

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SIMULAÇÃO FÍSICA DA ZTA DE AÇOS INOXIDÁVEIS LEAN DUPLEX 2101
E 2404 EM SISTEMA GLEEBLE®: EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Cristie Luis Kugelmeier

São Carlos
2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SIMULAÇÃO FÍSICA DA ZTA DE AÇOS INOXIDÁVEIS LEAN DUPLEX 2101
E 2404 EM SISTEMA GLEEBLE®: EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Cristie Luis Kugelmeier

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência Financiadora: CNPq (processo: 141511/2017-6)

São Carlos
2022

DEDICATÓRIA

Eu dedico este trabalho:

Aos meus pais Silvio e Nilma e a meu irmão Maicon que sempre me apoiaram, acreditaram em mim e me incentivaram durante todo o tempo para ir em busca da realização de meus sonhos.

À minha nona Esterina, em memória, que pôde me ver iniciando os estudos e me apoiando dia a dia.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017), Tecnólogo em Biocombustíveis pela UFPR (2013).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Cristie Luis Kugelmeier, realizada em 08/06/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente (UFSCar)

Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga (UFSCar)

Prof. Dr. Aribal de Andrade Mendes Filho (UFABC)

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano (UNIFAL - MG)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer por todas as coisas boas e maravilhosas que vivenciei durante o período de estudos do doutorado.

Agradeço primeiramente a Deus por sua imensa bondade e por tornar este sonho realidade. Além disso, agradeço a Ele por estar presente em minha vida, principalmente nos dias em que mais senti dificuldades.

Agradeço também a meu pai Silvio e minha mãe Nilma que dia a dia sempre me apoiaram e me incentivaram em meus estudos. Vocês são fundamentais e fazem parte desse meu sucesso, além de serem os melhores pais que um filho poderia ter. Agradeço a meu irmão Maicon pelos momentos de descontração e à minha querida nona Esterina (em memória).

Aos meus amigos do Laboratório de Corrosão Professor Munir Rachid: Guilherme dos Santos Vacchi, Rodrigo da Silva, Cláudio Beserra Martins Júnior, por todo apoio e amizade.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 141511/2017-6.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste estudo, simulações físicas de ciclos térmicos de soldagem, para avaliar a evolução microestrutural e a resistência à corrosão de zonas termicamente afetadas (ZTAs) dos aços inoxidáveis lean duplex (AILDs) 2101 e 2404, foram realizadas através da utilização de sistema termomecânico *Gleeble*[®]. As simulações foram realizadas em duas condições: i) temperatura de pico de 1350 °C, tempo de permanência de 3 segundos, taxas de resfriamento de 200, 100, 50, 20 e 10 °C/s até 800 °C e posterior resfriamento à temperatura ambiente; e ii) temperatura de pico de 1050 °C, tempo de permanência de 120 segundos e taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s com resfriamento até temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostram que as taxas de resfriamento de 200 a 10 °C/s causaram mudanças microestruturais com a formação de diferentes morfologias de austenita, enquanto para as taxas de 5 e 1 °C/s as microestruturas foram compostas pelas fases ferrita e austenita. As taxas de resfriamento de 200 e 100 °C/s foram as condições nas quais ambos os materiais apresentaram a maior presença de nitretos e carbonetos de Cr. Embora tenha ocorrido a precipitação de fases deletérias, o grau de empobrecimento em Cr se manteve abaixo de 1%, exceto para a taxa de resfriamento de 200 °C/s do AILD 2404. Para o AILD 2101, a resistência à corrosão por pites foi menor, mostrando uma estreita faixa passiva, enquanto o AILD 2404 exibiu uma resistência à corrosão por pites, com um trecho passivo superior a 1000 mV_{Ag/AgCl}. Os resultados obtidos para ambos os materiais mostraram que a precipitação de nitretos e carbonetos de Cr não causaram alterações significativas no comportamento de corrosão localizada.

Palavras-chave: Aço inoxidável lean duplex; Simulações físicas de ciclos térmicos; Zona termicamente afetada; Taxas de resfriamento; Evolução microestrutural; Resistência à corrosão localizada

ABSTRACT

PHYSICAL SIMULATION OF THE HAZ OF LEAN DUPLEX STAINLESS STEELS 2101 AND 2404 IN A GLEEBLE® SYSTEM: MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND CORROSION RESISTANCE

In this study, physical simulations of welding thermal cycles were performed to evaluate the microstructural evolution and corrosion resistance of the heat-affected zones (ZTAs) of lean duplex stainless steels (LDSSs) 2101 and 2404 using the Gleeble® thermomechanical system. The simulations were performed under two conditions: i) peak temperature of 1350 °C, dwell time of 3 seconds, cooling rates of 200, 100, 50, 20 and 10 °C/s up to 800 °C and subsequent cooling to room temperature; and ii) peak temperature of 1050 °C, dwell time of 120 seconds and cooling rates of 5 and 1 °C/s with cooling to room temperature. The results obtained show that the cooling rates of 200 to 10 °C/s caused microstructural changes with the formation of different austenite morphologies, while for the rates of 5 and 1 °C/s the microstructures were composed of ferrite and austenite phases. The cooling rates of 200 and 100 °C/s were the conditions where both materials showed the highest presence of Cr nitrides and carbides. Although the precipitation of deleterious phases occurred, the degree of Cr depletion remained below 1%, except for the 200 °C/s cooling rate of LDSS 2404. For LDSS 2101, the resistance to pitting corrosion was lower, with a narrow passive range, while LDSS 2404 showed resistance to pitting corrosion with a passive range greater than 1000 mV_{Ag/AgCl}. The results obtained for both materials showed that the precipitation of Cr nitrides and carbides did not cause significant changes in the localized corrosion behavior.

Key-words: Lean duplex stainless steel 2404; Physical simulation of thermal cycles; Heat-affected zone; Cooling rates; Microstructure evolution; Pitting corrosion resistance

PUBLICAÇÕES

1. **CRISTIE L. KUGELMEIER**, RODRIGO SILVA, GUILHERME S. VACCHI, CARLOS A.D. ROVERE. Avaliação microestrutural e resistência à corrosão do aço inoxidável lean duplex 2101 submetido a simulações físicas de ZTA em simulador Termomecânico Gleeble®. In: 24º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais. **Anais**. Águas de Lindóia, SP, 2022.
2. SILVA, R.; VACCHI, G.S.; **KUGELMEIER, C.L.**; SANTOS, I.G.R.; FILHO, A.A.M.; MAGALHÃES, D.C.C.; AFONSO, C.R.M.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: A comparative study between 2205 and 2101 steels. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 98, p. 123-135, 2022.
3. GONZALEZ, E. DAVID; GIL, LISETH V.G.; **KUGELMEIER, CRISTIE.L.**; AMIGÓ-BORRAS, VICENTE; MASTELARO, VALMOR.R.; ROVERE, CARLOS A.D.; NASCENTE, PEDRO A.P. Effect of Zr content on the physicochemical, electrochemical, and biological properties of Ti80Nb20-based alloys. **Materials Today Communications**, v. 32, p. 104069, 2022.
4. VACCHI, G.S.; SILVA, R.; **KUGELMEIER, C.L.**; BESERRA, C.; DAINEZI, I.; ALANO, J.H.; MENDES FILHO, A.A.; RAMOS OSÓRIO, W.R.; DELLA ROVERE, C.A. Corrosion behavior of CW6MC nickel cast alloy (Inconel 625) welded by shielded metal arc welding. **Metals**, v. 11, p. 1286, 2021.
5. LEONARDO FERNANDES GOMES, **CRISTIE LUIS KUGELMEIER**, AMAURI GARCIA, CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE, JOSÉ EDUARDO SPINELLI. Influences of alloying elements and dendritic spacing on the corrosion behavior of Al-Si-Ag alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 5880, 2021.
6. LEONARDO FERNANDES GOMES, **CRISTIE LUIS KUGELMEIER**, CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE, JOSÉ EDUARDO SPINELLI. Effects of Ag addition and dendritic scale on the corrosion behavior of the hypoeutectic Al-5wt% Si alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2021.
7. SILVA, R.; **KUGELMEIER, C.L.**; VACCHI, G.S.; MARTINS, C.B.; DAINEZI, I.; AFONSO, C.R.M.; FILHO, A.A.M.; ROVERE, C.A.D. A

- comprehensive study of the pitting corrosion mechanism of lean duplex stainless steel grade 2404 aged at 475 °C. **Corrosion Science**, v. 191, p. 109738, 2021.
8. SILVA, R.; VACCHI, G.S.; SANTOS, I.G.R.; MALAFAIA, A.M.S.; **KUGELMEIER, C.L.**; FILHO, A.A.M.; PASCAL, C.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. Insights into high-temperature oxidation of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steels and its relationship to alloy chemical composition. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108269, 2020.
 9. SANTOS, I.G.R.; VACCHI, G.S.; SILVA, R.; **KUGELMEIER, C.L.**; MAGALHÃES, D.C.C.; CAMPESAN, G.R.; ROVERE, C.A.D. Failure analysis of a titanium Coriolis mass flow meter: A case of hydrogen embrittlement. **Engineering Failure Analysis**, v. 115, p. 104618, 2020.
 10. VACCHI, G.S.; **KUGELMEIER, C.L.**; SILVA, R. Uma revisão do efeito da soldagem na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex soldados. In: II Congresso Brasileiro de Engenharia da Rede PDIMAT (ENGBRASIL), **Anais**. Virtual. Novembro, 2021.
 11. VACCHI, G.S.; SILVA, R.; **KUGELMEIER, C.L.**; MEINHARDT, C.P.; ROVERE, C.A.D. Corrosive behavior of the root of a UNS S32760 super duplex stainless steel joint welded by friction stir welding in an acid environment. In: XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), **Anais**. Virtual. Setembro, 2021.
 12. VACCHI, G.S.; SILVA, R.; **KUGELMEIER, C.L.**; MEINHARDT, C.P.; ROVERE, C.A.D. Effect of friction stir welding (FSW) on the surface corrosion behavior of an UNS S32760 super duplex stainless steel joint. In: XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), **Anais**. Virtual. Setembro, 2021.
 13. **KUGELMEIER, C.L.**; SILVA, R.; VACCHI, G.S.; SANTOS, I.G.R.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. Effect of thermal aging at high temperature on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2404. In: XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), **Anais**. Balneário Camboriú, SC. Setembro, 2019.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
2.3 Originalidade.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Aços Inoxidáveis	5
3.2 Aços Inoxidáveis Duplex.....	6
3.3 Microestrutura de Aços Inoxidáveis Duplex	7
3.4 Precipitação de Fases Intermetálicas nos Aços Inoxidáveis Duplex.....	14
3.4.1 Nitretos e Carbonetos de Cr.....	14
3.4.2 Fase Chi (χ) e Fase Sigma (σ).....	15
3.4.3 Austenita Secundária (γ_2).....	16
3.5 Metalurgia da Soldagem de Aços Inoxidáveis Duplex	17
3.5.1 Zona Fundida	18
3.5.2 Zona Termicamente Afetada de Alta Temperatura (ZTA-AT)	19
3.5.3 Zona Termicamente Afetada de Baixa Temperatura (ZTA-BT).....	20
3.6 Processos de Soldagem de Aços Inoxidáveis	21
3.7 Aços Inoxidáveis Lean Duplex – AILDs	33
3.8 Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Lean Duplex.....	34
3.9 Soldagem de Aços Inoxidáveis Lean Duplex	36
3.10 Simulações Físicas de Zonas Termicamente Afetadas vs Corrosão ..	39

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Materiais	48
4.2 Simulações Físicas de Zonas Termicamente Afetadas em Simulador Termomecânico Gleeble®.....	48
4.3 Caracterização Microestrutural	54
4.3.1 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).. ..	54
4.3.2 Quantificação de Fases.....	55
4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)	55
4.3.4 Cálculos Termodinâmicos pelo Método Calphad	55
4.4 Ataques eletrolíticos.....	56
4.4.1 Ataque Eletrolítico em Hidróxido de Sódio	56
4.4.2 Ataque Eletrolítico em Ácido Oxálico	56
4.5 Ensaio Eletroquímico.....	56
4.5.1 Polarização Eletroquímica Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR).....	58
4.5.2 Polarização Anódica em Solução de NaCl 3,5%.....	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1 Simulações Físicas de Ciclos Térmicos.....	61
5.2 Caracterização Microestrutural	64
5.2.1 Microscopia Ótica.....	64
5.2.2 Difração de Raios-X	71
5.3 Ataques Eletrolíticos e Ensaio Eletroquímico	77
5.3.1 Ataque eletrolítico em hidróxido de sódio.....	77
5.3.2 Ataque eletrolítico em ácido oxálico	80
5.3.3 Ensaio de DL-EPR	86
5.3.4 Microestrutura após ensaio de DL-EPR	95
5.3.5 Determinação do potencial de pite	106
6 CONCLUSÕES	117
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição química dos principais aços inoxidáveis austeníticos, duplex e lean duplex.	11
Tabela 3.2 Fases que podem se formar nos aços inoxidáveis.....	23
Tabela 3.3 Parâmetros utilizados na soldagem multipasses do AISD 2507. ...	29
Tabela 4.1 Composição química das ligas (% em massa).....	48
Tabela 4.2 Parâmetros utilizados para as simulações de ciclos térmicos.	52
Tabela 5.1 Taxas de resfriamento atingidas após as simulações de ciclos térmicos.....	63
Tabela 5.2. Tempo transcorrido para o resfriamento das amostras dos AILDs 2101 e 2404 nas ZTAs de alta e baixa temperatura.....	63
Tabela 5.3 Valores médios de E_{corr} , E_b e ΔE_p para as amostras do AILD 2101.	108
Tabela 5.4 Valores de E_{corr} , E_b e ΔE_p para as amostras do AILD 2404.	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-Ni contendo 70% (peso) de Fe [14].	8
Figura 3.2 Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis e as respectivas regiões com as faixas de composição química com as quais são obtidas as microestruturas ferríticas, martensíticas, austeníticas e austeno/ferríticas (duplex) [15].	9
Figura 3.3 Classificação de aços inoxidáveis com relação ao PREN [32].	12
Figura 3.4 Diagrama Tempo, Temperatura, Transformação para o AID 2205 [12].	15
Figura 3.5 Diagrama esquemático com as alterações microestruturais que ocorrem na zona termicamente afetada [45].	18
Figura 3.6 Estágios do ciclo térmico de soldagem que ocorrem na ZTA de alta temperatura [42].	19
Figura 3.7 Estágios do ciclo térmico de soldagem que ocorrem na ZTA de baixa temperatura [42].	21
Figura 3.8 Processo de soldagem GTAW (TIG) sem metal de adição, adaptado de [51].	25
Figura 3.9 Processo de soldagem GMAW (MIG/MAG) com metal de adição, adaptado de [52].	26
Figura 3.10 Processo de soldagem FCAW com metal de adição, adaptado de [54].	26
Figura 3.11 Macrografias transversais das juntas obtidas na soldagem multipasses pelos processos (a) GTAW; (b) GMAW e (c) FCAW, respectivamente [56].	28
Figura 3.12 Microestruturas resultantes dos processos de soldagem (a) GTAW, (b) GMAW e (c) FCAW [56].	29
Figura 3.13 Microestruturas da zona fundida (a-d) após processo de soldagem GTAW multipasse. Adaptado de Arun et al. [56].	30
Figura 3.14 Microestruturas da zona fundida (a-d) após processo de soldagem GMAW multipasse. Adaptado de Arun et al. [56].	31
Figura 3.15 Microestruturas da zona fundida (a-c) após processo de soldagem FCAW multipasse. Adaptado de Arun et al. [56].	32
Figura 3.16 Classificação dos aços inoxidáveis duplex de acordo com o PREN e a concentração de elementos de liga [58].	33
Figura 3.17 Micrografias óticas das regiões das juntas soldadas. Em (a) imagem geral da junta soldada e (b) zona termicamente afetada. Adaptado de Souza et al. [70].	37
Figura 3.18 Microestrutura das amostras com diferentes taxas de resfriamento: (a) 100 (b) 50 (c) 30 (d) 20 e (e) 10 °C/s [83].	42

Figura 3.19 Microestruturas óticas da ZTA do AID 2205 com 0,096% em peso de N após diferentes de tempos de resfriamento: (a) 5 s; (b) 20 s; (c) 60 s; (d) 100 s. Liou et al. [85].	45
Figura 4.1 Fluxograma do procedimento experimental.	47
Figura 4.2 Simulador termomecânico Gleeble® 3800. Em (a) visão geral do simulador com o sistema digital de controle à esquerda e em (b) visão do módulo de testes com a câmara contendo as garras de fixação dos corpos de prova.	49
Figura 4.3 Corpo de prova soldado com termopar tipo S.	50
Figura 4.4 Em (a) câmara de fixação dos corpos de prova para as simulações físicas de ciclos térmicos e em (b) aquecimento do corpo de prova mostrando a região termicamente afetada.	51
Figura 4.5 Aspecto dos corpos de prova após as simulações de ciclos térmicos. Em (a) AILD 2101 e em (b) AILD 2404.	53
Figura 4.6 (a) Vista da célula eletroquímica e (b) eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.	57
Figura 4.7 Visualização do sistema empregado para a realização dos ensaios eletroquímicos.	58
Figura 4.8 Curvas esquemáticas do ensaio de DL-EPR. Adaptado de [92].	59
Figura 5.1 Histórico dos ciclos térmicos aplicados aos AILDs. Em (a) e (c) taxas de resfriamento simulando ZTAs de alta temperatura, e em (b) e (d) taxas de resfriamento simulando ZTAs de baixa temperatura.	62
Figura 5.2 Micrografias óticas com representação tridimensional dos AILDs (a) 2101 e (b) 2404, respectivamente.	64
Figura 5.3 Micrografias óticas do AILD 2101 após ciclos térmicos com taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.	67
Figura 5.4 Micrografias óticas do AILD 2404 após ciclos térmicos com taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.	69
Figura 5.5 Percentual de ferrita de acordo com as taxas de resfriamento para os AILDs 2101 e 2404.	71
Figura 5.6 Padrões de DRX do AILD 2101 das amostras solubilizada e submetidas a diferentes taxas de resfriamento.	74
Figura 5.7 Padrões de DRX do AILD 2404 das amostras solubilizada e submetidas a diferentes taxas de resfriamento.	76
Figura 5.8 Micrografias óticas do AILD 2101 após ataque eletrolítico em solução 40% de hidróxido de sódio para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta	

temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.....	78
Figura 5.9 Micrografias óticas do AILD 2404 após ataque eletrolítico em solução 40% de hidróxido de sódio para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.....	79
Figura 5.10 Micrografias óticas do AILD 2101 após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.....	82
Figura 5.11 Micrografias óticas do AILD 2404 após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.....	83
Figura 5.12 Micrografias óticas do (a) AILD 2101 e (b) AILD 2404, após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, para a taxa de resfriamento de (a) 200 °C/s.	84
Figura 5.13 Diagrama de fase de equilíbrio calculado utilizando Thermo-Calc e o banco de dados TCFE7 para os AILDs (a) 2101 e (b) 2404.	86
Figura 5.14 Curvas de DL–EPR do AILD 2101 obtidas para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.....	89
Figura 5.15 Efeito das diferentes taxas de resfriamento sobre o grau de empobrecimento em Cr [(Qr/Qa)x100] do AILD 2101.	91
Figura 5.16 Curvas de DL–EPR do AILD 2404 obtidas para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.....	93
Figura 5.17 Efeito das diferentes taxas de resfriamento sobre o grau de empobrecimento em Cr [(Qr/Qa)x100] do AILD 2404.	94
Figura 5.18 Micrografias de MEV-SE das amostras do AILD 2101 nas taxas de resfriamento para a ZTA de alta temperatura: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA de baixa temperatura: (f) 5 °C/s e (g) 1 °C/s; e (h) amostra solubilizada.....	96
Figura 5.19 Imagens de MEV-SE das amostras do AILD 2404 nas taxas de resfriamento para a ZTA de alta temperatura: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA de baixa temperatura: (f) 5 °C/s e (g) 1 °C/s; e (h) amostra solubilizada.....	103

Figura 5.20 MEV-SE do AILD 2101 e 2404 com taxa de resfriamento de 200 °C/s mostrando as alterações após ensaio DL-EPR.	105
Figura 5.21 Curvas de polarização anódica (a) das diferentes ZTAs do AILD 2101 e (b) valores de potencial de breakdown (E_b).....	107
Figura 5.22 Imagens de MEV-SE das amostras do AILD 2101 nas taxas de resfriamento para a ZTA-AT: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA-BT: (f) 5 °C/s e (g) 1°C/s; e (h) amostra solubilizada após polarização anódica em solução de NaCl 3,5%.	110
Figura 5.23 Curvas de polarização anódica (a) das diferentes ZTAs do AILD 2404 e (b) valores de potencial de breakdown (E_b).....	112
Figura 5.24 Imagens de MEV-SE das amostras do AILD 2404 nas taxas de resfriamento para a ZTA-AT: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA-BT: (f) 5 °C/s e (g) 1°C/s; e (h) amostra solubilizada após polarização anódica em solução de NaCl 3,5%.	114

1 INTRODUÇÃO

Devido à grande gama de aplicações nas quais os aços inoxidáveis duplex (AIDs) têm sido utilizados, estes aços inoxidáveis se tornaram de suma importância para diversos segmentos da indústria, tais como: indústrias químicas, petroquímicas, de geração de energia e de alimentos. Sua vasta aplicabilidade se deve à combinação de excelentes propriedades mecânicas aliadas a uma alta resistência à corrosão. O ótimo comportamento mecânico é resultado de uma microestrutura duplex, que contém frações volumétricas balanceadas das fases ferrita e austenita. A elevada resistência à corrosão é proveniente de um alto teor de cromo (Cr) associado a adições substanciais de molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), que aumentam a estabilidade do filme passivo e têm um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada, especialmente na corrosão por pites e corrosão por frestas em ambientes industriais e marinhos [1, 2].

Estes aços foram desenvolvidos como uma alternativa de substituir os aços inoxidáveis austeníticos em aplicações que exigem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão. Além disso, a brusca variação do preço do níquel (Ni) tem tornado esta classe de aço inoxidável economicamente atraente, uma vez que o teor de Ni presente em aços inoxidáveis austeníticos é elevado quando comparado aos aços inoxidáveis duplex.

Além disso, uma tendência atual tem buscado substituir o Ni por manganês (Mn), sendo este último também um elemento estabilizador de austenita. Por não ser tão eficaz quanto o Ni, o Mn pode ser combinado com N, pois este possui um efeito estabilizador de austenita equivalente a 30 vezes o efeito do Ni, e também apresenta um grande efeito de resistência à corrosão por pite equivalente a 16 vezes ao efeito apresentado pelo Cr [3].

Recentemente foram desenvolvidos aços inoxidáveis duplex contendo menores teores de Ni do que os aços inoxidáveis duplex convencionais, sendo esta nova classe chamada de aços inoxidáveis lean duplex – AILDs. Nos aços inoxidáveis desta classe, para estabilizar a fase austenítica na microestrutura duplex, o baixo teor de Ni é compensando por um aumento nas quantidades de manganês (Mn) e N. O teor de Mo também é significativamente reduzido para

limitar a precipitação de fases deletérias nestes aços. Além disso, menores teores de elementos de liga nestes materiais aumentam sua resistência à fragilização térmica quando comparados à classe padrão de AILDs [1].

Entretanto, em muitas aplicações industriais, os aços inoxidáveis são submetidos a procedimentos de soldagem que afetam o balanço entre as fases ferrita (α) e austenita (γ) na denominada zona termicamente afetada (ZTA), podendo ocorrer a precipitação de fases intermetálicas indesejadas. Como resultado, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material na ZTA e nas proximidades desta região podem ser deterioradas [4]. Contudo, como o desenvolvimento dos AILDs ainda é relativamente recente, muitas das suas propriedades ainda são motivo de investigação, em particular o efeito da soldagem sobre as transformações de fase e resistência à corrosão.

Atualmente há poucos estudos envolvendo processos de soldagem de AILDs, como também poucas informações relacionadas aos AILDs 2101 e 2404 quanto a estudos que utilizem simulações físicas de ciclos térmicos de soldagem. Além disso, poucos são os estudos que levam em consideração a aplicação de apenas um passe de solda (a fim de evitar o reaquecimento da região soldada e a precipitação de fases deletérias), e que também busquem avaliar detalhadamente, por exemplo, a evolução microestrutural da ZTA em diferentes taxas de resfriamento e a sua resistência à corrosão. A utilização de simulações físicas de ciclos térmicos resultantes de um processo de soldagem permite a obtenção de microestruturas representativas da ZTA e têm se mostrado como uma ferramenta importante que permite a aquisição de informações a respeito do material a ser submetido ao processo de soldagem.

Dessa forma, sabendo da importância destes materiais em diversas aplicações tecnológicas, faz-se necessário entender como esses aços inoxidáveis soldados irão se comportar quando de seu uso efetivo. Essas considerações mostram a relevância para o desenvolvimento do presente estudo e caracterizam as motivações científicas e tecnológicas que sustentam a elaboração e o desenvolvimento desta tese de doutorado.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta tese consistiu em realizar simulações físicas da ZTA para avaliar o efeito de diferentes taxas de resfriamento na evolução microestrutural e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis lean duplex 2101 e 2404.

2.2 Objetivos específicos

- Simular zonas termicamente afetadas através de diferentes taxas de resfriamento em aços inoxidáveis lean duplex 2101 e 2404 por meio da utilização de sistema termomecânico *Gleeble*[®],
- Avaliar o efeito de diferentes taxas de resfriamento sobre a evolução microestrutural por meio de MO, MEV e DRX,
- Avaliar o efeito de diferentes taxas de resfriamento na resistência à corrosão através de ensaios eletroquímicos.

2.3 Originalidade

A contribuição original da presente tese reside na utilização de simulações físicas de diferentes ZTAs, com a aplicação de diferentes ciclos térmicos, para realizar uma avaliação criteriosa tanto da resistência à corrosão quanto da evolução microestrutural dos aços inoxidáveis lean duplex 2101 e 2404. A relação entre as diferentes taxas de resfriamento, microestrutura resultante e resistência à corrosão foram objeto do estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é estabelecida uma abordagem dos fundamentos teóricos relacionados ao tema desta tese de doutorado. Inicialmente é realizada uma abordagem sobre os aços inoxidáveis. Na sequência, são abordados os aços inoxidáveis duplex e lean duplex, sua utilização, resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Posteriormente, são abordados alguns processos de soldagem e os efeitos causados pelo aquecimento na zona termicamente afetada. Ao final, alguns estudos que utilizaram a simulação de soldagem em aços inoxidáveis lean duplex são apresentados.

3.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro contendo no mínimo 12% de cromo e até 25% de níquel, com pequenas adições de carbono (C), N, Mo, tungstênio (W), titânio (Ti), nióbio (Nb), cobre (Cu) e selênio (Se). Estes aços possuem uma diversidade de aplicações, desde a utilização de pequenos pinos até a construção de automóveis, além de aplicações nas indústrias petroquímicas, espacial, aeronáutica, naval, nuclear, termelétrica entre outras [1]. Dados de 2019 mostram que a produção global de aço inoxidável foi de aproximadamente 52,2 milhões de toneladas, a maior produção de aço desde 2005, ano em que foram produzidos aproximadamente 24,5 milhões de toneladas [5].

O consumo anual de aço inoxidável apresentou aumento de 5% nos últimos 20 anos, superando a taxa de crescimento de outros materiais. Com relação à taxa de crescimento da utilização do aço inoxidável na construção, esta foi ainda mais acentuada, devido ao rápido desenvolvimento na China. Estima-se que, em 2006, cerca de 4 milhões de toneladas de aço inoxidável tenham sido utilizadas em aplicações ligadas à construção em todo o mundo, fato este que constitui 14% do total de aço consumido [2, 3]. As indústrias alimentícias e cervejarias; seguido das indústrias químicas, óleo e gás; transporte; e produção de energia representam mais de 50% do mercado

consumidor mundial de aços inoxidáveis [4]. De forma geral, os aços inoxidáveis são divididos em algumas classes (com variação no teor de elementos de liga utilizados em sua fabricação), com diferentes microestruturas e um amplo espectro de propriedades mecânicas [1]. Existem três tipos principais de microestruturas nos aços inoxidáveis, ou seja, ferrítica, austenítica e martensítica. Dentre essas três microestruturas principais, os aços inoxidáveis podem ser categorizados em várias classes principais, tais como: i) aços inoxidáveis ferríticos, ii) aços inoxidáveis austeníticos, iii) aços inoxidáveis martensíticos, iv) aços inoxidáveis duplex, v) aços inoxidáveis de endurecimento por precipitação [6]. Dentre estas classes, nas últimas décadas, as classes duplex (fases ferrítica/austenítica) e superduplex foram cada vez mais utilizadas na indústria, muitas vezes substituindo as classes austenítica ou superaustenítica principalmente por razões econômicas [7].

3.2 Aços Inoxidáveis Duplex

A palavra duplex se refere a materiais que apresentam duas fases com frações volumétricas aproximadamente iguais em sua microestrutura. A composição deste material, que leva em conta principalmente Fe-Ni-Cr, foi descrita no ano de 1927, com o primeiro relato de uso graças aos esforços de Bain e Griffith que publicaram dados sobre as estruturas ferrítica/austenítica. No entanto, somente na década de 1930 tornou-se economicamente disponível com a produção industrial e de pesquisas realizadas na Suécia, França e Estados Unidos. Porém, a inexistência de processos adequados na época para produzir uma fração equilibrada de austenita/ferrita e a impossibilidade de adição de N na liga, não permitia que esta classe fosse qualificada como material de engenharia, tendo sua fabricação limitada a fundidos e possíveis forjados [8].

Somente no início da década de 70, surgiu a classe duplex com baixo teor de carbono, aliada a altos teores de Cr e N e um apropriado balanço das fases austenita/ferrita, como resultado da inserção do processo AOD (descarburação por sopro combinado de oxigênio e argônio). A primeira classe

comercial foi desenvolvida pelo produtor alemão de aço Krupp e denominada como aço inoxidável duplex (AID) 2205 [8] que posteriormente foi modificado com aumento nos níveis de Cr, Mo e N. Este aço inoxidável apresenta resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis 316, 316L, 317 e 317L, sendo o aço inoxidável mais conhecido, produzido e utilizado no mundo [9]. Neste aço, o Ni é adicionado em quantidade suficiente para ajustar o balanço entre as fases ferrita e austenita. Devido ao seu preço elevado, este elemento é parcialmente substituído por Mn e N em alguns aços inoxidáveis mais recentes, como ocorre para o AILD 2404 [9].

3.3 Microestrutura de Aços Inoxidáveis Duplex

A microestrutura bifásica que os AIDs apresentam provém da mistura das fases ferrita (α) [cúbica de corpo centrado] e austenita (γ) [cúbica de face centrada] em frações volumétricas de aproximadamente 1:1 [10] normalmente variando de 30 a 70% de ferrita [11]. Deste modo, um controle rigoroso de composição química é necessário para que haja um balanço correto de elementos de liga ferritizantes e austenitizantes nesta microestrutura, que é essencialmente determinada pela adição dos teores de Fe, Ni e Cr na liga [12].

Por meio de um diagrama para o AID é possível estabelecer faixas de composição química para se obter as fases ferrita e austenita presentes na microestrutura. A Figura 3.1 apresenta um diagrama de fases para os AIDs, considerando-se somente Fe, Ni e Cr na composição contendo 65% de Fe.

Conforme a solidificação avança, a primeira fase a se formar é a ferrita (Fe- α), seguida da austenita (Fe- γ), cuja formação ocorre em baixas temperaturas (1200 – 650 °C). Desta forma, conforme a taxa de resfriamento torna-se mais lenta, haverá mais tempo para que o sistema se aproxime do equilíbrio e, conseqüentemente, maior será a quantidade de austenita presente no AID [13].

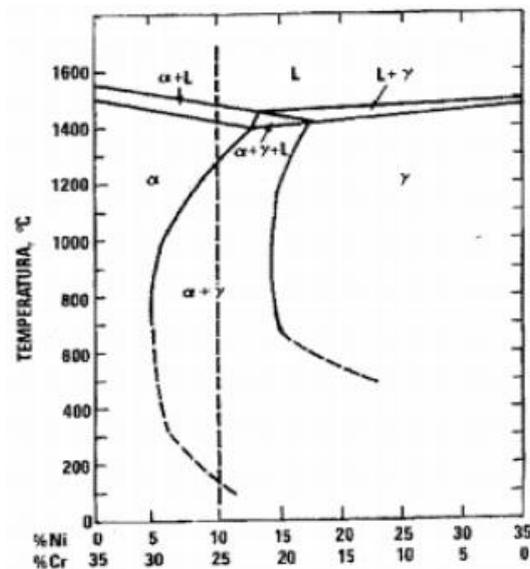


Figura 3.1 Diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-Ni contendo 70% (peso) de Fe [14].

Com o diagrama de Schaeffler [15], mostrado na Figura 3.2, é possível saber as proporções de elementos de liga (Cr e Ni) necessárias para modificar a quantidade das fases ferrita e austenita na microestrutura do AID, levando a uma alteração do volume das fases presentes. Desta forma, são utilizados os denominados coeficientes de equivalência dos elementos de liga, como estabilizadores de ferrita (alfagênicos) e de austenita (gamagênicos), para prever a microestrutura final dos aços inoxidáveis em condições metaestáveis, levando em consideração os valores equivalentes de Cr e Ni (Cr_{eq} e Ni_{eq}) [% em peso].

O mesmo diagrama foi posteriormente modificado e apresentado por DeLong [16] em 1974, sendo acrescentado N, um dos elementos estabilizadores da fase austenítica, o qual também possibilita a expansão do campo bifásico, permitindo que maiores adições de Cr possam ser feitas [17]. As equações de Cr_{eq} e Ni_{eq} são apresentadas pelas Equações 3.1 e 3.2.

- $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\% Si + 0,5\% Nb$ (3.1)

- $Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\% Mn + 30 (\%C + \%N)$ (3.2)

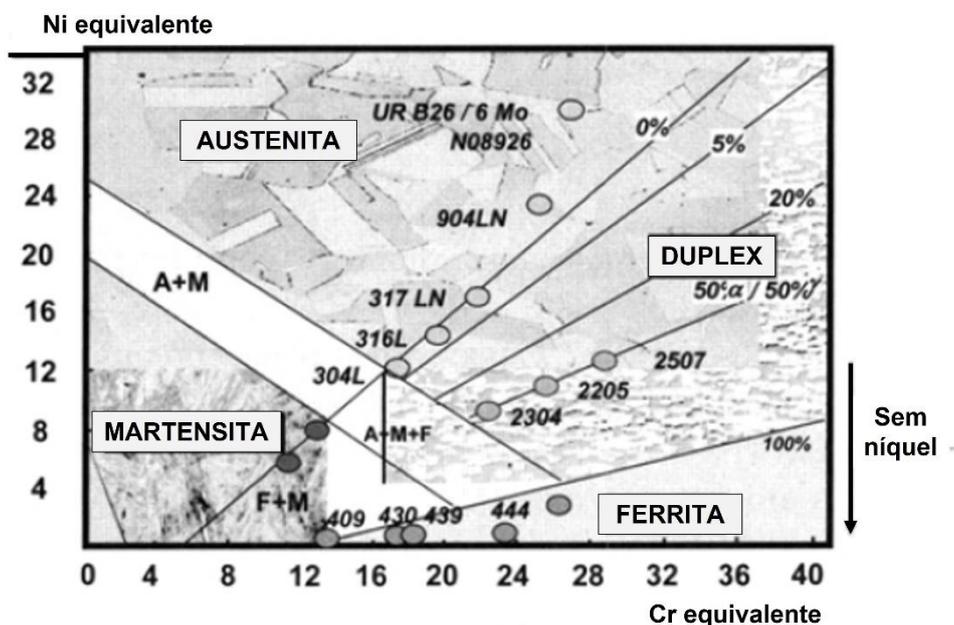


Figura 3.2 Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis e as respectivas regiões com as faixas de composição química com as quais são obtidas as microestruturas ferríticas, martensíticas, austeníticas e austeno/ferríticas (duplex) [15].

Tanto os elementos alfacênicos (Cr, Mo e Si) quanto os gamagênicos (Ni, N, Mn, Cu e C), além de promoverem a estabilização das fases ferrita e austenita, respectivamente, quando adicionados em balanço correto, promovem um aprimoramento das propriedades do material.

O Mo melhora a estabilidade da camada passiva aumentando a resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos [18], o Cr além de ser um elemento essencial para conferir aos aços a propriedade de inoxidável, quando adicionado em teores superiores a 11%, promove endurecimento da ferrita e da austenita por solução sólida [19], o N aumenta a resistência à corrosão por pite, reduz o índice de precipitação de carbonetos de Cr, diminuindo a susceptibilidade a sensitização [19], o C melhora as propriedades mecânicas e aumenta a resistência ao desgaste [18] e o Mn, além de contribuir no aumento da resistência mecânica, tem um efeito muito importante sobre os AILDs, permitindo aumentar a solubilidade do N, o que exerce uma influência fortemente benéfica sobre a resistência à corrosão por pites [20].

A adição controlada destes elementos de liga, muitas vezes, visa buscar a melhoria na resistência à corrosão localizada destes materiais. Desse modo, o parâmetro empírico criado através da composição química para medir a resistência ao pite ($PRE - Pitting Resistance Equivalent$ ou $PREN - Pitting Resistance Equivalent Number$) tem sido considerado para calcular a resistência ao pite das fases ferrita e austenita em AILDs, conforme Equação 3.3. Este parâmetro considera os teores de Cr, Mo e N, que segundo a literatura são responsáveis por aumentar a resistência à corrosão por pite [12, 21].

Para os aços AILDs, o mesmo parâmetro é modificado, conforme Equação 3.4 [22, 23], considerando 30% do teor total de N na liga, levando em consideração também o teor de Mn, uma vez que este elemento leva a um efeito indesejável na resistência à corrosão por pite, causando, por exemplo, a precipitação de fase sigma [24].

$$PRE_{AID} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (3.3)$$

$$PRE_{AILD} = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N - 1\%Mn \quad (3.4)$$

Este parâmetro também é utilizado para classificar as diferentes classes de aços inoxidáveis duplex, no entanto, o valor obtido para o PREN considera apenas o efeito positivo dos três elementos principais (Cr, Mo e N). A partir deste parâmetro, os aços inoxidáveis apresentam a seguinte classificação:

- **Lean duplex:** possuem o valor de PREN de até 35 [23], e apresentam em sua composição baixos teores de Mo
- **Padrão 2205:** ligas que apresentam o teor de Cr na faixa de 20 - 23% e possuem valor de $PREN \geq 35$
- **25% cromo:** possuem o valor de PREN inferior a 40 e elevado teor de cromo de 24 a 27%
- **Super duplex:** apresentam o valor de PREN entre 40 - 45 e teores de N e Mo superiores aos das ligas 25% Cr

- **Hiper duplex:** estes aços possuem o valor de PREN superior a 45 e elevados teores de elementos de liga (Cr, Mo, Ni e N)

A Tabela 3.1 mostra a composição química dos principais aços austeníticos e de alguns aços típicos pertencentes às três famílias de aços duplex:

Tabela 3.1 Composição química dos principais aços inoxidáveis austeníticos, duplex e lean duplex.

Material	Nome comercial	Composição química					Ref.
		Cr	Ni	Mo	N	C	
Austenítico	304L	18,57	8,31	0,304	-	0,03	[25]
	316L	16,33	12,53	2,10	0,11	0,02	[26]
	321	16,00	10,96	0,33	-	0,04	[27]
Duplex	2205	22,43	5,73	3,15	0,18	0,02	[28]
	2507	25,70	6,40	3,30	0,32	0,02	[29]
	2101	21,49	1,60	0,25	0,23	0,030	[1]
Lean duplex	2304	23,23	4,8	0,42	0,12	0,016	[30]
	2404	24,36	3,49	1,60	0,28	0,023	[31]

A Figura 3.3 apresenta a classificação de aços inoxidáveis com relação ao PREN, onde é possível observar que a classe de AIDs pode ser exposta à condições severas de utilização e se encontra entre as classes mais resistentes em ambientes contendo excessivas quantidades de cloretos.

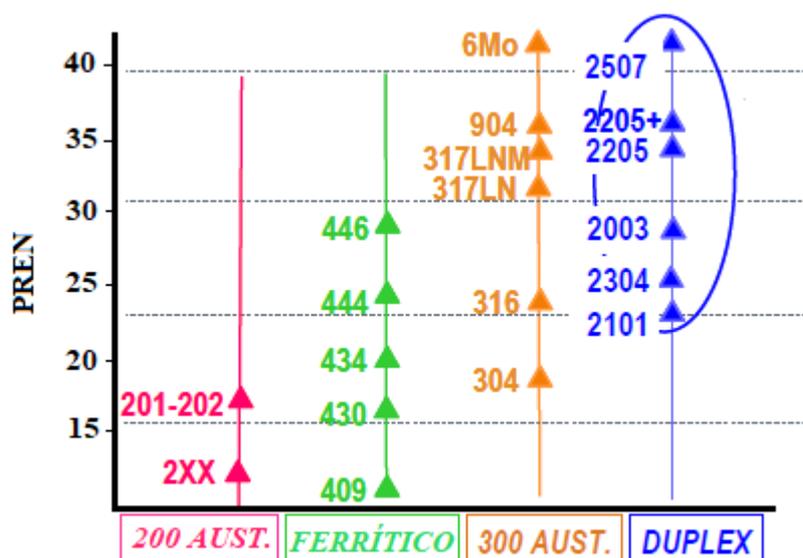


Figura 3.3 Classificação de aços inoxidáveis com relação ao PREN [32].

