

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

**JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32760 SOLDADAS
POR FRICÇÃO E MISTURA MECÂNICA (FSW): MICROESTRUTURA E
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA**

Guilherme dos Santos Vacchi

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**

**JUNTAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32760 SOLDADAS
POR FRICÇÃO E MISTURA MECÂNICA (FSW): MICROESTRUTURA E
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA**

Guilherme dos Santos Vacchi

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: CAPES – Processo: 88882.332709/2019-01

São Carlos

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

À minha família por sempre me apoiar, acreditar e me incentivar durante todo o tempo.

À minha companheira e mulher Maria Eugênia Salazar Martins pelo apoio e incentivo durante a realização dessa Tese de Doutorado

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2016), bacharel em Ciência e Engenharia de Materiais pelo UFSCAR (2014) e licenciado em Matemática pela UNIFIEO (2019).



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 Guilherme dos Santos Vacchi, realizada em 29/04/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfinari (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

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

Prof. Dr. José Henrique Alano (FURG)

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

Aos meus amigos Cristie Luis Kugelmeier e Rodrigo da Silva integrantes do laboratório de corrosão Prof. Munir Rachid, pela amizade, apoio e contribuições técnico-científicas na realização dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere pela valiosa orientação, amizade, apoio e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi pela valiosa coorientação, apoio e amizade. Ao Prof. Dr. Aníbal de Andrade Mendes Filho por toda a colaboração nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

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

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332709/2019-01.

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

RESUMO

Nesse estudo, a resistência à corrosão da superfície da face e da raiz de uma junta do AISD UNS S32760 soldado por fricção e mistura mecânica (FSW) utilizando parâmetros otimizados foi investigada. As mudanças microestruturais foram avaliadas por MO, MEV e DRX e as propriedades mecânicas por mapeamento de microdureza Vickers. A determinação do grau de sensitização foi realizado pela técnica de DL-EPR, enquanto a avaliação da resistência à corrosão localizada foi realizada através da polarização potenciodinâmica cíclica em meio salino com pH neutro e polarização potenciodinâmica em meio ácido contendo íons cloreto. Os resultados mostraram que a região do metal de base (MB), retrocesso (RT), zona de mistura (ZM), avanço (AV) e raiz da solda apresentaram microestruturas distintas e heterogêneas. A soldagem FSW promoveu um aumento na fração volumétrica de fase ferrita e um refinamento de grão nas regiões do RT-ZM, ZM, AV-ZM, AV-ZTMA e raiz, contribuindo para o aumento da dureza. Nas regiões do RT-ZM, ZM, AV-ZTMA e raiz, análises metalográficas após ataque eletrolítico indicaram a formação, no interior da matriz ferrítica, de precipitados ricos em Cr, os quais foram classificados como nitretos de Cr fora do equilíbrio (Cr_2N). A partir do ensaio de DL-EPR, o maior grau de sensitização foi observado na RT seguido pelo AV, raiz, ZM e MB, onde as regiões corroídas corresponderam com as regiões atacadas após ensaio eletrolítico. A partir dos ensaios de polarização em pH neutro e em meio ácido, o MB apresentou maior resistência à corrosão localizada e não apresentou formação de pites enquanto todas as regiões soldadas apresentaram pites após os ensaios, onde a nucleação destes ocorreu preferencialmente nas regiões de contornos de grão ferrita/ferrita, fato que foi relacionado com a precipitação de Cr_2N . Concluiu-se que as alterações microestruturais e a precipitação de Cr_2N promovidas pela soldagem FSW foram as responsáveis pela redução da resistência à corrosão localizada das regiões soldadas, sendo essa degradação mais acentuada no RT, seguido pelo AV, raiz e ZM.

Palavras-chave: Aço inoxidável super duplex; Sensitização; Soldagem por fricção e mistura mecânica; Polarização; corrosão localizada.

**FRICION STIR WELDED SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL UNS
S32760 JOINTS: MICROSTRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL
CORROSION BEHAVIOR OF THE WELD FACE AND ROOT**

ABSTRACT

In this study, the corrosion resistance of the face and root surface of an AISI UNS S32760 friction stir welded (FSW) joint using optimized parameters was investigated. Microstructural changes were evaluated by MO, SEM and XRD and mechanical properties by Vickers microhardness mapping. The determination of the degree of sensitization was carried out by DL-EPR technique, while the localized corrosion resistance were evaluated by cyclic potentiodynamic polarization in neutral pH salt medium and potentiodynamic polarization in acid medium containing chloride ions. The results showed that the base metal (MB), retreating side (RS), stir zone (SZ), advancing side (AS), and root region presented distinct and heterogeneous microstructures. FSW welding promoted an increase in the ferrite phase volume fraction and grain refinement in the RS-SZ, SZ, AS-SZ, AS-TMAZ and root regions, contributing to the increase in hardness. In the RT-ZM, ZM, AV-ZTMA and root regions, metallographic analyses after electrolytic attack indicated the formation, within the ferritic matrix, of Cr-rich precipitates, which were classified as out-of-equilibrium Cr nitrides (Cr_2N). From the DL-EPR test, the highest degree of sensitization was observed at RT followed by AV, root, ZM and MB, where the corroded regions corresponded with the etched regions after electrolytic testing. through polarizations tests, the MB presented the highest localized corrosion resistance to localized corrosion and no pitting formation was observed while all welded regions presented pitting after the tests, which nucleation occurred preferentially in ferrite/ferrite grain boundaries, a fact that was related to the precipitation of Cr_2N . It was concluded that the microstructural changes and the precipitation of Cr_2N promoted by FSW welding were responsible for the reduction in the localized corrosion resistance of the welded regions, and this degradation was more pronounced in the RT, followed by the AV, root, and ZM.

Keywords: Super Duplex Stainless Steel; Sensitization; Friction Stir Welding; Polarization; Localized corrosion.

PUBLICAÇÕES

1. **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.
2. **VACCHI, G.S.**; SILVA, R.; KUGELMEIER, C.L.; MEINHARDT, C.P.; ROVERE, C.A.D. Corrosive behavior of the root of na UNS S32760 super duplex stainless steel joint welded by friction stir welding in an acid environment. In: XIX ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS (SBPMAT), **Anais...** Virtual. Setembro, 2021.
3. **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 ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS (SBPMAT), **Anais**. Virtual. Setembro, 2021.
4. 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.
5. **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.
6. 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.
7. **VACCHI, G.S.**; SILVA, R.; PLAINE, A.H.; SUHUDDIN, U.F.H.; ALCÂNTARA, N.G.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. Refill friction stir spot welded AA5754-H22/Ti-6Al-4V joints: Microstructural characterization and electrochemical corrosion behavior of aluminum surfaces. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100759, 2020.
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. QUARTIERMEISTER, M.V.; MAGALHÃES, D.C.C.; **VACCHI, G.S.**; BRAGA, D.P.; SILVA, R.; KLIAUGA, A.M.; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. On the pitting corrosion behavior of ultrafine-grained aluminum processed by ecap: a statistical analysis. **Materials and corrosion**, v. 1, p. 1-13, 2020.
11. ALANO, J.H.; SIQUEIRA, R.L.; OLIVEIRA, A.D.; **VACCHI, G.S.**; ROVERE, C.A.D.; KURI, S.E. Effect of tcp phase formation on the electrochemical corrosion behavior of the nickel-based superalloy uns n26455. **Corrosion science**, v. 177, p. 108965, 2020.
12. ALANO, J.H.; SIQUEIRA, R.L.; ROSCA, R.D.C.; OLIVEIRA, A.D.; **VACCHI, G.S.**; KURI, S.E.; SILVA, S.; ROVERE, C.A.D. Corrosion resistance of the uns n26455 superalloy in simulated environment containing chloride and co₂. **International journal of electrochemical science**, v. 15, p. 9707-9719, 2020.
13. BARONI, L.F.S.; SILVA, R.; **VACCHI, G.S.**; SORDI, V.L.; ROVERE, C.A.D. Influence of ce on the corrosion properties of fe-mn-si-based shape memory stainless steel. **Materials today communications**, v. 25, p. 101649, 2020.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLO E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Aços Inoxidáveis Duplex	5
3.2 Metalurgia dos aços inoxidáveis duplex	8
3.3 Precipitação de fase nos aços inoxidáveis super duplex	14
3.3.1 Fase sigma	16
3.3.2 Fase Chi	17
3.3.3 Austenita secundária (γ_2)	18
3.3.4 Nitretos de Cr.....	19
3.3.5 Carbonetos	21
3.3.6 Fase pi.....	22
3.3.7 Fase R	22
3.4 Avaliação da resistência à corrosão	22
3.4.1 Corrosão intergranular	23
3.4.2 Corrosão generalizada.....	24
3.4.3 Corrosão por pites.....	26
3.5 Soldagem dos Aços inoxidáveis super duplex.....	28
3.5.1 Soldagem por Fricção e mistura mecânica	30

3.5.2	Efeito do processo de soldagem na evolução microestrutural de uma junta soldada por FSW.....	34
3.6	Corrosão em juntas soldadas de AISDs.....	50
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1	Material.....	61
4.2	Caracterização.....	63
4.2.1	Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.2.2	Difração de Raio-X.....	66
4.2.3	Mapeamento de Dureza.....	66
4.3	Caracterização da Resistência à Corrosão.....	67
4.3.1	Polarização Eletroquímica Potenciocinética de Ciclo Duplo (DL-EPR).....	69
4.3.2	Polarização Potenciodinâmica Cíclica em Solução de 1 M de NaCl....	70
4.3.3	Polarização Potenciodinâmica em Solução de 1 M de HCl.....	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1	Face da solda.....	73
5.1.1	Caracterização.....	73
5.1.2	Caracterização da resistência à corrosão.....	88
5.2	Superfície da raiz da solda.....	104
5.2.1	Caracterização microestrutural.....	105
5.2.2	Caracterização da resistência à corrosão.....	111
5.3	Considerações finais sobre a influência do processo FSW na resistência à corrosão das superfícies do AISD UNS S32760 soldado.	123
6	CONCLUSÕES.....	127
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química (% em massa) dos aços Super Duplex [23].	8
Tabela 4.1 – Composição química nominal do AISD UNS S32760 (% em massa).	61
Tabela 5.1 – Quantificação de fase ferrita (%) das regiões de soldagem da junta soldada UNS S32760.....	80
Tabela 5.2 – Grau de sensitização calculado a partir das curvas de DL-EPR para cada região soldada.....	90
Tabela 5.3 – Tabela de EDS dos pontos indicados na Figura 5.9.	93
Tabela 5.4 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl para as diferentes regiões soldadas.	96
Tabela 5.5 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização Potenciodinâmica em 1M de HCl para as diferentes regiões soldadas.	101
Tabela 5.6 – Cálculo do valor de PREN para as fases presentes no material.	112
Tabela 5.7 – Grau de sensitização calculado a partir das curvas de DL-EPR para as regiões soldadas.	114
Tabela 5.8 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl para o MB e a Raiz.....	117
Tabela 5.9 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização Potenciodinâmica em 1M de HCl para o MB e a Raiz.	121
Tabela 5.10 – Fatores associados ao processo FSW que tiveram influência nas variações microestruturais e os principais resultados observados na presente tese.	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Classificação dos aços inoxidáveis duplex de acordo com o valor de PREN e o teor de elementos de liga (adaptado de [22]).	7
Figura 3.2 – Diagrama de fase do sistema Fe-Ni-Cr para 60% em massa de Fe (adaptado de [24]).	9
Figura 3.3 – Microestrutura típica para um AID laminado a quente em forma de chapas (a) e fundido (b) (adaptado de [1]).	10
Figura 3.4 – Diagrama de estabilidade termodinâmica ThermoCalc® (adaptado de [25]).	11
Figura 3.5 – Imagens de MEV das microestruturas corroídas em diferentes temperaturas de solubilização: 900°C (a), 950°C (b), 1000°C (c), 1050°C (d), 1100°C (e), 1150°C (f), 1200°C (g), 1250°C (h), 1300°C (i); Ilustração esquemática das condições microestruturais iniciais e após ataque nas diferentes temperaturas de solubilização (j).	14
Figura 3.6 – Diagrama TTT esquemático para aços inoxidáveis duplex [19].	15
Figura 3.7 – Diagrama TTT para o AISD SAF 2507 (a) e a região em alta temperatura e tempos relativamente curtos em destaque (b) (adaptado de [3, 31]).	16
Figura 3.8 – Representação esquemática da precipitação da fase χ nos AID (adaptado de [38]).	17
Figura 3.9 – Representação esquemática do mecanismo cooperativo da precipitação de nitretos de Cr e austenita secundária na interface α/γ mostrando a evolução dos constituintes microestruturais na interface α/γ_1 durante o reaquecimento entre temperaturas de 900°C e 1100°C em até qual temperaturas (adaptado de [39]).	19
Figura 3.10 – Típicos precipitados de σ e Cr_2N isotérmicos e Cr_2N resfriados rapidamente (adaptado de [2]).	20
Figura 3.11 – Simulações do Dictra® mostrando a porcentagem de N no centro de grãos ferríticos com 20 μm (a) e 40 μm (b) de espaçamento austenítico em função da temperatura para duas taxas de resfriamentos diferentes (adaptado de [42]).	21

Figura 3.12 – Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para um material sensibilizado [49].....	24
Figura 3.13 – Curva de polarização esquemática para um aço inoxidável em solução ácida (adaptado do [15]).	25
Figura 3.14 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica esquemática mostrando o E_{pite} e o E_{prot} para um aço inoxidável [49].	27
Figura 3.15 – Desenho esquemático do processo de FSW, ilustrando toda a terminologia envolvida neste processo de soldagem no estado sólido (adaptado de [9]).....	31
Figura 3.16 – Comparação do caminho do fluxo de material (a) e flutuação de pressão e fluxo de material (b) para os pinos liso e roscado (Adaptado de [63]).	32
Figura 3.17 – Seção transversal típica de uma junta soldada pelo processo FSW e suas principais regiões (a) (adaptado de [9]).....	33
Figura 3.18 – Macrografia da face e micrografia das diferentes regiões soldadas da liga UNS S82441 soldada por FSW (adaptado de [66]).....	34
Figura 3.19 – Fluxo padrão de material ao redor do pino durante o regime estacionário na soldagem FSW (a) e distribuição das marcas de soldagem ao redor do pino (b) e em maiores magnificações para a região do RT (c) e ZM e AV (d) (Adaptado de [65]).	36
Figura 3.20 – Correlação entre padrão de textura e distribuição de deformação plástica equivalente para a face (a) e na transversal (b) da solda FSW da liga Al 6061-T6 (adaptado de [69]).....	38
Figura 3.21 – Taxa de deformação na seção transversal ao redor do pino roscado (Adaptado de [63]).	39
Figura 3.22 – Distribuição de temperatura ao redor do pino para um aço inoxidável AISI 304L soldado por FSW (adaptado de [70]).	40
Figura 3.23 – Temperatura medida e simulada para a soldagem FSW de um aço com 0,72 % de C na raiz (a) e a relação entre velocidade de soldagem com taxa de calor gerado no pico de temperatura no topo da solda (b) (Adaptado de [74]).	41

Figura 3.24 – Perfil térmico da raiz de uma solda FSW com diferentes velocidades de avanço mantendo a rotação da ferramenta em 400 rpm para aços inoxidáveis contendo alto teor de N (adaptado de [77]).	42
Figura 3.25 – Ciclo térmico para a raiz da solda de um aço IF soldado por FSW com velocidade de rotação de 400 rpm e velocidade de avanço da ferramenta de 100 mm/min (adaptado de [76]).	44
Figura 3.26 – Fração volumétrica de austenita em função da temperatura de deformação a quente para o aço AISD UNS S32205 (Adaptado de [81]).	45
Figura 3.27 – Imagens de EBSD e diagramas de desorientação angular relativa dos grãos adjacentes da fase ferrita e da fase austenita do AISD SAF 2507 (UNS S32750) antes da deformação (a e b) e após a deformação nas seguintes condições: $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{LnZ} = 46,0$, $\epsilon = 0,15$ (c e d); $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{LnZ} = 46,0$, $\epsilon = 0,8$ (e e f); $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, $T = 1100^\circ\text{C}$, $\text{LnZ} = 40,9$, $\epsilon = 0,8$ (g e h); $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{LnZ} = 52,9$, $\epsilon = 0,8$ (m e n).	47
Figura 3.28 – Desorientação média em função da deformação para o AISD 23Cr-5Ni-3Mo (UNS S31308) deformado a quente (adaptado de [84]).	48
Figura 3.29 – Perfil de tamanho de grão das fases ferrita e austenita em uma junta soldada do AISD UNS S32750 (a) e Perfil de microdureza em uma junta soldada por FSW do AISD UNS S32205 (b) (adaptado de [80] e [79]).	50
Figura 3.30 – Número de publicações por ano que avaliaram a resistência à corrosão em juntas soldadas de AISDs ([86]).	51
Figura 3.31 – Curvas TTT e de RC do AISD 25Cr-6.9Ni-3.8Mo-0.3N mostrando a faixa de precipitação conjunta das fases $\sigma+\chi$ e as respectivas frações volumétricas precipitadas (%) a partir de diferentes taxas de resfriamento (adaptado de [36]).	55
Figura 3.32 – Curva de polarização em solução 3M de HCl para o AISD SAF 2507 (UNS S32750) sem e com a precipitação de nitretos (adaptado de [40]).	57
Figura 3.33 – Superfície da AISD SAF 2507 (UNS S32750) resfriado rapidamente a partir de 1200°C após polarização potenciodinâmica em solução de LiCl, exemplificando a nucleação dos pites no interior da fase ferrita, principalmente nas regiões onde precipitou o Cr_2N (adaptado de [40]).	58

