. Eletrodo +	Escória e gases gerados	Automática/mecaniz. ou semi-automática. O arco arde sob uma camada de fluxo granular	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga. Espessura ≥ 10 mm. Posição plana ou horizontal de peças estruturais, tanques, vasos de pressão, etc.
Soldagem com Eletrodos Revestidos	Continua ou alternada. Eletrodo + ou -	Escória e gases gerados	Manual. Vareta metálica recoberta por camada de fluxo	Soldagem de quase todos os metais, exceto cobre puro, metais preciosos, reativos e de baixo ponto de fusão. Usado na soldagem em geral.
Soldagem com Arame Tubular	Continua. Eletrodo +	Escória e gases gerados ou fornecidos por fonte externa. Em geral o CO_2	O fluxo está contido dentro de um arame tubular de pequeno diâmetro. Automático ou semi-automático	Soldagem de aços carbono com espessura ≥ 1 mm. Soldagem de chapas
Soldagem MIG/MAG	Continua. Eletrodo +	Argônio ou Hélio, Argônio + O_2 , Argônio + CO_2 , CO_2	Automática/mecaniz. ou semi-automática. O arame é sólido	Soldagem de aços carbono, baixa e alta liga, não ferrosos, com espessura ≥ 1 mm. Soldagem de tubos, chapas, etc. Qualquer posição
Soldagem a Plasma	Continua. Eletrodo -	Argônio, Hélio ou Argônio + Hidrogênio	Manual ou automática. O arame é adicionado separadamente. Eletrodo não consumível de tungstênio. O arco é constrito por um bocal	Todos os metais importantes em engenharia, exceto Zn, Be e suas ligas, com espessura de até 1,5 mm. Passes de raiz
Soldagem TIG	Continua ou alternada. Eletrodo -	Argônio, Hélio ou misturas destes	Manual ou automática. Eletrodo não consumível de tungstênio. O arame é adicionado separadamente.	Soldagem de todos os metais, exceto Zn, Be e suas ligas, espessura entre 1 e 6 mm. Soldagem de não ferrosos e aços inox. Passe de raiz de soldas em tubulações

Figura 6: Principais processos de fusão por arco elétrico (Modenesi *et al.*, 2012).

Entre os processos de soldagem por fusão a arco a corrente de soldagem pode variar de valores inferiores a 1A (na soldagem microplasma) a valores superiores a 1000 ou 2000A (em processos como a soldagem ao arco submerso). Esta variável afeta, de forma importante, a penetração do cordão de solda e a velocidade de fusão do eletrodo e, portanto, a taxa de deposição (Modenesi *et al.*, 2012).

A tensão de soldagem varia tipicamente de menos de 10V a valores que podem superar 100V (na soldagem a plasma). Esta, em geral, controla o comprimento do arco e a largura do cordão de solda. (Modenesi *et al.*, 2012).

O deslocamento da fonte de calor ao longo da junta afeta a velocidade de soldagem, que controla a quantidade de calor que é fornecida ao material. Quanto maior for a velocidade de soldagem,

menor será a quantidade de energia recebida por unidade de comprimento da junta e, em geral, menores serão as dimensões do cordão (Modenesi *et al.*, 2012).

Além disto, cada processo de soldagem a arco possui uma extensa lista de variáveis adicionais que podem impactar nos ciclos térmicos e na microestrutura obtida para as regiões da junta soldada e consequentemente, nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desta.

3.3.2 - 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 (Modenesi *et al.*, 2012).

Se este gás é inerte (Ar/He), o processo é também chamado MIG (Metal Inert Gas). Por outro lado, se o gás for ativo (CO_2 ou misturas Ar/ O_2 / CO_2), o processo é chamado MAG (Metal Active Gas) (Modenesi *et al.*, 2012). Na Figura 7 é ilustrado o processo de soldagem GMAW.

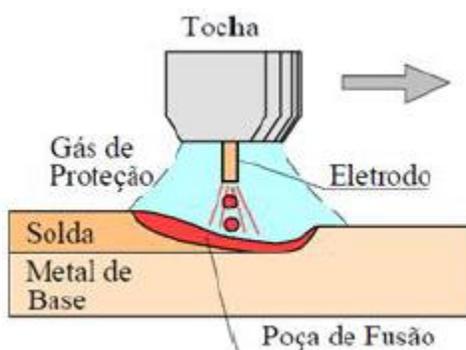


Figura 7: Esquema do processo de soldagem GMAW (Modenesi *et al.*, 2012).

O processo é normalmente operado de forma semi-automática, podendo ser, também, mecanizado ou automatizado. O equipamento básico para a soldagem GMAW é apresentado na Figura 8 e

consiste de uma fonte de energia, tocha de soldagem, fonte de gás e alimentador de arame. A fonte de energia tem, em geral, uma saída de tensão constante, regulável entre 15 e 50V, que é usada em conjunto com um alimentador de arame de velocidade regulável entre cerca de 1 e 20m/min. Este sistema ajusta automaticamente o comprimento do arco através de variações da corrente, sendo mais simples do que sistemas alternativos. Na soldagem GMAW, utiliza-se, em praticamente todas as aplicações, corrente contínua com o eletrodo ligado ao polo positivo. Recentemente, o processo tem sido utilizado com corrente alternada para a soldagem de juntas de pequena espessura principalmente de alumínio (Modenesi *et al.*, 2012).

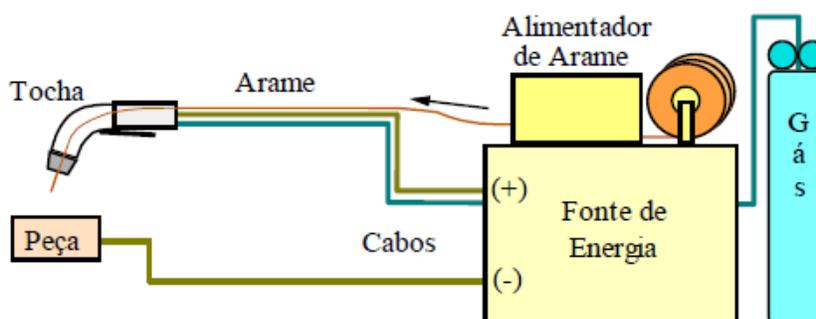


Figura 8: Esquema do processo de soldagem GMAW (Modenesi *et al.*, 2012).

A tocha possui um contato elétrico deslizante (bico de contato), que transmite a corrente elétrica ao arame, orifícios para passagem de gás de proteção, bocal para dirigir o fluxo de gás e interruptor para acionamento do processo. O alimentador de arame é composto basicamente de um motor, sistema de controle da velocidade do motor e rolos para impulsão do arame (Modenesi *et al.*, 2012).

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.*, 2012). 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, menor distorção nas peças, versatilidade quanto ao tipo de material e espessura aplicáveis, 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 robotizada (Modenesi *et al.*, 2012).

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 variáveis (Modenesi *et al.*, 2012).

As variáveis importantes do processo GMAW que afetam a penetração da solda, a geometria do cordão e a qualidade geral da solda são: corrente, tensão e velocidade de soldagem, diâmetro do eletrodo, gás de proteção e ângulo da tocha (Modenesi *et al.*, 2012).

O conhecimento e o controle dessas variáveis são essenciais para se obter uma solda de qualidade. Por não serem completamente independentes umas das outras, a modificação em uma variável geralmente requer mudança em uma ou mais outras variáveis para se alcançar os resultados desejados (Modenesi *et al.*, 2012).

3.3.3 - Parâmetros de Soldagem

3.3.3.1 - 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 dessa região 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; Pilhagen *et al.*, 2014; Verma *et al.*, 2017).

Atualmente o consumível EN G 22 9 3 NL (2209), que apresenta cerca de 22%Cr e 9%Ni, é o mais popular na soldagem de aços inoxidáveis duplex, seja para junção de materiais semelhantes ou não, por conferir à zona fundida ótimas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (Verma *et al.*, 2017). Cardoso Junior *et al.* (2012) verificou que o consumível do tipo 2209 em

relação ao 2307, apresenta maiores limites de resistência e escoamento, em contrapartida com um inferior alongamento. Já para a energia absorvida no impacto Charpy a -30°C , não observou diferenças significativas para os consumíveis 2209 ou 2307. Souza *et al.* (2013) estudando a resistência à corrosão do aço 2304 soldado pelos processos GMAW, FCAW e SMAW verificou que, independentemente do processo de soldagem, as amostras soldadas com o consumível 2209 apresentaram maior potencial de pite que as soldadas com o consumível 2307.

3.3.3.2 - 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_2 ou CO_2 , quando deseja-se melhorar certas condições de soldagem.

Para o processo GMAW a adição de CO_2 melhora a molhabilidade do metal líquido e estabiliza o arco entretando, mistura com mais de 5% em volume de CO_2 devem ser evitadas em função de problemas com a introdução de carbono na ZF (Will, 2009; Londono, 1997).

Durante a soldagem, em função da baixa solubilidade do nitrogênio na poça de solda, ocorre perda de nitrogênio para a superfície. A adição de N_2 ao Ar, entre 1 a 10% em volume, aumenta o teor final de nitrogênio na ZF e mantém os teores originais de N_2 na ZTA, impedindo a perda de nitrogênio da liga durante a soldagem (Modenesi *et al.*, 2008). Elevados teores de N_2 na ZF e ZTA garantem 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. O teor de nitrogênio deve ser controlado a fim de evitar excesso de formação de austenita e a precipitação de nitretos. Além disso, quando o metal de solda e a zona termicamente afetada (ZTA) possuem menor concentração de nitrogênio que o metal base, geralmente apresentam também menor resistência à corrosão (Alvarez-Armas, 2008; Faria et al., 2010; Kim et al., 2011).

No caso do processo de soldagem GTAW, a adição de nitrogênio ao gás de proteção é uma prática comum e recomendada em soldas de aços inoxidáveis duplex e superduplex para compensar as perdas de nitrogênio durante a fusão. (Gunn, 2003, apud Tavares, et al, 2010).

3.3.3.3 - Energia de Soldagem

A energia de soldagem é um dos parâmetros que mais influencia na microestrutura final e, conseqüentemente, nas propriedades de uma junta de AID. Isso ocorre por que a energia de soldagem impacta fortemente no 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. Além da energia de soldagem, a taxa de resfriamento da junta depende ainda de fatores como as propriedades do material, eficiência do processo, temperatura de pré-aquecimento e espessura da junta (Verma *et al*, 2017).

Na soldagem a 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 baixa, que favorece a formação de austenita, tanto na ZF 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 a 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; Menezes *et al.*, 2005; Londono *et al*, 1997; Chen *et al*, 2012; Guo *et al*, 2016; Brytan *et al*, 2016; Jebaraj *et al*, 2017; Verma *et al*, 2017).

Recomenda-se uma energia de soldagem que seja alta suficiente para formação de uma quantidade adequada de austenita, porém que evite a precipitação de fases intermetálicas, mantendo as propriedades de resistência mecânica e corrosão satisfatórias (Faria *et al.*, 2010; Ciofu *et al.*, 2010). Um aporte de calor mínimo de 0,2 a 0,5kJ/mm e máximo de 1,0 a 3,5kJ/mm é recomendado na soldagem a arco, dependendo do grau e espessura do material (Westin, 2010; Jebaraj *et al.*, 2017).

3.3.3.4 - Outras variáveis

Uma junta de maior espessura permite um escoamento mais fácil do calor por condução. Assim, quanto mais espessa a junta, mais rapidamente esta tenderá a se resfriar durante a soldagem. Para soldagem de penetração total, onde o fluxo de calor é predominantemente bidimensional, a velocidade de resfriamento no centro da chapa varia com o quadrado da espessura da junta. Quando a espessura da junta torna-se muito maior do que as dimensões da poça, um fluxo tridimensional de calor passa a predominar e a velocidade de resfriamento torna-se praticamente independente da espessura (Modenesi *et al.*, 2012).

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 *et al.*, 2005; Tan *et al.*, 2012).

A temperatura de interpasse também deve ser controlada entre 100 e 150°C, na soldagem multipasse para evitar a precipitação de fases danosas (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; Tan *et al.*, 2012). Entretanto, Verma (2017) verificou que um tratamento térmico pós-soldagem de apenas 15 min a 1050 °C seguido de rápido resfriamento em água, para evitar formação de fase

sigma e precipitação de nitretos, elevou efetivamente a porcentagem da fase austenita formada e aumentou a resistência da solda.

3.3.4 - Mudanças microestruturais durante a soldagem

A maioria dos processos de soldagem por fusão é caracterizada pela utilização de uma fonte de calor intensa e localizada que pode gerar na junta soldada regiões com microestruturas substancialmente diferentes e, portanto, com diferentes propriedades mecânicas e anticorrosivas (Tan *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Badji *et al.*, 2013).

Os ciclos térmicos de soldagem e a repartição térmica dão origem a regiões distintas na junta soldada, identificadas na Figura 9 por: Zona Fundida (ZF) (região A), Zona Termicamente Afetada (ZTA) (regiões B e C) e Metal de Base (MB) (região D) (Modenesi, 2008; Badji *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017).

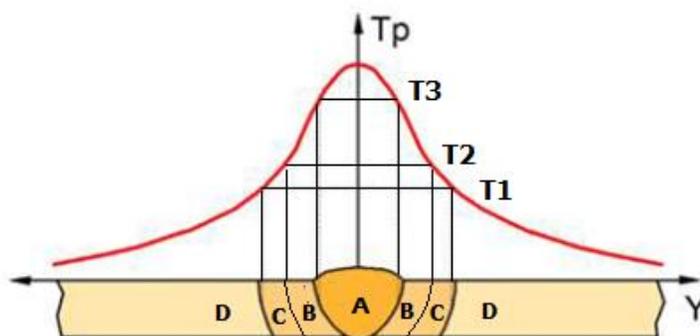


Figura 9: Diagrama identificando as regiões típicas de uma junta soldada, Zona Fundida (região A), Zona Termicamente Afetada (ZTA) (regiões B e C) e Metal de Base (região D) (Modenesi, 2008).

Na Figura 10 é apresentada a relação entre a repartição térmica da junta soldada e o diagrama pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni de um AID que permite analisar as alterações microestruturais que ocorrem nas diferentes regiões geradas.

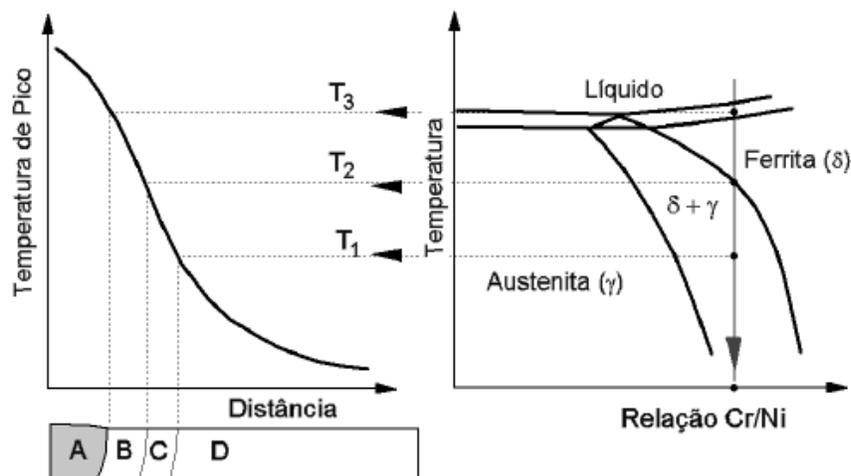


Figura 10: Diagrama relacionando as regiões de soldagem ao diagrama pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni de um AID (Modenesi, 2008).

A zona fundida (região A) é a região compreendida entre a temperatura de pico (T_p) e a temperatura de fusão do metal (T_3). Nessa região ocorre a fusão do metal de solda ao metal de base e em torno de 1450°C ocorre a solidificação do metal como ferrita. Os grãos na ZF se formam através de prolongamento dos grãos do metal de base em contato com o metal líquido, por crescimento epitaxial competitivo, gerando grãos colunares típicos dessa região (Modenesi, 2008; Verma *et al.*, 2017; Jebaraj *et al.*, 2017).

Com o prosseguimento do resfriamento no estado sólido ocorre a precipitação da austenita em temperaturas menores que as da linha solvus da ferrita (Guo *et al.*, 2016). Inicialmente ocorre a nucleação da austenita nos contornos de grão da ferrita formando a chamada austenita intergranular (Grain Boundary Austenite - GBA), em seguida ocorre a formação e crescimento de placas de Widmanstätten (Widmanstätten Austenite - WA) e por último, ocorre a formação da austenita intragranular (Intragranular Austenite - IGA) que nucleia e cresce no interior do grão ferrítico, conforme mostrado na Figura 11 (Modenesi, 2008; Verma *et al.*, 2017; Jebaraj *et al.*, 2017).

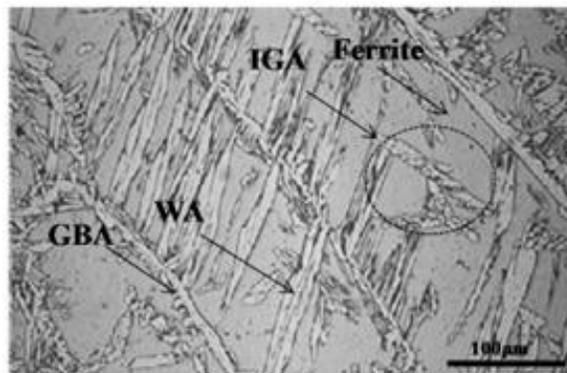


Figura 11: Microestrutura da ZF de uma junta soldada por fusão (Verma *et al.*, 2017).

O balanço microestrutural da zona fundida é altamente dependente de fatores como a composição química do metal de adição, dos gases de proteção empregados e da velocidade de resfriamento atingida (Giraldo, 2001; Jebaraj *et al.*, 2017).

Na região B da Figura 10, chamada de Zona Termicamente Afetada à Temperatura Elevada (ZTATE), compreendida entre as temperaturas T2 e T3, não ocorre fusão do material mas ocorre a solubilização da austenita e o material tende a tornar-se completamente ferrítico. Nesta condição, ocorre também um intenso crescimento do grão ferrítico cujo tamanho dependerá do tempo e temperatura que a região permaneceu acima da temperatura solvus. No resfriamento, entre 1350 e 800°C, a austenita volta a ser formada, inicialmente nucleando nos contornos de grão da ferrita (GBA), posteriormente crescendo como placas com uma estrutura de Widmanstätten (WA) e finalmente nucleando e crescendo no interior do grão ferrítico (IGA). Nesta região é comum também a reformação da austenita pelo reaquecimento na soldagem multipasse e a ocorrência de precipitação de fases secundárias (Guo *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2012; Jebaraj *et al.*, 2017; Tan *et al.*, 2011; Verma *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016).

A região compreendida entre as temperaturas T1 e T2, chamada de Zona Termicamente Afetada à Temperatura Baixa (ZTATB), que tem como limite superior a temperatura solvus da ferrita, se mantém no campo bifásico e dependendo da temperatura imposta pelo ciclo térmico a esta região, pode sofrer 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 (Guo *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2012; Jebaraj *et al.*, 2017; Tan *et al.*, 2011; Verma *et al.*, 2017).

3.3.5 - Repartição dos elementos químicos durante soldagem

Quando os AID estão sob condições de equilíbrio, a austenita é enriquecida em elementos gamagênicos (Ni, Mn, C, N, Co e Cu) enquanto a ferrita é enriquecida em elementos alfa-gênicos (Cr, Mo, W, Nb, Si, Ti e V). O balanço correto de elementos de liga confere uma microestrutura balanceada entre as fases e conseqüentemente, alta performance mecânica e de resistência à corrosão (Senatore *et al.*, 2006; Fontes *et al.*, 2009; Jebaraj *et al.*, 2017; Elhoud *et al.*, 2010).

Durante o processo de soldagem, entretanto, o ciclo térmico aplicado e a taxa de resfriamento do material influenciam grandemente na difusão e redistribuição de elementos de liga nas duas fases, principalmente cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e nitrogênio (N) (Guo *et al.*, 2016; Verma *et al.*, 2017).

Chen (2012) estudou a repartição dos elementos químicos Cr, Mo, Ni e N entre as fases ferrita e austenita do aço UNS S32304, nas diferentes regiões do conjunto soldado (MB, ZTA e ZF), quando submetido a várias taxas de resfriamento. Verificou que quando o resfriamento da junta soldada 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. Observou um aumento da concentração de Cr e Mo na austenita, com diminuição destes na ferrita, e um aumento da concentração de Ni na ferrita, com diminuição deste na austenita. Já para o nitrogênio, que é muito pequeno, a difusão para a austenita não é significativamente influenciada pela taxa de resfriamento.

3.3.6 - Precipitação de fases nos AID soldados

Os aços inoxidáveis duplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis à temperatura ambiente e para qualquer energia na forma de calor que receberem sempre haverá uma forte tendência termodinâmica de "buscar" uma condição de equilíbrio mais estável, e isso implicará em precipitação de fases secundárias (Ávila, 2010; Bassani *et al.*, 2013).

Os aços AID são susceptíveis à precipitação de fases indesejadas, numa faixa de temperatura de 300°C a 1000°C, quando submetidos a processos de soldagem, conformação a quente, envelhecimentos isotérmicos e outros tratamentos térmicos (Ávila, 2010; Fedele *et al.*, 1999; Menezes *et al.*, 2005; Taban, 2008; Guo *et al.*, 2016; Dille *et al.*, 2017; Cho *et al.*, 2013).

Vários estudos têm evidenciado a presença de fases secundárias e/ou intermetálicas em juntas soldadas de AID, principalmente na ZTA, em função dos ciclos térmicos de soldagem. As principais fases observadas para AID soldados foram os carbonetos e nitretos de cromo (Cr₂N), fase sigma (σ), pi (π), chi (χ), R e austenita secundária (γ_2) (Ávila, 2010; Verma *et al.*, 2017).

Na Tabela 3 são apresentadas as fórmulas químicas aproximadas e a temperatura de precipitação das principais fases observadas em AID soldados.

Tabela 3: Fórmula química aproximada e a temperatura de precipitação das principais fases observadas em AID soldados (Verma *et al.*, 2017).

Fases dos AID	Fórmula Química Aproximada	Faixa de Temperatura (°C)
Fase σ	Fe-Cr-Mo	600 - 1000
Nitretos de Cromo	CrN	900 - 1000
Nitretos de Cromo	Cr ₂ N	700 – 900
Carbetos	M ₇ 3	950 – 1050
Carbetos	M ₂₃ C ₆	600 – 950
Fase Chi (χ)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 – 900
Fase τ	-	550 – 650
Fase R	Fe-Cr-Mo	550 – 650
Fase π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 – 600

Devido ao menor teor de Mo na liga, os aços Lean Duplex apresentam menor susceptibilidade à precipitação das fases sigma (σ), pi (π), chi (χ) e R. Estas fases podem, contudo, ocorrer na soldagem de aços inox de média e principalmente de alta liga (“super e hiper duplex”). O teor de

N de nitrogênio adicionado aos AID, mesmo nos *Lean Duplex*, os torna altamente susceptíveis à precipitação de nitretos de cromo durante a soldagem (Fang *et al.*, 2010; Hosseini *et al.*, 2016; Dille *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2016; Zanotto *et al.*, 2015; Isern *et al.*, 2016).

A precipitação de fases secundárias é indesejável e deve ser evitada, pois pode causar alteração das propriedades mecânicas e afetar a resistência à corrosão do material, principalmente na zona termicamente afetada (ZTA) (Fedele, 1999; Fontes, 2009; Cho *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2016; Fang *et al.*, 2010).

3.3.6.1 - Nitretos de Cromo

A precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) ocorre principalmente no intervalo de 700°C a 900°C e é favorecida pelo resfriamento rápido gerado pela soldagem e pela excessiva ferritização do material (Magnabosco *et al.*, 2001; Verma *et al.*, 2017; Sicupira *et al.*, 2016).

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 precipitará na forma de nitreto de cromo no interior do grão ferrítico (Menezes *et al.*, 2005; Giraldo *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2016; Jebaraj *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

É conhecido que a presença de nitretos causa a diminuição da resistência mecânica, e da tenacidade dos AID. A precipitação de nitretos de cromo causa ainda o empobrecimento de cromo em seus contornos causando um forte impacto sobre a resistência à corrosão localizada dos AID (Giraldo *et al.*, 2001; Dille *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

3.3.6.2 - Carbonetos

Os carbonetos precipitam principalmente na forma de carbonetos de cromo, em temperaturas entre 950°C 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 *et al.*, 2001; Magnabosco *et al.*, 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. Entretanto, com as novas técnicas de descarburização empregadas, os teores de carbono encontrados nos aços inoxidáveis dúplex são diminutos, diminuindo a importância deste tipo de precipitado no estudo destes materiais recentemente (Magnabosco *et al.*, 2001; Brytan *et al.*, 2016).

3.3.6.3 - Fase Sigma

A fase sigma, que se forma no intervalo de temperaturas entre 650°C 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 (Ávila, 2010).

Alguns trabalhos estudaram o mecanismo de formação da fase sigma no aço SAF 2205 e concluíram que durante o envelhecimento entre 700°C e 900°C, em tempos de envelhecimento de até 0,1 horas, a fase sigma se forma por meio da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando também austenita secundária. Se o envelhecimento ocorrer por tempos superiores a 0,1 horas, as frações volumétricas de ferrita e de austenita decrescem, indicando que o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se dá pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes, aliadas à decomposição eutetóide da ferrita (Magnabosco *et al.*, 2001; Magnabosco *et al.*, 2005; Ávila, 2010; Magnabosco *et al.*, 2012).

Verificaram ainda, que a presença de sigma pode reduzir a resistência à corrosão por pites do material e atuar como locais para iniciação de clivagem ou rasgamento reduzindo a tenacidade do material (Nilsson, 1992; Reisch *et al.*, 2006; Elhoud *et al.*, 2010; Zou *et al.*, 2010).

3.3.6.4 - Austenita secundária

A austenita secundária é uma fase rica em Ni e pobre em Cr, Mo e N, que se forma a partir da ferrita quando o material passa por um reaquecimento, seja por um tratamento isotérmico em temperaturas entre 600°C e 800°C, ou em soldagens multipasse (Tan *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2016).

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; Magnabosco *et al.*, 2001).

3.4 - Resistência à Corrosão dos AID

3.4.1 - Fundamentos de Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional pode gerar alterações prejudiciais, tais como: desgaste, variações químicas, modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (Gentil, 2011).

Existem dois mecanismos principais de corrosão de materiais metálicos, a corrosão seca ou química e a corrosão aquosa ou eletroquímica. No primeiro, a corrosão ocorre por meio de reação química entre o metal e gases em alta temperatura, como por exemplo, aço atacado por gases de fornos. No segundo, o metal é exposto à ação de um eletrólito líquido, geralmente a base d'água, e sofrerá uma corrosão eletroquímica (Fontana, 1987). Estima-se que a corrosão aquosa seja responsável por aproximadamente 90% dos processos corrosivos que acometem estruturas e componentes metálicos (Wolyneq, 2003).

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo que acontece na presença de um eletrólito aquoso, pelo estabelecimento de uma pilha eletroquímica onde ocorre simultaneamente, uma reação anódica, reação de oxidação que libera elétrons, e uma reação catódica, reação de redução que consome elétrons. A reação anódica tem como consequência a dissolução do metal ou sua transformação em outro composto como óxido, sulfeto, etc, produzindo-se então a corrosão. Por outro lado, a reação catódica conduz à redução de espécies presentes no meio (Gentil, 2011; Wolyneec, 2003).

Para que uma pilha eletroquímica se estabeleça e o processo de corrosão ocorra são necessários os seguintes elementos atuantes (Gentil, 2011):

- Uma área onde se passa a reação anódica, denominada de área anódica: ânodo;
- Uma área onde se passa a reação catódica, denominada de área catódica: cátodo;
- Uma ligação metálica que une ambas as áreas e por onde fluem os elétrons resultantes da reação anódica: condutor
- Um eletrólito em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde fluem os íons resultantes de ambas as reações: eletrólito

Numa pilha de corrosão eletroquímica do aço, ocorrerá no anodo a oxidação do metal através da seguinte reação (Gentil, 2011):



A reação de redução que ocorrerá no catodo dependerá da aeração, do pH e da composição do meio, sendo as principais (Gentil, 2011):



3.4.2 - Potencial de Eletrodo e Polarização

Quando o metal é mergulhado em uma solução de seus íons, estabelece-se um sistema denominado eletrodo, onde o metal sofrerá uma oxidação natural e passará para a solução na forma de íons (Wolyneec, 2003), como indicado na Figura 12.

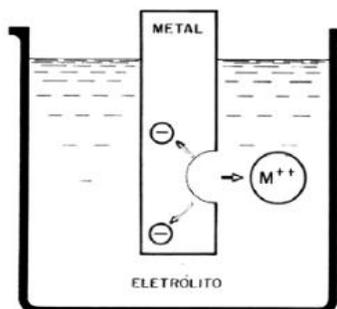


Figura 12: Representação do estágio inicial da reação anódica (Ponte, 2003)

Nesse sistema o metal se oxidará até ocorrer a saturação do eletrólito, com íons de metal, quando então a entrada de um íon a mais na solução, provoca a redução de outro íon que se deposita no próprio metal, mantendo o equilíbrio das cargas (Wolyneec, 2003), como mostrado na equação 3.2.



Nesse processo, o metal vai ficando carregado negativamente e cria um campo elétrico dentro da solução, fazendo com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. No equilíbrio a interface entre o metal e a solução adquire uma estrutura denominada de “Dupla Camada Elétrica”, representada na Figura 13 e caracterizada por uma separação de cargas elétricas de sinais opostos entre o metal e a solução que gera como consequência, uma diferença de potencial a qual chamamos de potencial de eletrodo do metal (E) (Wolyneec, 2003). Este potencial pode ser medido a partir de eletrodos de referência (Gentil, 2011).

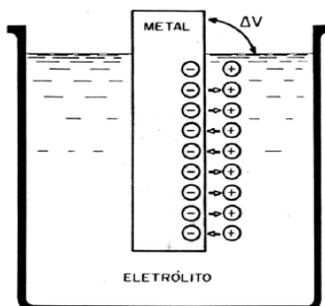


Figura 13: Representação da dupla camada na condição de equilíbrio metal/eletrólito (Ponte, 2003)

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, se estabelece um potencial de equilíbrio E_e característico dessa reação e o balanço resultante da corrente para a superfície ou a partir dela é nulo (Gentil, 2011; Wolyneq, 2003).

Se, por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, e é normalmente designada por η (Wolyneq, 2003). Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad (3.14)$$

Se η for positivo tem-se uma polarização anódica e, se η for negativo, uma polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente (Gentil, 2011; Wolyneq, 2003). O diagrama de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i), indicando os dois tipos de polarização, é representado na Figura 14.

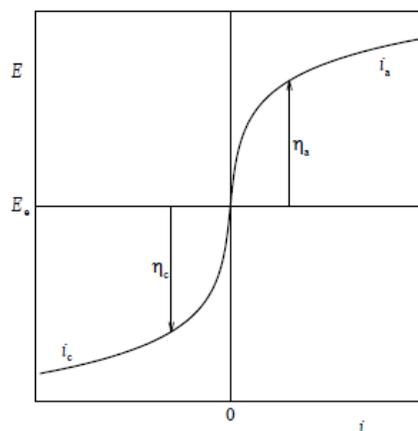


Figura 14: Esquema da polarização anódica e catódica em um eletrodo (Woly nec, 2003)

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização for anódica, isto é, se o potencial do metal for tornado mais nobre, então criam-se condições para a remoção dos elétrons e a reação procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente i_a positiva. Do mesmo modo, se a polarização for catódica, isto é, se o potencial do metal for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente i_c negativa (Gentil, 2011; Woly nec, 2003).

3.4.3 - A Camada Passiva 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 estiverem expostos (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 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 (Gentil, 2011; Woly nec, 2003).

Estudos recentes confirmaram que o filme de óxido passivo formado em aços inoxidáveis consiste principalmente em uma camada mais interna de óxido de cromo (Cr_2O_3) e uma mais externa de óxido de ferro (Fe_2O_3). A primeira atua como uma barreira contra a transferência de cátions metálicos e o último é uma camada de troca com o eletrólito (Sicupira *et al*, 2016).

Para os AID, em função das diferenças na composição química das fases ferrita e austenita, um filme passivo heterogêneo é formado na superfície desse material. Há evidências de que o filme passivo formado sobre a ferrita é enriquecido de Cr e Mo, enquanto o filme formado sobre a austenita é enriquecido com Ni e N. O gradiente de composição na interface das fases ocorre dentro de alguns micrômetros, e a interação entre nitrogênio e molibdênio nessas regiões de interface é de particular importância para a resistência à corrosão dos AID (Vignal *et al*, 2010).

A formação e a estabilidade da camada passiva em um determinado meio aquoso dependem principalmente do potencial do sistema e do pH do meio. O Diagrama de Pourbaix indica os estados de equilíbrio termodinâmicos de metais em soluções aquosa e permite a identificação das condições do meio que tornarão o metal ativo (susceptível à dissolução), passivo (pela formação de camada protetora) ou estável (Gentil, 2011; Wolyneec, 2003). Os diagramas de Pourbaix para o Fe e o Cr em soluções aquosas são apresentados na Figura 15.

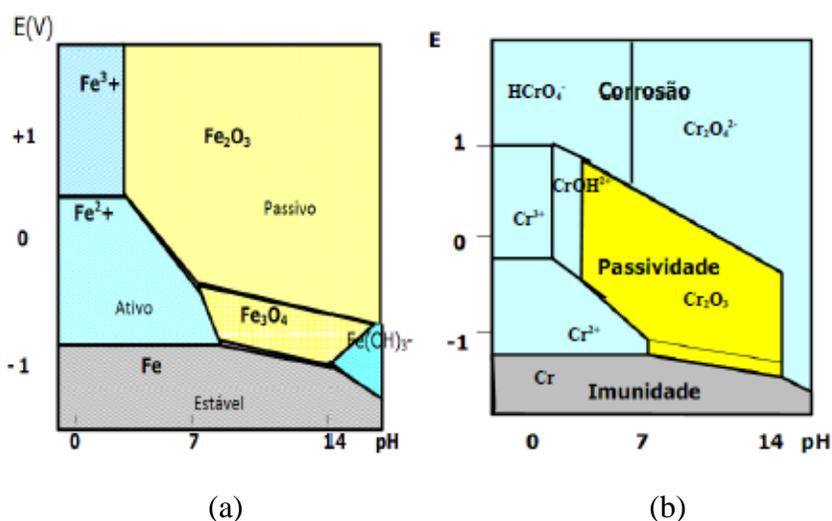


Figura 15: Diagramas de Pourbaix, (a) para o Fe e (b) o Cr em soluções aquosas (LAPEC, 2018)

Tanto o Fe quanto o Cr apresentam estabilidade em baixos potenciais, onde ficam protegidos do processo corrosivo. Para potenciais altos e pH baixo, os metais se apresentam ativos, podendo ocorrer corrosão generalizada pela sua dissolução constante. Para potenciais e pH altos, os materiais formam películas de óxido, que os protege do meio tornando-os passivos (LAPEC, 2018; Maccferty, 2010).