Tratamentos térmicos, como o recozimento ou a soldagem, assim como o tempo necessário para a realização do tratamento térmico e as taxas de resfriamento exercem influência no coeficiente de partição de elementos de liga entre as fases ferrita e austenita, fato este que pode afetar a resistência à corrosão dos AIDs [33]. Durante o envelhecimento térmico do AID a fase ferrítica é substituída por uma fração de fase sigma e austenita secundária por uma reação de decomposição eutetóide [34]. Há a preferência por um determinado elemento de liga concentrar-se preferencialmente em uma determinada fase, ocorrendo assim o enriquecimento preferencial de Cr e Mo na ferrita e de Ni e N na austenita.

Weber e Uggowitzer [35] comentam que frequentemente relata-se que os principais elementos de liga (Cr, Mo, Ni e N) não são uniformemente distribuídos nas fases ferrita e austenita. O Cr e o Mo estão concentrados na ferrita, enquanto o Ni e o N se concentram na austenita. Como os elementos importantes para a resistência à corrosão do AID são Cr, Mo e N, estes podem estar distribuídos de forma desigual tanto na ferrita quanto na austenita, influenciando na resistência à corrosão de ambas as fases.

Atamert e King [36] estudaram a partição de elementos de liga em um AID após processo de soldagem. Os autores comentam que a partição entre as fases ferrita e austenita tem uma influência crítica na resistência à corrosão de

ambas as fases, e a partição causada devido ao reaquecimento ou a elevados aportes de calor influencia negativamente a resistência à corrosão. Os resultados reportados pelos autores mostraram que a partição de Cr não foi influenciada significativamente pela temperatura. Contudo, para o Mo foi visto que ocorreu uma divisão preferencial na fase ferrítica à medida que a temperatura foi sendo diminuída. Para o Ni, a partição ocorreu preferencialmente na fase austenítica, apresentando coeficiente de partição decrescente de acordo com temperaturas mais baixas.

Ha et al. [37] estudaram a relação entre a resistência à corrosão por pite e a fração de fase do AILD 2101 envelhecido isotermicamente de 1040 a 1200 °C por 1 hora seguido de resfriamento em água. De acordo com os resultados, as concentrações de Cr e Mo foram maiores na fase ferrítica do que na fase austenítica; e a partição de Ni, Mn e N foi maior na fase austenítica. Com o aumento nas temperaturas de envelhecimento, as concentrações de Cr e Mo na fase ferrítica diminuíram, com gradual aumento na fase austenítica. Com relação ao Ni e Mn, estes apresentaram maior concentração na fase austenítica conforme a fração ferrítica aumentou. Quanto ao comportamento de partição do N, este é atribuído ao limite de solubilidade na fase ferrítica (cerca de 0,05% em peso) e alta difusividade em temperaturas elevadas na fase austenítica, aproximadamente $7,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 1050 °C.

Desta forma, a diferença de solubilidade presente nas fases do AID indica que as fases apresentam valores de PREN diferentes, fato este que não é considerado, mas somente o valor de PREN global da liga que é utilizado nas especificações do produto. Normalmente, o resultado do cálculo do PREN é obtido utilizando-se a composição química global do material, sem levar em consideração as fases que o formam.

Tendo em vista a importância da adição de elementos de liga nos AIDs e a diferença de solubilidade que os mesmos apresentam em ambas as fases, torna-se importante que precauções de uso sejam tomadas em relação à temperatura de exposição, tratamentos térmicos e ciclos térmicos, como observado em operações de soldagem. Estes fatores podem influenciar na fração volumétrica de cada fase presente (α e γ), na concentração de

elementos de liga em cada uma das fases e na precipitação de fases intermetálicas, deteriorando a resistência à corrosão e propriedades mecânicas do material.

3.4 Precipitação de Fases Intermetálicas nos Aços Inoxidáveis Duplex

A propensão dos AIDs de apresentar a precipitação de fases intermetálicas que prejudicam suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é um problema recorrente, principalmente em processos que envolvem soldagem. Segundo Iacoviello et al. [38], a precipitação de fases intermetálicas pode ocorrer na faixa de temperatura de 300 a 1050 °C, como consequência da instabilidade termodinâmica da ferrita.

3.4.1 Nitretos e Carbonetos de Cr

Determinados elementos na ferrita apresentam baixa solubilidade à medida que a temperatura diminui, como é o caso do N, fazendo com que ocorra a precipitação de fases deletérias, como Cr_2N na ferrita. Quando a temperatura de recozimento é superior a 1040 °C, a solubilidade do N na ferrita torna-se elevada, no entanto, com o resfriamento a sua solubilidade diminui e a ferrita apresenta-se supersaturada neste elemento, fato este que promove a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) [39]. Nos aços inoxidáveis, o N é acrescentado pois em solução sólida irá auxiliar na estabilização da fase austenítica, melhorando tanto a resistência mecânica quanto a resistência à corrosão. Contudo, podem ocorrer precipitações de nitretos de Cr na fase sólida em faixas de temperatura de 700 a 900 °C (como mostrado no diagrama Tempo, Temperatura, Transformação (TTT) da Figura 3.4 [12]), principalmente no interior dos grãos, sendo também observado em zonas fundidas de materiais soldados [9].

Como descrito por Zhang et al. [40], o Cr_2N nucleia de forma heterogênea na fase ferrita quando esta se encontra supersaturada em N, causando o empobrecimento em Cr nesta fase. Devido a maior concentração de N na ferrita, haverá condição para a precipitação de Cr_2N nesta fase.

Quanto aos carbonetos de Cr (Cr_{23}C_6), estes apresentam precipitação na faixa de temperatura de 600 a 950 °C, precipitando predominantemente nas interfaces das fases ferrita e austenita, podendo também ser encontrados nos contornos de grãos da ferrita [9].

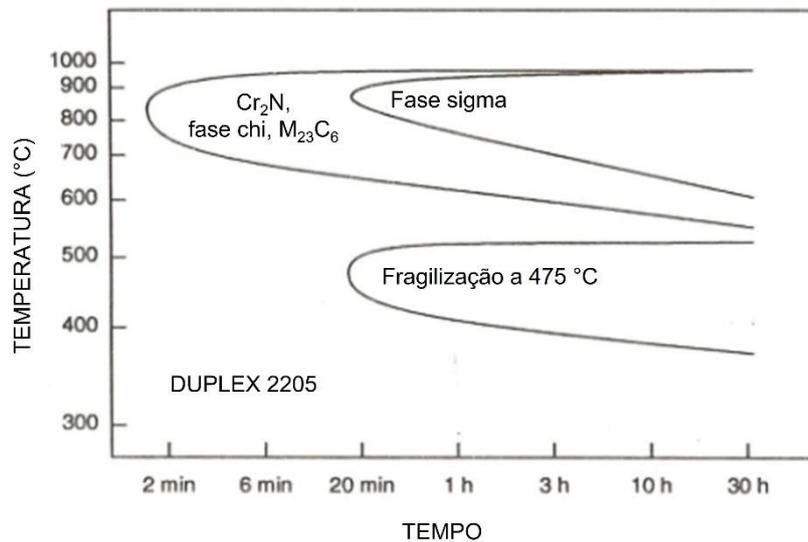


Figura 3.4 Diagrama Tempo, Temperatura, Transformação para o AID 2205 [12].

3.4.2 Fase Chi (χ) e Fase Sigma (σ)

A depender da composição química do aço inoxidável, a precipitação da fase chi ocorre normalmente entre 700 e 900 °C, e a sua ocorrência leva à fragilização do material [9]. Além disso, esta fase afeta a resistência à corrosão por pite, pois contém um teor de Mo muito mais elevado do que a fase sigma [33]. A precipitação da fase chi enriquecida com Mo próxima de inclusões diminui a resistência à corrosão intergranular devido à formação das zonas empobrecidas neste elemento. A presença desta fase ao redor de inclusões leva à formação de áreas empobrecidas em Cr e Mo nas interfaces entre as fases ferrita e os precipitados de fase chi. Esta fase é termodinamicamente instável, e quando a fase sigma inicia a sua precipitação, a fase chi se solubiliza lentamente, dando origem à fase sigma [9].

Pela Figura 3.4 pode-se verificar que a precipitação de fase sigma no AID 2205 tem início em tempos próximos a 20 minutos e o nariz da curva

encontra-se próximo a 900 °C. A precipitação desta fase em AIDs é a mais prejudicial, pois influencia negativamente degradando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos mesmos, devido à diminuição do teor de Cr e Mo nos contornos de grão da ferrita, precipitando em uma ampla faixa de temperatura, compreendidas entre 600 e 975 °C, de acordo com o tempo de exposição e composição química do aço inoxidável [39].

Após a precipitação desta fase, a microestrutura torna-se suscetível à corrosão localizada [34, 41]. Por ser uma fase muito dura e frágil, a sua presença em cerca de 1% pode reduzir a tenacidade ao impacto, enquanto que cerca de 10% pode ocasionar a completa fragilização do aço inoxidável [9]. A degradação da resistência à corrosão está relacionada ao empobrecimento em Cr e Mo ocorrido ao redor da fase sigma, a qual foi originada na matriz [42].

A fase sigma precipita em AIDs principalmente pela decomposição eutetóide, dada pela reação $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$, preferencialmente em contornos de grãos ferríticos e nas interfaces ferrita/austenita. Após a nucleação, a mesma cresce em direção ao interior da fase ferrítica [10].

3.4.3 Austenita Secundária (γ_2)

No resfriamento de AIDs, quando estes estão abaixo da temperatura solidus, os mesmos são totalmente ferríticos. Deste modo, com a evolução do resfriamento a partir do campo ferrítico, uma parte da fase ferrita irá se transformar em austenita primária (γ_1) pela reação ($L \rightarrow \alpha + \gamma_1$). No entanto, quando o resfriamento ocorre a taxas elevadas, a γ_1 pode ser parcialmente substituída por uma ferrita supersaturada, enriquecida em Ni, Mn e principalmente em N. Nessa condição supersaturada, com a ocorrência de um reaquecimento, tanto por tratamento isotérmico quanto por reaquecimento causado por processos de soldagem, pode ocorrer a decomposição da fase ferrítica, pela reação ($\alpha \rightarrow \alpha + \gamma_2$), ocorrendo a formação de uma nova fase austenítica, chamada de austenita secundária (γ_2) [43].

Esta nova austenita surge em temperaturas onde uma microestrutura de fase dupla ($\alpha + \gamma_1$) já está estabelecida. Outra possibilidade para a formação

da fase γ_2 consiste na decomposição eutetóide da fase ferrítica em fase sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) [43]. Como a γ_2 é empobrecida em Cr, pode ocorrer tanto a corrosão localizada quanto a corrosão intergranular. Devido à rápida cinética de decomposição eutetóide, a fragilização do material pode ocorrer durante processos de forjamento ou soldagem [9].

A austenita secundária, por apresentar baixo teor de Cr e N, está associada à redução da resistência à corrosão localizada nos AIDs [42]. Isso ocorre pois o Cr_2N nucleia-se na interface α/γ , causando assim uma redução na presença de elementos formadores de ferrita (Cr e Mo), levando à nucleação e crescimento da γ_2 na interface [11].

3.5 Metalurgia da Soldagem de Aços Inoxidáveis Duplex

A soldagem representa uma das rotas mais importantes para a união de AIDs, porém, alterações microestruturais podem ocorrer em alta temperatura [4]. Como observado na Figura 3.5, a aplicação de ciclos térmicos leva à modificação da microestrutura do aço e, conseqüentemente, diferentes microestruturas podem ser observadas. De acordo com os ciclos térmicos de soldagem, pode ocorrer o desequilíbrio na razão das fases ferrita e austenita (1:1) na região denominada zona de fusão (ZF), podendo atingir também a zona termicamente afetada (ZTA) de alta e baixa temperaturas, conseqüentemente degradando as propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão desses aços [44].

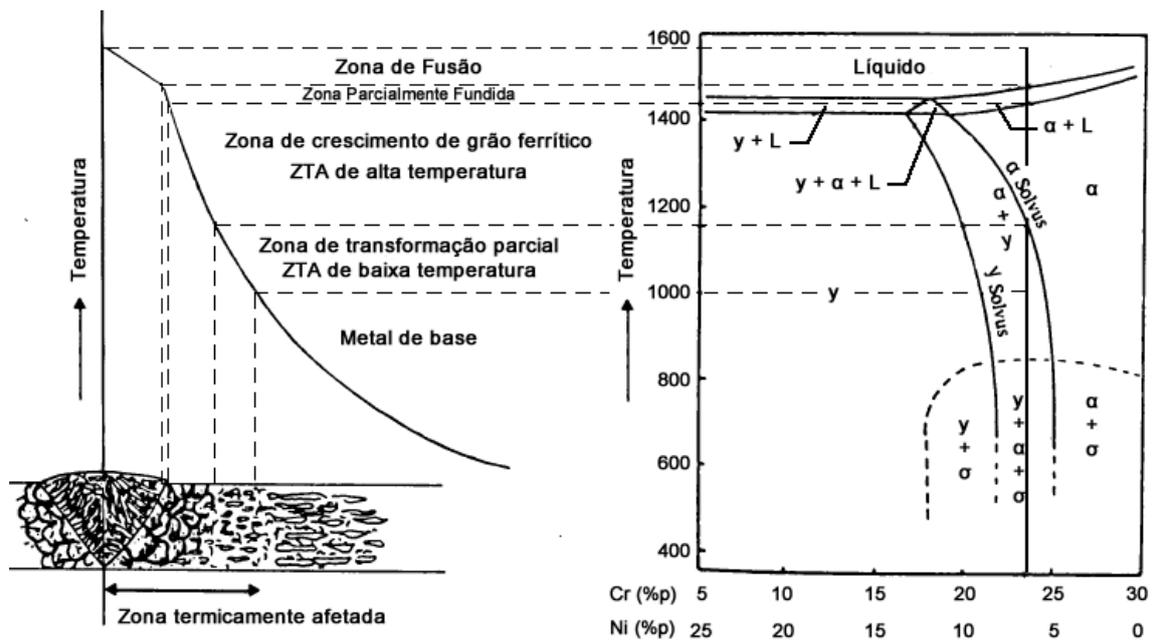


Figura 3.5 Diagrama esquemático com as alterações microestruturais que ocorrem na zona termicamente afetada [45].

A utilização de energias de soldagem mais elevadas pode refletir em velocidades de resfriamento mais lentas da junta soldada, fazendo com que a fase austenítica precipite em parte na microestrutura do aço, tornando a fração de fases próxima ao equilíbrio. Por outro lado, pode ocorrer o crescimento de grão e a precipitação de fases deletérias, fato este relacionado com a temperatura atingida na ZTA [46]. Ao se utilizar uma baixa energia de soldagem, a mesma leva a uma velocidade de resfriamento mais elevada. Conseqüentemente, a precipitação da fase austenítica é dificultada, levando a uma fração de fase ferrítica elevada, propiciando a precipitação de uma maior quantidade de Cr_2N no interior da ferrita. Em ambas as condições ocorre a redução da tenacidade e da resistência à corrosão do AID [42, 44].

3.5.1 Zona Fundida

Ao se observar a microestrutura de um AID após o procedimento de soldagem, verifica-se a presença de duas regiões distintas – a Zona Fundida (ZF) e a Zona Termicamente Afetada (ZTA), separadas pela Linha de Fusão

(LF) [47]. Com o início da solidificação da ZF, há o crescimento epitaxial e competitivo que ocorre a partir dos grãos de ferrita na região próxima a ZF, chamada de Zona Parcialmente Fundida (ZPF), sendo produzida uma estrutura colunar grosseira de grãos ferríticos na ZF. Com o avanço do resfriamento, ocorrerá a precipitação da fase austenítica e outras fases, como a precipitação de fases intermetálicas [39].

3.5.2 Zona Termicamente Afetada de Alta Temperatura (ZTA-AT)

A ZTA-AT é delimitada pelas temperaturas solvus da ferrita e a temperatura de fusão da liga, região na qual o aço está completamente ferritizado [42]. Dentro desta ZTA, pode ainda ocorrer os estágios I, II e III, como observado na Figura 3.6. No estágio I ocorre a transformação da fase austenita em ferrita mediante a difusão de elementos intersticiais e substitucionais, e, de acordo com a taxa de aquecimento, nitretos e carbonetos de Cr podem se dissolver.

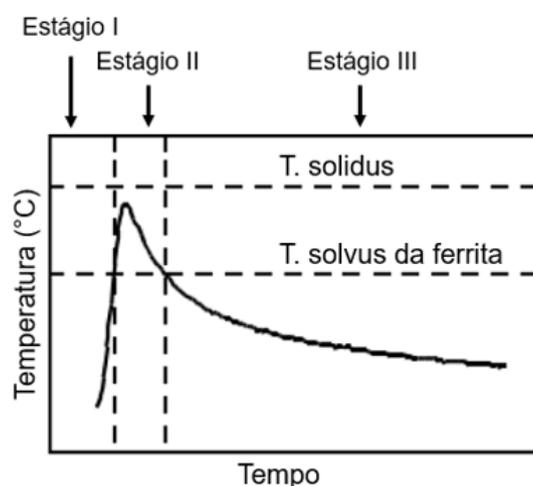


Figura 3.6 Estágios do ciclo térmico de soldagem que ocorrem na ZTA de alta temperatura [42].

No estágio II, tem-se a região onde o ciclo térmico está no campo ferrítico, ocorrendo a dissolução dos precipitados de austenita. Os grãos de ferrita crescem e coalescem. Ao atingir o estágio III, tem-se o início do

resfriamento até a temperatura ambiente, ocorrendo a precipitação da fase austenítica a partir do campo ferrítico. Neste último estágio há o surgimento de diferentes morfologias de austenita, as quais estão relacionadas com as taxas de resfriamento e composição química da liga. Após a precipitação de austenita nos contornos de grão, uma nova austenita (de Widmanstätten) cresce no interior dos grãos ferríticos. Com a diminuição do teor de N na liga, surge a austenita intragranular, com maior fração volumétrica [42].

Em relação à ZTA-AT, Zhang et al. [48] comentam que após o aquecimento causado pela soldagem, o rápido resfriamento faz com que ocorra uma supersaturação de N na ferrita. Essa condição promove a precipitação de nitretos de Cr, uma vez que não há tempo suficiente para que o N se difunda na austenita. Como consequência, a formação de nitretos é atribuída principalmente ao rápido aquecimento e resfriamento durante a soldagem.

3.5.3 Zona Termicamente Afetada de Baixa Temperatura (ZTA-BT)

A região denominada ZTA-BT está localizada abaixo da temperatura solvus da ferrita (Figura 3.5), região na qual a temperatura faz com que as frações das fases ferrítica e austenítica sejam de equilíbrio, podendo ocorrer também a precipitação de outras fases. Dentro desta ZTA, pode ainda ocorrer os estágios I e II, como observado na Figura 3.7. No estágio I há a dissolução parcial da fase austenítica, e, de acordo com as taxas de resfriamento aplicadas, ocorre a sua precipitação, crescendo continuamente com origem em ilhas intergranulares da mesma fase que não foram dissolvidas. Além disso, a precipitação intragranular de nitretos de Cr é menor. O estágio II compreende as temperaturas máxima e mínima aonde pode ocorrer a precipitação de outras fases [42].

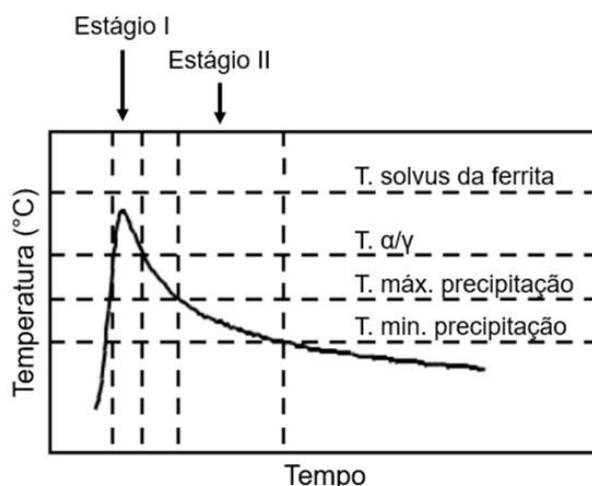


Figura 3.7 Estágios do ciclo térmico de soldagem que ocorrem na ZTA de baixa temperatura [42].

De acordo com Zhang et al. [48], nesta região de baixa temperatura ocorre a diminuição gradual de austenita secundária (γ_2) conforme há o afastamento da linha de fusão. No estudo realizado pelos autores, a presença de γ_2 não foi observada na ZTA-BT devido a mesma estar mais distante da ZTA-AT. Além disso, os autores comentam que os nitretos de Cr não foram detectados ou raramente foram observados, fato este que pode estar relacionado com a menor quantidade de ferrita supersaturada em N em comparação com a ZTA-AT, a qual apresenta maior energia para a precipitação de nitretos de Cr.

3.6 Processos de Soldagem de Aços Inoxidáveis

Diversos processos de soldagem são utilizados nas indústrias levando-se em consideração, por exemplo, as características dos materiais a serem soldados; a demanda pelo produto; o custo para a produção do material soldado; e limitações de ordem tecnológica. Nesse sentido, alguns dos principais processos de soldagem geralmente utilizados para a obtenção de juntas soldadas de AIDs são descritos a seguir [49].

- Soldagem utilizando arco elétrico
 - Soldagem a arco sob gás inerte e eletrodo de tungstênio [Gas tungsten arc welding (GTAW) ou tungsten inert gas (TIG)];
 - Soldagem a arco com proteção por gás e eletrodo consumível [Gas metal arc welding (GMAW), ou metal inert gas (MIG) ou metal active gas (MAG)];
 - Soldagem a arco elétrico com arame tubular [Flux cored arc welding (FCAW)];
 - Soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido [Shielded metal arc welding (SMAW)];
 - Soldagem por arco submerso [Submerged arc welding (SAW)];
 - Soldagem a plasma [Plasma arc welding (PAW)];

- Soldagem por feixe de alta energia
 - feixe de elétrons ou electron beam welding (EBW);
 - laser beam welding (LBW) ou laser welding (LW)

A evolução microestrutural do aço inoxidável, tanto na ZF como na ZTA, está relacionada com a energia térmica produzida no processo de soldagem, originando campos térmicos induzidos, os quais dependem da fonte de aquecimento utilizada. Dessa forma, os processos de soldagem podem ser agrupados em duas categorias principais, a saber:

- processos convencionais de soldagem a arco, caracterizados por uma distribuição térmica em uma superfície relativamente grande (a potência utilizada é cerca de 1×10^2 W/cm²); e
- processos de soldagem de alta densidade de potência (PAW, LW, EBW), caracterizados por uma potência muito localizada (a potência utilizada é de até 1×10^6 W/cm²).

Durante os processos de soldagem alterações significativas podem ocorrer na microestrutura dos materiais soldados (juntas soldadas), de modo

que as propriedades e o comportamento metalúrgico dos materiais diferem significativamente daqueles dos metais de base correspondentes [46]. Processos industriais como conformação mecânica, tratamentos termomecânicos e a soldagem podem causar o desequilíbrio de fases e mudanças microestruturais, influenciando nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AIDs [34].

Uma das principais preocupações quanto à soldagem de AIDs está relacionado com a manutenção da resistência à corrosão das regiões soldadas, a qual deve apresentar as características do material de base, fato este que nem sempre representa uma tarefa fácil de ser obtida devido aos ciclos térmicos causados durante a soldagem. A mesma preocupação é encontrada para os aços inoxidáveis lean duplex (AILDs), onde é essencial assegurar que tanto as frações de austenita quanto ferrita presentes sejam formadas em quantidades adequadas tanto na ZF quanto na ZTA, garantindo dessa forma o adequado balanço entre as fases [37].

Segundo Westin [32], os principais problemas que envolvem os AILDs são o excesso de crescimento de grãos, precipitação de nitretos, carbonetos e compostos intermetálicos, além de um equilíbrio de fases inadequado, conforme mostra a Tabela 3.2 para algumas fases deletérias.

Tabela 3.2 Fases que podem se formar nos aços inoxidáveis.

Fase	Fórmula química	Estrutura	Faixa de T (°C)
α		CCC	
γ		CFC	
σ	Fe-Cr-Mo	Tetragonal	600 – 1000
X	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	CCC	700 – 900
Cr_2N	Cr_2N	Trigonal	700 – 900
M_{23}C_6		CFC	600 – 950
π	$\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$	Cúbica	550 – 650
R	Fe-Cr-Mo	Trigonal	550 – 650
$\alpha'\text{Cr}$		CCC	300 – 525
CrN	CrN	Cúbica	
T		Ortorrombica	550 – 650

Nos processos que envolvem a soldagem por fusão do metal de adição, o metal de base (MB) pode ser submetido a uma série de ciclos térmicos, com transformações microestruturais que ocorrem na ZTA e na zona fundida (ZF). Na ZTA, especialmente próximo da linha de fusão (LF), a liga é aquecida a uma temperatura elevada, acima de 1300 °C, em um curto período de tempo, permanecendo por cerca de 5 segundos, período este chamado de ferritização, seguido de uma taxa de resfriamento muito rápida até atingir 800 °C. Dessa forma, quando juntas soldadas de aços inoxidáveis são submetidas a rápidas taxas de resfriamento, a transformação ferrita/austenita é suprimida e menos austenita é formada na ZTA e na ZF quando comparado com o material solubilizado. Essa microestrutura desbalanceada afeta muito a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas, como a tenacidade e a resistência à corrosão por pite [26].

Segundo Xie et al. [50], após o procedimento de soldagem, na solidificação do AID, os grãos ferríticos nucleiam e crescem preferencialmente a partir da fase líquida e diferentes formas de grãos austeníticos ocorrem subsequentemente. Como os contornos de grão são relativamente instáveis, os grãos austeníticos nucleiam e crescem ao longo dos contornos de grão, dando origem à diferentes morfologias de austenita, sendo a primeira delas a austenita de contorno de grão (ACG), que se forma em uma ampla faixa de temperatura de 1350 a 800 °C. Com o prosseguimento da diminuição da temperatura, surge a austenita de Widmanstätten (AW), que se forma na faixa de temperatura de 650 a 800 °C, e se origina próxima a ACG e cresce em direção ao interior dos grãos ferríticos. Após a AW, surge a austenita intragranular (AIG), nucleando no interior dos grãos ferríticos, sendo mais fina e equiaxial em comparação com a AW e ACG, uma vez que a difusão da rede é mais lenta dentro da ferrita do que no contorno do grão.

A soldagem de aços inoxidáveis por fusão com a utilização de metal de adição consiste em um processo amplamente utilizado nos processos de soldagem, e três deles, dentre os citados anteriormente, são destacados a seguir, consistindo nos processos: soldagem a arco sob gás inerte e eletrodo de tungstênio (GTAW), soldagem a arco com proteção por gás e eletrodo

consumível (GMAW) e soldagem a arco elétrico com arame tubular (FCAW) [49].

A partir da Figura 3.8 até a Figura 3.10 são ilustradas algumas características dos respectivos processos de soldagem. Referente ao processo de soldagem GTAW (TIG), mostrado na Figura 3.8, este é um processo que utiliza um arco elétrico entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a poça de soldagem. Neste caso a soldagem pode ser autógena, ou seja, não utiliza metal de adição para a união dos materiais, ou, a depender da espessura do material, utilizar metal de adição [51].

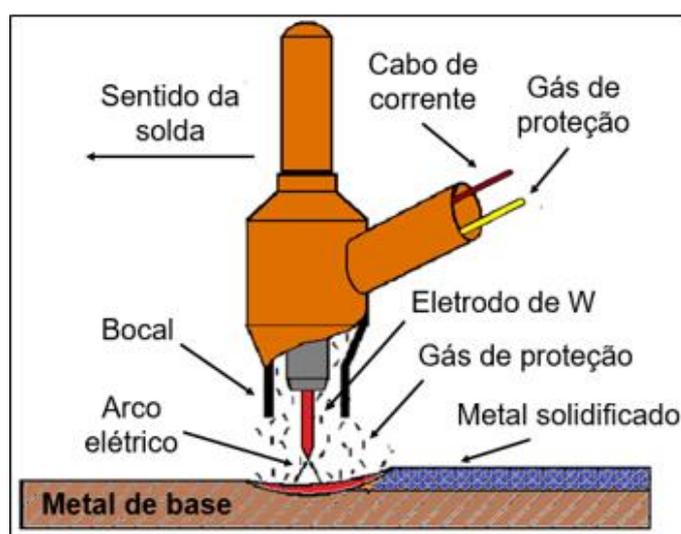


Figura 3.8 Processo de soldagem GTAW (TIG) sem metal de adição, adaptado de [51].

Para o processo de soldagem GMAW (MIG/MAG), (Figura 3.9), faz-se uso de um arco elétrico que utiliza gases inertes ou ativos para proteger a poça de fusão contra oxidação, e a soldagem ocorre com a utilização de um eletrodo que consiste em um arame consumível.

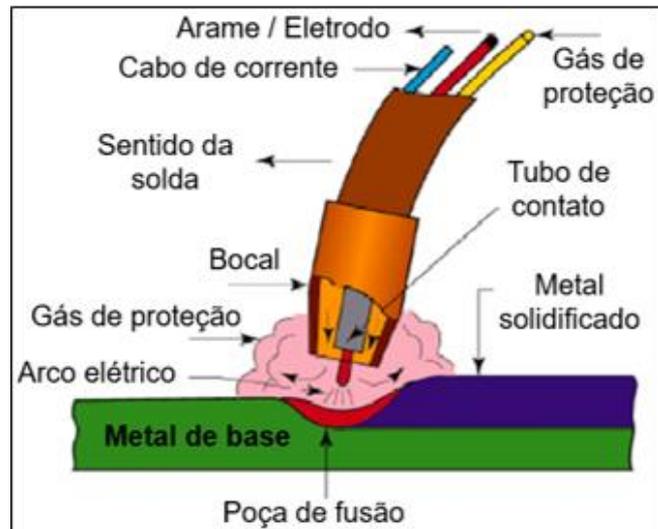


Figura 3.9 Processo de soldagem GMAW (MIG/MAG) com metal de adição, adaptado de [52].

Com relação ao processo de soldagem FCAW, (Figura 3.10), um fluxo de gases de proteção com características inerte ou ativa pode ser utilizado. O metal de adição provém do fluxo contínuo de um arame tubular de solda interno, produzindo um arco elétrico que, por consequência, gera uma atmosfera resultante do aquecimento de elementos químicos contidos no interior do arame, ajudando a estabilizar o arco elétrico. A escória formada neste processo, além de cobrir a solda, evita a oxidação da região soldada durante o resfriamento [42, 49, 53].

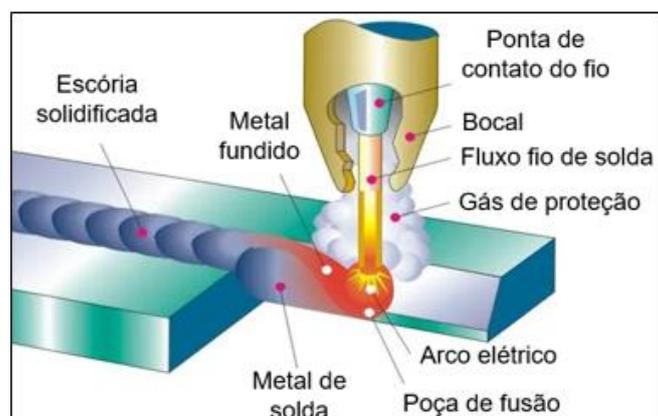


Figura 3.10 Processo de soldagem FCAW com metal de adição, adaptado de [54].

De acordo com Betini [55], os AIDs podem ser soldados por diferentes processos, porém, estes devem ser realizados de forma a se evitar variações na proporção entre as fases constituintes. Assim, dentre os processos mencionados, o processo de soldagem TIG (GTAW) constitui-se em um dos principais processos para a união de AIDs, uma vez que oferece um elevado grau de controle durante a execução do procedimento, além de um bom perfil na raiz da solda, de modo que as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sejam semelhantes à do metal de base.

De forma a entender o efeito causado pelos três processos de soldagem apresentados acima, Arun et al. [56] avaliaram a soldagem a arco multipasses no aço inoxidável super duplex (AISD) 2507, como mostra a Figura 3.11, onde é possível observar o número de passes utilizados para cada processo de soldagem, sendo, em ambos os processos, utilizados metais de adição.

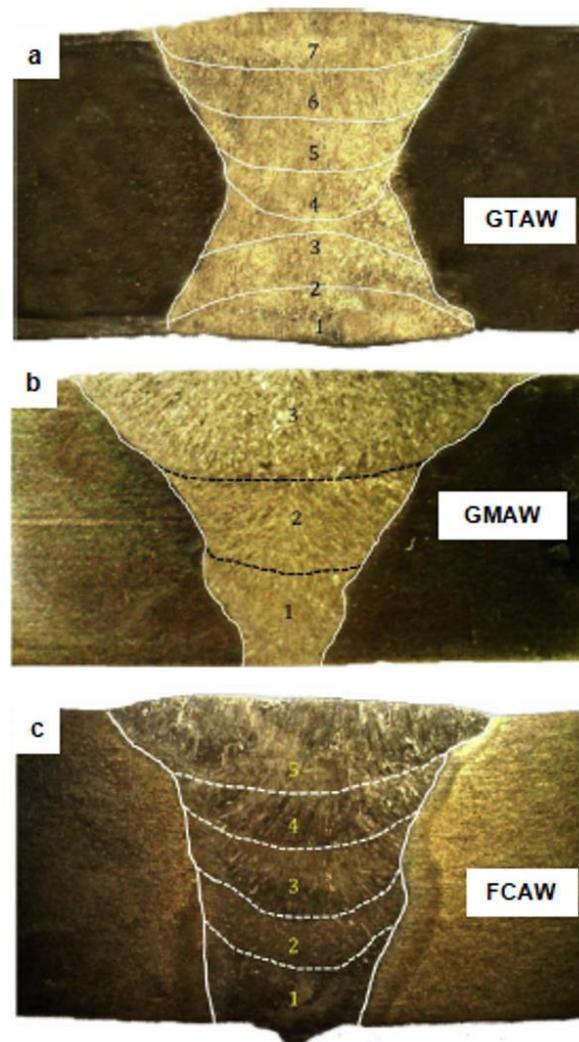


Figura 3.11 Macrografias transversais das juntas obtidas na soldagem multipasses pelos processos (a) GTAW; (b) GMAW e (c) FCAW, respectivamente [56].

Pela observação da Figura 3.12, nota-se que a utilização destes três processos de soldagem resultou na obtenção de microestruturas com uma riqueza de detalhes, desde a ZF, passando pela ZTA, até chegar ao MB.

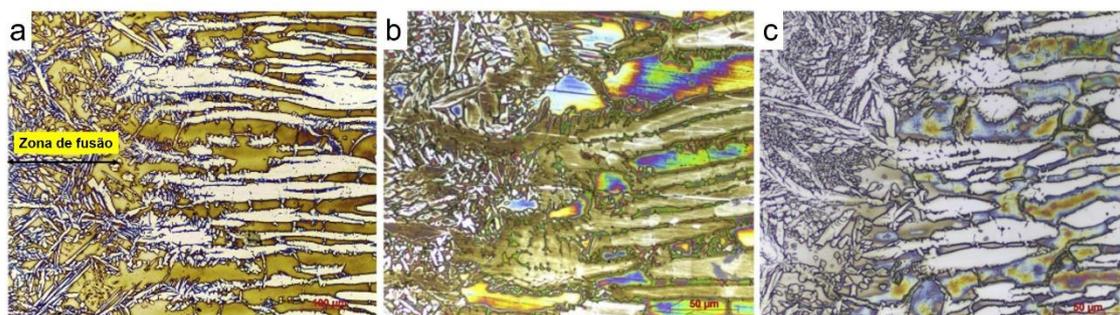


Figura 3.12 Microestruturas resultantes dos processos de soldagem (a) GTAW, (b) GMAW e (c) FCAW [56].

Os parâmetros que foram utilizados para a soldagem do AISD 2507 estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Parâmetros utilizados na soldagem multipasses do AISD 2507.

Parâmetros	Unidade	Processos utilizados		
		GTAW	GMAW	FCAW
Corrente	A	170	170-200	170 (Raiz-TIG) 140 (FCAW)
Voltagem	V	12-17	19-20 (Raiz-TIG) 30-32 (MIG)	13-15 (Raiz-TIG) 24-26 (Outros passes)
Nº de passes	-	7	3	5
Gás de proteção	-	Argônio	Argônio	CO ₂
Temperatura entre passes	°C	100-110	100-110	100-110
Aporte térmico	kJ/mm	0,745	0,65 (Raiz) 1,07 (Outros passes)	1,184 (Raiz-TIG) 0,665 (Outros passes)

Com o AISD 2507 após os processos de soldagem descritos acima, ao analisar em mais detalhes as microestruturas de cada ZF, os autores destacaram a ocorrência de diferentes austenitas. Para o processo de soldagem GTAW, foram realizados 7 passes de solda com aporte térmico médio de 0,745 kJ/mm. Os autores observaram a ocorrência de diferentes austenitas secundárias, como mostrado na Figura 3.13, sendo elas, austenita de contorno de grão (ACG), austenita intragranular (AIG) e austenita de Widmanstätten (AW), além da formação de aglomerados de austenita

secundária que também foram observados em algumas das áreas onde ocorreu o reaquecimento devido aos demais passes de solda.

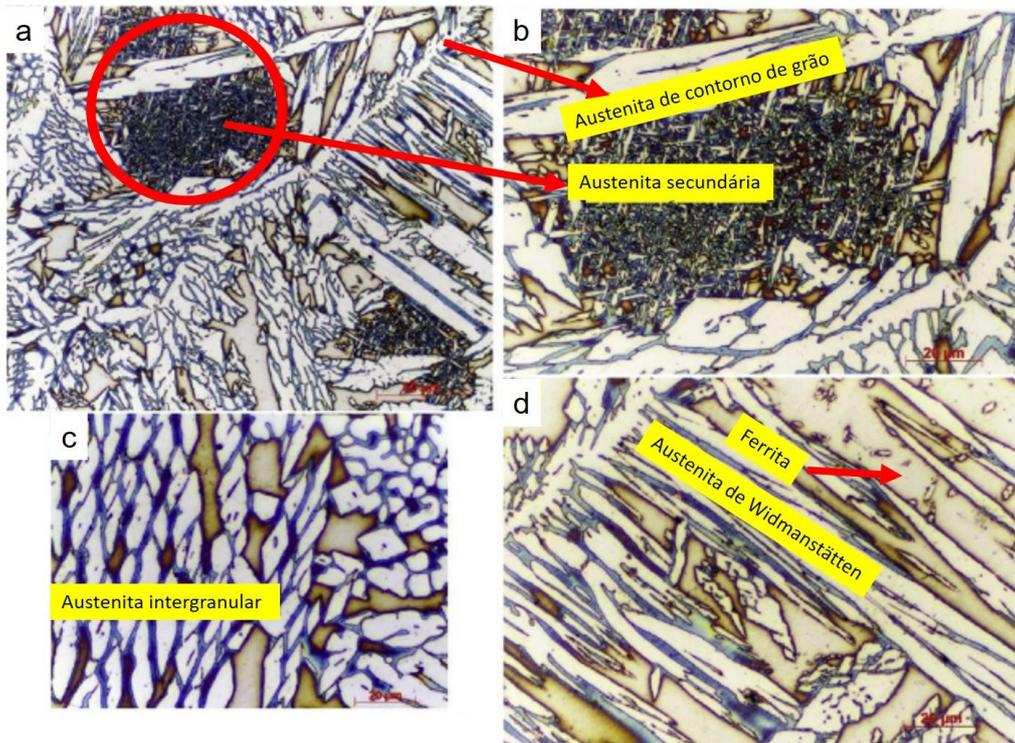


Figura 3.13 Microestruturas da zona fundida (a-d) após processo de soldagem GTAW multipasse. Adaptado de Arun et al. [56].

Em contraste com o processo de soldagem GTAW, os autores verificaram que o processo GMAW (que foi realizado com 3 passes de solda e com aporte térmico médio de 0,65 kJ/mm na raiz da solda e 1,07 kJ/mm nos demais passes) levou à ocorrência predominante de AIG e AW em toda a zona de fusão das soldas, como mostrado na micrografia da Figura 3.14. Análises de EDS revelaram um aumento na concentração de Mo nas interfaces ferrita/austenita, além de precipitados enriquecidos em Cr, Mo, Mn e N que também foram encontrados nas regiões contendo austenita intragranular.