Figura 3.34 Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 1M de NaCl para o AISD UNS S32750 (a) e AISD UNS S32760 (b), ambos soldados por FSW (adaptado de [10]).	60
Figura 4.1 – Fluxograma das etapas que foram desenvolvidas durante o projeto de doutorado.	61
Figura 4.2 – Junta soldada do AISDs UNS S32760 como recebida.	63
Figura 4.3 – Corpos de prova utilizados na caracterização microestrutural por MO. (a) Face da solda e (b) superfície da raiz da solda.	65
Figura 4.4 – Corpos de prova da face (a) e da raiz da solda (b) com as respectivas marcações das regiões que foram extraídas os corpos de prova para as análises de DRX e avaliação da resistência à corrosão.	66
Figura 4.5 – Região onde foi realizado o mapeamento de dureza na face (a) e da raiz da solda (b).	67
Figura 4.6 – Esquema da célula eletroquímica (a) e o eletrodo de trabalho utilizado durante os ensaios eletroquímicos.	69
Figura 5.1 – Imagens de MO da macroestrutura da solda (a), MB (b), RT (c), ZM (d) e AV (e) após ataque químico Behara's.	76
Figura 5.2 – Imagens de MO das regiões BM (a), RT (b), ZM (c) e AV (d).	78
Figura 5.3 – Imagens de MO da macroestrutura da solda (a), MB (b), RT (c), ZM (d) e AV (e) após ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.	81
Figura 5.4 – Imagens de MO com maiores aumentos de cada região soldada, MB (a), ZM (b), RT-ZTMA (c), RT-ZM (d), AV-ZTMA (e) e AV-ZM (f).	85
Figura 5.5 – Imagem de MO da região RT-ZM (a) e da AV-ZTMA (b) indicando as estruturas “dual” de ataque nessas regiões e o exemplo de estrutura “dual” descrita na norma ASTM A763 - prática W (c).	86
Figura 5.6 – Difractogramas de DRX da microestrutura de cada região soldada.	87
Figura 5.7 – Mapeamento de microdureza Vickers da superfície da junta soldada AISD UNS S32760.	88
Figura 5.8 – Curvas de DL-EPR em 3M de HCl para cada região soldada.	90
Figura 5.9 – Imagens de MEV (BSE) das regiões da solda FSW após ensaio de DL-EPR: MB (a), ZM (b), RT (c-d) e AV (e-f).	93

Figura 5.10 – Curva de E_{ocp} e (b) curva de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl das diferentes regiões soldadas.	96
Figura 5.11 – Imagens de MO da superfície de cada região soldada após a polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl.....	98
Figura 5.12 – Curva de E_{ocp} (a) e curva de Polarização potenciodinâmica (b) em 1M de HCl das diferentes regiões soldadas.	101
Figura 5.13 – Imagens de MO da superfície de cada região soldada após a polarização potenciodinâmica me 1M de HCl.....	102
Figura 5.14 – Imagens de MO da superfície de cada região soldada após a polarização potenciodinâmica me 1M de HCl.....	104
Figura 5.15 – Imagem macroscópica da superfície da raiz da solda (a), imagens de MO do MB (b e d) e da região da raiz da solda (c e e).	107
Figura 5.16 – Imagens de MO da macroestrutura da raiz da solda (a), MB (b), raiz (c e d).....	109
Figura 5.17 – Difrátogramas de DRX da microestrutura da região do MB e da raiz da junta soldada.....	110
Figura 5.18 – Mapeamento de microdureza Vickers na superfície da raiz da junta soldada de AISDs UNS S32760.....	111
Figura 5.19 – Curvas de DL–EPR em 3M de HCl para o MB e para a Raiz. ..	113
Figura 5.20 – Imagens de MO do MB (a) e Raiz (B) e imagens de SEM do MB (c) e da Raiz (d) após o ensaio de DL-EPR.	115
Figura 5.21 – Curva de E_{ocp} e (b) curva de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl para o MB e a Raiz.	117
Figura 5.22 – Imagens de MO da superfície do MB e da Raiz após a polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl.....	118
Figura 5.23 – Curva de E_{ocp} (a) e curva de Polarização potenciodinâmica (b) em 1M de HCl para o MB e a Raiz.....	121
Figura 5.24 – Superfície dos corpos de prova após polarização em 1M HCl para o MB (a) e Raiz (b) e imagens de MO da microestrutura resultando do ensaio para o MB (c) e Raiz (d-e).....	122
Figura 5.25 – Desenho esquemático da junta soldada com a identificação das regiões soldadas.....	125

SÍMBOLO E ABREVIações

Letras latinas e abreviações

AID	Aço Inoxidável Dúplex
AIDs	Aços Inoxidáveis Dúplex
AISD	Aço Inoxidável Superdúplex
AISDs	Aços Inoxidáveis Superdúplex
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
AV	Avanço
Cr ₂ N	Nitretos de Cromo
EBSD	Electron Backscattered Diffraction (Difração Retroespalhada de Elétrons)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Raio X por Dispersão de Energia)
FSW	Friction Stir Welding (Soldagem por Fricção e Mistura Mecânica)
IMOA	International Molybdenum Association (Associação Internacional de Molibdênio)
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional para Padronização)
MB	Metal de Base
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscopia ótica
NaCl	Cloreto de Sódio
PCBN	Polycrystalline Cubic Boron Nitride (Nitreto Cúbico de Boro Policristalino)
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number (Número Equivalente de Resistência à corrosão por Pite)
RT	Retrocesso
UNS	Unified Numbering System (Sistema Unificado de Numeração)
ZM	Zona de Mistura

ZTA	Zona Termicamente Afetada
ZTMA	Zona Termo-Mecanicamente Afetada

Letras gregas

α	Fase ferrítica CCC
γ	Fase austenítica de estrutura CFC
χ	Fase chi
σ	Fase sigma
γ_2	Austenita secundária

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis super duplex (AISDs) são ligas bifásicas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni que possuem as fases ferrita e austenita em proporções variando entre 30 e 70% [1]. Essa estrutura combina as vantagens da fase ferrita, com elevada resistência mecânica, e da fase austenita, com excelente tenacidade e resistência à corrosão. A resistência à corrosão dos AISDs é superior à dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex comuns, fazendo com que esses aços sejam aplicados em ambientes altamente agressivos nas indústrias de petróleo e gás, química, de geração de energia e de controle de poluição [2, 3]. Durante a fabricação dos componentes para aplicação nessas indústrias, diversos processos de fabricação são utilizados, sendo a soldagem um desses processos.

A boa soldabilidade dos AISDs permite que esses materiais sejam soldados por fusão ou no estado sólido, porém a aceitação da junta soldada depende inevitavelmente da proporção de fase ferrita e austenita e da não existência de compostos/fases deletérias, como nitretos/carbonetos e intermetálicos, nas diferentes regiões soldadas. Diversos estudos mostraram que as juntas soldadas por fusão apresentaram um desbalanceamento entre as fases ferrita e austenita e precipitações de fases deletérias, causando a degradação da resistência mecânica e da resistência à corrosão dessas juntas soldadas [4–8]. A soldagem no estado sólido por fricção e mistura mecânica, do inglês *Friction Stir Welding* (FSW), é um processo de soldagem que vem se tornando uma alternativa aos processos por fusão por apresentar vantagens como: excelente reprodutibilidade, eliminação de defeitos associados com a fusão e solidificação do metal, menores picos de temperatura e ciclos térmicos, entre outras vantagens [9].

A literatura é rica em trabalhos que utilizaram o processo FSW em AISDs e obtiveram resultados satisfatórios com relação a resistência mecânica. No entanto, a existência de estudos avaliando a resistência à corrosão nesse tipo de junta soldada ainda é bastante escassa e contraditória [10–14]. Dois estudos reportaram um aumento na resistência à corrosão da zona de mistura (ZM) em

relação ao metal de base (MB) após sofrerem um refinamento de grão promovido pelo processamento por fricção e mistura, do inglês *Friction Stir Processing* (FSP) [12, 14]. Resultado semelhante foi observado para o AISD UNS S32750 soldado por FSW em outros dois estudos [10, 11]. Os autores reportaram que a resistência à corrosão similar entre o MB e a ZM nesse AISD foi resultado da não precipitação de fases deletérias e do refinamento de grão na ZM. No entanto, esses mesmos autores observaram um resultado diferente para o AISD UNS S32760 soldado por FSW, onde foi notado uma degradação da resistência à corrosão da ZM em comparação com o MB. Esse resultado foi associado à precipitação de fases deletérias, como nitretos e/ou carbonetos de Cr e fase χ ou σ . Outro estudo reportou que a nucleação de pites ocorreu na região adjacente a região do avanço em uma junta soldada do AISD UNS S32760, fato que foi associado à precipitação de compostos/fases deletérias [13]. Essas considerações indicam que mais estudos sobre o comportamento de corrosão eletroquímica de AISD soldado por FSW devem ser conduzidos não somente para esclarecer essas disparidades presentes na literatura, mas também para viabilizar e expandir a aplicação de tal tecnologia de soldagem em AISDs.

Deve-se mencionar também que a soldagem FSW é assimétrica, fato que resulta em regiões de soldagem [MB, zona termicamente afetada (ZTA), zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e ZM] com microestruturas diferentes para o lado do avanço e do retrocesso, além da microestrutura da raiz da solda e nenhum trabalho da literatura aborda e considera essas regiões durante a discussão de seus resultados. Desse modo, para se caracterizar em profundidade o comportamento de corrosão da superfície da face e da raiz de juntas soldadas por FSW de AISD, é necessário realizar estudos que avaliem e comparem sistematicamente a resistência à corrosão de cada uma dessas diferentes regiões da solda FSW. As considerações mencionadas acima caracterizam a necessidade e a motivação para o desenvolvimento desta Tese de doutorado.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito do processo de soldagem FSW na resistência à corrosão da face e da raiz de uma junta soldada do aço inoxidável super duplex UNS S32760, por meio de técnicas eletroquímicas.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar tal objetivo geral, pretende-se:

- i. Caracterizar as diferentes regiões de soldagem existentes na face e raiz da junta UNS S32760 soldada por FSW por meio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura;
- ii. Caracterizar a resistência mecânica da face e da raiz da junta soldada por meio de mapeamento de microdureza Vickers;
- iii. Determinar o grau de sensitização das diferentes regiões da face e raiz da solda FSW;
- iv. Caracterizar o comportamento de corrosão localizada em meio de cloretos das diferentes regiões da face e raiz da solda FSW;
- v. Caracterizar o comportamento de dissolução anódica em meio ácido contendo cloretos das diferentes regiões da face e raiz da solda FSW.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado a revisão bibliográfica realizada sobre o assunto abordado no trabalho. Inicialmente são descritos o desenvolvimento e evolução dos aços inoxidáveis, e a metalurgia dos aços inoxidáveis super duplexs (AISDs). Posteriormente, são apresentados os principais precipitados formados nos AISDs, a avaliação da resistência à corrosão e a soldagem dos AISDs. Por fim, é abordado a resistência à corrosão de juntas soldadas de AISDs.

3.1 Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplexs (AIDs), como o próprio nome diz, apresentam uma estrutura bifásica, com porcentagens variando entre 30 – 70% entre as fases ferrita e austenita. A proporção entre as fases depende basicamente da composição química e tratamentos térmicos ocorridos durante e após a sua fabricação, onde as melhores propriedades são alcançadas quando se obtêm proporções iguais dessas fases [1]. Além disso, a resistência à corrosão nesses materiais decorre da formação de um filme fino de Cr_2O_3 passivo que se forma após o contato direto do ambiente com a matriz metálica [15].

O surgimento dessas ligas remete a 1927, quando Bain e Griffith publicaram um trabalho sobre estruturas ferríticas/austeníticas. Entretanto, essas ligas só se tornaram comerciais nos anos seguintes com várias indústrias da França, Alemanha, Suécia e Estados Unidos explorando a produção desses aços na forma de fundidos e/ou forjados. Em 1936, tivemos a primeira patente desse aço na França onde foi chamado de Uranus 50 [16]. Esse desenvolvimento foi chamado de primeira geração de AIDs sendo bastante utilizado em vasos de pressões, trocadores de calor e bombas [2]. No entanto, as ligas dessa geração apesar de ter boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, possuíam uma soldabilidade limitada, devido à queda da tenacidade e da resistência à corrosão na ZTA pelo ao aumento da proporção de fase ferrita.

Entre os anos 1960 e 1970, ocorreu um aumento da produção industrial, que fez com que aumentasse o uso e a extração de petróleo e gás. Nesse mesmo período, o níquel (Ni) teve um aumento significativo de preço, praticamente inviabilizando o uso dos aços inoxidáveis austeníticos nessas aplicações. Nessa mesma época, os avanços tecnológicos permitiram um melhor controle de composição química e adição de nitrogênio (N), favorecendo a produção dos AIDs, que veio a ser amplamente utilizado nas indústrias de petróleo e gás. Com a adição de N, elemento fortemente austenitizante, surge no fim dos anos 1970, a segunda geração de AID, onde a principal liga dessa geração é o AID 2205.

Já nos anos 1980, surgiram outras classes de AIDs, os Lean Duplex, com adições menores de molibdênio (Mo), reduzindo o custo, e os Super e Hiper duplex, ligas com maiores teores de elementos de liga para aplicações em ambientes mais agressivos [1]. Como a resistência à corrosão dos AIDs é um fator importante para definir suas aplicações, foi desenvolvido empiricamente uma fórmula para calcular a resistência à corrosão por pites, o Número Equivalente de Resistência ao Pite ou, em inglês, *Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)*, que também foi utilizado para classificar as diferentes classes de AIDs. A equação 3.1 apresenta a fórmula mais completa para calcular o valor do PREN. Essa equação pode ser simplificada dependendo do tipo de AID, onde o valor de tungstênio (W) e mangânes (Mn) pode ser suprimido e o valor de X pode variar entre 16, 20 ou 30 dependendo do tipo de AID [1, 15, 17, 18]. A adição de Cr promove a formação de um filme passivo de Cr_2O_3 que aumenta resistência à corrosão localizada nos AIDs. O Mo aumenta a resistência à corrosão localizada pela supressão de sítios ativos pela formação de hidróxidos ou o íon molibdato. O W contribui para o aumento da resistência à corrosão pela sua absorção no filme passivo, tornando-o mais protetor. O N tem um efeito semelhante ao Cr e Mo, e está presente principalmente no filme passivo formado na fase austenita, aumentando a resistência à corrosão localizada. Já o Mn, tem um caráter negativo para a resistência à corrosão localizada pela probabilidade de formar sulfeto de manganês (MnS) nos AIDs, que seriam sítios preferenciais para nucleação de pites.

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + X\%N - \%Mn \quad (3.1)$$

A partir da fórmula do PREN os AID foram classificados de acordo com a Figura 3.1. Note que os aços inoxidáveis super duplex (AISD) apresentam elevada resistência à corrosão por pites, devido aos valores de PREN entre 40 e 45, e devido a isso, são largamente aplicados em ambientes altamente agressivos, como indústria de óleo e gás, bombas e trocadores de calor, cabos e tubulações, entre outras aplicações [2, 3, 19–21].

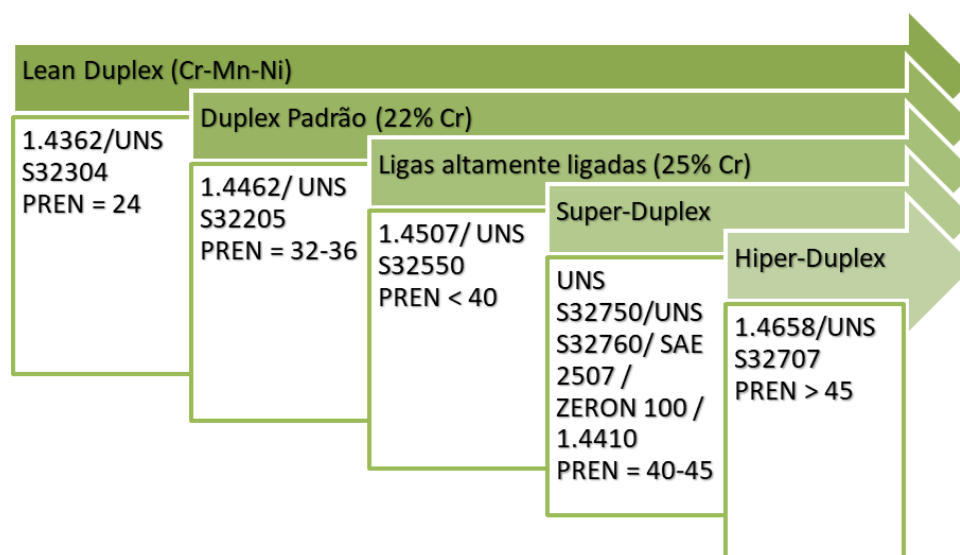


Figura 3.1 – Classificação dos aços inoxidáveis duplex de acordo com o valor de PREN e o teor de elementos de liga (adaptado de [22]).

A classe de AISDs possui de acordo com a norma *unified numbering system* (UNS) dois tipos de AISDs, o UNS S32750 e o UNS S32760, onde a principal diferença entre eles é a adição de W. Além disso, em outras normas, podem ser encontrados com os nomes SAF 2507, Zeron 100, 1.4410, por exemplo. A Tabela 3.1 mostra a composição química especificada na norma ASTM A240 para os AISDs [23]. A partir dessas composições foi calculado o PREN específico para a liga S32750, resultando em um valor de 41, enquanto a liga UNS S32760 obteve um PREN de 42, indicando uma resistência à corrosão localizada levemente superior.

Tabela 3.1 – Composição química (% em massa) dos aços Super Duplex [23].

UNS N°	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	Fe
S32750	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24 - 0,32	1,20	0,5	-	Bal.
S32760	0,03	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,0	0,20 - 0,30	1,00	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	Bal.