A principal vantagem do cromo em relação ao ferro é a sua facilidade de se passivar mesmo em meios ácidos (região do “triângulo”) em que o óxido de cromo se sobrepõe à região de dissolução do ferro. Esta característica explica o desempenho anticorrosivo do cromo nos aços inoxidáveis onde uma quantidade mínima de 11% é suficiente para manter um filme protetor adequado para resistir a meios aquosos diversos (LAPEC, 2018; Maccferty, 2010).

Contrariamente ao ferro, o cromo possui para altos potenciais uma região de dissolução onde o óxido crômico deixa de ser estável e tende a se dissolver formando íons de cromo hexavalente. Este fenômeno é conhecido por transpassividade e é típico das ligas de cromo, nas quais o filme de óxido protetor seja primordialmente constituído de óxido de cromo, como nos aços inoxidáveis (LAPEC, 2018; Maccferty, 2010).

Portanto, há 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). Os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão uniforme apenas em ambientes altamente ácidos ou em soluções alcalinas quentes. Esses aços são mais frequentemente susceptíveis à corrosão localizada, como a corrosão por pite e em fresta, em soluções neutras ou ácidas contendo cloretos (Gentil, 2011).

3.4.4 - Corrosão por pites nos AID

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. É resultado da quebra localizada da película passiva por agentes químicos como os íons halogenetos (principalmente o cloreto) em pontos fracos, como em danos mecânicos, inclusões,

fases intermetálicas, acúmulo de discordâncias, contornos de grãos, trincas, riscos de usinagem, degraus de movimentação de discordâncias, entre outros (Gentil, 2011; Fontana 1987).

A corrosão por pite é considerada um processo autocatalítico, de forma que, quando um pite começa a crescer, as condições locais são alteradas e seu crescimento é promovido. Na Figura 16 é apresentado um esquema do processo autocatalítico de corrosão por pite.

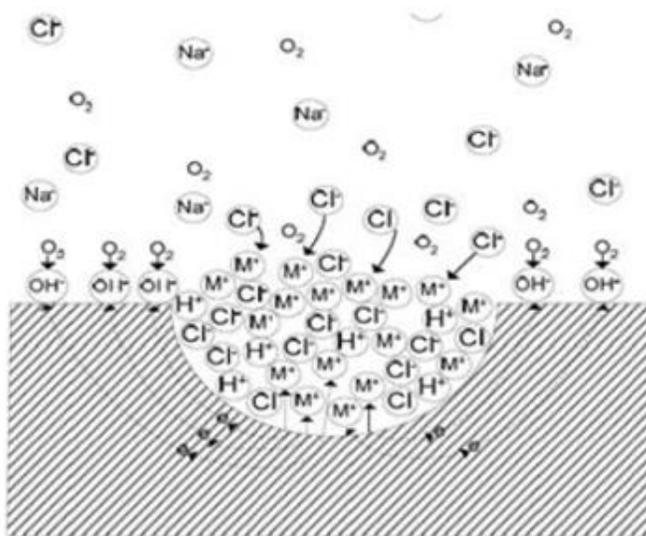


Figura 16: Esquema do processo autocatalítico da corrosão por pite (Fontana, 1987)

A dissolução pontual do metal causa um excesso de cargas positivas (cátions metálicos M^+) que 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, 1987).

A presença de pites pode não só 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 (Magnabosco *et al.*, 2001).

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 *et al.*, 1997):

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (3.15)$$

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 PREW, de acordo com a equação (Wasserman *et al.*, 2010):

$$\text{PREW} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 1,65\% \text{W} + 16\% \text{N} \quad (3.16)$$

Apesar da boa correlação entre as expressões do PREN e PREW e resultados de diversos ensaios de corrosão, tais expressões devem ser usadas qualitativamente, somente para estabelecer um ranking aproximado entre diferentes aços (Wasserman *et al.*, 2010). Na Figura 17 estabelece-se uma comparação, em função da resistência ao pite (PREN ou PREW), entre as diversas famílias de aços inoxidáveis:

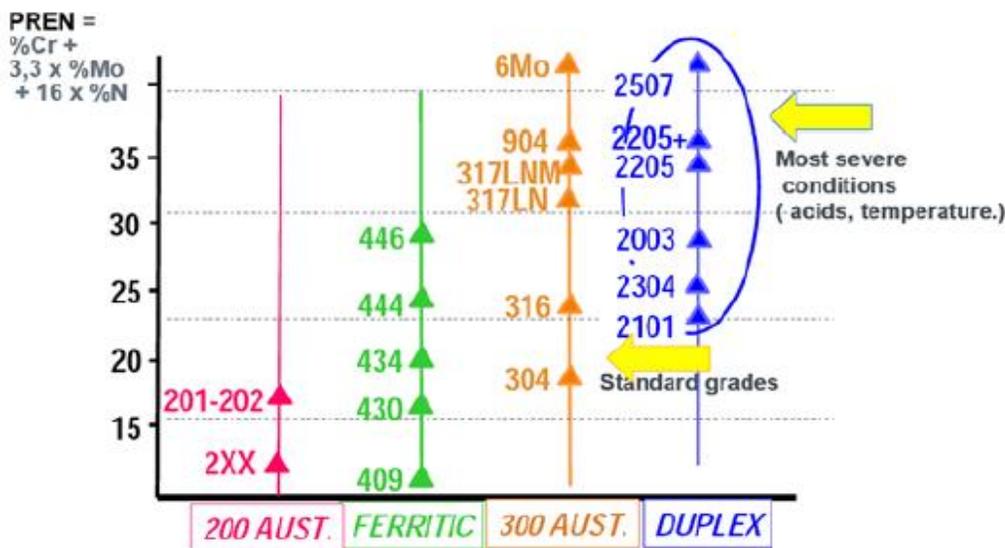


Figura 17: Comparação de aços inoxidáveis em função da resistência ao pite (PREN) (Charles, 2008)

Para os AID, em geral, os materiais com um PREN abaixo de 30 são classificados como *lean duplex*, aqueles com PREN em torno de 30, tais como 2205, são classificados como duplex standard, e aqueles com PREN acima de 40 são conhecidas como ligas superduplex. Recentemente foram desenvolvidos os aços hiperduplex, com PREN 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 PREN ou PREW, apresentará menor resistência à corrosão, determinando o comportamento do material (Senatore *et al.*, 2006; Girão, 2008). Segundo Sriram e Tromans (1989) se o aço contém nitrogênio, que se apresenta na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase. Já 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).

3.4.5 - Corrosão dos AID Soldados

A resistência à corrosão por pite dos AID soldados pode ser largamente influenciada pela microestrutura formada em cada região da solda (ZF, ZTA e MB). A velocidade de resfriamento da junta exercerá grande impacto no equilíbrio das fases austenita e ferrita, na repartição dos elementos químicos entre as fases e na precipitação de fases secundárias, fatores que afetam a resistência da camada passiva e podem torná-la mais susceptível à corrosão localizada.

A precipitação de fases secundárias, ricas em Cr, Mo e N (como as fases sigma, alfa', nitretos e carbonetos) gera regiões adjacenetes com baixos teores desses elementos, com PREN reduzidos e, conseqüentemente, menor resistência à formação de pites (Lo *et al.*, 2009; Fontes *et al.*, 2009; Giraldo, 2001; Charles *et al.*, 2008; Magnabosco e Falleiros, 2005; Nilsson e Wilson, 1993; Ura *et al.*, 1994).

Zhang (2017) identificou a presença de nitretos de cromo no aço UNS S31803 soldado pelo processo GTAW com o consumível ER2209. Verificou que o Cr₂N precipitou no centro dos grãos ferríticos da ZTA, com morfologia semelhante a hastes ou bastonetes e composição química apresentando cerca de 41,58% de Cr, 6,81% de N e 5,31% de Mo. Determinou ainda o percentual de cromo nos arredores do precipitado e verificou a ocorrência de depleção de Cr na ferrita adjacente ao Cr₂N.

A formação da fase sigma também está associada a uma diminuição do teor de Cr e Mo nos seus arredores que impactam na resistência à corrosão por pites dessa região (Reisch *et al.*, 2006; Elhoud *et al.*, 2010). Uma acentuada diminuição nos valores de potencial de pite para diferentes AID, em função da precipitação da fase sigma, foi observada em vários trabalhos, confirmando a influência negativa da fase sigma na resistência à corrosão dos AID (Nilsson e Wilson, 1993; Magnabosco e Falheiros, 2005; Zou *et al.*, 2010).

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. Trabalhos subsequentes verificaram que a austenita

secundária formada na ZTA é mais susceptível ao ataque por pite do que as fases ferrita e austenita originais devido ao seu baixo teor de nitrogênio, cromo e molibdênio (Nilsson *et al.*, 1994; Nilsson *et al.*, 1995; Zanotto *et al.*, 2015).

GUO *et al.* (2016) estudou o efeito da taxa de resfriamento na evolução da microestrutura e na resistência à corrosão da ZTA do aço LDSS 2002. Os resultados mostraram que o teor de austenita e o tamanho de grão da austenita aumentaram à medida que a taxa de resfriamento diminuiu. A quantidade de Cr₂N precipitado aumentou com o aumento da taxa de resfriamento. Com a taxa de resfriamento decrescente, a quantidade de Cr e Mo aumentou e Ni diminuiu na ferrita, enquanto a quantidade de Ni e N aumentou na austenita. Assim, o PREN da fase ferrita aumentou enquanto o da fase austenita diminuiu com a diminuição da taxa de resfriamento. À medida que a taxa de resfriamento diminuiu, os valores de Temperatura Crítica de Pite (CPT) e os potenciais de pite (Epit) aumentaram, indicando que a resistência à corrosão por pites foi melhorada. Os locais de nucleação preferencial dos pites transferiram da fase ferrita para duas fases com a diminuição das taxas de resfriamento.

Tan *et al.* (2011) estudaram a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex UNS S32304 após a soldagem a arco plasma autógeno. Elevado teor de ferrita e precipitação de nitretos foram observados na ZTA, causando uma diminuição na resistência à corrosão por pite nessa região. O pite ocorreu preferencialmente no grão de ferrita na ZTA. Chen *et al.* (2012) verificaram que a resistência à corrosão por pite da ZTA no aço inoxidável duplex 2304 diminuiu com o aumento da taxa de resfriamento e que a corrosão ocorreu na fase de ferrita. A resistência à corrosão da ZTA foi influenciada pela diminuição do PREN da ferrita, devido à difusão dos elementos ser dificultada pelo rápido resfriamento e pela presença de Cr₂N e inclusões.

Zang *et al.* (2016) verificou que na soldagem GTAW e FCAW do aço duplex 1803 a ZTA apresentou austenita insuficiente e precipitação de nitretos de cromo e fase sigma. A corrosão por pites aconteceu de forma predominante na ZTA, com formação dos pites na austenita secundária e em torno dos nitretos de cromo, região com depleção de Cr. A adição de N₂ no gás de proteção do processo GTAW melhorou a tenacidade e a resistência à corrosão por pites na ZTA. A junta soldada pelo processo FCAW mostrou menor resistência à corrosão por pites que a soldada pelo

processo GTAW com adição de N_2 ao gás de proteção, mas ligeiramente maior do que a junta GTAW em blindagem padrão de Ar.

Souza *et al.* (2013) avaliou a resistência à corrosão aço dúplex 2304 soldado pelos processos SMAW, GMAW e FCAW, com metais de adição 2307 e 2209, através da técnica de polarização anódica potenciodinâmica em solução salina de cloreto de sódio 3,5% m/v. Verificou que a junta soldada pelo processo GMAW com o consumível 2209 apresentou o melhor comportamento frente à corrosão no meio salino. Os pites se formaram preferencialmente na ZTA e o ataque aconteceu de forma seletiva na fase ferrita. Silveira (2013) e Sicupira *et al.* (2016) também estudaram a resistência anticorrosiva do mesmo aço, submetido aos mesmos processos e condições de soldagem. A primeira empregou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução salina e a segunda utilizou a técnica de microcélulas eletroquímicas em glicerina acidificada. Ambas confirmaram a melhor resistência à corrosão da junta soldada pelo processo GMAW com o metal de adição 2209. Sicupira *et al.* (2016) verificou ainda que o consumível 2209 apresentou maior resistência à corrosão que o 2307 e que a ZTA foi a região da junta soldada que apresentou maior susceptibilidade ao ataque por pites.

3.5 - Técnicas Eletroquímicas de Estudo da Corrosão

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 (Wolyneq, 2003).

3.5.1 - Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Um metal, que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial de equilíbrio característico, designado como potencial de corrosão ou potencial em circuito aberto. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de

polarização catódica. Para sua determinação experimental, faz-se a medida direta do potencial assumido pelo metal no meio com relação a um eletrodo de referência (Gentil, 2011; Wolyneec, 2003), conforme esquematizado na Figura 18.

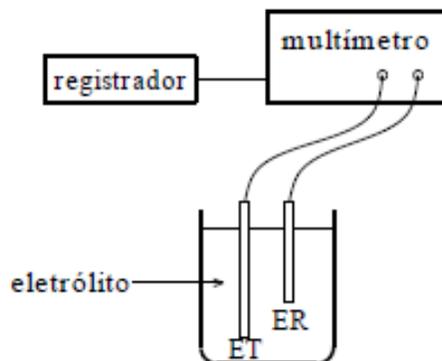


Figura 18: Aparelhagem para determinação do potencial de circuito aberto onde ET é o eletrodo de trabalho e ER o eletrodo de referência (Wolyneec, 2003)

O conhecimento do potencial de corrosão pode contribuir na análise de processos corrosivos e na aplicação de técnicas de proteção, sendo bastante aplicado na avaliação da eficiência de proteções catódicas e de inibidores de corrosão. Contudo, é importante compreender as limitações da técnica para que não haja superinterpretação das informações fornecidas, sendo conveniente, principalmente em análises mais profundas, a adoção de técnicas complementares (Wolyneec, 2003).

3.5.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) permite avaliar processos corrosivos em interfaces metal/meio e tem sido muito utilizada no estudo do comportamento da corrosão dessas interfaces para a avaliação de filmes passivos, tratamentos de superfície e revestimentos orgânicos (Wolyneec, 2003).

Nesta técnica não estacionária, é avaliada a resposta da interface metal-solução a uma perturbação em potencial, através da variação da corrente com o tempo, que se dá em função dos diferentes processos que ocorrem na interface. Na prática a técnica consiste na aplicação de uma corrente alternada senoidal de baixa amplitude, em geral entre 10 a 20mV a partir do potencial de corrosão,

numa ampla faixa de frequência (comumente 100kHz a 1mHz) para avaliação da resposta do sistema à perturbação. Na figura 19 é apresentado um arranjo esquemático de uma célula para realização de ensaio EIE.

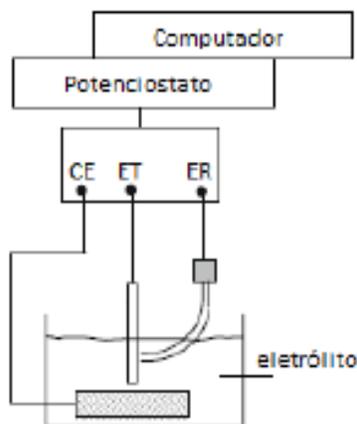


Figura 19: Aparelhagem para realização do ensaio EIE onde ET é o eletrodo de trabalho, ER o eletrodo de referência e CE é o contra eletrodo (Wolyneec, 2003)

Os dados obtidos no ensaio são apresentados na forma de diagramas de Nyquist e de Bode (Suman, 2010), que fornecem informações importantes sobre o comportamento eletroquímico da interface metal-solução.

No diagrama de Nyquist a variação da impedância em função da frequência é traçada em um plano complexo em termos de sua parte real (Z') e imaginária (Z'') (Mccfferty, 2010), como mostrado na Figura 20.

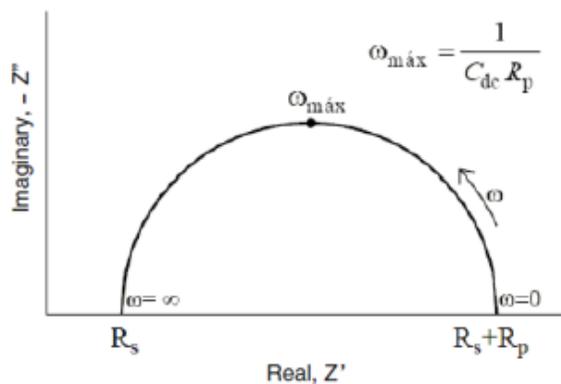


Figura 20: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (Mccfferty, 2010).

Pelo diagram de Nyquist é possível observar que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução (R_s) e em frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização (R_s+R_p) (Wolyneec, 2003). A interseção do arco com o eixo real é atribuída à resistência de polarização, que é uma medida da estabilidade do filme passivo (Mccfferty, 2010; Wolyneec, 2003; Kocijan *et al.*, 2001).

No diagrama de Bode a resposta do sistema é plotada do ângulo de fase (Φ) e do logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) em função do logaritmo da frequência (ω) (Mccfferty, 2010). Exemplos dos diagramas de Bode são apresentados na Figura 21.

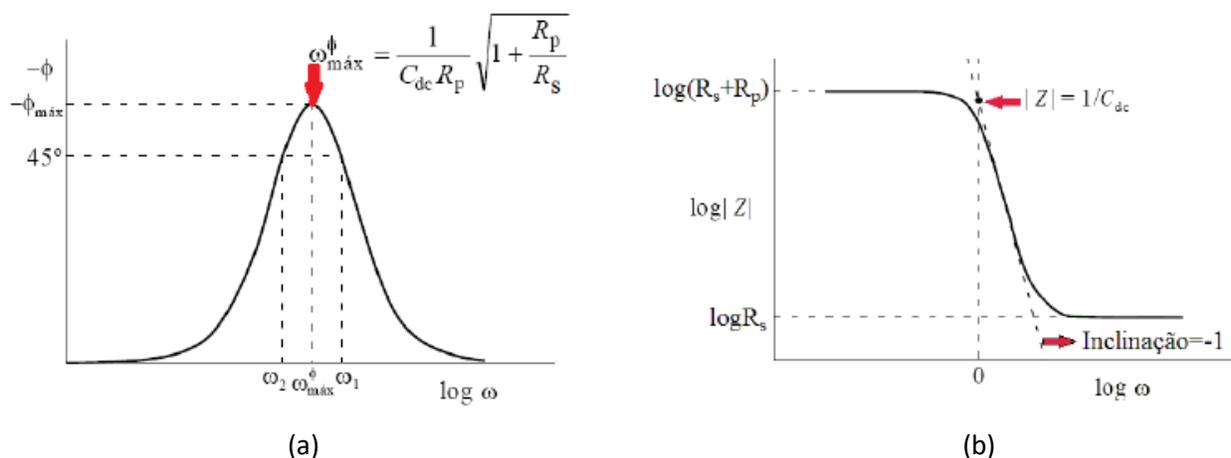


Figura 21: Representação esquemática dos diagramas de Bode; (a) diagrama do ângulo de fase e (b) diagrama do módulo de impedância (WOLYNEC, 2003).

O processo de corrosão numa interface metal-solução pode ser associado a um circuito elétrico equivalente. No caso mais simples, ilustrado na Figura 22, o circuito equivalente consiste de uma resistência R_s em série com a combinação em paralelo de R_p e C_{dc} . Nesse circuito R_s e R_p representam a resistência da solução e a resistência à polarização respectivamente e C_{dc} é a capacitância de dupla camada associada com a interface metal/solução (MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003).

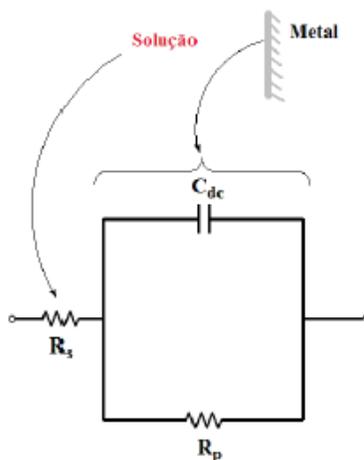


Figura 22: Representação do circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução (MCCAFFERTY, 2010).

A partir dessa simulação é possível a obtenção do parâmetro denominado de Resistência de Polarização (R_p), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão, sendo adequado para avaliação da taxa e dos mecanismos de corrosão desenvolvidos no sistema (metal/meio), permitindo inferências sobre a estabilidade do filme passivo do metal.

3.5.3 - Polarização Anódica Potenciodinâmica Cíclica (PPC)

A polarização potenciodinâmica cíclica é uma técnica eletroquímica que fornece, por meio de uma curva de polarização informações sobre o comportamento corrosivo de um metal num dado meio, possibilitando avaliação quanto à propensão do metal a corrosão uniforme, passivação ou corrosão localizada (Wolyneec, 2003).

A polarização anódica potenciodinâmica prevê a varredura contínua do potencial, a uma dada temperatura fixa, iniciando-se ou no potencial de corrosão (E_{corr}), que se estabelece quando da imersão do material na solução, ou em potenciais onde predominam reações catódicas, aqueles menores que o potencial de corrosão (Wolyneec, 2003). Na Figura 23 é apresentado um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido.

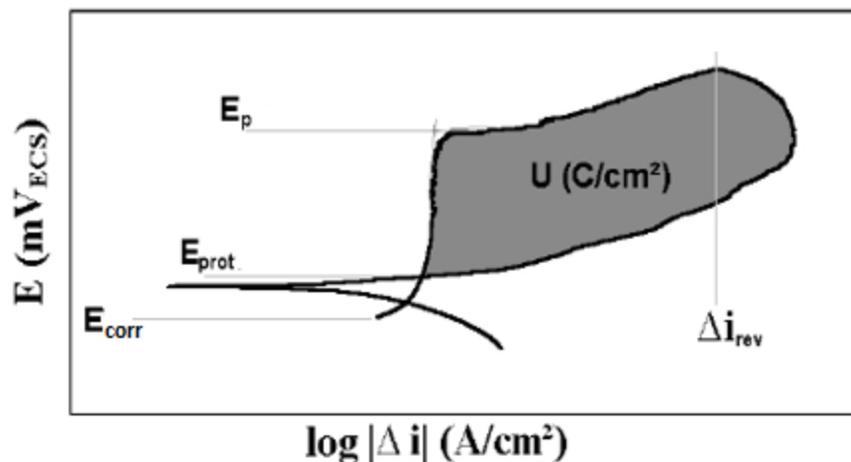


Figura 23: Esquema de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido (Adaptado de Magnabosco, 2001)

Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), 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 de 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 de 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 23 por E_p , representa a resistência

do material ao início da formação de pites, quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão irreversível (que, quanto maior, indica a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites formados) a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção (Eprot), que recebe este nome pois abaixo dele não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites (Fontes, 2009; Magnabosco, 2001; Wolyneec, 2003).

Entre a reversão de varredura de potencial e Eprot ocorre a repassivação dos pites formados, assim a área destacada na Figura 23 corresponde ao trabalho elétrico (U) necessário para a repassivação do pite formado, e, portanto, para o impedimento de seu crescimento. Portanto, quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados (Fontes, 2009; Magnabosco, 2001; Wolyneec, 2003).

3.6 – Deformação Plástica por Trabalho a Frio

Quando um metal é submetido a uma solicitação mecânica ele sofre deformação plástica que leva ao endurecimento do material, chamado de encruamento. Quando a deformação plástica ocorre numa faixa de temperatura e sobre um intervalo de tempo tal que o encruamento não é aliviado é chamada de trabalho a frio (Calister, 2012).

Os materiais metálicos se deformam plasticamente quando submetidos a tensões de compressão, tração ou de cisalhamento. Como as tensões de compressão e tração podem ser decompostas em componentes de cisalhamento, pode-se dizer que os metais se deformam pelo cisalhamento plástico ou pelo escorregamento de um plano cristalino em relação ao outro (Calister, 2012).

A deformação plástica dos metais acontece por dois processos principais: deformação por escorregamento resultante de esforços de cisalhamento (com movimentações de discordâncias) e deformação por maclação (Calister, 2012).

Uma discordância é um defeito linear ou unidimensional em torno do qual alguns átomos estão desalinhados. As discordâncias são planos incompletos de átomos gerados no momento da cristalização devido a má formação dos planos vizinhos. Quando a tensão externa aplicada ao metal supera sua tensão de escoamento, inicia-se o movimento das discordâncias através dos grãos. A nível atômico durante a deformação plástica e movimentação de discordâncias, as ligações entre os átomos vizinhos originais são quebradas e surgem novas ligações com novos átomos vizinhos (Dieter, 1981; Calister, 2012).

Todos os metais e ligas contêm algumas discordâncias que foram introduzidas durante a solidificação, deformação plástica ou como consequência de tensões térmicas. O número de discordâncias, ou densidade de discordâncias é expresso como o número de discordâncias que intercepta uma área unitária ou como o comprimento total de discordâncias por unidade de volume. A densidade de discordância é expressa em milímetros de discordância por milímetros quadrados (Dieter, 1981; Calister, 2012).

Durante a deformação plástica a densidade de discordâncias aumenta devido à multiplicação das discordâncias e/ou à formação de novas discordâncias, que interagem diretamente entre si ou com outras imperfeições e tensões. Conforme o número de discordâncias aumenta também a resistência à movimentação das mesmas. Assim a tensão imposta necessária para deformar um metal, aumenta com o aumento do trabalho a frio, daí o encruamento (Dieter, 1981; Calister, 2012).

Cristais metálicos cuidadosamente resfriados apresentam densidade de discordâncias da ordem de 10^3mm^{-2} . Durante a deformação plástica o número de discordâncias aumenta drasticamente podendo chegar a 10^{10}mm^{-2} (Calister, 2012).

3.6.1 - A microestrutura dos AID deformados por trabalho a frio

A deformação plástica a frio causa grande impacto na microestrutura dos metais policristalinos. Para os aços inox duplex estudos evidenciaram que a deformação plástica provoca o alongamento ou achatamento das bandas de ferrita e austenita e um significativo efeito de refinamento de grãos,

que se dá em função do alongamento e quebra dos grãos causados pela deformação plástica a frio (Baldo *et al.*, 2010; Tavares *et al.*, 2006; Gauss *et al.*, 2015; Neto, 2016; Choi *et al.*, 2011).

Vários autores verificaram que as fases ferrita e austenita dos AID apresentam graus e características de deformação diferenciadas. A fase ferrita tende a apresentar maior achatamento (afinamento) e deformação mais significativa que a austenita, que tende a permanecer com forma mais lenticular (Bassani *et al.*, 2013; Elhoud *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2011).

A facilidade de um metal sofrer encruamento depende de propriedades intrínsecas das fases presentes na microestrutura no material. Entre essas propriedades, a energia de defeito de empilhamento (EDE) é um dos principais fatores que afetam a capacidade de encruamento de um material (Neto, 2016).

As equações 3.18 e 3.19 permitem estimar a EDE de um material ou fase em função da sua composição química (Abreu *et al.*, 2007; Talonen e Hanninen, 2004):

$$\text{EDE (mJ.m}^{-2}\text{)} = -53 + 6,2(\%Ni) + 0,7(\%Cr) + 3,2(\%Mn) + 9,3(\%Mo) \quad (3.18)$$

$$\text{EDE (mJ.m}^{-2}\text{)} = 16,7 + 2,1(\%Ni) - 0,9(\%Cr) + 26(\%C) \quad (3.19)$$

Para o aço inox duplex as fases austenita e ferrita possuem diferentes EDE, por apresentarem composição química diferenciada, e conseqüentemente, o encruamento dessas fases ocorrerá de maneiras distintas (Neto, 2016).

A ferrita possui uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC) e possui alta EDE. Suas discordâncias possuem boa mobilidade, ao contrário da austenita, uma vez que suas discordâncias parciais estão próximas umas das outras. Esse comportamento gera uma distribuição heterogênea de discordâncias pela microestrutura, indicado na Figura 24b, formando uma estrutura de células de discordâncias (Aguar, 2012; Neto, 2016; Gauss, 2015).

A austenita possui uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC) e possui uma baixa EDE. Em função disso, a movimentação de suas discordâncias é prejudicada pois as suas

discordâncias parciais ficam muito distantes entre si, conforme pode ser visto na Figura 24a. Com pouca movimentação de discordâncias, estas tendem a ter uma distribuição homogênea na microestrutura o que leva a um encruamento mais intenso (Neto, 2016). Além disso, a austenita está sujeita ao fenômeno de maclação mecânica e à formação de martensita induzida por deformação (Aguiar, 2012; Neto, 2016; Gauss, 2015).

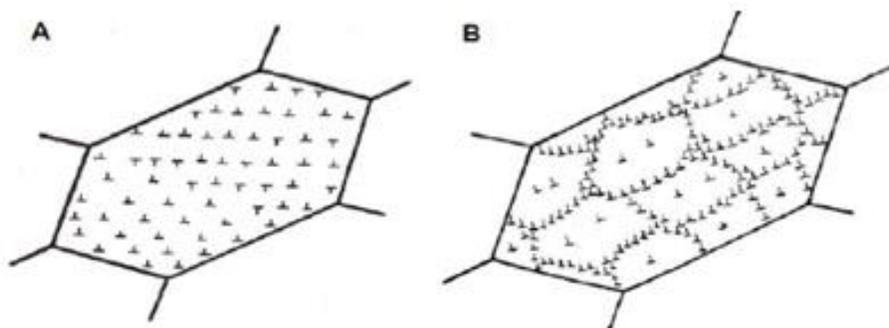


Figura 24: Distribuição de discordâncias em grãos encruados, (A) para materiais com baixa EDE e (B) para materiais com alta EDE (Aguiar, 2012)

Em materiais com baixa EDE a dificuldade de escorregamento (movimentação das discordâncias) reduz a habilidade do material de acomodar a deformação imposta pela tensão aplicada, este então desenvolve maclas de deformação e bandas de cisalhamento para acomodar a deformação. A maclação mecânica é o modo de deformação predominante em metais de estrutura CFC com baixa EDE e em todos os metais com estrutura HC (Gonçalves, 2015; Gauss, 2015).

Jura (2002) avaliaram por microscopia eletrônica de transmissão as mudanças microestruturais do aço duplex UR 45N, similar ao UNS S32205, após várias taxas de laminação a frio. Para 20% de laminação verificou a formação de maclas de deformação em diversos grãos da austenita e na ferrita observou grãos com distribuição regular de discordâncias e/ou com formação de microbandas. Com 40% de laminação a maioria dos grãos ferríticos apresentaram maclação mecânica e na ferrita as discordâncias estavam organizadas na forma de paredes de discordâncias e microbandas. Com 60 e 80% de laminação foram observadas bandas de cisalhamento, iniciando na austenita e cruzando a interface austenita/ferrita na forma de microbandas.

3.6.2 - Martensita induzida por deformação

Diversos estudos realizados mostraram que a austenita presente nos aços inox austeníticos se torna termodinamicamente instável quando submetida à deformação plástica à temperatura ambiente e pode se transformar em martensita induzida por deformação (Seetharaman & Krishnan, 1981; Abreu *et al.*, 2017). Trabalhos posteriores mostraram que essa mesma transformação ocorre também para a fase austenita dos aços inox duplex (Tavares *et al.*, 2006; Baldo *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2012; Cho *et al.*, 2013; Choi *et al.*, 2011, Pardal *et al.*, 2015, Ran *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2014).

A austenita pode gerar dois tipos de martensitas induzidas por deformação, as fases ϵ e α' . Os estudos realizados para os aços austeníticos indicam que para baixos níveis de deformação é formada a martensita ϵ , paramagnética com estrutura HC, que é instável e com o aumento da deformação aplicada acaba se transformando na martensita α' , ferromagnética com estrutura CCC, que é predominante a médias e altas deformações (Mendonça, 2014). Já para os aços duplex evidências experimentais indicam a ocorrência da transformação direta da austenita para a martensita α' (Baldo *et al.*, 2010; Breda *et al.*, 2014; Tavares *et al.*, 2006; Tavares *et al.*, 2014; Aguiar *et al.*, 2012).

A formação da martensita induzida por deformação é influenciada por fatores como a taxa de deformação, a temperatura na qual o trabalho a frio é aplicado, a composição química e a EDE da fase austenítica (Neto, 2016).

A Figura 25 mostra que o percentual de martensita induzida aumenta com o aumento do grau de deformação e com a diminuição da temperatura na qual a deformação é induzida (Neto, 2016).

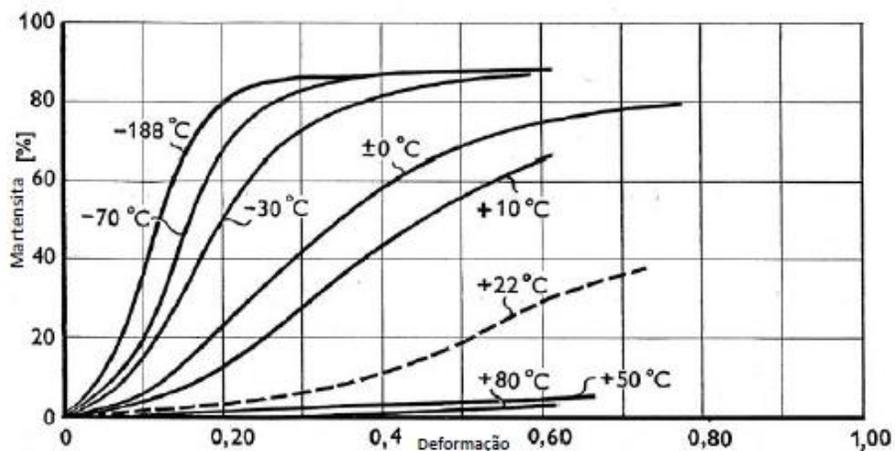


Figura 25: Percentual de martensita induzida em função do grau de deformação e temperatura (Neto, 2016).

A literatura indica que quanto menor a energia de defeito de empilhamento (EDE) da austenita maior é sua tendência de formar martensita induzida por deformação. Para valores de EDE inferiores a 20 mJ.m^{-2} predominará a formação de martensita induzida como mecanismo de deformação. O aumento da EDE favorecerá os mecanismos de deformação por maclação e deslizamento de planos (Neto, 2016; Choi *et al*, 2011).

Estudos de polarização magnética e difração de raios X dos aços duplex apontam que para reduções de espessura por trabalho a frio até 30% a 40% não ocorre formação de martensita α' , entretanto aumentos adicionais de deformação aplicada aumentam a polarização magnética indicando a formação de martensita α' (Baldo *et al*, 2010; Bassani *et al*, 2013; Ran *et al*, 2016). Esses resultados indicam que até esses níveis de deformação outros mecanismos de deformação da austenita predominaram.