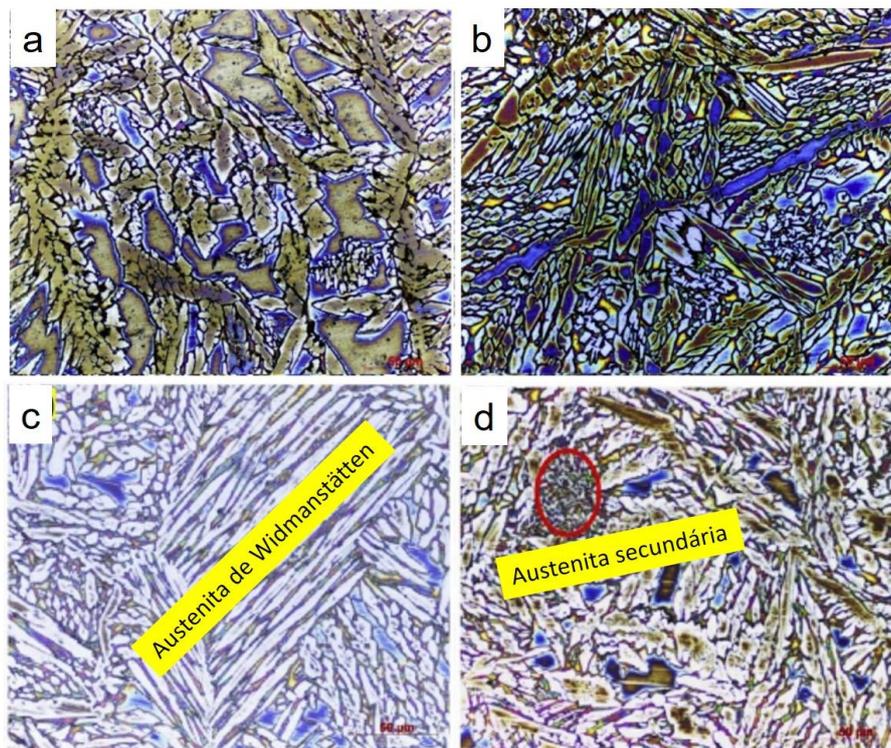


Figura 3.14 Microestruturas da zona fundida (a-d) após processo de soldagem GMAW multipasse. Adaptado de Arun et al. [56].

Em relação ao processo de soldagem FCAW, (que foi realizado com 5 passes de solda e com aporte térmico médio de 1,184 kJ/mm na raiz da solda e 0,665 kJ/mm nos demais passes), este processo deu origem a diferentes microestruturas, com algumas delas vistas na Figura 3.15, onde, segundo os autores, ocorreu a formação das austenitas secundárias (AW, ACG e AIG). Foi verificado também que não houve a precipitação de Cr_2N para ambas as regiões soldadas pelos três processos citados, porém, mais fase sigma foi encontrada nos materiais soldados pelos processos GTAW e FCAW quando comparadas às soldas GMAW com apenas 3 passes de solda, fato que indica que a precipitação da fase sigma pode ocorrer com passes adicionais de solda.

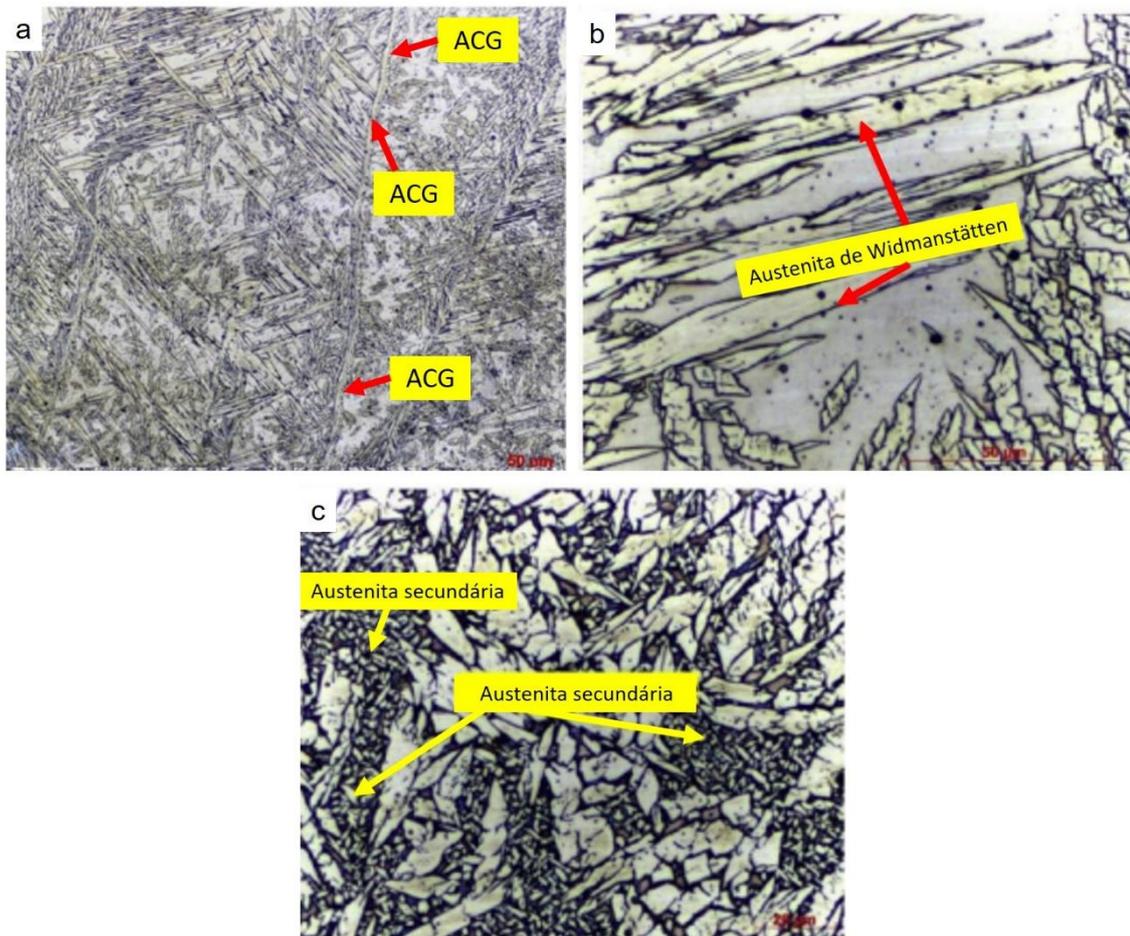


Figura 3.15 Microestruturas da zona fundida (a-c) após processo de soldagem FCAW multipasse. Adaptado de Arun et al. [56].

Utilizando o mesmo AISD 2507, Pickle et al. [57] avaliaram o efeito da soldagem multipasse sobre a microestrutura através do processo GTAW. O material com espessura de 6 mm foi soldado utilizando metal de adição com a utilização de 4 passes de solda (sendo o primeiro para obter a raiz da solda), com uma energia de soldagem de 40 kJ/pol em todos os passes. Os autores verificaram que a evolução da microestrutura na região da raiz resultou em um aumento da fase austenítica após os passes subseqüentes de soldagem. Além disso, a formação de austenita secundária intragranular foi observada no passe para a formação da raiz após o primeiro ciclo térmico, predominando a fase austenítica após os dois últimos passes de solda. Os resultados mostraram que com a soldagem multipasse ocorre um aumento significativo no volume de

austenita, além de alterações microestruturais na ZF devido à formação de austenita secundária intragranular.

3.7 Aços Inoxidáveis Lean Duplex – AILDs

Desde o ano 2000, com base no AID 2205, as classes desse aço foram desenvolvidas tendo em vista maiores teores de elementos de liga, com o objetivo de se obter materiais mais resistentes e com melhor resistência à corrosão. Nesse sentido, os recentes desenvolvimentos em aços inoxidáveis estão relacionados a fatores como o baixo custo do material final.

Dessa forma, da classe padrão de AIDs surgiu a classe denominada “Lean Duplex”, que vêm ganhando destaque devido aos menores teores de elementos de liga e por ser mais resistente à fragilização térmica quando comparada à classe padrão [32, 58]. Pela Figura 3.16 observa-se um exemplo dos diferentes tipos de AIDs de acordo com seu PREN e com o teor de elementos de liga.

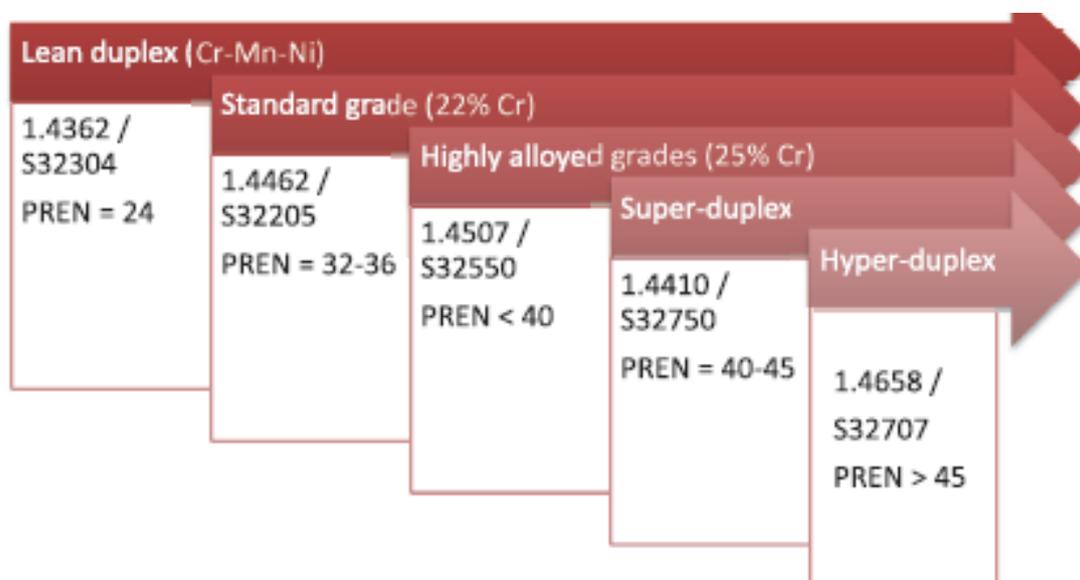


Figura 3.16 Classificação dos aços inoxidáveis duplex de acordo com o PREN e a concentração de elementos de liga [58].

Os AILDs contêm menores teores de elementos de liga, em comparação ao padrão AID 2205, possuindo tipicamente de 20 a 24% de Cr, 1

a 5% de Ni, 0,1 a 0,3% de Mo e 0,1 a 0,22% de N [59] Sabendo-se disso, algumas ligas de AILDs têm sido produzidas, apresentando diferentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão [31]. Dois dos principais aços inoxidáveis desta classe são representados pelo AILD 2101 (UNS S32101), lançado em 2002 [60], e pelo AILD 2404 (UNS S82441), lançado em 2010 [61], ambos produzidos pela empresa Outokumpu. O primeiro, com um baixo teor de Ni, passou a ser produzido como uma opção para substituir os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316, em aplicações que necessitam de elevada resistência mecânica e resistência à corrosão localizada [60]. O segundo, apresenta maior resistência à corrosão em comparação a outros AILDs anteriormente desenvolvidos (a exemplo do próprio AILD 2101) devido aos teores de Cr, Mo e N serem mais elevados [31].

Referente ao AILD 2101, o baixo teor de Ni é compensado por um aumento nas quantidades de Mn e N. Além disso, o conteúdo de Mo é reduzido para limitar a precipitação de fases deletérias. Este aço possui propriedades mecânicas e resistência à corrosão sob tensão superior ao aço inoxidável 304, e sua resistência ao pite é semelhante ou superior ao aço inoxidável 316 [31, 62].

Quanto ao AILD 2404, este contém Mo e alto teor de Cr e N. A classe combina maior resistência mecânica do que a de outros aços duplex comuns com uma resistência à corrosão geralmente mais elevada. Essas características tornam este material adequado para projetos que requerem resistência à corrosão, durabilidade, eficiência de custo a longo prazo e com reduzida manutenção [31, 63]. Com os avanços na fabricação destes aços, espera-se que sejam usados extensivamente em diferentes componentes estruturais [64].

3.8 Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Lean Duplex

Apesar da precipitação de fases deletérias nos AILDs ser uma das mais importantes causas de corrosão localizada, a diferença de composição química presente nas duas fases dos AILDs torna estes materiais passíveis de

apresentarem corrosão seletiva, podendo ocorrer a dissolução preferencial tanto da fase austenítica quanto da fase ferrítica.

Gao et al. [65] estudaram os efeitos dos tratamentos de envelhecimento térmico a 700 °C em vários tempos de envelhecimento até 100 h na resistência à corrosão seletiva do AILD 2101. Os autores verificaram que, através dos ensaios de DL-EPR e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de H₂SO₄ 0,5 M e KSCN 0,01 M, ambos os métodos foram capazes de revelar a relação entre a microestrutura e a correspondente resistência seletiva à corrosão, a qual foi relacionada à formação de zonas empobrecidas em Cr e Mo em regiões ao redor dos precipitados, especialmente na fase sigma (σ), durante o envelhecimento térmico.

Resultados semelhantes foram encontrados por Deng et al. [66] que utilizaram método modificado para o ensaio de DL-EPR (solução de H₂SO₄ 33% + HCl 0,1% a 20 °C e taxa de varredura de 2,5 mV/s) para avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular do AILD 2101 envelhecido a 700 °C de 3 min a 300 h. Os resultados obtidos mostraram que as medidas de DL-EPR podem caracterizar as interações entre precipitação, empobrecimento em Cr e a corrosão intergranular do AILD 2101.

Zhang et al. [67] estudaram o efeito do envelhecimento térmico na microestrutura e resistência à corrosão do AILD 2101 a 700 °C de 3 a 240 min em solução de 1 M de NaCl. Os resultados mostraram que, devido à formação de precipitados, mudanças na microestrutura do aço inoxidável afetaram a sua resistência à corrosão por pite. Os potenciais de pite (E_{pite}) caíram drasticamente antes do tempo de envelhecimento de 30 minutos, sendo verificado que a nucleação de pites ocorreu principalmente na fase ferrita, enquanto que o início da corrosão por pite na amostra envelhecida ocorreu na região empobrecida em Cr ao redor dos precipitados.

Para o AILD 2304, Zhang et al. [68] estudaram o efeito da temperatura de recozimento na faixa de 1000 a 1200 °C sobre a evolução microestrutural e resistência ao pite em solução de 1 M de NaCl. Segundo os autores, os resultados mostraram que a nucleação de pites metaestáveis ocorreu pela transformação da fase austenita para a fase ferrita com o aumento da

temperatura de recozimento. Segundo os autores, os resultados encontrados para a ocorrência de pites podem ser explicados pela evolução microestrutural das fases ferrita e austenita induzida pelo tratamento de recozimento.

Embora os estudos apresentados acima tenham utilizado AILDs, deve-se mencionar que os mesmos dizem respeito ao envelhecimento térmico, que faz uso de temperaturas constantes e tempos padronizados, os quais não caracterizam uma situação real de soldagem (elevada temperatura de pico e diferentes taxas de resfriamento). Esta escassez de estudos com AILDs envolvendo soldagem mostra que há uma necessidade para a realização de estudos abordando o comportamento dos AILDs quando submetidos a procedimentos de soldagem, como no caso da realização de simulações físicas de ciclos térmicos, considerando os ciclos encontrados nos diferentes processos reais de soldagem que levam à fusão do metal, influenciando as ZTAs, tanto de alta temperatura quanto de baixa temperatura.

3.9 Soldagem de Aços Inoxidáveis Lean Duplex

Em relação à classe dos AILDs, a literatura tem reportado a utilização de diferentes processos de soldagem. Ruiz et al. [64] realizaram a caracterização microestrutural e ultrassônica da junta soldada do AILD 2101, com o processo de soldagem GMAW. As medidas foram realizadas utilizando medições de atenuação ultrassônica, as quais mostraram que a amplitude da onda ultrassônica longitudinal é significativamente afetada pela recristalização da microestrutura, fato este causado pela soldagem de múltiplos passes. Os autores também observaram que, a partir dos mapas de microdureza Vickers, a microestrutura mais fina apresentou valores de microdureza mais elevados, enquanto que os grãos mais grosseiros apresentaram os menores valores.

Ma et al. [69] comentam que os métodos de soldagem comumente utilizados para o AILD 2101 incluem: (i) soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido (SMAW); (ii) soldagem a arco elétrico com gás de proteção (MIG); (iii) soldagem a gás inerte de tungstênio (TIG); e (iv) soldagem a arco submerso (SAW). Segundo os autores, o método SMAW apresenta

flexibilidade de operação em diversas posições de soldagem, além de ser amplamente utilizado para fabricação primária e para a soldagem de reparo do AILD 2101 com espessura de 1 mm ou mais. Neste mesmo estudo, os autores realizaram a soldagem do AILD 2101, sendo verificado que tanto o metal base quanto a região soldada apresentaram excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e resistência ao impacto.

Tan et al. [30] realizaram estudo com o AILD 2304, onde avaliaram o efeito da temperatura de recozimento na resistência à corrosão por pite de juntas soldadas por arco em solução de NaCl 1 M. A microestrutura resultante após a soldagem e sem tratamento térmico apresentou variação na resistência à corrosão por pite. No entanto, a realização de tratamento térmico pós-soldagem com temperaturas de 1020 a 1120 °C e tempo de permanência de 4 minutos propiciou um efeito benéfico na resistência à corrosão, onde a temperatura de recozimento a 1080 °C foi mais favorável para as juntas soldadas, onde a razão α/γ na ZTA, na ZF e no MB atingiu aproximadamente 50% de cada fase, conferindo ao material uma melhor resistência à corrosão por pite, a qual havia sido comprometida durante a soldagem.

Conforme Souza et al. [70], que utilizaram o processo de soldagem GMAW, os ciclos térmicos causados pela soldagem alteram a microestrutura do material, gerando diferentes regiões na junta soldada, dentre elas: i) ZF, ii) ZTA e iii) MB, como mostrado na Figura 3.17.

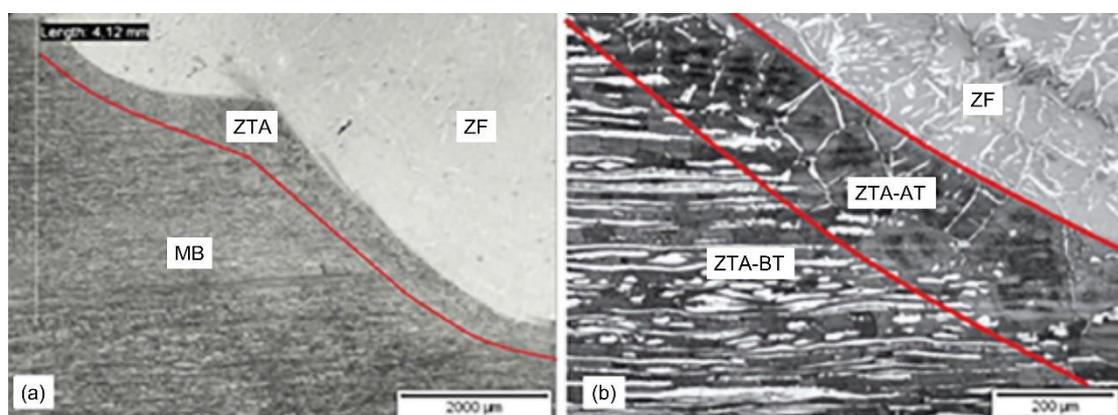


Figura 3.17 Micrografias óticas das regiões das juntas soldadas. Em (a) imagem geral da junta soldada e (b) zona termicamente afetada. Adaptado de Souza et al. [70].

Como a região da ZTA compreende o local onde a microestrutura é mais afetada, geralmente há uma alta ferritização, precipitação de fases deletérias como carbonetos e nitretos de Cr, fase sigma (σ), chi (χ) e austenita secundária (γ_2), por exemplo. Estas fases presentes nas soldas podem afetar profundamente suas propriedades se os processos de fabricação não forem adequadamente controlados [71].

A baixa resistência à corrosão apresentada pela ZTA em alguns materiais soldados está relacionada com sua excessiva ferritização e precipitação de nitretos de Cr, e de acordo com a literatura, os níveis de austenita na ZTA são resultantes das taxas de resfriamento nesta região [72]. Tanto os produtos consumíveis durante a soldagem quanto os próprios procedimentos são desenvolvidos para permitir que prevaleça a precipitação da fase austenita, porém a prevalência desta fase nem sempre é possível de se obter, principalmente quando ocorrem taxas de resfriamento muito rápidas na ZTA [72].

Além dos processos de soldagem convencionais que envolvem a fusão do metal de adição, há também outros processos que podem ser utilizados. El-Batahgy et al. [73] estudaram o efeito dos parâmetros de soldagem por laser e seu efeito no tamanho e na microestrutura da zona fundida, nas propriedades mecânicas e de corrosão das juntas soldadas do aço inoxidável duplex 2205. Os resultados obtidos revelaram que os parâmetros de soldagem desempenham um papel importante na obtenção de propriedades satisfatórias da junta soldada.

Dentre os processos de soldagem descritos, verifica-se que a soldagem do AILD por fusão do metal de adição representa o processo que pode causar desbalanceamento nas frações das fases ferrita e austenita, ocasionando alterações tanto nas propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão.

No entanto, ressalta-se que a maioria dos estudos relacionados à soldagem de aços inoxidáveis faz uso do material no estado pós soldagem, o que dificulta o entendimento dos processos de precipitação devido à complexidade microestrutural apresentada por uma junta soldada. Sabendo

disso, em relação aos AILDs 2101 e 2404, a literatura não apresenta estudos detalhados envolvendo a soldagem destes materiais e o efeito causado aos mesmos.

3.10 Simulações Físicas de Zonas Termicamente Afetadas vs Corrosão

Devido as alterações que podem ocorrer nos aços inoxidáveis decorrentes do processo de soldagem, como é o caso dos AILDs, uma forma de entender o comportamento do material e da ZTA consiste em realizar simulações de ciclos térmicos de soldagem (em simulador termomecânico *Gleeble*[®]) que visem reproduzir as condições reais às quais os materiais são expostos durante o procedimento de soldagem. Nesse sentido, a literatura possui estudos realizados em AIDs e AILDs com o intuito de se estudar as condições e os efeitos dos processos de soldagem sobre a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão na região da ZTA. Como comentado por Tan et al. [74], os problemas mais típicos encontrados nos aços inoxidáveis soldados estão mais associados à ZTA do que na ZF.

As simulações físicas das ZTAs foram propostas de forma a se obter microestruturas semelhantes àsquelas ZTAs obtidas em um processo de soldagem de apenas um passe. Nesse sentido, o processo de soldagem TIG autógeno, sem a utilização de metal de adição, [Figura 3.10 (a)], foi considerado, uma vez que resulta em uma solda de alta qualidade [75], quando o material é soldado, por exemplo, com argônio como gás de proteção [76], embora este processo apresente uma limitação de espessura de chapa de aproximadamente 3 mm [77].

TIG autógeno consiste em um dos principais processos utilizados na indústria para a obtenção de juntas soldadas de aços inoxidáveis de alta qualidade com um passe de solda [78], evitando que a região já soldada seja novamente reaquecida com passes adicionais. Os bons resultados obtidos por meio do processo de soldagem TIG têm permitido a modificação deste processo de forma a se conseguir soldar aços inoxidáveis duplex com espessuras superiores a 3 mm, como ocorre através do processo denominado

K-TIG, que permite utilizar chapas com até 8 mm de espessura [79], ou utilizando o processo denominado A-TIG, atingindo espessuras de até 10 mm [80], em ambos os casos realizando os processos de soldagem com um passe de solda e sem metal de adição.

Independentemente do processo de soldagem por fusão, há um aumento da temperatura do material na região a ser soldada, o que resulta em ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento. Quando a região soldada solidifica e é reaquecida por um novo passe de solda, como ocorre na soldagem multipasses, as mudanças observadas na microestrutura comprometem a resistência à corrosão do aço inoxidável. Com os passes subsequentes, os ciclos térmicos podem alterar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável devido as variações da proporção de fase ferrita e austenita e/ou causando a precipitação de fases deletérias como nitretos de Cr, fase sigma (σ) e fase chi (χ) [81].

No estudo de Varbai et al. [82] o AID 2205 com espessura de chapa de 6 mm foi utilizado em simulações de ciclos térmicos e também na soldagem TIG de passe único, com argônio como gás de proteção, sendo avaliada a influência de aportes térmicos e do teor de N nas regiões da ZTA e na ZF. Para as simulações, as amostras foram aquecidas à temperatura de pico de 1350 °C com um tempo de permanência de 1 segundo, seguido de resfriamento controlado até 800 °C, sendo então resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. Para a soldagem do material, as energias utilizadas variaram de 0,25 a 2,95 kJ.mm⁻¹. Os autores verificaram que o fator mais determinante para a fração de austenita na ZTA é o ciclo térmico aplicado. Como a transformação da ferrita em austenita é governada pela difusão do N no estado sólido, as taxas de resfriamento mais longas permitiram a difusão do N por mais tempo. Este mecanismo faz com que um maior teor de austenita se desenvolva na ZTA, sem que uma perda considerável de N ocorra nessa região. Por outro lado, o fator mais determinante na fração de austenita na ZF é a perda de N que ocorre na região fundida, uma vez que o teor de N na ZF diminui à medida que a energia de soldagem aumenta.

Com a utilização de simulador termomecânico *Gleeble*[®] 3800, Guo et al. [83] realizaram a simulação da ZTA para o AILD 2002, com taxas de resfriamento de 100, 50, 30, 20 e 10 °C/s, e estudaram a sua evolução microestrutural e resistência à corrosão. Os autores mencionam que quando os aços são aquecidos acima de 1350 °C, a fase austenítica se transforma em matriz ferrítica, com o crescimento extensivo de grãos ferríticos. Durante o estágio de resfriamento (1350 a 800 °C), a austenita volta a precipitar ao longo dos contornos de grão da ferrita na ZTA.

Quando ocorre o resfriamento rápido a partir de 1350 °C, pode ocorrer a precipitação de nitretos ricos em cromo (Cr_2N) no interior dos grãos de ferrita devido à maior saturação de N nesta fase. Assim, é importante determinar a taxa de resfriamento apropriada de forma a se obter um teor adequado de austenita, evitando ao mesmo tempo a precipitação de Cr_2N . Além de ocorrer a precipitação de Cr_2N , a taxa de resfriamento também influencia na redistribuição de elementos de liga nas duas fases, como Cr, Mo, Ni e N, e a composição de ambas as fases gera efeito sobre a resistência à corrosão por pite e, conseqüentemente, influenciando o comportamento da ZTA [83].

Nas simulações de soldagem realizadas, os resultados obtidos pelos autores nas diferentes taxas de resfriamento mostraram que em uma rápida taxa de resfriamento de 100 °C/s, a microestrutura da ZTA consistiu primariamente da matriz ferrítica com uma pequena quantidade de precipitados de austenita em forma de agulha no interior do grão de ferrítico ou ao longo dos contornos de grãos [Figura 3.18 (a)]. A uma taxa de resfriamento de 30 °C/s, ocorreu a formação de austenita em forma de haste na matriz ferrítica [Figura 3.18 (c)]. De acordo com os autores, para taxas de resfriamento mais lentas, no caso para 10 °C/s, mais austenita foi observada se formar nos contornos de grão austeníticos [Figura 3.18 (e)] [83].

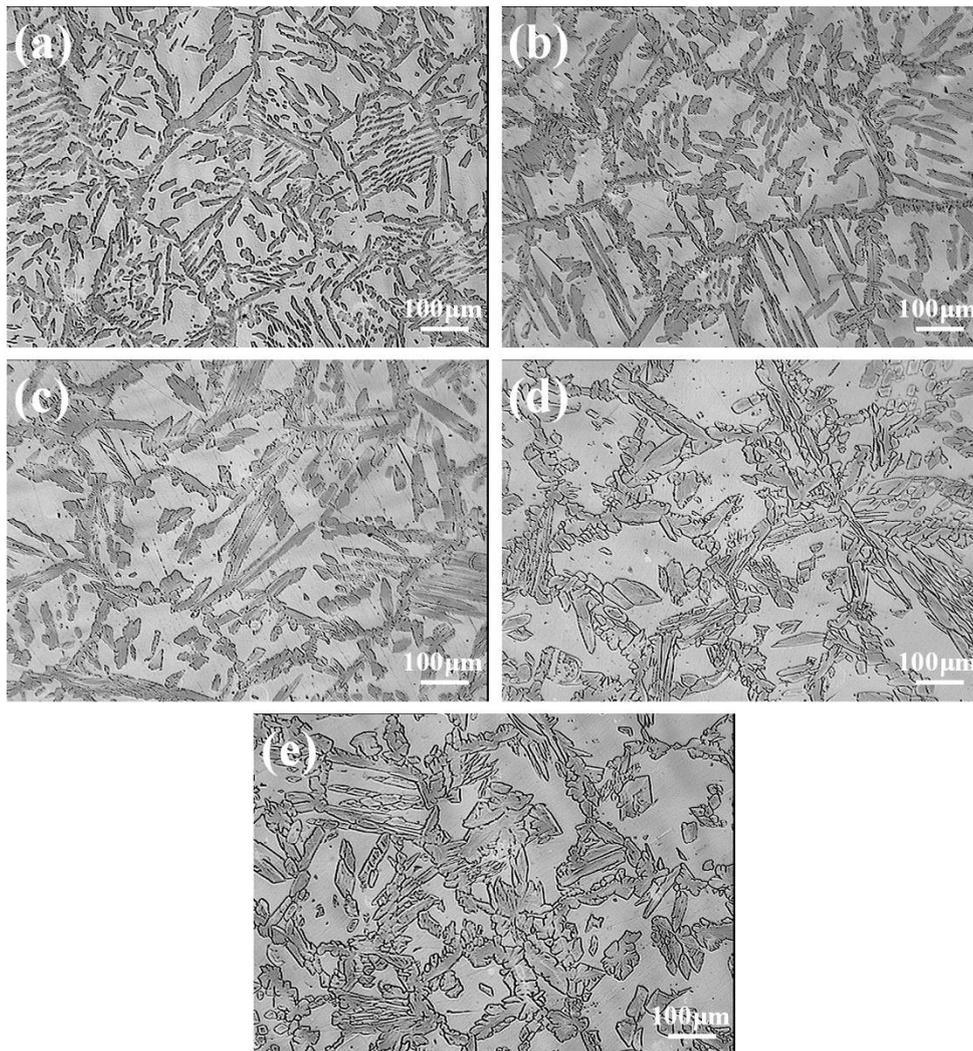


Figura 3.18 Microestrutura das amostras com diferentes taxas de resfriamento: (a) 100 (b) 50 (c) 30 (d) 20 e (e) 10 °C/s [83].

Com os resultados obtidos notou-se que a diminuição na taxa de resfriamento fez com que os grãos de austenita crescessem gradualmente, aumentando a fração desta fase. Os autores também observaram que a proporção de ferrita/austenita nas amostras resfriadas com taxa de 10 °C/s esteve mais próxima da composição do metal de base (MB) após o tratamento térmico, sendo um indicativo de que menores taxas de resfriamento podem vir a fornecer um balanço satisfatório entre as fases ferrita e austenita, como verificado pelos autores através da quantificação das fases [83]. Consequentemente, devido à variação na fração das fases, a resistência à corrosão por pites é influenciada. Os autores também comentam que a taxa de

resfriamento de 100 °C/s tornou o filme passivo mais instável, sendo observada a ocorrência de pites metaestáveis, fato este que pode estar relacionado com a fração volumétrica das fases ferrita e austenita e ao menor teor de Cr na fase ferrita, resultante da ocorrência de regiões empobrecidas neste elemento.

Para as taxas de resfriamento de 50 a 20 °C/s (Figura 3.18), os autores observaram a preferencial ocorrência de pites na fase ferrita, que poderia ser explicado devido ao menor teor de Cr nesta fase. No entanto, na menor taxa de resfriamento [Figura 3.18 (e)], a ocorrência de pite estável foi observada nos contornos das fases, sugerindo que nesta taxa de resfriamento ambas as fases apresentaram resistência semelhante ao pite. No entanto, ressalta-se que os autores não avaliaram em maiores detalhes a microestrutura do material, onde técnicas mais avançadas como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) poderia ajudar a verificar a existência de precipitados de Cr₂N.

Trabalho semelhante foi realizado por Yang et al. [84] que também estudaram a microestrutura e a resistência ao pite do AILD 2002 após a simulações de ciclos térmicos de soldagem. Primeiramente o material passou por um ciclo térmico de pré-aquecimento com pico de temperatura de 1350 °C e o tempo de espera correspondente a 3 segundos. Em seguida, os aportes térmicos foram definidos em 5, 15, 25 e 35 kJ/cm, resultando em diferentes taxas de resfriamento. Após este processo, de forma a estudar o efeito de diferentes taxas de resfriamento sobre a microestrutura e a resistência à corrosão, as amostras foram aquecidas a 1050 °C a uma taxa de 100 °C/s. Após 120 segundos, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente com taxas de resfriamento de 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 20 °C/s.

Os autores utilizaram duas etapas de aquecimento, dividindo a ZTA em outras duas regiões, a saber: ZTA de alta temperatura (a qual está próxima à linha de fusão) e ZTA de baixa temperatura (a qual está localizada mais distante da linha de fusão). Na ZTA de alta temperatura, quando ocorre o aquecimento e segundos após o resfriamento, a fase austenita se transforma em fase ferrita, resultando em fases contendo ferrita grosseira. Porém, é na ZTA de baixa temperatura que estão as principais preocupações devido à precipitação de fases secundárias.

Através dos resultados obtidos para os diferentes aportes térmicos, os autores verificaram que a austenita foi incorporada na matriz ferrítica e que a taxa de aquecimento e resfriamento exerceu influência na transformação das fases ferrita e austenita, onde o tempo de resfriamento mais prolongado promoveu a difusão dos elementos estabilizadores de austenita, garantindo maior transformação de ferrita em austenita. Este efeito influencia na evolução microestrutural e pode fazer com que o material apresente diferentes resistências ao pite na ZTA [84].

Com os ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 1 M, os autores verificaram que, de acordo com as taxas de aquecimento a amostra com aporte térmico de 15 kJ/cm apresentou menor densidade de corrente passiva e maior região de passivação, sendo um indicativo da formação de filme passivo estável [84]. Com o aporte térmico de 5 kJ/cm, os autores observaram que os pites estavam localizados principalmente no interior da fase ferrita, enquanto que para o aporte térmico de 15 kJ/cm os pites estavam localizados ao longo dos contornos das fases ferrita e austenita, indicando uma a resistência à corrosão equivalente dessas duas fases e conseqüentemente levando à melhor resistência à corrosão por pite, sendo estes resultados também observados por Guo et al. [83].

Devido ao efeito causado por diferentes taxas de resfriamento, as microestruturas dos AIDs podem apresentar na ZTA além da fase austenita primária, também austenitas secundárias, como a austenita de contorno de grão, austenita de Widmanstätten, e austenita intragranular, por exemplo. Simulações de soldagem utilizando o AID 2205 para avaliar a microestrutura de ZTAs foram realizadas por Liou et al. [85] onde a temperatura de pico de 1350 °C foi mantida por 1 segundo, com primeira etapa de resfriamento até 800 °C e, posteriormente foram aplicados resfriamentos de 800 °C a 500 °C com tempos de 5, 20, 60 e 100 segundos. Nas microestruturas resultantes (Figura 3.19), é possível observar (como destacado) que a primeira austenita a se formar em menor quantidade corresponde à austenita de contorno de grão [Figura 3.19 (a)], e conforme os tempos de resfriamento aumentam (a partir de 60 segundos), precipitam as austenitas de Widmanstätten e intragranular [Figura

3.19 (c-d)]. Em temperaturas elevadas a precipitação da austenita ocorre através de um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão, enquanto que em baixas temperaturas a precipitação da austenita ocorre devido a um mecanismo de transformação de para-equilíbrio no qual a difusão de elementos intersticiais (C e N) é o processo de controle [86]. (46,47).

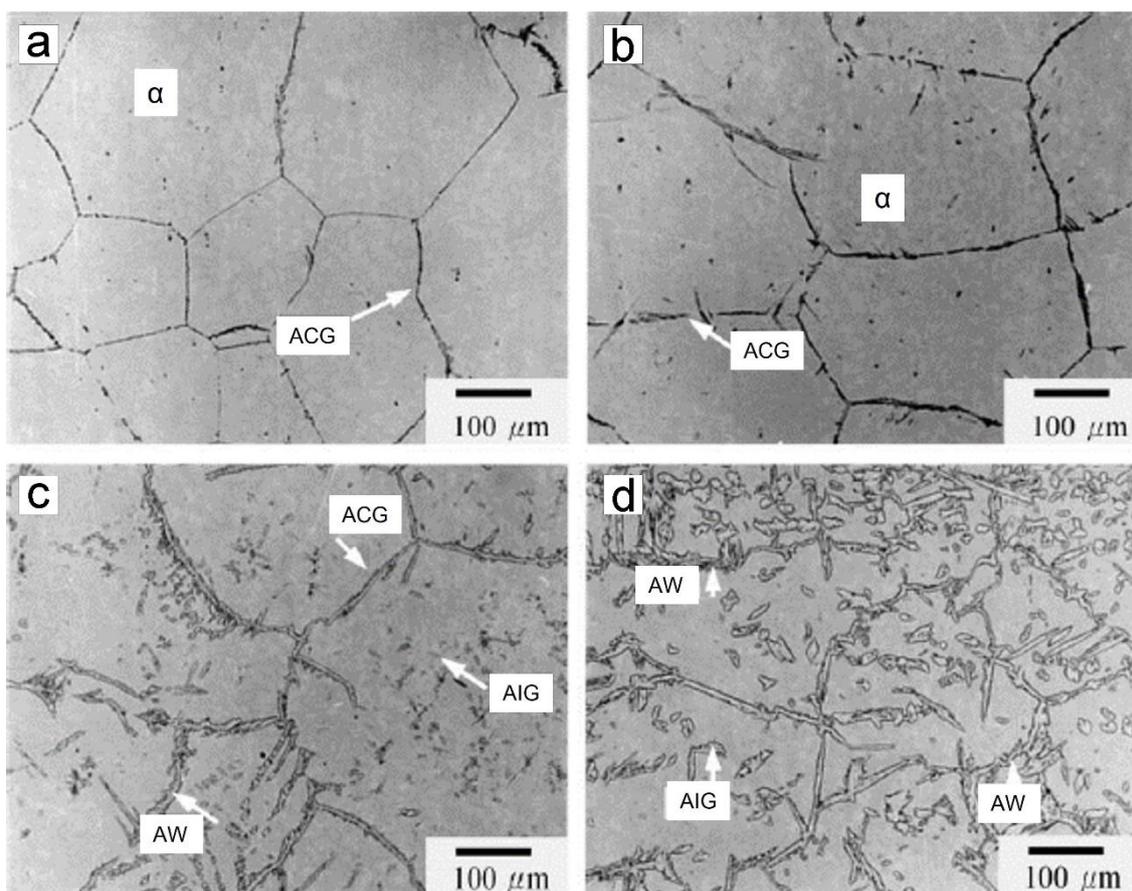


Figura 3.19 Microestruturas óticas da ZTA do AID 2205 com 0,096% em peso de N após diferentes de tempos de resfriamento: (a) 5 s; (b) 20 s; (c) 60 s; (d) 100 s. Liou et al. [85].

Estudo semelhante foi conduzido por Yang et al. [87] que realizaram simulações de ciclos térmicos para avaliar o efeito de diferentes aportes de calor na microestrutura e no comportamento de corrosão de ZTAs do aço inoxidável duplex 2205. No estudo conduzido, as amostras foram aquecidas à temperatura de pico de 1345 °C a uma taxa de aquecimento de 400 °C/s,

mantidas na temperatura de pico por 1 segundo, e em seguida foram resfriadas em vários tempos para simular diferentes aportes de calor. Os resultados obtidos revelaram uma significativa alteração microestrutural nos tempos de (a) 20 s; (b) 50 s; (c) 80 s; (d) 100 s; (e) 120 segundos, para os aportes de calor de 1,26; 1,98; 2,51; 2,81 e 3,08 kJ.mm⁻¹, respectivamente. Isso causou a formação de diferentes austenitas, que foram identificadas como: austenita de Widmanstätten (AW), austenita de contorno de grão (ACG) e austenita intragranular (AIG).

Com base nas informações apresentadas, as simulações físicas das ZTAs foram realizadas levando-se em consideração os ciclos térmicos (aquecimento e resfriamento) aos quais os AILDs podem ser expostos, definindo-se a taxa de aquecimento e controlando-se as diferentes taxas de resfriamento. Nesse sentido, o presente estudo buscou avaliar cuidadosamente as ZTAs de alta e baixa temperatura, levando-se em consideração o processo de soldagem TIG (GTAW), através da utilização de sistema termomecânico *Gleeble*[®]. Assim, foi possível obter informações das ZTAs com base em diferentes taxas de resfriamento, avaliando-se os materiais quanto à evolução microestrutural, precipitação de fases deletérias e resistência à corrosão, uma vez que cada taxa de resfriamento buscou reproduzir regiões da ZTA (próximas e distantes da ZF), o que na prática, quando o material é soldado, torna-se uma tarefa complexa identificar e relacionar as alterações microestruturais ocorridas com as diferentes taxas de resfriamento que o material apresenta a partir da ZF em direção ao MB.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais e procedimentos experimentais utilizados para a realização deste projeto de tese, conforme apresentado no fluxograma da Figura 4.1.