3.2 Metalurgia dos aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex fazem parte do sistema Fe-Ni-Cr, apresentando em torno de 60% de Fe com outros 40% em elementos de liga adicionados. A Figura 3.2 mostra o diagrama de fases do sistema Fe-Ni-Cr baseado no teor de Cr e Ni equivalente. O cálculo do Cr equivalente (Cr_{eq}) é descrito na Equação 3.2, enquanto o Ni equivalente (Ni_{eq}) na Equação 3.3 [1]. Para o AISD UNS S32760, os valores calculados podem variar entre 27 e 30 para o Cr_{eq} e entre 10 e 15 para o Ni_{eq} . Esse diagrama de fases evidencia a estrutura bifásico dos AISDs contendo as fases ferrita e austenita.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\% Si + 0,5\% Nb \quad (3.2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\% Mn + 30 (\%C + \%N) \quad (3.3)$$

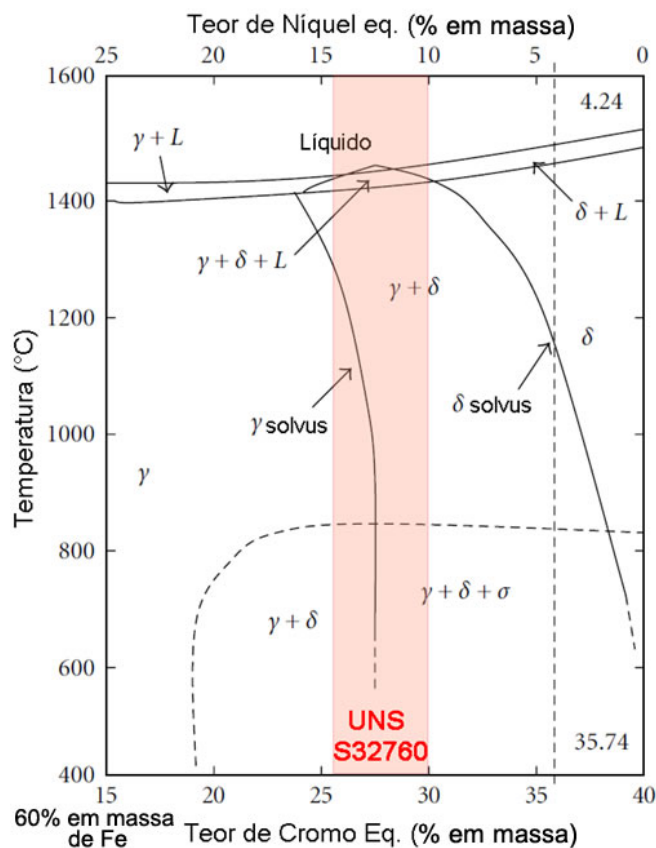


Figura 3.2 – Diagrama de fase do sistema Fe-Ni-Cr para 60% em massa de Fe (adaptado de [24]).

A microestrutura dos AIDs é composta então por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, conforme observado no diagrama de fase (Figura 3.2). A Figura 3.3 mostra as microestruturas típicas para um aço AID laminado a quente em chapas e para um AID fundido. Nota-se a presença de uma textura na microestruturura do material laminado a quente, com grãos alongados ao longo da direção de laminação, enquanto para o material fundido, é possível observar a formação das dendritas de solidificação [1].

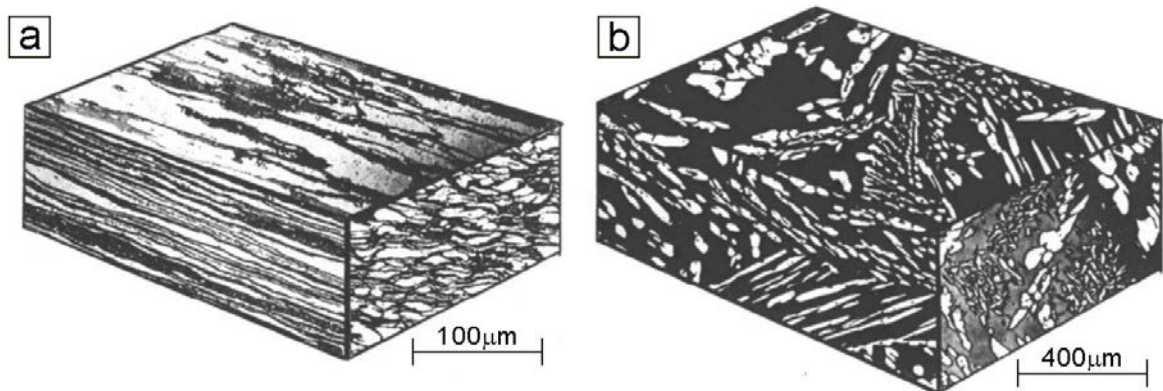


Figura 3.3 – Microestrutura típica para um AISI laminado a quente em forma de chapas (a) e fundido (b) (adaptado de [1]).

No entanto, como os AISIs são ligas complexas com muitos elementos de liga, os diagramas de fase não são a opção mais indicada para prever a microestrutura final do material. O software ThermoCalc® vêm sendo mais utilizado para esse fim ultimamente. A Figura 3.4 mostra o diagrama de estabilidade termodinâmica para o AISI UNS S32760, onde nota-se a fase predominante em temperaturas elevadas é a fase ferrítica. Esse fato mostra que os AISIs solidificam inicialmente em uma matriz ferrítica com a transformação parcial da ferrita em austenita durante o resfriamento. Dessa maneira, as frações volumétricas entre ferrita/austenita está diretamente ligada a composição química e a temperatura de solubilização dessas ligas [19]. Apesar das melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão serem alcançadas quando as frações volumétricas das fases forem iguais, dependendo da aplicação é possível encontrar variações entre 40% e 60% de fase ferrita. A fase ferrita possui uma elevada resistência mecânica e é rica nos elementos Cr e Mo, enquanto a fase austenita possui uma excelente tenacidade e ductilidade e apresenta maiores teores de Ni, Mn e N [7]. Além disso, nota-se que em temperaturas abaixo de 1020°C inicia o aparecimento de intermetálicos, como a fase sigma, e de compostos inorgânicos cerâmicos, como os nitretos e carbonetos de Cr.

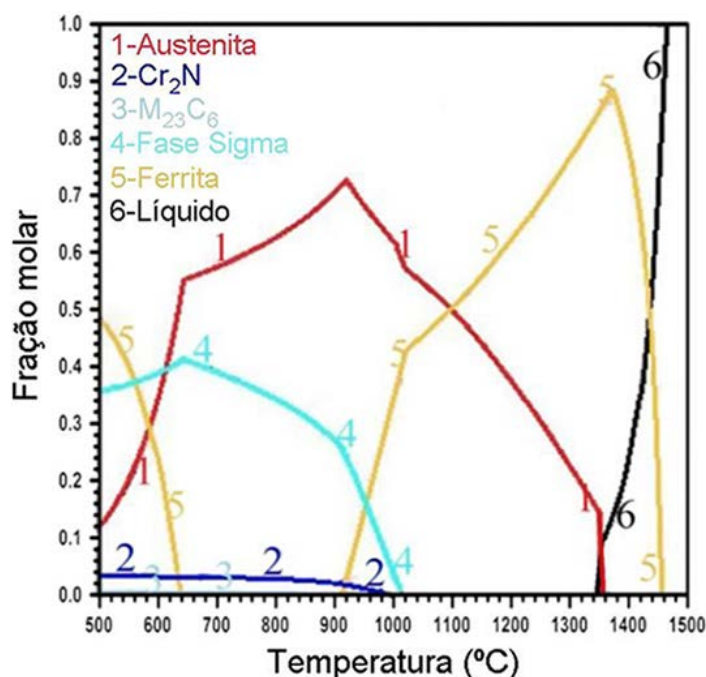


Figura 3.4 – Diagrama de estabilidade termodinâmica ThermoCalc® (adaptado de [25]).

Segundo a norma ASTM A480 a temperatura de solubilização indicada para os AISDs é no mínimo de 1100°C seguido de um rápido resfriamento e água [26]. Nessa temperatura, segundo a Figura 3.4, a proporção de fase deveria ser de 50%, entretanto, isso não é observado para alguns estudos reportados na literatura. Liu et al. [27], avaliando a resistência à corrosão por pites no AISD UNS S32750 solubilizado em temperaturas variando 950 e 1200°C, observaram uma fração volumétrica de fase ferrita de aproximadamente 64% na temperatura de 1100°C. Segundo os autores, essa diferença entre o diagrama de estabilidade termodinâmica e os resultados obtidos podem ter sido causado pela partição desigual de elementos de liga durante o tratamento térmico ou por inclusões. Já Li et al. [28], avaliando o efeito de solubilização na evolução microestrutural, comportamento de precipitação e nas propriedades do AISD UNS S32750, observaram uma fração de fase ferrita de aproximadamente 58% após tratamento de solubilização em 1100°C. Enquanto Tan et al. [29], avaliando o efeito da temperatura de solubilização na resistência à corrosão por pites no AISD UNS S32750, observaram que nessa temperatura a fração volumétrica de fase ferrita era de 53%. Embora estes estudos obtiveram valores diferentes de

fração volumétrica para temperaturas semelhantes, todos eles notaram um aumento da proporção de fase ferrita conforme a temperatura aumentava de 900°C até 1300°C, corroborando com a Figura 3.4. Para a resistência à corrosão, um aumento da fração de fase ferrita promove uma diluição do Cr e do Mo presente na matriz ferrítica, ao mesmo tempo que enriquece de Ni e N a fase austenita, causando uma redução do valor do PREN da ferrita e um aumento do PREN na fase austenita, fato que favorece a corrosão galvânica nos AISDs.

Liu et al. [27] observaram que a variação do tempo de solubilização (20 – 60min) em uma mesma temperatura resultava em proporções de fase e resistência à corrosão diferentes para o AISD UNS S32750, onde notaram que o melhor tempo seria de 35 min para uma temperatura de 1050°C. Segundo os autores, esse resultado aconteceu pela proximidade nos valores de PREN nessa condição de tempo e temperatura de tratamento.

Já Tan et al. [29], ao avaliar o efeito da temperatura de tratamento de solubilização em AISDs S32750 na temperatura crítica de pite (TCP), observaram que a maior TCP foi obtida em temperaturas de 1080°C, fato que foi associado a proximidade dos valores de PREN entre as fases. Além disso, o aumento da temperatura de tratamento causou uma redução na TCP, resultado da corrosão galvânica entre as fases e o menor valor de PREN da ferrita.

Ha et al. [18], avaliando a relação entre fração de fase e resistência à corrosão por pites em AISDs, observaram que a melhor resistência à corrosão por pites ocorreu quando a fração da fase ferrita era de 56%, fato que foi relacionado a menor taxa de corrosão galvânica entre as fases. Essa proporção de fase foi obtida em 1195°C, temperatura bem superior ao dos outros estudos, que obtiveram essa proporção em temperaturas entre 1050°C e 1080°C.

Li et al. [28] observaram que acima de 1050°C ocorria a precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N) na fase ferrita e conforme a temperatura aumentava, a precipitação também aumentava. Os autores reportaram o aumento da solubilidade do N e da maior proporção de fase ferrita com o aumento da temperatura de solubilização possibilitou que o N não tivesse tempo suficiente para difundir até a fase austenita devido o rápido resfriamento, precipitando em Cr_2N .

Shen et al. [30], avaliando o efeito da proporção de fase ferrita e precipitados na resistência à corrosão do AISD UNS S32750 em diferentes temperaturas de solubilização, notaram que a variação da fração volumétrica de fase ferrita influenciava na resistência à corrosão do AISD. Os autores variaram as temperaturas de solubilização que variaram entre 900°C até 1300°C e analisaram a influência nas frações volumétricas de fase ferrita, partição de elementos (Cr, Mo e Ni) e polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl. Após isso, os autores propuseram três condições para melhor compreender a influência dos precipitados e da fração de fase ferrita na resistência à corrosão. A Figura 3.5 mostra as microestruturas corroídas após ensaios de polarização potenciodinâmica em cada temperatura de solubilização e a ilustração mostrando a relação entre a microestrutura inicial e após o ensaio eletroquímico. Segundo os autores, a primeira condição corresponde a temperatura de solubilização entre 900°C e 950°C e está relacionada com a precipitação de fase sigma, que favoreceu uma corrosão intergranular nos contornos de fase ferrita/austenita. Nessa condição a fração volumétrica de fase ferrita calculada iniciou em 15% a 900°C e atingiu 30% a 950°C. A segunda condição, corresponde a tratamentos de solubilização entre 1000°C e 1150°C, o material não sofreu ataques de corrosão, apresentando excelente resistência à corrosão. Nessa condição, a fração de fase ferrita calculado variou aproximadamente entre 49% até 62%. Já a terceira condição, que corresponde a temperaturas de solubilização acima de 1150°C até 1300°C, foi relacionada pelos autores a precipitação de Cr₂N e por uma possível diluição do Cr e Mo na fase ferrita devido ao aumento da sua fração volumétrica, que passou de 62% e atingiu 80% a 1300°C. Essa diluição causou uma redução do PREN da fase ferrita, enquanto o PREN da fase austenita aumentou, devido a redução da fração volumétrica e aumento do N nessa fase. Já a precipitação de Cr₂N foi observada no interior dos grãos de fase ferrita e nos contornos de sub-grãos ou dentro dos grãos de ferrita, fato que foi associado a dificuldade do N se difundir do centro dos grãos ferríticos até a fase austenita durante o rápido resfriamento em água.

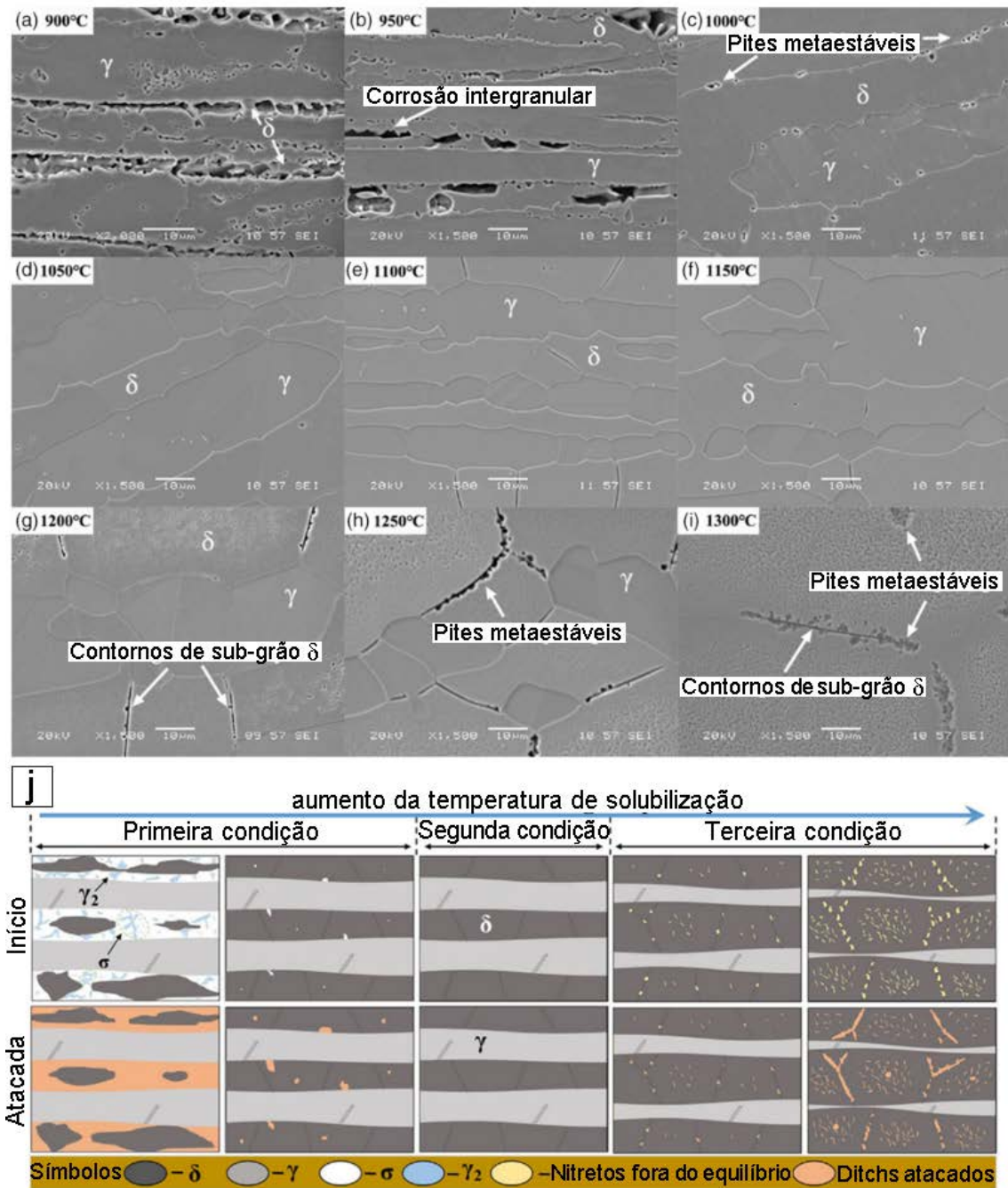


Figura 3.5 – Imagens de MEV das microestruturas corroídas em diferentes temperaturas de solubilização: 900°C (a), 950°C (b), 1000°C (c), 1050°C (d), 1100°C (e), 1150°C (f), 1200°C (g), 1250°C (h), 1300°C (i); Ilustração esquemática das condições microestruturais iniciais e após ataque nas diferentes temperaturas de solubilização (j).