Tavares (2006) verificou que apesar da austenita dos duplex terem em geral menor EDE que a dos aços austeníticos, o aço duplex UNS S31803 se mostrou menos metaestável que o austenítico AISI 304L, formando menor quantidade de martensita induzida por deformação para uma mesma taxa de deformação. Esse resultado pode ser explicado pela transferência de deformação da austenita para a ferrita ao longo da deformação plástica, o que acarreta numa inibição da nucleação de α' . Em trabalho posterior, Tavares (2014) comparou o comportamento do Lean Duplex UNS S32304

como os aços UNS S31803 e AISI 304L e observou que a autenita do lean duplex é mais metaestável que a do duplex padrão e a do AISI 304L. A redução dos teores de Ni e Mo baixam o EDE do lean duplex tornando-o mais susceptível à transformação martensítica.

3.6.3 - Precipitação de fases em AID submetidos a trabalho a frio

Vários autores estudaram o impacto do trabalho a frio na precipitação da fase sigma nos aços duplex e verificaram um aumento na cinética de formação de fase sigma com o aumento do grau de encruamento do aço. Observaram ainda que para pequenas deformações tem-se nucleação em contornos de grão e para grandes deformações há maior nucleação no interior dos grãos e menor em seus contornos. Concluíram que o aumento do grau de encruamento, e a estrutura de discordâncias decorrente, criam mais pontos de nucleação heterogênea de sigma no interior dos grãos de ferrita (Cho *et al*, 2013; Reisch *et al*, 2006; Avila *et al*, 2010; Magnabosco *et al*, 2012).

Hättestrand (2009) e Pardal (2015) verificaram que o trabalho a frio provoca também uma aceleração na cinética de precipitação de α' de aços duplex submetidos a envelhecimento térmico entre 450°C a 500°C, tornando-os susceptíveis a uma fragilização (embrittlement) mais grave.

3.6.4 - Propriedades dos AID deformados por trabalho a frio

O trabalho a frio produz mudanças nas propriedades físicas dos metais. Normalmente ocorre uma pequena redução na densidade, da ordem de alguns décimos por cento, uma diminuição apreciável da condutividade elétrica devido ao aumento do número de centros espalhadores e um pequeno aumento do coeficiente de expansão térmica (Calister, 2012).

O encruamento também impacta significativamente nas propriedades mecânicas dos metais. Na Figura 26 é mostrado como o limite de escoamento, o limite de resistência à tração e a ductibilidade do aço 1040, latão e cobre variam em função da porcentagem de trabalho a frio (Calister, 2012).

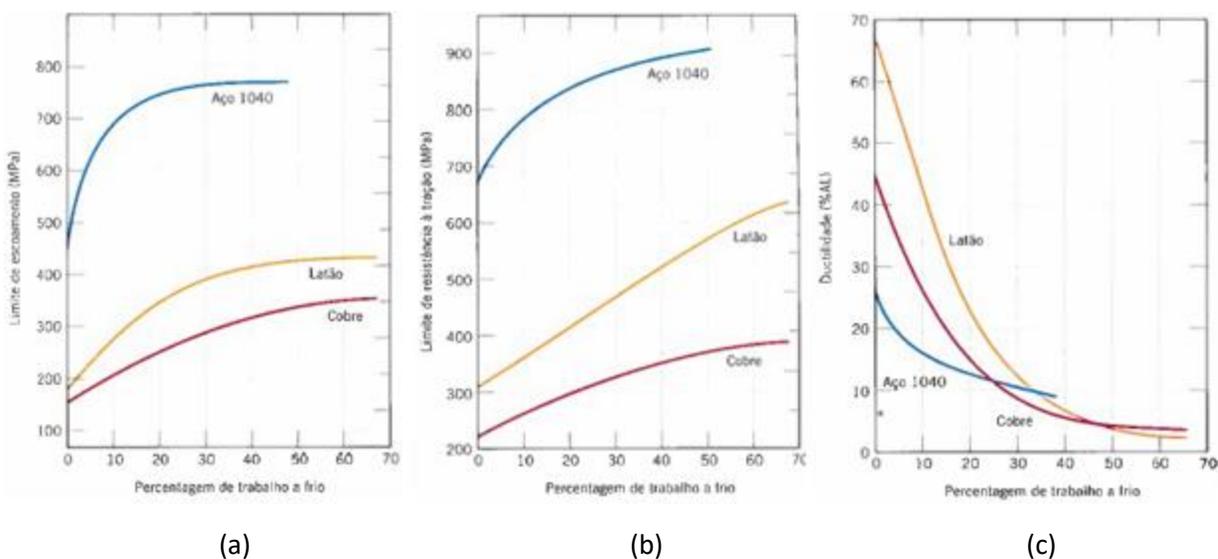


Figura 26: Variação das propriedades (a) limite de escoamento, (b) limite de resistência à tração e (c) ductibilidade do aço 1040, latão e cobre em função da porcentagem de trabalho a frio (Adaptado de Calister, 2012)

A literatura indica que o aumento da deformação plástica aplicada por trabalho a frio aos aços duplex acarreta num aumento de dureza de suas fases ferrita e austenita e conseqüentemente no aumento de dureza do material como todo.

Baldo (2010) e Bassani (2013) estudaram o impacto do trabalho a frio sobre aços lean duplex e ambos verificaram que para baixas taxas de deformação, até 20% da redução da espessura, a dureza aumenta rapidamente. Com o aumento da taxa de deformação a dureza continua aumentando com a redução da espessura, porém numa menor taxa. Comparando os resultados de dureza com o teor de martensita α' determinado para cada grau de redução de espessura os autores observaram que durante o rápido aumento da dureza, até 20% da redução da espessura, não ocorreu formação de martensita α' e que para maiores reduções de espessura a dureza aumenta quase linearmente com a quantidade de martensita α' formada. Concluíram que para baixas taxas de deformação, o processo de endurecimento está associado a um aumento na densidade de deslocamento. Para maiores deformações a energia associada ao processo de deformação foi principalmente dedicada à transformação martensítica, o que reflete numa ligeira diminuição na inclinação da curva de dureza e forte aumento de sua dureza H_c .

Ran (2016) avaliou o aço 19Cr duplex e verificou um aumento de dureza mais pronunciado para a austenita que para a ferrita com o aumento de reduções de espessura por trabalho a frio. A ferrita apresentou um aumento da dureza mais linear, enquanto a austenita apresentou um forte aumento da dureza para baixas reduções de espessura e aumento mais discreto da dureza para altas reduções de espessura. Concluiu que a ferrita sofreu deformação devido ao deslizamento de deslocamento à temperatura ambiente, que foi aumentando em densidade com a redução de espessura causando o endurecimento do material. Para baixas reduções de espessura a austenita também foi deformada por deslocamentos, que tem nessa fase movimentação prejudicada causando maior encruamento (dureza). Para maiores reduções de espessura dominou a transformação martensítica diminuindo o aumento da dureza da fase.

3.6.5 - Resistência à corrosão dos AID deformados por trabalho a frio

A aplicação de trabalho a frio introduz uma série de mudanças nos AID, incluindo movimentação de discordâncias, maclação mecânica, bandas de cisalhamento e formação de martensita induzida por deformação, que podem ter um efeito significativo sobre as propriedades do filme passivo impactando no seu comportamento eletroquímico e na sua resistência à corrosão generalizada e ao pite (Elhoud *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2013).

O efeito prático da deformação plástica causada por trabalho a frio sobre a resistência à corrosão dos AID dependerá da natureza da tensão residual provocada (se trativa ou compressiva), da magnitude dessas tensões, do grau de trabalho a frio aplicado e do meio corrosivo a que ele estará exposto (Yang *et al.*, 2013).

Ran (2016) estudou o impacto do trabalho a frio na resistência à corrosão por pite do aço lean duplex 19Cr através da técnica de por polarização anódica em solução de NaCl 3,5% à temperatura ambiente. Verificou uma diminuição rápida no potencial de pites e um pequeno aumento na densidade de corrente passiva com as crescentes reduções de espessura por trabalho a frio, provavelmente em função do aumento da densidade de deslocamentos e tensões internas que agem como heterogeneidades eletroquímicas favorecendo a iniciação dos pites.

Yang (2013) estudou o impacto de diferentes graus de deformações elásticas e plásticas na resistência à corrosão dos aços duplex SAF2205 e SAF2507 através da técnica de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% e 2mol/L de HCl à temperatura ambiente. O potencial de pite e a corrente de passivação do aço 2205 não foram significativamente afetados pelas deformações elásticas aplicadas. As deformações plásticas também não afetaram o potencial de pite desse aço mas observou-se que a corrente de passivação aumentou com o aumento do grau de deformação plástica, indicando um decréscimo da estabilidade do filme passivo e aumento da susceptibilidade à corrosão uniforme. Para o aço dúplex SAF2507 nem as deformações elásticas nem as deformações plásticas aplicadas tiveram efeito sobre a corrosão geral e corrosão por pite do material, o que foi atribuído ao seu alto teor de elementos de liga e alto PREN.

Jinlong (2016) estudou o efeito da deformação plástica a frio sobre a resistência anticorrosiva do aço 2205 através da técnica de impedância eletroquímica. Verificou que o potencial de corrosão diminui com o aumento da deformação aplicada, indicando que a resistência anticorrosiva do aço diminui com o aumento da deformação. O Gráfico de Nyquist apresentou diminuição no diâmetro dos arcos capacitivos à medida que se aumentou a deformação aplicada, indicando decréscimo da estabilidade do filme passivo. Verificou ainda que ocorreu a resistência à transferência de carga do de filmes passivo diminui significativamente com o aumento da deformação aplicada, indicando decréscimo de sua estabilidade.

Elhoud (2010) estudou o efeito do trabalho a frio (4, 8 e 16% de deformação plástica) na resistência à corrosão por pites do aço 25Cr super-duplex, por polarização anódica em solução de NaCl 3,5% a 70°C e 90°C. Os resultados obtidos sugerem que o efeito do trabalho a frio sobre o potencial de pite do super-duplex é dependente da temperatura. A 70°C a resistência à corrosão por pites das amostras trabalhadas a frio mostra mudança insignificante em relação à amostra não deformada. Já aos 90°C, a resistência à corrosão por pites da liga cai com o aumento do trabalho frio. Para explicar os resultados obtidos sugeriu que o acúmulo de tensões internas, provocadas pelo trabalho a frio, acarretam na formação de filme de passivação defeituoso que facilita a ação dos íons cloreto a 90°C.

Renton (2011) estudou o efeito do trabalho a frio (4, 8, 12 e 16% de deformação plástica) na resistência à corrosão por pites de um aço 25Cr super-duplex, por polarização anódica em solução de cloreto de sódio a 3,5% a 90 °C. Foi evidenciada uma relação não linear da deformação plástica com o potencial de pite. Para deformações plásticas de 8 e 16% foi observada uma significativa redução do potencial de pite. Para as outras deformações, 4 e 12%, não foi observada mudança significativa em relação à amostra solubilizada. Correlacionou esse resultado não linear com a complexa deformação sofrida pelas fases ferrita e austenita com o trabalho a frio e à alteração da proporção da área superficial da austenita catódica e da ferrita anódica o que afeta a pilha galvânica entre as duas fases.

Elhoud (2011) estudou a resistência à corrosão por pites, através de polarização anódica em solução 3,5% NaCl a 90°C, de um aço super duplex após trabalho a frio. Ele avaliou a superfície deformada longitudinal (sem nenhuma preparação) e a superfície transversal polida. Para as superfícies longitudinais não polidas encontrou um resultado não linear, sendo que o potencial de pite aumenta para algumas taxas de deformação plástica e diminui para outras, o que pode ser explicado por um desenvolvimento não linear das bandas de deformação e mudanças na estrutura superficial de ambas as fases. Já para as amostras transversais polidas encontrou um resultado linear, como o potencial de pite aumentado como aumento da deformação plástica. A amostra na condição de recebimento apresentou um potencial de pite muito menor que das outras amostras, indicando que existe um nível crítico de trabalho frio além do qual há um impacto prejudicial sobre a resistência à corrosão do material. Concluiu que quando o processo de fabricação ou conformação deixa bandas de deformação superficiais, pode haver um comprometimento da resistência à corrosão localizada do material sob certos graus de deformação plástica. Quando as bandas de deformação superficiais são removidas, tem-se que o trabalho a frio exerce um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada do material até uma certa quantidade crítica de deformação plástica.

ORNEK (2015) utilizou a técnica de Microscopia de Varrimento de Força Atômica por Sonda de Kelvin (SKPFM) para estudar a distribuição superficial do Potencial Volta no aço duplex UNS S32205 solubilizado e após 40% de redução de espessura por trabalho a frio. Na amostra solubilizada a ferrita mostrou valores de potencial maiores do que a austenita, indicando maior

tendência à corrosão. Valores de $408 \pm 16\text{mV}$ e $320 \pm 11\text{mV}$ foram medidos para ferrite e austenite, respectivamente. De uma maneira geral a microestrutura tornou-se menos nobre e mais susceptível à corrosão, mas a introdução do trabalho a frio reduziu a diferença de potencial entre as duas fases, valores de $593 \pm 5\text{mV}$ e $589 \pm 5\text{mV}$ foram medidos para ferrite e austenite, respectivamente. Após 40% de laminação a frio, foram observados pites localizados na austenita e apenas um pequeno ataque na ferrita, evidenciando a ocorrência de mudanças na resposta de corrosão geral da microestrutura do aço duplex.

Tiedra (2012) estudou o efeito do trabalho a frio sobre o grau de sensitização pós-soldagem (DOS) de cada uma das quatro zonas das juntas soldadas do aço AISI 316L utilizando uma minicélula electroquímica (EPR / DLEPR). O material como recebido foi deformado por laminagem a frio obtendo-se quatro níveis de deformação, com 0%, 10%, 20% e 40% de redução de espessura. Em seguida as amostras foram soldadas pelo processo MIG com argônio como gás de proteção. As juntas soldadas foram então submetidas a sensitização por tratamento térmico a 750°C por 75h sob uma corrente de argônio. Em seguida cada uma das quatro zonas da região de solda foi avaliada por EPR e DLEPR. Concluiu que o DOS da zona de fusão é inferior ao do metal de solda para todos níveis de trabalho a frio prévio porque o conteúdo de δ -ferrita é menor nessa região. A ZTA atinge o DOS máximo a 10% de trabalho a frio, devido ao fato da recristalização, induzida pelo calor gerado na solda, ocorre apenas na superfície do material para um nível de trabalho a frio de 10%, enquanto que para níveis superiores a recristalização ocorre ao longo de todo o material/espessura.

3.6.6 - Efeito do tratamento de recozimento nos AID deformados por trabalho a frio

Quando um metal encruado é submetido a tratamento térmico de recozimento podem ocorrer na microestrutura do material os fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento do grão, dependendo do tempo e da temperatura a que o material é exposto. Recozimento em temperaturas mais baixas causa apenas recuperação e o recozimento em altas temperaturas causa frequentemente a recristalização do material com ou sem crescimento de grãos (Dieter, 1981; Calister, 2012).

Na recuperação uma parcela da energia de deformação interna é liberada pela movimentação das discordâncias causada pela maior difusão atômica em temperaturas elevadas. Durante a recuperação boa parte das discordâncias são consumidas ou transformadas para configurações com baixas energias de deformação. Esse processo não altera a microestrutura do material mas restaura parcialmente sua maciez. Algumas propriedades físicas como a condutividade elétrica e térmica são totalmente restauradas (Dieter, 1981; Calister, 2012).

Na recristalização a energia é suficiente para formação de um novo conjunto de grãos equiaxiais livres de deformação, característicos das condições anteriores ao trabalho a frio (Dieter, 1981). A força motriz para esse processo é a diferença de energia interna entre o material deformado e o não deformado. O processo de recristalização pode ser dividido em dois estágios (Calister, 2012):

- 1) Nucleação: ocorre o surgimento dos primeiros grãos, formados pela migração de contornos de alto ângulo pré-existentes na microestrutura deformada, através do coalescimento de subgrãos e pela migração de contornos de baixo ângulo.
- 2) Crescimento: os novos grãos formados na etapa de nucleação crescem e substituem a matriz deformada.

A recristalização restaura as propriedades mecânicas que foram alteradas em consequência do trabalho a frio, o material se torna menos resistente e tem menor dureza, entretanto se torna mais dúctil depois de recristalizado. É definida por temperatura de recristalização a temperatura na qual a recristalização termina em exatamente 1 h. Tipicamente ela se encontra entre um terço e metade da temperatura de fusão do material. A temperatura de recristalização de um material depende de uma série de variáveis; ela diminui com o aumento do encruamento prévio, com o aumento da pureza do material, do tempo de aquecimento, do tamanho inicial do grão, e com a diminuição da temperatura do trabalho a frio. Existe um nível crítico de trabalho a frio abaixo do qual a recristalização não pode ser induzida, normalmente entre 2 e 20% de trabalho a frio, dependendo do material (Dieter, 1981; Calister, 2012). A variação da temperatura de recristalização em função da porcentagem de trabalho a frio para o ferro é apresentada na Figura 27.

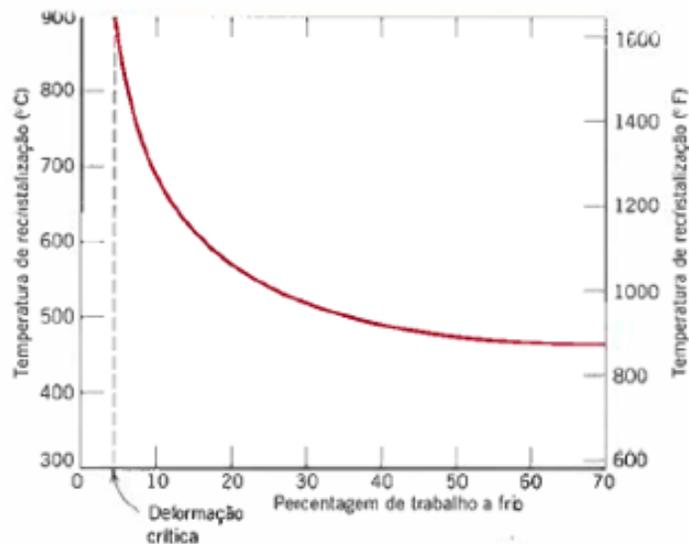


Figura 27: Variação da temperatura de recristalização em função da porcentagem de trabalho a frio para o ferro (Calister, 2012).

Dependendo do tempo de aquecimento e/ou temperatura de recozimento, além da recristalização pode ocorrer ainda o fenômeno de crescimento de grão que pode ser definido como um processo envolvendo a migração de contornos de grão onde o potencial termodinâmico para que isso ocorra é apenas a redução de energia superficial desses contornos. Quanto mais alta a temperatura, mais rápido será o crescimento de grão. O crescimento de grão prejudica as propriedades mecânicas do material (Calister, 2012).

Na Figura 28 é mostrado, para o latão, o impacto da temperatura de recozimento (para um tempo de 1h) na microestrutura e nas propriedades mecânicas de limite de resistência à tração e ductibilidade.

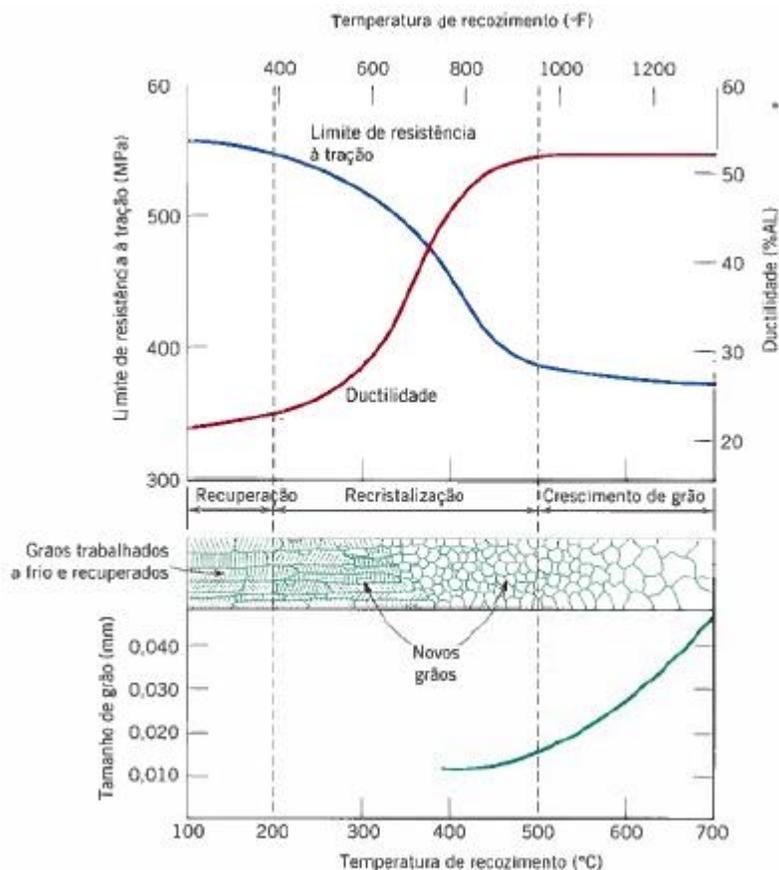


Figura 28: Impacto da temperatura de recozimento (para um tempo de 1h) na microestrutura e nas propriedades do latão (Calister, 2012)

O recozimento dos aços duplex deformados a frio é complexo em função da presença das fases ferrita e austenita. A ferrita sofre recuperação e recristalização em temperaturas mais baixas e/ou tempos mais curtos que a austenita, por apresentar maior difusão. A ferrita tem a tendência de recuperar mais fortemente antes de recristalizar. Já a austenita, que tem baixa mobilidade de discordância em função de sua baixa EDE, tem a recristalização como principal mecanismo de redução de energia total do sistema (Aguiar, 2012; Gonçalves, 2015; Neto, 2016).

Apesar da ferrita apresentar um encruamento menos acentuado que a austenita para um mesmo grau de deformação, a ferrita sofre recristalização em menor tempo em função de apresentar difusão muito superior à da austenita, e este é um fator preponderante no processo de recristalização (Aguiar, 2012).

Na austenita ocorre, além dos fenômenos de recuperação e recristalização, a reversão da martensita induzida por deformação para austenita. A literatura indica que a reversão da martensita ocorre em temperaturas bem abaixo da temperatura de recristalização da austenita, embora, para a reversão completa essa temperatura possa se sobrepor à temperatura de recristalização (Aguiar, 2012; Gonçalves, 2015).

Na Figura 29 é apresentado um diagrama TTT (tempo – temperatura – transformação) do aço AID UNS S31803 laminado a frio (com 20% de redução de espessura) para recristalização das fases ferrita e austenita e decomposição da ferrita em sigma e austenita.

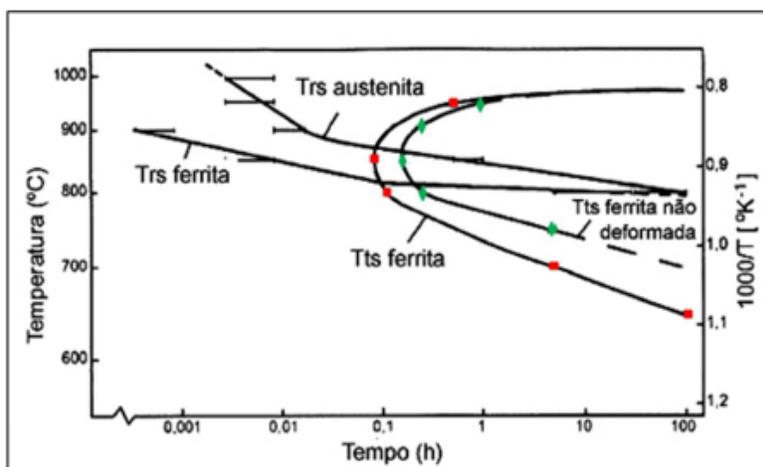


Figura 29: Diagrama TTT após tratamento de solubilização e 20% de redução de espessura (Aguiar, 2012)

Neto (2016) estudou a recristalização do aço lean duplex 2101, encruado por laminação a frio (70, 80 e 90% de redução de espessura), quando submetidos a diferentes tratamentos térmicos (900, 1000 e 1100°C à 20, 60 e 120 minutos). Verificou acentuada ocorrência de α' -martensita induzida por deformação na austenita bem como indícios de maclação mecânica, deslizamento de discordâncias e bandas de cisalhamento na microestrutura das amostras laminadas. Os tratamentos térmicos aplicados foram suficientes para causar a reversão da α' -martensita para austenita e promover a quase total recristalização das fases. A cinética de recristalização da ferrita se mostrou superior à da austenita.

Gonçalves (2015) avaliou a influência da deformação a frio e recozimento nos aços inox duplex UNS S32304 (lean) e UNS S31803 (padrão). Evidenciou que o tratamento térmico realizado nas amostras deformadas a frio dos dois aços promoveu a recristalização do material, eliminou heterogeneidades de deformação (bandas de cisalhamento e maclação mecânica) da microestrutura do material e causou a reversão da martensita induzida por deformação para austenita. Verificou ainda que o aumento da deformação a frio proporcionou um aumento do limite de escoamento, do limite de resistência e uma tendência de redução da ductilidade, devido à redução do tamanho de grão. O tratamento de recozimento reverteu todas essas propriedades tornando-as próximas às da amostra sem deformação.

Gauss (2015) estudou a microestrutura do aço UNS S32205 após laminação a frio (0, 23, 43, 64 e 79% de redução de espessura) e posterior recozimento a 1080°C (1, 3, 5 e 7 minutos). Observou que a dureza das amostras reduziu fortemente com o aumento do tempo de recozimento até 3 minutos e depois disso não variou significativamente. Verificou também que a partir de 3 min de recozimento forma-se uma estrutura praticamente 100% recristalizada. Com recozimento de apenas 1 minuto observou-se na amostra com 43% de redução que a austenita permanece deformada enquanto a ferrita apresenta-se recuperada e/ou recristalizada. Com 63% de redução obteve-se praticamente a mesma fração de ferrita recristalizada enquanto que a austenita aumentou consideravelmente a fração recristalizada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi avaliado o aço inoxidável lean duplex UNS S32304 fornecido pela Aperam South América em chapas de 20mm de espessura nominal, 350mm de comprimento e 180mm de largura.

Foi utilizado o consumível de soldagem EN G 22 9 3 NL (OK Autrod 2209 - 22%Cr e 9%Ni) com diâmetro de 1,2mm e o gás de proteção Star Gold Free (98% Ar + 2% CO₂), ambos fornecidos pela ESAB Indústria e Comércio LTDA.

4.1 – Caracterização química do metal de base

A composição química do metal de base, aço UNS S32304 tal qual recebido, foi determinada através de um espectrômetro de emissão ótica SHIMADZU PDA 7000. A partir da composição química obtida calculou-se, através da Equação (3.2), seu número equivalente de resistência ao pite (PREN).

4.2 –Preparação das amostras deformadas por trabalho a frio

As amostras com diferentes graus de deformação por trabalho a frio foram preparadas através da laminação a frio do aço UNS S32304 tal qual recebido (metal de base).

Duas chapas do aço UNS S32304 com de 20mm x 350mm x 180mm de largura foram cortadas em quatro partes para obtenção de 8 placas de 20mm x 175mm x 90mm. As placas foram laminadas à temperatura ambiente através de um laminador piloto duo não reversível da marca Frohling.

Foi obtida uma série de amostras com aproximadamente 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura após laminação a frio, conforme indicado na Tabela 4. A escolha dos graus de redução de espessura teve caráter exploratório.

Tabela 4: Dados das amostras obtidas após laminação a frio: redução % de espessura aproximada, nº de passes de laminação, redução % da área transversal e deformação verdadeira.

Redução Espessura (%)	Nº Passes	Redução Área Transversal (%)	Deformação Verdadeira
0	0	0	0
10	5	4,19 5,11	10,99 13,34
30	13	19,99 21,38	34,21 34,62
50	24	42,59 45,74	67,00 67,94

4.3 – Caracterização microestrutural do metal de base e das amostras laminadas

O metal de base (0% de redução de espessura) e as amostras deformadas por trabalho a frio, com 10%, 30% e 50% de redução de espessura, tiveram suas microestruturas caracterizadas via microscópio óptico em cortes transversais e longitudinais em relação ao sentido da laminação.

Para a caracterização, amostras com área de aproximadamente 1,5cm² foram embutidas em resina baquelite em uma embutidora ProntoPress-20 da Struers, lixadas em lixas de carbetto de silício (SiC) com 80, 180, 220, 320, 400, 600, 1200, 1500, 2000 e 2500 mesh usando água como solução refrigerante e, na seqüência, polidas em feltro com solução de alumina.

Para a revelação da microestrutura utilizou-se o reativo de Behara modificado, cuja composição é 20mL de ácido clorídrico, 80mL de água destilada e deionizada e 1g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, foram adicionados 2g de bifluoreto de amônio no momento do ataque, que foi conduzido durante 15 segundos de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a

superfície de observação foi seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar.

A caracterização foi realizada através de um microscópio óptico “Olympus BX60” com câmera “Evolution LC Color – PLA662” integrada ao software computacional de captação e edição de imagens “AnalySIS DOCU 5.0 – Soft Imaging System GmbH”.

Para o metal de base determinou-se o teor médio de austenita (γ), utilizando-se micrografias com aumento de 200 vezes e contagem em 9 campos distintos. Para todas as amostras, 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação, determinou-se a espessura das bandas ferríticas e austeníticas utilizando-se micrografias com aumento de 200 vezes e medição em 9 campos distintos nas amostras em cortes transversal e longitudinal em relação ao sentido de laminação

4.4- Avaliação da microdureza do metal de base e das amostras laminadas

Foi determinada a microdureza do metal de base (0% de redução de espessura) e das amostras laminadas a frio, com 10%, 30% e 50% de redução de espessura, previamente caracterizadas no item 4.3. Foi usado o Microdurômetro Vickers HSV-20 da Shimadzu com carga de 1kg, aumento de 20x e penetrador piramidal de diamante. Foram realizadas seis impressões em regiões aleatórias de cada amostra (sem priorização de fases) e determinadas as médias e desvios padrão.

4.5 - Preparação dos conjuntos soldados

As chapas laminadas a frio foram submetidas ao processo de soldagem GMAW, com deposição de cordão sob chapa, na ESAB Indústria e Comércio LTDA. Foi utilizado o consumível de soldagem EN G 22 9 3 NL (Autrod 2209 - 22%Cr e 9%Ni) e o gás de proteção Star Gold Free (98% Ar + 2% CO₂). A máquina de solda utilizada foi uma MIG 5001I da ESAB com robô Kuka KR16, apresentada na Figura 30.

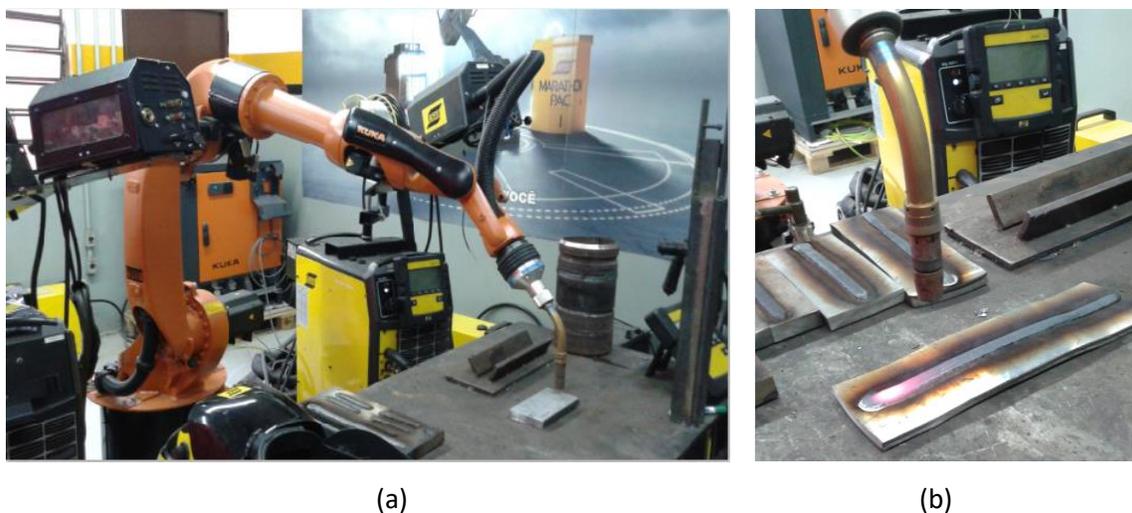


Figura 30: Imagens (a) do robô de soldagem e (b) de uma amostra recém soldada

O fabricante de AID Outokumpu, através da Avesta, recomenda para aço UNS S32304 o emprego de energia de soldagem entre 0,5 a 2,0 kJ/mm (Láren, 2004). Já a Sandvik recomenda uma energia de soldagem entre 0,5 a 2,5kJ/mm para o aço UNS S32304 (Pettersson et al., 1995). Devido à grande faixa de energia de soldagem recomendada pelos fabricantes e a ausência de informações sobre a energia ideal a ser adotada para diferentes espessuras de chapa decidiu-se testar duas energias de soldagem para avaliação de seu impacto na microestrutura e na resistência à corrosão das amostras previamente deformadas por trabalho a frio, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação.

Para avaliação do impacto da energia de soldagem nas amostras deformadas por trabalho a frio, foram produzidas amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação soldadas com energia de soldagem de $2,5 \pm 0,2$ kJ/mm (denominada de energia I) e com energia e soldagem de $1,4 \pm 0,1$ kJ/mm (denominada de energia II). Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros de soldagem utilizados na produção dos conjuntos soldados.

Tabela 5: Parâmetros de soldagem utilizados para produção dos conjuntos soldados com energias de soldagem I e II

Amostra		Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade (cm/min)	E (kJ/mm)
Redução Espessura	Energia Soldagem				
0%	I	261	29	0,18	2,62
10%	I	275	29	0,18	2,67
30%	I	231	29	0,18	2,27
50%	I	223	29	0,18	2,26
0%	II	231	28	0,30	1,29
10%	II	235	28	0,30	1,32
30%	II	252	28	0,30	1,41
50%	II	280	28	0,30	1,60

4.6 - Caracterização das amostras laminadas e soldadas

4.6.1 – Caracterização microestrutural das amostras laminadas e soldadas

As amostras laminadas e soldadas foram cortadas com largura de aproximadamente 40mm e espessura final de laminação e embutidas em resina baquelite. Em seguida, foram submetidas aos mesmos procedimentos de polimento e ataque descritos no item 4.3.

A caracterização microestrutural foi realizada usando-se o mesmo microscópio indicado no item 4.3 e para cada amostra obtida foram caracterizadas as três regiões formadas no processo de soldagem, ZF, ZTA e MB, quanto às fases formadas, morfologia dos grãos, presença de fases secundárias e defeitos presentes. Foi também determinada a largura da ZTA obtida nos conjuntos soldados.