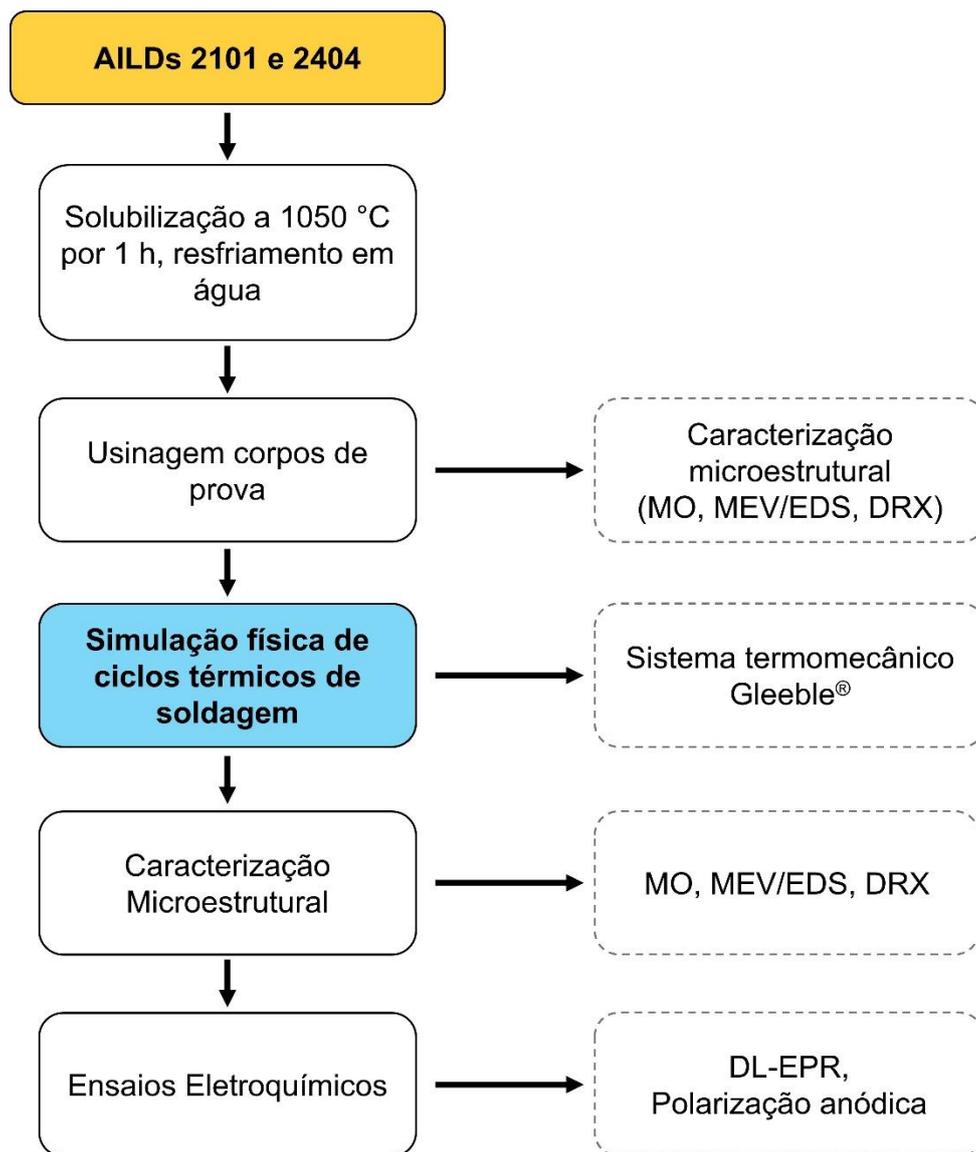


Figura 4.1 Fluxograma do procedimento experimental.

4.1 Materiais

No presente estudo foram utilizados os aços inoxidáveis lean duplex AILD 2101 (UNS S32101) e AILD 2404 (UNS S82441), fornecidos pela empresa *Outokumpu Stainless Steel* na forma de chapas laminadas a quente nas dimensões de 210 x 297 x 6,1 mm. A composição química das ligas foi obtida através de análise em espectrômetro de emissão ótica por centelha, modelo Spectromaxx da marca Spectra e o teor de N determinado por diferença de termocondutividade, em equipamento LECO TC-436 DR, ambos localizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A Tabela 4.1 apresenta a composição das ligas em porcentagem em massa.

Tabela 4.1 Composição química das ligas (% em massa).

Material	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	C	S	N	P
AILD 2101	21,49	1,60	4,41	0,25	0,64	0,37	0,030	0,005	0,23	0,020
AILD 2404	24,36	3,49	2,75	1,60	0,41	0,50	0,023	0,005	0,28	0,021

Os materiais foram solubilizados a 1050 °C por 1 h e resfriados em água em temperatura ambiente. Posteriormente, os materiais foram usinados e cortados nas dimensões de aproximadamente 80,0 mm x 10,0 mm x 4,5 mm, mantendo a direção longitudinal paralela à direção de laminação. A redução na espessura da chapa (de 6,1 para 4,5 mm) foi realizada para que os corpos de prova pudessem ser fixados nas garras do simulador termomecânico.

4.2 Simulações Físicas de Zonas Termicamente Afetadas em Simulador Termomecânico Gleeble®

As simulações físicas de zonas termicamente afetadas foram realizadas pelo SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, por meio de seu Instituto de Tecnologia Solda, localizado no município do Rio de Janeiro – RJ. Os materiais foram submetidos às simulações de ciclos térmicos através

da utilização de simulador físico termomecânico *Gleeble*[®] 3800 (Figura 4.2). As simulações físicas dos ciclos térmicos foram realizadas sob vácuo e considerando apenas um passe de solda nas seguintes condições:

i) Para simular ZTAs de alta temperatura: cada corpo de prova foi aquecido da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 400 °C/s, atingindo a temperatura de pico de 1350 °C e tempo de permanência de 3 segundos. Para cada duplicata, as taxas de resfriamento aplicadas foram de 200, 100, 50, 20 e 10 °C/s até 800 °C. Posteriormente, o resfriamento prosseguiu com o equipamento desligado até atingir a temperatura ambiente;

ii) Para simular ZTAs de baixa temperatura: cada corpo de prova foi aquecido da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 400 °C/s, atingindo a temperatura de pico de 1050 °C e tempo de permanência de 120 segundos. Nesta condição apenas um corpo de prova de cada material foi utilizado (devido às limitações de material para a realização desta simulação). As taxas de resfriamento aplicadas foram de 5 e 1 °C/s com resfriamento até temperatura ambiente a partir da temperatura de pico.



Figura 4.2 Simulador termomecânico *Gleeble*[®] 3800. Em (a) visão geral do simulador com o sistema digital de controle à esquerda e em (b) visão do módulo de testes com a câmara contendo as garras de fixação dos corpos de prova.



Figura 4.2 (continuação). Simulador termomecânico *Gleeble*[®] 3800. Em (a) visão geral do simulador com o sistema digital de controle à esquerda e em (b) visão do módulo de testes com a câmara contendo as garras de fixação dos corpos de prova.

A temperatura foi medida por meio de termopar tipo S, soldado nos corpos de prova (Figura 4.3), o qual controlou o sistema de aquecimento por efeito Joule.



Figura 4.3 Corpo de prova soldado com termopar tipo S.

O resfriamento foi realizado por condução através de garras de cobre utilizadas para fixar os corpos de prova ao equipamento, as quais também realizaram o aquecimento [Figura 4.4 (a-b)]. A região de interesse para o

estudo da ZTA encontra-se no ponto de fixação dos termopares, apresentando uma região total afetada pelo ciclo térmico de aproximadamente 20 mm de comprimento para as taxas de resfriamento de 50, 20, 10, 5 e 1 °C/s, e de 7 mm para as taxas de resfriamento de 200 e 100 °C/s.

A diferença no comprimento da região afetada ocorreu devido as elevadas taxas de resfriamento (200 e 100 °C/s) necessitarem de uma área menor para ocorrer o aquecimento e conseqüentemente serem alcançadas as taxas de resfriamento desejadas. As amostras utilizadas para a caracterização microestrutural, medidas eletroquímicas e demais análises foram cortadas na zona termicamente afetada por eletroerosão. As simulações de ciclos térmicos foram realizadas como ilustrado na Figura 4.4 (b).

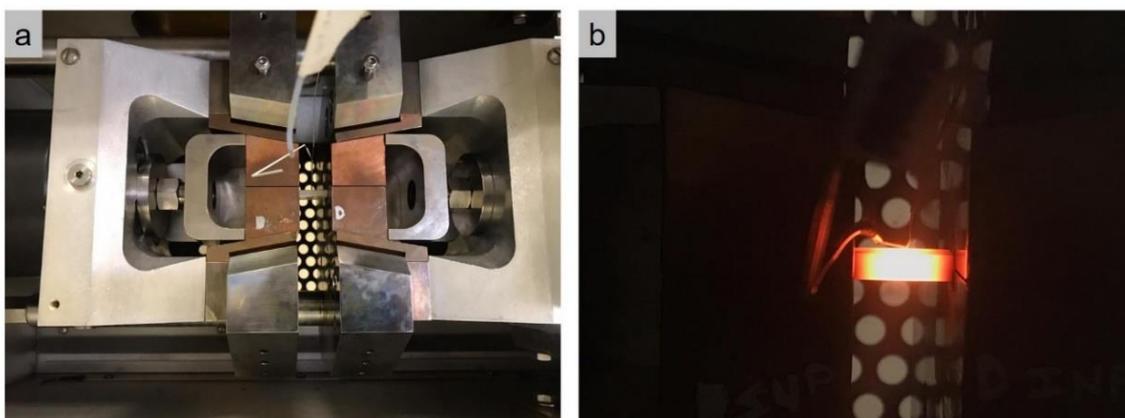


Figura 4.4 Em (a) câmara de fixação dos corpos de prova para as simulações físicas de ciclos térmicos e em (b) aquecimento do corpo de prova mostrando a região termicamente afetada.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros utilizados para a realização das simulações de ciclos térmicos dos aços inoxidáveis lean duplex 2101 e 2404.

Tabela 4.2 Parâmetros utilizados para as simulações de ciclos térmicos.

Material	Taxa de resfriamento (°C/s)	Taxa de aquecimento (°C/s)	Tempo de permanência (s)	T de pico (°C)	T final de ensaio (°C)*
AILD 2101	200	400	3	1350	800
	100	400	3	1350	800
	50	400	3	1350	800
	20	400	3	1350	800
	10	400	3	1350	800
	5	400	120	1050	35
	1	400	120	1050	35
AILD 2404	200	400	3	1350	800
	100	400	3	1350	800
	50	400	3	1350	800
	20	400	3	1350	800
	10	400	3	1350	800
	5	400	120	1050	35
	1	400	120	1050	35

*Ao atingir a temperatura final de 800 °C, o resfriamento prosseguiu até a temperatura ambiente com o equipamento desligado.

Outros parâmetros e informações utilizadas para as simulações físicas dos ciclos térmicos foram:

- Tipo de garra: Garra de cobre retangular compatível com as dimensões dos corpos de prova;
- Comprimento do contato entre a garra e o corpo de prova: 30,5 mm de cada lado;
- Tipo de termopar: Termopar tipo S para todas as condições;
- Tipo de módulo: Pocket Jaw-Gleeble® 3800;

- Comprimento de região aquecida: 7 mm para as taxas de resfriamento de 200 e 100 °C/s; e 20 mm para as taxas de resfriamento de 50, 20, 10, 5 e 1 °C/s;
- Tipo de bomba de vácuo: Vácuo Rough (Torr);
- Os corpos de prova com ciclos térmicos programados com temperatura final de ensaio de 800 °C foram resfriados até a temperatura ambiente após atingir a temperatura de 800 °C.

Os corpos de prova resultantes das simulações de ciclos térmicos são mostrados na Figura 4.5 (a) e (b) para os AILDs 2101 e 2404, respectivamente. Nota-se na região central dos corpos de prova o local exato da aplicação dos ciclos térmicos, que, devido ao aumento das taxas de resfriamento, gradativamente ocorreu a diminuição da região termicamente afetada, fato este relacionado com a necessidade de se atingir taxas de resfriamento progressivamente mais elevadas.

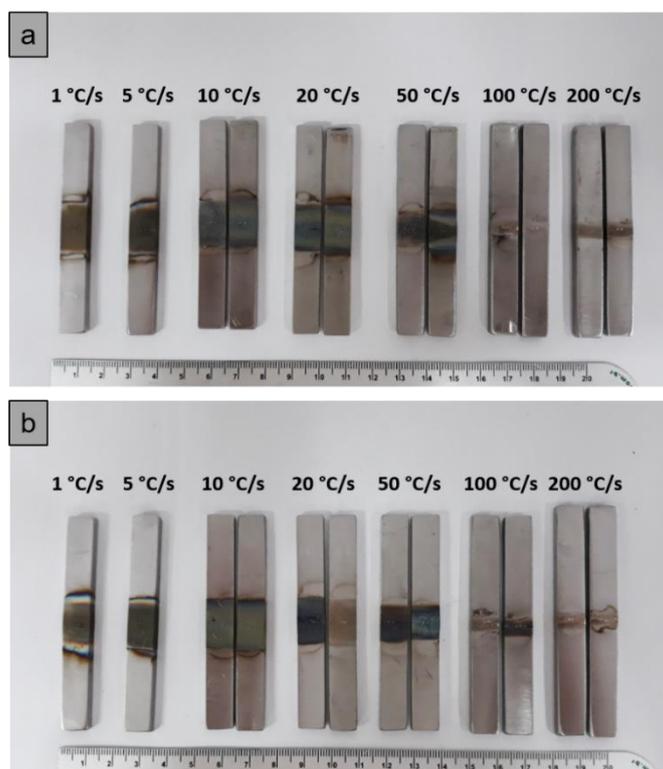


Figura 4.5 Aspecto dos corpos de prova após as simulações de ciclos térmicos. Em (a) AILD 2101 e em (b) AILD 2404.

4.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural dos corpos de prova foi realizada utilizando-se as seguintes técnicas: (i) MO, (ii) MEV/EDS e (iii) DRX.

Para a caracterização microestrutural por MO, os corpos de prova foram cortados por meio de uma cut-off com cortes realizados próximos das regiões de aplicação dos ciclos térmicos (como observado na Figura 4.5).

Para a caracterização microestrutural por MEV/EDS e DRX, os corpos de prova foram usinados através de cortes por eletroerosão com geometria cilíndrica, com altura de 4,5 mm e diâmetros de:

- 2,5 mm para as taxas de resfriamento de 200 e 100 °C/s para os AILDs 2101 e 2404, devido à menor área de exposição das regiões afetadas pelos ciclos térmicos; e
- 5 mm para as demais taxas de resfriamento de ambos os materiais.

4.3.1 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização microestrutural por MO, os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster de cura a frio na direção de laminação (DL), sendo cuidadosamente lixados até granulação 2000 e polidos com suspensão de alumina 1,0 µm. Na sequência, foram atacados com o reagente Behara (90 mL H₂O + 10 mL HCl 37% + 0,8 g de K₂S₂O₅ (metabissulfito de potássio) e as microestruturas resultantes foram observadas em MO, localizado no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar). A caracterização das amostras na direção normal foi realizada com o intuito de se observar o perfil de alterações microestruturais ocorridas, de forma a se ter certeza de que toda a extensão da amostra (dentro da zona termicamente afetada) nesta direção foi realmente afetada de acordo com cada ciclo térmico aplicado. Utilizando o mesmo procedimento, as amostras de ambos os AILDs foram lixadas, polidas e atacadas com o mesmo reagente. Posteriormente, 40 imagens de cada amostra foram registradas em

MO para a quantificação do percentual de ferrita, utilizando o software ImageJ[®]. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 FEG, com sistema de EDS para a realização de microanálise química, equipamento este localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.3.2 Quantificação de Fases

Para realizar a quantificação de fases, utilizou-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.3.1, onde as amostras de ambos os AILDs foram lixadas, polidas e atacadas com o mesmo reagente. Posteriormente, 40 imagens de cada amostra foram registradas por MO para a quantificação do percentual de ferrita, utilizando-se o software ImageJ[®].

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para identificar as fases presentes na microestrutura de cada liga, foram realizadas análises de DRX das amostras solubilizadas e submetidas às simulações de ciclos térmicos. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios-X da marca Bruker modelo D8 Advance ECO, localizado no LCE da UFSCar, operando com radiação $K\alpha$ Cu a 40 Kv e 25 mA, com ângulo de varredura (2θ) de 10 a 90° e velocidade de varredura de 1°/min. As amostras foram lixadas até granulação 1200, e posteriormente foram polidas em suspensão de alumina 1,0 μm . A identificação dos picos foi realizada através da comparação dos difratogramas obtidos para cada ciclo térmico com a base de dados de padrões de difração de raios-X *ICSD* e também com os dados da literatura [87].

4.3.4 Cálculos Termodinâmicos pelo Método Calphad

Cálculos termodinâmicos foram realizados para avaliar as composições de fases apresentadas pelos materiais estudados nas simulações físicas das

ZTAs e foram discutidas com base na estabilidade termodinâmica das fases previstas pelo software Thermo-calc levando em consideração a base de dados TCFE7 [88], software este utilizado no LCE da UFSCar.

4.4 Ataques eletrolíticos

Para verificar a precipitação de fases deletérias nos AILDs 2101 e 2404, os ataques eletrolíticos descritos a seguir foram realizados.

4.4.1 Ataque Eletrolítico em Hidróxido de Sódio

Para verificar se ocorreu a precipitação de fases intermetálicas [sigma (σ) e/ou chi (χ), as quais são deletérias às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão] nos AILDs 2101 e 2404, a norma ASTM A923-14, método A [89] foi utilizada. Os eletrodos de trabalho foram lixados até granulação 1200, polidos em suspensão de diamante 1 μm e atacados eletroliticamente em solução 40% de hidróxido de sódio (NaOH), utilizando 2 volts por 15 segundos.

4.4.2 Ataque Eletrolítico em Ácido Oxálico

Para a realização deste ataque, os eletrodos de trabalho foram novamente lixados, polidos em suspensão de diamante 1 μm e atacados eletroliticamente em solução 10% de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), utilizando uma densidade de corrente de $1\text{A}/\text{cm}^2$ por 10 segundos. Este ataque foi realizado visando revelar regiões contendo a precipitação de nitretos de cromo, de acordo com a norma ASTM A262 – 15, prática A [90].

4.5 Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com a utilização de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos composta de um contra-

eletrodo de platina, um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e eletrodos de trabalho, como ilustrado na Figura 4.6 (a). Os eletrodos de trabalho cilíndricos foram lixados até granulação 1200 em toda a circunferência e limpos com acetona. Posteriormente, os eletrodos de trabalho foram montados em resina poliéster de cura à frio [Figura 4.6 (b)], evitando-se a formação de bolhas e frestas entre a resina e o eletrodo. Antes da realização de cada ensaio, os eletrodos de trabalho foram lixados até granulação 600, limpos com água destilada e imersos na solução específica para cada AILD.

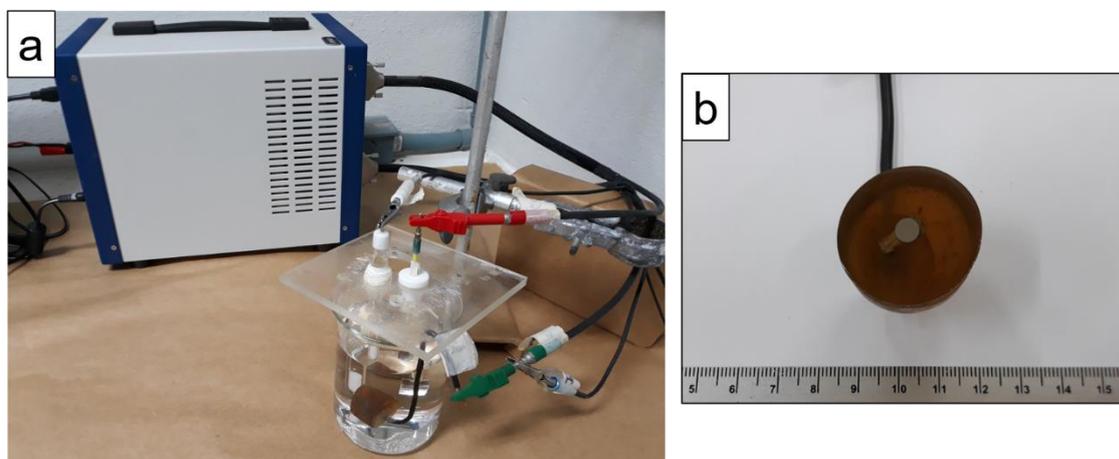


Figura 4.6 (a) Vista da célula eletroquímica e (b) eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

Para a obtenção dos resultados, os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato Gamry Reference 3000, localizado no Laboratório de Corrosão Munir Rachid do DEMa/UFSCar. Para a visualização e tratamento dos dados de cada ensaio, o software Gamry Echem Analyst, versão 7.8.2 foi utilizado. A Figura 4.7 apresenta o sistema empregado durante os ensaios eletroquímicos. Para o estudo, foram realizados os ensaios eletroquímicos descritos a seguir.

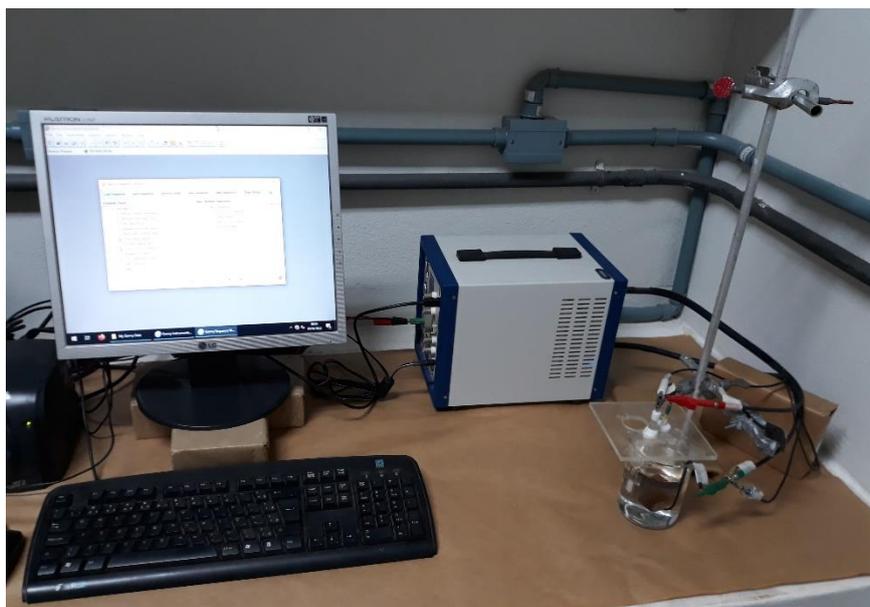


Figura 4.7 Visualização do sistema empregado para a realização dos ensaios eletroquímicos.

4.5.1 Polarização Eletroquímica Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR)

O ensaio eletroquímico de DL-EPR consiste em polarizar o material em meio ácido potenciocineticamente, partindo do potencial de corrosão até o potencial em que a amostra encontra-se passiva [geralmente este potencial encontra-se em torno +300mV (ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado) para aços inoxidáveis austeníticos], em seguida, reverte-se a direção de varredura, mantendo a mesma velocidade de varredura, nesta inversão a amostra é polarizada até o potencial de corrosão. Através deste ensaio, é possível obter uma curva com pico de ativação durante a polarização anódica (do potencial de corrosão até o potencial de passivação), e se o material apresentar regiões empobrecidas em Cr durante a polarização no sentido catódico um novo pico de reativação aparecerá na curva [91]. Por meio destes dois picos é medido o grau de empobrecimento (DOS – Degree of Sensitization) em Cr do material, sendo este obtido de acordo com a equação 4.1 [22]. A Figura 4.8 mostra como os valores de Q_a e Q_r são obtidos.

$$\text{Grau de empobrecimento em Cr} = (Q_r/Q_a) \times 100 \quad (4.1)$$

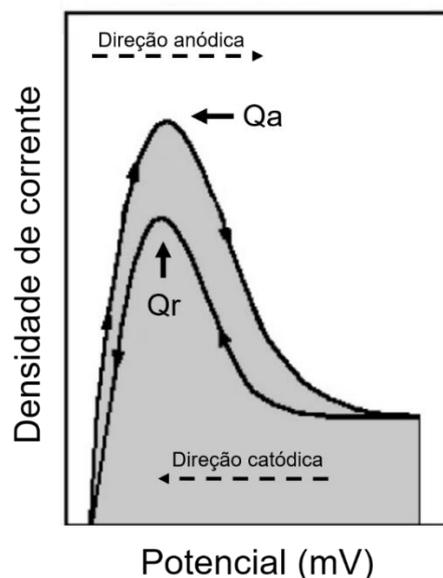


Figura 4.8 Curvas esquemáticas do ensaio de DL-EPR. Adaptado de [92].

Para quantificar o grau de empobrecimento em Cr nas amostras dos AILDs 2101 e 2404, os ensaios de DL-EPR foram realizados utilizando duas soluções distintas. Para o AILD 2101, uma solução de 0,5 M de H_2SO_4 + 0,01 M de KSCN foi utilizada, com base nos estudos de Silva et al. [1] e Gao et al. [65], que avaliaram com êxito o grau de empobrecimento em Cr em AILDs. Para o AILD 2404, uma solução de 1,0 M de H_2SO_4 + 0,5 M de NaCl + 0,01 M de KSCN foi utilizada. Para ambos os ensaios, as soluções foram utilizadas à temperatura ambiente (~ 25 °C). Uma vez que a solução afeta fortemente a sensibilidade dos testes de DL-EPR, essa escolha foi baseada nos estudos de Silva et al. [93] e Zhao et al. [94], que avaliaram com sucesso a corrosão intergranular do AILD 2404.

Foram realizadas ao menos 3 medidas para cada amostra. Todas as medidas foram programadas para iniciarem após 10 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto (E_{oc}). Após este tempo iniciou-se a polarização, sendo utilizada uma velocidade de varredura de $1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, partindo-se do potencial de $-500 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ até $300 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Em $300 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ a varredura de potenciais foi revertida para o sentido catódico, terminando a varredura em $-500 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. O grau de empobrecimento de Cr foi avaliado utilizando-se a

equação 4.1 em combinação com a observação da microestrutura por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) após as medidas.

4.5.2 Polarização Anódica em Solução de NaCl 3,5%

Para avaliar a resistência à corrosão por pites, testes de polarização anódica foram realizados em solução 3,5% em massa de cloreto de sódio (NaCl), naturalmente aerada à temperatura ambiente. Todas as medidas foram programadas para iniciarem após 1 h de estabilização no potencial de circuito aberto (E_{oc}), o qual foi definido como potencial de corrosão (E_{corr}). Os eletrodos de trabalho permaneceram imersos na respectiva solução até que o E_{corr} fosse atingido. Em seguida, teve início a varredura de potencial partindo-se do E_{corr} , no sentido anódico, a uma taxa de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$, finalizando-se a varredura quando a densidade de corrente atingiu 5 mA.cm^{-2} . Os valores de potencial de *breakdown* (E_b) da camada passiva foram anotados no potencial em que a densidade de corrente apresentou um aumento abrupto e repentino excedendo $100 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$.

É importante ter em mente que para aços inoxidáveis a ruptura da camada passiva (*breakdown*) pode ocorrer de 3 formas, sendo elas: i) transpassivação; ii) pite; ou (iii) pite induzido pela transpassivação [93]. Os valores médios e desvio padrão do E_b foram tomados a partir de 7 curvas para cada condição. Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios foram então observados em MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, inicialmente são apresentados os resultados experimentais das simulações físicas de ciclos térmicos e a caracterização microestrutural das zonas termicamente afetadas. Na sequência, são apresentados os resultados experimentais dos ensaios eletroquímicos, que são discutidos com base na composição química e microestrutura resultante de cada aço inoxidável.

5.1 Simulações Físicas de Ciclos Térmicos

Após a fixação do corpo de prova nas garras de cobre, a simulação física do ciclo térmico iniciou a partir da temperatura ambiente até atingir a temperatura de pico estabelecida em 1350 °C, com uma taxa de aquecimento de 400 °C/s. Ao atingir a temperatura de pico, o material permaneceu nesta temperatura por 3 segundos, e posteriormente, para cada corpo de prova, foram aplicadas as taxas de resfriamento, como descrito na Tabela 5.1. Como resultado das diferentes taxas de resfriamento, a Figura 5.1 mostra o histórico dos ciclos térmicos aplicados aos corpos de prova, nas taxas de resfriamento de 200, 100, 50, 20 e 10 °C/s, simulando ZTAs de alta temperatura [Figura 5.1 (a,c)]; e nas taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, simulando ZTAs de baixa temperatura [Figura 5.1 (b,d)], para ambos os materiais. As curvas obtidas correspondem à região central do comprimento da seção útil do corpo de prova no qual as diferentes taxas de resfriamento foram aplicadas.

Taxas de resfriamento mais elevadas levam à retenção da microestrutura, evitando, por exemplo que o crescimento de grão ocorra, principalmente em decorrência de temperaturas elevadas, como observado por Guo et al. [83]. Dessa forma, buscou-se analisar se as taxas de resfriamento mais elevadas após o início do resfriamento afetariam de forma significativa a microestrutura final de ambos os materiais.

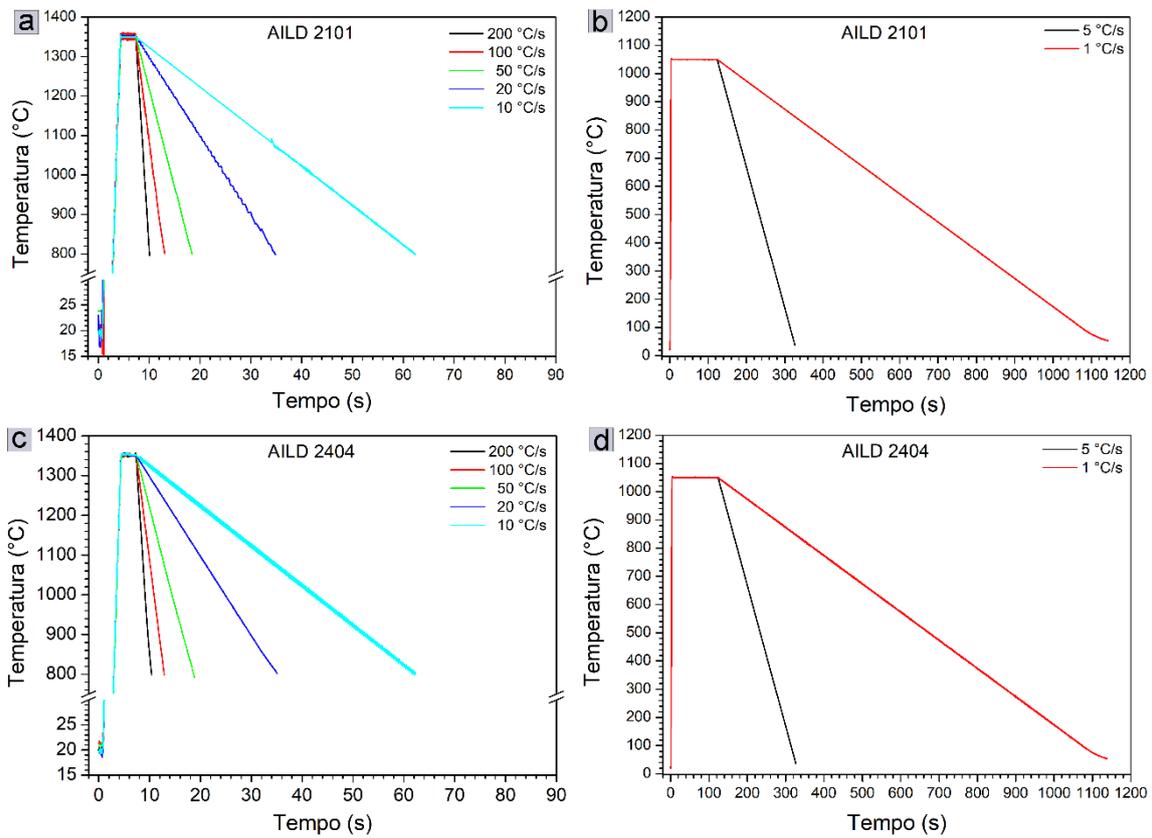


Figura 5.1 Histórico dos ciclos térmicos aplicados aos AILDs. Em (a) e (c) taxas de resfriamento simulando ZTAs de alta temperatura, e em (b) e (d) taxas de resfriamento simulando ZTAs de baixa temperatura.

A partir dos dados obtidos com as simulações dos ciclos térmicos, as diferentes taxas de resfriamento foram calculadas e são mostradas na Tabela 5.1

Tabela 5.1 Taxas de resfriamento atingidas após as simulações de ciclos térmicos.

Taxa de resfriamento	Nº corpo de prova	AILD 2101	Nº corpo de prova	AILD 2404
1 °C/s	1	$0,99 \pm 4,14 \times 10^{-5}$	13	$0,99 \pm 3,26 \times 10^{-5}$
5 °C/s	2	$4,99 \pm 1,23 \times 10^{-4}$	14	$4,99 \pm 6,77 \times 10^{-5}$
10 °C/s	3	$9,99 \pm 5,94 \times 10^{-3}$	15	$10,00 \pm 1,45 \times 10^{-3}$
	4	$9,99 \pm 3,45 \times 10^{-3}$	16	$10,00 \pm 4,77 \times 10^{-3}$
20 °C/s	5	$20,11 \pm 4,45 \times 10^{-2}$	17	$19,94 \pm 1,04 \times 10^{-2}$
	6	$19,86 \pm 5,6 \times 10^{-3}$	18	$19,90 \pm 4,86 \times 10^{-3}$
50 °C/s	7	$49,80 \pm 1,83 \times 10^{-1}$	19	$47,12 \pm 1,69 \times 10^{-1}$
	8	$50,74 \pm 3,76 \times 10^{-1}$	20	$48,68 \pm 8,89 \times 10^{-2}$
100 °C/s	9	$99,97 \pm 5,5 \times 10^{-1}$	21	$99,95 \pm 5,47 \times 10^{-2}$
	10	$99,74 \pm 1,36 \times 10^{-1}$	22	$99,93 \pm 5,16 \times 10^{-2}$
200 °C/s	11	$198,56 \pm 2,77 \times 10^{-1}$	23	$193,96 \pm 3,25 \times 10^{-1}$
	12	$201,84 \pm 2,83 \times 10^{-1}$	24	$197,21 \pm 3,77 \times 10^{-1}$

Com base nos diferentes ciclos térmicos, foram calculados os tempos de resfriamento para as ZTAs de alta temperatura, partindo de 1350 °C até 800 °C; e para as ZTAs de baixa temperatura, partindo de 1050 °C até a temperatura ambiente. Os tempos transcorridos são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Tempo transcorrido para o resfriamento das amostras dos AILDs 2101 e 2404 nas ZTAs de alta e baixa temperatura.

ZTA	Taxa de resfriamento	Tempo transcorrido (s)	
		AILD 2101	AILD 2404
Alta temperatura	200 °C/s	2,7	3,0
	100 °C/s	6,7	5,5
	50 °C/s	11,1	11,3
	20 °C/s	29,1	27,6
	10 °C/s	56,4	54,8
Baixa temperatura	5 °C/s	203,0	203,0
	1 °C/s	1020,0	1015,0

5.2 Caracterização Microestrutural

5.2.1 Microscopia Óptica

A Figura 5.2 exibe a microestrutura das amostras solubilizadas dos AILDs 2101 [Figura 5.2 (a)] e 2404 [Figura 5.2 (b)] em representação tridimensional nas direções de laminação (DL), direção transversal (DT) e direção normal (DN). Ambos os materiais apresentam uma microestrutura constituída por ilhas de austenita (coloração mais clara) dispersas na matriz ferrítica (coloração mais escura) sem a presença de nenhuma fase secundária. Nota-se também uma microestrutura mais alongada na direção DL, fato este decorrente do processo de laminação. Essa microestrutura é semelhante ao reportado por Silva et al. [1] e Pauli et al. [95] para os mesmos aços.

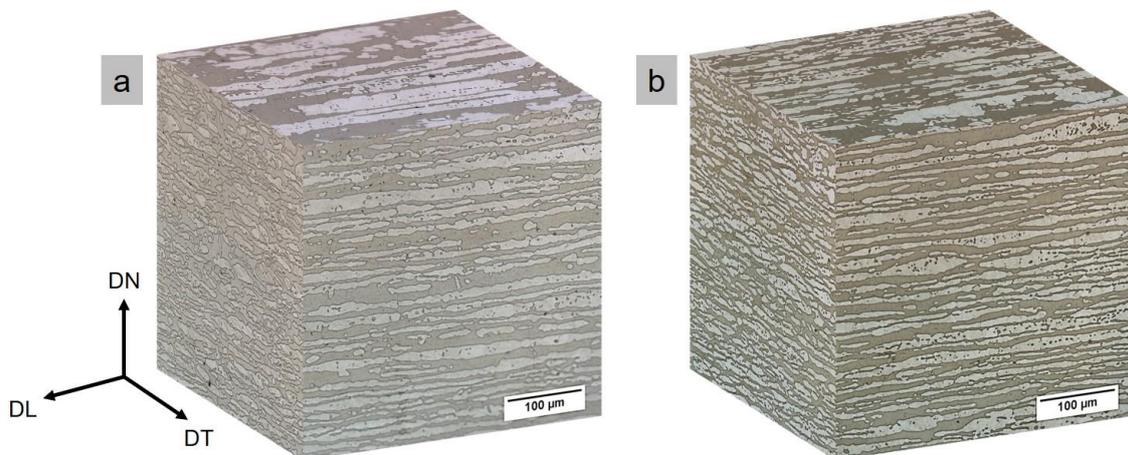


Figura 5.2 Micrografias óticas com representação tridimensional dos AILDs (a) 2101 e (b) 2404, respectivamente.

Com relação às simulações físicas de diferentes ZTAs realizadas nos AILDs 2101 e 2404, quando a temperatura de pico atingiu 1350 °C, sendo mantida por 3 segundos, estudos da literatura [87, 91] mostram que a fase austenítica se transforma totalmente em ferrita, enquanto que a transformação inversa de ferrita para austenita ocorre durante o processo de resfriamento por meio de nucleação da austenita nos contornos de grão da ferrita [78]. Portanto, três fenômenos ocorrem na ZTA, sendo eles, a transformação de austenita em

ferrita; o crescimento do grão ferrítico durante o aquecimento; e a transformação da fase ferrita, controlada por difusão em austenita durante o resfriamento [68], podendo, a depender da taxa de resfriamento, a austenita ser suprimida durante o resfriamento, fornecendo uma estrutura predominantemente ferrítica.

A Figura 5.3 apresenta as micrografias óticas das ZTAs de alta temperatura (1350 °C) submetidas às taxas de resfriamento de (a) 200, (b) 100, (c) 50, (d) 20, (e) 10 °C/s; das ZTAs de baixa temperatura (1050 °C) submetidas às taxas de resfriamento de (f) 5 e (g) 1 °C/s; e da amostra solubilizada (h) para o AILD 2101. Observa-se que alterações microestruturais significativas ocorrem a partir da taxa de resfriamento de 200 °C/s [Figura 5.3 (a)] até a taxa de resfriamento de 10 °C/s [Figura 5.3 (e)], com alterações significativas na morfologia da austenita, enquanto que para as taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s as microestruturas são semelhantes à amostra solubilizada [Figura 5.3 (h)], estando em bom acordo com a literatura [83].

Para as ZTAs de alta temperatura [Figura 5.3 (a-e)], nota-se a presença de três tipos de morfologias de austenita, sendo elas, austenita alotrimórfica de contorno de grão (ocorre ao longo dos contornos de grão de ferrita), placas laterais do tipo Widmanstätten, as quais crescem a partir da austenita alotrimórfica e austenita intragranular. A observação de diferentes morfologias de austenita ocorre pela precipitação desta fase a partir do resfriamento em alta temperatura por um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão [96].

De acordo com a literatura [68] a ACG é a primeira a se formar na ZTA na faixa de temperatura de 1350 a 800 °C ao longo dos contornos de grão ferríticos. A sua presença causa uma redistribuição de N e/ou de elementos de liga substitucionais com a ferrita, dependendo das taxas de resfriamento aplicadas. Em seguida, conforme o resfriamento avança, ocorre o surgimento da AW, através de um processo de nucleação e crescimento difusional [83], nucleando-se ao longo dos contornos de grão da ACG e crescendo para o interior dos grãos ferríticos [78], como também pode ser visto nas micrografias óticas da Figura 5.3 (b-e). O seu formato agulhado é consequência de taxas de resfriamento mais elevadas, onde uma pequena fração de austenita no formato

de agulha precipita no interior do grão ferrítico ou ao longo dos contornos de grão.

Como observado na Figura 5.3 (a), na amostra com taxa de resfriamento de 200 °C/s nota-se a ocorrência de finas e pequenas ACGs, além da presença de AW e AIG, ambas em pequenas frações devido à maior taxa de resfriamento, mantendo a microestrutura predominantemente ferrítica. Com a diminuição nas taxas de resfriamento, as mesmas morfologias de austenita, ligeiramente mais grossas, são observadas para as taxas de 100 e 50 °C/s [Figura 5.3 (b-c)]. Note que abaixo de 50 °C/s as morfologias de austenita apresentam-se mais grosseiras, tornando-se mais espessas e mais perceptíveis nas taxas de 20 e 10 °C/s, devido ao prolongamento das taxas de resfriamento, permitindo uma maior difusão de elementos de liga para a formação das mesmas.

Entretanto, para as ZTAs de baixa temperatura, submetidas às taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, que atingiram temperatura de pico de 1050 °C, permanecendo por 120 segundos nesta temperatura, [Figura 5.3 (f-g)], nota-se que as microestruturas resultantes foram semelhantes àquelas vistas para a amostra solubilizada [Figura 5.3 (h)], na qual ilhas de austenita estão dispersas em uma matriz ferrítica. Neste caso, taxas de resfriamento maiores podem promover um aumento na fração de austenita, podendo ocorrer também a precipitação de fases intermetálicas, como fase sigma (σ) e nitretos de cromo (Cr_2N), por exemplo [97]. Contudo, por meio das micrografias óticas das amostras das ZTAs de baixa temperatura, não é possível observar alterações substanciais nas frações de ferrita e austenita. No resfriamento a partir de 1350 °C, a transformação da austenita ocorre devido a um mecanismo de transformação de para-equilíbrio no qual a difusão de elementos intersticiais, como C e N, constitui-se no processo de controle [85, 98].