3.3 Precipitação de fase nos aços inoxidáveis super duplex

Os diferentes tipos de elementos de liga adicionados nos aços inoxidáveis favorecem a precipitação de diversos intermetálicos nesses materiais, conforme Figura 3.6. Especialmente para os aços inoxidáveis super duplex, as fases que foram observadas foram: Fase σ , Cr_2N , CrN , austenita secundária, fase χ , fase R, fase π , M_7C_3 , M_{23}C_6 , fase ϵ , fase τ e α' (decomposição espinoidal) [3].

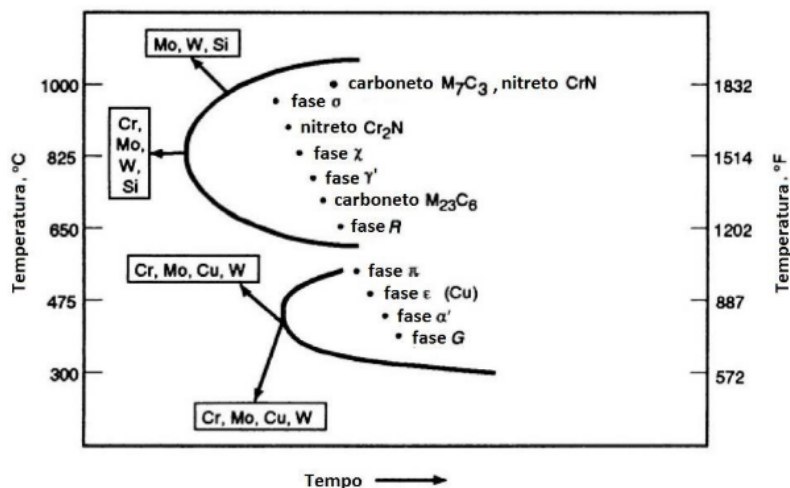


Figura 3.6 – Diagrama TTT esquemático para aços inoxidáveis duplex [19].

Como existe uma grande variedade de AIDs, um diagrama TTT mais específico para a liga em estudo se faz necessária. Para uma melhor compreensão dos fenômenos de transformação de fases que podem ocorrer durante o processo de resfriamento, a Figura 3.7 apresenta o diagrama TTT para o AISD SAF 2507 (a) e um destaque das reações em alta temperatura (b). Nota-se que os precipitados que podem ser formados para essa liga são fase σ , χ , Cr_2N , γ_2 em altas temperaturas e tempos relativamente curtos, R em temperaturas intermediárias e a decomposição espinoidal em baixas temperaturas, ambos em tempos de tratamento térmicos mais prolongados. Além disso, observa-se uma sobreposição da precipitação de fases, sugerindo a possibilidade da nucleação simultânea dessas fases.

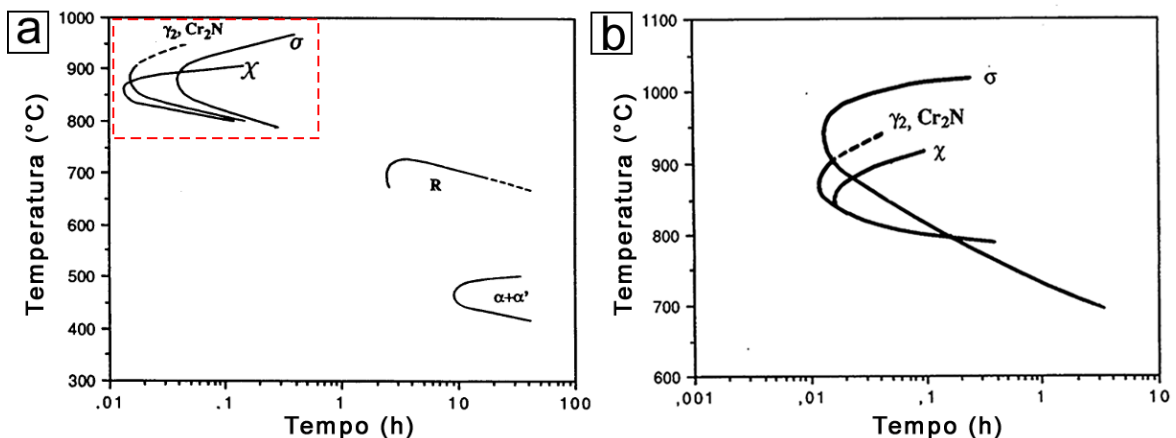


Figura 3.7 – Diagrama TTT para o AISD SAF 2507 (a) e a região em alta temperatura e tempos relativamente curtos em destaque (b) (adaptado de [3, 31]).

3.3.1 Fase sigma

Essa fase intermetálica é rica em Cr e Mo precipitando em temperaturas entre 600 e 1000°C [1, 32]. Segundo Hosseini et al. [33], avaliando o diagrama TTT de aços inoxidáveis super duplex soldados, observaram que a fase σ precipitava mais rapidamente entre 750 e 900 °C, e obtendo 1% de fase σ em menos de 60 s e 3,2% após 60 s na temperatura de 780°C. Algumas diferenças de cinética de precipitação de fases pode ocorrer devido a diversos fatores, como razão inicial entre as fases ferrita/austenita, composição química e taxa de aquecimento até a temperatura do patamar de permanência. Para AISDs não soldados, o nariz da curva do diagrama TTT pode ser 100 °C mais quente, corroborando com a temperatura de 900°C reportados na literatura para a precipitação dessa fase nos AISDs [1].

Como os AISDs possuem elevadas quantidades de Cr e Mo, a presença dessa fase nessas ligas são comuns. A precipitação dessa fase ocorre preferencialmente nos contornos de grão ferrita/austenita [1]. A presença dessa fase nos AID reduz a resistência mecânica, assim como promove a formação de regiões empobrecidas em Cr degradando a resistência à corrosão intergranular nos AIDs [34].

Alguns estudos reportaram que a precipitação dessa fase é diferente nos processos de têmpera e de revenimento. No caso da têmpera, para ocorrer a precipitação dessa fase é necessário um resfriamento lento, com taxas inferiores a 1°C/s , enquanto no revenimento, o tempo para a formação dessa fase é atingido mais rapidamente, tornando mais favorável à sua precipitação [32, 35, 36].

3.3.2 Fase Chi

Essa fase intermetálica também se forma em temperaturas variando 700 e 900°C , assim como a fase σ . A sua formação precede a fase σ , ocorrendo a transformação da χ em σ com a continuação do tratamento térmico, conforme Figura 3.8 [37]. A distinção entre essas fases ocorre pela maior quantidade de Mo presente na fase χ em relação a fase σ [34]. A sua precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grãos ferrita/austenita, crescendo para dentro dos grãos ferríticos. Essa fase também afeta negativamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AIDs [1].

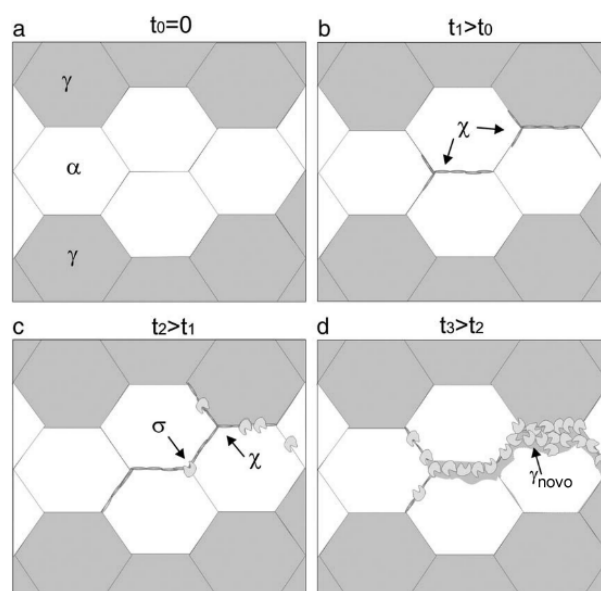


Figura 3.8 – Representação esquemática da precipitação da fase χ nos AID (adaptado de [38]).

3.3.3 Austenita secundária (γ_2)

A austenita secundária geralmente se forma pelo reaquecimento da austenita, podendo se formar rapidamente através de diferentes mecanismos dependendo da temperatura de reaquecimento [1, 39]. Abaixo de 650°C, a γ_2 apresenta uma composição semelhante a ferrita, sugerindo uma transformação adifusional (semelhante a formação martensítica). Já a temperaturas entre 650°C e 800°C, ocorre o processo da formação da austenita de Widmanstätten devido ao favorecimento do processo difusional. Essa austenita apresenta maiores concentrações de Ni que a matriz ferrítica, porém a concentração de Cr e N é consideravelmente inferior a austenita primária [1].

Entre temperaturas de 700 a 900°C, a reação eutetóide $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ ocorre com a γ_2 absorvendo Ni e rejeitando Cr e Mo, o que favorece a formação de fases ricas nesses elementos como a fase σ . O surgimento dessa fase ocorre preferencialmente nos contornos de fase ferrita/austenita e promove a formação de regiões empobrecidas em Cr, reduzindo a resistência à corrosão intergranular [3]. Em temperaturas mais elevadas, entre 1000 e 1200°C, a formação da γ_2 ocorre a partir dos Cr_2N existentes nas interfaces ferrita/austenita que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, promove alterações na composição química da ferrita possibilitando a formação da γ_2 , como ilustrado na Figura 3.9 [39].

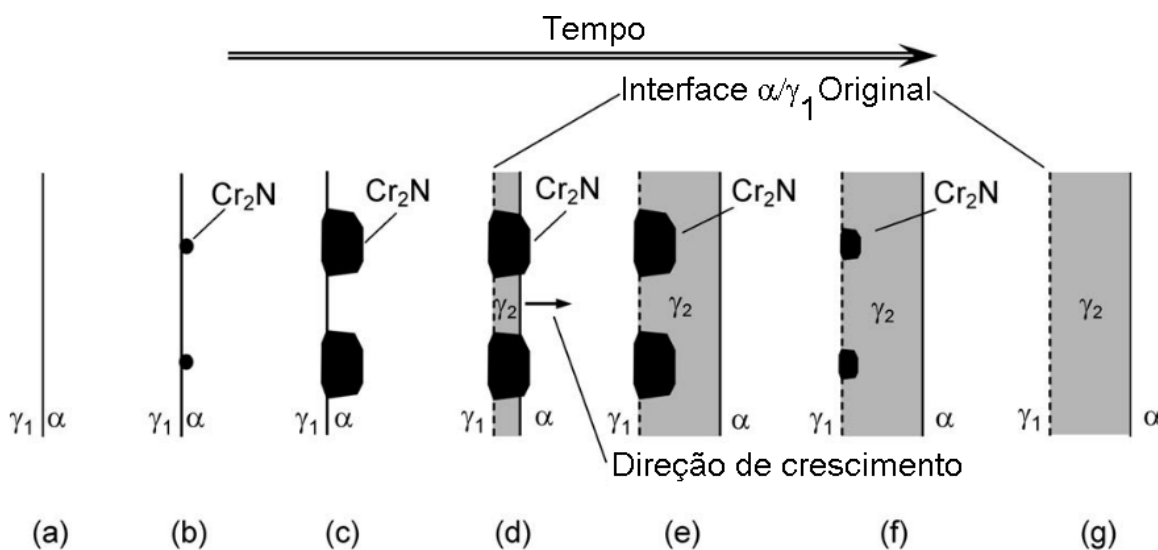


Figura 3.9 – Representação esquemática do mecanismo cooperativo da precipitação de nitretos de Cr e austenita secundária na interface α/γ mostrando a evolução dos constituintes microestruturais na interface α/γ_1 durante o reaquecimento entre temperaturas de 900°C e 1100°C em até qual temperaturas (adaptado de [39]).

3.3.4 Nitretos de Cr

O aumento da adição de N como elemento de liga, principalmente nos AISDs, tornou mais comum a precipitação de compostos inorgânicos cerâmicos, como o CrN e o Cr₂N nesses materiais. Existem os nitretos de Cr formados através de tratamentos isotérmicos, que ocorre entre 700 e 900°C, e os nitretos formados a partir do rápido resfriamento a partir de temperaturas elevadas, pode ser chamados de nitretos “fora do equilíbrio”. Na literatura há relatos da formação desse tipo de precipitados durante o resfriamento rápido em temperaturas acima de 1040°C até 1300°C [3, 40].

Os nitretos de Cr formados a partir de tratamentos isotérmicos podem ocorrer de maneira intergranular nos contornos de fase ferrita/ferrita e ferrita/austenita, podendo ou não ocorrer de maneira concomitante a formação da γ_2 , fato que resulta na degradação da resistência à corrosão do AISDs. Já os nitretos de Cr resfriados rapidamente são formados a partir da aplicação de uma taxa de resfriamento suficientemente alta para impedir ou dificultar a difusão do

N da ferrita supersaturada nesse elemento que foi formada através do aumento da solubilidade do N nessa fase em altas temperaturas [32, 41]. A precipitação desse intermetálico ocorre principalmente no centro dos grãos ferríticos ou nos contornos de grão ferrita/ferrita, que pode ser de baixo ângulo ou alto ângulo, pois estas regiões atuam dificultando ou impedindo a difusão do N para a fase austenita [30, 40]. A Figura 3.10 mostra a precipitação dos Cr_2N precipitados de maneira isotérmica (a) e resfriados rapidamente (b).

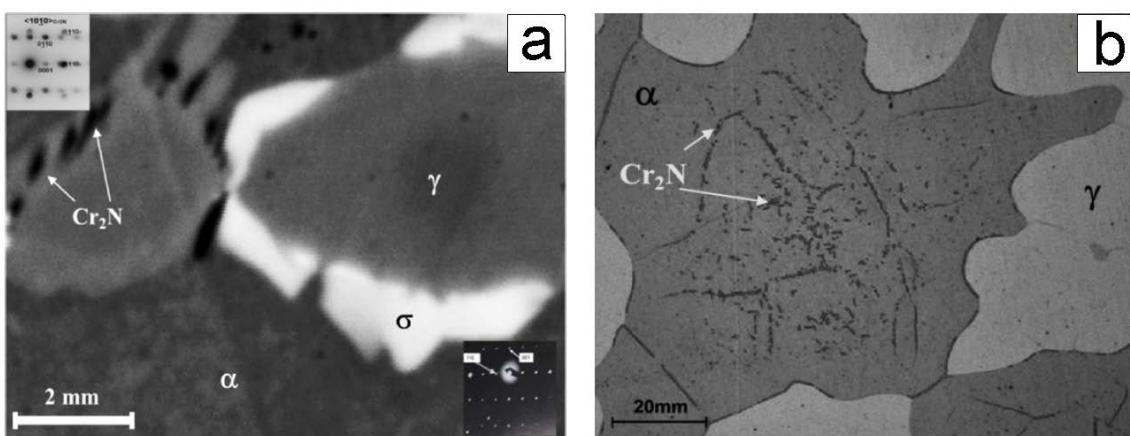


Figura 3.10 – Típicos precipitados de σ e Cr_2N isotérmicos e Cr_2N resfriados rapidamente (adaptado de [2]).

Além disso, o tamanho dos grãos e da taxa de resfriamento são fatores importantes para possibilitar a precipitação dos nitretos de Cr resfriados rapidamente. Pettersson et al. [42], avaliando a precipitação de nitretos de Cr em AISDs, observaram uma influência do tamanho de grão e da taxa de resfriamento na precipitação de Cr_2N resfriados rapidamente. Para isso, realizaram diferentes resfriamentos rápidos (taxas de resfriamentos entre 20°C/s e 100°C/s) a partir de temperaturas elevadas (1100 até 1250°C), realizando simulações termodinâmicas e avaliando a microestrutura resultante por imagens de MO, MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores observaram que a concentração de N no centro de grãos ferríticos com $40\ \mu\text{m}$ de espaçamento austenítico submetidos a um resfriamento rápido (50°C/s e 100°C/s) era de 2,8 a 3,4 vezes maior que a concentração de equilíbrio na temperatura de 1000°C ($1273\ \text{K}$), enquanto que para um grão com $20\ \mu\text{m}$ de

espaçamento austenítico essa concentração era de 2,1 a 2,4 vezes maior, conforme mostrado na Figura 3.11 [42]. Os autores ainda comentaram que esse resultado mostra que quanto maior for o tamanho de grão ferrítico, maior a probabilidade de precipitação de Cr_2N durante um rápido resfriamento a partir de temperaturas elevadas.

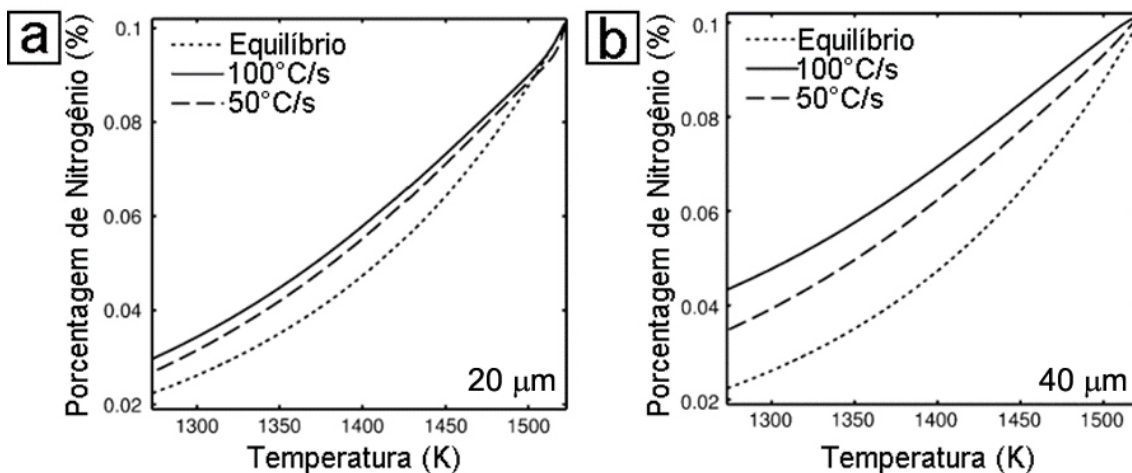


Figura 3.11 – Simulações do Dictra® mostrando a porcentagem de N no centro de grãos ferríticos com 20 μm (a) e 40 μm (b) de espaçamento austenítico em função da temperatura para duas taxas de resfriamentos diferentes (adaptado de [42]).