A proporção de austenita foi determinada para a ZF e ZTA de cada uma das amostras através da análise digital de imagem com o software Image J, utilizando-se micrografias que melhor

representava as regiões, com aumento de 100 e 200 vezes. Foram avaliados 9 campos em cada amostra e depois determinadas as médias e desvios padrão.

4.6.2 - Microdureza das amostras laminadas e soldadas

Para determinação da microdureza (Hv) das amostras laminadas e soldadas, amostras de cada condição de análise com largura de aproximadamente 40mm e espessura final de laminação foram embutidas em resina acrílica. Passaram pelo mesmo procedimento de polimento descrito no item 4.3 e foram atacadas com o reativo de Behara modificado para revelação das fases. Foi usado o mesmo microdurômetro descrito no item 4.4.

Para cada amostra foram medidos seis pontos aleatórios na ZF e na ZTA. Para avaliação do impacto do ciclo térmico de soldagem na microestrutura e na dureza do metal base deformado por trabalho a frio foram escolhidos para medição três pontos de cada lado do MB, identificados como mostrado na Figura 31. Determinou-se três medidas ao redor de cada ponto e calculou-se a média e desvio padrão.

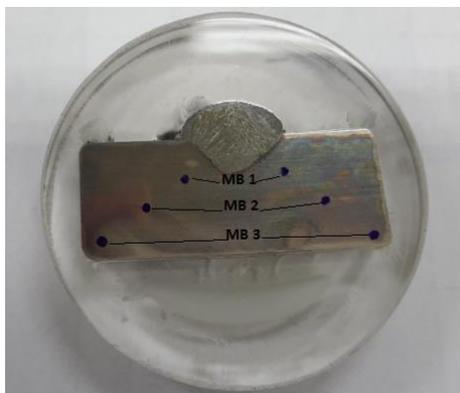


Figura 31: Amostra para ensaio de microdureza com esquema de medições no MB

4.7 - Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As mesmas amostras que passaram pela caracterização microestrutural foram submetidas aos

testes de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC).

4.7.1 - Preparação das amostras para os ensaios de corrosão

Para realização dos ensaios eletroquímicos, as amostras embutidas (preparadas no item 4.3) foram furadas até o metal de base e foram soldadas a um pino de ouro e este foi soldado a um fio de cobre condutor. Em seguida a região de solda foi isolada com resina epóxi deixando-se apenas o fio encapado exposto. As amostras foram então novamente lixadas até 1200 mesh e receberam uma fina camada de resina epóxi no contorno entre a peça metálica e a resina para vedar frestas que pudessem impactar nos resultados, conforme mostrado na Figura 32.

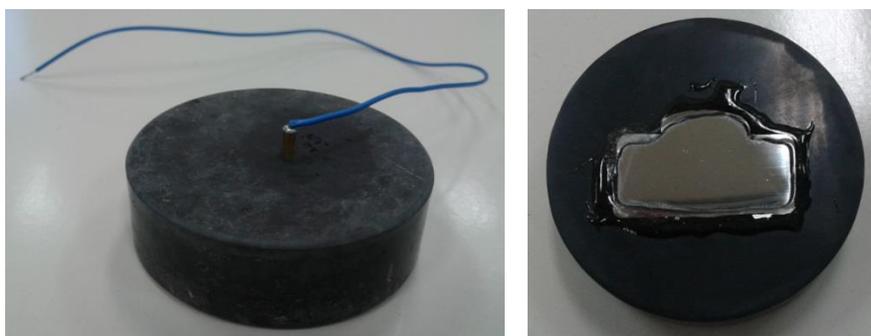


Figura 32: Amostras preparadas para os ensaios eletroquímicos de corrosão

Após essa preparação, foi aguardado um tempo mínimo de 24h para os testes eletroquímicos, tempo necessário para reestabelecimento da camada de passivação. Imediatamente antes dos ensaios de corrosão, cada amostra foi lavada com água deionizada e etanol puro, e seca com ar comprimido.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o potenciostato AUTOLAB PG START 100N com o software Nova versão 1.11, apresentado na Figura 33a. Foi utilizado o software Zview versão 2.9b para tratamento dos dados de EIE. A programação utilizada adotou a sequência OCP, EIE e PPC para cada ciclo de testes, com execução em modo contínuo.

Foi utilizada uma célula eletroquímica, montada em um béquer de 250mL, 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, em formato de cesta (gaiola de Faraday para proteção da célula contra interferências eletromagnéticas), como mostrado na Figura 33b. Como eletrólito, foi utilizada uma solução de cloreto de sódio (NaCl 3,5% m/v) à temperatura ambiente, com pH de 6,7 e naturalmente aerada.

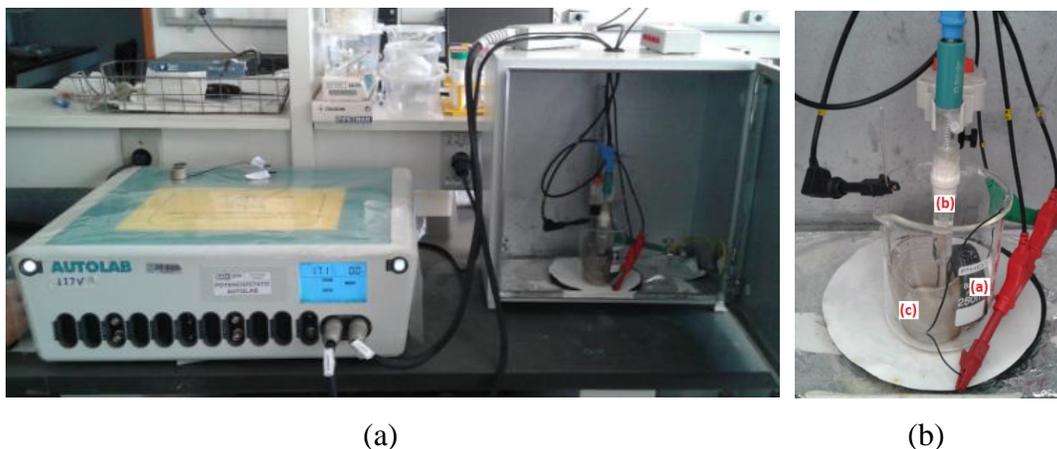


Figura 33: Potenciostato e célula eletroquímica composta do eletrodo de trabalho (a), do eletrodo de referência de Ag/AgCl (b) e do contra eletrodo ou eletrodo auxiliar de platina (c).

4.7.2 - Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto em solução 3,5% m/v de NaCl à temperatura ambiente e em meio naturalmente aerado, com os eletrodos de trabalho estacionários, sendo o potencial de corrosão determinado após 1 hora de imersão.

4.7.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após estabilização do potencial de corrosão. A perturbação senoidal no potencial de corrosão foi de 10mV em torno do potencial de circuito aberto. A faixa de frequência empregada foi de 10kHz a 10mHz e a taxa de leituras de 10 pontos por década de frequência. Os resultados de impedância foram tratados

utilizando o programa Zview versão 3.3d para simulação do circuito elétrico equivalente do sistema.

4.7.4 - Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC)

Realizou-se uma varredura contínua e ascendente do potencial, a uma taxa de 1mV/s, a partir do potencial de corrosão. Ao atingir a densidade de corrente anódica de 10^{-3}A/cm^2 , o sentido de varredura do potencial foi revertido até ser atingido um potencial 200mV abaixo do potencial de início. Ao final da polarização, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e jato de ar para posterior caracterização microscópica.

4.7.5 - Determinação da área das amostras

A área de cada amostra submetida aos ensaios eletroquímicos foi determinada através do software analizador de imagens “AnalySIS DOCU 5.0 – Soft Imaging System GmbH” para construção das curvas de impedância e de polarização.

4.8 - Caracterização microestrutural das amostras após ensaios de corrosão

Depois dos ensaios eletroquímicos as amostras foram avaliadas por Microscopia Óptica (MO) para determinação da ocorrência, localização e morfologia dos pites gerados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Caracterização química do metal de base

Os resultados de composição química e o número equivalente de resistência ao pite (PREN) determinados para o material de base, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química (%) especificada para o aço UNS S32304 segundo a ASTM A 240 e a encontrada para o metal de base.

Amostra	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	PREN
UNS S32304 ⁽¹⁾	<0,030	<2,50	<1,00	<0,040	<0,04	21,5-	3,0-	0,05-	0,05-	0,05-	
						24,5	5,5	0,60	0,20	0,20	
Metal Base	0,027	1,38	0,43	0,027	0,002	22,4	3,8	0,46	0,47	0,16	26,44

⁽¹⁾Valores especificados pela Norma ASTM A 240

A composição química determinada atende à especificação da ASTM A 240 para o aço UNS S32304. O valor de PREN calculado a partir da composição química do metal de base (26,44) está em conformidade com os valores previstos na literatura para o aço UNS S32304 (Charles e Faria, 2008; Wasserman *et al.*, 2010).

5.2 – Caracterização microestrutural do metal de base e das amostras laminadas

Na Figura 34 são apresentadas as microestruturas do metal de base, aço UNS S32304 tal qual recebido com 0% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal em relação ao sentido da laminação.

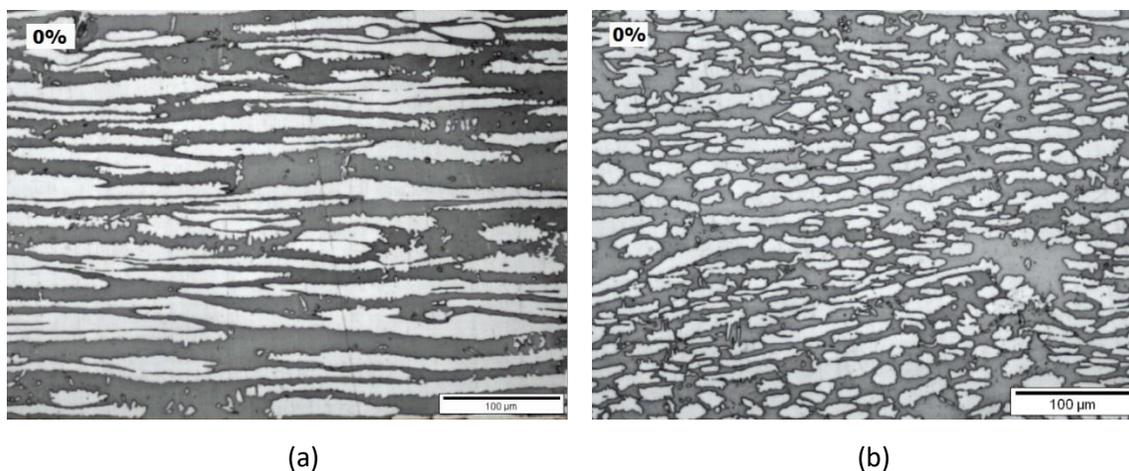


Figura 34: Microestrutura do metal de base em cortes (a) longitudinal e (b) transversal em relação ao sentido da laminação.

O material de base mostra uma estrutura bandada característica do processo de laminação, apresentando uma matriz ferrítica (em tonalidade escura) com ilhas de austenita (em tonalidade clara). Apresentou um teor médio de austenita (γ) de 42,6% e de ferrita (δ) igual a 57,0% com um desvio padrão de 2,6%, conforme apresentado na Tabela 7, evidenciando uma microestrutura balanceada em termos de proporção γ/δ .

Tabela 7: Teor de Austenita determinado para o metal de base UNS S32304.

ID Amostra	Região Análise	% Austenita (γ)
Metal de Base (0% redução de espessura)	1	41,28
	2	44,77
	3	40,94
	4	41,46
	5	43,57
	6	40,58
	7	39,05
	8	47,45
	9	44,67
Média % γ		42,64
Desvio Padrão		2,64

Na Figura 35 são apresentadas as microestruturas das amostras laminadas, com 10%, 30% e 50% de redução de espessura, em cortes longitudinal e transversal em relação ao sentido da laminação.

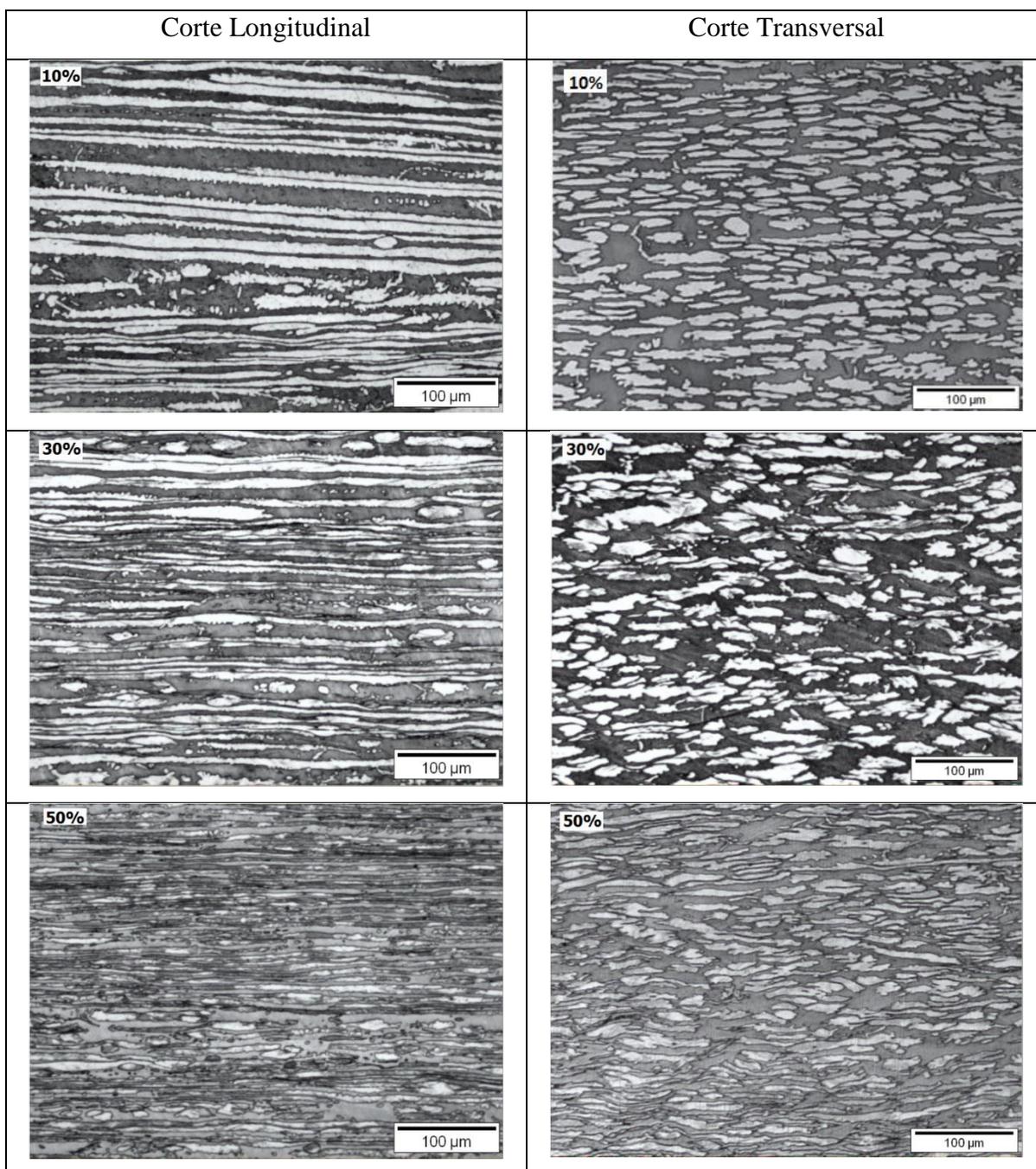


Figura 35: Microestruturas das amostras com 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal em relação ao sentido da laminação.

Pode-se observar a partir da Figura 35 que a laminação a frio causou deformação plástica do material provocando o alongamento ou achatamento das bandas de ferrita e austenita, que vai se tornando maior com o aumento da deformação ou da redução de espessura por laminação a frio.

Na Tabela 8 e na Figura 36 são apresentadas as espessuras das bandas ferríticas e auteníticas medidas para o metal de base (0% de redução de espessura) e para as amostras laminadas com 10%, 30% e 50% de redução de espessura.

Tabela 8: Espessuras das bandas ferríticas e auteníticas para as amostras com as diferentes reduções de espessura por laminação a frio.

Redução Espessura	Espessura Austenita (μm)		Espessura Ferrita (μm)	
	Long	Trans	Long	Trans
0%	13 ± 5	11 ± 3	18 ± 6	12 ± 4
10%	10 ± 3	9 ± 3	15 ± 5	10 ± 5
30%	9 ± 3	8 ± 3	12 ± 5	9 ± 4
50%	6 ± 2	7 ± 2	6 ± 3	6 ± 3

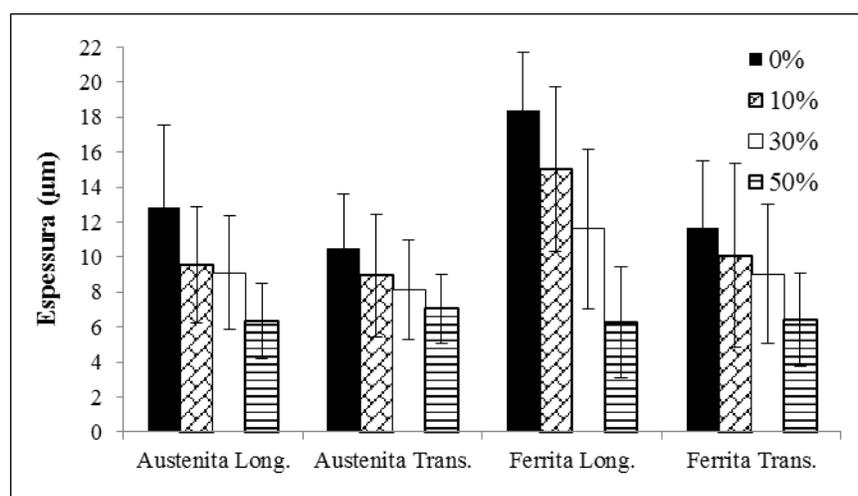


Figura 36: Espessuras das bandas ferríticas e austeníticas, longitudinais e transversais, para amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio.

Os resultados da Figura 36 evidenciam ocorrência de redução de espessura ou achatamento das bandas austeníticas e ferríticas com o aumento da deformação plástica, indicando um maior achatamento para a ferrita, o que também foi relatado em outros trabalhos (Bassani *et al.*, 2013; Ran *et al.*, 2016; Elhoud *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2011). Tal fato pode ser explicado pelas diferentes características de deformação dessas duas fases. A ferrita possui estrutura cristalina CCC e alta energia de defeito de empilhamento (EDE), o que lhe confere boa mobilidade de discordâncias. Já a austenita possui estrutura cristalina CFC e baixa EDE, o que prejudica a movimentação de suas discordâncias (Zhang *et al.*, 2017; Ran *et al.*, 2016; Choi *et al.*, 2011). Assim, a fase de ferrita se deforma por deslizamento, o que causa um grande achatamento de suas bandas, enquanto a fase austenita pode apresentar, além da movimentação de discordâncias, outros modos de deformação, tais como, maclas de deformação, bandas de cisalhamento e formação de martensita induzida por deformação, resultando em alto encruamento e menor achatamento de suas bandas (Aguiar, 2012; Neto, 2016; Gauss, 2015).

Pela Figura 35 é possível observar também que ocorrem mudanças também no aspecto e estrutura da austenita, com o aparecimento de regiões escuras com alta densidade de linhas, que se tornam mais evidentes à medida que vai se aumentando a deformação plástica pela redução de espessura por trabalho a frio. Na Figura 37, que apresenta as microestruturas das amostras laminadas a frio com 10%, 30% e 50% de redução de espessura com maior aumento, é possível observar com mais detalhes essas modificações no aspecto da austenita.

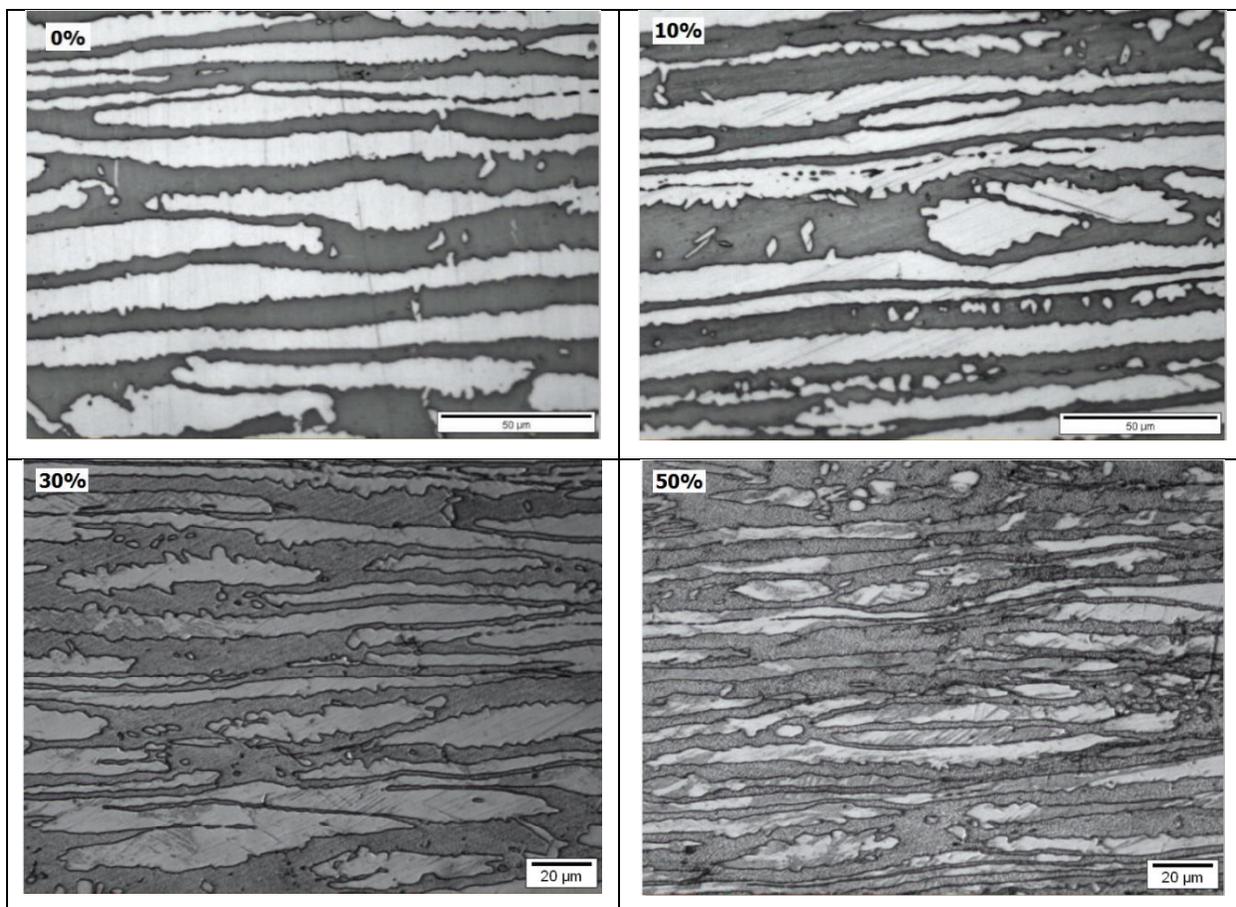


Figura 37: Microestruturas das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em corte longitudinal.

Para 0% de redução de espessura a austenita se apresenta toda clara e uniforme sem a presença de linhas. Com 10% de redução de espessura pode-se notar a presença de algumas poucas linhas distribuídas na austenita. Com 30% de redução de espessura começam a aparecer regiões escuras na austenita com maior concentração de linhas. Com 50% de redução de espessura observa-se maior quantidade de regiões escuras na austenita, que apresentam maior densidade de linhas.

A avaliação realizada por Microscopia Óptica (MO) não permitiu a identificação exata dos modos de deformação presentes na austenita. Entretanto, a literatura indica que para a austenita com baixos graus de deformação, até 30% de redução de espessura por trabalho a frio, predominam como mecanismos de deformação a movimentação de discordâncias, maclas de deformação e bandas de cisalhamento. Para graus de deformação mais altos predomina a formação de martensita induzida por deformação (Baldo *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2013; Ran *et al.*, 2016; Choi *et al.*, 2011).

Diversos estudos mostraram que a austenita presente nos aços inox duplex se torna termodinamicamente instável quando submetida à deformação plástica à temperatura ambiente, se transformando em martensita induzida por deformação (Tavares *et al.*, 2006; Baldo *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2012; Cho *et al.*, 2013; Choi *et al.*, 2011; Pardal *et al.*, 2015; Ran *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2014; Tavares *et al.*, 2006).

Segundo a literatura a deformação plástica causada pelo trabalho frio causa também refinamento do material, que se dá em função do alongamento e quebra dos grãos (Baldo *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2013; Tavares *et al.*, 2006; Gauss, 2015; Neto, 2016; Choi *et al.*, 2011). Entretanto, os contornos dos grãos não puderam ser evidenciados pelo ataque da microestrutura e técnicas de análise utilizadas.

5.3 - Avaliação da microdureza do metal de base e das amostras laminadas

Os resultados de microdureza do metal de base (0%) e das amostras laminadas a frio (10%, 30% e 50% de redução de espessura), realizados em cortes longitudinal e transversal (sem priorização de fases), estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 38.

Tabela 9: Microdurezas (Hv) das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal.

Redução Espessura	Dureza (Hv)	
	Longitudinal	Transversal
0%	258 ± 11	256 ± 10
10%	313 ± 19	322 ± 11
30%	388 ± 16	386 ± 13
50%	424 ± 21	426 ± 20

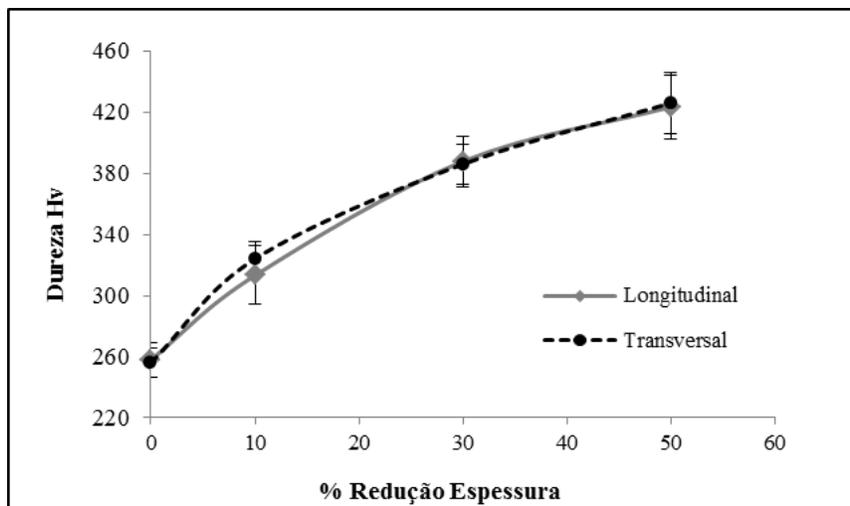


Figura 38: Durezas (Hv) das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, em cortes longitudinal e transversal.

Os resultados apresentados na Figura 38 indicam a ocorrência de um aumento na dureza total do material à medida que se aumentou a redução de espessura por trabalho a frio. Tais resultados são esperados já que a deformação plástica causa a movimentação de discordâncias, que se avolumam causando o encruamento do material. Vários autores verificaram aumento de dureza para aços inoxidáveis duplex deformados por trabalho a frio (Baldo *et al.*, 2013; Bassani *et al.*, 2013; Ran *et al.*, 2016).

Observa-se ainda que o aumento da dureza foi mais pronunciado entre 0% e 10% de redução de espessura por laminação a frio. De 10% a 30% de redução de espessura houve uma redução da taxa de aumento da dureza, que foi ainda menor no intervalo de 30% a 50% de redução de espessura. Resultados semelhantes foram encontrados por Baldo *et al.* (2010) e Bassani *et al.* (2013) estudando o impacto do trabalho a frio sobre aços *lean duplex*. Verificaram que para baixas taxas de deformação, até 20% de redução da espessura, a dureza aumenta rapidamente. Com o aumento da taxa de deformação a dureza continua aumentando com a redução da espessura, porém numa menor taxa. Compararam os resultados de dureza com o teor de martensita α' determinado para cada grau de redução de espessura e concluíram que para baixas taxas de deformação, o processo de endurecimento está associado a um aumento na densidade de deslocamento. Para maiores deformações a energia associada ao processo de deformação foi principalmente dedicada à transformação martensítica.

5.4 - Caracterização das amostras laminadas e soldadas

5.4.1 - Caracterização microestrutural das amostras laminadas e soldadas

As amostras com energia de soldagem I apresentaram uma penetração de cordão de solda de $4,3 \pm 0,4$ mm e as amostras com energia de soldagem II apresentaram uma penetração de cordão de solda de $3,3 \pm 0,4$ mm. Não foi observada diferença significativa na penetração do cordão de solda em função do grau redução de espessura por laminação a frio para nenhuma das condições de soldagem. Na Figura 39 são ilustrados os cordões de solda de duas amostras indicando a penetração do cordão de solda.

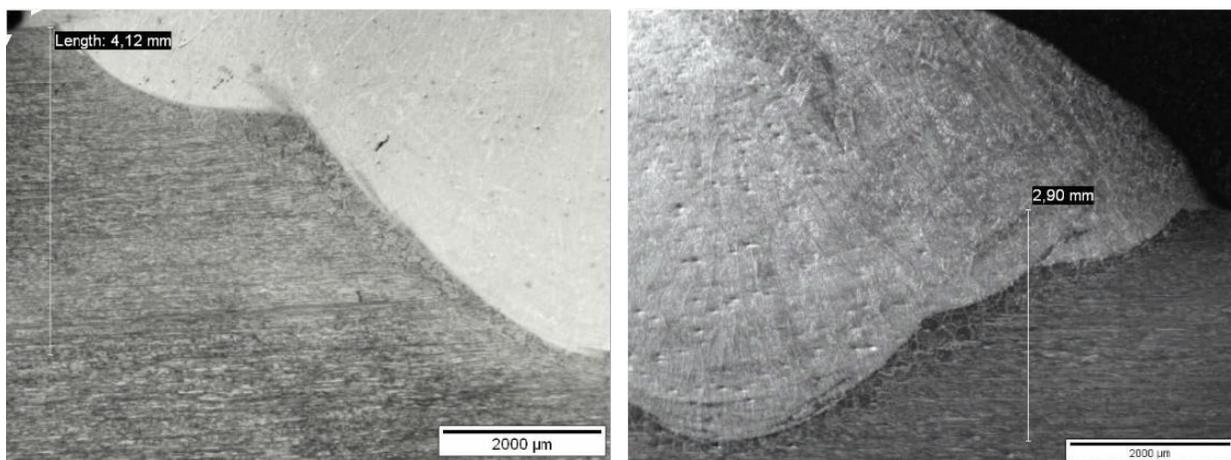


Figura 39: Imagem dos cordões de solda das amostras (a) 10% I e (b) 50% II

O emprego de uma maior energia de soldagem acarreta menor velocidade de resfriamento e maior distribuição térmica ao longo da junta, resultando em uma maior penetração do cordão de solda para a condição de soldagem I.

Para todas condições avaliadas, amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias de soldagem I e II, foi observado a formação das seguintes regiões com microestruturas diferenciadas na junta soldada: Zona Fundida (ZF), Zona Termicamente Afetada (ZTA), que se dividiu ainda em Zona Termicamente Afetada à Temperatura Elevada (ZTATE) e Zona Termicamente Afetada à Temperatura baixa (ZTATB),

Metal Base em região próxima à solda (MB PS) e Metal Base em região afastada (longe) da solda (MB LS). Nas Figuras 40 a 43 são apresentadas as micrografias obtidas por MO para todas as amostras soldadas.

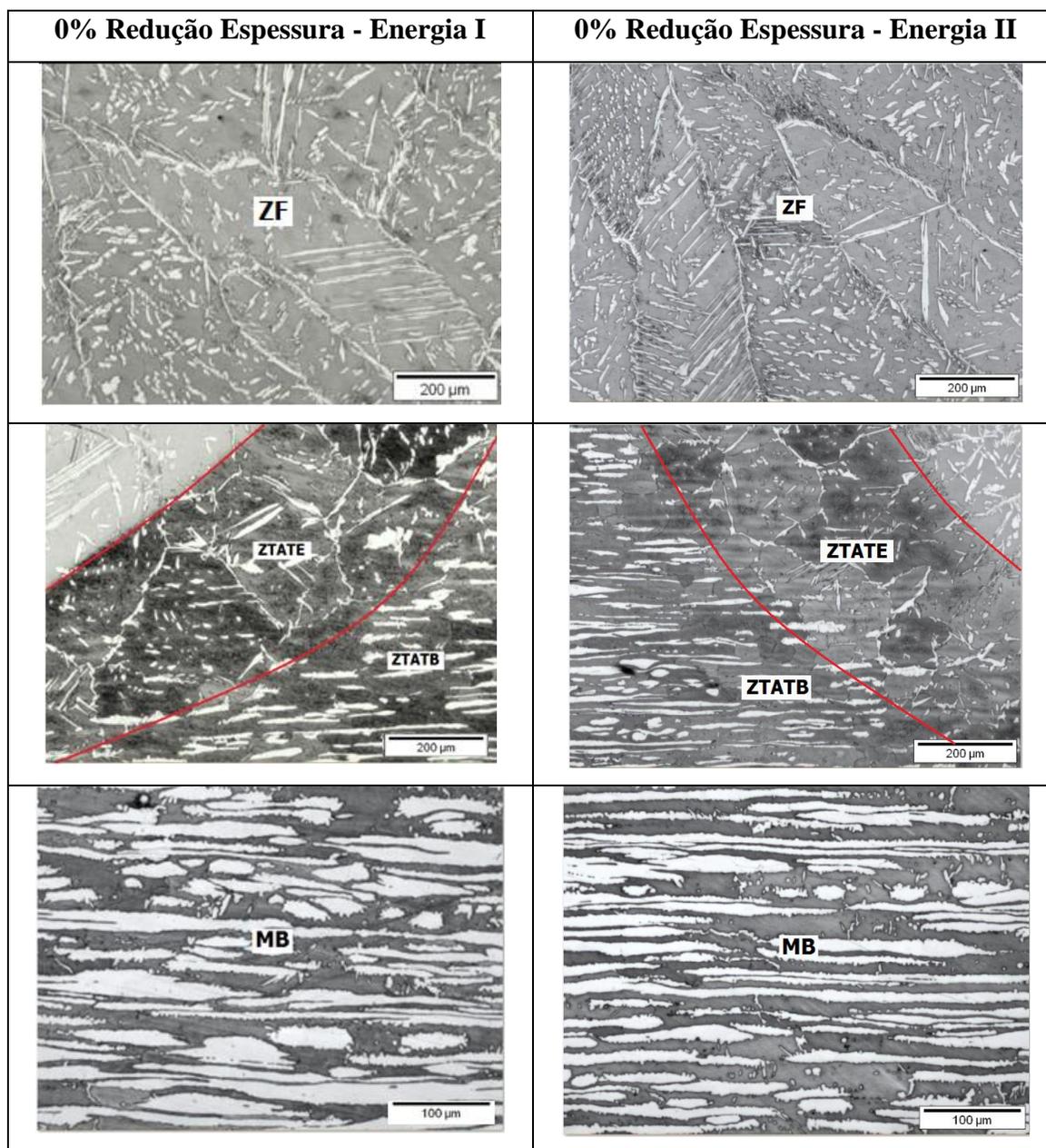


Figura 40: Microestruturas das amostras sem laminação (0% de redução de espessura) soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.