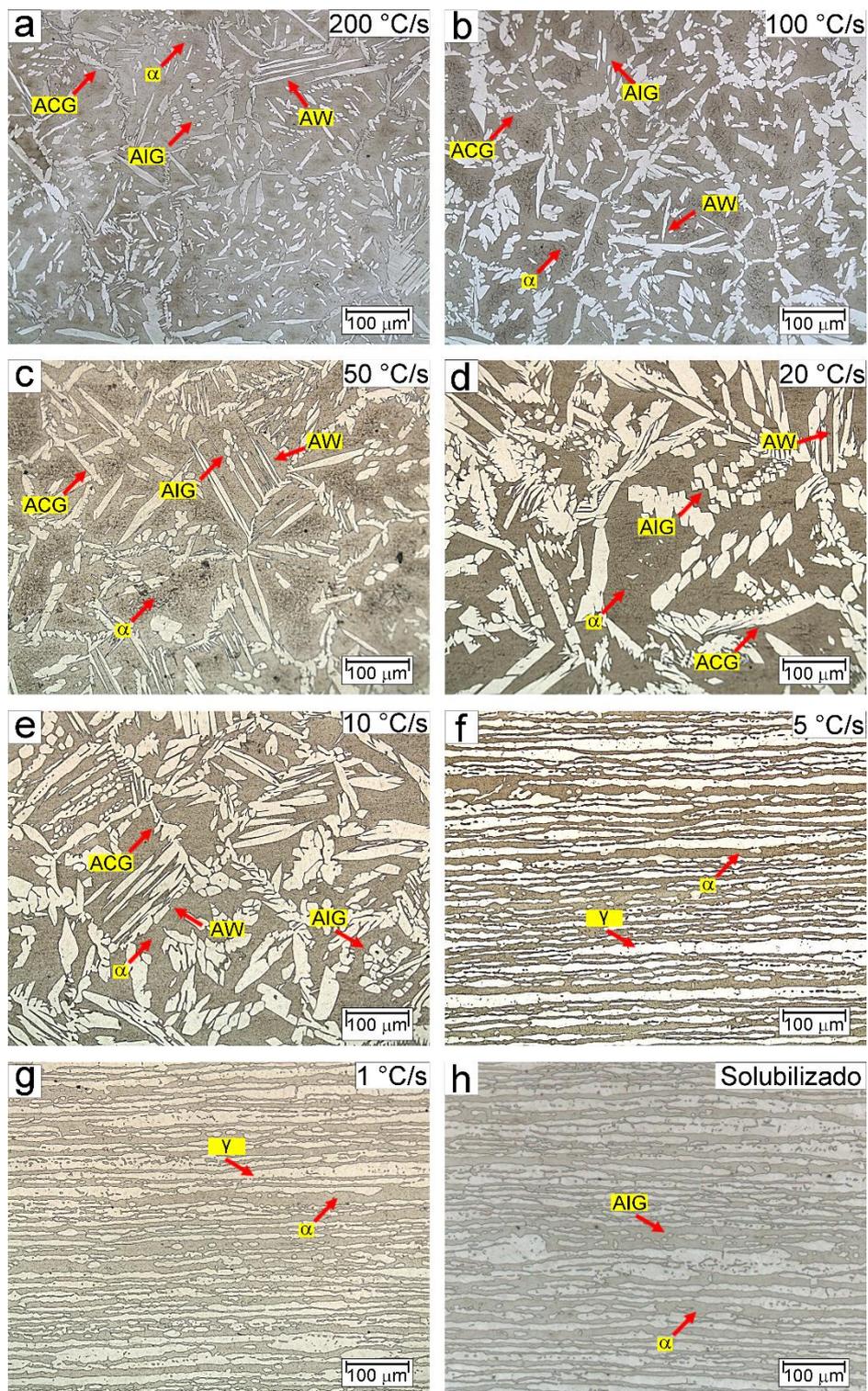


Figura 5.3 Micrografias óticas do AILD 2101 após ciclos térmicos com taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

Em relação ao AILD 2404, a Figura 5.4 apresenta as micrografias óticas das ZTAs de alta temperatura (1350 °C) submetidas às taxas de resfriamento de (a) 200, (b) 100, (c) 50, (d) 20, (e) 10 °C/s; das ZTAs de baixa temperatura (1050 °C) submetidas às taxas de resfriamento de (f) 5 e (g) 1 °C/s; e da amostra solubilizada (h). Assim como observado na Figura 5.4, as micrografias óticas mostradas na Figura 5.5 (a-e) exibem a presença de austenita com diferentes morfologias, a saber: ACG, AW e AIG.

Nota-se para o AILD 2404 na condição de 200 °C/s, [Figura 5.4 (a)] uma maior presença de ACG assim como de AW e, em menor quantidade, AIG, em relação ao observado na Figura 5.3 (a). Com a diminuição da taxa de resfriamento para 100 °C/s, [Figura 5.4 (b)], observa-se que a ACG se torna mais perceptível e mais AIG ocorre no interior dos grãos ferríticos, porém, ainda sendo possível identificar a AW. Avançando para a taxa de resfriamento de 50 °C/s, [Figura 5.4 (c)], a ACG torna-se cada vez mais definida, com uma redução na fração de AW e de AIG. Com a aplicação de uma taxa de resfriamento de 20 °C/s [Figura 5.4 (d)] nota-se que as morfologias de austenita estão presentes em maior fração volumétrica, bem como há um “engrossamento” do seu aspecto, sugerindo que o tempo transcorrido de resfriamento desde 1350 °C até 800 °C permitiu maior difusão de elementos de liga que favoreceram a reformação da austenita. No entanto para a taxa de resfriamento de 10 °C/s [Figura 5.4 (e)] nota-se que houve um refinamento da ACG, com menor formação de AW e AIG no interior dos grãos ferríticos.

Com relação à ZTA-BT, é possível observar que, tanto para a condição de 5 °C/s [Figura 5.4 (f)] quanto para 1 °C/s [Figura 5.4 (g)], as microestruturas também se assemelham àquelas vistas para a amostra solubilizada [Figura 5.4 (h)]. Para esta ZTA, o ciclo térmico proposto (aquecimento e resfriamento) parece não ter levado à precipitação de fases secundárias, assim como observado por Zhang et al. [40].

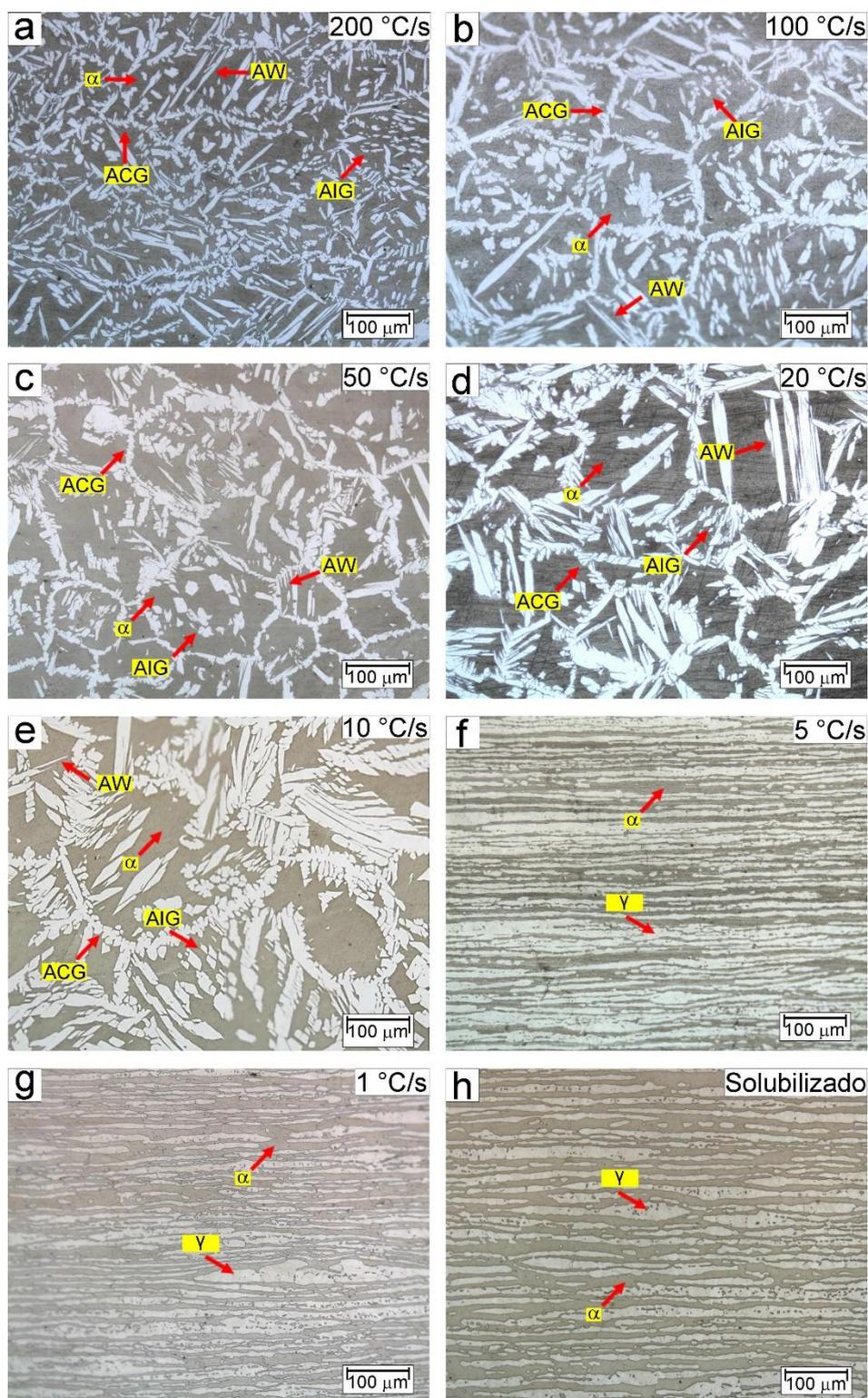


Figura 5.4 Micrografias óticas do AILD 2404 após ciclos térmicos com taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

Ciclos térmicos podem alterar a proporção de fases ferrita e austenita, fato que é importante para as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos materiais. Assim, uma quantificação de fase foi realizada para cada condição. A Figura 5.5 exibe a porcentagem de ferrita em função das taxas de resfriamento. Corroborando com as imagens de MO dos AILDs (Figura 5.3 e Figura 5.4) observa-se que para a taxa de resfriamento de 200 °C/s, a microestrutura é predominantemente ferrítica, compreendendo ~70% para ambos os AILDs. Uma redução gradual na fração da fase ferrítica é observada para as taxas de resfriamento seguintes (de 100 °C/s até 10 °C/s), dentro da ZTA-AT. Embora haja pequenos aumentos na fração dessa fase, os percentuais encontram-se muito próximos ou dentro dos desvios das medidas. Este detalhe chama atenção para o fato de que, embora não haja variações significativas na fração de ferrita (que permanece entre ~70 a ~65% para os dois AILDs) na ZTA-AT, o principal efeito causado pelas taxas de resfriamento está nas diferentes morfologias que a austenita apresenta, além do tamanho dos grãos austeníticos que parecem ter aumentado.

Por outro lado, quando os ciclos térmicos se encontram dentro da ZTA-BT, observa-se que, para as taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, a fração da fase ferrítica nos AILDs se aproxima do balanço 1:1 com a fase austenítica. Este balanço é alcançado devido ao maior tempo que os elementos de liga (N e Ni) têm para se difundir da ferrita em direção à austenita no resfriamento.

No entanto, sob essas taxas de resfriamento, a microestrutura duplex pode ficar mais susceptível à precipitação de nitretos, carbonetos e fases intermetálicas. No caso da precipitação de nitretos, carbonetos e fases intermetálicas, como alguns dos principais elementos de liga dos AILDs (i.e., Cr e Mo) possuem uma grande afinidade com o C, a formação de fases deletérias tende a aumentar [99].

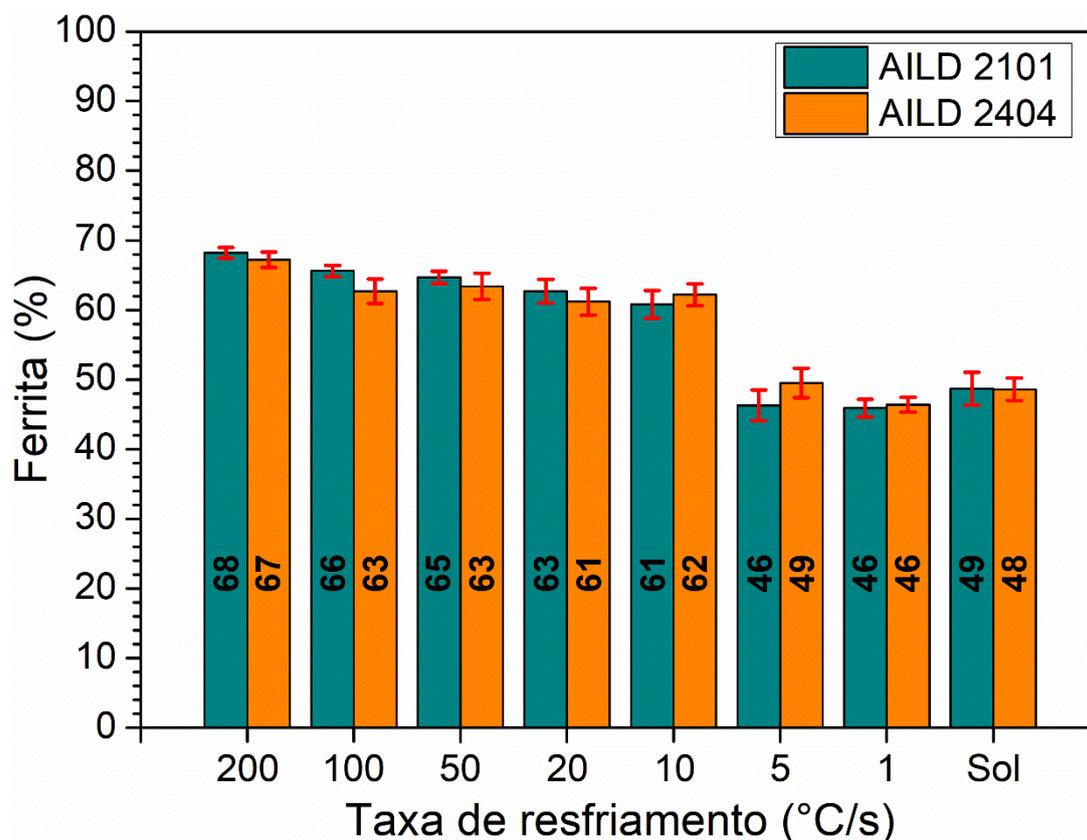


Figura 5.5 Percentual de ferrita de acordo com as taxas de resfriamento para os AILDs 2101 e 2404.

5.2.2 Difração de Raios-X

Para o AILD 2101, a Figura 5.6 apresenta os DRX das ZTAs de alta temperatura submetidas às taxas de resfriamento de (a) 200, (b) 100, (c) 50, (d) 20, (e) 10 °C/s; das ZTAs de baixa temperatura submetidas às taxas de resfriamento de (f) 5 (g) 1 °C/s; e da amostra solubilizada (h). Para as maiores taxas de resfriamento, 200 e 100 °C/s, [Figura 5.6 (a-b)], pode ser observado que, em relação à amostra solubilizada [Figura 5.6 (h)], o efeito dos ciclos térmicos (aquecimento e resfriamento) de poucos segundos (conforme mostrado na Tabela 5.2) causou ao material uma excessiva ferritização da ZTA e uma redução significativa nas intensidades dos picos cristalinos de austenita, além da presença de picos de fases deletérias (Cr_2N e Cr_{23}C_6). Com relação à taxa de resfriamento de 100 °C/s, é observado que ocorreu uma redução nas intensidades dos picos de ferrita e aumento na intensidade dos picos de Cr_2N . Os picos de Cr_{23}C_6 apresentaram uma menor intensidade. Como a formação

da austenita é prejudicada, o N, que é praticamente insolúvel na ferrita, precipita na forma de nitretos de Cr no interior dos grãos ferríticos [70].

De acordo com a literatura, na ZTA de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex, os precipitados mais comuns de serem encontrados são os nitretos de Cr (Cr_2N), uma vez que nessa região a microestrutura sofre um rápido ciclo de aquecimento seguido de um rápido resfriamento, resultando na formação excessiva de ferrita e também de algumas fases secundárias indesejáveis, conseqüentemente, deteriorando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material [40].

No caso da precipitação de Cr_{23}C_6 , segundo a literatura, a faixa de temperatura para a precipitação desta fase está entre 550 e 1050 °C; sendo que a 850 °C a precipitação é mais elevada, fazendo com que os carbonetos de Cr ocorram logo após o início de exposição em elevada temperatura, devido à alta afinidade que o Cr apresenta com o C [99]. Embora os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento tenham ocorrido em poucos segundos, no diagrama tempo-temperatura-precipitação para o AID 2205, como mostrado na Figura 5.4 [12], nota-se que o nariz da curva para a precipitação de Cr_{23}C_6 está próximo a 900 °C, assim como para a precipitação de Cr_2N . Nesse sentido, é preferível que haja apenas um ciclo de aquecimento e resfriamento durante o procedimento de soldagem, evitando o reaquecimento da região soldada, como ocorre em procedimentos de soldagem de múltiplos passes, que favorecem a precipitação e o crescimento de fases secundárias [56].

Quando a taxa de resfriamento aplicada foi de 50 °C/s, observou-se pelo difratograma, [Figura 5.6 (c)], uma redução de fases deletérias, sendo identificado apenas picos cristalinos muito pequenos referentes a nitretos de Cr. Além disso, observa-se que a amostra é predominantemente ferrítica, com pico característico mais intenso em $\sim 44,7^\circ$ e picos de austenita de menor intensidade. Resultado semelhante foi visto para a taxa de resfriamento de 20 °C/s, [Figura 5.6 (d)], também apresentando picos mais intensos de ferrita, uma redução significativa nas intensidades dos picos de austenita e pequenos picos de nitretos de Cr foram identificados. Acima de 70° apenas nota-se um pequeno pico de ferrita. Ao chegar na taxa de resfriamento de 10 °C/s, [Figura 5.6 (e)], percebe-se que, embora ainda ocorram pequenos picos de nitretos e

carbonetos de Cr, há uma redução na intensidade do pico principal de ferrita e um aumento mais acentuado nos picos de austenita, resultado do maior tempo de resfriamento observado para esta condição na ZTA-AT.

Na ZTA-BT foi notado pelos difratogramas que as intensidades dos picos de ferrita e austenita apresentaram mais semelhança com as intensidades dos picos da amostra solubilizada, sugerindo que a microestrutura deste ALLD se tornou mais homogênea. Para a taxa de resfriamento de 5 °C/s [Figura 5.6 (f)], é possível notar que os picos de austenita apresentam maior intensidade, semelhante ao observado para os picos de ferrita, com uma redução na intensidade do pico principal localizado em $\sim 44,7^\circ$. Nesta condição, a presença de fases deletérias diminuiu consideravelmente, sendo identificado apenas a presença de um pequeno pico referente a nitreto de Cr. Para a taxa de resfriamento de 1 °C/s, [Figura 5.6 (g)], nota-se que a microestrutura se assemelha àquela da amostra solubilizada, sendo visíveis as fases ferrita e austenita.

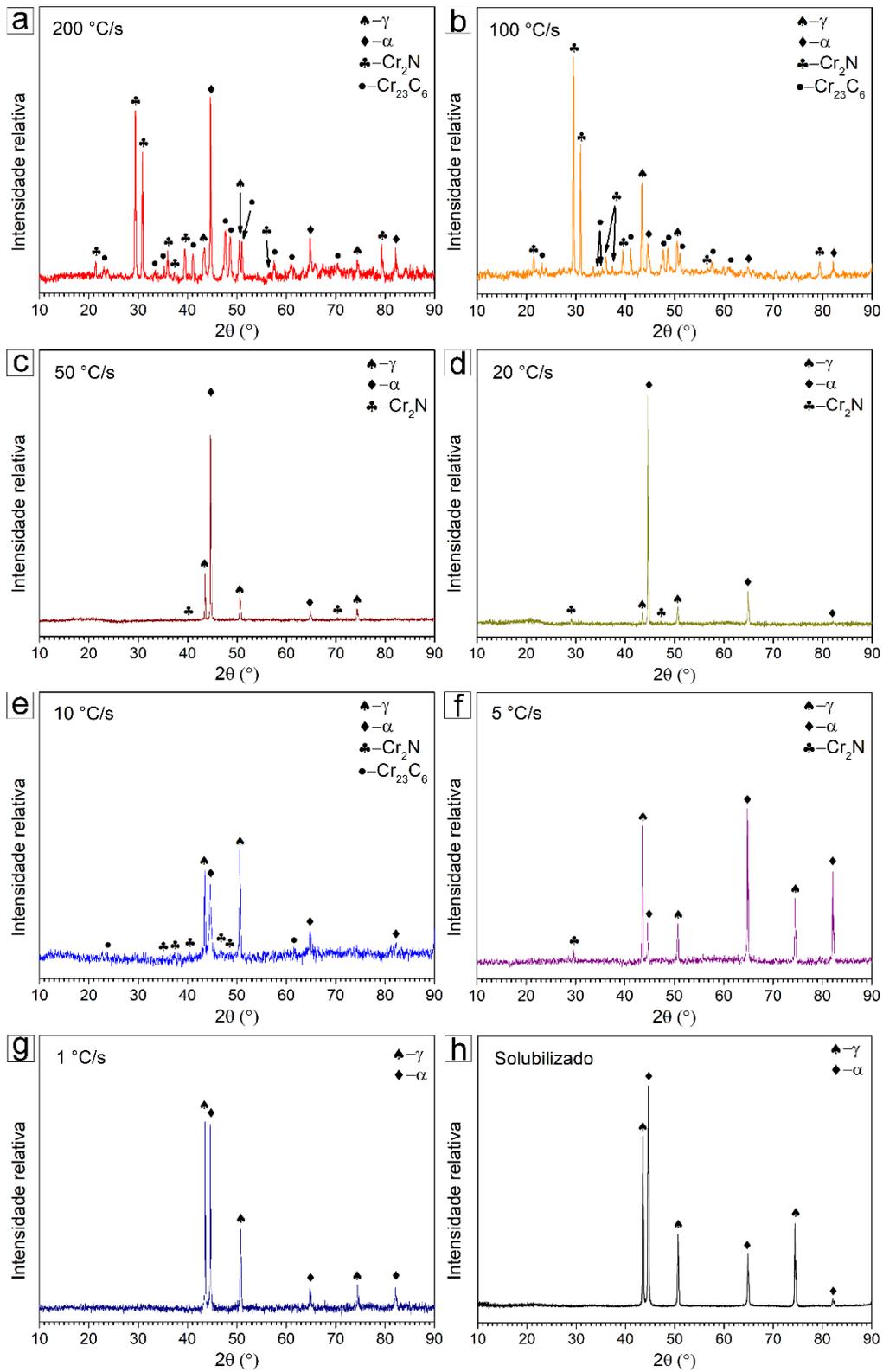


Figura 5.6 Padrões de DRX do AILD 2101 das amostras solubilizada e submetidas a diferentes taxas de resfriamento.

Para o AILD 2404, a Figura 5.7 apresenta os DRX das ZTAs de alta temperatura submetidas às taxas de resfriamento de (a) 200, (b) 100, (c) 50, (d) 20, (e) 10 °C/s; das ZTAs de baixa temperatura submetidas às taxas de resfriamento de (f) 5 (g) 1 °C/s; e da amostra solubilizada (h). Ao contrário do observado para o AILD 2101, a precipitação de nitretos e carbonetos somente é verificada para as taxas de resfriamento de 200 e 100 °C/s. Para as demais taxas de resfriamento somente as fases ferrita e austenita estão presentes.

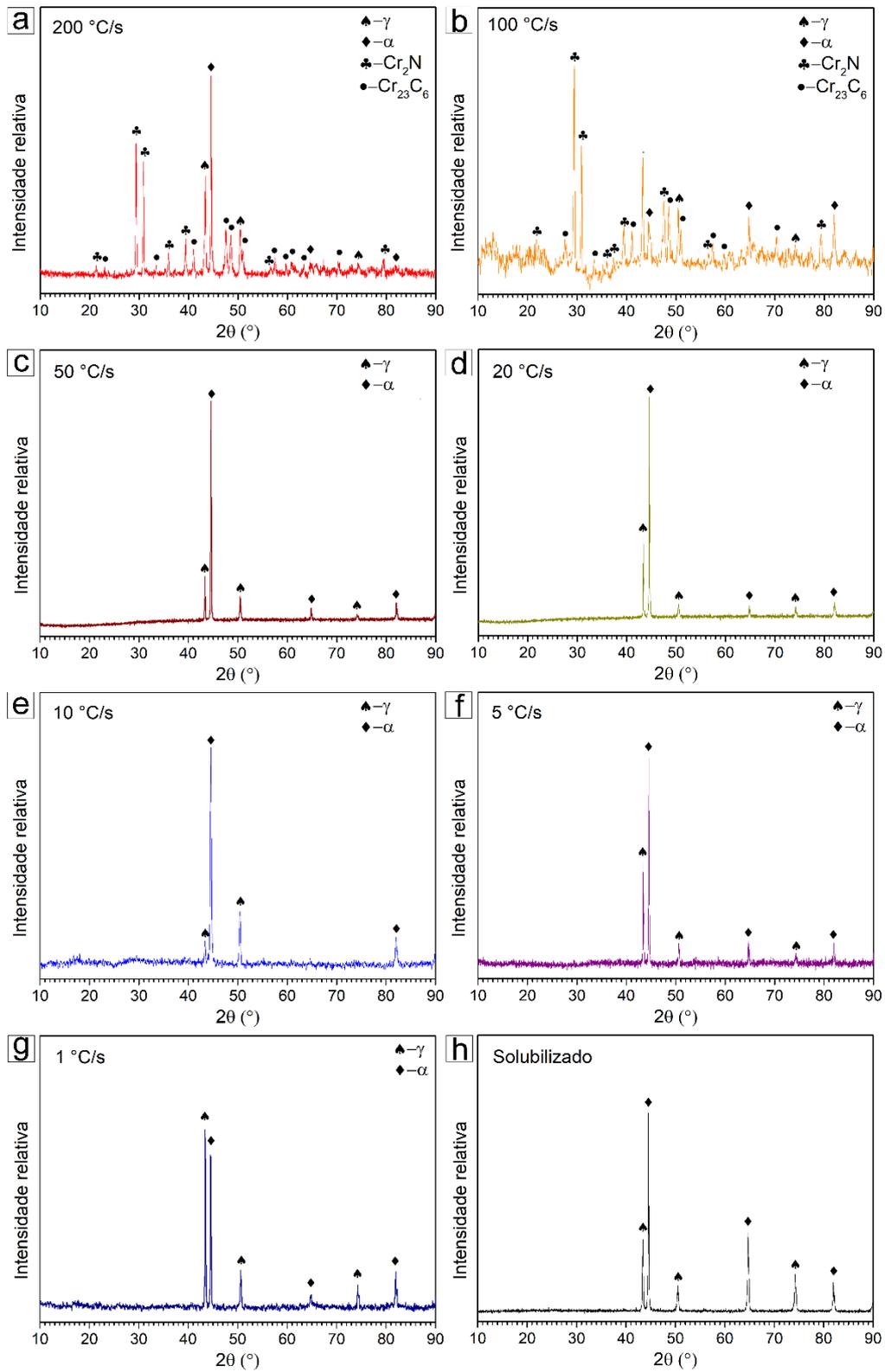


Figura 5.7 Padrões de DRX do AILD 2404 das amostras solubilizada e submetidas a diferentes taxas de resfriamento.

5.3 Ataques Eletrolíticos e Ensaios Eletroquímicos

5.3.1 Ataque eletrolítico em hidróxido de sódio

A Figura 5.8 e Figura 5.9 mostram as diferentes microestruturas resultantes das taxas de resfriamento para os AILDs 2101 e 2404, após o ataque eletrolítico com hidróxido de sódio (NaOH). Este ataque foi realizado para revelar os contornos de grão e delinear a interface entre as fases ferrita e austenita, além de verificar se ocorreu a precipitação das fases intermetálicas sigma (σ) e chi (χ).

Assim como observado nas micrografias óticas da Figura 5.3 e Figura 5.4, onde foi realizado o ataque com reagente Behara, com os resultados exibidos na Figura 5.8 e Figura 5.9, também é possível verificar que, partindo da taxa de resfriamento de 200 até 10 °C/s, tanto a fase ferrita quanto as diferentes morfologias de austenita apresentaram semelhanças; e de 5 a 1 °C/s tem-se que as microestruturas foram muito semelhantes à amostra solubilizada. Com o ataque eletrolítico foi possível verificar que em todas as taxas de resfriamento (200 a 1 °C/s) não ocorreu a precipitação das fases intermetálicas (σ e χ), fato este relacionado ao tempo insuficiente para que a precipitação destas fases ocorresse [100].

De acordo com Chen e Yang [101], que estudaram a precipitação de fase sigma no resfriamento contínuo do AID 2205, a taxa de resfriamento crítica para evitar a precipitação desta fase deve ser superior a 0,25 °C/s, corroborando com os resultados obtidos para as diferentes taxas de resfriamento dos AILDs 2101 e 2404. Em relação ao AID 2205, menciona-se que esse aço é mais ligado e tem menos teor de N. Por isso, seria esperado que a precipitação dessas fases intermetálicas ocorresse mais rápido [12].

Em busca de se verificar a presença de fases deletérias, o ataque com ácido oxálico foi realizado para revelar regiões que pudessem conter nitretos e carbonetos de cromo ($M_{23}C_6$), e os resultados são apresentados na próxima seção.

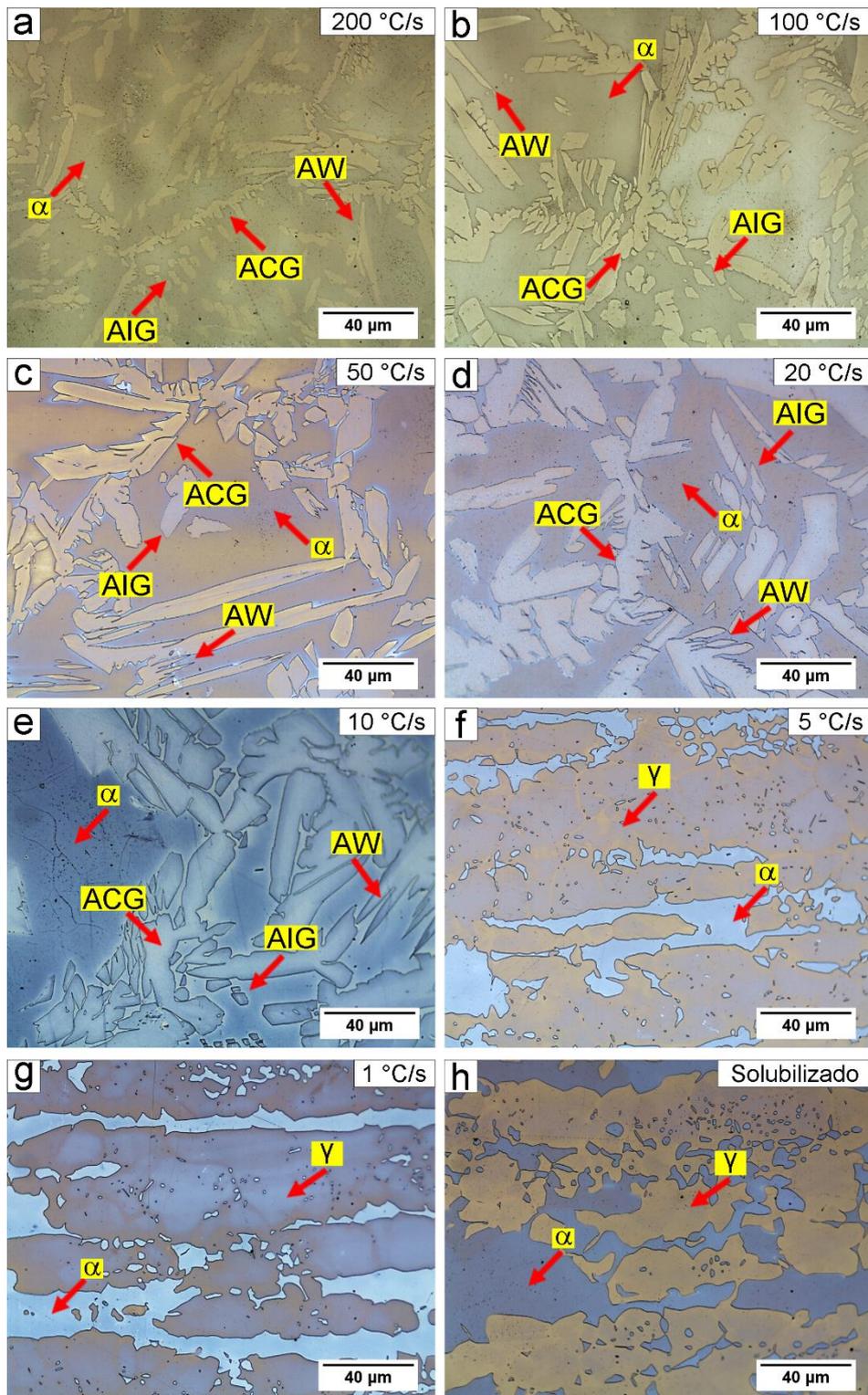


Figura 5.8 Micrografias óticas do AILD 2101 após ataque eletrolítico em solução 40% de hidróxido de sódio para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

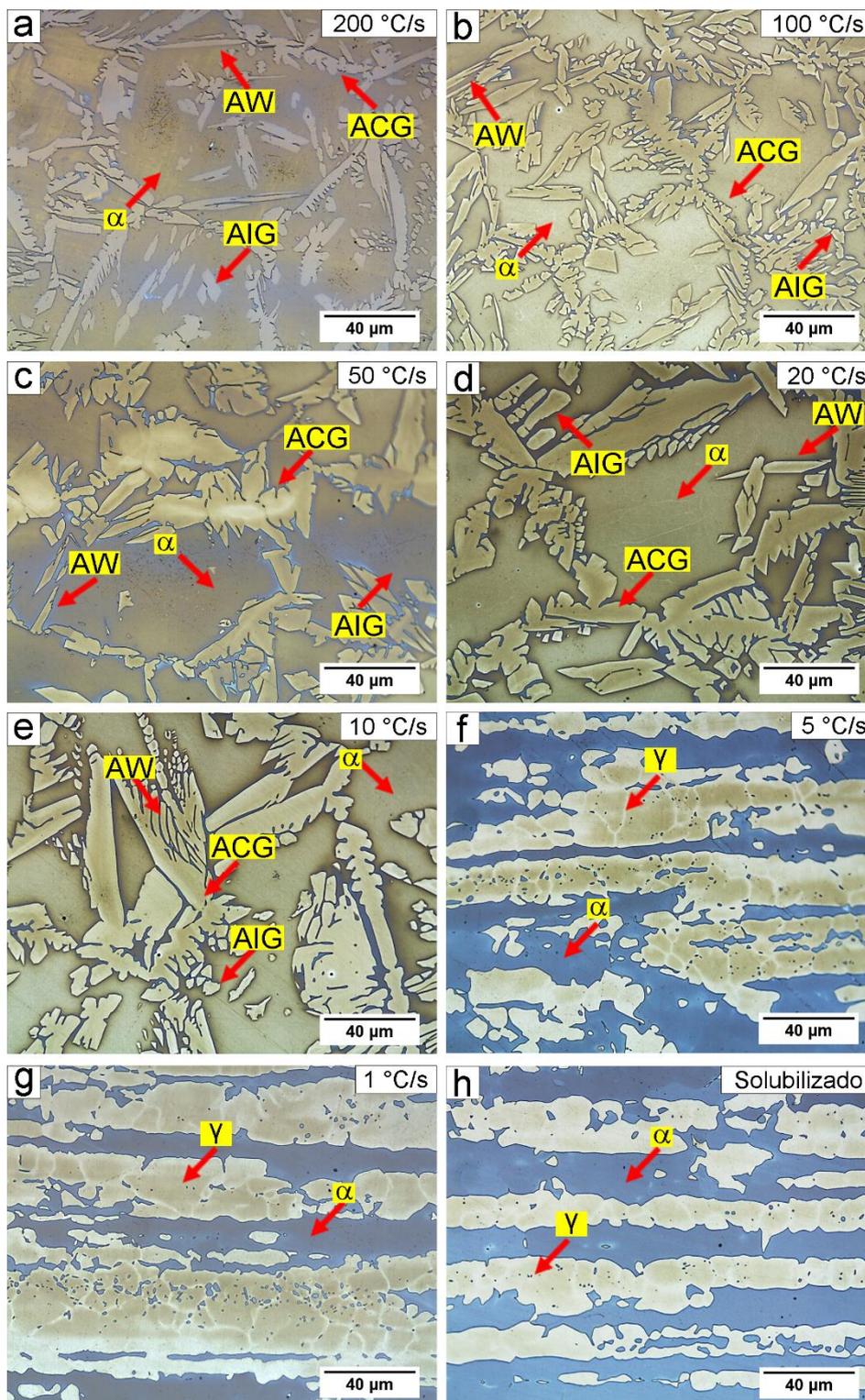


Figura 5.9 Micrografias óticas do AILD 2404 após ataque eletrolítico em solução 40% de hidróxido de sódio para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

5.3.2 Ataque eletrolítico em ácido oxálico

A Figura 5.10 e Figura 5.11 exibem as microestruturas resultantes do ataque eletrolítico em ácido oxálico para as diferentes taxas de resfriamento aplicadas aos AILDs 2101 e 2404, de acordo com a norma ASTM A262. Nota-se que, para as taxas de resfriamento compreendidas na ZTA-AT (200 a 10 °C/s), além das mudanças nas morfologias da austenita, há também a presença de fase deletéria na microestrutura. O ataque eletrolítico selecionado permitiu um ataque seletivo em regiões ricas em Cr, além de revelar as fases ferrita e austenita.

Pode ser observado pela Figura 5.10 e Figura 5.11 (a-e) a ocorrência da precipitação de fase deletéria na ferrita, que, assim como visto por Tavares et al. [102], esta ocorrência foi relacionada à precipitação de nitretos de Cr, os quais chegaram a formar aglomerados. Conforme as taxas de resfriamento foram diminuindo, a precipitação de nitretos também diminuiu, como observado para as taxas de 20 e 10 °C/s para ambos os materiais.

Sun et al. [103] também observaram a ocorrência da precipitação de nitretos de Cr no AILD 2101. Segundo os autores, é na fase ferrita da ZTA-AT que há uma maior susceptibilidade da precipitação destes nitretos ocorrer, uma vez que, durante o ciclo térmico, na ZTA-AT, a microestrutura encontra-se totalmente ferritizada, ocorrendo a dissolução da austenita, resultando em uma maior fração de N na mesma. Londoño [104] também observou que a precipitação de nitretos de Cr ocorreu na ferrita, nos contornos de grão α/α e nas interfaces α/γ . No entanto, a fração volumétrica destes precipitados tende a diminuir com o aumento do aporte térmico, levando a taxas de resfriamento mais lentas, o que corrobora com os resultados reportados neste presente estudo.

A ocorrência de uma elevada precipitação de nitretos de Cr está relacionada à solubilidade limitada do nitrogênio na ferrita. Dessa forma, com o resfriamento rápido, o nitrogênio presente na ferrita não tem tempo para se difundir e formar austenita. Assim, esse elemento fica retido na estrutura ferrítica, precipitando como Cr_2N . No entanto, a precipitação de nitretos de Cr não foi observada para as amostras localizadas na ZTA-BT, as quais

apresentaram microestruturas (fase α e γ) semelhantes às amostras solubilizadas de cada material, fato este confirmado conforme resultados mostrados nos difratogramas do AILD 2101 e 2404 [Figura 5.6 (g) e Figura 5.7 (g)], respectivamente. Estes resultados são corroborados com o estudo de Omura et al. [105], que, ao estudar o efeito da taxa de resfriamento sobre a precipitação de nitretos Cr no AID 2205 soldado a laser, verificaram que a fração de nitretos de Cr aumentou na ZTA-AT com o aumento da taxa de resfriamento.