3.3.5 Carbonetos

A presença de carbono (C) nos aços inoxidáveis é indesejável por conta da formação dos carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) que afeta consideravelmente a resistência à corrosão intergranular. No entanto, o C sempre está presente, mesmo que de maneira residual. A precipitação de M_7C_3 ocorre em temperaturas entre 950°C e 1050°C enquanto o M_{23}C_6 precipita rapidamente entre 650 °C e 950°C, podendo ser observado após um minuto a 800°C em aços contendo teores iguais ou maiores a 0,03% em massa de C [1, 41]. Ambos os precipitados são observados preponderantemente nas interfaces ferrita/austenita, mas também podem ocorrer a precipitação nos contornos ferrita/ferrita e austenita/austenita [3].

3.3.6 Fase pi

A formação dessa fase ocorre dentro dos grãos em temperaturas que variam de 500 a 600°C após tratamentos isotérmicos durante longos períodos de tempo e contribui para a fragilização e redução da resistência à corrosão por pites [3].

3.3.7 Fase R

A formação dessa fase ocorre após longos tempos de tratamento isotérmico em temperaturas entre 550 e 650°C e pode ocorrer nos contornos ou no interior dos grãos. Essa fase também é chamada de fase de Laves e é rica em Mo, apresentando uma estequiometria do tipo Fe_2Mo [3].

3.4 Avaliação da resistência à corrosão

Os AISD possuem elevada resistência à corrosão devido aos elementos de liga adicionadas, que resultam em um alto valor de PREN, entre 40 e 45. Entretanto, como vimos na seção anterior, são justamente estes elementos de liga que, sob determinadas condições, formam diferentes fases intermetálicas e/ou compostos inorgânicos cerâmicos que podem prejudicar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas.

Para avaliar a influência da precipitação de fase na resistência à corrosão existem diferentes técnicas, cada uma indicada para um ou mais tipos de corrosão. Um dos principais tipos de corrosão que podem ocorrer nos AISD são corrosão intergranular, corrosão por pites e corrosão generalizada [15]. A análise desses tipos de corrosão podem ser realizadas por ensaios de imersão ou por ensaios eletroquímicos, sendo este último o escolhido pela possibilidade de obter resultados mais rápidos e permitir avaliações localizadas [43]. Dessa maneira, essa seção irá abordar as técnicas utilizadas para avaliar corrosão intergranular,

corrosão por pites e corrosão generalizada durante o desenvolvimento do presente projeto de tese.

3.4.1 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva nos contornos de grãos devido alterações de composição química ou de microestrutura que podem ocorrer durante tratamentos térmicos inadequados e/ou soldagem. Esse tipo de corrosão é muito comum em aços inoxidáveis austeníticos com concentração de carbono acima de 0,03% em massa e que foram reaquescidos após solubilização em temperaturas inadequadas por um tempo suficiente, permitindo a formação dos carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) pela difusão do carbono para essas regiões ao mesmo tempo que impede a redifusão do Cr da matriz austenítica para regiões adjacentes aos carbonetos, fato que resulta em regiões empobrecidas em Cr, fenômeno que é conhecido como sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos [44]. Nos AISDs, existem diversas fases intermetálicas que podem precipitar nos contornos de grão, fato que foi abordado na seção anterior, o que torna possível a ocorrência de corrosão intergranular nesse tipo de material [15, 45–47].

Uma maneira de avaliar a sensitização dos AISDs de maneira rápida, qualitativa e de maneira não destrutiva é a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética na versão de ciclo duplo, conhecida como DL-EPR (*Double loop – electrochemical potentiokinetic reactivation*) [34]. O método consiste em polarizar no sentido anódico a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) até o material se tornar passivo, onde a varredura é então invertida para o sentido catódico e o ensaio é finalizado quando o potencial atingir novamente o E_{corr} . A inversão do sentido catódico, permite verificar se ocorreu uma reativação, quebra do filme passivo, que acontecerá caso existe alguma região sensitizada [48]. A Figura 3.12 mostra o pico de corrente obtido durante a ativação (I_a) e o pico de corrente associado à reativação (I_r).

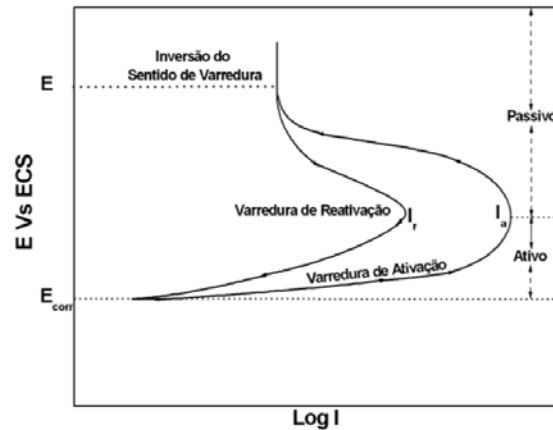


Figura 3.12 – Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potencinética de ciclo duplo (DL-EPR) para um material sensibilizado [49].

A partir da razão I_r/I_a obtém-se o grau de sensibilização da amostra ensaiada. Como cada aço inoxidável apresenta uma resistência à corrosão distinta, as soluções utilizadas durante a realização do DL-EPR também devem ser escolhidas baseadas no tipo de aço inoxidável em estudo. A norma ISO 12732 indica a utilização de uma solução de 3 M HCl para os AISDs [50].

3.4.2 Corrosão generalizada

A corrosão generalizada também é conhecida como corrosão uniforme, onde o ataque de corrosão ocorre de forma homogênea sobre toda a superfície do material. Para materiais que se passivam, ie., que tem a capacidade de formar um filme de óxido protetor, como os aços inoxidáveis, esse tipo de corrosão ocorre em ambientes específicos onde existem a presença de ácidos e bases fortes em concentrações elevadas, resultando na redução ou elevação do pH da solução para valores extremos [15, 51].

A avaliação eletroquímica desse tipo de corrosão em AISDs pode ser realizada através da técnica de polarização potenciodinâmica. Essa técnica é bastante utilizada para os AIDs e consiste em efetuar uma varredura no sentido anódico monitorando a densidade de corrente em uma solução que permite o material estar ativo, ou seja, sem filme passivo sobre sua superfície, entre um intervalo de potencial pré-determinado, de acordo com a Norma ASTM G5 [52].

A Figura 3.13 apresenta uma curva esquemática de polarização potenciodinâmica para um aço inoxidável em meio ácido. Nota-se, inicialmente, um trecho catódico abaixo do E_{corr} , seguido por um trecho onde o material permanece ativo, sofrendo dissolução até atingir uma densidade de corrente limite (J_{crit}) a um dado potencial, chamado de potencial de proteção primário (E_{prot}), onde inicia-se o processo de passivação do aço inoxidável. Esse ponto é chamado de transição ativo-passivo. Após um período de crescimento do filme passivo de Cr_2O_3 , o material se torna passivo obtendo uma densidade de corrente constante (J_{pass}) mesmo com o aumento do potencial aplicado, até atingir um potencial, chamado de potencial de quebra do filme passivo (E_{br}), onde novamente ocorre um aumento significativo da densidade de corrente (região transpassiva). Nessa região, reações de dissolução do filme passivo de Cr_2O_3 e da evolução de oxigênio começa a acontecer, resultando no aumento da densidade de corrente. O óxido de Cr, Cr_2O_3 , se dissolve formando íons cromato CrO_4^{2-} e a água pode dissociar em $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ em meios básicos ou $\text{O}_2 + \text{H}^+$ e e^- em meios ácidos.

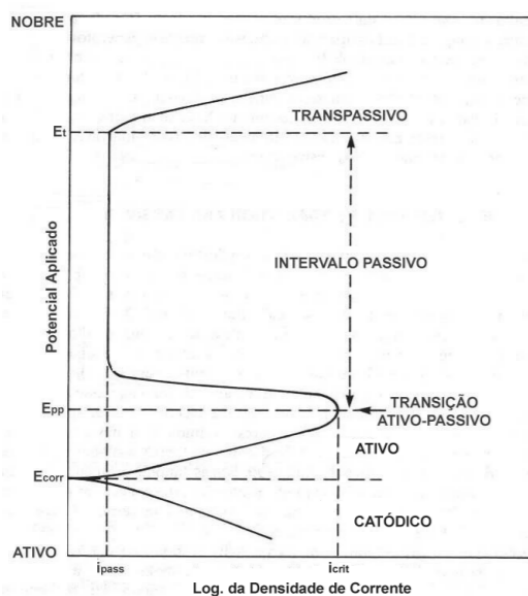


Figura 3.13 – Curva de polarização esquemática para um aço inoxidável em solução ácida (adaptado do [15]).

A partir da curva de polarização potenciodinâmica é possível calcular a taxa de corrosão através do método de extrapolação de Tafel [53]. Para isso, tanto o trecho anódico como o trecho catódico da curva de polarização devem estar sobre controle por ativação, possuir linearidade por pelo menos uma década e o material apresentar uma superfície ativa. Estas condições podem ser atingidas durante a polarização potenciodinâmica em diversos ambientes, um deles é o ambiente ácido. O cálculo consiste em ajustar uma reta no trecho linear do braço catódico e/ou anódico e a partir do ponto de intersecção ou com a ajuda de uma reta horizontal no E_{corr} obter a densidade de corrente de corrosão (J_{corr}). A equação 3.4 apresenta a fórmula utilizada para calcular a taxa de corrosão em curvas de polarização potenciodinâmica em meio ácido.

$$TC_{mpy} = \frac{0,13002 \times J_{corr} \times E_w}{\rho} \quad (3.4)$$

Onde o E_w é peso equivalente da liga, para os AISDs esse número é 27,92, ρ é a densidade da liga, para o AISDs esse número é 7,8 g/cm³. Como o AISD é uma liga a base de ferro, os valores de E_w e ρ podem ser considerados os mesmos para o elemento ferro puro.

3.4.3 Corrosão por pites

A corrosão por pites é um processo corrosivo localizado que consiste na quebra do filme passivo formado na superfície do material em um ambiente específico. Essa quebra ocorre principalmente quando nesse ambiente existe espécies aniônicas agressivas, em particular, os íons cloreto. A corrosão por pites depende de fenômenos relacionados a microestrutura do material e ao ambiente que ele está sendo exposto, não iremos abordar esses fenômenos pois já existem trabalhos na literatura que abordaram de maneira muito ampla todos esses fenômenos e os relacionaram a corrosão por pites [54, 55].

Como se trata de uma corrosão localizada, a corrosão por pites pode corroer pontualmente o componente enquanto o resto da estrutura permanece intacta, por isso, é um tipo de corrosão perigosa. Além disso, a corrosão por pites

é um processo autocatalítico, ou seja, após atingida as condições necessárias para o pite nuclear e se propagar, o próprio pite cria condições para que a dissolução do metal continue ocorrendo de maneira espontânea [15].

Para avaliar a resistência à corrosão por pites, um dos métodos mais simples e utilizados são as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica. A Figura 3.14 mostra uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica para um aço inoxidável em um ambiente neutro com íons Cl^- , onde é possível observar que o potencial de pite (E_{pite}) é caracterizado por um aumento brusco e repentino da densidade de corrente. Já o potencial de proteção (E_{prot}) é determinado durante a varredura no sentido catódico, quando a curva descendente cruza a curva ascendente. O método consiste, de acordo com a norma ASTM G61 [56], em realizar um polarização potenciodinâmica no sentido anódico a partir de um potencial pré-determinado até atingir uma densidade de corrente específica, revertendo-se a direção de varredura de potencial logo após atingir essa densidade de corrente. Com isso, geralmente a densidade de corrente começa a diminuir e a varredura no sentido catódico é mantida até atingir um potencial pré-determinado.

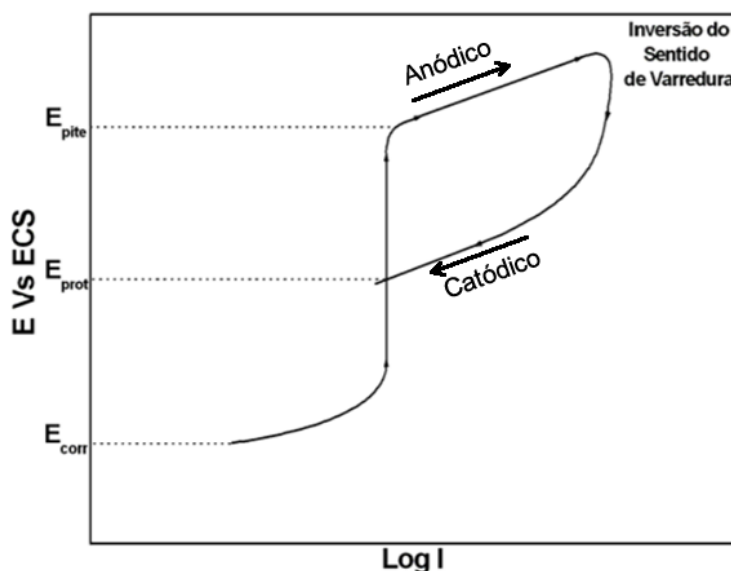


Figura 3.14 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica esquemática mostrando o E_{pite} e o E_{prot} para um aço inoxidável [49].

Nos aços inoxidáveis duplex, devido a sua estrutura complexa, vários fatores podem alterar a resistência à corrosão por pites. A presença de sulfeto de manganês (MnS), fases sigma e chi, carbonetos e nitretos de Cr são fases intermetálicas e compostos inorgânicos cerâmicos que reduzem a resistência à corrosão por pites nesses materiais [15]. Esses compostos podem formar regiões adjacentes que são empobrecidas em Cr, resultando em uma região favorável a nucleação de pites ou a formação de células galvânicas na interface entre tais partículas e a fase ferrita ou austenita, possibilitando a corrosão localizada. Outro fator é o desbalanceamento da proporção de fase entre austenita e ferrita que pode ocorrer por tratamentos térmicos ou durante o processo de soldagem [27–30, 57]. Esse fato pode resultar em um desbalanceamento do valor do PREN entre as fases, favorecendo a corrosão galvânica na interface e a nucleação dos pites nessa região.

3.5 Soldagem dos Aços inoxidáveis super duplex

Os aços inoxidáveis super duplex são aplicados em diversos componentes em indústrias de petróleo e gás, usinas de dessalinização, equipamentos de controle de poluição, entre outras possibilidades em ambientes altamente agressivos. Para fabricar esses componentes são utilizados diferentes processos de fabricação, entre eles, a soldagem. Esse processo é de grande importância para a união de diversos componentes, como tubulações e chapas. Esses componentes são geralmente soldados por fusão e apresentam uma boa resistência à formação de trincas a quente. No entanto, os maiores problemas relacionados a soldagem dos AISDs é o desbalanceamento das fases e a precipitação de fases intermetálicas, reduzindo a resistência à corrosão e a tenacidade da junta soldada. Com a intenção de diminuir esses problemas, a Associação Internacional do Molibdênio (IMOA) divulgou um guia prático para a fabricação de AIDs, onde sugeriu que um aporte térmico para a soldagem dos AISDs deveria estar entre 0,3 – 1,5 kJ/mm, independentemente do processo de soldagem utilizado [16]. Entretanto, mesmo com essa padronização e a utilização de aportes térmicos dentro desses limites, diversos estudos

reportaram problemas relacionados a desbalanceamento de fases, precipitação de fases deletérias, variações de composição química entre as fase em juntas soldadas de AISDs [4–8].

Paulraj et al. [5], avaliando o efeito dos parâmetros de soldagem na resistência à corrosão por pites em juntas soldadas de AIDs e AISDs soldados por *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW), observaram que a soldagem com baixa energia de soldagem (menor que 1,15 kJ/mm) resultava em uma microestrutura com menor fração de austenita secundária e fases intermetálicas que a resultante do processo com maior energia de soldagem (maior que 1,15 kJ/mm), resultando em uma maior resistência à corrosão por pites em um ambiente contendo 1M de NaCl.

Já Lopes et al. [7], avaliando a influência do processo de soldagem GTAW nas propriedades mecânicas e comportamento de resistência à corrosão por pites em juntas soldadas de SAF 2507, observaram que a utilização de uma energia de soldagem da ordem de 0,633 kJ/mm promoveu um aumento da fração de fase austenita na região soldada, uma redução da tenacidade e uma menor resistência à corrosão devido a maior perda de massa após imersão em cloreto férrico (FeCl_3). Os autores reportaram que mesmo com o aumento da fração de fase austenita, os grãos ferríticos cresceram causando a redução da tenacidade, enquanto que o desbalanceamento entre as fases promoveu uma partição de elementos de liga, alterando os PREN das fases ferrita (menor) e da austenita (maior), favorecendo a corrosão galvânica.

Ramkumar et al. [8], avaliando a metalurgia e as propriedades mecânicas do AISD UNS S32750 soldado por feixe de elétrons, observaram que a soldagem com 0,1425 kJ/mm resultou em uma proporção de fase ferrita entre 55 e 59%, além de uma melhor resistência mecânica e nenhuma precipitação de fase intermetálicas e/ou compostos inorgânicos cerâmicos. Mesmo a soldagem por feixe de elétrons utilizando um baixo aporte térmico, fato que reduz o efeito do ciclo térmico nas mudanças microestruturais e nas propriedades da junta, a união dos materiais nesse tipo de soldagem ainda ocorre por fusão, tornando possível que as juntas soldadas sofram por problemas tradicionais relacionados

a solidificação, como porosidade, trincas, inclusões, falta de preenchimento, microestrutura bruta de fusão, etc.