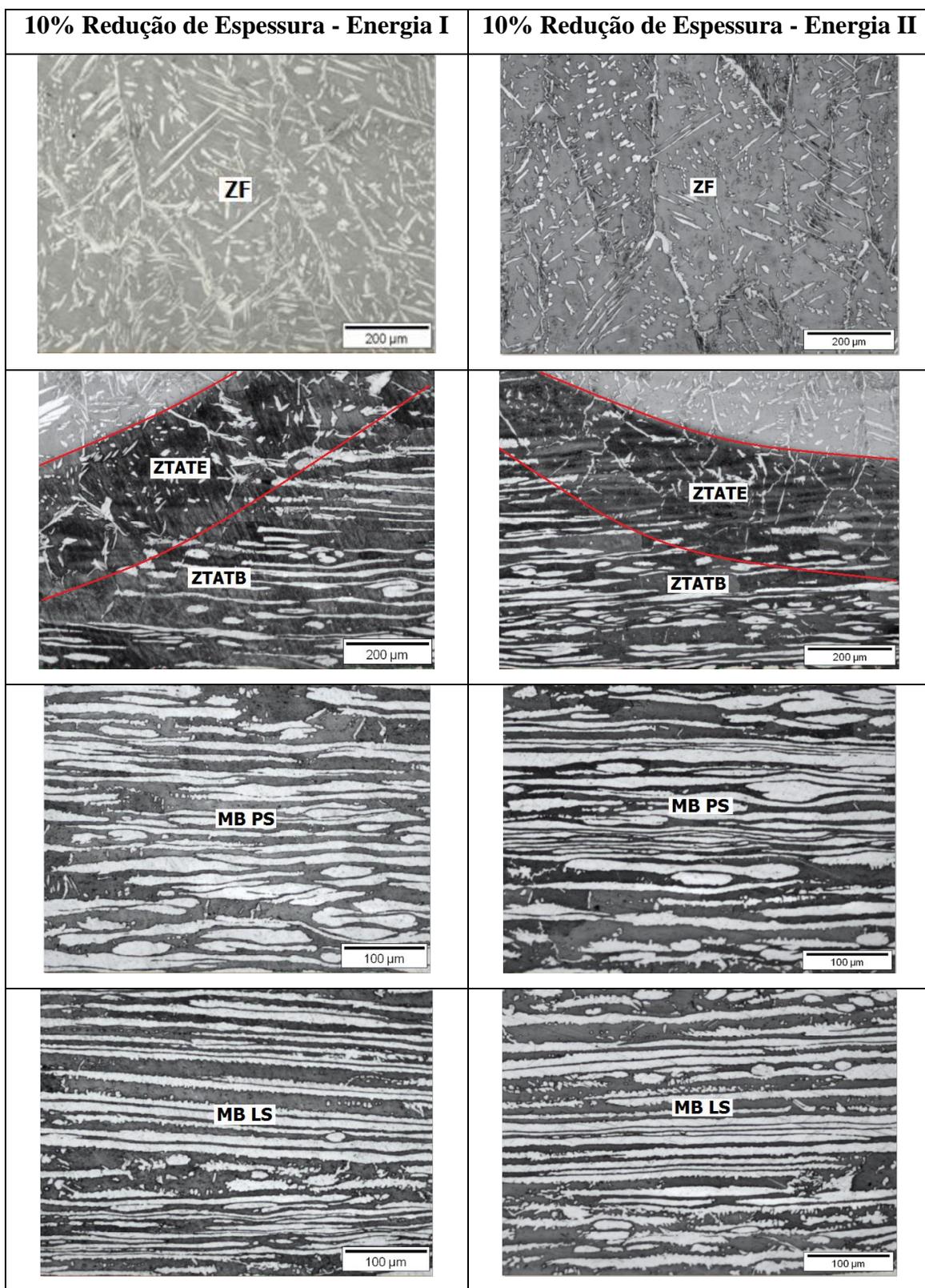


Figura 41: Microestruturas das amostras com 10% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.

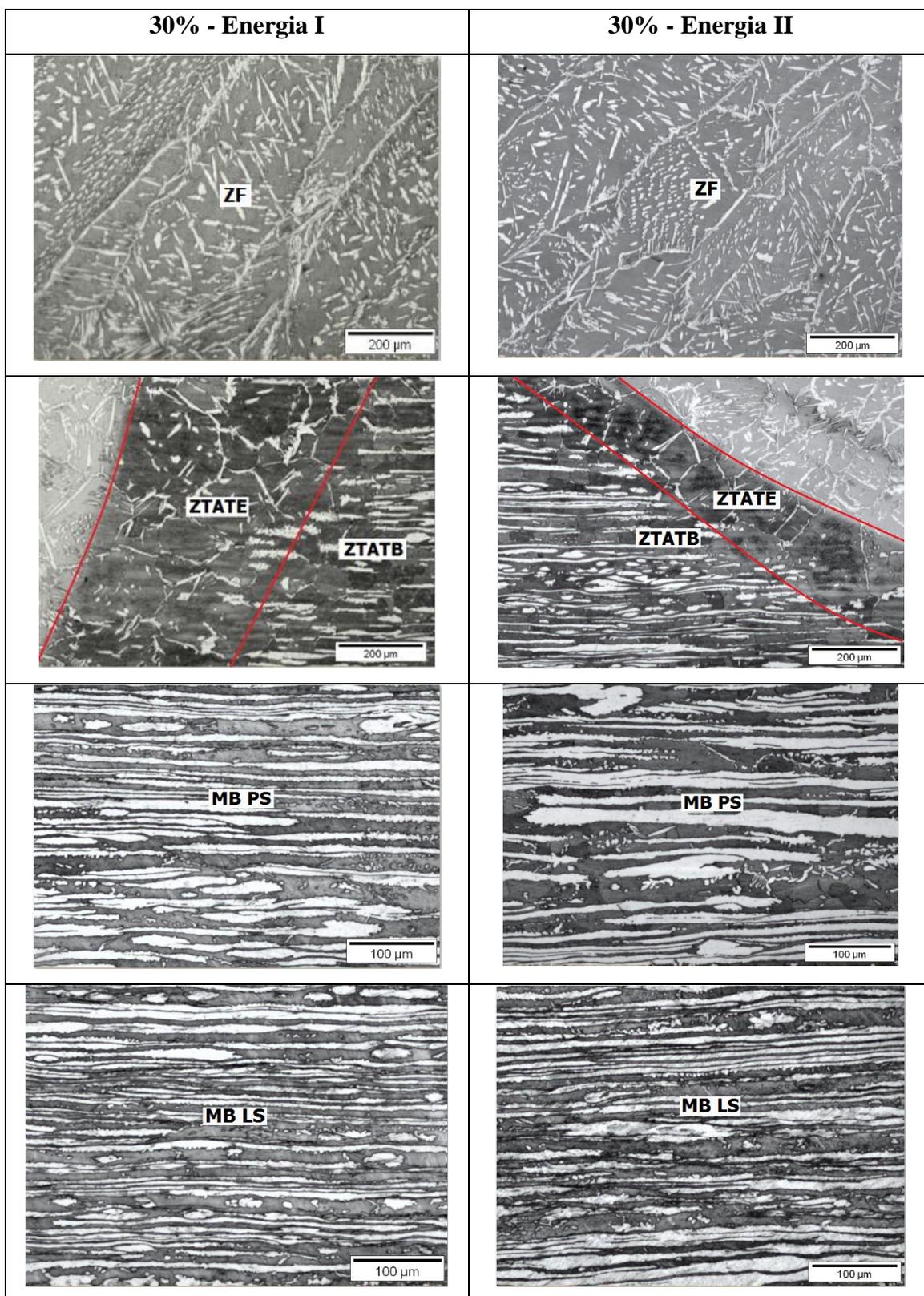


Figura 42: Microestruturas das amostras com 30% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.

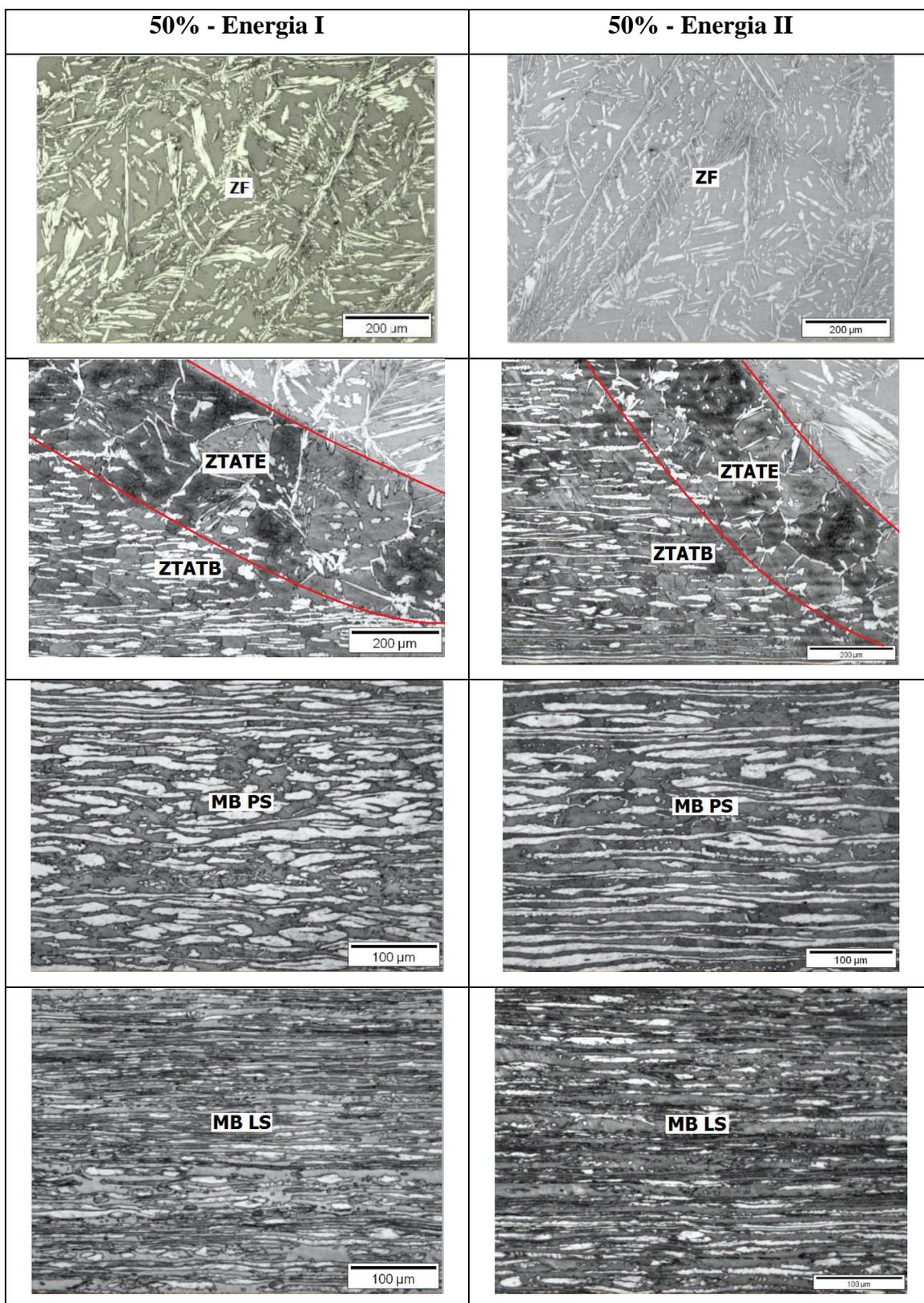


Figura 43: Microestruturas das amostras com 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias I e II, mostrando as regiões ZF, ZTA e MB.

Para todos os conjuntos soldados a Zona Fundida apresentou grão colunares ferríticos típicos, com austenita nas suas três formas de precipitação; austenita intergranular, placas de Widmanstätten e austenita intragranular. A região da ZTA mais próxima da linha de fusão (ZTATE) apresentou crescimento do grão ferrítico e austenita com morfologia diferente da apresentada pelo metal de base. Em função das temperaturas alcançadas durante a soldagem, as ilhas de austenita presentes no metal de base se solubilizam na austenita e durante o resfriamento voltam a se precipitar, inicialmente a partir dos contornos de grão formando a austenita intergranular, depois crescendo como placas de Widmanstätten e finalmente nucleando e crescendo no interior do grão ferrítico formando a austenita intragranular. Na região da ZTA mais afastada da solda (ZTATBE), foi observado crescimento de grão (menor que na ZTATE) e uma pequena redução na quantidade de austenita, mas sem mudança na sua morfologia em relação ao metal de base (Guo *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2012; Jebaraj *et al.*, 2017; Tan *et al.*, 2011 Verma *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016).

Na Tabela 10 e na Figura 44 são apresentadas as larguras médias da ZTA para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias de soldagem I e II.

Tabela 10: Largura média da ZTA para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias de soldagem I e II.

Redução Espessura	Largura ZTA (μm)	
	Energia I	Energia II
0%	533 \pm 137	496 \pm 101
10%	593 \pm 195	415 \pm 118
30%	591 \pm 152	460 \pm 113
50%	588 \pm 182	437 \pm 136

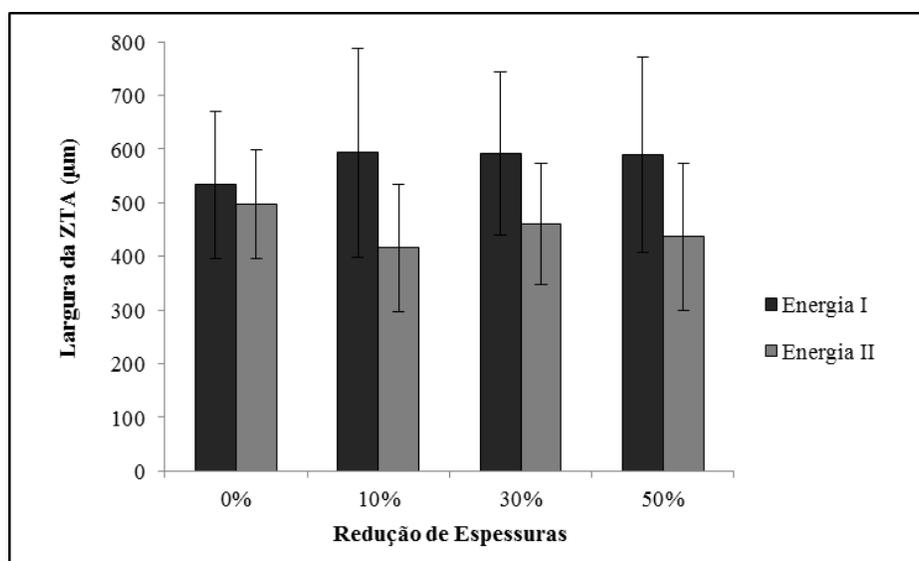


Figura 44: Largura média da ZTA para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com as energias de soldagem I e II.

As médias encontradas sugerem que o emprego da energia de soldagem I gerou uma ZTA mais larga que a energia de soldagem II. Uma maior energia de soldagem acarreta menor velocidade de resfriamento, levando a uma maior penetração do cordão de solda para a condição de soldagem I fazendo com que uma maior área do material, próximo à zona de fusão, alcance temperatura suficiente para que ocorram as alterações microestruturas típicas da ZTA, promovendo uma ZTA mais alargada.

Na Tabela 11 e na Figura 45 são apresentados os teores médios de austenita determinados para a ZF e ZTA de cada uma das amostras.

Tabela 11: Percentual de austenita formada na ZF e ZTA das amostras após soldagem.

Amostra	Energia Soldagem I		Energia Soldagem II	
	ZTA (%)	ZF (%)	ZTA (%)	ZF (%)
0%	13 ± 2	26 ± 8	7 ± 1	16 ± 9
10%	9 ± 2	19 ± 4	8 ± 1	9 ± 2
30%	10 ± 2	18 ± 2	8 ± 2	10 ± 4
50%	11 ± 2	22 ± 7	6 ± 1	17 ± 4

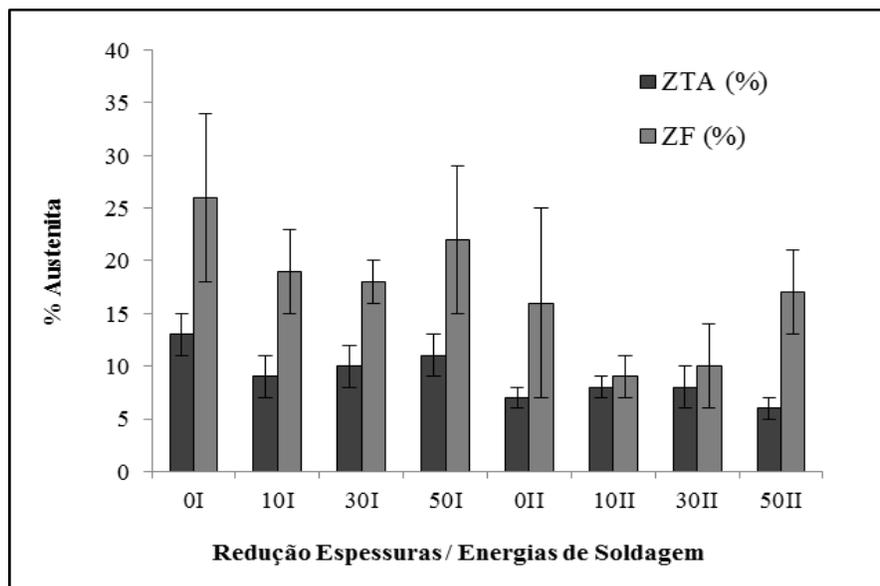


Figura 45: Teor de austenita na ZTA e ZF das amostras laminadas e soldadas.

Tanto a ZF quanto a ZTA apresentaram alta ferritização, com um conteúdo de ferrita bem acima do recomendado para aços austeníticos duplex (35 - 65%) pelas normas Norsok M-630 (2004) e NACE MR 0178 / ISO 15156-3 (2001). A quantidade de austenita formada na ZF é maior que a formada na ZTA devido ao metal de soldagem apresentar maior %Ni, um elemento gamagênico que favorece a formação da austenita.

Ocorreu maior precipitação de austenita na ZF das amostras soldadas com energia I que para as soldadas com energia II, para todas as reduções de espessura por laminação a frio. É amplamente indicado na literatura que uma maior energia de soldagem acarreta menor velocidade de resfriamento, o que favorece a precipitação de austenita na ZF dos AID (Faria *et al.*, 2010; Ciofu *et al.*, 2010; Menezes *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2016; Brytan *et al.*, 2016; Jebaraj *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2017). Observa-se ainda para a ZF que, para as duas condições de soldagem, as amostras com 10 e 30% de redução de espessura por laminação a frio apresentaram teores de austenita na ZF bem inferiores que os apresentados para a amostra não laminada. Ao contrário, as amostras com 50% de redução de espessura apresentaram resultados estatisticamente similares aos da amostra não laminada.

Os resultados obtidos para a ZTA indicam ocorrência de menor percentual de austenita para as amostras soldadas com a condição II, que usou menor energia de soldagem, levando a uma maior velocidade de resfriamento, que ocasionou menor precipitação de austenita. Não foi observada diferença significativa dos teores de austenita obtidos para as amostras com os diferentes graus de encruamento.

Todas as amostras soldadas apresentaram indícios de precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) no interior do grão ferrítico da ZTA, conforme pode ser observado nas Figuras 46 e 47.

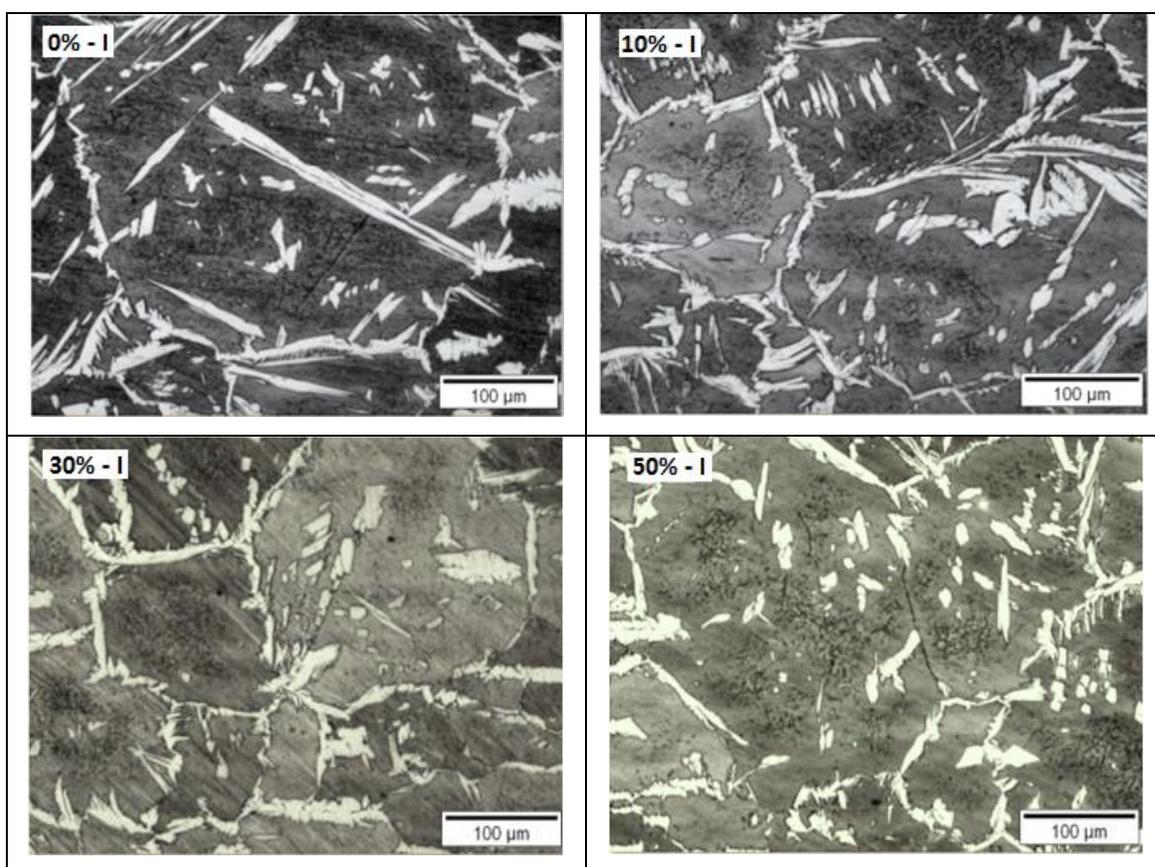


Figura 46: Microestruturas das amostras com energia de soldagem I e com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, evidenciando a precipitação de nitretos.

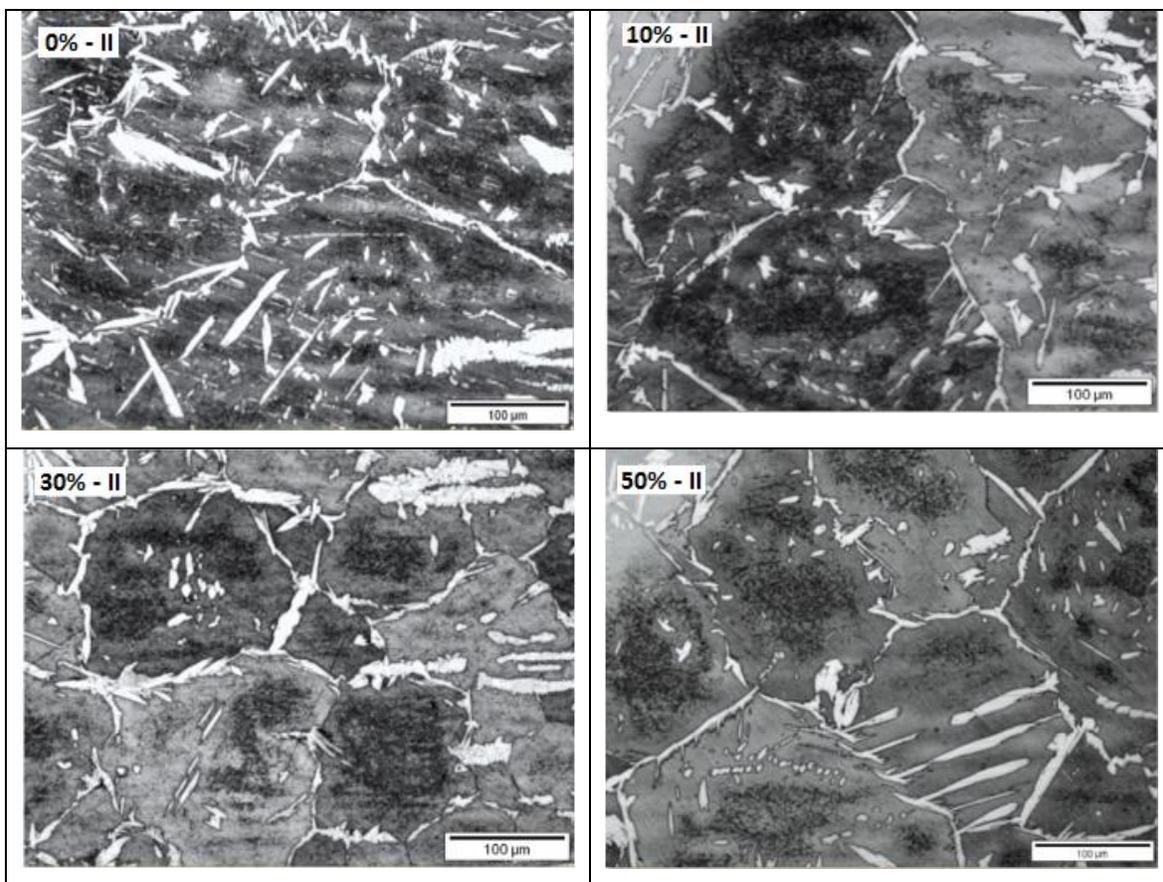


Figura 47: Microestruturas das amostras com energia de soldagem II e com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, evidenciando a precipitação de nitretos.

A precipitação de nitretos de cromo foi visivelmente maior para as amostras soldadas com energia de soldagem II. Vários trabalhos mostraram que durante o resfriamento do conjunto soldado o N se difunde para a austenita em precipitação e quanto menor a quantidade de austenita precipitada maior é o teor remanescente de N na ferrita e como o N é praticamente insolúvel na ferrita este se precipita na forma de nitretos de cromo. Logo, quanto menor a energia de soldagem, menor a velocidade de resfriamento e menor será o teor de austenita formada, levando a uma maior precipitação de nitretos (Menezes *et al.*, 2005; Giraldo *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2016; Jebaraj *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

As micrografias apresentadas nas Figuras 41, 42 e 43 revelam microestruturas diferenciadas para o Metal Base (MB) para região próxima à solda (MB PS) e para região afastada da solda (MB LS). A região afastada da solda apresenta microestrutura típica do material deformado plasticamente

pela laminação a frio, discutida no item 5.2. À medida que vai se aproximando da da ZTA, entretanto, observa-se que o material vai se aproximando do seu estado original, as bandas ferríticas e austeníticas vão ficando mais espessas e ocorre redução e/ou eliminação das regiões escuras com alta densidade de linhas na austenita.

Na soldagem de um metal encruado a repartição térmica origina, além das regiões ZF e ZTA, uma região de recozimento do material onde podem ocorrer os fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento de grão, dependendo do tempo e da temperatura a que o material é exposto (Calister, 2012). Em função da repartição térmica gerada na soldagem, a região do MB mais próxima da solda é exposta a temperaturas mais altas e a medida que vai se afastando da solda as temperaturas atingidas vão diminuindo. No recozimento provavelmente ocorreram simultaneamente os fenômenos de recuperação, recristalização e reversão de martensita induzida por deformação para austenita. O ataque realizado não permitiu a visualização dos contornos de grão e avaliação do grau de recuperação e recristalização do material, mas pelas microestruturas observadas para o MB perto e longe da solda, podemos inferir que na região perto da solda ocorreu maior recozimento do material, que ocasionou a eliminação dos defeitos aparentes de deformação e o alargamento das bandas ferríticas e austeníticas

Alguns trabalhos estudaram o efeito do recozimento em AID submetidos a trabalhado a frio. Ran *et al.* (2014) observaram para o AID Cr19 com aproximadamente 67% de redução de espessura que a recristalização de ferrita ocorreu primeiro e que seu crescimento de grãos foi saturado mais rapidamente que o da austenita. A ferrita foi recristalizada a 950°C enquanto a austenita recristalizou a 1250°C. Moallemi *et al.* (2017) observaram para o AID Cr20 com 80% de redução de espessura que a 800°C a α -martensita começa a transformação para o γ -austenita. A 900°C, esta transformação é completa e começa a recristalização da austenita. Zhang *et al.* (2013) descobriram que a fração de austenita diminuiu com o aumento de temperatura porque parte da fase de austenite é transformada em fase ferrita a alta temperatura. Todos eles ainda observaram que a resistência à tração diminuiu, o alongamento aumentou e que o endurecimento por deformação das amostras diminuiu com o aumento da temperatura de recozimento.

5.4.2 - Microdureza das amostras laminadas e soldadas

Os resultados de microdureza obtidos para as amostras laminadas e soldadas com a Energia de Soldagem I e II estão apresentados na a Tabela 12 e na Figura 48.

Tabela 12: Microdurezas (Hv) para as várias regiões das juntas soldadas das amostras, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio, soldadas com energias I e II.

Amostra	Regiões da Junta Soldada				
	ZF	ZTA	MB 1	MB 2	MB 3
0% I	273 ± 6	250 ± 7	255 ± 5	248 ± 7	252 ± 7
10% I	282 ± 9	260 ± 11	293 ± 11	303 ± 14	309 ± 14
30% I	277 ± 7	251 ± 2	311 ± 13	354 ± 8	365 ± 21
50% I	279 ± 8	254 ± 13	338 ± 13	388 ± 15	405 ± 14
0% II	278 ± 4	248 ± 10	251 ± 6	243 ± 12	247 ± 8
10% II	274 ± 5	252 ± 9	308 ± 8	316 ± 11	313 ± 7
30% II	269 ± 14	252 ± 7	355 ± 13	369 ± 15	367 ± 10
50% II	273 ± 8	247 ± 6	379 ± 8	385 ± 12	398 ± 11

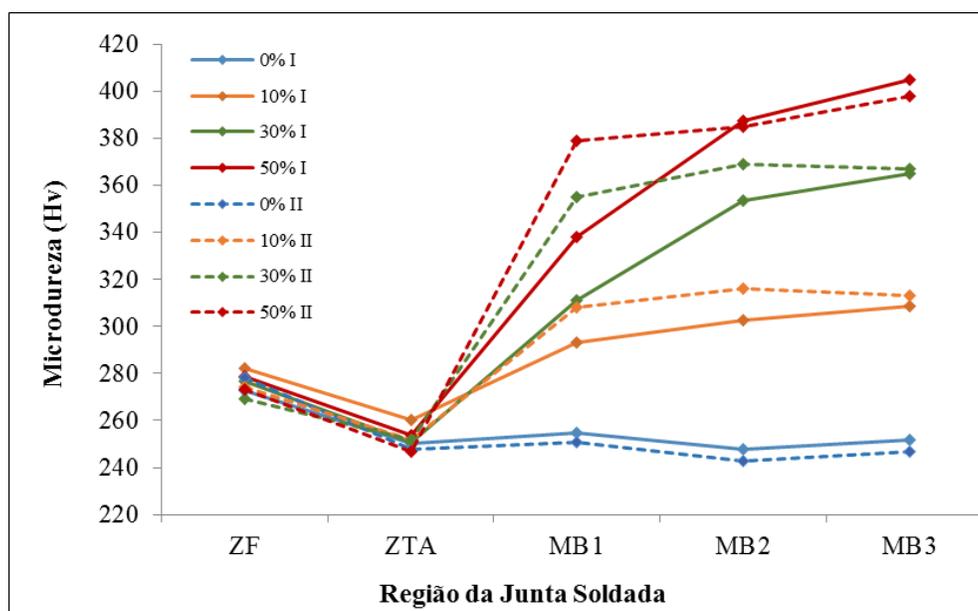


Figura 48: Microdurezas (Hv) para as várias regiões das juntas soldadas com energia de soldagem I e II.

As médias obtidas indicam que a ZF apresentou, para todos os conjuntos soldados com energias I e II, maior dureza que a região de ZTA e que o MB na condição de recebimento (0% redução de espessura por laminação a frio). A maior dureza da ZF se deve à maior quantidade de elementos de liga no metal, principalmente carbono, nitrogênio e cromo.

Observa-se para todas as amostras laminadas e soldadas, com energias I e II, maior microdureza do MB em relação à ZTA e à ZF. A dureza do MB aumentou com o aumento de redução de espessura por laminação a frio. A deformação plástica do material causada pelo trabalho a frio promove defeitos microestruturais, como movimentação de discordâncias, maclas e formação de martensita induzida que promovem o encrimento ou endurecimento do material e quanto maior o grau de deformação aplicada maior será a dureza promovida (Dieter, 1981; Calister, 2012; Baldo *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2013).

Observa-se também para todas as amostras laminadas e soldadas, com energias I e II, a ocorrência da diminuição da dureza do metal base à medida que vai se aproximando da ZTA. Conforme discutido anteriormente esse fenômeno pode ser explicado pelo recozimento do material ocasionado pela repartição térmica gerada na soldagem. Apesar da ocorrência da redução da dureza com a aproximação da ZTA, observa-se para todas as amostras que a dureza permaneceu maior que a dureza do MB sem deformação (0% de redução de espessura) mesmo para o MB 1, ponto mais próximo da ZTA e submetido à maior temperatura, indicando que não houve recristalização completa do material.

Comparando-se os resultados entre as duas condições de soldagem, observa-se uma diferença entre as microdurezas medidas na região MB1, com maiores valores para as amostras soldadas com energia II. Para as demais regiões do metal base (MB2 e MB3) foram encontrados valores mais próximos de microdureza entre as amostras soldadas com energia I e II. Tais resultados indicam que a menor energia de soldagem II gerou maior velocidade de resfriamento e, conseqüentemente, menor recozimento do metal base próximo à ZTA. Tais resultados corroboram os resultados indicados pelos trabalhos de Neto (2016), Gonçalves (2015) e Gauss (2015) ao estudar o impacto de tratamentos térmicos de recozimento na microestrutura e propriedades de AID deformados por trabalho a frio, apresentados em maiores detalhes na revisão bibliográfica (item 3.2.8.6).