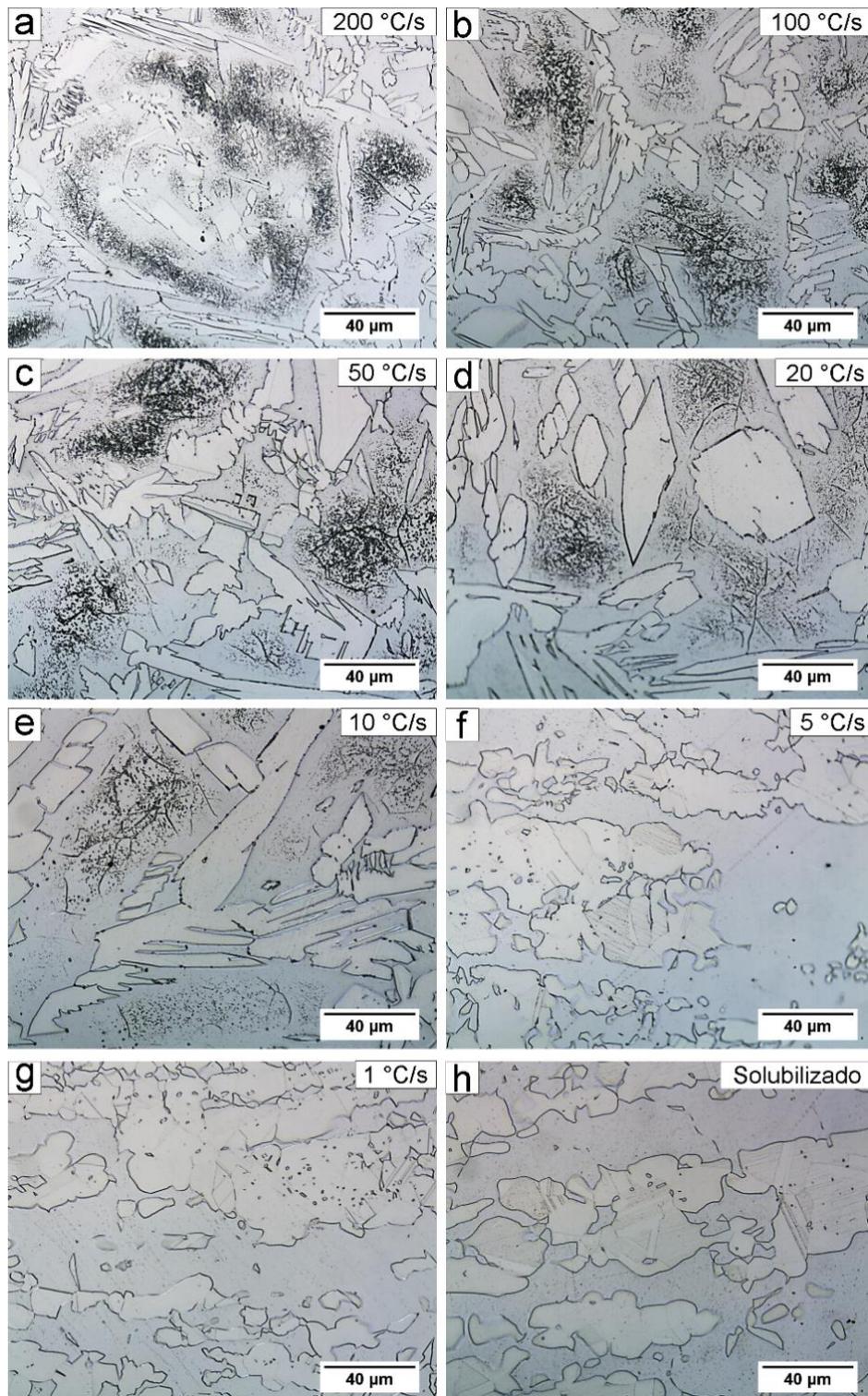


Figura 5.10 Micrografias óticas do AILD 2101 após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

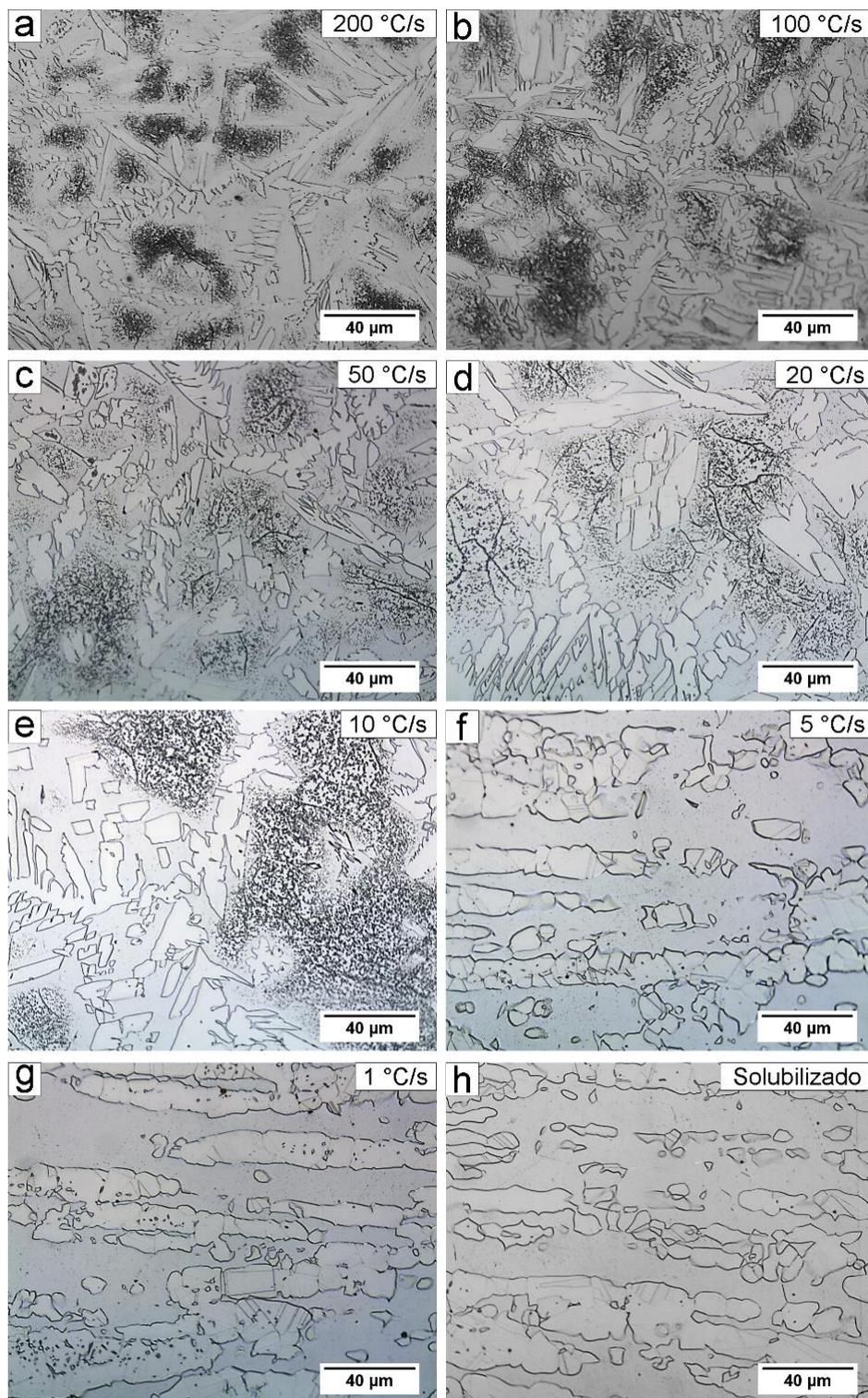


Figura 5.11 Micrografias óticas do AILD 2404 após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

Como a taxa de resfriamento de 200 °C/s foi utilizada para avaliar uma condição extrema na qual ambos os AILDs podem ser expostos a um procedimento de soldagem, a Figura 5.12 (a-b), mostra em maior aumento e em mais detalhes as microestruturas dos AILDs 2101 e 2404, sendo possível observar as regiões de ocorrência da precipitação de nitretos de Cr tanto no interior da ferrita, bem como da precipitação na interface α/γ .

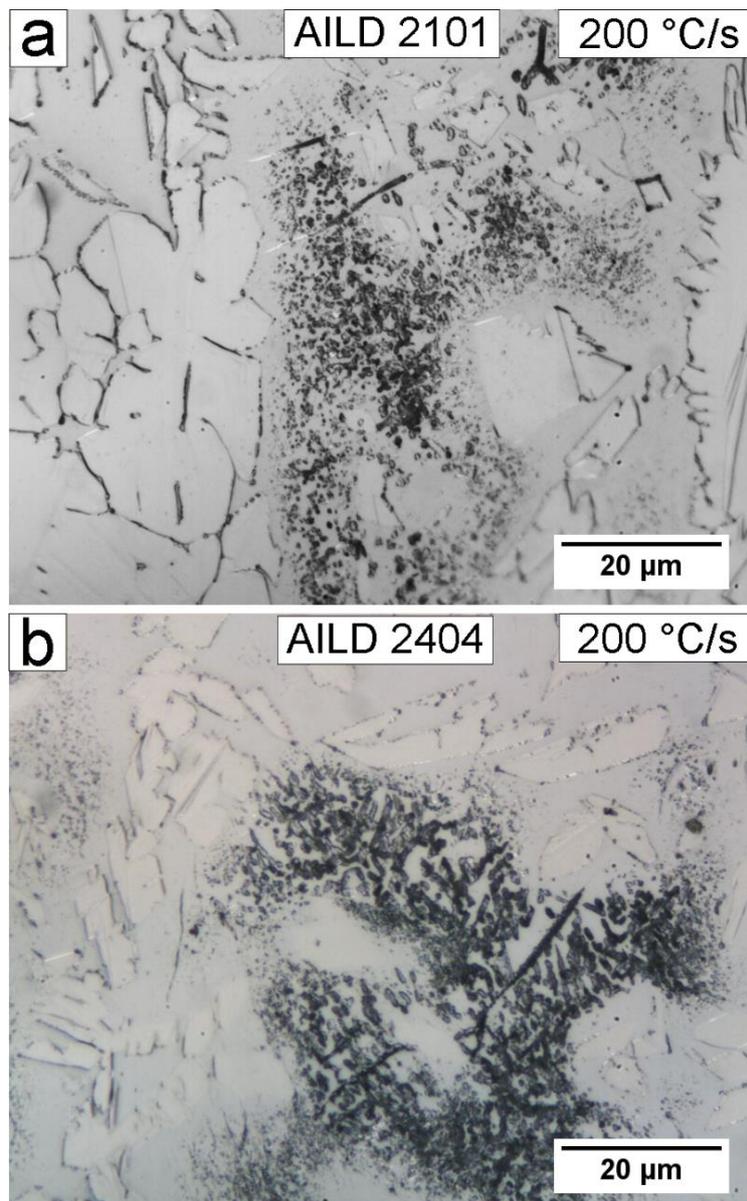


Figura 5.12 Micrografias óticas do (a) AILD 2101 e (b) AILD 2404, após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico, para a taxa de resfriamento de (a) 200 °C/s.

Como os nitretos de Cr são previstos precipitarem, cálculos termodinâmicos para os AILDs 2101 e 2404 foram realizados. Na Figura 5.13 (a-b) observam-se os diagramas de fases obtidos pelo software Thermo-Calc com as frações de equilíbrio das fases (em mol) previstas formar nos AILDs em função da temperatura. Pelos diagramas, tanto o AILD 2101 quanto o AILD 2404 apresentam fase sigma, porém, ressalta-se que a presença desta fase é prevista ocorrer em tratamentos térmicos de duração mais prolongada, diferente do que se observa para os materiais que foram submetidos às simulações físicas de ciclos térmicos.

Destaca-se que são esperadas a precipitação de nitretos (em maior fração) e carbonetos de Cr (em menor fração). Em condição de equilíbrio, como pode ser visto para o AILD 2404 [Figura 5.13 (b)], nota-se que a fração de fase para o nitreto de Cr é ligeiramente maior do que aquela vista para o AILD 2101 [Figura 5.13 (a)]. Assim, pelos cálculos termodinâmicos, ocorre uma maior precipitação desta fase para o AILD 2404, o que é verificado ao se observar a Figura 5.11 em comparação com a Figura 5.10, sendo possível notar que para o AILD 2404 há a ocorrência de uma maior densidade de regiões contendo precipitados.

As temperaturas de início de formação são muito próximas para ambos os materiais, porém, para o AILD 2404 o início da formação ocorre em aproximadamente 1025 °C, enquanto que para o AILD 2101, o início está em aproximadamente 1010 °C. É possível observar também que, na condição em equilíbrio, na temperatura de 1350 °C, há ainda uma pequena fração de austenita presente na microestrutura, que é completamente dissolvida acima desta temperatura. Estes dados mostram que, em condição de equilíbrio, ainda pode existir nos AILDs uma pequena fração de austenita. Porém, como visto na literatura, o material, ao atingir a temperatura de pico, passa a apresentar estrutura totalmente ferrítica [40, 83, 106].

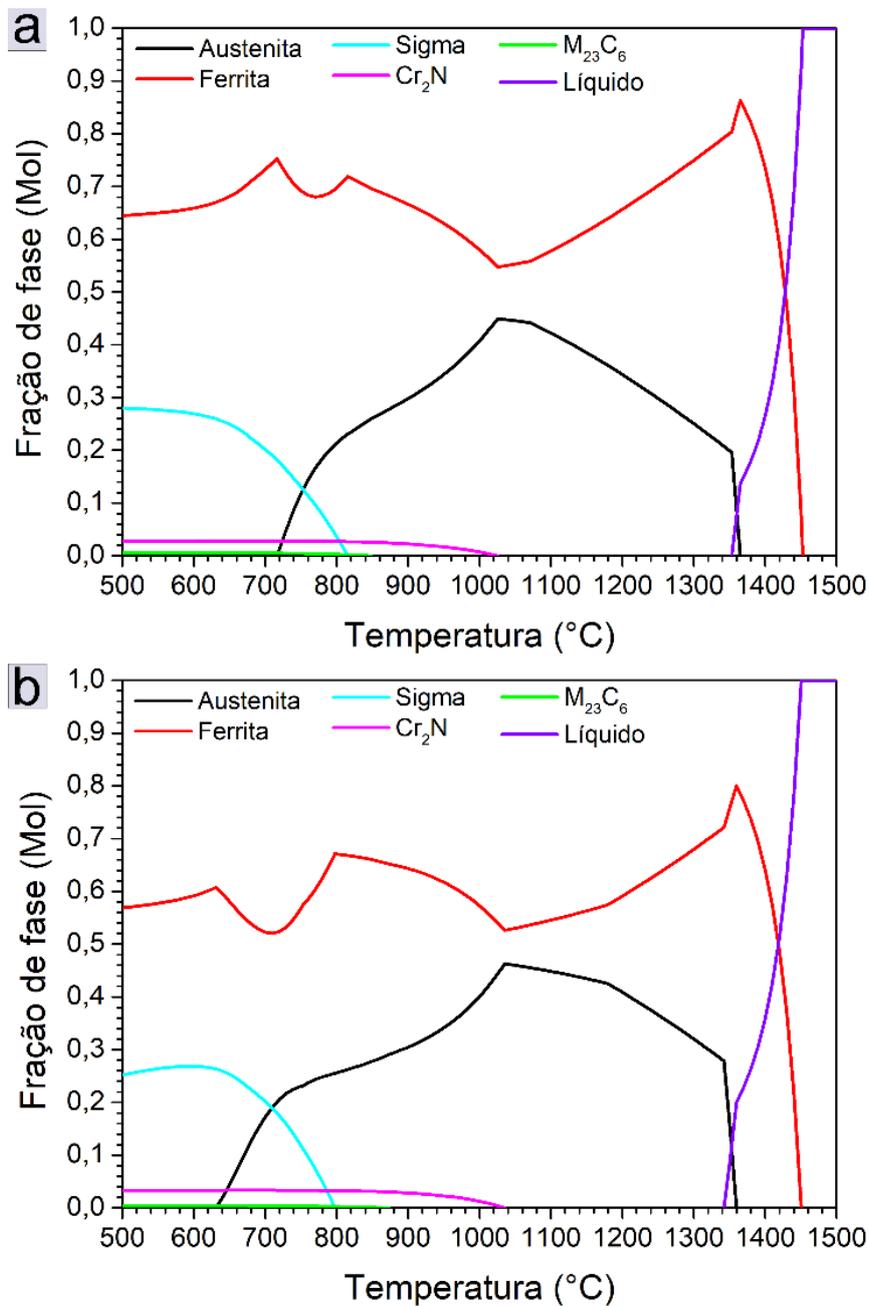


Figura 5.13 Diagrama de fase de equilíbrio calculado utilizando Thermo-Calc e o banco de dados TCFE7 para os AILDs (a) 2101 e (b) 2404.

5.3.3 Ensaios de DL-EPR

A Figura 5.14 apresenta as curvas de polarização representativas do ensaio de DL-EPR do AILD 2101 obtidas em solução de 0,5 M de H₂SO₄ + 0,01 M de KSCN para as amostras das ZTAs de alta temperatura [Figura 5.14 (a-e)], ZTAs de baixa temperatura [Figura 5.14 (f-g)] e amostra solubilizada [Figura

5.14 (h)]. A curva de DL-EPR para cada taxa de resfriamento foi plotada juntamente com a curva obtida para a amostra solubilizada. Como pode ser observado na Figura 5.14 (a), a amostra solubilizada apresentou dois picos de ativação durante a varredura no sentido anódico, na região de transição ativa-passiva das curvas de polarização potenciodinâmica. Estes picos, segundo a literatura, ocorrem devido à diferença na composição química das fases constituintes (ferrita e austenita) [107], correspondendo a dissolução preferencial da ferrita e dissolução preferencial da austenita [108], sendo que no presente estudo os picos mencionados foram localizados próximos a $-190 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e a $-210 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivamente.

Para a taxa de resfriamento de $200 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [Figura 5.14 (a)] estes dois picos de ativação não foram observados, no entanto ocorreu um aumento na densidade de corrente de pico de ativação, conforme o potencial foi sendo aumentado (alcançando densidade de corrente de $\sim 50,3 \text{ mA/cm}^2$). Este comportamento está relacionado à evolução de domínios empobrecidos em Cr, fazendo com que potenciais mais elevados e densidades críticas de corrente mais altas fossem necessários para a formação de um filme passivo nas regiões ao redor de nitretos e carbonetos de Cr [1, 93, 109], regiões empobrecidas em Cr. Ao completar a varredura no sentido anódico e o filme passivo ser formado, a varredura foi revertida para o sentido catódico. Essa reversão com a diminuição do potencial pode resultar na quebra e dissolução do filme passivo em regiões empobrecidas em Cr, Mo e N [110, 111]. No entanto, como mostram as curvas de DL-EPR [Figura 5.14 (a)], apenas pequenos picos de reativação de baixa intensidade foram observados, como mostrado em detalhes na região ampliada.

Um aumento na densidade de corrente de pico de ativação durante a varredura anódica para a taxa de resfriamento de $100 \text{ }^\circ\text{C/s}$ foi observado (alcançando densidade de corrente de $\sim 57,3 \text{ mA/cm}^2$), resultado da evolução de domínios empobrecidos em Cr que necessitam de densidades críticas de corrente mais altas para a formação do filme passivo. No entanto, a varredura no sentido catódico revelou um pico de reativação pouco perceptível, porém observado na ampliação.

Nota-se a partir da taxa de resfriamento de 100 °C/s até 10 °C/s, que reduções graduais ocorreram na densidade de corrente do pico de ativação, diminuindo de 57,3 para 54,5, 49,8 e 47,3 mA/cm², respectivamente, fato este que mostra que menores densidades de corrente crítica foram necessárias para que ocorresse a formação do filme passivo, sugerindo a existência de poucas regiões empobrecidas em Cr. Com relação às densidades de corrente dos picos de reativação, para ambas as taxas de resfriamento compreendidas na ZTA-AT, [Figura 5.14 (a-e)], nota-se que as amostras nas diferentes condições apresentam picos de reativação de baixa intensidade, sendo possível notá-los em mais detalhe nas regiões ampliadas. Na ZTA-BT, as amostras submetidas às taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s [Figura 5.14 (f-g)] apresentaram dois picos de ativação durante a varredura no sentido anódico assim como já observado para a amostra solubilizada [Figura 5.14 (h)]. Durante o resfriamento sob essas taxas, houve mais tempo para a difusão das espécies, favorecendo uma melhor partição dos elementos de liga nas duas fases. As densidades de corrente de pico de ativação também apresentaram diminuição, correspondendo a 45,8 e 46,3 mA/cm², respectivamente. A varredura no sentido catódico também apresentou picos de reativação de baixa intensidade, sendo apenas notados com mais distinção nas regiões ampliadas. O grau de empobrecimento em Cr foi de aproximadamente 0,2%, resultado este que, de acordo com a literatura [112], sugere a ausência de regiões empobrecidas em Cr na amostra solubilizada.

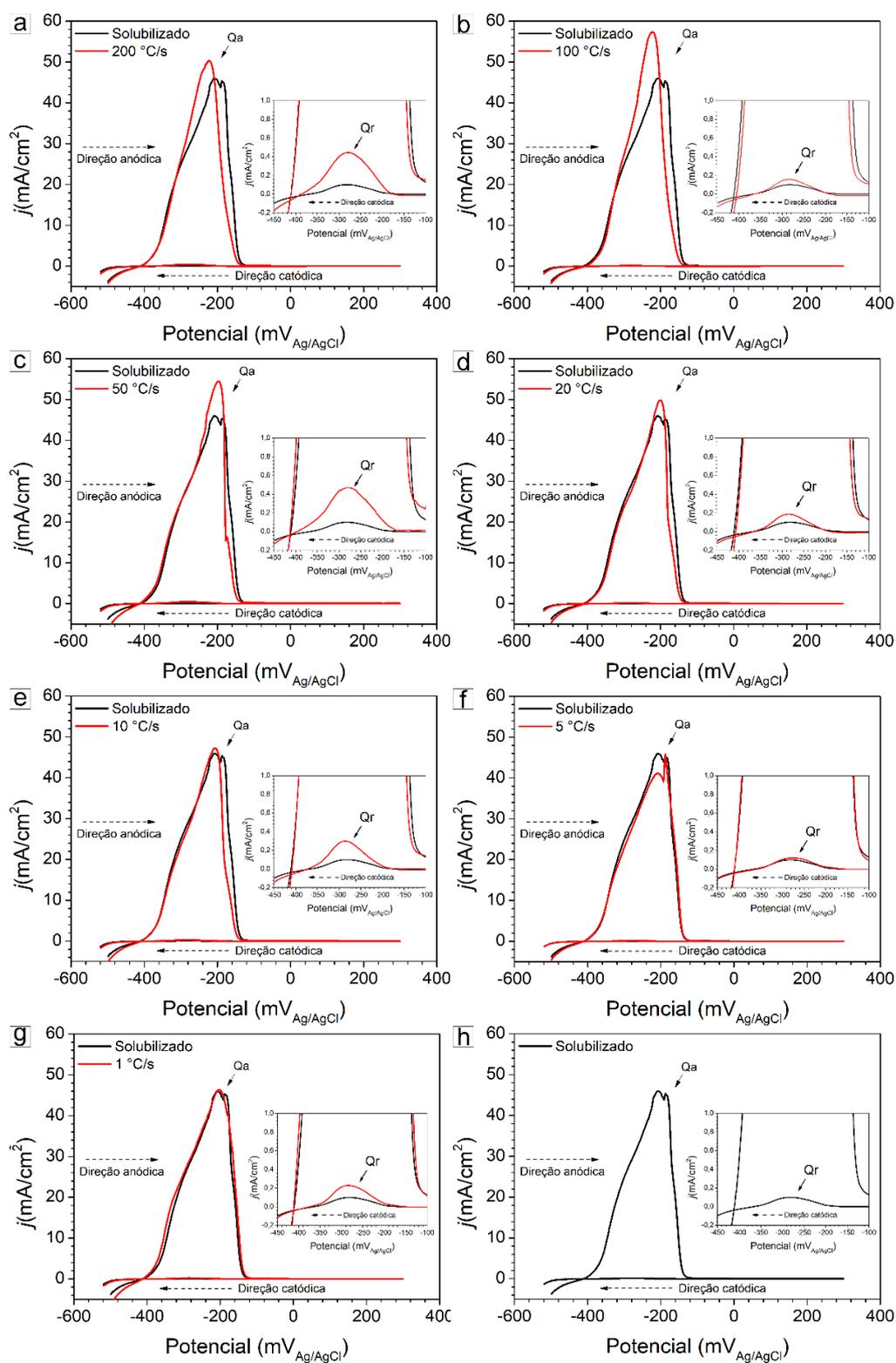


Figura 5.14 Curvas de DL-EPR do AILD 2101 obtidas para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

Embora as diferentes taxas de resfriamento tenham apresentado picos de reativação durante a varredura na direção catódica, a variação no grau de empobrecimento em Cr $[(Q_r/Q_a) \times 100]$ calculada para cada taxa de resfriamento (Figura 5.15), mostra que os maiores graus de empobrecimento em Cr ocorreram para as amostras de 200 e 50 °C/s, com valores de 0,92 e 0,95%, respectivamente, no entanto, sem nenhum significativo empobrecimento em Cr, uma vez que para todas as condições, o grau de empobrecimento manteve-se abaixo de 1%, indicando que o material não apresentou empobrecimento em Cr que pudesse levar à corrosão seletiva significativa ao redor dos precipitados [113]. Ao se observar a Figura 5.14 (h), vê-se que o pico de densidade de corrente de reativação apenas é notado na região ampliada, o qual gerou um grau de empobrecimento em Cr de aproximadamente 0,2%, resultado este que, de acordo com a literatura [112], sugere a ausência de regiões empobrecidas em Cr na amostra solubilizada.

Os pequenos graus de empobrecimento em Cr observados para as amostras do AILD 2101 nas diferentes taxas de resfriamento podem ser explicados de acordo com o observado no estudo de Bettini et al. [114], que comentam que há dois tipos de nitretos de Cr do tipo Cr_2N que podem ser formados após procedimentos de soldagem e/ou tratamentos térmicos, a saber: i) partículas de Cr_2N temperadas que estão finamente dispersas na fase ferrita e ii) partículas de Cr_2N formadas isotermicamente, que precipitam ao longo da fase ferrita e/ou em contornos de grão. Em relação ao primeiro tipo, os autores comentam que devido as taxas de resfriamento serem muito rápidas, a solubilidade do N na ferrita diminui consideravelmente, não havendo tempo suficiente para este elemento se difundir em direção à fase austenita, a qual apresenta maior solubilidade do mesmo elemento.

Por consequência, pequenas partículas de Cr_2N temperadas são formadas e finamente dispersas na fase ferrita. A presença de nitretos de Cr nos AILDs pode ser deletéria e prejudicar a resistência à corrosão dos materiais. No entanto, um ponto importante a ser levado em consideração está no fato de que, para que a precipitação de nitretos de Cr cause o início de corrosão localizada, este início irá depender da quantidade destes nitretos, tamanho e distribuição, assim como de sua localização e região na qual

ocorreu a precipitação [114]. Dessa forma, os nitretos de Cr originados pelo resfriamento rápido têm pouca influência ou nenhuma sobre a resistência à corrosão do material, o que corrobora com os achados reportados por Melo e Magnabosco [115]. Isso explica porque os nitretos finamente dispersos na fase ferrita não causaram um empobrecimento em Cr superior a 1%.

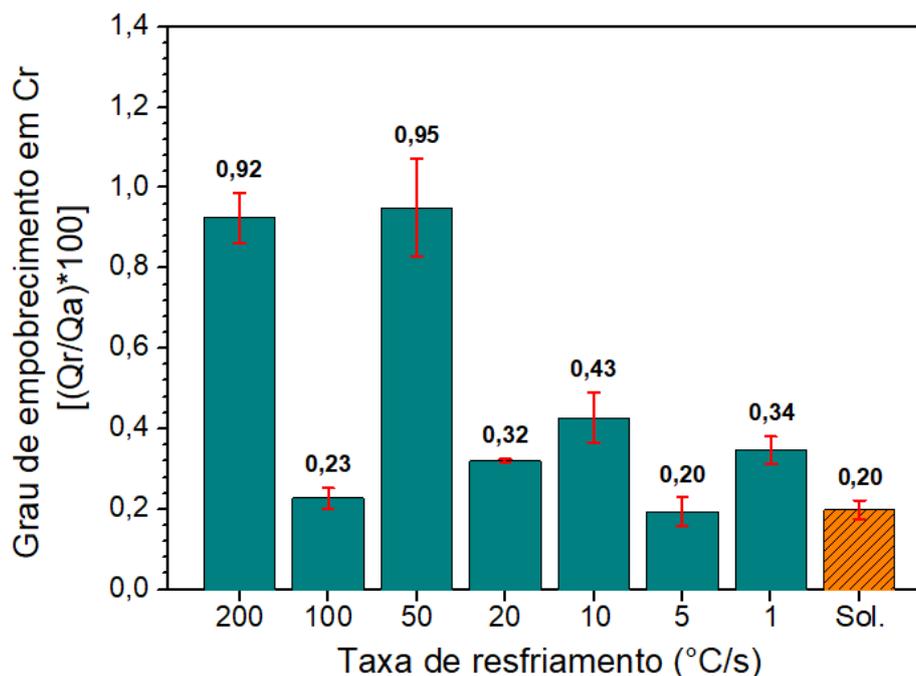


Figura 5.15 Efeito das diferentes taxas de resfriamento sobre o grau de empobrecimento em Cr [(Qr/Qa)x100] do AILD 2101.

Em contraste com os resultados apresentados para o AILD 2101, a Figura 5.16 mostra as curvas de polarização representativas do ensaio de DL-EPR do AILD 2404 obtidas em solução de 1,0 M de H₂SO₄ + 0,5 M de NaCl + 0,01 M de KSCN para as amostras das ZTAs de alta temperatura [Figura 5.16 (a-e)], ZTAs de baixa temperatura [Figura 5.16 (f-g)] e amostra solubilizada [Figura 5.16 (h)]. Como pode ser observado, para cada condição foram plotadas as curvas de DL-EPR juntamente com a curva obtida para a amostra solubilizada. Para todas as condições, inclusive para a amostra solubilizada, notou-se a ocorrência de apenas um pico de ativação durante a varredura realizada no sentido anódico.

Dentre todas as taxas de resfriamento estudadas, notou-se que, para o AILD 2404 com taxa de 200 °C/s, esta foi a condição mais severa na qual,

durante o ensaio de DL-EPR, a varredura no sentido anódico resultou na maior densidade de corrente de pico de ativação, correspondendo a aproximadamente $73,2 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que para a amostra solubilizada a densidade foi de aproximadamente $18,7 \text{ mA/cm}^2$, fato este que revela a existência de um número maior de domínios empobrecidos em Cr, fazendo com que potenciais mais elevados e densidades críticas de corrente mais altas fossem necessários para a formação de um filme passivo nas regiões ao redor de nitretos e carbonetos de Cr, como mencionado para o AILD 2101.

Após completar a varredura no sentido anódico, a varredura foi revertida para o sentido catódico, sendo observado um intenso pico de reativação (apresentando $\sim 15,3 \text{ mA/cm}^2$), atribuído ao ataque corrosivo preferencial em regiões empobrecidas em Cr originadas durante o rápido resfriamento do material. Por ser a condição onde o resfriamento ocorreu muito rápido, (Tabela 5.2), e o AILD 2404 possuir em sua composição química cerca de 0,28% em massa de N, a fase ferrita do material ficou supersaturada em N, levando a uma maior precipitação de nitretos de Cr e $M_{23}C_6$, como previsto ocorrer, de acordo com a literatura [31], e como observado pelo difratograma da Figura 5.7 (a).

Para as demais taxas de resfriamento para a ZTA-AT, [Figura 5.16 (b-e)], tem-se que a intensidade do pico de ativação durante a varredura no sentido anódico diminuiu em mais de 3 vezes em relação ao observado para a taxa de $200 \text{ }^\circ\text{C/s}$ conforme visto na Figura 5.16 (a), mostrando que menores densidades críticas de correntes foram necessárias para a formação do filme passivo, o que está relacionado com a presença de menos regiões empobrecidas em Cr. Quando a varredura foi revertida no sentido catódico, nenhum pico de reativação significativo foi visível, sendo apenas perceptível um pico muito pequeno quando observada a região ampliada.

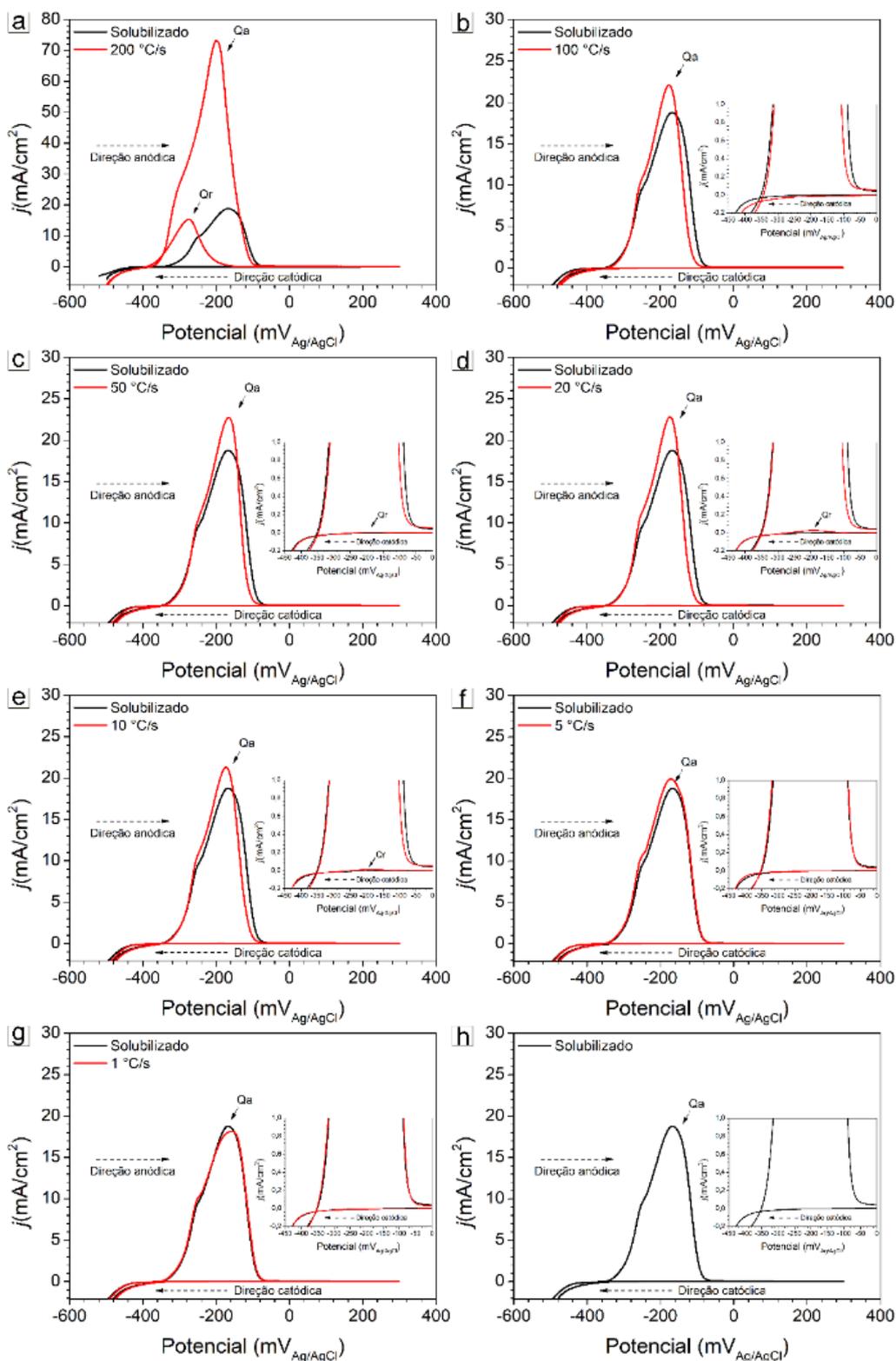


Figura 5.16 Curvas de DL-EPR do AILD 2404 obtidas para as taxas de resfriamento de (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s para as ZTAs de alta temperatura; e (f) 5 °C/s, (g) 1 °C/s, para as ZTAs de baixa temperatura; e (h) amostra solubilizada.

Ao analisar os resultados para as taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, [Figura 5.16 (f-g)], para a ZTA-BT, observa-se um comportamento semelhante ao visto para as amostras anteriores, em que a densidade de pico de ativação durante a varredura no sentido anódico também diminuiu em mais de 3 vezes, chegando a uma densidade de pico de ativação de ~18,1 mA/cm² para a taxa de 1 °C/s, muito próxima àquela obtida para a amostra solubilizada [Figura 5.16 (h)], com ~18,7 mA/cm². Com a reversão da varredura para o sentido catódico, novamente nenhum pico de reativação é observado, como notado na região ampliada. Estes resultados mostram que o material nas diferentes taxas de resfriamento não apresentou empobrecimento em Cr significativo e não sofreu corrosão localizada.

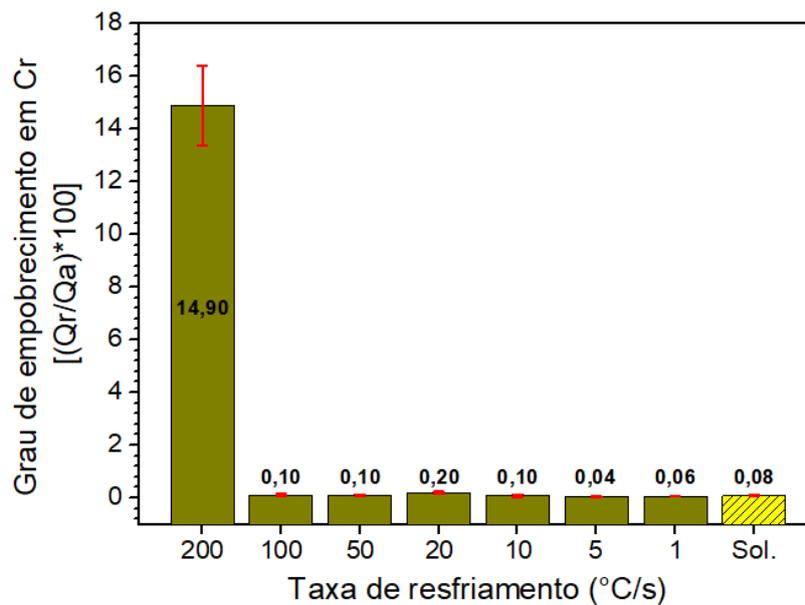


Figura 5.17 Efeito das diferentes taxas de resfriamento sobre o grau de empobrecimento em Cr [(Qr/Qa)x100] do AILD 2404.

Como visto na Figura 5.17 acima, a variação na razão (Qr/Qa)x100 calculada para cada taxa mostra que a condição mais afetada pelo ciclo térmico foi a amostra com taxa de resfriamento de 200 °C/s [Figura 5.16 (a)], com um aumento expressivo no grau de empobrecimento em Cr de 14,90% em relação à amostra solubilizada, [Figura 5.16 (h)], com apenas 0,08%. Para todas as demais condições, em ambas as ZTAs, o material não apresentou

regiões empobrecidas em Cr, embora possa ser observado no difratograma para a amostra com taxa de 100 °C/s, [Figura 5.7 (b)], a existência de picos de fases deletérias semelhante ao encontrado para a condição de 200 °C/s.

Ressalta-se que, embora o teste de DL-EPR seja muito utilizado para a determinação do grau de empobrecimento em Cr, como aplicado para os AILDs 2101 e 2404, a resposta obtida nos testes está diretamente relacionada à solução utilizada e à concentração, que pode ou não causar uma maior sensibilidade ao teste, ocasionando uma maior ocorrência de picos de reativação no material em estudo. A ocorrência de pequenos graus de empobrecimento (inferiores a 1%) não necessariamente indica que não ocorreu a precipitação de nitretos de Cr, e, por consequência, regiões empobrecidas em Cr, mas que a precipitação pode ter ocorrido, não sendo observada devido a solução utilizada nos testes de DL-EPR levar a um grau de empobrecimento extremamente pequeno. Como será observado na seção 5.3.5, que aborda a determinação do potencial de pite, ocorre uma considerável distinção entre os AILDs, a qual está relacionada à precipitação de fases deletérias, como observado na Figura 5.10 e Figura 5.11.

5.3.4 Microestrutura após ensaios de DL-EPR

Após os ensaios de DL-EPR, as amostras analisadas microestruturalmente por MEV-SE para identificar as alterações microestruturais causadas pelos diferentes ciclos térmicos (aquecimento e resfriamento). Para as amostras do AILD 2101 compreendidas na ZTA-AT, a [Figura 5.18 (a-e)] exibe o aspecto do ataque corrosivo, onde é possível notar que alterações microestruturais ocorrem em relação à amostra solubilizada [Figura 5.18 (h)]. Assim como observado nas imagens de MO, [Figura 5.3 (a-e)], nota-se que inicialmente na taxa de resfriamento de 200 °C/s as diferentes morfologias de austenita apresentam-se mais refinadas, enquanto que a fase ferrita possui algumas regiões onde é possível observar pequenos ataques, regiões estas que, segundo a literatura, são relacionadas à presença de fases deletérias, como Cr₂N, fazendo com que a região seja empobrecida em Cr.