A partir dos trabalhos reportados acima, nota-se que a soldagem por fusão, mesmo utilizando os parâmetros adequados, ainda apresenta desbalanceamento entre as fases ferritas e austenita, formação de fases intermetálicas e/ou compostos inorgânicos cerâmicos, crescimento de grão, que afetam diretamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [58].

O processo de soldagem por fricção e mistura mecânica ou *Friction Stir Welding* (FSW) é uma alternativa para reduzir ou evitar os problemas oriundos da soldagem por fusão. A união dos materiais através desta técnica é realizada no estado sólido, evitando ou minimizando o comprometimento do balanço microestrutural e a precipitação de fases deletérias nos AIDs [59]. Esse processo de soldagem apresentou excelentes resultados para ligas de alumínio e cobre, e com o avanço da tecnologia de materiais para as ferramentas utilizadas pelo processo, a soldagem de materiais com alto ponto de fusão se tornou uma realidade [60].

3.5.1 Soldagem por Fricção e mistura mecânica

Desde a sua invenção, em 1991 no *The Welding Institute*, o processo de soldagem por fricção e mistura vem sendo bastante utilizado para a soldagem de ligas difíceis de serem soldadas por fusão e em ligas com baixo ponto de fusão, como as ligas de alumínio [61]. Esse processo de soldagem consiste na utilização de uma ferramenta rotativa constituída de pino e ombro que são os responsáveis pela geração do calor necessário para plastificar o material e, também, por misturar o material na linha da solda através do seu atrito com a junta [9]. A Figura 3.15 mostra uma visão esquemática do processo de soldagem onde apresenta-se toda a terminologia envolvida neste processo de soldagem no estado sólido [9]. Além disso, nota-se que o perfil da ferramenta utilizado durante a soldagem FSW de AISDs apresenta ranhuras, fato que favorece a produtividade, a eliminação de microestruturas adversas e defeitos e uma melhor mistura do material plastificado durante a soldagem [62]. Chen et al. [63],

avaliando a influência de um pino roscado no comportamento do fluxo de material durante o processo de soldagem FSW da liga AA7A52, observaram que o pino roscado favorecia a mistura de material plastificado e aumentava a taxa de deformação em relação ao pino liso, ie., que não apresentava saliências, como ilustrado na Figura 3.16.

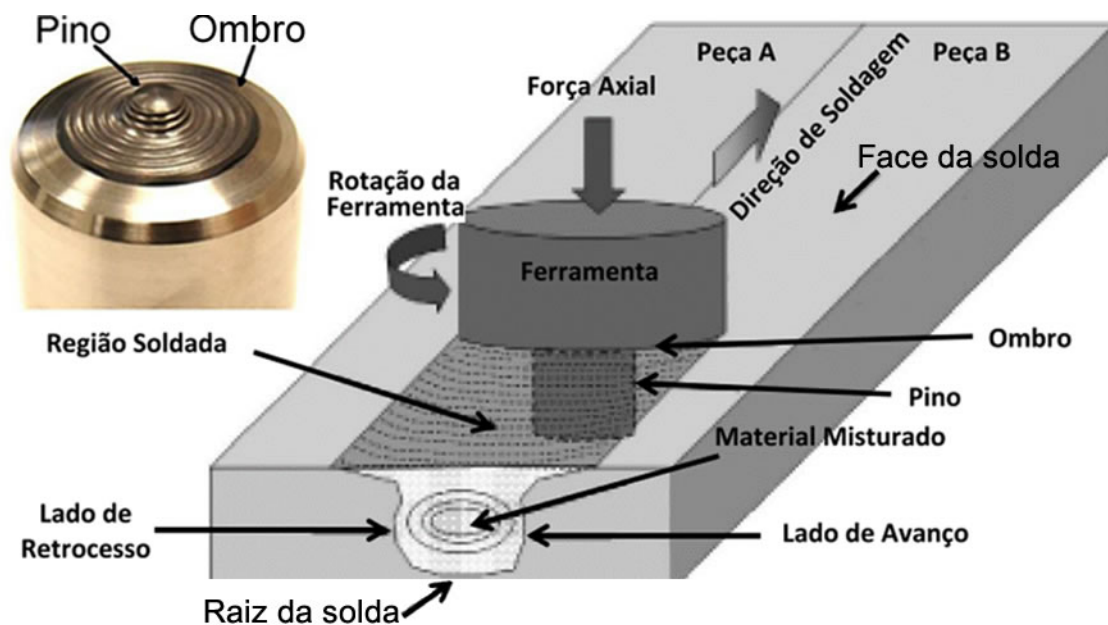


Figura 3.15 – Desenho esquemático do processo de FSW, ilustrando toda a terminologia envolvida neste processo de soldagem no estado sólido (adaptado de [9]).

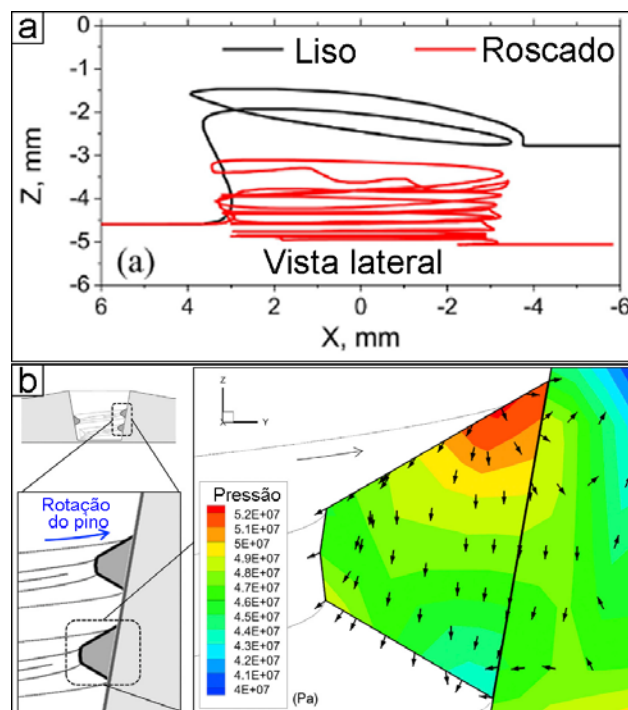


Figura 3.16 – Comparação do caminho do fluxo de material (a) e flutuação de pressão e fluxo de material (b) para os pinos liso e roscado (Adaptado de [63]).

O processo de soldagem FSW é assimétrico, ou seja, os mecanismos de deformação em alta temperatura que acontecem do lado do avanço são diferentes do que ocorre no lado do retrocesso e no centro da zona de mistura, fato que resulta em microestruturas distintas em cada uma dessas regiões soldadas [60]. Esse fato é causado pelas diferenças das velocidades relativas entre as interfaces laterais da ferramenta e o material. Na região do avanço (AV), a direção de deslocamento da ferramenta é o mesmo que o sentido do fluxo de material, já na região do retrocesso (RT), os sentidos são opostos, enquanto na região da zona de mistura (ZM) são perpendiculares [9]. A Figura 3.17 apresenta a seção transversal de uma solda produzida pelo processo FSW, onde é possível observar as quatro principais regiões formadas durante a soldagem. As regiões são chamadas de: Metal de base (MB), zona termicamente afetada (ZTA), zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e zona de mistura. O MB é a região que não teve sua microestrutura e suas propriedades alteradas durante o processo de soldagem. Já a região da ZTA foi influenciada apenas pelo ciclo térmico

gerado pelo processo de soldagem. A região da ZTMA além de sofrer influência do ciclo térmico, também sofreu influência do processo de deformação, porém sem ocorrer a mistura de material nessa região. Por último, a região da ZM é onde ocorre a união metalúrgica, ocorrendo uma severa deformação, aquecimento e mistura do material soldado [9].

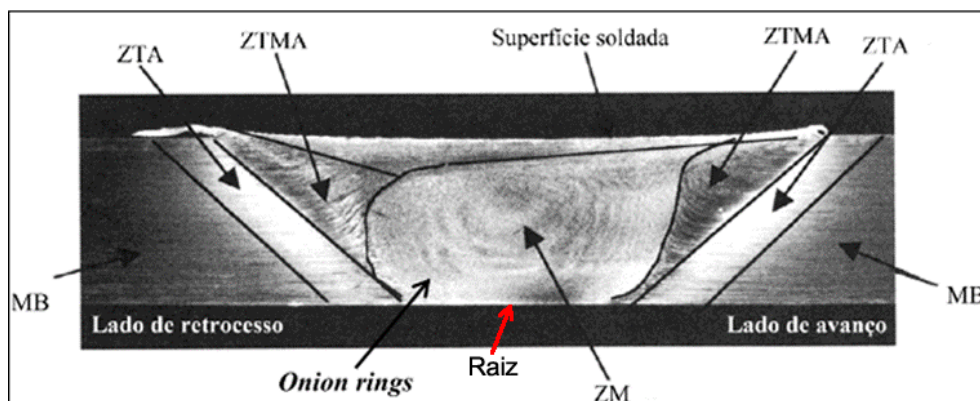


Figura 3.17 – Seção transversal típica de uma junta soldada pelo processo FSW e suas principais regiões (a) (adaptado de [9]).

Entretanto, do ponto de vista da resistência à corrosão, a seção transversal é menos relevante do que as superfícies superior (face) e inferior (raiz) da solda, regiões que efetivamente ficaram expostas ao ambiente corrosivo. A Figura 3.18 apresenta a macro e a microestrutura da face de uma junta soldada por FSW do material UNS S82441, onde é possível notar a diferença microestrutural de cada região soldada. Nota-se que a região do MB apresenta uma microestrutura menos refinada que as regiões soldadas, fato que é esperado exatamente pelo refinamento microestrutural causado pela deformação em alta temperatura durante o processo de soldagem. Na região da ZM, observa-se uma microestrutura refinada e alinhada com a rotação da ferramenta e o sentido do fluxo de material nessa região. As principais diferenças microestruturais estão nas regiões do RT e do AV, o primeiro apresenta uma microestrutura menos refinada e mais difícil de identificar as transições entre a RT-ZTMA e a RT-ZM, enquanto que na segunda região, a microestrutura é mais refinada e a transição AV-ZM para a AV-ZTMA é bem definida, evidenciando a heterogeneidade microestrutural desse processo de soldagem [62]. Essas

diferenças microestruturais são geradas principalmente pelas diferentes taxas de deformações e temperaturas atingidas em cada uma dessas regiões [60, 64]. Além disso, a face apresenta marcas de soldagem com um aspecto bandeado concêntrico, fato que é decorrente da combinação do avanço com a rotação da ferramenta que promove um fluxo de material plastificado durante a soldagem [65].

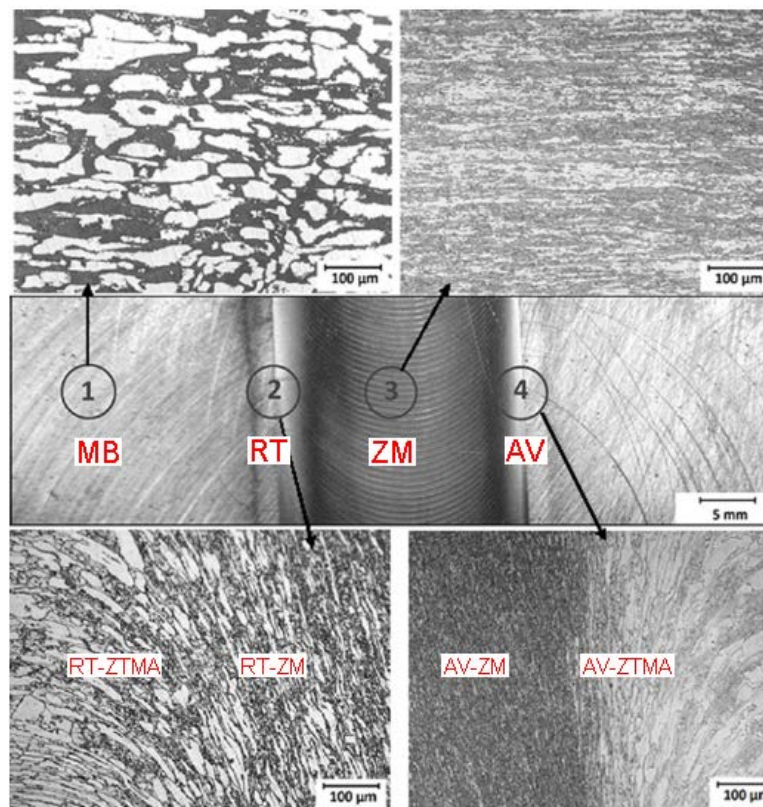


Figura 3.18 – Macrografia da face e micrografia das diferentes regiões soldadas da liga UNS S82441 soldada por FSW (adaptado de [66]).

3.5.2 Efeito do processo de soldagem na evolução microestrutural de uma junta soldada por FSW

Estudos envolvendo a variação dos parâmetros de soldagem nas propriedades das juntas soldadas muitas vezes não se concentram em compreender e comparar detalhadamente apenas as mudanças microestruturais das diferentes regiões da solda com um único conjunto de parâmetros de

soldagem. Na maioria das vezes, estudos dessa natureza tem como objetivo a otimização dos parâmetros de soldagem e a caracterização do comportamento “global” da junta soldada em termos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Um exemplo disso, foi o projeto de tese desenvolvido pelo Cristian Pohl Meinhardt [96], que antes de avaliar a fragilização por hidrogênio nas juntas soldadas, realizou uma otimização da soldagem FSW do AISD UNS S32760 na *Helmholtz-Zentrum Geesthacht* (HZG). A junta soldada com os parâmetros otimizados foi gentilmente fornecido por ele para o desenvolvimento do presente projeto de tese.

Dessa maneira, a presente sessão irá se concentrar em abordar as variações microestruturais que ocorrem nas diferentes regiões soldadas durante a soldagem FSW utilizando um conjunto de parâmetros de soldagem já estabelecidos e fixos. Os parâmetros de soldagem como a velocidade de rotação, avanço da ferramenta, inclinação da ferramenta e a força axial resultaram em um valor de aporte térmico e serão abordados de maneira sucinta nessa sessão.

A velocidade de rotação da ferramenta está associada a geração de calor por atrito, portanto, maiores velocidades resultam em uma maior taxa de deformação e atrito, levando ao aumento da temperatura durante a soldagem. A velocidade de avanço representa a velocidade de deslocamento da ferramenta durante a soldagem, ou seja, quanto menor essa velocidade, maior será o tempo que a ferramenta permanecerá no mesmo lugar, aumentando, assim, o aporte térmico da soldagem [9, 62]. A inclinação da ferramenta afeta principalmente a aparência da solda, já a força axial influencia na pressão exercida pelo ombro durante a soldagem, contribuindo para a geração de calor, penetração da ferramenta e geração de uma solda sem rebarba e defeitos [67].

Durante a soldagem FSW, é necessário atingir temperaturas altas o suficiente para plastificar e misturar o material logo a frente da ferramenta de modo que este seja depositado atrás da ferramenta (conforme o seu avanço), gerando-se assim um fluxo de material plastificado constante durante o processo de soldagem. Liu et al. [65], observando o fluxo de material ao redor do pino durante a soldagem FSW de um aço inoxidável austenítico, notaram que o

material plastificado logo a frente do pino era depositado exatamente na mesma região atrás do pino, conforme ilustrado na Figura 3.19(a). Além disso, comparando o material plastificado do RT e do AV, os autores observaram que o lado que foi menos afetado pela rotação da ferramenta foi o RT, exibindo uma marca de soldagem mais uniforme, conforme mostrado na Figura 3.19(c). Já a região da ZM e AV, onde o contato do material plastificado com a ferramenta foi mais intenso, as marcas de soldagem foram mais longas e finas, conforme Figura 3.19(d). Os autores ainda reportaram que o espaçamento observado entre as marcas de soldagem foi de 0,4 mm e correspondiam relativamente bem com a distância de avanço da ferramenta a cada revolução.

Fonda et al. [68], avaliando o desenvolvimento da estrutura de grãos durante a soldagem FSW da liga Al-Li 2195, observaram a presença de marcas de soldagem na face da solda e o espaçamento entre cada uma delas era da ordem de 0,58 mm, que corroborava praticamente igual ao avanço da ferramenta a cada revolução, que era de 0,56 mm.

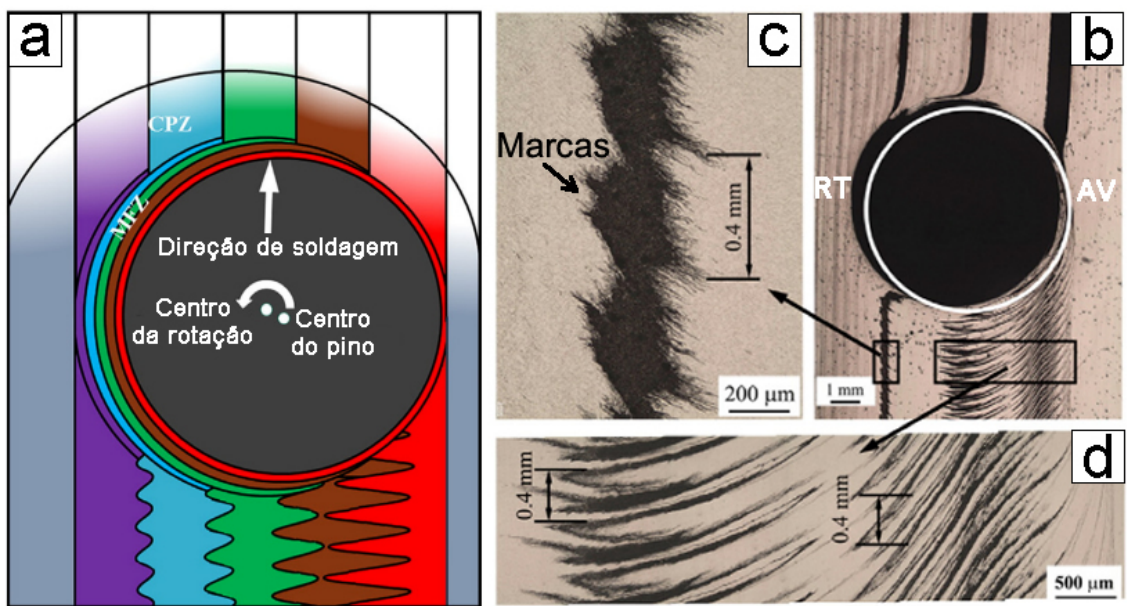


Figura 3.19 – Fluxo padrão de material ao redor do pino durante o regime estacionário na soldagem FSW (a) e distribuição das marcas de soldagem ao redor do pino (b) e em maiores magnificações para a região do RT (c) e ZM e AV (d) (Adaptado de [65]).