5.5 - Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

A seguir, no item 5.5.1 serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos de corrosão; Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC). No item 5.5.2 será apresentada a caracterização microestrutural das amostras após os ensaios de PPC. Por fim, no item 5.5.3 será feita a comparação dos resultados de corrosão e a discussão e justificativa dos mesmos, baseadas em toda caracterização microestrutural realizada, resultados de microdureza e dados da literatura.

5.5.1 – Apresentação dos resultados dos ensaios eletroquímicos de corrosão

5.5.1.1 - Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Na Figura 49 são apresentados os gráficos de OCP gerados para as amostras apenas laminadas, com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%. Nas Figuras 50 e 51 são apresentados os gráficos OCP gerados para as amostras laminadas e soldadas com as energias I e II respectivamente.

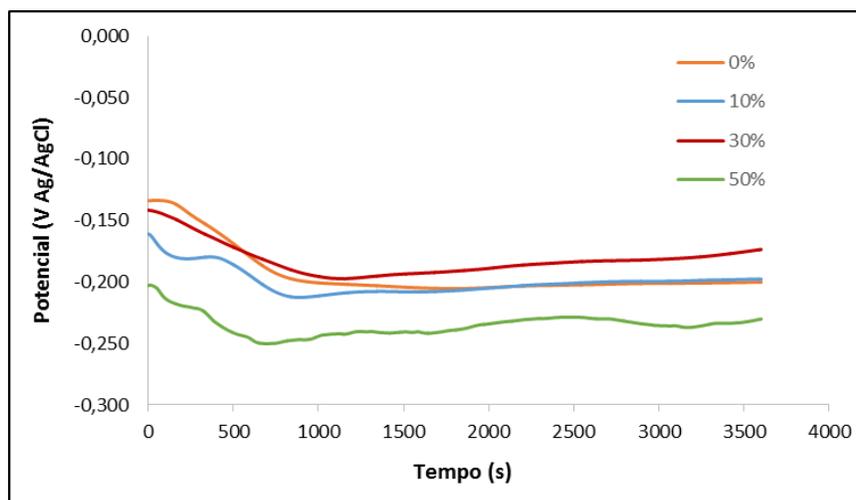


Figura 49: Curvas de OCP das amostras apenas laminadas a frio com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura.

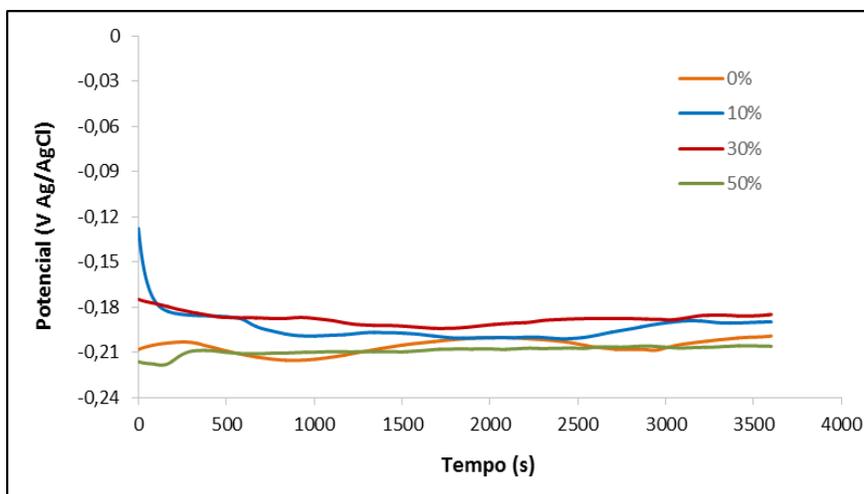


Figura 50: Curvas de OCP das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio e soldadas com a energia I.

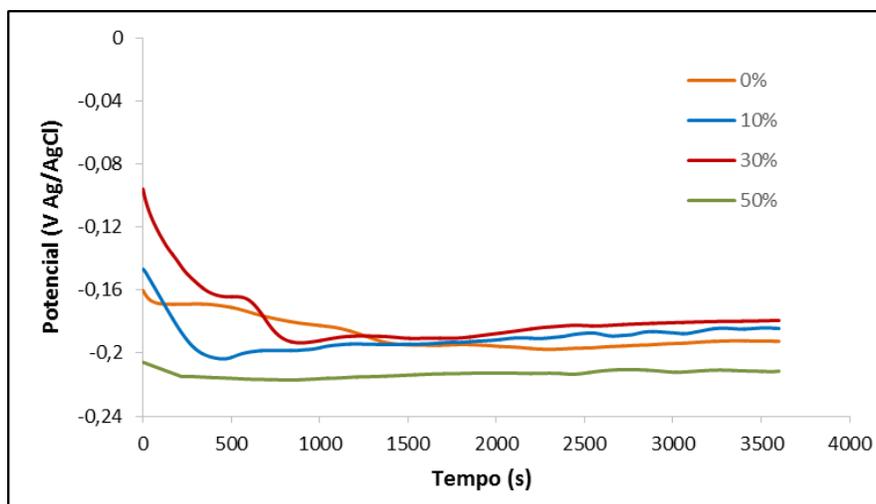


Figura 51: Curvas de OCP das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio e soldadas com a energia II.

A maioria das curvas de OCP, para todas as condições avaliadas, mostraram uma queda inicial do potencial de corrosão com posterior estabilização, situação típica de metais que apresentam camada passiva, com os AID. A queda do potencial é atribuída à dissolução da película de óxido no meio corrosivo (Wolyneç 2003).

Para as amostras apenas laminadas foi observado, em relação à amostra não laminada (0%), aumento do potencial de corrosão para a amostra com 30% de redução de espessura e redução para a amostra com 50% de redução de espessura. Não houve variação significativa para a amostra com 10% de redução de espessura apresentada quando comparada à amostra não laminada (0%).

Para as amostras soldadas com energias I e II foi observado, em relação à amostra não laminada (0%), aumento do potencial de corrosão para as amostras com 10% e 30% de redução de espessura e redução para a amostra com 50% de redução de espessura. Não houve variação significativa entre as energias de soldagem.

5.5.1.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A partir dos dados obtidos nos ensaios de impedância foram gerados os diagramas de Nyquist e de Bode para avaliação do comportamento eletroquímico do sistema metal-solução para todas as condições avaliadas.

Na Figura 52 são apresentados os diagramas de Nyquist gerados para as amostras apenas laminadas com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%. Nas Figuras 53 e 54 são apresentados os diagramas de Nyquist gerados para as amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II respectivamente.

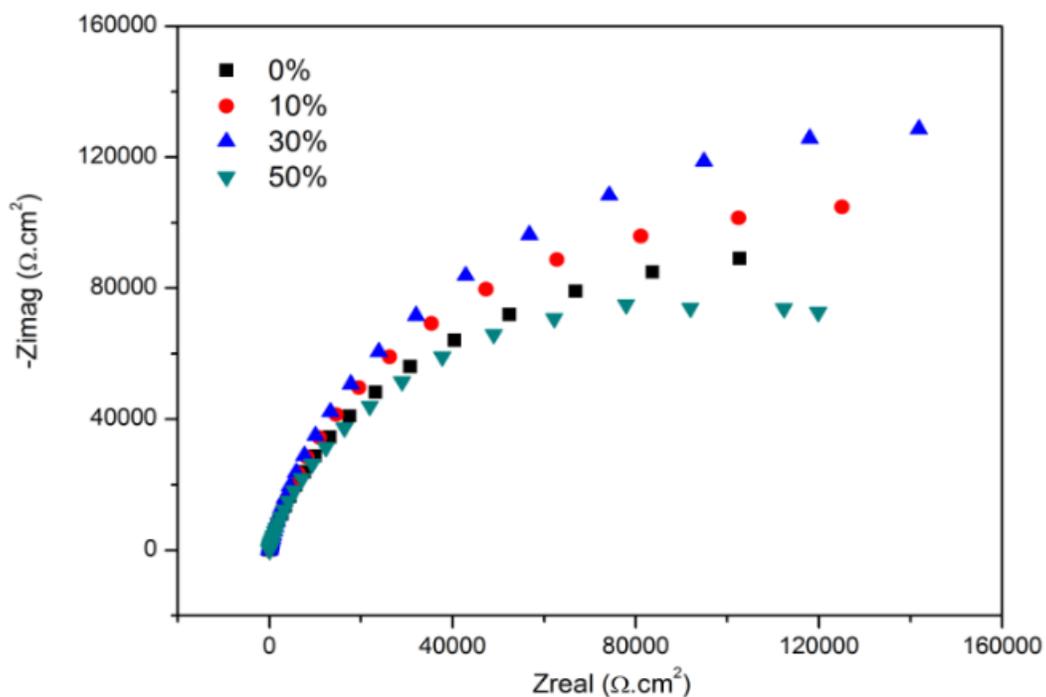


Figura 52: Diagrama de Nyquist das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura.

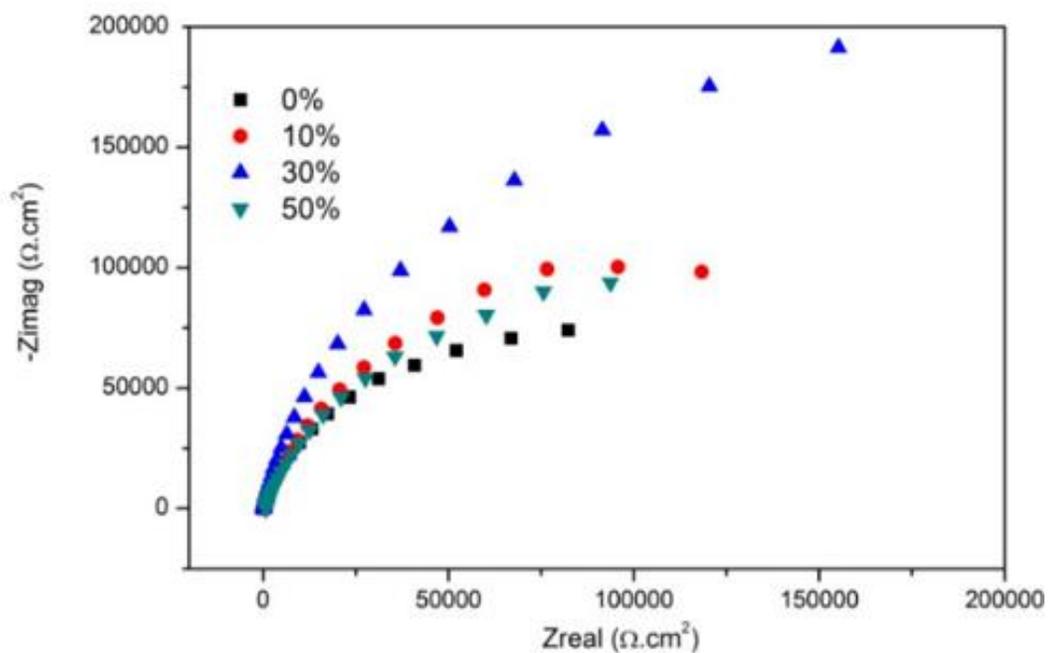


Figura 53: Diagrama de Nyquist das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem I.

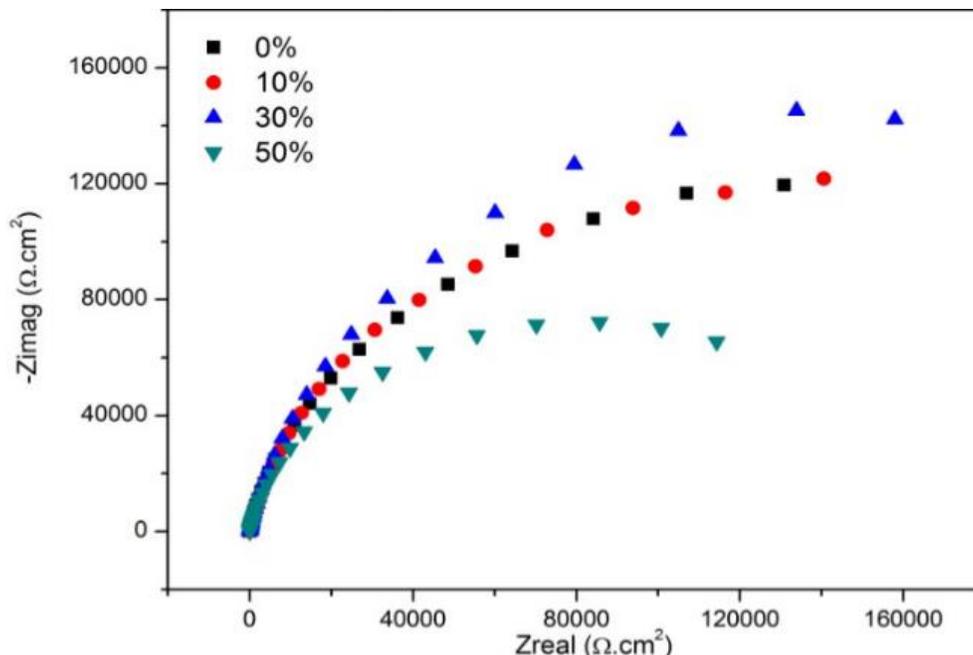


Figura 54: Diagrama de Nyquist das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem II.

No diagrama de Nyquist é apresentada a variação da impedância em função da frequência, que é obtida traçando-se um plano complexo em termos de sua parte real (Z') e imaginária (Z''). Para todas as amostras/condições avaliadas foi observada a formação de um único arco capacitivo (semicírculo). Tal comportamento é característico do processo de transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica que acontece pela corrosão do metal ($\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{\text{N}^+}_{(\text{aq})} + \text{ne}^-$).

O diâmetro do arco capacitivo gerado no diagrama de Nyquist é associado à resistência da camada passiva ao processo de polarização, sendo que quanto maior o diâmetro do arco, maior será a resistência à corrosão do material no meio testado. Comparando-se os diâmetros dos arcos das amostras apenas laminadas, foi observado um aumento da resististência à corrosão para as amostras com 10% e 30% de redução de espessura, em relação à amostra não laminada (0%) e a redução da resistência à corrosão para a amostra com 50% de redução de espessura.

As amostras laminadas e soldadas com a energia I apresentaram aumento similar da resistência à corrosão para as amostras com 10% e 50% de redução de espessura, em relação à mostra não laminada (0%), e um aumento mais significativo para a amostra com 30% de redução de espessura.

Para as amostras laminadas e soldadas com a energia II foi observado comportamento similar para as amostras com 0% e 10% de redução de espessura, aumento da resistência à corrosão para 30% de redução de espessura e redução da resistência à corrosão para 50% de redução de espessura.

Na Figura 55 são apresentados os diagramas de Bode gerados para as amostras apenas laminadas com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%. Nas Figuras 56 e 57 são apresentados os diagramas de Bode gerados para as amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II respectivamente. Os diagramas de Bode apresentam a variação do módulo de impedância com a frequência e a variação do ângulo de fase com a frequência.

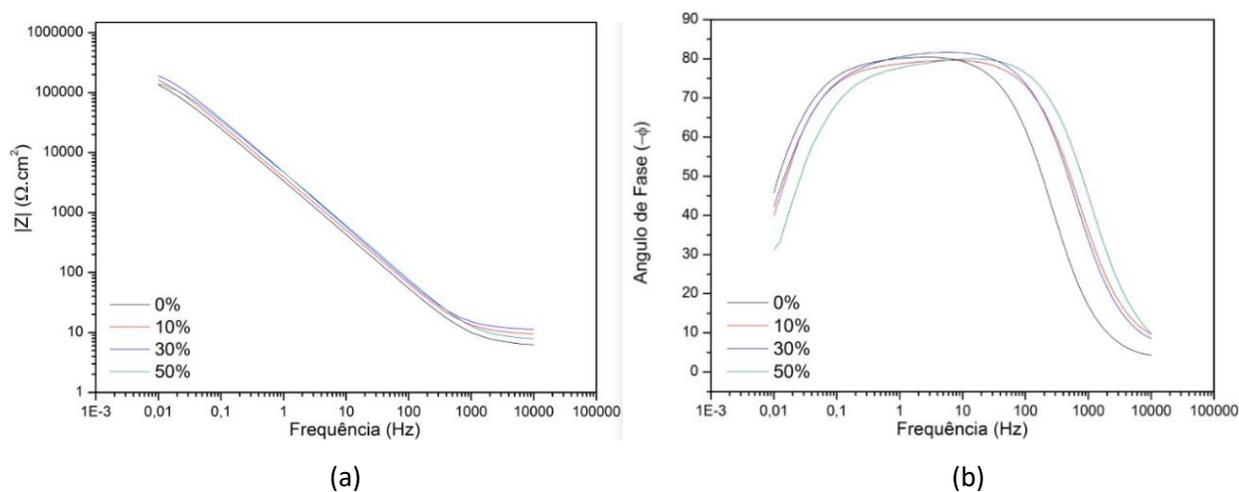


Figura 55: Diagramas de Bode para as amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura: (a) de módulo de impedância e (b) ângulo de fase.

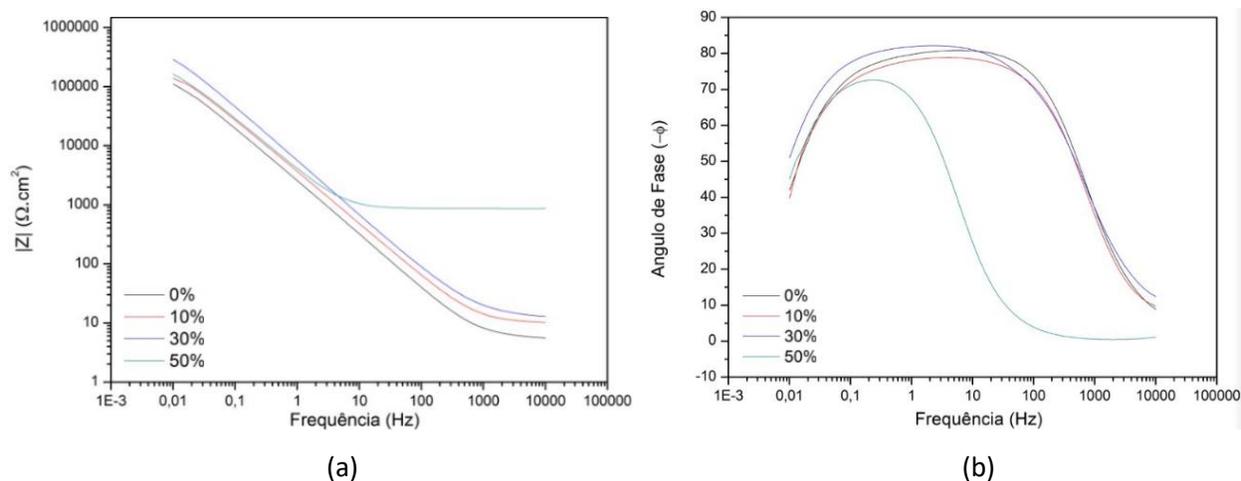


Figura 56: Diagrama de Bode para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem I: (a) de módulo de impedância e (b) ângulo de fase.

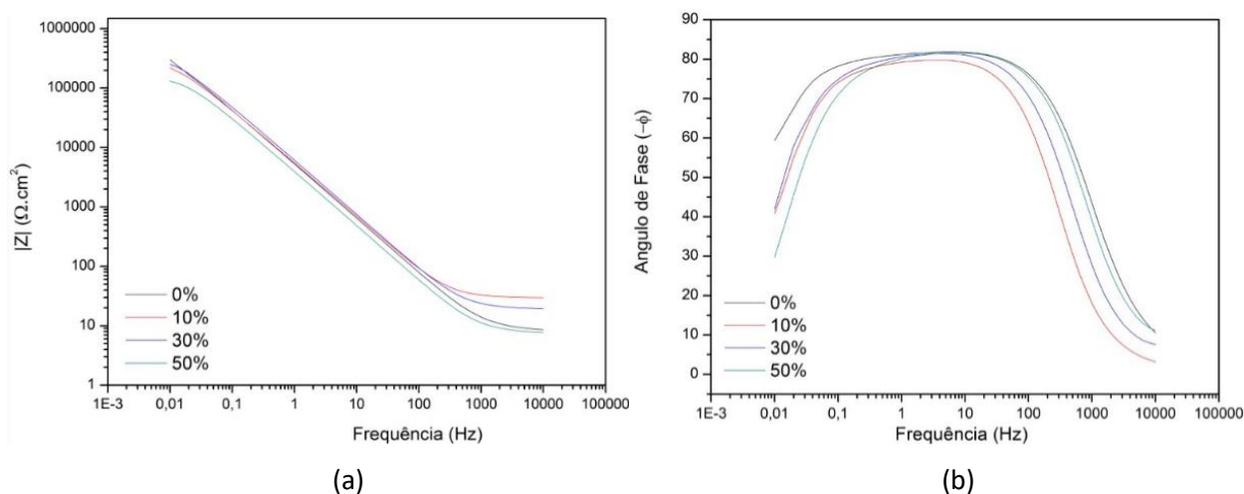


Figura 57: Diagrama de Bode para as amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com a energia de soldagem II: (a) de módulo de impedância e (b) ângulo de fase.

Para todas as amostras/condições testadas foi observada apenas uma inflexão na inclinação das curvas de módulo de impedância versus frequências e apenas único máximo nas curvas de ângulo de fase versus frequência.

Não foi observada variação significativa para os valores de módulo de impedância à baixa frequências e de ângulo de fase das amostras/condições testadas, com excessão da amostra com 50% de redução de espessura por laminação à frio soldada com energia I que apresentou menor ângulo de fase e máximo em frequência mais baixa. Tal resultado indica um comportamento mais resistivo, que promoveu um processo de corrosão mais interno na dupla camada (mais próximo do substrato) e mais intenso.

Os dados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica foram interpretados com base em circuitos elétricos equivalentes, utilizando o programa Zview versão 3.3d para ajuste dos dados experimentais. Foram testados vários circuitos elétricos e o que apresentou melhor correlação com as curvas obtidas foi o circuito com apenas uma constante de fase, constituído pelo arranjo de $([R1 (CPE1 || R2)])$, representado na Figura 58. Nesse circuito R1 representa a resistencia da solução, CPE1 a capacitância da dupla camada, e R2 representa a resistência de polarização na interface.

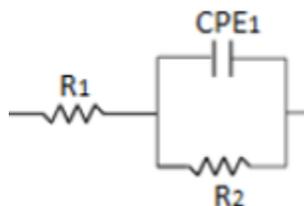


Figura 58: Circuito elétrico equivalente com uma constante de fase.

Este mesmo circuito foi também aplicado em outros trabalhos que estudaram a impedância eletroquímica dos AIDs (Silveira 2013; Sicupira *et al.*, 2016; Jinlong *et al.*, 2016).

Na Tabela 13, são apresentados os parâmetros médios da simulação dos dados de impedância obtidos para as amostras apenas laminadas, com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%, e para as amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II. Os baixos valores do qui-quadrado (X^2) indicam equivalência satisfatória do circuito elétrico adotado nas simulações.

Tabela 13: Parâmetros médios da simulação dos dados de impedância obtidos para as amostras apenas laminadas, com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%, e amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II.

Amostras	Redução	Re ($\Omega.cm^2$)	CPE1 (F.sn-1)	n1 (F.sn-1)	Rp ($\Omega.cm^2$)	X ²
	Espessura (%)					
Apenas Laminadas	0%	13,957	3,255E-05	0,898	277610,0	0,00100
	10%	11,444	4,637E-05	0,905	298966,7	0,00079
	30%	10,435	4,249E-05	0,916	348416,7	0,00144
	50%	78,145	4,102E-05	0,902	235540,0	0,00123
Laminadas e Soldadas Energia I	0%	6,400	1,183E-04	0,903	245305,1	0,00062
	10%	11,493	9,215E-05	0,893	273617,9	0,00081
	30%	25,310	1,228E-04	0,902	308727,2	0,00235
	50%	434,754	8,047E-05	0,906	267584,9	0,00307
Laminadas e Soldadas Energia II	0%	8,997	1,629E-04	0,897	250380,8	0,00273
	10%	31,450	4,869E-05	0,895	302475,0	0,00054
	30%	15,497	1,962E-04	0,895	346260,8	0,00070
	50%	6,811	9,740E-05	0,911	239413,3	0,00071

Na Figura 59 são apresentados os valores médios das Resistências de Polarização (Rp) para as amostras apenas laminadas, com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%, e para as amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II.

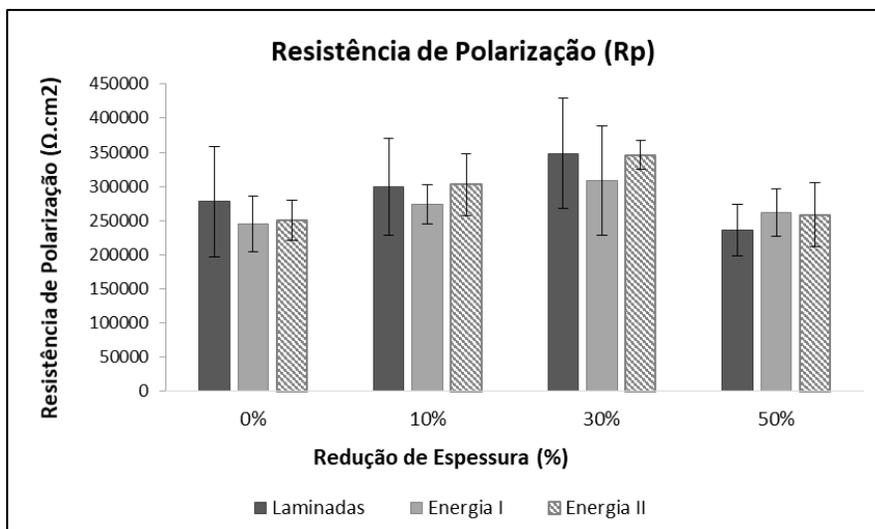


Figura 59: Resistência de Polarização (R_p) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

A Resistência de Polarização (R_p) é uma medida da resistência do filme passivo ao fenômeno de transferência de carga e, conseqüentemente, da resistência à corrosão do material à corrosão no meio estudado.

Comparando-se as médias obtidas para os valores de R_p das amostras apenas laminadas, verifica-se aumento da resistência à corrosão para as com 10% e 30% de redução de espessura por laminação à frio, em relação à amostra não laminada (0%), e redução da resistência à corrosão para a amostra com 50% de redução de espessura.

Para as amostras laminadas e soldadas com energia I foi observado, em relação à amostra não laminada (0%), ligeiro aumento de R_p para as amostras com 10% e 50% de redução de espessura e aumento mais significativo para a amostra com 30% de redução de espessura.

As amostras laminadas e soldadas com energia II apresentaram, em relação à amostra não laminada (0%), aumento da resistência à corrosão para as com 10% e 30% de redução de espessura por laminação a frio. Para a amostra com 50% de redução de espessura não foi verificada variação significativa em relação à amostra não laminada (0%).

5.5.1.3 - Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC)

A partir dos dados gerados nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica e da área obtida para as amostras, foram gerados gráficos do potencial aplicado versus o $\log I / A\text{cm}^{-2}$ (densidade de corrente).

Na Figura 60 são apresentadas as curvas de polarização cíclica geradas para as amostras apenas laminadas com redução de espessuras de 0%, 10%, 30% e 50%. Nas Figuras 61 e 62 são apresentadas as curvas de polarização cíclica geradas para as amostras laminadas e soldadas com as energias de soldagem I e II respectivamente.

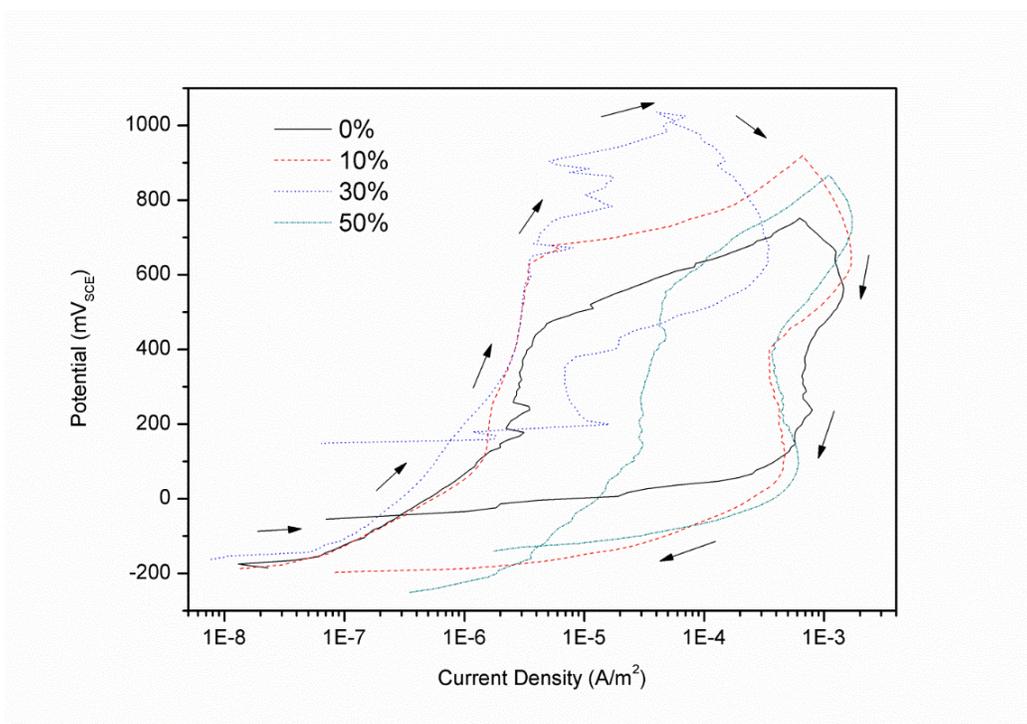


Figura 60: Curvas de polarização cíclica das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura.

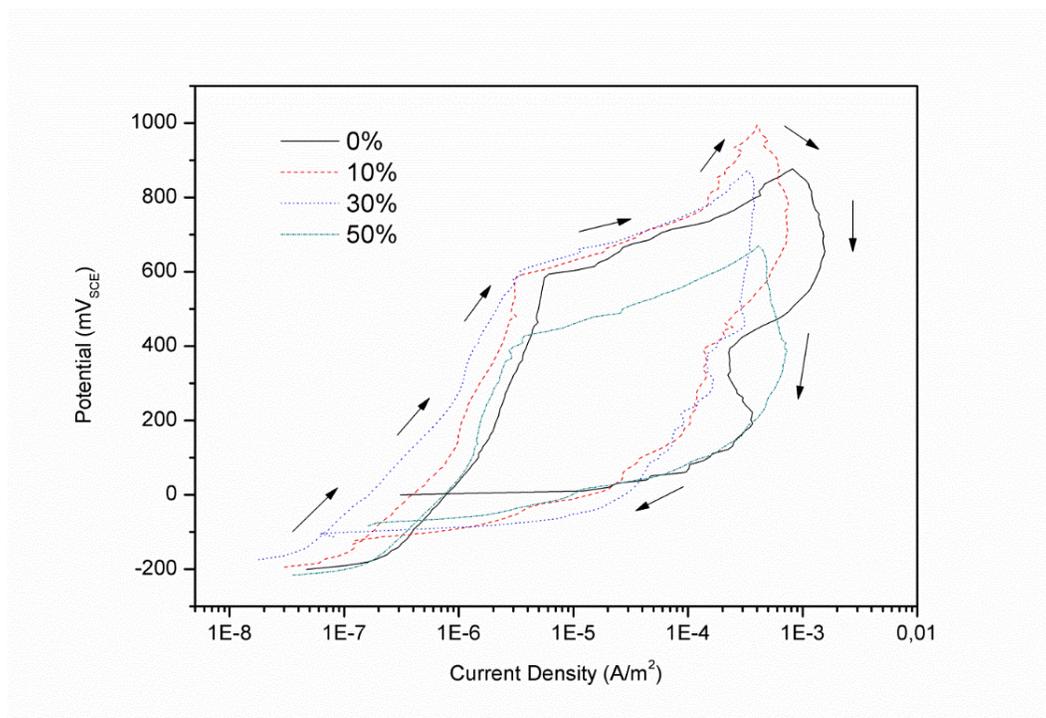


Figura 61: Curvas de polarização cíclica das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com energia de soldagem I.

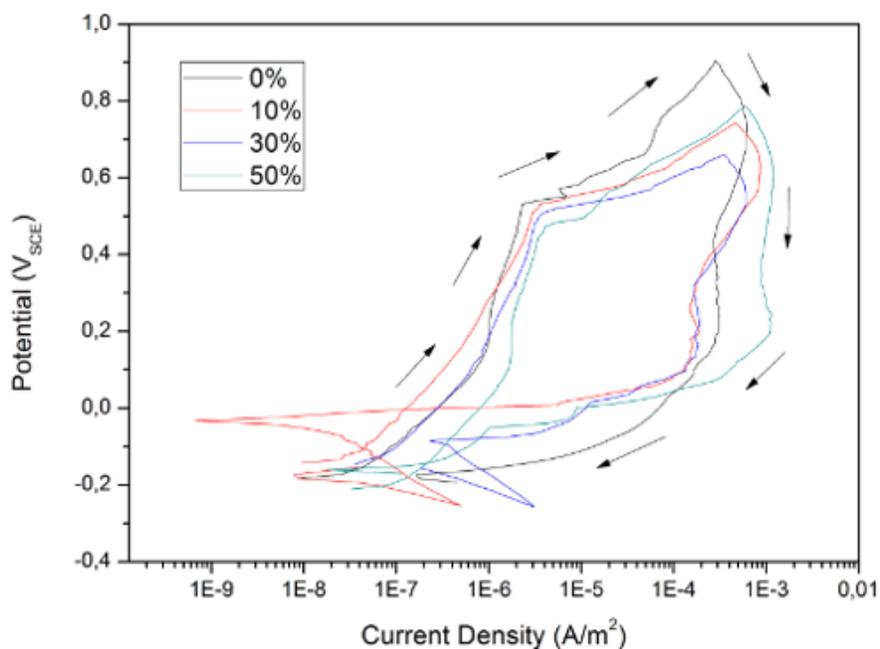


Figura 62: Curvas de polarização cíclica das amostras com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação a frio soldadas com energia de soldagem II.

As curvas de todas as amostras, apenas laminadas e laminadas e soldadas com energia I e II, apresentaram formato característico das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica de aços inoxidáveis. As curvas se iniciaram a partir do potencial de corrosão, que variou entre -150 e -255mV. Com o aumento progressivo do potencial passaram por uma pequena região anódica ativa onde a densidade de corrente cresceu rapidamente, em função da dissolução anódica (corrosão) da película de passivação e/ou do metal. Em seguida atingiram a chamada região anódica passiva, entre 10^{-4} e 10^{-6} A/m², onde sofreram redução da densidade de corrente em função da formação de película passiva protetora superficial. Com o contínuo aumento do potencial foi atingida a região anódica transpassiva, em potenciais entre 425 e 640mV, onde ocorreu a desestabilização e quebra da película passiva levando à formação do pite, o que gerou um aumento brusco na densidade de corrente. Quando foi atingida a corrente de 10^{-3} A/cm², a varredura de potencial foi revertida caminhando para potenciais catódicos, até ser atingido um potencial 200 mV abaixo do potencial de início do teste.