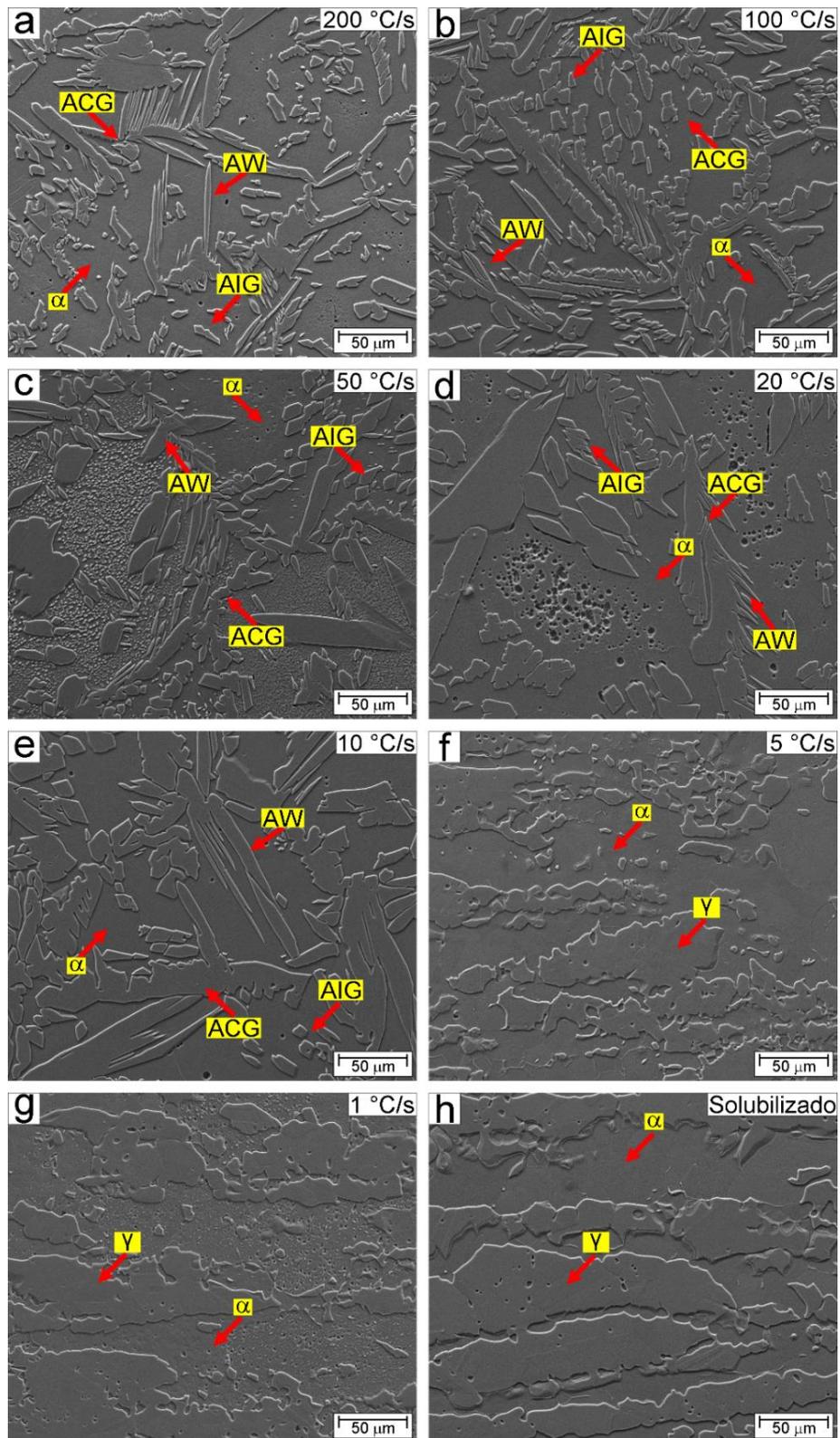


Figura 5.18 Micrografias de MEV-SE das amostras do AILD 2101 nas taxas de resfriamento para a ZTA de alta temperatura: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA de baixa temperatura: (f) 5 °C/s e (g) 1 °C/s; e (h) amostra solubilizada.

Quando a temperatura de pico de 1350 °C foi atingida e mantida por 3 segundos, a fase austenita foi completamente dissolvida, permanecendo estável apenas a fase ferrita, assim como relatado no estudo realizado por Liu et al. [85]. Como pode ser visto na Figura 5.18, as microestruturas são semelhantes entre as amostras, porém, diferenças ocorrem tanto para o tamanho de grão quanto para a fração de austenita formada (Figura 5.5).

Com o resfriamento programado para atingir 800 °C, de acordo com a taxa aplicada, a temperatura da amostra partiu de 1350 °C, chegando em 800 °C em aproximadamente 2,7 segundos, para a taxa de resfriamento de 200 °C/s [Figura 5.18 (a)], (conforme cálculo realizado utilizando a curva de resfriamento gerada pelo equipamento durante as simulações de ciclos térmicos), com posterior resfriamento ao ar até temperatura ambiente. Com esta taxa, a microestrutura do material apresentou o surgimento de diferentes morfologias de austenita (mais refinadas e distribuídas) na matriz ferrítica, estando presentes a austenita de contorno do grão (ACG), austenita de Widmanstätten (AW), além da austenita intragranular (AIG), com pequenos grãos dispersos no interior da fase ferrítica, como consta em todas as taxas de resfriamento da ZTA-AT, como mostrado nas imagens de MO [Figura 5.3 (a-e)].

Pela quantificação de fases (Figura 5.5), a amostra com taxa de resfriamento de 200 °C/s apresentou aproximadamente 71% de ferrita. Além das diferentes morfologias de austenita, observou-se que a fase ferrita apresentou algumas regiões atacadas. Ao se observar o difratograma para esta taxa de resfriamento (Figura 5.6), nota-se a presença de nitretos e carbonetos de Cr.

No caso de nitretos de Cr, estes ocorrem devido a maior taxa de resfriamento, fazendo com que a cinética de precipitação da austenita seja prejudicada, favorecendo a precipitação de nitretos de Cr [70] no interior dos grãos ferríticos, como observado por Ramirez et al. [72], causando um empobrecimento em Cr nas regiões adjacentes, e, conseqüentemente, comprometendo a resistência à corrosão.

Para a taxa de resfriamento de 100 °C/s [Figura 5.18 (b)], a amostra atingiu a temperatura de 800 °C em aproximadamente 6,7 segundos. Com esta taxa também são observadas as mesmas morfologias de austenita vistas

anteriormente. Porém, nota-se que nesta taxa um breve prolongamento no tempo de resfriamento, (~4 segundos), fez com que as diferentes morfologias de austenita apresentassem-se ligeiramente mais grosseiras. Note que as ACGs possuem um contorno mais definido, as AWs estão ligeiramente mais grossas, assim como as AIGs. Esse espessamento se refletiu na quantificação de fases (Figura 5.5), que indicou uma pequena redução no percentual de ferrita, chegando a aproximadamente 69%. Por outro lado, a ferrita nesta condição não apresentou regiões com ataques localizados, sem ser notada a ocorrência da precipitação de nitretos de Cr.

Ao analisar o material submetido à taxa de resfriamento de 50 °C/s [Figura 5.18 (c)], onde o resfriamento até 800 °C levou aproximadamente 11,1 segundos (Tabela 5.2), também ocorreram as morfologias de austenita vistas anteriormente. Porém, nota-se que no interior de alguns grãos de ferrita houve a precipitação de austenita e Cr₂N intragranulares na ZTA, assim como visto no estudo de Zhang et al. [40]. Contudo, os autores comentam que não observaram Cr₂N na raiz ou no centro da solda. Com o tempo de resfriamento mais prolongado, (~8,4 segundos a mais em relação à maior taxa de resfriamento), fez com que as diferentes morfologias de austenita pudessem crescer, causando um maior espessamento da austenita e aumentando a sua fração de fase, uma vez que o percentual de ferrita foi de aproximadamente 63% (Figura 5.5).

Dentre as taxas de resfriamento observadas para o AILD 2101 para a ZTA-AT, a taxa de 20 °C/s, [Figura 5.18 (d)], onde o resfriamento até 800 °C ocorreu em aproximadamente 29,1 segundos, (Tabela 5.2), foi a condição na qual a ferrita apresentou regiões mais severamente atacadas. A aparência apresentada aqui pela ferrita também foi observada por Zhang et al. [40] que relatam que, como a microestrutura ferritizada após a soldagem esfria rapidamente devido a elevada taxa de resfriamento, a ferrita torna-se supersaturada em N.

Referente à taxa de resfriamento de 10 °C/s, que apresentou resfriamento até 800 °C em aproximadamente 56,4 segundos (Tabela 5.2), a microestrutura resultante foi semelhante à observada nas micrografias da

Figura 5.18 (a-b), na qual as diferentes austenita são encontradas. Além disso, a ferrita apresentou regiões menos atacadas.

Para as amostras do AILD 2101 compreendidas na ZTA de baixa temperatura [Figura 5.18 (f-g)], é possível notar que as alterações microestruturais são semelhantes às aquelas obtidas para a amostra solubilizada [Figura 5.18 (h)]. A taxa de resfriamento de 5 °C/s [Figura 5.18 (f)], que apresentou resfriamento a partir da temperatura de pico de 1050 °C, atingiu a temperatura ambiente em aproximadamente 203 segundos (Tabela 5.2). Com o prolongamento do tempo de resfriamento nota-se a obtenção de uma microestrutura composta pelas fases ferrita e austenita, aproximando-se do equilíbrio 1:1 entre estas fases (Figura 5.5).

Em relação ao AILD 2404, a Figura 5.19 mostra as imagens de MEV-SE das microestruturas resultantes após ensaios de DL-EPR. Observa-se que para as amostras compreendidas na ZTA-AT (200 a 10 °C/s), [Figura 5.19 (a-e)], também é possível notar a existência de alterações microestruturais em comparação à amostra solubilizada [Figura 5.19 (h)].

Assim como verificado para a amostra do AILD 2101 sob a mesma condição, [Figura 5.18 (a)], a taxa de resfriamento de 200 °C/s foi alcançada em aproximadamente 3 segundos. Nota-se que a microestrutura possui também apresenta diferentes morfologias de austenita. No entanto, um ataque seletivo ocorreu na fase ferrítica, sendo possível notar uma dissolução mais intensa desta fase e uma maior profundidade da ferrita em relação à austenita. O ataque seletivo observado sugere que ocorreu a formação de células galvânicas em solução ácida, que se formaram devido ao menor teor de Ni presente na ferrita, tornando-a mais ativa em comparação à austenita, e, por consequência, a ferrita foi dissolvida preferencialmente em solução com a austenita sendo protegida galvanicamente [116]. Ao se observar o padrão de DRX desta condição, [Figura 5.7 (a)], nota-se a presença de um pico predominante de ferrita, além da ocorrência de picos mais intensos relacionados a Cr_2N e outros picos relacionados a Cr_{23}C_6 .

Um ponto importante a ser levado em consideração em relação ao AILD 2404 está no maior teor de N (0,28%) em comparação ao AILD 2101 (0,23%). Com a ferritização do AILD 2404, ao atingir 1350 °C e por apresentar

maior teor de N, a ferrita tornou-se supersaturada neste elemento, que, durante a taxa de resfriamento de 200 °C/s, não teve tempo para que ocorresse a difusão do N para a fase austenita. Consequentemente, a ferrita contendo um elevado teor de Cr [(24,36%, Tabela 5.1)], elemento que estabiliza esta fase, reagiu com o N em excesso, que, como mencionado por Palmer et al. [117], origina uma solução sólida supersaturada nestes elementos no interior dos grãos ferríticos. Dessa forma, Cr₂N precipita, levando ao surgimento de regiões empobrecidas em Cr em maior quantidade em comparação às demais taxas de resfriamento. Como observado nos resultados de DRX [Figura 5.7 (a)], verifica-se a ocorrência de um pico relacionado à maior presença de ferrita, como também de picos de nitretos e carbonetos de Cr, além das frações de fases obtidas por Thermo-Calc [Figura 5.13 (b)], que prevê a formação de uma maior fração de nitretos de Cr, e também pelo grau de empobrecimento em Cr (~14,90%) obtido após os ensaios de DL-EPR (Figura 5.17).

Ao passar para a taxa de resfriamento de 100 °C/s (alcançada em aproximadamente 5,5 segundos), observa-se que o material apresentou um comportamento muito diferente em relação a taxa de 200 °C/s. Há um pequeno aumento na fração de austenita (~31%, Figura 5.5) e nenhum ataque severo à ferrita. Este comportamento pode estar relacionado com uma menor precipitação de fases deletérias, pois são observadas algumas regiões na ferrita que apresentaram uma tonalidade mais clara, podendo estas regiões serem resultantes da precipitação de nitretos de Cr. Com o tempo ligeiramente maior para o resfriamento, uma maior fração de N difundiu da ferrita para formar a austenita. Os resultados de DRX [Figura 5.7 (b)] também mostram diferenças significativas tanto nos picos da fase ferrita (menos intensos) quanto dos picos de austenita que se mantêm mais pronunciados em relação à ferrita, porém ainda com a presença de picos de fases deletérias. Mesmo havendo a presença de fases indesejadas, o AILD 2404, por ser mais resistente à corrosão em relação ao AILD 2101, após o ensaio de DL-EPR apresentou um grau de empobrecimento em Cr de ~0,10%.

Com a diminuição da taxa de resfriamento para taxas abaixo de 100 °C/s, a partir de 50 °C/s até a taxa de 10 °C/s, [Figura 5.7 (c-e)], nota-se que o material apresentou outro comportamento. Para estas taxas, cada condição

atingiu 800 °C após aproximadamente 11,3, 27,6 e 54,8 segundos, respectivamente. É possível notar que praticamente toda a fase ferrítica passou a apresentar uma morfologia que não foi observada para as outras taxas de resfriamento. As diferentes morfologias de austenita ainda são observadas como já mencionado, no entanto, ocorreu uma intensa precipitação de nitretos de Cr na ferrita, como também relatado em estudos da literatura [114, 118]. Contudo, ao se observar o DRX do AILD 2404 nas taxas de 50 °C/s a 10 °C/s, respectivamente, nenhum pico referente à precipitação de fases deletérias, como os nitretos de Cr, é observado. Além disso, os ensaios de DL-EPR mostraram que os graus de empobrecimento em Cr para as respectivas taxas foram de 0,10, 0,20 e 0,10%.

O comportamento observado pode estar relacionado à forma como os nitretos de Cr foram originados, principalmente durante processos com elevadas taxas de resfriamento, levando à precipitação de nitretos de Cr de alta temperatura, a exemplo de processos de soldagem ou devido a tratamentos isotérmicos, ocasionando a precipitação de partículas de nitretos de Cr que ocorrem ao longo dos contornos de fase e/ou contornos de grão [114]. Em relação ao observado nas taxas de resfriamento de 50 °C/s a 10 °C/s, a literatura [114] mostra que nas condições às quais os materiais foram expostos pode ter ocasionado a precipitação de nitretos de alta temperatura, uma vez que a precipitação de nitretos de Cr formados isotermicamente não apresentou condições favoráveis para a sua ocorrência.

De acordo com Bettini et al. [114], em elevadas taxas de resfriamento, assim como ocorre para a têmpera em água, a solubilidade do N na ferrita diminui significativamente, fazendo com que o N não tenha tempo suficiente para difundir para a fase austenita, a qual apresenta uma maior solubilidade neste elemento. Diante deste cenário, formam-se pequenas e finas partículas de Cr₂N que se dispersam na fase ferrita. Porém, a possibilidade deste tipo de nitreto ocasionar o início de corrosão localizada depende da quantidade, tamanho e distribuição, além de sua localização e da região ao seu redor. Outro ponto importante destacado pelos autores está no fato de que os próprios nitretos de Cr, por apresentarem maior nobreza relativa a outros precipitados, não são susceptíveis à corrosão, fato este que pode ser uma das

razões para que os nitretos de alta temperatura dispersos na ferrita não tenham causado corrosão localizada, e assim não influenciando no empobrecimento local em Cr. Deve-se considerar também que o próprio AILD 2404 apresenta uma resistência à corrosão superior em relação a outros AILDs. Assim, a influência da precipitação de nitretos de Cr na resistência à corrosão pode ser observada quando da exposição do material em altas taxas de resfriamento.

Para as amostras do AILD 2404 compreendidas na ZTA-BT, com taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, [Figura 5.19 (f-g)], é possível notar um leve ataque na ferrita, sendo semelhante àquele observado para a amostra solubilizada [Figura 5.19 (h)]. Pelos padrões de DRX (Figura 5.7), chama a atenção o fato de que não foram identificadas outras fases além de ferrita e austenita para estas duas taxas de resfriamento. Porém, ocorreu uma alteração na intensidade dos picos destas fases, que, segundo os resultados de quantificação de fase (Figura 5.5), para estas taxas de resfriamento, as frações de ferrita corresponderam a 51 e 47%, respectivamente, o que está próximo ao balanço entre as duas fases. Outro ponto a ser destacado está nos resultados para o grau de empobrecimento em Cr (Figura 5.15), que ficou abaixo de 0,1% para ambas as condições, inclusive para o material solubilizado. Embora os resultados obtidos nos ensaios de DL-EPR sejam dependentes da solução utilizada, a avaliação do AILD 2404 revelou um grau de empobrecimento em Cr inferior a 1%, que, segundo a literatura [119], é aceito, sendo que abaixo deste percentual o material não apresenta corrosão intergranular.

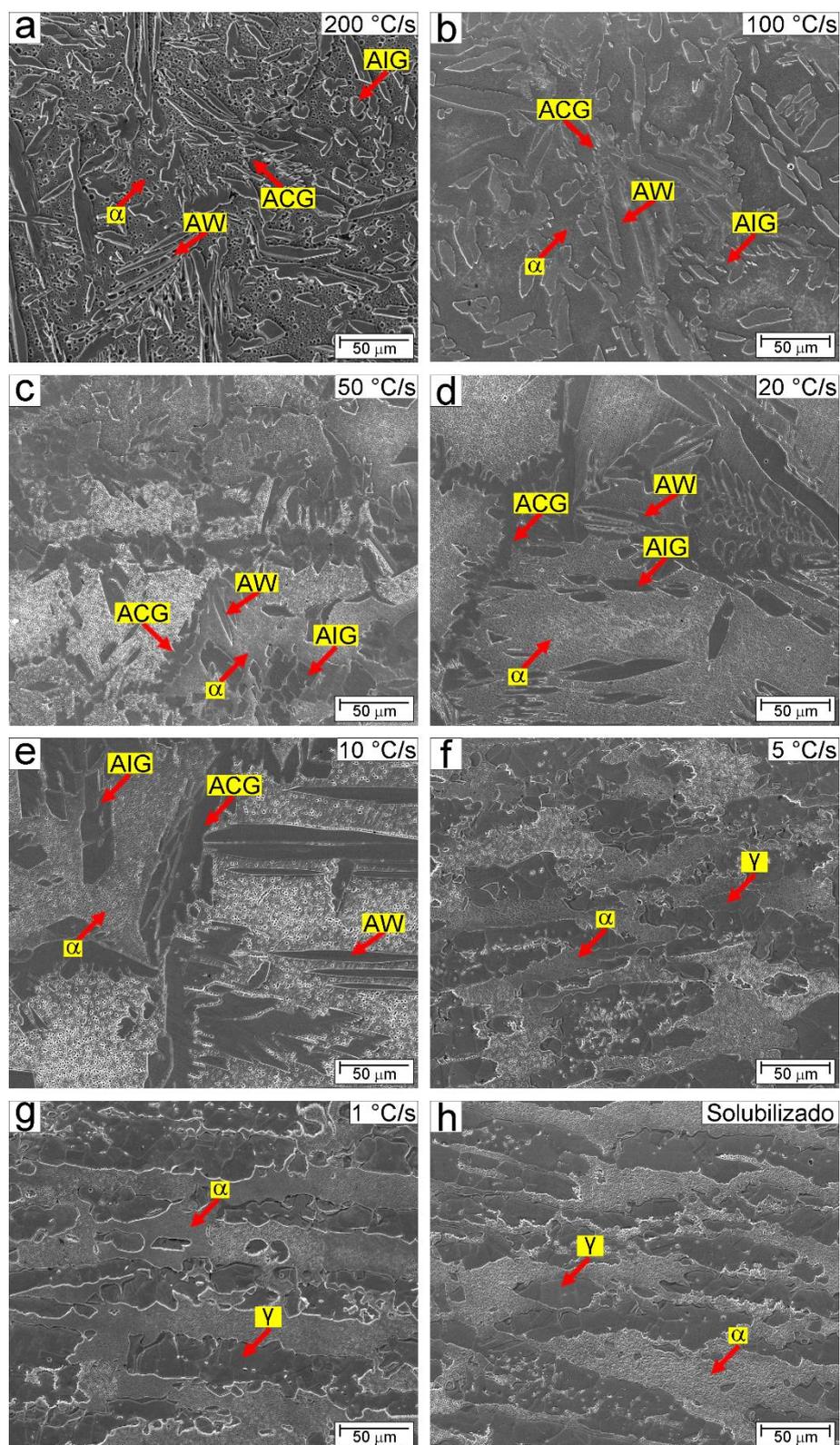


Figura 5.19 Imagens de MEV-SE das amostras do AILD 2404 nas taxas de resfriamento para a ZTA de alta temperatura: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA de baixa temperatura: (f) 5 °C/s e (g) 1 °C/s; e (h) amostra solubilizada.

Embora a amostra na condição solubilizado não tenha passado por ciclos térmicos, um ataque menos intenso foi visto na ferrita. Segundo Silva et al. [93], que avaliaram a corrosão do AILD 2404 envelhecido a 475 °C, o ataque está relacionado com o baixo teor de Ni presente na fase ferrita, tornando-a ativa em soluções ácidas enquanto a fase austenita é protegida galvanicamente. Ao se notar este ataque, foi visto que tanto as amostras da ZTA-AT quanto da ZTA-BT também apresentaram este comportamento. Para a primeira, o ataque é menos agressivo para a taxa de 100 °C/s, aumentando de intensidade para as taxas de 50 a 10 °C/s [Figura 5.19 (c-e)], e diminuindo para as taxas de 5 e 1 °C/s [Figura 5.19 (f-g)].

Para ambas as taxas de resfriamento de 200 °C/s para os AILDs 2101 e 2404 observadas em maior aumento na Figura 5.20, pode verificar em mais detalhes como cada material se comportou durante os ensaios de DL-EPR. A Figura 5.20 (a) mostra as diferentes morfologias de austenita e a matriz ferrítica pouco atacada. Embora os resultados de DRX [Figura 5.6 (a)] exibam a presença de precipitados e o ataque com ácido oxálico [Figura 5.7 (a)] mostre diversas regiões onde ocorreram a precipitação de nitretos de Cr, o grau de empobrecimento em Cr [Figura 5.15] releva que o material esteve pouco susceptível à corrosão localizada.

Contudo, pela Figura 5.20 (b) nota-se que, corroborando com os resultados vistos pelo padrão de DRX [Figura 5.7 (a)], no ataque eletrolítico com ácido oxálico [Figura 5.11 (a)] e no grau de empobrecimento em Cr [Figura 5.17], Embora o AILD 2404 seja resistente à corrosão, nesta taxa de resfriamento e com a elevada precipitação de nitretos de Cr (nitretos de alta temperatura) é visível um intenso ataque ocorrido na fase ferrítica tanto no interior da ferrita, bem como da precipitação na interface α/γ . Nota-se que toda a extensão da matriz ferrítica foi atacada. Com a ampliação mostrada na Figura 5.20 (b), é evidente o impacto que a supersaturação de N causa na ferrita quando taxas muito elevadas de resfriamento são utilizadas, revelando que o tempo para que haja a difusão do N presente na ferrita para formar a austenita é um fator muito importante em procedimentos de soldagem.

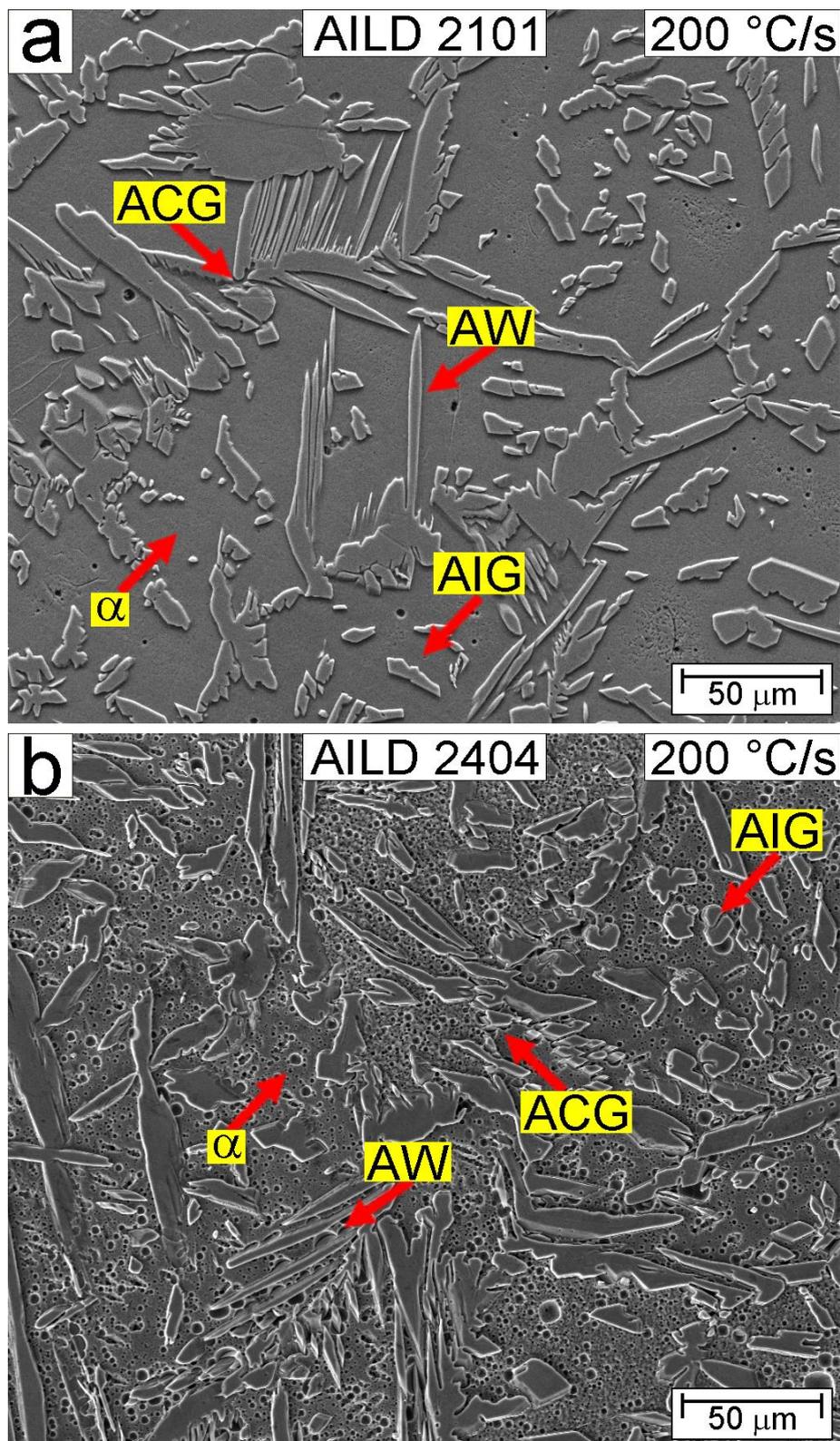


Figura 5.20 MEV-SE do AILD 2101 e 2404 com taxa de resfriamento de 200 °C/s mostrando as alterações após ensaio DL-EPR.

5.3.5 Determinação do potencial de pite

A Figura 5.21 (a) apresenta as curvas de polarização anódica para as amostras do AILD 2101 nas diferentes taxas de resfriamento e para a amostra solubilizada. Através dos ensaios foram obtidos parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de *breakdown* (E_b), como apresentado na

Tabela 5.3. É possível observar que os valores de E_{corr} da amostra solubilizada e de algumas das taxas de resfriamento na ZTA-AT e ZTA-BT estão próximos, indicando que as condições aplicadas ao AILD 2101 levaram a pequenas alterações no valor de E_{corr} . No entanto, a condição de 50 °C/s apresentou um valor de E_{corr} mais negativo em relação às demais amostras, e mais ensaios são necessários para entender este potencial de corrosão mais negativo.

As amostras oriundas de diferentes taxas de resfriamento exibiram valores de E_b muito próximos ao encontrado para a amostra solubilizada (aproximadamente 421 mV_{Ag/AgCl}). Uma queda acentuada na resistência à corrosão do AILD 2101 não foi observada pois a sua própria matriz é menos resistente à corrosão, ainda que ocorra a precipitação de fases deletérias, o nível de precipitação pode exercer pouca influência a ponto de que seja observada uma queda no E_b . Pela Figura 5.21 (a), é visível que o material não exibiu elevada resistência à corrosão como ocorreu para o AILD 2404, discutido adiante. Isso é decorrente do menor teor de elementos de liga (Cr, Mo, N) que são responsáveis por aumentar a resistência à corrosão por pite [22].

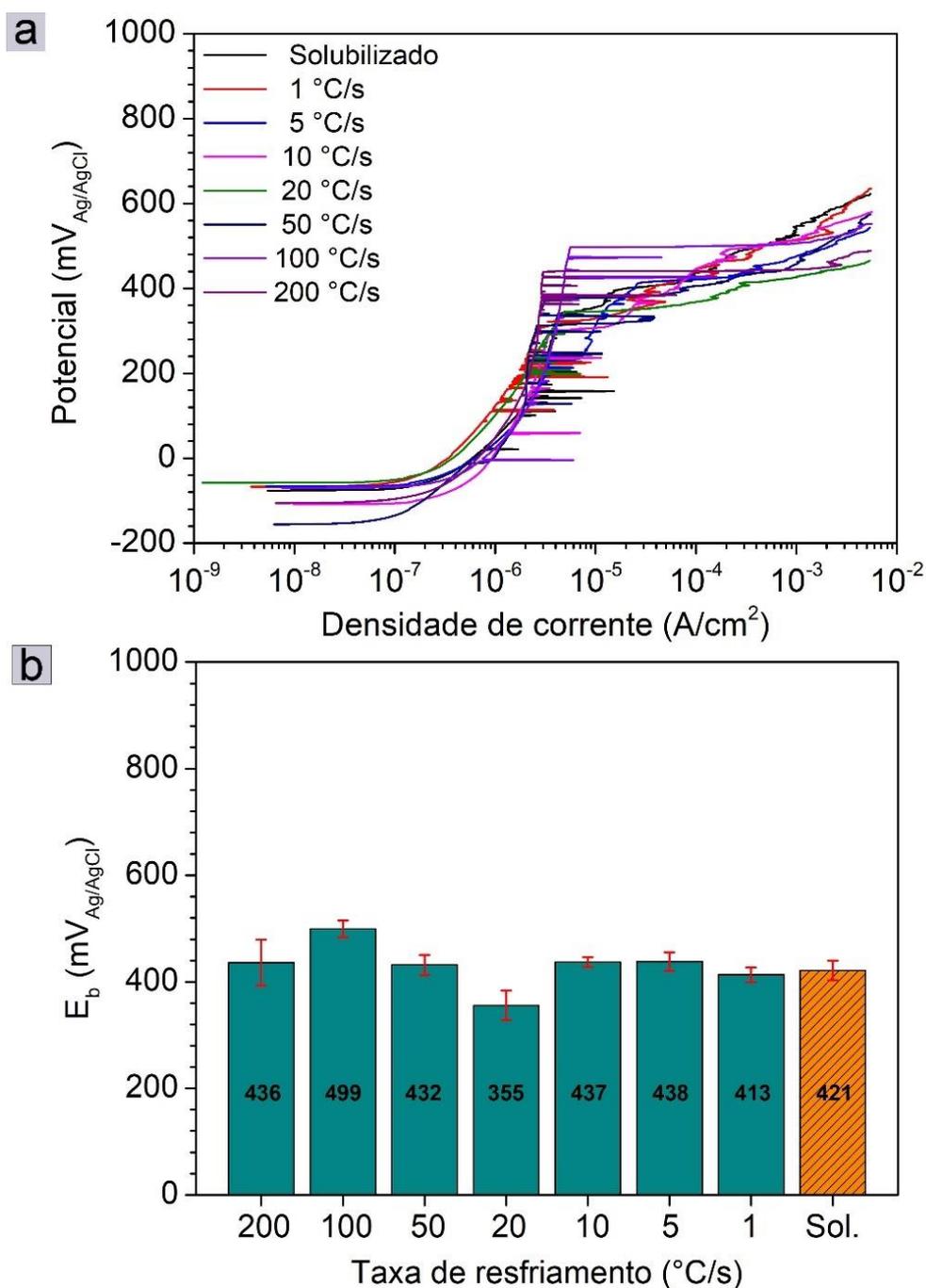


Figura 5.21 Curvas de polarização anódica (a) das diferentes ZTAs do AILD 2101 e (b) valores de potencial de breakdown (E_b).

Como as amostras AILD 2101 nas diferentes taxas de resfriamento apresentaram uma menor região passiva ($\Delta E_p = E_b - E_{corr}$) assim como a amostra solubilizada (

Tabela 5.3), a ocorrência de pites observados na Figura 5.22 está relacionada à quebra do filme passivo em baixos potenciais.

Tabela 5.3 Valores médios de E_{corr} , E_b e ΔE_p para as amostras do AILD 2101.

ZTA	Taxa de resfriamento (°C)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	E_b (mV _{Ag/AgCl})	$\Delta E_p = E_b - E_{corr}$ (mV)
Alta temperatura	200	-88 ±13	436 ±43	524 ±44
	100	-63 ±6	499 ±16	563 ±20
	50	-114 ±30	432 ±19	546 ±15
	20	-99 ±30	356 ±28	455 ±27
	10	-129 ±21	437 ±9	566 ±12
Baixa temperatura	5	-65 ±2	438 ±17	503 ±16
	1	-67 ±1	413 ±14	480 ±14
Solubilizado	---	-76 ±2	421 ±18	497 ±21

Pela Figura 5.22 são mostradas as morfologias do AILD 2101 após os ensaios de polarização anódica. Como pode ser notado, a ocorrência de pites mais intensos ocorreu para a amostra com taxa de resfriamento de 200 °C/s [Figura 5.22 (a)], que se propagaram pela fase ferrítica e ao longo dos contornos de fase ferrita/austenita. De acordo com a literatura [87], este comportamento está associado com a precipitação de nitretos de Cr durante o resfriamento rápido.

Como relatado por Guo et al. [83], os nitretos quando presentes em elevada quantidade causam o surgimento de regiões empobrecidas em Cr que facilitam a corrosão por pite na região da ZTA. A literatura mostra que a ocorrência de pites com a morfologia apresentada na Figura 5.22 (a), chamada de morfologia do tipo renda, ocorre devido ao curto tempo para a difusão, levando à formação de pites estáveis na fase inicial de seu desenvolvimento [84]. Além disso, destaca-se que o próprio AILD 2101 apresenta um menor teor de N (~0,23%), elemento importante para estabilizar a fase austenítica e conferir ao material uma adequada resistência à corrosão. Com a ferritização do material ao atingir a temperatura de pico de 1350 °C/s e o curto tempo para o N se difundir da ferrita para a austenita durante o resfriamento, uma ferrita

supersaturada em N e contendo aproximadamente 21,49% de Cr apresentou condições para a precipitação de nitretos.

Para a taxa de resfriamento de 100 °C/s, [Figura 5.22 (b)], percebe-se que a morfologia do pite é do tipo renda e a sua propagação ocorreu pela fase ferrítica e ao longo dos contornos de fase ferrita/austenita, porém em menor quantidade, fato que resulta de uma leve precipitação de nitretos de Cr. Conforme as taxas de resfriamento diminuíram para 50, 20 e 10 °C/s, dentro da ZTA-AT, [Figura 5.22 (c-e)], os pites apresentaram alterações na morfologia e redução no tamanho. No entanto, os pites continuaram a se propagar pela fase ferrítica e ao longo dos contornos de fase ferrita/austenita. Hsieh et al. [106] comentam que um ponto importante relacionado à corrosão por pites está na fração de ferrita formada. Com o prolongamento do tempo de resfriamento após o procedimento de soldagem, uma maior fração de austenita com mais N será formada, reduzindo a precipitação de nitretos de Cr. Em conformidade com os resultados de DRX (Figura 5.6), nota-se que abaixo da taxa de 100 °C/s, a ocorrência de nitretos e carbonetos de Cr no AILD 2101 diminui consideravelmente.

Para as taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s, [Figura 5.22 (f-g)], da ZTA-BT, a propagação de pites também ocorreu. Resultado semelhante foi encontrado por Yang et al. [84] que avaliaram a resistência à corrosão do AILD 2002 após simulações físicas da ZTA. Os autores observaram que as amostras com taxas de resfriamento de 5 e 1 °C/s apresentaram pites estáveis, no entanto, todos eles com morfologia do tipo renda. Segundos os autores, fases deletérias podem precipitar ao longo dos contornos de fase ferrita/austenita na ZTA-BT durante o resfriamento mais prolongado, favorecendo o surgimento de regiões contendo nitretos de Cr.

Na amostra solubilizada, [Figura 5.22 (h)], pites são observados no interior da matriz ferrítica. Este resultado é decorrente do menor valor de PREN desta fase em relação à austenita [93]. Como mencionado anteriormente, AIDs exibem diferenças de solubilidade das fases ferrita e austenita. Deste modo, elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite, Cr, Mo e N são divididos entre as fases. Foi relatado que o maior PREN da austenita é

decorrente do maior teor de N nesta fase, pois este elemento exibe baixa solubilidade na ferrita [93].

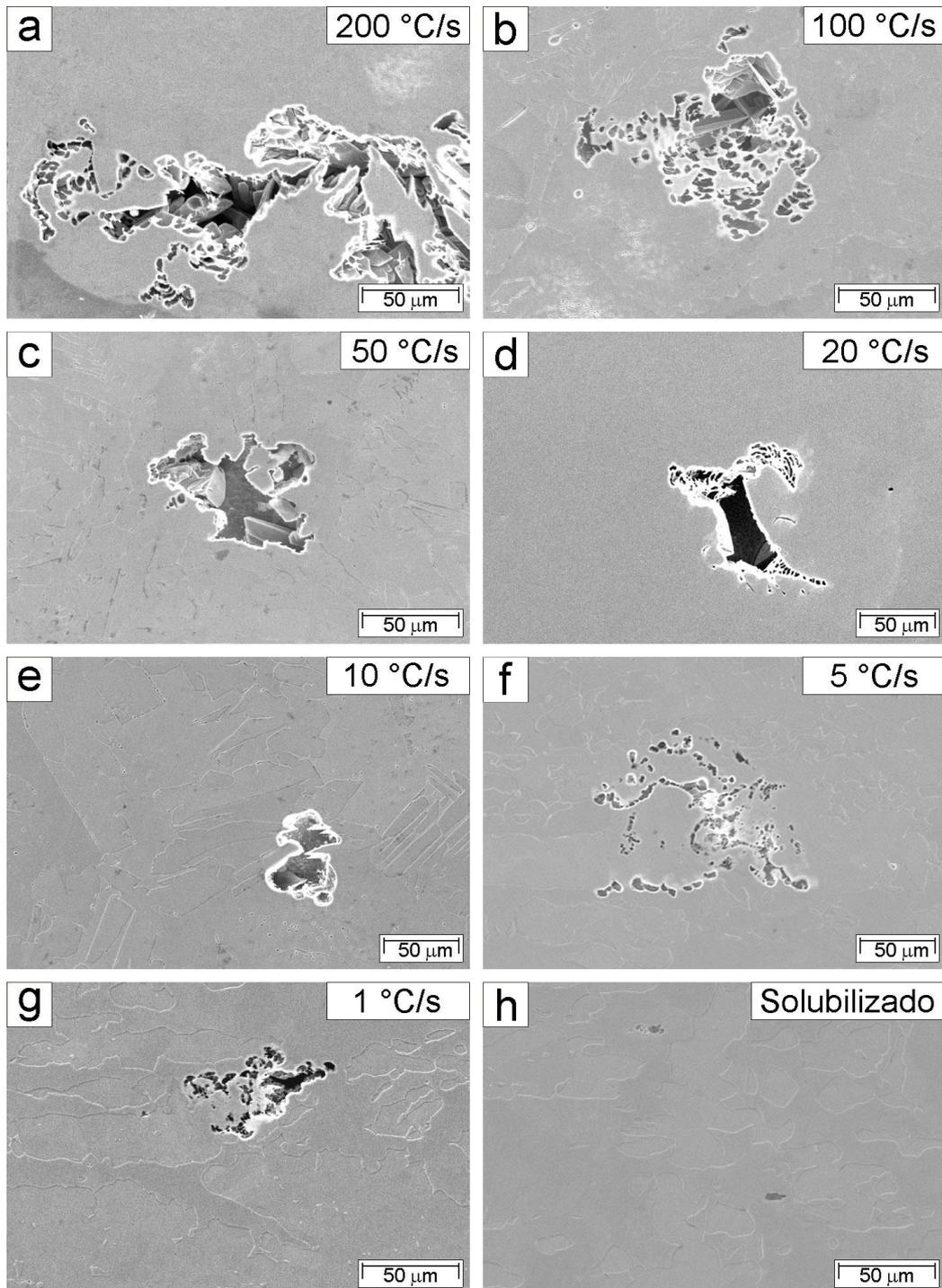


Figura 5.22 Imagens de MEV-SE das amostras do AILD 2101 nas taxas de resfriamento para a ZTA-AT: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA-BT: (f) 5 °C/s e (g) 1 °C/s; e (h) amostra solubilizada após polarização anódica em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 5.23 (a) apresenta as curvas de polarização anódica para as amostras do AILD 2404 nas diferentes taxas de resfriamento para a ZTA-BT [Figura 5.23 (a)] e ZTA-AT [Figura 5.23 (b)], ambas apresentadas em comparação com a amostra solubilizada. Observa-se que os potenciais de corrosão (E_{corr}) para todas as condições foram semelhantes, conforme mostrado na Tabela 5.4. O comportamento observado indica que as alterações microestruturais causadas pelos ciclos térmicos para essas taxas de resfriamento não modificaram significativamente as taxas de reação anódica.