Como os sentidos de deslocamento da ferramenta e do fluxo de material variam de acordo com a região soldada, o processo de soldagem FSW promove diferentes taxas de deformação em cada uma dessas regiões [9]. Xu et al. [69], avaliando os padrões de textura na liga de alumínio Al-6061-T6 soldada por FSW, observaram que a região do AV apresentava as maiores taxas de deformação em comparação com a região do RT e que a região da ZM apresenta valores intermediários para deformação plástica equivalente, conforme mostrado na Figura 3.20. Corroborando com esses resultados, Cho et al. [70], modelando a evolução da textura e do endurecimento por deformação de aços inoxidáveis soldados por FSW, observaram que a partir de modelos matemáticos, a região do AV apresentava uma maior taxa de deformação em relação a região do RT durante a soldagem FSW.

Long et al. [71], avaliando as relações entre os parâmetros de soldagem e o processo e ligas de alumínio soldadas por FSW, também observaram que a taxa de deformação na região do RT era significativamente menor em relação a região do AV, que efetivamente tinha as maiores taxas entre todas as regiões soldadas, enquanto a ZM apresentava um valor intermediário.

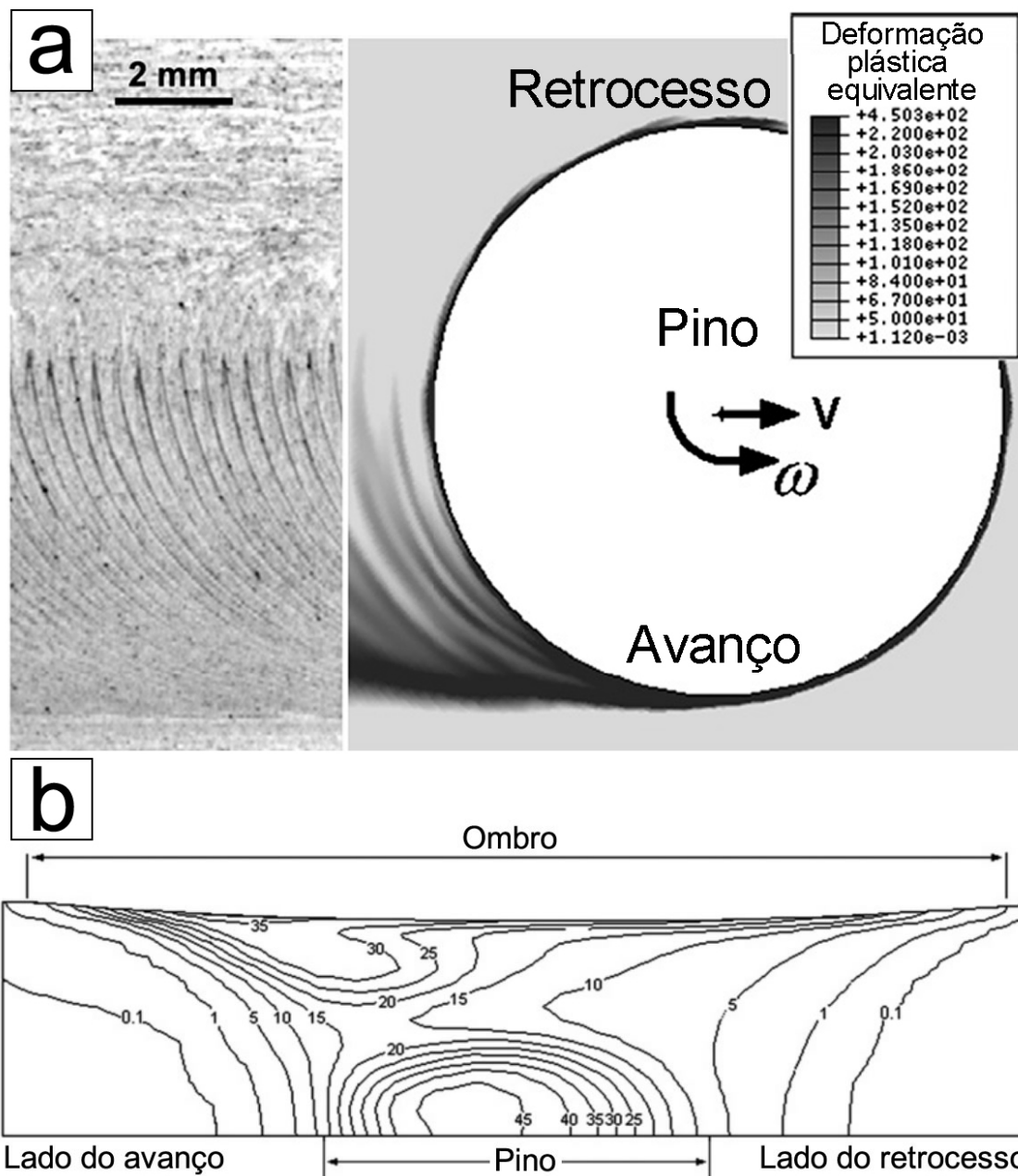


Figura 3.20 – Correlação entre padrão de textura e distribuição de deformação plástica equivalente para a face (a) e na transversal (b) da solda FSW da liga Al 6061-T6 (adaptado de [69]).

Já na região da raiz, Chen et al. [63], avaliando o efeito da utilização do pino roscado no fluxo de material em comparação com o pino liso durante a soldagem FSW em ligas de Alumínio AA7A52, observaram que essa região apresenta um valor de taxa de deformação significativo, o qual poderia promover

mudanças microestruturais, embora este valor fosse menor do que aquele existente na superfície, como ilustrado na Figura 3.21.

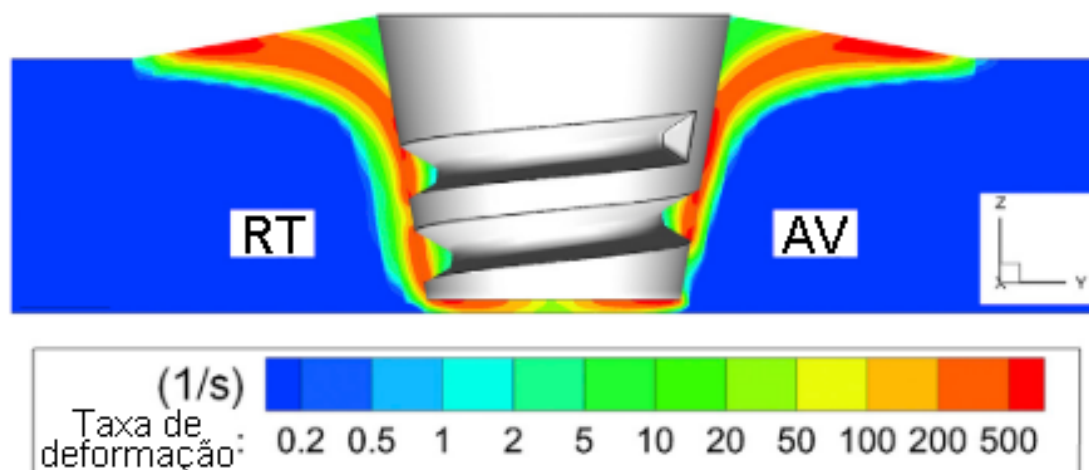


Figura 3.21 – Taxa de deformação na seção transversal ao redor do pino roscado (Adaptado de [63]).

Uma consequência dessa diferença de taxa de deformação é uma distinta geração de calor por atrito, fato que pode resultar em diferentes temperaturas em cada região soldada. Cho et al. [70], modelando o endurecimento por deformação e evolução da textura no aço inoxidável 304L, observaram, a partir das simulações da soldagem FSW, uma diferença entre a temperatura no lado do AV e do RT, que podia atingir até 100°C, fato que foi associado ao maior atrito e maior geração de calor devido as maiores taxas de deformação na região do AV, como ilustrado na Figura 3.22. Os autores ainda observaram que o pico máximo de temperatura era observado na região do AV, atingindo temperaturas da ordem de 1050 °C. Resultados semelhantes foram observados por Chen et al. [63], que avaliou a soldagem FSW da liga de alumínio AA7A52, onde notaram que a região do AV apresentaram uma diferença de temperatura da ordem de 50 °C em relação a região do RT. Outro estudo reportado na literatura que observou essa diferença de temperatura entre as regiões do AV e do RT foi realizado por Rajesh et al. [72], analisando o complexo fenômeno do fluxo de calor em soldagem por FSW em ligas de alumínio, reportando uma diferença de 100°C. Os autores associaram essa diferença na distribuição de calor a

distribuição assimétrica no volume de material plastificado entre a região do avanço e do retrocesso.

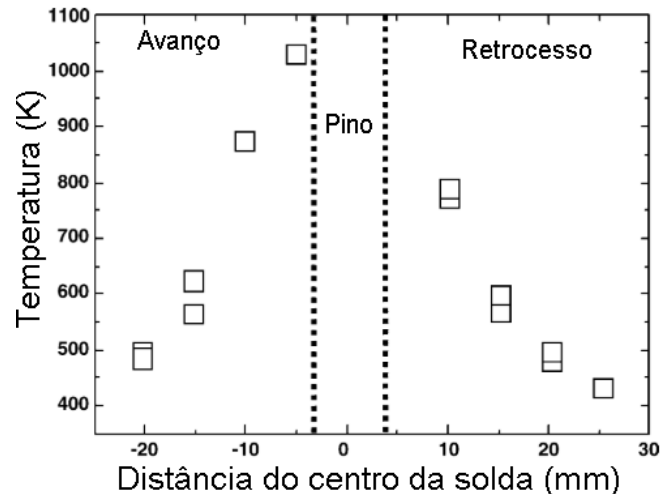


Figura 3.22 – Distribuição de temperatura ao redor do pino para um aço inoxidável AISI 304L soldado por FSW (adaptado de [70]).

Giorjão et al. [73], avaliando as propriedades mecânicas e a microestrutura de um AISD SAF 2507 (UNS S32750) soldado por FSW, observaram que a utilização de uma combinação de velocidade de avanço de 50 mm/min, rotação da ferramenta de 200 rpm e uma força de penetração da ferramenta de 38 kN apresentou resultados satisfatórios, ausência de defeitos, para a soldagem do AISD. Durante o desenvolvimento do trabalho, os autores simularam através de simulações numéricas as temperaturas máximas atingidas durante a soldagem FSW, obtendo valores de 1176°C para regiões logo abaixo da face e próxima do pino da ferramenta.

Já Manvatkar et al. [74], avaliando as taxas de resfriamento e os picos de temperatura durante a soldagem FSW de um aço alto carbono, observaram que a partir de simulações era possível relacionar os parâmetros de soldagem e criar gráficos combinando diferentes parâmetros. A Figura 3.23 mostra o resultado da combinação entre velocidade de avanço e da taxa de geração de calor na temperatura atingida durante a soldagem. Nota-se que as temperaturas atingidas nas isotermias podem variar entre 723°C (996K) e 1327°C (1600K) dependendo da combinação desses parâmetros.

Tiago Felipe de Abreu Santos [75], durante o desenvolvimento do seu projeto de tese sobre avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis (AID UNS S32205 e UNS S32101 e os AISD UNS S32750 e UNS S32760) soldados por FSW, observou que durante a soldagem FSW do AID UNS S32205, o pirômetro chegou a indicar uma temperatura máxima em torno de 1200 °C.

Entretanto, a medição de temperatura na região de contato entre o ombro e o material na face da solda é difícil de ser realizada devido a impossibilidade de instalação de um termopar nessa posição. Assim, na maioria das vezes, essas medições são reportadas na literatura por meio de simulações que, dependendo dos parâmetros e condições de contorno utilizadas, podem se distanciar ligeiramente da realidade. Além disso, como a taxa de deformação na face é maior que a da raiz, a literatura reporta que inevitavelmente a temperatura nessa região será maior que a na raiz da solda.

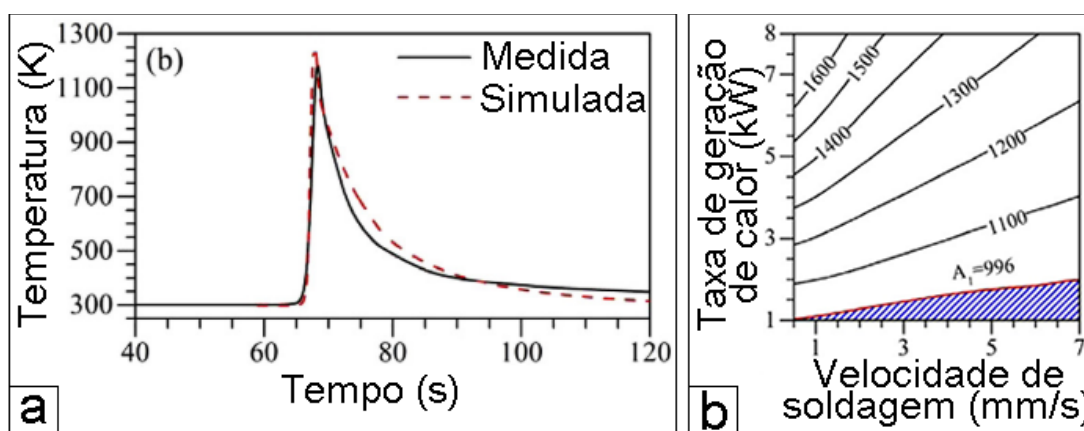


Figura 3.23 – Temperatura medida e simulada para a soldagem FSW de um aço com 0,72 % de C na raiz (a) e a relação entre velocidade de soldagem com taxa de calor gerado no pico de temperatura no topo da solda (b) (Adaptado de [74]).

Ao contrário da medição da temperatura na superfície da face, a medição da temperatura na raiz da solda é muito mais fácil, ocorrendo através da instalação de termopares nessa região, permitindo obter informações sobre o ciclo térmico durante a soldagem mais facilmente. Giorjão et al. [73], avaliando a

soldagem FSW do AISD SAF 2507 (UNS S32750), observaram, a partir de simulações, que a temperatura na raiz da solda atingiu 1005°C. Já Fujii et al. [76], avaliando a soldagem FSW de aços ao carbono, observaram que a soldagem do aço ao carbono UNS G10350 com uma velocidade de rotação da ferramenta de 400 rpm e velocidade de avanço da ferramenta de 100 mm/min atingia a temperatura máxima de 873°C. Esse resultado é diferente do observado por Miyano et al. [77] para parâmetros de soldagem semelhantes. Os autores avaliaram as propriedades mecânicas de um aço austenítico contendo altos teores de N e observaram que a utilização de 400 rpm de velocidade de rotação da ferramenta e 100 mm/min de velocidade de avanço da ferramenta resultava em temperatura da ordem de 1000°C na raiz da junta soldada, conforme ilustrado na Figura 3.24.

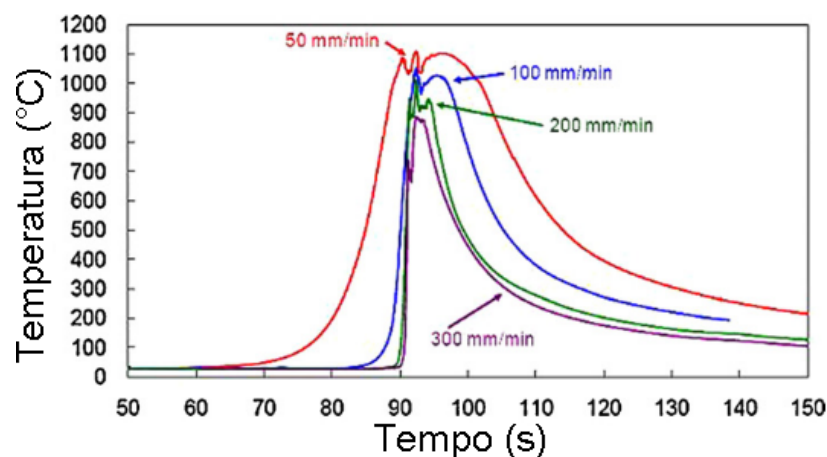


Figura 3.24 – Perfil térmico da raiz de uma solda FSW com diferentes velocidades de avanço mantendo a rotação da ferramenta em 400 rpm para aços inoxidáveis contendo alto teor de N (adaptado de [77]).

A taxa de resfriamento é um importante fator que pode influenciar a microestrutura durante a soldagem de um material. Para a soldagem FSW, a literatura mostra que existe uma variação significativa, pois a combinação dos parâmetros de soldagem pode resultar em aportes térmicos diferentes, resultando em taxas de resfriamento distintas. Imam et al. [78], avaliando as propriedades mecânicas e a microestrutura de um aço médio carbono soldado

por FSW, observaram que mantendo a rotação da ferramenta em 400 rpm e variando a velocidade de soldagem de 100 até 200 mm/min obtiveram taxas de resfriamento entre 64,2 até 108,2 °C/s.