Das curvas de polarização foram extraídos os seguintes parâmetros de corrosão das amostras: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_p), corrente de passivação (i_p) e potencial de proteção (E_{prot}). O E_{corr} é o potencial onde há reversão de corrente catódica para anódica e representa a resistência à corrosão do metal no meio de estudo. O parâmetro i_p é a corrente na região de passivação e o E_p é o potencial onde ocorre quebra da camada passiva e a formação dos pites. O potencial de proteção E_{prot} representa o potencial abaixo do qual o material está imune a ocorrência de pites, sendo o potencial no qual a curva descendente cruza a curva original. Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização cíclica das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e das amostras laminadas e soldadas com as energias I e II.

Amostras	Redução	Ecorr	Ep	ip	Eprot
	Espessura (%)	E(V) Ag/AgCl	E(V) Ag/AgCl	Log I/A/cm ²	E(V) Ag/AgCl
	0	-0,1736	0,6025	-5,3530	-0,0729
Apenas	10	-0,1679	0,6326	-5,4496	-
Laminadas	30	-0,1506	0,6399	-5,4234	0,3227
	50	-0,2554	0,5704	-4,2216	-0,0895
Laminadas	0	-0,1876	0,5901	-5,2322	-0,0064
e Soldadas	10	-0,1864	0,5789	-5,4739	-0,1132
Energia I	30	-0,1592	0,5809	-5,4446	-0,0943
	50	-0,1881	0,4256	-5,6849	-0,027
Laminadas	0	-0,1857	0,5234	-5,6733	0,0099
e Soldadas	10	-0,1884	0,5150	-5,5743	-0,0222
Energia II	30	-0,1653	0,5077	-5,4440	-0,1379
	50	-0,1920	0,3891	-5,4309	-0,0615

Na Figura 63 são apresentados os valores de potencial de corrosão (Ecorr) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e das amostras laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

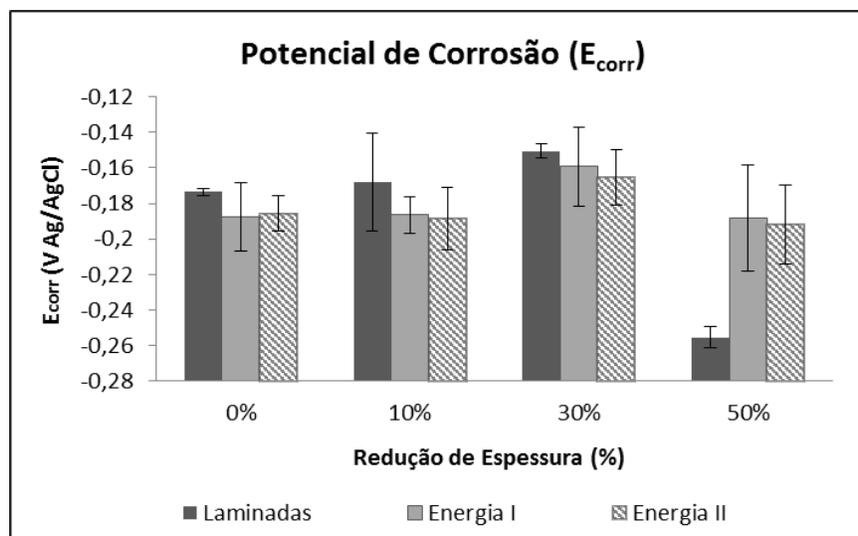


Figura 63: Potencial de Corrosão (E_{corr}) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

Entre as amostras apenas laminadas, não ocorreu variação significativa no E_{corr} da amostra com 10% de redução de espessura em relação à amostra não laminada (0%). A amostra com 30% de redução de espessura apresentou um aumento de E_{corr} em relação à não laminada e a com 50% de redução de espessura apresentou uma redução significativa no valor de E_{corr} .

Para as amostras laminadas e soldadas com Energia I, foi observada uma variação significativa apenas para a amostra com 30% de redução de espessura, que apresentou maior E_{corr} em relação à amostra não laminada (0%). Para as amostras laminadas e soldadas com Energia II, foi observado aumento de E_{corr} para a amostra com 30% de redução de espessura, em relação à amostra não laminada (0%), enquanto que para as amostras com 10% e 50% redução de espessura não foi observada variação significativa.

Comparando as amostras de mesmo grau de redução de espessura por laminação à frio, observou-se que a soldagem causou a redução de E_{corr} para os graus de 0%, 10% e 30% de redução de espessura. Já para o grau 50% de redução de espessura a soldagem promoveu o aumento de E_{corr} .

Na Figura 64 são apresentados os valores de potencial de pite (E_p) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e das amostras laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

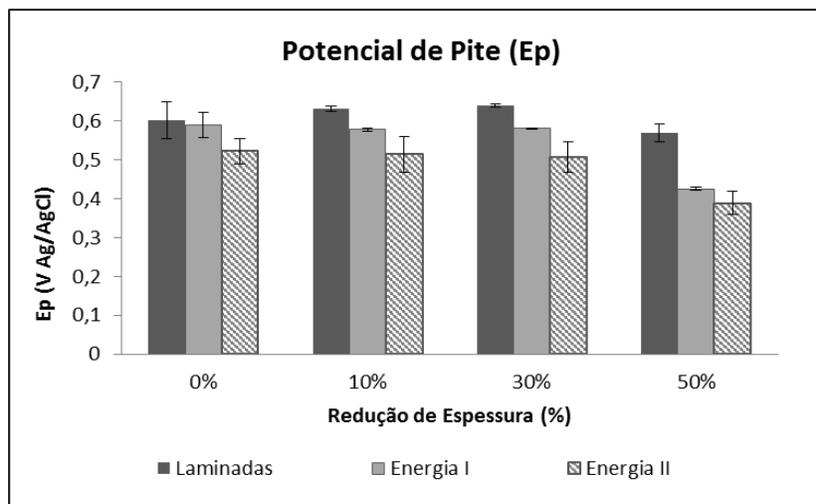


Figura 64: Potencial de Pite (E_p) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

Para as amostras apenas laminadas observou-se ligeiro aumento de E_p para 10% e 30% de redução de espessura, em relação à amostra não laminada (0%), e redução de E_p para 50% de redução de espessura.

As amostras laminadas e soldadas com as energias I e II apresentaram tendência similar, sem variação significativa de E_p entre as amostras com 0%, 10% e 30% de redução de espessura e com redução de E_p para as amostras com 50% de redução de espessura.

Comparando as amostras de mesmo grau de redução de espessura por laminação à frio, foi observado que a soldagem causou redução de E_p para todos os graus de redução de espessura, sendo mais significativa para as amostras com 50% de redução de espessura. Também foi observado, para todos os graus de redução de espessura, que a redução de E_p foi maior para as amostras soldadas com a energia II.

Na Figura 65 são apresentados os valores de corrente de passivação (i_p) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

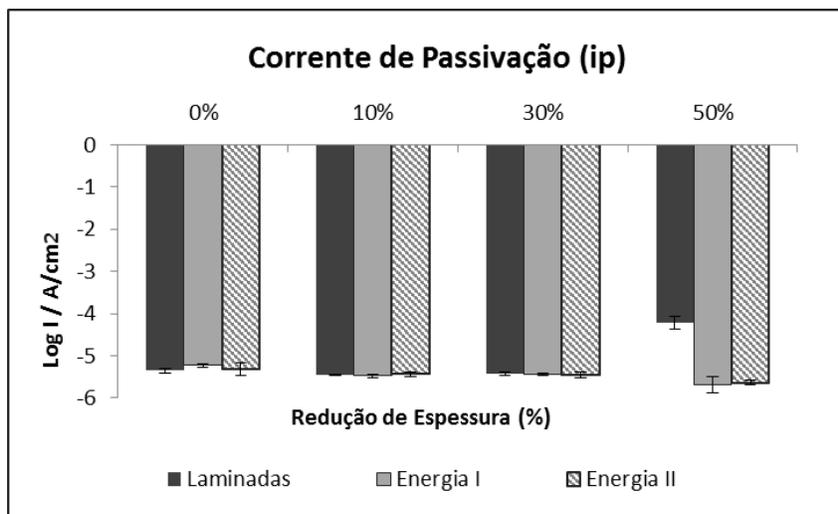


Figura 65: Corrente de passivação (i_p) das amostras apenas laminadas com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

As amostras apresentaram valores de corrente de passivação típicos de aços inoxidáveis, entre 10^{-5} e 10^{-6} A/cm². Somente a amostra apenas laminada com 50% de redução de espessura apresentou i_p na ordem de 10^{-4} .

A corrente de passivação (i_p) nos dá uma noção da eficiência protetiva da camada passiva formada, sendo que quanto menor o valor de i_p mais eficiente e protetora será essa camada.

Os valores de i_p não apresentam variação significativa entre as amostras com 0%, 10% e 30% de redução de espessura (apenas laminadas e laminadas e soldadas com as energias I e II). Para as amostras com 50% de redução de espessura foi observado aumento significativo de i_p para a amostra apenas laminada e ligeira redução de i_p para as amostras soldadas com energia I e II. Para nenhuma condição avaliada houve variação significativa entre as amostras soldadas com energias I e II.

Na Figura 66 são apresentados os valores de potencial de proteção (Eprot) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

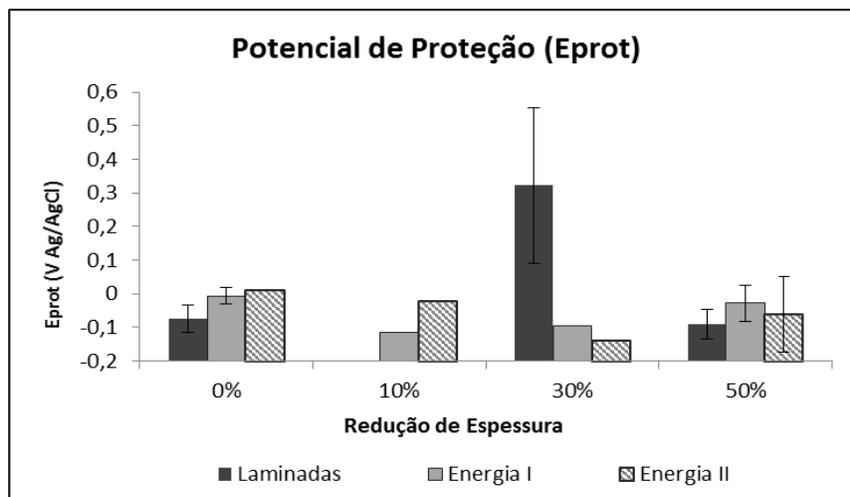


Figura 66: Potencial de proteção (Eprot) das amostras apenas laminadas, com 0%, 10%, 30% e 50% de redução de espessura, e laminadas e soldadas com energias de soldagem I e II.

Conforme já mencionado o Eprot é o potencial no ponto onde a curva descendente de reversão cruza a curva original e representa o potencial abaixo do qual o material está imune a ocorrência de pites.

Todas as amostras submetidas ao teste de polarização cíclica apresentaram curvas com um grande loop de histerese positiva. Aproximadamente metade das replicatas avaliadas apresentou ciclo de histerese aberto, sem um Eprot definido. As amostras que apresentaram ciclo de histerese fechado mostraram baixos valores de Eprot, ligeiramente superiores aos potenciais de corrosão, sem uma tendência clara de variação.

Estes resultados indicam que os pites gerados no aço UNS S32304 em solução salina, para todas as condições testadas (tal qual recebido, apenas laminado e laminado e soldado), têm baixa ou nenhuma capacidade de repassivação e uma vez iniciados eles tendem a se propagar e crescer.

5.5.2 - Caracterização microestrutural das amostras após ensaios de corrosão

Após realização dos ensaios eletroquímicos as amostras foram analisadas por microscopia óptica para visualização dos pites gerados.

Na Figura 67 são apresentados os pites gerados no teste polarização do aço UNS S32304 tal qual recebido (0% de redução de espessura por laminação) e das amostras trabalhadas a frio, com 10%, 30% e 50% de redução de espessura por laminação.

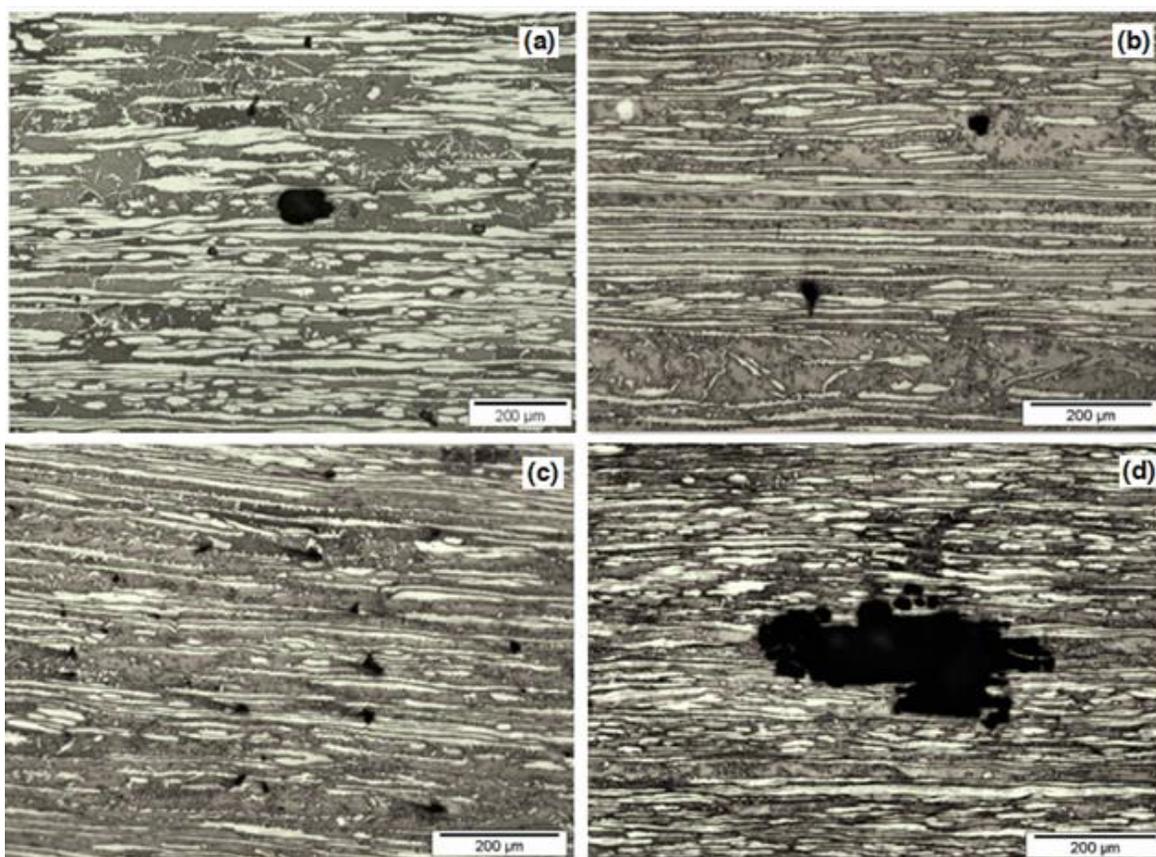


Figura 67: Pites observados nas amostras apenas laminadas com: (a) 0% de redução de espessura, (b) 10% de redução de espessura, (c) 30% de redução de espessura e (d) 50% de redução de espessura.

Para o aço tal qual recebido (Fig. 67a) e para amostras com 10% e 30% de redução de espessura (Fig. 67 (b-c)) os pites ocorreram principalmente na ferrita. Os pites observados nas amostras com

10% e 30% de redução de espessura foram menores que os do aço tal qual recebido. Para a amostra com 50% de redução de espessura foram observados pites maiores que os observados no aço tal qual recebido (Fig. 67 d), e devido ao elevado tamanho dos pites, não foi possível observar a fase de origem para este nível de deformação.

Nas Figuras 68 e 69 são mostrados os pites observados nas amostras soldadas, sem trabalho a frio prévio (0% de redução de espessura), com energias I e II respectivamente.

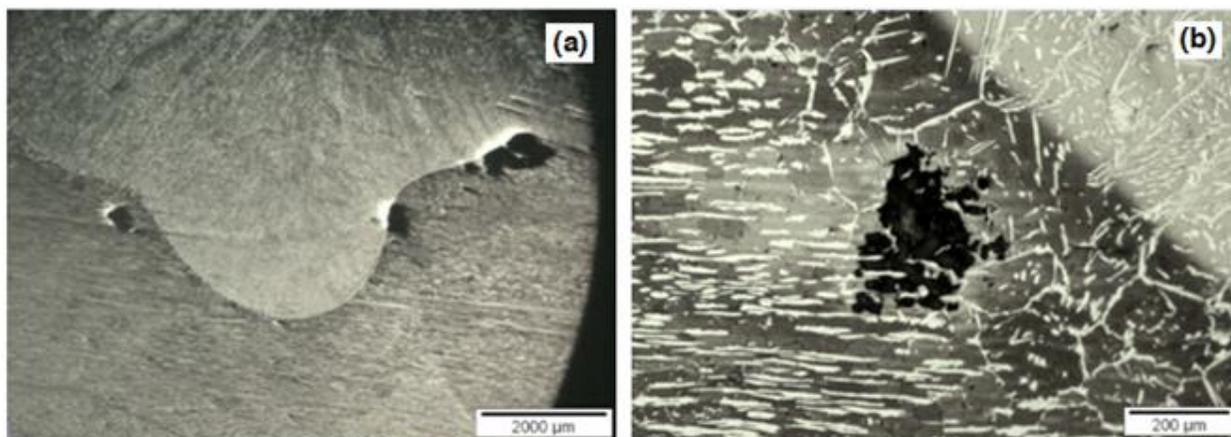


Figura 68: Pites observados na amostra com 0% de redução de espessura soldada com a energia de soldagem I: (a) mostrando os pites ao longo da ZTA e (b) detalhando um pite na ZTA.

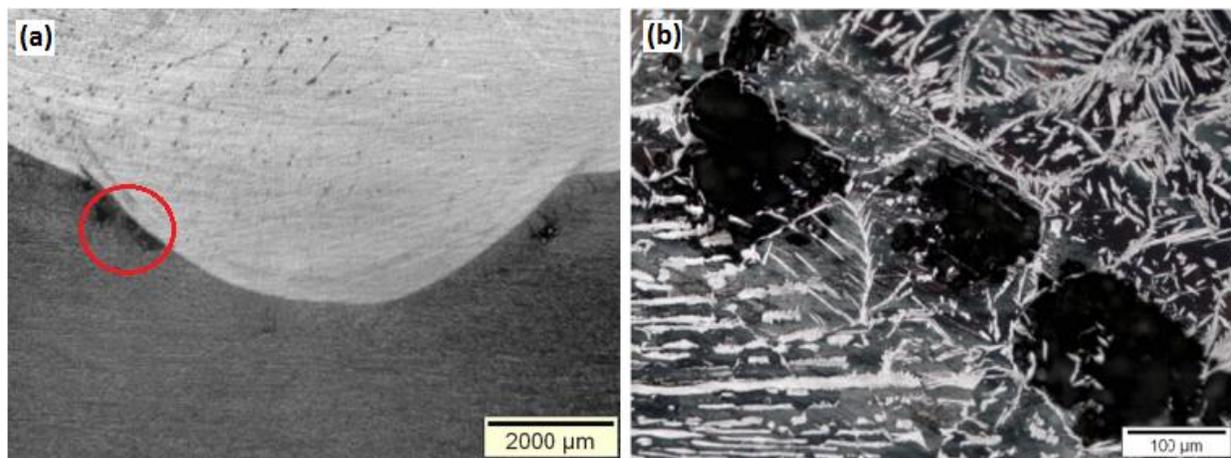


Figura 69: Pites observados na amostra com 0% de redução de espessura soldada com a energia de soldagem II: (a) mostrando os pites ao longo da ZTA e (b) detalhando pites na ZTA.

Foram observados pites apenas na ZTA das amostras sem deformação (0% de redução de espessura) soldadas com energia I e II. Observou-se que o ataque ocorreu preferencialmente na ferrita e que os pites se iniciaram no centro do grão ferrítico, provavelmente nas regiões em torno dos nitretos de cromo precipitados, e cresceram durante o teste.

Para as amostras com 10 e 30% de redução de espessura por laminação e soldadas com energias I e II, foi observada ocorrência de pites tanto na ZTA quanto no MB. Nas Figuras de 70 a 72 são ilustradas a localização e morfologia dos pites observados para essas condições. Os pites ocorridos na ZTA apresentaram características similares às aquelas observadas para a amostra não laminada (0% de espessura redução). Não foi possível identificar a fase de origem dos pites observados no MB, devido a seus elevados tamanhos.

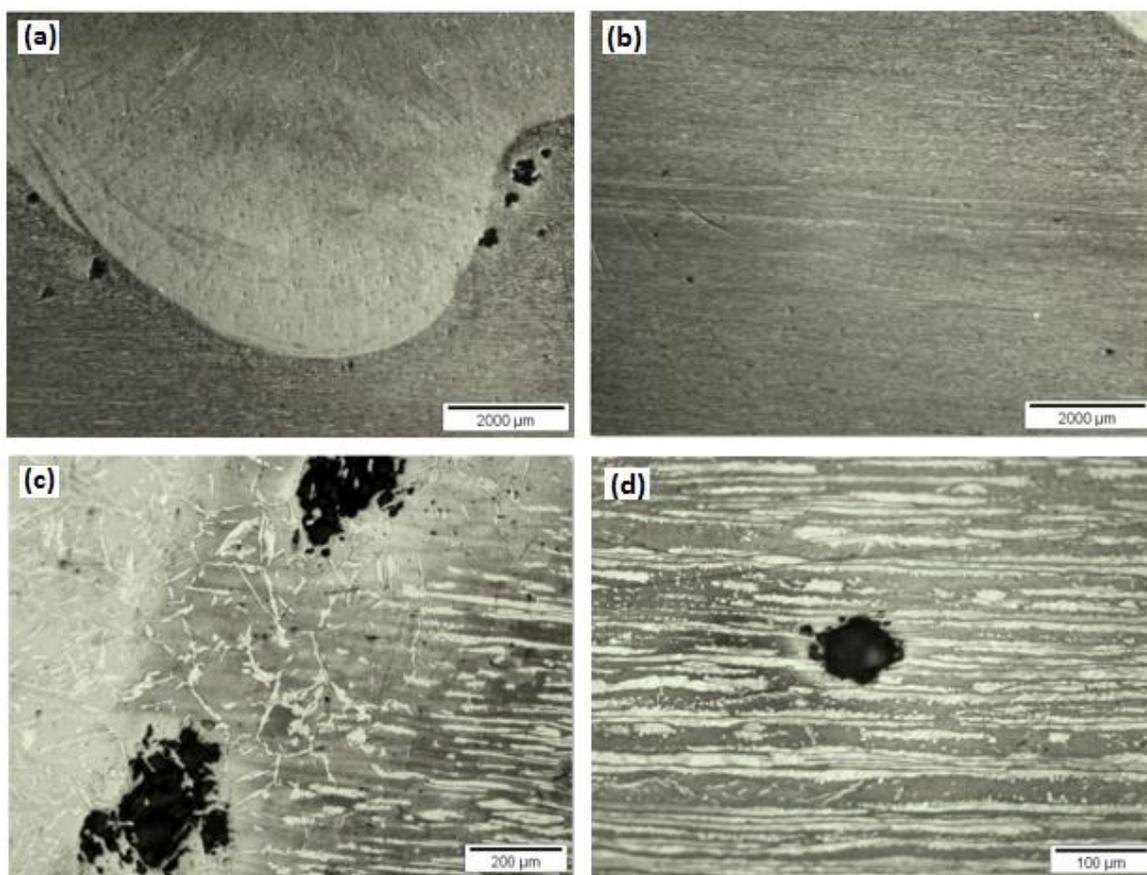


Figura 70: Pites observados na amostra com 10% de redução de espessura soldada com energia I: (a) e (b) mostrando pites na ZTA e no MB respectivamente, (c) detalhando um pite na ZTA e (d) detalhando pites no MB.

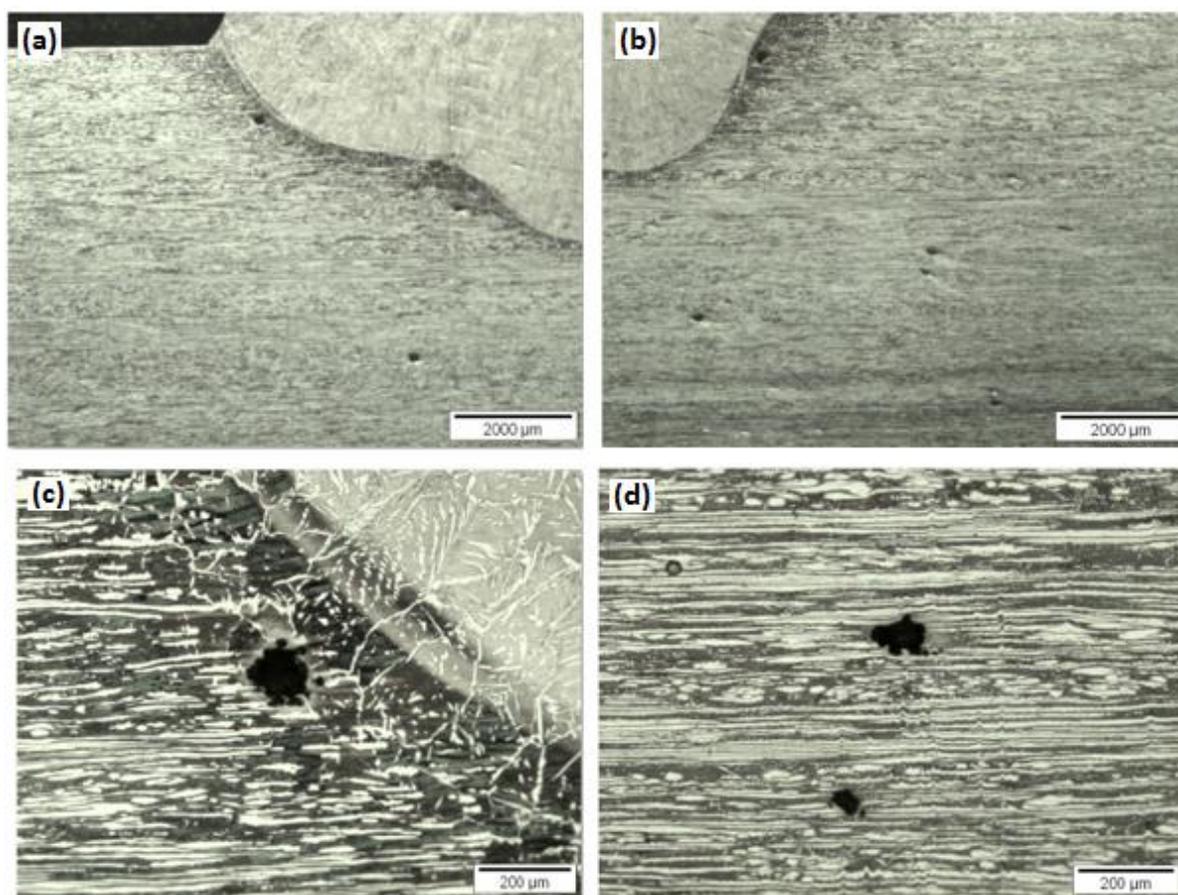


Figura 71: Pites observados na amostra com 30% de redução de espessura soldada com energia I: (a) e (b) mostrando pites na ZTA e no MB respectivamente, (c) detalhando um pite na ZTA e (d) detalhando pites no MB.

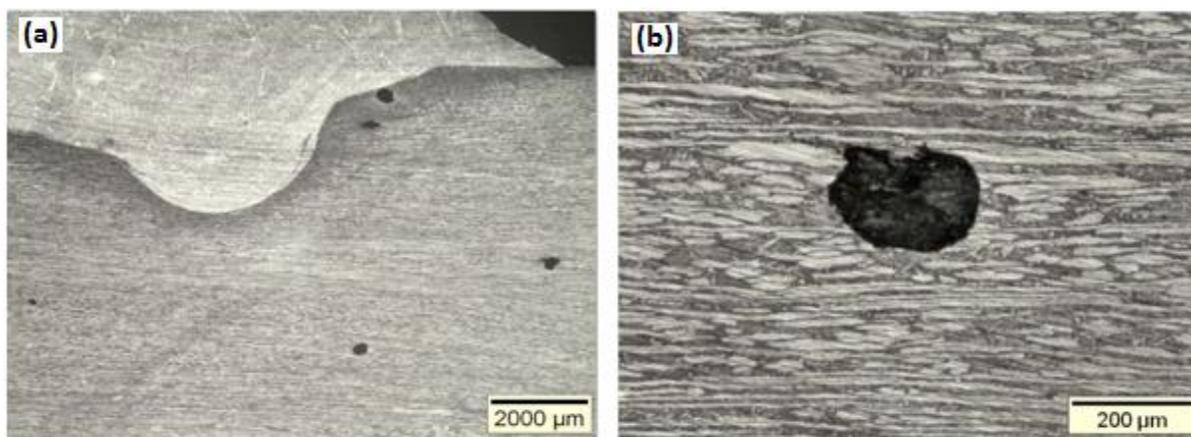


Figura 72: Pites observados na amostra com 30% de redução de espessura soldada com energia II: (a) mostrando ocorrência de pites na ZTA e no MB e (b) detalhando um pite no MB.

As amostras com 50% de redução de espessura soldadas com energias I e II apresentaram pites apenas no MB. Na Figura 73 são ilustradas a localização e morfologia dos pites observados para essas condições. Também para estas amostras o tamanho dos pites impediu a identificação da fase de origem dos mesmos.

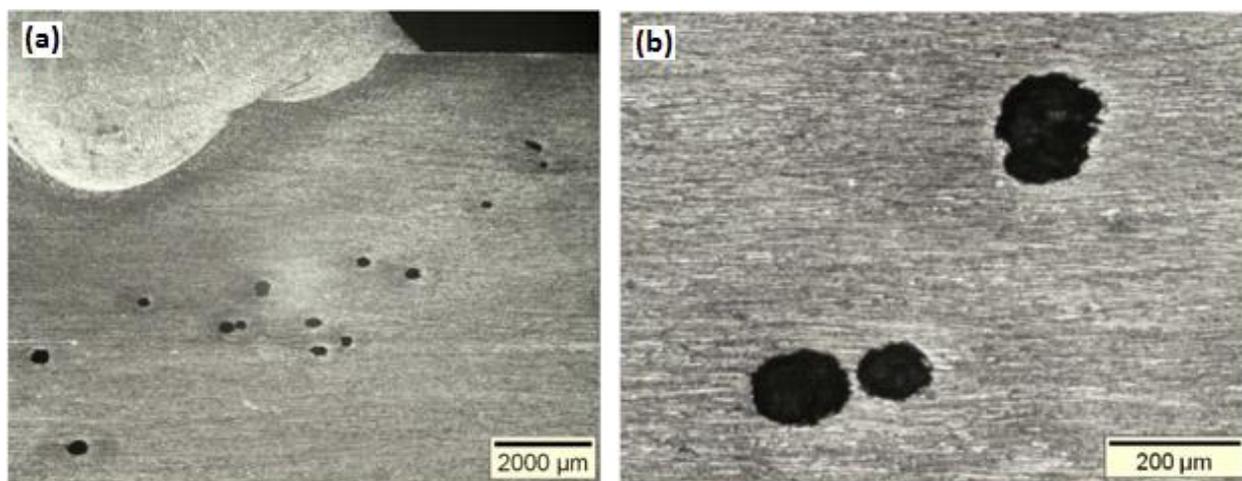


Figura 73: Pites observados na amostra com 50% de redução de espessura soldada com energia II: (a) mostrando ocorrência de pites apenas no MB e (b) detalhando pites no MB.

Observou-se para todas as amostras laminadas (com 10%, 30% e 50% de redução de espessura) e soldadas com as energias I e II a ocorrência de uma região no MB, em torno da ZTA, que não apresentou pites, provavelmente a região que sofreu recozimento pelo calor da soldagem. A literatura indica que o recozimento do AID trabalhado a frio consome algumas de suas deformações plásticas e promove a reversão da martensita induzida, o que provavelmente aumentou a resistência à corrosão dessa região (Zhang et al, 2013; Aguiar, 2012; Gonçalves, 2015; Neto, 2016; Gauss, 2015).

5.5.3 – Comparação e Discussão dos Resultados dos Ensaios de Corrosão

5.5.3.1 - Comparando as amostras apenas laminadas (0, 10, 30 e 50% de redução de espessura)

Observou-se um aumento dos valores médios de E_{corr} e R_p para as amostras com 10% e 30% de redução de espessura por trabalho a frio, em relação à amostra não laminada (0%). Já a amostra com 50% de redução de espessura apresentou redução de E_{corr} e de R_p , em relação à amostra não laminada (0%). A corrente de passivação não sofreu variação significativa entre as amostras com 0%, 10% e 30% de redução de espessura, mas aumentou para a amostra com 50% de redução de espessura. Os potenciais de pite obtidos para as amostras apenas laminadas acompanharam a mesma tendência observada para E_{corr} e R_p , com ligeiro aumento de E_p para as amostras com 10% e 30% de redução de espessura e redução para a amostra com 50% de redução de espessura.

Os resultados de caracterização microestrutural e de microdureza obtidos corroboraram a literatura indicando que o trabalho a frio até 30% de redução de espessura, promove a movimentação de discordâncias, maclas de deformação e bandas de cisalhamento na microestrutura dos AID. Para graus de deformação superiores a 30% de redução de espessura, a formação de martensita induzida por deformação (SIM) é o principal mecanismo de deformação (Baldo *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2013; Rand *et al.*, 2016; Choi *et al.*, 2011).

Os resultados de corrosão obtidos para as amostras com 10% e 30% de redução de espessura indicam que as mudanças microestruturais promovidas por estes graus de deformação promoveram uma estabilização da camada passiva do aço UNS S32304, tornando-o menos suscetível à corrosão, generalizada e localizada, em solução salina neutra à temperatura ambiente.

Elhoud *et al.* (2011) observaram uma tendência semelhante de aumento da resistência à corrosão com o aumento do trabalho a frio (4, 8 e 16% de deformação plástica) para a seção transversal polida do aço superduplex 25Cr em solução salina a 90°C. No entanto, para amostras superficiais não polidas, um resultado não linear foi encontrado, o trabalho a frio foi benéfico para alguns casos e prejudicial para outros. Outros trabalhos, estudando diferentes aços inoxidáveis duplex

submetidos a diferentes graus de deformação (até 30%), encontraram uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento do trabalho a frio (Ran *et al.*, 2016; Jinlong *et al.*, 2016; Elhoud *et al.*, 2010).