A Figura 5.23 (b) mostra os valores médios de E_b com os seus respectivos desvios padrões para cada condição. Note que em comparação à amostra solubilizada (que apresentou valor médio de E_b de aproximadamente 1147 mV_{Ag/AgCl}), as condições de 100 a 1 °C/s apresentaram valores de E_b muito próximos, considerando o erro experimental. Para essas amostras a densidade de corrente começou a aumentar em potenciais superiores a 1000 mV_{Ag/AgCl}, o que neste caso pode estar associado tanto à transpassivação ou com a nucleação de pites induzidos pela transpassivação. Estes resultados indicam que para estas condições o AILD 2404 apresenta boa resistência à corrosão por pites.

Entretanto, o E_b da amostra com taxa de resfriamento de 200 °C/s foi muito menor, ao redor de 338 mV_{Ag/AgCl}. Como mostrado na

Tabela 5.4, para esta amostra é observado uma estreita região passiva (ΔE_p de aproximadamente 372 mV) em comparação com a amostra solubilizada (ΔE_p de aproximadamente 1186 mV). Este baixo valor de E_b está associado com o elevado grau de empobrecimento em Cr (Figura 5.17), causado pela elevada quantidade de nitretos de Cr formados, promovendo uma baixa resistência à corrosão por pites.

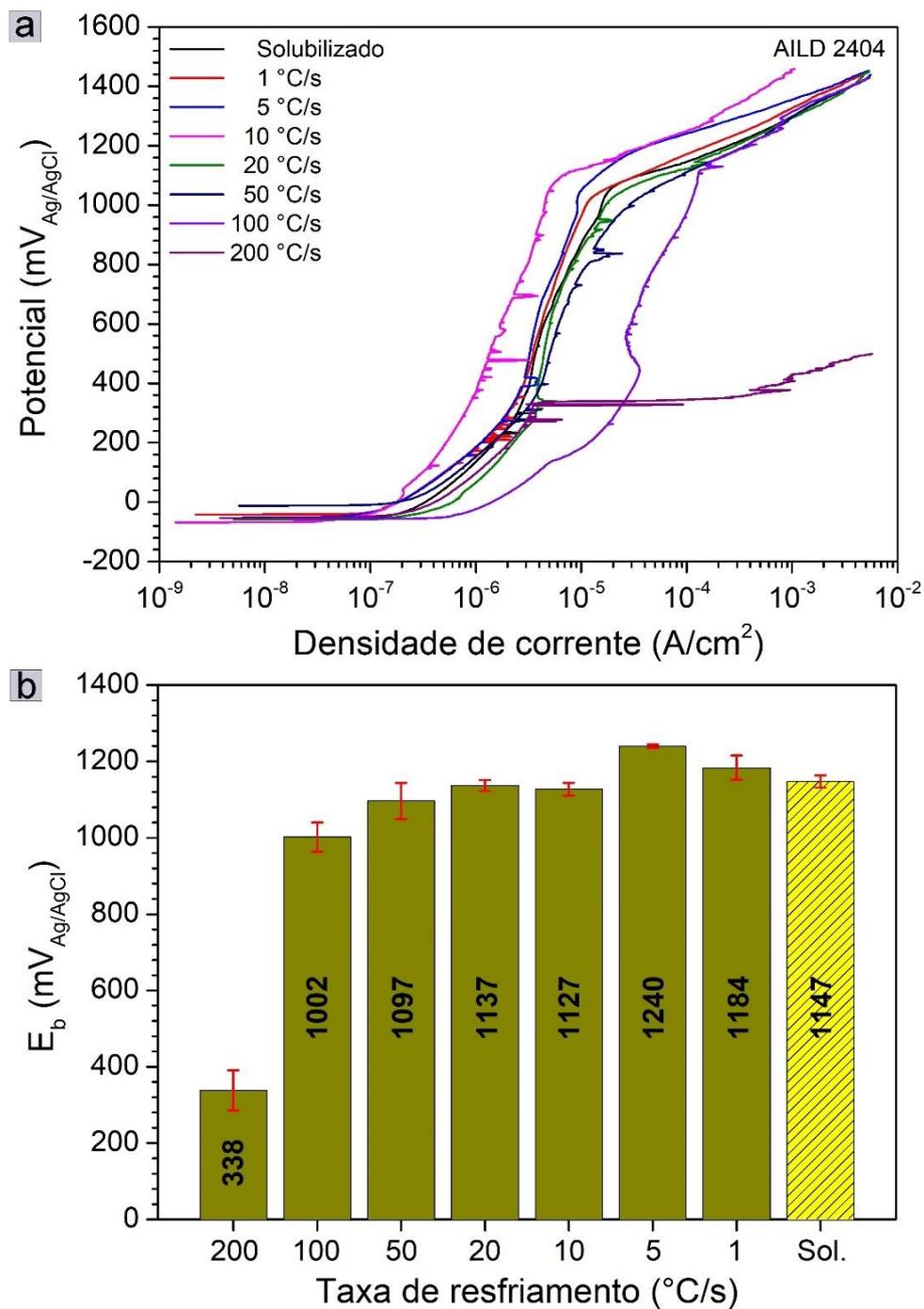


Figura 5.23 Curvas de polarização anódica (a) das diferentes ZTAs do AILD 2404 e (b) valores de potencial de breakdown (E_b).

Tabela 5.4 Valores de E_{corr} , E_b e ΔE_p para as amostras do AILD 2404.

ZTA	Taxa de resfriamento (°C)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	E_b (mV _{Ag/AgCl})	$\Delta E_p = E_b - E_{corr}$ (mV)
Alta temperatura	200	-34 ±19	338 ±53	372 ±43
	100	-27 ±21	1002 ±38	1029 ±31
	50	41 ±21	1097 ±47	1055 ±51
	20	-41 ±29	1127 ±18	1168 ±13
	10	-77 ±67	1127 ±16	1205 ±72
Baixa temperatura	5	-54 ±13	1240 ±4	1294 ±17
	1	-47 ±12	1184 ±32	1231 ±44
Solubilizado	---	-39 ±12	1147 ±16	1186 ±29

A Figura 5.24 mostra a morfologia da superfície após os testes de polarização anódica para todas as amostras em diferentes taxas de resfriamento e solubilizada. Para a taxa de resfriamento de 200 °C/s [(Figura 5.24 (a))], um intenso ataque localizado ocorre tanto dentro da ferrita quanto nas interfaces ferrita/austenita. Como mencionado anteriormente, a nucleação de pites dentro da ferrita é oriunda do menor valor de PREN desta fase em relação à austenita e a propagação para as interfaces ferrita/austenita resulta da precipitação de nitretos de Cr. Na condição de 100 °C/s [Figura 5.24 (b)], também houve a nucleação de pite na matriz ferrítica e na interface ferrita/austenita, mas em menor tamanho e proporção.

Para a condição de 50 °C/s [Figura 5.24 (c)], são visíveis duas regiões com a incidência de pites (indicadas por setas vermelhas), uma mais intensa, que mostra que o pite se propagou na matriz ferrítica e pela interface entre as duas fases; e em outra região apresentou uma corrosão localizada menos intensa. Para a condição de 20 °C/s [Figura 5.24 (d)], nota-se um pequeno pite na interface ferrita/austenita (indicado por uma seta vermelha). Além desta observação, o material não apresentou outros pontos visíveis que indicassem a ocorrência da formação de pites. Para a condição de 10 °C/s [Figura 5.24 (e)] a ocorrência de pites não foi observada. Na amostra com taxa de resfriamento de 5 °C/s ainda foi observado a ocorrência de pite na ferrita e interfaces ferrita/austenita (indicado pela seta vermelha), porém pouco significativo, e na

condição de 1 °C/s e amostra solubilizada, a ocorrência de pites não foi observada.

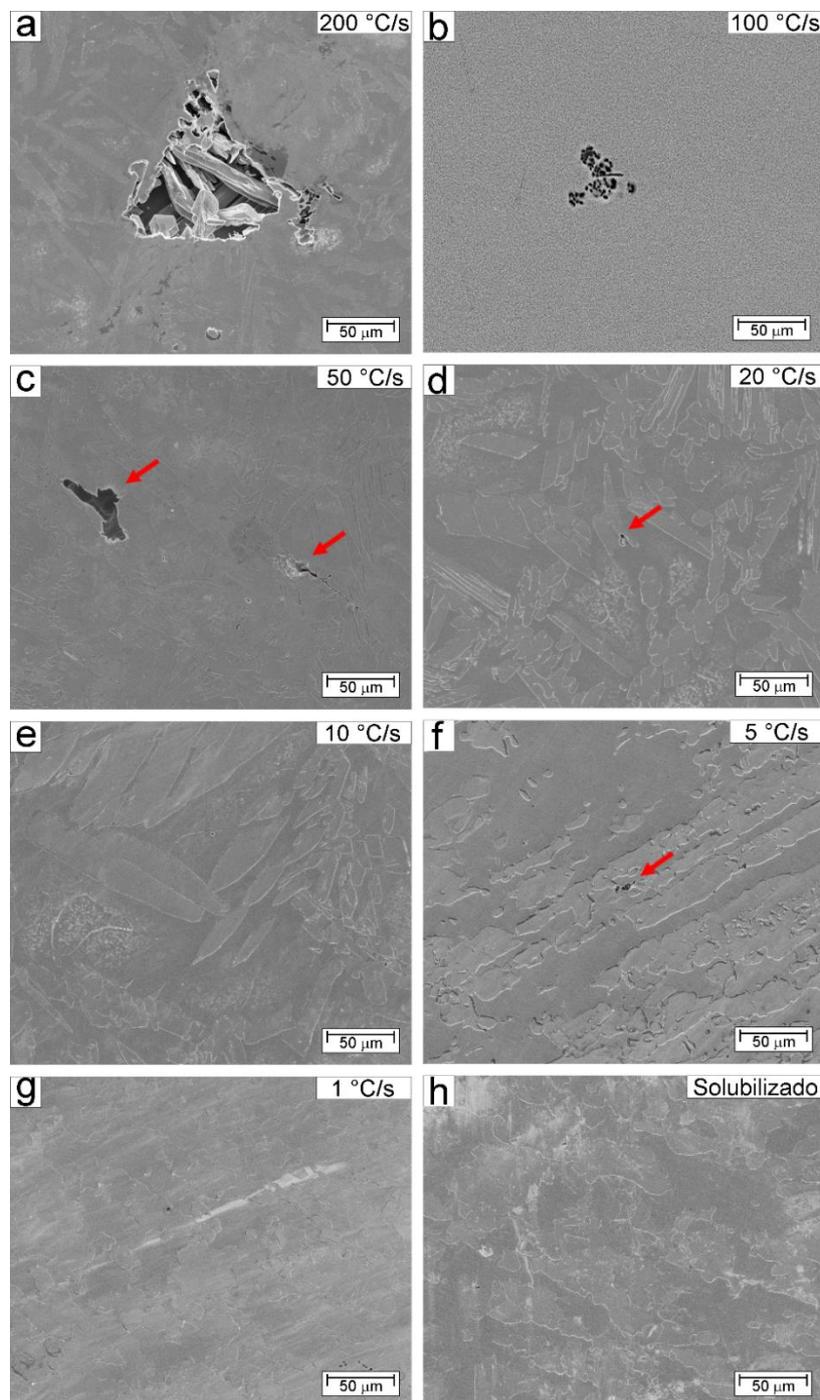


Figura 5.24 Imagens de MEV-SE das amostras do AILD 2404 nas taxas de resfriamento para a ZTA-AT: (a) 200 °C/s, (b) 100 °C/s, (c) 50 °C/s, (d) 20 °C/s, (e) 10 °C/s; e ZTA-BT: (f) 5 °C/s e (g) 1 °C/s; e (h) amostra solubilizada após polarização anódica em solução de NaCl 3,5%.

De modo geral, o AILD 2404 em diferentes taxas de resfriamento mostrou-se ser mais resistente à corrosão localizada, ainda que mudanças microestruturais tenham ocorrido, além da precipitação de nitretos de Cr de alta temperatura. Como observado nos ensaios eletroquímicos para a determinação do potencial de pite e pelas micrografias de MEV [Figura 5.24 (a-h)], partindo-se da taxa de resfriamento de 200 °C/s, condição mais extrema, e seguindo para as menores taxas, até chegar a 1 °C/s, nota-se que o comportamento do material é coerente com os resultados apresentados nos ensaios eletroquímicos, exibindo boa resistência à corrosão localizada.

6 CONCLUSÕES

As simulações físicas de ciclos térmicos de soldagem de zonas termicamente afetadas de alta (ZTA-AT) e baixa (ZTA-BT) temperaturas para os aços inoxidáveis lean duplex (AILDs) 2101 e 2404 foram realizadas com a utilização de sistema termomecânico Gleeble® e as seguintes conclusões foram obtidas:

1. As taxas de resfriamento de 200, 100, 50, 20 e 10 °C/s da ZTA-AT causaram mudanças microestruturais com a formação de diferentes morfologias de austenita, enquanto para as taxas de 5 e 1 °C/s da ZTA-BT as microestruturas foram compostas pelas fases ferrita e austenita.
2. Para ambos os AILDs, a ZTA-AT apresentou as seguintes morfologias de austenita: austenita de contorno de grão (ACG), austenita de Widmanstätten (AW) e austenita intragranular (AIG). Para o AILD 2101 estas morfologias apresentaram-se mais finamente dispersas na matriz ferrítica, enquanto para o AILD 2404 as mesmas apresentaram-se ligeiramente mais grosseiras.
3. A fração volumétrica da matriz ferrítica foi acima de 60% para todas as taxas de resfriamento na ZTA-AT, enquanto para a ZTA-BT, a fração volumétrica se aproximou do balanço entre as fases ferrita e austenita, sugerindo que taxas de resfriamento mais lentas foram mais favoráveis para uma melhor formação da microestrutura duplex.
4. As taxas de resfriamento de 200 e 100 °C/s foram as condições nas quais ambos os materiais apresentaram a maior presença de nitretos e carbonetos de Cr, enquanto para as demais taxas os padrões de DRX mostraram que estes precipitados estavam presentes em menor quantidade ou não foram detectados.
5. O ataque eletrolítico realizado com solução 40% de hidróxido de sódio para ambos os AILDs não revelou a existência de precipitação de fases intermetálicas, como as fases sigma (σ) e chi (χ), resultado das rápidas taxas de resfriamento.

6. Inúmeras regiões exibindo a precipitação de nitretos de Cr, que, inclusive para algumas taxas de resfriamento chegaram a formar aglomerados, foram reveladas após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico. O ataque seletivo em regiões ricas em Cr foi mais severo para algumas taxas de resfriamento do AILD 2404 em relação ao AILD 2101, indicando uma maior precipitação de nitretos de Cr.
7. Embora tenha ocorrido a precipitação de nitretos e carbonetos de Cr, o grau de empobrecimento em Cr se manteve abaixo de 1%, exceto para a taxa de resfriamento de 200 °C/s do AILD 2404, sugerindo que, embora haja a presença de precipitados, a resistência à corrosão do material não foi prejudicada.
8. A resistência à corrosão por pites do AILD 2101 é menor comparado ao AILD 2404, mostrando uma estreita faixa passiva. Contudo, não foi observada uma queda acentuada na resistência à corrosão por pite em resposta às diferentes taxas de resfriamento.
9. Para o AILD 2404, as amostras com taxas de resfriamento de até 100 °C/s exibem uma resistência à corrosão por pites semelhante à amostra solubilizada, com um trecho passivo superior a 1000 mV_{Ag/AgCl}. Entretanto, uma acentuada corrosão por pites ocorre para a amostra com taxa de resfriamento de 200 °C/s, em razão da elevada precipitação de nitretos de Cr.
10. Assim, de acordo com os dados obtidos pelas simulações físicas, observou-se que os AILDs 2101 e 2404, após passarem por procedimento de soldagem de apenas um passe de solda nas taxas de resfriamento estudadas, não apresentarão a precipitação de fases deletérias, como as fases σ e χ .
11. Os resultados obtidos para ambos os materiais mostraram que a precipitação de nitretos e carbonetos de Cr não causam alterações significativas no comportamento de corrosão localizada, quando avaliada por ensaios de polarização. Somente em alta taxa de resfriamento (i.e. 200 °C/s) para o AILD 2404 verificou-se que o material sofreu uma redução significativa na resistência à corrosão localizada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar a microestrutura simulada da ZTA dos aços inoxidáveis lean duplex 2101 e 2404 por meio de microscopia de força Kelvin (KPFM, *Kelvin Probe Force Microscopy*) para avaliar o efeito da morfologia e composição química das fases no comportamento de corrosão galvânica.
2. Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para identificação de fases deletérias, como os nitretos de Cr de alta temperatura, e estudar o tamanho, o tipo e a forma destes precipitados nas interfaces ferrita/austenita.
3. Estudar a composição do filme passivo das diferentes regiões das ZTAs em cada taxa de resfriamento por meio da técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
4. Utilizar taxas de resfriamento menores que 1 °C/s para verificar a influência de maiores tempos de resfriamento sobre a resistência à corrosão.
5. Avaliar as propriedades mecânicas dos AILDs 2101 e 2404 da ZTA de alta e baixa temperaturas em função das simulações físicas dos ciclos térmicos de soldagem, como tenacidade ao impacto, ensaios de tração e dureza Vickers.
6. Realizar simulações físicas de ciclos térmicos de dois ou mais passes para avaliar o efeito do reaquecimento das ZTAs e a influência de um passe sobre o outro.
7. Comparar as ZTAs simuladas fisicamente com juntas soldadas com um passe de solda para ambos os AILDs, de forma a cruzar as informações obtidas pelas simulações com os resultados observados na prática.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Silva, L. F. S. Baroni, M. B. R. Silva, C. R. M. Afonso, S. E. Kuri, and C. A. D. Rovere, Effect of thermal aging at 475 °c on the properties of lean duplex stainless steel 2101, **Mater. Charact.**, vol. 114, pp. 211–217, 2016.
- [2] B. Leffler, *Stainless steels and their properties*. 2nd ed. ISBN 91-9720-216-9, 2013.
- [3] J. Li, Z. Ma, X. Xiao, J. Zhao, and L. Jiang, On the behavior of nitrogen in a low-Ni high-Mn super duplex stainless steel, **Mater. Des.**, vol. 32, no. 4, pp. 2199–2205, Apr. 2011.
- [4] V. A Hosseini and L. Karlsson, Physical and kinetic simulation of nitrogen loss in high temperature heat affected zone of duplex stainless steels, **Materialia**, vol. 6, Jun. 2019.
- [5] Global stainless steel melt shop production from 2005 to 2020. <https://www.statista.com/statistics/223028/world-stainless-steel-production/>, 2021. .
- [6] S. N. Prasad and M. N. Rao, Stainless Steel – A versatile engineering material for critical applications, **Adv. Mater. Res.**, vol. 794, pp. 44–49, 2013.
- [7] N. R. Baddoo, Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities, **J. Constr. Steel Res.**, vol. 64, pp. 1199–1206, 2008.
- [8] M. Corradi, A. Di Schino, A. Borri, and R. Rufini, A review of the use of stainless steel for masonry repair and reinforcement, *Construction and Building Materials*, vol. 181. Elsevier Ltd, pp. 335–346, 2018.
- [9] A. M. dos S. Leite, **Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex tipo 2404 (UNS S82441) submetido à soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW)**. Dissertação (Tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, SP, 2017.
- [10] Z. Zhang, H. Zhao, H. Zhang, Z. Yu, J. Hu, L. He, and J. Li, Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection, **Corros. Sci.**, vol. 93, pp. 120–125, 2015.
- [11] J. D. Tucker, M. K. Miller, and G. A. Young, Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, **Acta Mater.**, vol. 87, pp. 15–24, 2015.
- [12] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*. 2nd Edition, Wiley-

Interscience, New York. 1996.

- [13] P. H. M. Leal, **Análise crítica da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR) aplicada a aços inoxidáveis duplex: limitações e potencialidades**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE, Rio de Janeiro, 2013.
- [14] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel, **Mater. Charact.**, vol. 58, pp. 65–71, 2007.
- [15] J. Charles, Duplex stainless steels - a review after DSS'07 held in Grado, **Mater. Technol.**, vol. 79, pp. 455–465, 2007.
- [16] W. T. DeLong, Ferrite in austenitic stainless steel weld metal, **Weld. J.**, vol. 7, pp. 273–286, 1974.
- [17] R. da Silva, Efeito do envelhecimento em baixa temperatura nas propriedades de aços inoxidáveis lean duplex, 2016.
- [18] F. S. dos Santos, **Investigação sobre a passividade do aço SAF 2205 envelhecido em baixas temperaturas**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [19] T. F. Fontes, **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Nucleares, Universidade de São Paulo, 2009.
- [20] A. M. S. Leite, Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex tipo 2404 (UNS S82441) submetido a soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW) Dissertação.
- [21] Y. Jiang, H. Tan, Z. Wang, J. Hong, L. Jiang, and J. Li, Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints, **Corros. Sci.**, vol. 70, pp. 252–259, 2013.
- [22] R. Silva, G. S. Vacchi, C. L. Kugelmeier, I. G. R. Santos, A. A. M. Filho, D. C. C. Magalhães, C. R. M. Afonso, V. L. Sordi, and C. A. D. Rovere, New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: A comparative study between 2205 and 2101 steels, **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 98, pp. 123–135, 2022.
- [23] M. Knyazeva and M. Pohl, Duplex Steels: Part I Genesis, Formation, Structure, **Metallogr. Microstruct. Anal.**, vol. 2, pp. 113–121, 2013.
- [24] Z. Wei, J. Laizhu, H. Jincheng, and S. Hongmei, Effect of ageing on

- precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel, **Mater. Charact.**, vol. 60, no. 1, pp. 50–55, 2009.
- [25] J. Singh and A. S. Shahi, Weld joint design and thermal aging influence on the metallurgical, sensitization and pitting corrosion behavior of AISI 304L stainless steel welds, **J. Manuf. Process.**, vol. 33, pp. 126–135, 2018.
- [26] J. Xin, Y. Song, C. Fang, J. Wei, C. Huang, and S. Wang, Evaluation of inter-granular corrosion susceptibility in 316LN austenitic stainless steel weldments, **Fusion Eng. Des.**, vol. 133, pp. 70–76, 2018.
- [27] A. Abdollahi, M. Shamanian, and M. A. Golozar, Comparison of pulsed and continuous current gas tungsten arc welding in dissimilar welding between UNS S32750 and AISI 321 in optimized condition, **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, vol. 97, pp. 687–696, 2018.
- [28] S. Aribo, A. Neville, and X. Hu, Pitting Behaviour of Lean Duplex Stainless Steels in Marine and Oilfield Environments. International Conference and Exhibition on Oilfield Corrosion, **Soc. Pet. Eng.**, pp. 95–102, 2012.
- [29] K. Qi, R. Li, G. Wang, G. Li, B. Liu, and M. Wu, Microstructure and Corrosion Properties of Laser-Welded SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel Joints, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 28, no. 1, pp. 287–295, 2019.
- [30] H. Tan, Z. Wang, Y. Jiang, D. Han, J. Hong, L. Chen, L. Jiang, and J. Li, Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl, **Corros. Sci.**, vol. 53, pp. 2191–2200, 2011.
- [31] R. Silva, L. F. S. Baroni, C. L. Kugelmeier, M. B. R. Silva, S. E. Kuri, and C. A. D. Rovere, Thermal Abbb aging at 475 °C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: Mechanical properties and corrosion behavior, **Corros. Sci.**, vol. 116, pp. 66–73, 2017.
- [32] J. Charles, Past, present and future of the duplex stainless steels. Duplex Conference, Grado, Italy, 18-20 June, **Duplex Conf.**, pp. 1–10, 2007.
- [33] W. Min, L. Guoping, W. Lixin, H. Lifeng, and W. Yinghui, Temperature dependence of precipitation mechanism of intragranular χ phase in super duplex stainless steel S32750, **Mater. Lett.**, vol. 287, Mar. 2021.
- [34] S. I. Cristini, B. Sacchi, E. Guerrini, S. Trasatti, and S. P. Trasatti, Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by electrochemical methods, **Russ. J. Electrochem.**, vol. 46, pp. 1094–1100, 2010.
- [35] L. Weber and P. J. Uggowitzer, Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 242, no. 1–2, pp. 222–229, 1998.

- [36] S. Atamert and J. E. King, Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal, **Acta Metall. Mater.**, vol. 39, no. 3, pp. 273–285, 1991.
- [37] H. Ha, T. Lee, C. Lee, and H. Yoon, Understanding the relation between pitting corrosion resistance and phase fraction of S32101 duplex stainless steel, **Corros. Sci.**, vol. 149, pp. 226–235, 2019.
- [38] F. Iacoviello, F. Casari, S. Gialanella, Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance, **Corros. Sci.**, vol. 47, no. 4, pp. 909–922, Apr. 2005.
- [39] Londoño, A. J. R., **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 265 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo - USP, 2001.
- [40] Z. Zhang, H. Jing, L. Xu, Y. Han, L. Zhao, and J. Zhang, Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 394, pp. 297–314, 2017.
- [41] J. L. Garin and R. L. Mannheim, Sigma-phase precipitation upon industrial-like heating of cast heat-resistant steels, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 209, no. 7, pp. 3143–3148, Apr. 2009.
- [42] E. A. de Pauli, Estudo da soldabilidade do aço inoxidável lean duplex UNS S82441 utilizando o processo MIG/MAG com diferentes energias de soldagem.
- [43] T. Chehuan, V. Dreilich, K. S. de Assis, F. V. V. de Sousa, and O. R. Mattos, Influence of multipass pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel, **Corros. Sci.**, vol. 86, pp. 268–274, 2014.
- [44] M. A. Makhdoom, A. Ahmad, M. Kamran, K. Abid, and W. Haider, Microstructural and electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel weldments, **Surfaces and Interfaces**, vol. 9, no. July, pp. 189–195, 2017.
- [45] S. Atamert and J. E. King, Super duplex stainless steels. Part 1 Heat affected zone microstructures, 1992.
- [46] B. Varbai, T. Pickle, and K. Májlínger, Effect of heat input and role of nitrogen on the phase evolution of 2205 duplex stainless steel weldment, **Int. J. Press. Vessel. Pip.**, vol. 176, no. May, p. 103952, 2019.
- [47] Y. Hou, Y. Nakamori, K. Kadoi, H. Inoue, and H. Baba, Pre-proof Initiation mechanism of pitting corrosion in weld heat affected zone of duplex stainless steel, **Corros. Sci.**, p. 105526, 2022.

- [48] Z. Zhang, H. Jing, L. Xu, Y. Han, and Z. Gao, Microstructural characterization and electron backscatter diffraction analysis across the welded interface of duplex stainless steel, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 413, pp. 327–343, 2017.
- [49] B. Brandolin, Avaliação microestrutural de interface em juntas soldadas submetidas a diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem, 2016.
- [50] X. Xie, J. Li, W. Jiang, Z. Dong, S.-T. Tu, X. Zhai, and X. Zhao, Nonhomogeneous microstructure formation and its role on tensile and fatigue performance of duplex stainless steel 2205 multi-pass weld joints, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 786, Jun. 2020.
- [51] J. Grill, TIG welding (GTAW) Process & how it works. Disponível em: <https://weldguru.com/tig-welding/>, Weld Guru, 2021. .
- [52] U. Costa, Tudo o que você precisa saber sobre o processo de soldagem MIG/MAG. Disponível em: <https://www.sumig.com/pt/blog/post/tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-o-processo-de-soldagem-mig-mag.>, 2018. [Online]. Available: <https://www.sumig.com/pt/blog/post/tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-o-processo-de-soldagem-mig-mag.>
- [53] N. D. D. Barbedo, Avaliação comparativa dos processos de soldagem GMAW e FCAW utilizando aço ASTM A-36 para verificar a soldabilidade, propriedades metalúrgicas e geométricas, e resistência mecânica, 2011.
- [54] R. Rampure, How does flux core welding work? Disponível em: <https://www.quora.com/How-does-flux-core-welding-work>, Quora, 2018. .
- [55] E. G. Betini, Avaliação das propriedades estruturais e térmicas de soldas realizadas em aço inoxidável duplex para aplicação em embalado para o transporte de substâncias radioativas, 2019.
- [56] D. Arun, K. D. Ramkumar, and R. Vimala, Multi-pass arc welding techniques of 12 mm thick super-duplex stainless steel, **J. Mater. Process. Tech.**, vol. 271, no. December 2018, pp. 126–143, 2019.
- [57] T. Pickle, N. Henry, P. Morriss, L. Tennis, D. Wagner, and R. E. Baumer, Root pass microstructure in super duplex stainless steel multipass welds, **Weld. J.**, pp. 1–13, 2019.
- [58] Z. Brytan and J. Niagaj, Corrosion resistance and mechanical properties of TIG and A-TIG welded joints of lean duplex stainless steel S82441/1.4662, **Arch. Metall. Mater.**, vol. 61, pp. 771–784, 2016.
- [59] E. Westin, Welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101: effect of microstructure and weld oxides on corrosion properties, no. January 2008. 2015.
- [60] F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, C. Melandri, and F. Zucchi, Effect of brief thermal aging on stress corrosion cracking susceptibility of

- LDSS 2101 in the presence of chloride and thiosulphate ions, **Corros. Sci.**, vol. 130, pp. 22–30, 2018.
- [61] Z. Zhang, H. Zhang, H. Zhao, and J. Li, Effect of prolonged thermal cycles on the pitting corrosion resistance of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel, **Corros. Sci.**, vol. 103, pp. 189–195, 2016.
- [62] Z. Feng, J. Li, and Y. Wang, The microstructure evolution of lean duplex stainless steel 2101, **Steel Res. Int.**, vol. 88, pp. 1–10, 2017.
- [63] Outokumpu, Forta LDS 2404. .
- [64] A. Ruiz, K. J. Fuentes-corona, V. H. López, and C. A. León, Microstructural and ultrasonic characterization of 2101 lean duplex stainless steel welded joint, **Appl. Acoust.**, vol. 117, pp. 12–19, 2017.
- [65] J. Gao, Y. Jiang, B. Deng, W. Zhang, C. Zhong, and J. Li, Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques, **Electrochim. Acta**, vol. 54, pp. 5830–5835, 2009.
- [66] B. Deng, Y. Jiang, J. Xu, T. Sun, J. Gao, L. Zhang, W. Zhang, and J. Li, Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101, **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 3, pp. 969–977, 2010.
- [67] L. Zhang, Y. Jiang, B. Deng, W. Zhang, J. Xu, and J. Li, Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel, **Mater. Charact.**, vol. 60, pp. 1522–1528, 2009.
- [68] Z. Zhang, D. Han, Y. Jiang, C. Shi, and J. Li, Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304, **Nucl. Eng. Des.**, vol. 243, pp. 56–62, 2012.
- [69] L. Ma, S. Hu, and J. Shen, Microstructure, properties and weldability of duplex stainless steel 2101, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 26, pp. 250–257, 2017.
- [70] C. S. Souza, R. B. Soares, R. A. D. de Faria, A. Q. Bracarense, M. das M. R. Castro, and V. de F. C. Lins, Effect of heat input on the corrosion resistance of the cold worked 2304 lean duplex stainless steel GMAW welded joint, **Mater. Corros.**, vol. 70, pp. 1–10, 2018.
- [71] D. H. Kang and H. W. Lee, Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds, **Corros. Sci.**, vol. 74, pp. 396–407, 2013.
- [72] A. J. Ramirez, J. C. Lippold, and S. D. Brandi, The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels, **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 34 A, pp. 1575–1597, 2003.

- [73] A.-M. El-Batahgy, A.-F. Khourshid, and T. Sharef, Effect of laser beam welding parameters on microstructure and properties of duplex stainless steel, **Mater. Sci. Appl.**, vol. 2, pp. 1443–1451, 2011.
- [74] H. Tan, Z. Wang, Y. Jiang, Y. Yang, B. Deng, H. Song, and J. Li, Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels, **Corros. Sci.**, vol. 55, pp. 368–377, 2012.
- [75] S. S. Kumaar and N. N. Korra, Effects of using oxide fluxes as activating flux on Activated flux Tungsten Inert Gas welding – A review, **Mater. Today Proc.**, vol. 46, pp. 9503–9507, 2021.
- [76] S. Cui, Y. Shi, K. Sun, and S. Gu, Microstructure evolution and mechanical properties of keyhole deep penetration TIG welds of S32101 duplex stainless steel, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 709, pp. 214–222, 2018.
- [77] A. K. Singh, V. Dey, and R. N. Rai, Techniques to improve weld penetration in TIG welding (A review), **Mater. Today Proc.**, vol. 4, no. 2, pp. 1252–1259, 2017.
- [78] Z. Brytan, J. Niagaj, and Ł. Reiman, Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 388, pp. 160–168, 2016.
- [79] L. Han, T. Han, B. Wang, G. Chen, J. Sun, and Y. Wang, Effects of Keyhole Tungsten Inert Gas Welding Parameters on 2205 Duplex Stainless Steel Welded Joints, **J. Mater. Eng. Perform.**, 2021.
- [80] S. Cui, Y. Shi, K. Sun, and S. Gu, Materials Science & Engineering A Microstructure evolution and mechanical properties of keyhole deep penetration TIG welds of S32101 duplex stainless steel, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 709, no. June 2017, pp. 214–222, 2018.
- [81] J. Verma and R. V. Taiwade, Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments — A review, **J. Manuf. Process.**, vol. 25, pp. 134–152, 2017.
- [82] B. Varbai, T. Pickle, and K. Májlinger, Effect of heat input and role of nitrogen on the phase evolution of 2205 duplex stainless steel weldment, **Int. J. Press. Vessel. Pip.**, vol. 176, p. 103952, 2019.
- [83] Y. Guo, T. Sun, J. Hu, Y. Jiang, L. Jiang, and J. Li, Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002, **J. Alloys Compd.**, vol. 658, pp. 1031–1040, 2016.
- [84] Y. Yang, Y. Guo, Y. Liu, and J. L. and Y. Jiang, The microstructure and pitting resistance of 2002 lean duplex stainless steel after the simulated

- welding thermal cycle process, **Materials (Basel)**., vol. 12, pp. 1–12, 2019.
- [85] H. Y. Liou, R. I. Hsieh, and W. T. Tsai, Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels, **Corros. Sci.**, vol. 44, no. 12, pp. 2841–2856, 2002.
- [86] J. W. A. Menezes, H. Abreu, S. Kundu, H. K. D. H. Bhadeshia, and P. M. Kelly, Crystallography of Widmanstätten austenite in duplex stainless steel weld metal, **Sci. Technol. Weld. Join.**, vol. 14, pp. 4–10, 2009.
- [87] Y. Yang, B. Yan, J. Li, and J. Wang, The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel, **Corros. Sci.**, vol. 53, no. 11, pp. 3756–3763, 2011.
- [88] Thermo-Calc Software AB, TCFE7: TCS Steels/Fe-alloys Database, Version 7.0, Thermo-Calc Software AB, Stockholm, Sweden, 2012., p. 2012, 2012.
- [89] ASTM A923-14 - Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic/ferritic stainless steels, pp. 1–9, 2005.
- [90] ASTM A262-15 - Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels, p. 2010, 2013.
- [91] S. Wolyneć, Técnicas eletroquímicas em corrosão, 1ª ed. **São Paulo: Edusp**, 2003.
- [92] F. Iacoviello, V. Di Cocco, and L. D'Agostino, Analysis of the intergranular corrosion susceptibility in stainless steel by means of potentiostatic reactivation tests, **Procedia Struct. Integr.**, vol. 3, pp. 269–275, 2017.
- [93] R. Silva, C. L. Kugelmeier, G. S. Vacchi, C. B. Martins, I. Dainezi, C. R. M. Afonso, A. A. M. Filho, and C. A. D. Rovere, A comprehensive study of the pitting corrosion mechanism of lean duplex stainless steel grade 2404 aged at 475 °C, **Corros. Sci.**, vol. 191, p. 109738, 2021.
- [94] H. Zhao, Z. Zhang, H. Zhang, J. Hu, and J. Li, Effect of aging time on intergranular corrosion behavior of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel, **J. Alloys Compd.**, vol. 672, pp. 147–154, 2016.
- [95] E. A. de Pauli, C. G. Schön, and S. D. Brandi, Multicomponent phase diagram of lean duplex stainless steel UNS S82441 and its application to evaluate the microstructure in the heat affected zone, **J. Phase Equilibria Diffus.**, vol. 38, pp. 332–342, 2017.
- [96] A. J. Ramirez, S. D. Brandi, and J. C. Lippold, Secondary austenite and chromium nitride precipitation in simulated heat affected zones of duplex stainless steels, **Sci. Technol. Weld. Join.**, vol. 9, no. 4, pp. 301–313,

2004.

- [97] E. Taban and E. Kaluc, Welding behaviour of duplex and superduplex stainless steels using laser and plasma arc welding processes, **Weld. World**, vol. 55, no. 7–8, pp. 48–57, 2011.
- [98] L. Chen, H. Tan, Z. Wang, J. Li, and Y. Jiang, Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels, **Corros. Sci.**, vol. 58, pp. 168–174, 2012.
- [99] M. Knyazeva and M. Pohl, Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides, **Metallogr. Microstruct. Anal.**, vol. 2, pp. 343–351, 2013.
- [100] R. Wang, Precipitation of sigma phase in duplex stainless steel and recent development on its detection by electrochemical potentiokinetic reactivation: A review, **Corros. Commun.**, vol. 2, pp. 41–54, 2021.
- [101] T. H. Chen and J. R. Yang, Effects of solution treatment and continuous cooling on phase σ -precipitation in a 2205 duplex stainless steel, vol. 311, p. 220, 2006.
- [102] S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, L. F. Noris, and M. G. Diniz, Microstructural characterization and non-destructive testing and of welded joints of duplex stainless steel in flexible pipes, **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 15, pp. 3399–3408, 2021.
- [103] K. Sun, M. Zeng, Y. Shi, Y. Hu, and X. Shen, Microstructure and corrosion behavior of S32101 stainless steel underwater dry and wet welded joints, **J. Mater. Process. Technol.**, vol. 256, no. October 2017, pp. 190–201, 2018.
- [104] A. J. R. Londoño, **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**. 176 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1997.
- [105] T. Omura, T. Kushida, and Y. Komizo, Microstructural features and corrosion properties in laser welded duplex stainless steels, **Weld. Int.**, vol. 14, no. 4, pp. 257–260, 2000.
- [106] R. I. Hsieh, H. Y. Liou, and Y. T. Pan, Effects of cooling time and alloying elements on the microstructure of the Gleeble-simulated heat-affected zone of 22% Cr duplex stainless steels, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 10, pp. 526–536, 2001.
- [107] C. A. Della Rovere, J. M. Aquino, C. R. Ribeiro, R. Silva, N. G. Alcântara, and S. E. Kuri, Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes, **Mater. Des.**, vol. 65, pp. 318–327, 2015.

- [108] K. Chandra, R. Singhal, V. Kain, and V. S. Raja, Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 527, pp. 3904–3912, 2010.
- [109] D. D. Gorhe, K. S. Raja, S. A. Namjoshi, V. Radmilovic, A. Tolly, and D. A. Jones, Electrochemical methods to detect susceptibility of Ni-Cr-Mo-W alloy 22 to intergranular corrosion, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 36, pp. 1153–1167, 2005.
- [110] Z. Zhang, H. Jing, L. Xu, Y. Han, and L. Zhao, The influence of microstructural evolution on selective corrosion in duplex stainless steel flux-cored arc welded joints, **Corros. Sci.**, vol. 120, pp. 194–210, 2017.
- [111] S. Rahimi, D. L. Engelberg, and T. J. Marrow, A new approach for DL-EPR testing of thermo-mechanically processed austenitic stainless steel, **Corros. Sci.**, vol. 53, pp. 4213–4222, 2011.
- [112] M. E. R. Cronemberger, S. Nakamatsu, N. A. Mariano, C. A. Della Rovere, and S. E. Kuri, Effect of cooling rate on the corrosion behavior of as-cast SAF 2205 duplex stainless steel after solution annealing treatment, **Mater. Sci. Forum**, vol. 869, pp. 620–624, 2016.
- [113] A. Kriaa, N. Hamdi, and H. Sidhom, Assessment of Intergranular Corrosion of Heat Treated Austenitic Stainless Steel (AISI 316L Grade) by Electron Microscopy and Electrochemical Tests, **Prot. Met.**, vol. 44, pp. 506–513, 2008.
- [114] E. Bettini, U. Kivisäkk, C. Leygraf, and J. Pan, Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature, **Electrochim. Acta**, vol. 113, pp. 280–289, 2013.
- [115] E. B. de Melo and R. Magnabosco, Evaluation of microstructural effects on the degree of sensitization (DOS) of a UNS S31803 duplex stainless steel aged at 475 °C, **Corrosion**, vol. 71, pp. 1490–1499, 2015.
- [116] C. Park and H. Kwon, Effects of aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels, **Corros. Sci.**, vol. 44, pp. 2817–2830, 2002.
- [117] T. A. Palmer, J. W. Elmer, and S. S. Babu, Observations of ferrite/austenite transformations in the heat affected zone of 2205 duplex stainless steel spot welds using time resolved X-ray diffraction, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 374, pp. 307–321, 2004.
- [118] N. Sathirachinda, R. Pettersson, S. Wessman, U. Kivisäkk, and J. Pan, Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations, **Electrochim. Acta**, vol. 56, no. 4, pp. 1792–1798, 2011.

- [119] L. Sun, Y. Sun, C. Lv, Y. Liu, N. Dai, Y. Jiang, J. Li, and D. D. Macdonald, Studies on the degree of sensitization of hyper-duplex stainless steel 2707 at 900°C using a modified DL-EPR test, **Corros. Sci.**, vol. 185, no. July 2020, 2021.