Para amostras com 50% de redução de espessura, foi observado um decréscimo na resistência à corrosão, indicando que este nível de deformação desestabiliza a camada passiva do aço UNS S32304. Resultados semelhantes foram encontrados por Ornek *et al.* (2015) que empregou a técnica SKPFM para avaliar o aço UNS S32205 e verificou que o aço deformado por trabalho a frio, com 40% de redução de espessura, apresentou maiores potenciais que a amostra solubilizada, tornando-se menos nobre e mais susceptível à corrosão. O Trabalho de Breda *et al.* (2014) encontrou reduções acentuadas na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis *lean duplex* UNS S32304 e UNS S32101 submetidos a altas reduções de espessura por trabalho a frio (acima de 50%) e atribuiu esse comportamento à formação de martensita induzida por deformação (SIM) que aumentou os sítios anódicos ativos na superfície, causando desestabilização da camada passiva e deterioração da resistência à corrosão.

Estudos realizados para aços inoxidáveis austeníticos com elevados graus de deformação por trabalho a frio indicaram que a formação de martensita induzida torna a austenita mais susceptível à corrosão localizada, criando regiões mais propensas à corrosão por pite no material (Alvarez *et al.*, 2008; Chunchun *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 1997; Manganon *et al.*, 1970), corroborando os resultados observados.

A localização e tamanho dos pites observados (Fig. 67) são consistentes com as justificativas apresentadas. Para o aço UNS S32304 como recebido (0% de redução de espessura) os pites ocorreram principalmente na fase de ferrita que, segundo apontado na literatura, apresenta um PREN menor que a austenita devido à composição química deste aço e a distribuição dos elementos químicos entre as fases (Siow *et al.*, 2001; Tsai *et al.*, 2007).

Para 10 e 30% de redução de espessura, a ferrita permanece mais suscetível à corrosão, pois nesses graus de deformação há uma baixa formação de martensita induzida. Os trabalhos de Elhoud *et al.*

(2010) e Renton *et al.* (2001) também evidenciaram a formação de pites na ferrita de AID submetidos a baixos graus de deformação por trabalho a frio.

Não foi possível observar a fase original dos pites nas amostras com 50% de redução de espessura por trabalho a frio. Entretanto, o trabalho de Ornek *et al.* (2015) indicou que a formação de mertensita reduz a diferença de potencial entre ferrita e austenita e que nos aços submetidos a altos graus de deformação por trabalho a frio os pites se formaram principalmente na austenita.

5.5.3.2 – Comparando as amostras apenas soldadas (0% de redução de espessura)

Para as amostras sem deformações (0% de redução de espessura) observou-se que a soldagem promoveu a redução de E_{corr} e R_p das amostras no meio estudado e que não houve variação significativa entre as energias de soldagem I e II empregadas. Não foi observada variação significativa de i_p entre as amostras tal qual recebida e soldadas com energias I e II. A soldagem também causou a diminuição do E_p sendo que a diminuição de E_p foi mais pronunciada para a amostra soldada com a energia II.

Na caracterização da microestrutura dos conjuntos soldados (0% de redução de espessura) foi observada a formação de uma zona termicamente afetada (ZTA) com alta ferritização e elevada precipitação de nitretos de cromo no centro do grão ferrítico.

As figuras 68 e 69 mostram que para as amostras soldadas sem deformação (0% de redução de espessura) ocorreram pites apenas na ZTA. A morfologia dos pites indica que o ataque ocorreu preferencialmente na ferrita e que os pites se iniciaram no centro do grão ferrítico, e cresceram durante o teste. Vários trabalhos publicados também apontam a ZTA como a região de menor resistência à corrosão localizada dos AID soldados (Verma *et al.*, 2017; Jebaraj *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2016; Zang *et al.*, 2016; Zang *et al.*, 2017; Hosseini *et al.*, 2016; Maetz *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2017). A literatura relata também que a precipitação de nitretos de cromo causa depleção de cromo em seus contornos, o que diminui a PREN nessas regiões, tornando-as altamente suscetíveis à corrosão localizada (Londono, 1997; Giraldo *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2016; Sicupira *et al.*, 2016; Tan *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2012).

O menor potencial de pite obtido para a amostra soldada com energia II está relacionada ao fato de que uma menor energia de soldagem promove maior velocidade de resfriamento da ZTA, o que gerou menor precipitação de austenita e, conseqüentemente, maior precipitação de nitretos de cromo (Faria *et al.*, 2010; Ciofu *et al.*, 2010; Menezes *et al.*, 2005; Londono *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2016; Brytan *et al.*, 2016; Jebaraj *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2017).

5.5.3.3 – Comparando as amostras apenas laminadas e laminadas e soldadas

Para as amostras com 10 e 30% de redução de espessura por trabalho a frio observou-se que a soldagem promoveu a redução dos valores de E_{corr} , para ambas as energias empregadas e sem diferença significativa entre elas. Para os valores de R_p , observou-se que a soldagem promoveu redução apenas para as amostras soldadas com energia I. A corrente de passivação (i_p) não sofreu variação significativa entre as amostras. Com relação ao potencial de pite, houve diminuição do E_p para amostras soldadas, sendo mais pronunciada para as amostras soldadas com a energia II.

Um comportamento diferenciado foi observado para as amostras com 50% de redução de espessura, para as quais foi observado que a soldagem causou aumento de E_{corr} e R_p e redução de i_p e E_p em relação à amostra apenas laminada.

Os resultados de caracterização microestrutural e de microdureza obtidos indicaram que a soldagem do aço deformado por trabalho a frio gerou quatro regiões no conjunto soldado: ZF, ZTA, MB deformado pelo trabalho a frio e uma região recozida entre a ZTA e o MB deformado (com grau de recozimento decrescendo conforme o distanciamento da ZTA).

Diversos estudos têm demonstrado que as regiões formadas na junta soldada dos AID exibem uma resistência à corrosão diferenciada, e que a ZTA tende a ser a região de microestrutura mais afetada e, por isso, de menor resistência à corrosão (Elhoud *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2016; Tan *et al.*, 2011; Zang *et al.*, 2016; Sicupira *et al.*, 2016). A literatura aponta também que a deformação por trabalho a frio pode reduzir significativamente a resistência à corrosão dos AID em função das mudanças microestruturais que provoca (Elhoud *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2013; Ran *et al.*, 2016; Jinlong *et al.*,

2016; Ornek *et al.*, 2015). Os resultados obtidos neste trabalho corroboram a literatura e apontam a ZTA e o MB encruado como as regiões mais susceptíveis à corrosão. O grau de encruamento do material se mostrou preponderante para a região de início dos pites e para o potencial em que eles se iniciam.

As Figuras 68 a 73 mostram que, para as amostras com 10 e 30% de redução de espessura por trabalho a frio e soldadas, com ambas energias, foram observados pites tanto na ZTA como no MB das juntas soldadas. Os pites formados na ZTA apresentaram as mesmas características daqueles observados para a amostra com 0% de redução de espessura. No MB, devido ao crescimento dos pites, não foi possível observar a fase de origem dos mesmos. Para as amostras com 50% de redução de espessura por trabalho a frio e soldadas, com ambas energias, os pites se localizaram apenas no MB encruado (Fig 78) e se apresentaram em maior quantidade e tamanho do que os observados nas outras condições de redução de espessura por trabalho a frio.

Para todas as amostras laminadas e soldadas, observou-se a ocorrência de uma região no MB, em torno da ZTA, que não apresentou pites, provavelmente a região recozida pelo calor da solda. A literatura indica que o recozimento de AID deformados por trabalho a frio consome algumas de suas deformações plásticas e promove a reversão da martensita induzida (Aguilar, 2012; Gonçalves, 2015; Neto, 2016; Gauss, 2015), o que provavelmente aumentou a resistência à corrosão dessa região.

Amostras soldadas com 0, 10 e 30% de redução de espessura apresentaram valores de E_p muito próximos, indicando que provavelmente formaram poços na mesma região da junta soldada. A amostra sem deformação (0% de redução de espessura) apresentou pites apenas na ZTA, o que sugere que para as amostras com 10 e 30% de redução de espessura os pites também se iniciaram na ZTA, sendo esta região mais suscetível à corrosão localizada do que o MB deformado.

Os resultados obtidos para as amostras com 50% de redução de espessura indicam que a soldagem promoveu aumento da resistência à corrosão generalizada (aumento de E_{corr} e R_p) dos conjuntos soldados e diminuição da resistência à corrosão localizada (redução de i_p e E_p) em solução salina.

O recozimento de parte do metal base, ocasionado pela soldagem, parece ter sido determinante para aumento da resistência à corrosão generalizada do conjunto soldado. Supõe-se que o recozimento tenha promovido um nível de recuperação, recristalização e reversão da martensita que foi benéfico para a resistência à corrosão do conjunto soldado no meio salino, quando comparado ao aço apenas laminado com 50% de redução de espessura.

Entretanto, para as amostras submetidas ao teste de polarização, a ocorrência de pites apenas no MB mais afastado da ZTA (região menos recozida) indica que a presença da martensita induzida por deformação a frio foi determinante para a resistência à corrosão localizada do conjunto soldado. A literatura indica que a presença da martensita torna a austenita mais susceptível à corrosão por pites (Alvarez *et al.*, 2008; Chunchun *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 1997; Manganon *et al.*, 1970), o que corrobora os resultados observados.

5.5.3.4 - Comparando as amostras soldadas com energia I e energia II

Os resultados de E_{corr} e i_p não mostraram diferença significativa para as amostras soldadas com energias I e II. A resistência à polarização (R_p) foi ligeiramente menor para as amostras com 0%, 10% e 30% de redução de espessura soldadas com energia I e não apresentou variação significativa para as amostras com 50% de redução de espessura. Com relação ao potencial de pite foi observado, para todos os graus de redução de espessura, menor E_p para as amostras soldadas com energia II.

Como já relatado anteriormente a energia de soldagem II ocasionou maior velocidade de resfriamento da ZTA, causando maior ferritização e precipitação de nitretos. A energia de soldagem também causou impacto no recozimento o MB deformado nos arredores da ZTA. Uma menor energia de soldagem gera um menor alcance da distribuição térmica do calor da soldagem e menor tempo de aquecimento, reduzindo os efeitos do recozimento no material.

Os menores valores de E_p observados para as amostras com 10 e 30% de redução de espessura soldadas com energia II estão relacionados à formação de ZTA mais desbalanceada (maior ferritização e precipitação de nitretos de cromo) em função de maior velocidade de resfriamento.

Para as amostras com 50% de redução de espessura o menor E_p obtido para a energia II está relacionado ao menor recozimento gerado no MB, o que acarretou em maior quantidade de martensita induzida no material.

Já com relação à resistência à polarização, os menores valores de R_p observados para as amostras com 10 e 30% de redução de espessura soldadas com energia I indicam que o maior recozimento alcançado por essa energia de soldagem causou a redução da resistência à corrosão generalizada do conjunto soldado, o que confirma que para esses graus de deformação por trabalho a frio, a microestrutura deformada é benéfica para a camada passiva e para a resistência à corrosão do material. Para as amostras com 50% de redução de espessura a diferença de recozimento promovido pelas energias I e II não foi significativa para a resistência à corrosão dos conjuntos soldados.

6. CONCLUSÕES

A deformação do aço UNS S32304 gerada pelo trabalho a frio aplicado (10, 30 e 50% de redução de espessura por laminação), ocasionou alterações na sua microestrutura, com achatamento das bandas de ferrita e austenita e geração de regiões deformadas na austenita, com aspecto escuro e com alta densidade de linhas. Ocasinou também o aumento da dureza do material. Tais mudanças se intensificaram com o aumento do grau de deformação por trabalho a frio aplicado (redução da espessura por laminação).

A soldagem do aço deformado por trabalho a frio gerou, para todos os graus de deformação e energias de soldagem empregadas, as seguintes regiões com diferenciadas microestruturas no conjunto soldado: a Zona Fundida (ZF), a Zona Termicamente Afetada (ZTA), uma região recozida ao redor da ZTA e o metal base (MB) deformado pelo trabalho a frio.

Tanto a ZF quanto a ZTA de todos os conjuntos soldados apresentaram excessiva ferritização. A ZTA de todas as amostras apresentou ainda elevada precipitação de nitretos de cromo, que foi mais pronunciada para o conjunto soldado com menor energia de soldagem (Energia II).

Para todos os conjuntos soldados a ZF foi a região que apresentou maior dureza e a ZTA a menor. Para o MB foi observado aumento da dureza com o aumento do grau de deformação (redução de espessura), entretanto, foi observada diminuição da dureza do MB com a proximidade da ZTA. As amostras soldadas com a menor energia apresentam para o MB1 maiores valores de dureza que as amostras soldadas com a maior energia.

A deformação por trabalho a frio resultante das reduções de espessura por laminação de 10% e 30% promoveu melhoria na resistência à corrosão, generalizada e localizada, em relação à amostra não laminada (0% de redução de espessura). Já o nível de deformação resultante na amostra com 50% de redução de espessura causou a diminuição de sua resistência à corrosão.

As amostras soldadas sem deformação prévia (0% de redução de espessura) apresentaram diminuição da resistência à corrosão, generalizada e localizada, em relação ao aço UNS S32304

tal qual recebido. A resistência à corrosão por pite foi menor para o conjunto soldado com menor energia e para todas as amostras soldadas os pites se localizaram na ZTA.

A soldagem das amostras deformadas por trabalho a frio, com 10% e 30% de redução de espessura, promoveu piora na resistência à corrosão generalizada e localizada das mesmas. Para essas amostras foram observados pites tanto na ZTA quanto no MB encruado. A soldagem da amostra com 50% de redução de espessura promoveu melhora na sua resistência à corrosão generalizada, entretanto, aumentou sua suscetibilidade à corrosão por pites, que se formaram apenas no MB encruado.

A maior energia de soldagem (Energia I) promoveu uma piora na resistência à corrosão generalizada dos conjuntos soldados. Já a resistência à corrosão por pite foi piorada quando empregada a menor energia de soldagem (Energia II).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Empregar a técnica de difração de elétrons retroespalhados (MEV-EBSD) para melhor caracterização dos modos de deformação resultantes nas amostras submetidas aos diferentes graus de trabalho a frio (redução de espessura por laminação).

Realizar ensaios de polarização magnética e difração de raios X para quantificar o teor de martensita induzida por deformação nas amostras submetidas aos diferentes graus de trabalho a frio (redução de espessura por laminação).

Determinar a composição química de cada região/fase dos conjuntos soldados via MEV-EDX para entendimento da repartição dos elementos químicos e determinação do PREN de cada região/fase.

Avaliar o efeito do trabalho a frio prévio na soldagem GMAW de outros aços inoxidáveis duplex.

Estudar o impacto de outros processos de soldagem na microestrutura e resistência à corrosão do aço UNS S32304 previamente deformado por trabalho a frio.

Empregar a técnica de microcélula eletroquímica para avaliação do comportamento eletroquímico das diferentes regiões da junta soldada: Zona Fundida (ZF), Zona Termicamente Afetada (ZTA), região recozida ao redor da ZTA e metal base (MB) deformado pelo trabalho a frio.

Estudar a resistência à corrosão do aço UNS S32304 apenas deformado por trabalho a frio e deformado e soldado em outros meios de interesse industrial, como por exemplo o licor preto empregado na indústria de papel e celulose.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H. F. G.; CARVALHO, S. S.; NETO, P. L.; SANTOS, R. P.; FREIRE, V. N.; SILVA, P. M. O.; TAVARES, S. S. M. Deformation Induced Martensite in an AISI 301LN Stainless Steel: Characterization and Influence on Pitting Corrosion Resistance. **Materials Research**, 10, 2007. 359-366.

AFSHAN, S.; ROSSI B.; GARDNER, L. Strength enhancements in cold-formed structural sections — Part I: Material testing. **Journal of Constructional Steel Research**. 83, 2013. 177–188.

AGHUY, A. A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M.H. AND MAZINANI, M. Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel. **Corrosion Science**. 94, 2015. 368-376.

AGUIAR, DENILSON JOSÉ MARCOLINO DE. Estudo da formação e reversão de martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidáveis duplex. **Tese de Doutorado** – São Paulo, 2012.

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

ALVAREZ, S. M.; BAUTISTA, A.; VELASCO, F. Influence of strain-induced martensite in the anodic dissolution of austenitic stainless steels in acid medium. **Corrosion Science**. 68, 2013. 130-138.

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

ATAPOUR M.; SARLAK H.; ESMAILZADEH M. Pitting corrosion susceptibility of friction stir welded lean duplex stainless steel joints. **Int J Adv Manuf Technol**. 83, 2016. 721–728.

ÁVILA, CAMILA CARIONI DE. Influência do encruamento e do tempo de envelhecimento a 650°C na microestrutura de aço UNS S31803. **Dissertação de Mestrado** - São Bernardo do Campo, 2010

BADJIR.; CHAUVEAU T.; BACROIX, B. Texture, misorientation and mechanical anisotropy in a deformed dual phase stainless steel weld joint. **Materials Science&Engineering A**. 575, 2013. 94–103.

BALDO, SILVIA; MÉSZAROS, ISTVAM. Effect of cold rolling on microstructure and magnetic properties in a metastable lean duplex stainless steel. **J Mater Sci**. 45, 2010. 5339-5346.

BASSANI, PAOLA; BREDI, MARCO; BRUNELLI, KATYA; MÉSZÁROS, ISTVAN; PASSARETTI, FRANCESCA; ZANELATO, MICHELA AND CALLIARI, IRENE. Characterization of a Cold-Rolled 2101 Lean Duplex Stainless Steel. **Microsc. Microanal**. 19, 2013. 988–995.

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.

BREDA, M.; PEZZATO, L.; PIZZO, M.; CALLIARI, I. Effect of cold rolling on pitting resistance in duplex stainless steels. **La Metallurgia Italiana**. 6, 2014.

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

BRYTAN, Z. AND NIAGAJ, J. Corrosion resistance and mechanical properties of TIG and A-TIG welded joints of lean duplex stainless steel S82441 / 1.4662. **Arch. Metall. Mater**. 61, 2016. 771–784.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. LTC, 2012.

CARDOSO JUNIOR, R.; BRACARENSE, A. Q.; CAMPOS, F. R.; SOUZA, C. S.; SILVEIRA, D. M.; LINS, V. F. C. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte 1: Propriedades Mecânicas. **Soldagem & Inspeção**. 17, 2012. 306-316.

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.

CHO, HOON-SUNG; LEE, KWANGMIM. Effect of cold working and isothermal aging on the precipitation of sigma phase in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**. 75, 2013. 29-43.

CHOI, JEOM YONG; JI, JUNG HOON; SI, WOO HWANG; PARK, KYUNG-TAE. Strain induced martensitic transformation of Fe–20Cr–5Mn–0.2Ni duplex stainless steel during cold rolling: Effects of nitrogen addition. **Materials Science and Engineering A**. 528, 2011. 6012–6019.

CHUNCHUN, XU; GANG, HU. Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. 51, 2004. 381-388.

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

DIETER, G. E., **Metalurgia Mecânica**, Editora Guanabara Dois, 2a edição, 1981.

DILLE, J.; AREIZA, M.C.L.; TAVARES, S.S.M.; PEREIRA, G.R.; DE ALMEIDA, L.H.; REBELLO, J.M.A.. Microstructural evolution during aging at 800 °C and its effect on the magnetic behavior of UNS S32304 lean duplex stainless steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 426, 2017. 102–107.

ELHOUD, A.; EZUBER, H. AND DEANS, W. Influence of cold work and sigma phase on the pitting corrosion behavior of 25 chromium super duplex stainless steel in 3.5% sodium chloride solution. **Materials and Corrosion**. 61, 2010. No. 3.

ELHOUD, A. M.; RENTON, N. C.; DEANS, W. F. The effect of manufacturing variables on the corrosion resistance of a super duplex stainless steel - **Int J Adv Manuf Technol**, 52, 2011. 451–461.

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**. 50, 2010. 286–293.

FANG, Z.; WU, Y. S.; ZHANG, L.; LI, J. Effect of deformation induced martensite on electrochemical behaviors of type 304 stainless steel in the active state. **Corros. Sci. Prot. Technol**. 9, 1997. 75-82.

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, 1987, 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.

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.

GAUSS, CHRISTIAN. Evolução microestrutural do aço inoxidável duplex UNS S32205 durante laminação a frio e posterior recozimento. **Dissertação de Mestrado**. Lorena, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIDEON, B.; WARD, L.; BIDDLE, G.. Duplex Stainless Steel Welds and their Susceptibility to Intergranular Corrosion. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**. 7, 2008. 247-263.

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.

GONÇALVES, KARINA APARECIDA MARTINS BARCELOS. Influência da deformação a frio e recozimento na textura cristalográfica e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32304. **Dissertação de Mestrado** - Minas Gerais, 2015.

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

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

GUO, YANJUN; SUN, TIANYI; HU, JINCHENG; JIANG, YIMING; JIANG, LAIZHU; LI, JIN. Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002. **Journal of Alloys and Compounds**. 658, 2016. 1031-1040.

HÄTTESTRAND, MATS; LARSSON, PETTER; CHAI, GUOCAI; NILSSON, JAN-OLOF; ODQVIST, JOAKIM. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500 °C. **Materials Science and Engineering A**. 499, 2009. 489–492.

HE, LIANG; GUO, YAN JUN; WU, XIA YU; JIANG, YI MING; LI, JIN. Effect of Solution Annealing Temperature on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel 2204 in Chloride Solution. **Journal of Iron and Steel Research International**. 23, 2016. 57-363.

HOSSEINI, V. A.; HURTIG, K. AND KARLSSON, L. Effect of multipass TIG welding on the corrosion resistance and microstructure of a super duplex stainless steel - **Materials and Corrosion** 2016, XXX, No. XXX.

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

ISERN, N. L.; LUQUE, H. L.; JIMÉNEZ, I. L.; BIEZMA, M. V. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**. 112, 2016. 20–29.

JEBARAJ, A. VINOTH; AJAYKUMAR, L.; DEEPAK, C.R.; ADITYA, K.V.V. Weldability, machinability and surfacing of commercial duplex stainless steel AISI2205 for marine applications – A recent review. **Journal of Advanced Research**. 8, 2017. 183–199.

JINLONG, LV; WENLI, GUO; TONGXIANG, LIANG. The effect of pre-deformation on corrosion resistance of the passive film formed on 2205 duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**. 686, 2016. 176-183.

JURA, J.; BAUDIN, T.; MATHON, M. H.; SWIATNICKI, W.; PENELLE, R. Microstructure and Texture Analysis in a Cold-Rolled Austenitic-Ferritic Steel with Duplex Structure. **Materials Science Forum**, 408-412, 2002. 1359-1364.

KANG, D.H.; LEE, H.W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**. 74, 2013. 396–407.

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.

KOBAYASHIA, DARLENE YUKO; WOLYNEC, STEPHAN. Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Materials Research**. 2, 1999. 239-247.

KOBAYASHI, D.Y. AND WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**. 2, 1999. 239-247.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**. 53, 2001. 776–783.

LAPEC, Laboratório de pesquisa em corrosão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Campus do Vale. Escola de Engenharia. Departamento de Metalurgia. Porto Alegre – RS. Disponível em: http://www.ufrgs.br/lapec/cariboost_files/passividade.pdf. Acessado em 30 de Maio de 2018.

LARÉN, M. Avesta Welding Manual – Practice and products for stainless steel welding. **Edita Vastra Aros**. Sweden, 2004.

LIANG, X.Z.; DODGE, M.F.; LIANG, W.; DONG, H.B. Precipitation of chromium nitride nanorods on lamellar carbides along austenite-ferrite boundaries in super duplex stainless steel. **Scripta Materialia**. 127, 2017. 45–48.

LIMA, LUCIANA IGLÉSIAS LOURENÇO. Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado. **Dissertação de Mestrado**. 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.

MA, LI; HU, SHENG SUN AND SHEN, JUNQI. Microstructure, Properties and Weldability of Duplex Stainless Steel 2101. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 26, 2017. 250.

MAETZ, JEAN-YVES; CAZOTTES, SOPHIE; VERDU, CATHERINE and KLEBER, XAVIER. Precipitation and Phase Transformations in 2101 Lean Duplex Stainless Steel During Isothermal Aging. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 47A, 2016. 239-247.

MAGNABOSCO, RODRIGO. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). **Tese de Doutorado** – Universidade de São Paulo, 2001.

MAGNABOSCO, RODRIGO. Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, 12, 2009. 321-327.

MAGNABOSCO, RODRIGO; ÁVILA, CAMILA CARIONI DE; RABECHINI, FERNANDO MARACCINI. Influência do trabalho a frio na formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.** 9, 2012. 190-196.

MAGNABOSCO, R.; FALLEIROS, A. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion**. 61, 2005. 130- 6.

MANGANON, JR.P.L; THOMAS, G. The Martensite Phases in 304 Stainless Steel. **Metallurgical Transactions**. 1, 1970. 1577-1586.

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).

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York. LLC, 2010.

MENDONÇA, CLAUDINEY DE SALES PEREIRA. Influência da Deformação Plástica e da Solubilização na Microestrutura e nas Propriedades Magnéticas de um Aço Duplex UNS S31803. **Dissertação de Mestrado** - Itajubá, 2014.

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.

MOALLEMI, M.; ZAREI-HANZAKI, A.; BAGHBADORANI, H. S. Evolution of microstructure and mechanical properties in a cold deformed nitrogen bearing TRIP-assisted duplex stainless steel after reversion annealing. **Materials Science and Engineering A**. 683, 2017. 83-89.

MODENESI, PAULO J. Terminologia Usual de Soldagem e Símbolos de Soldagem. **Departamento de Engenharia Metalúrgica UFMG**, 2008.

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

MODENESI, PAULO J.; MARQUES, PAULO V.; SANTOS, DAGOBERTO B. Introdução à Metalurgia da Soldagem – **Departamento de Engenharia Metalúrgica UFMG**, 2012.

NACE MR 0178/ISO 15156-3 **Standard Part 1**, Huston, TX: NACE, 2001

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.

NETO, RAMIRO GOMES DE FREITAS. Estudo da recristalização do aço inoxidável Lean Duplex LDX 2101 submetido a diferentes graus de redução por laminação a frio. **Dissertação de Mestrado**. Natal, 2016.

NILSSON, J.O. Super duplex stainless steels. **Materials science and Technology**. 8, 1992. 685-700.

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**. 1, 1994. 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**. 11, 1995. 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**. 9, 1993. 545-54.

NORSOK Standard M-630, **Material Data Sheets for Piping**, Standards Norway, Lysaker, Norway 2004.

ORNEK, CEM; BURKE, M.G.; HASHIMOTO, T. and ENGELBERG, D.L. 748 K (475°C) Embrittlement of Duplex Stainless Steel: Effect on Microstructure and Fracture Behavior - **Metallurgical and Materials Transactions A**. 48A, 2017. 1653.

ÖRNEK, C. AND ENGELBERG, D.L. SKPFM measured Volta potential correlated with strain localisation in microstructure to understand corrosion susceptibility of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. 99, 2015. 164–171.

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

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, Paulo Rangel. Annealing of cold-worked austenitic stainless steels (Review). **ISIJ International**. 43, 2003. 135-143.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; CINDRA FONSECA, M. P.; MATIAS, J. V. S.; PONZIO, E. A.; MACÊDO, M. C. S. Influência da Deformação Plástica a Frio na Dureza e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex Envelhecidos a 475°C. **Revista Virtual de Química**, 7, 2015. 1854-1865.

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. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, 2003.

PETTERSSON, C.; FAGER, S. Welding practice for the Sandvik duplex stainless steels SAF 2304, SAF 2205 and SAF 2507. **AB Sandvik Steel**, Sweden, 1995.

PILHAGEN, J.; SANDSTRÖM, R. Influence of nickel on the toughness of lean duplex stainless steel welds. **Materials Science & Engineering A**. 602, 2014. 49–57.

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.

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

POTGIETER, J. H. Influence of sigma-phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. **British Corrosion Journal**. 27, 1992. 219-23.

RAN, Q.; XU, Y.; LI, J.; WAN, J.; XIAO, X.; YU, H.; JIANG, L. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel. **Materials and Design**. 56, 2014. 959-965.

RAN, Q.; XU, W.; WU, Z.; LI, J.; XU, Y.; XIAO, X.; HU, J. and JIANG, L.. Evolutions of Microstructure and Properties During Cold Rolling of 19Cr Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 47A, 2016. 5037.

REISCH, A. W.; BRUMMER, M.; HADLER, B.; WOLBANK, B.; Werner, E.A. Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a nitrogen alloyed duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. 416, 2006. 1–10.

RENTON, NEILL C.; ELHOUD, ABDU M.; AND DEANS, WILLIAM F. Effect of Plastic Deformation on the Corrosion Behavior of a Super-Duplex Stainless Steel. **JMEPEG**. 20, 2011. 436–444.

RUIZ, ALBERTO; FUENTES-CORONA, KEVIN JESÚS; LÓPEZ, VICTOR H.; LEÓN, CARLOS A. Microstructural and ultrasonic characterization of 2101 lean duplex stainless steel welded joint. **Applied Acoustics**. 117, 2017. 12–19.

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

SEETHARAMAN, V.; KRISHNAN, R. Influence of the martensitic transformation on the deformation behaviour of an AISI 316 stainless steel at low temperatures. **Journal of Materials Science**, 16, 1981. 523-530.

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

SICUPIRA, D. C.; FRANKEL, G. S. AND LINS, V. DE F. C. Pitting corrosion of welds in UNS S32304 lean duplex stainless steel. **Materials and Corrosion**. 67, 2016. No. 5.

SICUPIRA, D. C.; JUNIOR, R. CARDOSO; BRACARENSE, A. Q.; FRANKEL, G. S. AND LINS, V. DE F. C. Electrochemical study of passive films formed on welded lean duplex stainless steel. **Materials and Corrosion**. 2016, No. XXX.

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.; BARONI, L.F.S.; SILVA, M.B.R.; AFONSO, C.R.M.; KURI, S.E.; ROVERE, C.A.D. Effect of thermal aging at 475 °C on the properties of lean duplex stainless steel 2101. **Materials Characterization**. 114, 2016. 211–217.

SILVEIRA, DALILA MOREIRA DA - Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável lean duplex UNS S32304 usando a espectroscopia de impedância eletroquímica. **Tese de Doutorado** – UFMG, 2013.

SIOW, K.S.; SONG, T.Y. AND QIU, J.H. Pitting corrosion of duplex stainless steels. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. 48, 2001. 31-36.

SOLOMON, N.; SOLOMON, I. Effect of deformation-induced phase transformation on AISI 316 stainless steel corrosion resistance. **Engineering Failure Analysis**. 79, 2017. 865–875.

SOUZA, CARLA SOARES. Avaliação da resistência à corrosão localizada do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldado pelos processos SMAW, GMAW E FCAW - **Dissertação de Mestrado em Eng. Química** – UFMG, 2012.

SOUZA, C. S.; LINS, V. F. C.; SILVEIRA, D. M.; COSTA, C. G. F.; JUNIOR, R. C.; CAMPOS, F. R.; BRACARENSE, A. Q. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte II: Resistência à Corrosão. **Soldagem & Inspeção**. 18, 2013. 257-267.

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

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

TALONEN, J., HÄNNINEN, H. Damping Properties of Austenitic Stainless Steels Containing Strain-Induced Martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 35A, 2004. 2401-2406.

TALONEN, J., HANNINEN, H. Formation of shear bands and strain induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels, **Acta Materialia**. 55, 2007. 887-891.

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**. 53, 2011. 2191-2200.

TAVARES, S. M.; PARDAL, J. M.; SILVA, M. R. DA; OLIVEIRA, C. A. S. DE. Martensitic Transformation Induced by Cold Deformation of Lean Duplex Stainless Steel Uns S32304. **Materials Research**. 17, 2014. 381-385.

TAVARES, S.S.M.; SILVA, M.R. DA; PARDAL, J.M.; ABREU, H.F.G.; GOMESD, A.M. Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**. 180, 2006. 318–322.

TIEDRA, P.; MARTIN, O.; GARCIA, C.; MARTIN, F.; LOPEZ, M. Effect of prior cold work on the degree of sensitisation of welded joints of AISI 316L austenitic stainless steel studied by using an electrochemical minicell - **Corrosion Science**. 54, 2012. 153–160.

TSAI, W.T. AND CHEN, J.R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**. 49, 2007. 3659.

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

VERMA, JAGESVAR; TAIWADE, RAVINDRA VASANTRAO. Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments - A review. **Journal of Manufacturing Processes**. 25, 2017. 134–152.

VIGNAL, V.; KEMP, D. Influence of heterogeneous plastic strain fields on the corrosion susceptibility of duplex stainless steels at the microscale. **Advances in Materials Science**. 7, 2007. 11-23.

VIGNAL, V.; DELRUE, O.; HEINTZ, O.; PEULTIER, J. Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels. **Electrochimica Acta**. 55, 2010. 7118–7125.

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

WANG, X. Y.; LI, D. Y. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel. **Electrochimica Acta**. 47, 2002. 3939-3947.

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®. **Doctoral Thesis in Material Science**. Stockholm, Sweden, 2010.

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

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, 2009.

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

YANG, JINGQIANG; WANG, QIONGQI; GUAN, KAISHU. Effect of stress and strain on corrosion resistance of duplex stainless steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. 110, 2013. 72-76.

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.

ZANOTTO, F.; GRASSI, V.; MERLIN, M.; BALBO, A.; ZUCCHI, F. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850°C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**. 94, 2015. 38-47.

ZHANG, W.; HU, J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel. **Materials Characterization**. 79, 2013. 37-42

ZHANG W. B.; JIANG, L.; HU, J.; SONG, H. Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel. **Materials Characterization**. 60, 2009. 50-55.

ZHANG, Z.; HAN, D.; JIANG, Y.; SHI, C.; LI, J. Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304. **Nuclear Engineering and Design**. 243, 2012. 56– 62.

ZHANG, Z.; JING, H.; XU, L.; HAN, Y.; LI, G. AND ZHAO, L. Investigation on Microstructure and Impact Toughness of Different Zones in Duplex Stainless Steel Welding Joint. **JMEPEG**. 26, 2017. 134–150.

ZHANG, Z.; JING, H.; XU, L.; HAN, Y.; ZHAO, L. Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods. **Materials and Design**. 109, 2016. 670–685.

ZHANG, Z.; ZHANG, H.; ZHAO, H.; LI, J. Effect of prolonged thermal cycles on the pitting corrosion resistance of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**. 103, 2016. 189–195.

ZOU, DE-NING; HAN, YING; ZHANG, WEI; FAN, GUANG-WEI. Phase Trnasformation and Its Effects on Mechanical Properties and Pitting Corrosioin Resistance of 2205 Duplex Stainless Stell. **Journal of Iroan and Steel Research International**. 17, 2010. 67-72.