Já Saeid et al. [79], avaliando o efeito da velocidade de soldagem na microestrutura e propriedades mecânicas do AID UNS S32205, observaram uma taxa de resfriamento de 86,96 °C/s para temperaturas entre 800 e 500 °C ao realizarem a soldagem utilizando 600 rpm de rotação da ferramenta e 50 mm/min para a velocidade de avanço da ferramenta.

Já Giorjão et al. [73], avaliando as propriedades mecânicas e a microestrutura em aços SAF 2507 soldados por FSW, observaram uma diferença entre as taxas de resfriamento entre a face e a raiz da solda, concluindo que a face da solda apresentou valores de 22 °C/s, enquanto a raiz exibiu 40 °C/s. Além disso, para realizar a soldagem, o processo FSW deve aquecer e plastificar o material logo a frente da ferramenta, fato que resulta em um aquecimento muito rápido desse material, até um pico de temperatura e logo após a passagem da ferramenta pelo local, ocorre um rápido resfriamento dessa região. A Figura 3.25 mostra um exemplo de como o processo de aquecimento e resfriamento de uma posição fixa durante a soldagem FSW, onde os parâmetros utilizados foram 100 mm/min e rotação da ferramenta de 400 rpm e o material foi um aço *Interstitial Free* (IF) [76]. nota-se que o ciclo térmico de soldagem total durou em torno de 80 s, onde a elevação da temperatura demorou 20 s, atingindo 850°C, e o resfriamento até a temperatura de 100°C demorou aproximadamente mais 60 s.

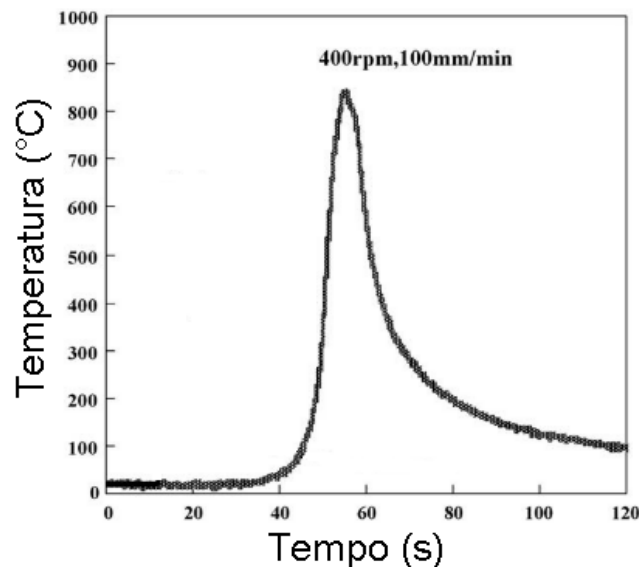


Figura 3.25 – Ciclo térmico para a raiz da solda de um aço IF soldado por FSW com velocidade de rotação de 400 rpm e velocidade de avanço da ferramenta de 100 mm/min (adaptado de [76]).

Portanto, conhecer os ciclos térmicos, determinar as temperaturas máximas atingidas e as taxas de deformação impostas durante a soldagem FSW, são importantes para compreender a microestrutura específica resultante em cada região soldada (RT, AV, ZM e Raiz).

Embora as temperaturas atingidas durante o processo de soldagem não excedem a total ferritização dos AISDs (1327 °C), conforme Sato et al. [80] reportaram para a soldagem do AISD SAF 2507 (UNS S32750) com rotação da ferramenta de 450 rpm e velocidade de avanço da ferramenta de 1 mm/s, o processo de soldagem FSW é comparado pela literatura com o processo de torção a quente devido ao processo de deformação que acontece em altas temperaturas durante a soldagem. Li et al. [28], que ao avaliar o efeito da variação da temperatura de solubilização do AISD UNS S32750, notaram um aumento na fração volumétrica de fase ferrita, podendo atingir valores da ordem de 70% em temperaturas em torno de 1200 °C.

Já Momeni et al. [81], avaliando o comportamento do AID 2205 sob torção a quente, observaram que o aumento da temperatura reduzia consideravelmente a fração de fase austenita, como apresentado na Figura 3.26. Os autores reportaram que, em altas temperaturas, o comportamento sob torção de uma liga

bifásica (duplex) era diferente do que uma liga monofásica. Como a fase ferrita e a fase austenita apresentam diferentes energias de falha de empilhamento, o comportamento de cada uma é diferente quando submetidas a deformação a quente.

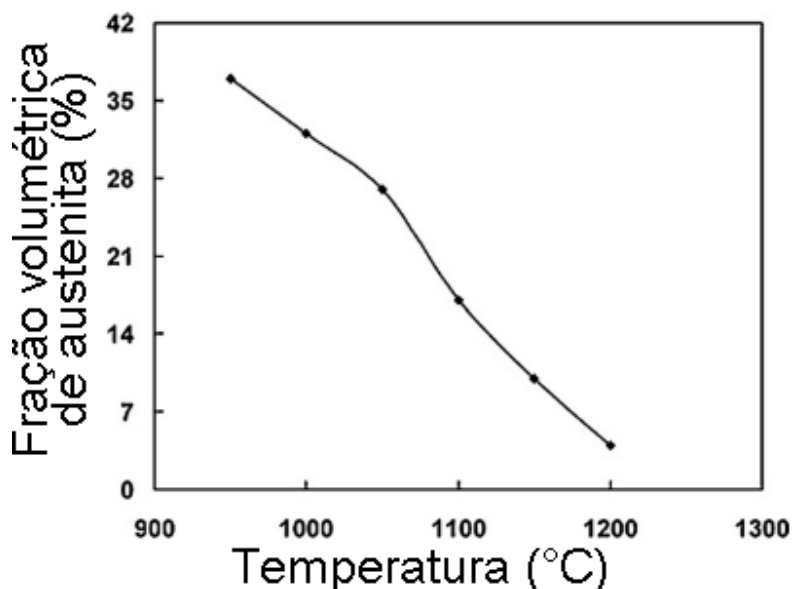


Figura 3.26 – Fração volumétrica de austenita em função da temperatura de deformação a quente para o aço AID UNS S32205 (Adaptado de [81]).

O processo de deformação a quente em ligas bifásicas como os AISDs é diferente do processo de deformação que a fase ferrita e a fase austenita sofre em ligas monofásicas. A fase ferrita é caracterizada por apresentar elevada energia de falha de empilhamento (EFE), sofrendo recuperação dinâmica (DRV) durante o processo de deformação a quente, ocorrendo a formação de contornos de sub-grãos, que, posteriormente, pode resultar na formação de novos grãos através do aumento da desorientação angular desses contornos de sub-grãos formados durante a DRV. Diferentemente da fase ferrita, a fase austenita possui baixa EFE, o que dificulta a aniquilação das discordâncias e a DRV, mas facilita a recristalização dinâmica (DRX) após a densidade de discordâncias atingir um valor crítico [81, 82]. Apesar dos mecanismos de restauração que ocorrem nas fases ferrita e austenita durante a deformação a quente nos AIDs serem

semelhantes as ligas monofásicas, a coexistência entre uma fase mais dura (austenita) e uma mais mole (ferrita) resulta na divisão da deformação nos estágios iniciais da deformação a quente, tornando os mecanismos de evolução microestrutural em ligas bifásicas muito mais complexos.

Ma et al. [83], avaliando o efeito da temperatura e da taxa de deformação no comportamento do fluxo e da evolução microestrutural do AISD SAF 2507 (UNS S32750) sobre deformação a quente, observaram uma dependência dos processos de recuperação e recristalização com a variação da intensidade da taxa de deformação (máxima de 30 s^{-1}), temperatura (entre 950°C e 1200°C) e deformação verdadeira (0 – 0,8). A Figura 3.27 mostra imagens de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) e diagramas de desorientação angular relativa dos grãos adjacentes da fase ferrita e da fase austenita para diferentes combinações de taxa de deformação, temperatura e deformação verdadeira. Os autores observaram que o MB [Figura 3.27(a e b)] apresentava uma igual fração volumétrica entre as fases ferrita e austenita, onde uma elevada quantidade de contornos de grão de baixo ângulo (LAGBs) foi observada na fase ferrita, enquanto a austenita possui uma certa quantidade de contornos de grão de alto ângulo (HAGBs). Pela [Figura 3.27(c e d)], nota-se um refinamento dos grãos ferríticos, mas ainda existe grande quantidade de LAGBs. Para a mesma taxa de deformação ($0,01 \text{ s}^{-1}$) e temperatura (1050°C), o aumento da deformação verdadeira (0,15 para 0,8) promoveu a transformação dos LAGBs em HAGBs na fase ferrita, conforme mostrado na Figura 3.27(e e f). Ao manter a taxa de deformação ($0,01 \text{ s}^{-1}$) e deformação verdadeira (0,8), mas aumentar a temperatura de 1050°C para 1200°C , os autores observaram a formação de uma microestrutura menos refinada. Para maiores taxas de deformação (10 s^{-1}), como ilustrado na Figura 3.27(i e j), o refinamento de grão da fase ferrita é baixo, fato que está associado a baixa produção de LAGBs durante a aplicação de uma baixa deformação verdadeira (0,15). No entanto ao aumentar a deformação verdadeira (0,15 para 0,8), sem alterar os outros parâmetros, uma grande quantidade de HAGBs foram formados na fase ferrita, apesar de ainda existir 69% de LAGBs nessa fase, enquanto na fase austenita, foi reportado a presença de pequenos grãos equiaxiais, indicando a ocorrência do processo de

recristalização nessas condições de deformação a quente, conforme mostrado na Figura 3.27(k e l). Além disso, para taxas de deformação intermediárias ($0,1 \text{ s}^{-1}$), deformação verdadeira alta ($0,8$), mas em temperaturas relativamente baixas (950°C), o processo de recristalização ocorreu em maior quantidade nos grãos austeníticos, como apresentado na Figura 3.27(m e n).

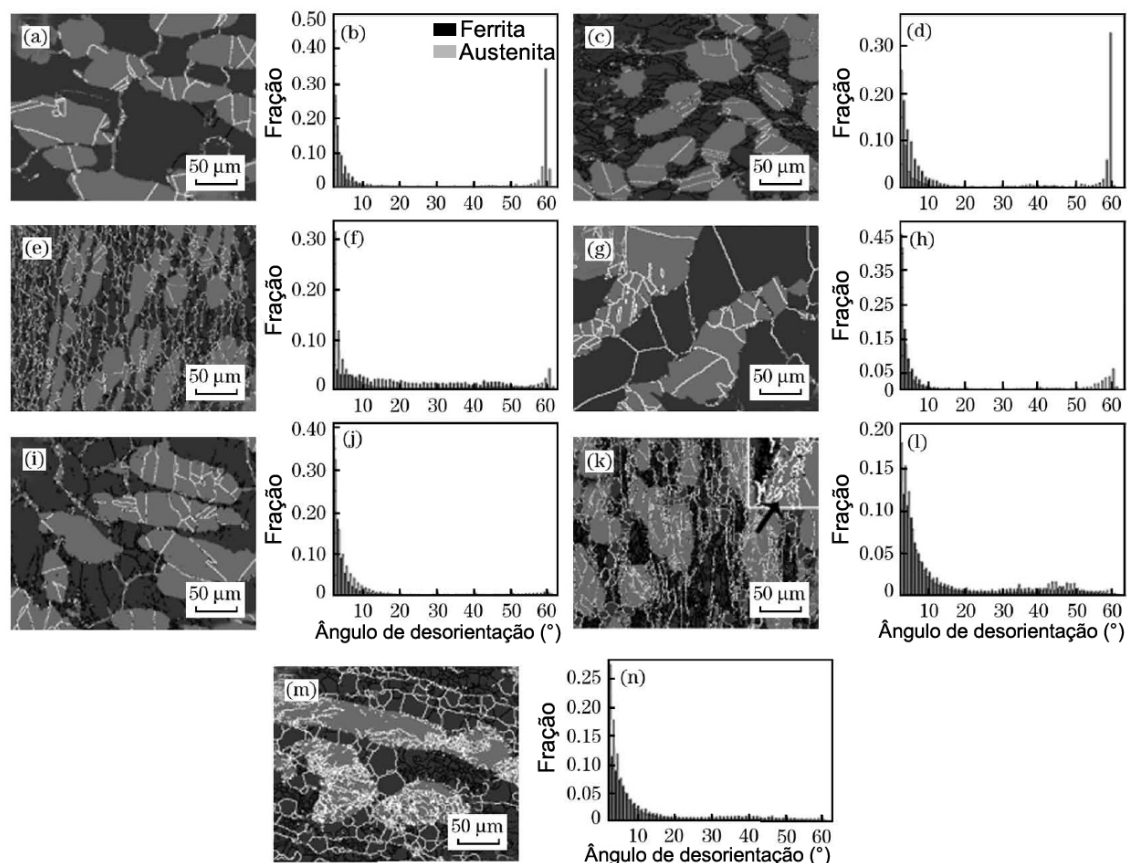


Figura 3.27 – Imagens de EBSD e diagramas de desorientação angular relativa dos grãos adjacentes da fase ferrita e da fase austenita do AISD SAF 2507 (UNS S32750) antes da deformação (a e b) e após a deformação nas seguintes condições: $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{Ln}Z = 46,0$, $\epsilon = 0,15$ (c e d); $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{Ln}Z = 46,0$, $\epsilon = 0,8$ (e e f); $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, $T = 1100^\circ\text{C}$, $\text{Ln}Z = 40,9$, $\epsilon = 0,8$ (g e h); $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$, $T = 1050^\circ\text{C}$, $\text{Ln}Z = 52,9$, $\epsilon = 0,8$ (m e n). Linhas brancas representam os HAGBs, enquanto as linhas pretas são LAGBs.

Manshadi et al. [84], avaliando a evolução microestrutural durante a deformação a quente no AID 23Cr-5Ni-3Mo (UNS S31308), observaram que em baixas taxas de deformação ocorria a formação de LAGBs na fase ferrita pelo mecanismo de DRV. Conforme a deformação aumentava, os LAGBs presentes na fase ferrita começavam a se transformar em contornos de ângulos através do processo de recristalização dinâmica contínua (uniforme em toda fase ferrita), resultando em um refinamento do grão ferrítico. Já a fase austenita, em baixas deformações, poucos LAGBs eram formados devido à baixa EFE, entretanto, conforme o valor da deformação crescia, a probabilidade de ocorrer recristalização nessa fase também aumentava. Os autores observaram que acima de um pico de deformação (ϵ_p), a fase austenita começava a nuclear novos grãos austeníticos principalmente nas regiões de interface ferrita/austenita e nas maclas deformadas e menos nas interfaces austenita/austenita, fato que foi chamada de recristalização dinâmica descontínua, por não ocorrer de maneira uniforme em toda a fase austenita.

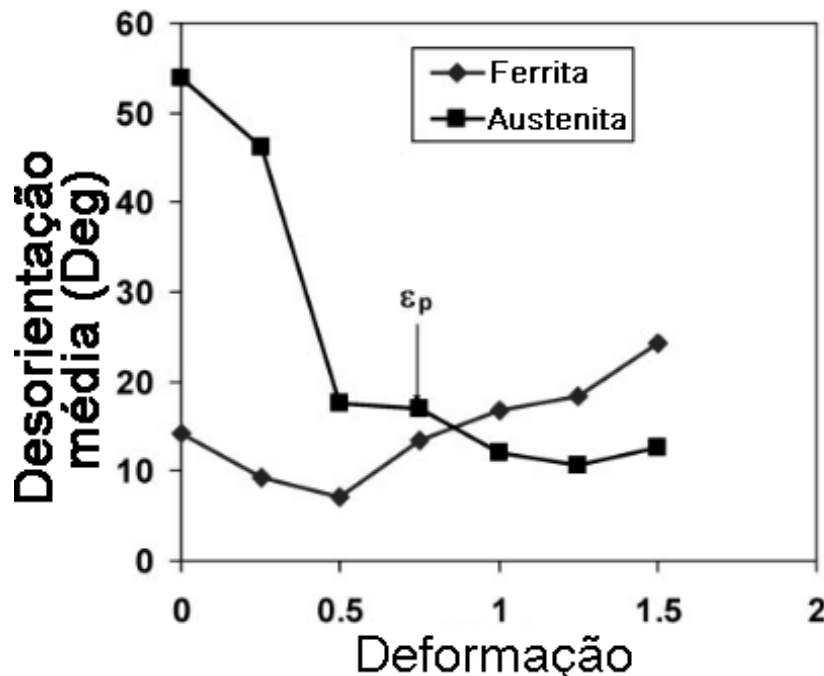


Figura 3.28 – Desorientação média em função da deformação para o AID 23Cr-5Ni-3Mo (UNS S31308) deformado a quente (adaptado de [84]).

Para ligas AISDs soldadas, Santos et al. [85], caracterizando detalhadamente a microestrutura e os mecanismos de restauração em juntas soldadas por FSW de AIDs (UNS S32101 e UNS S32205) e AISDs (UNS S32750 e UNS S32760), notaram que os mecanismos de evolução microestrutural eram diferentes para cada região soldada e para cada fase. Como as regiões soldadas são submetidas a diferentes taxas de deformação (Figura 3.20) e atingem diferentes temperaturas (Figura 3.22), os autores observaram uma diferença nos mecanismos de evolução microestrutural que ocorria em cada região soldada. Na região do RT, a fase ferrita presente na RT-ZTMA apresentou uma redução nos LAGBs e aumento dos HAGBs, indicando que um processo de DRX contínuo (CDRX), DRX que ocorre enquanto está ocorrendo o processo de deformação a quente, aconteceu nessa região, enquanto que na AV-ZTMA, a formação de novos LAGBs sugeriu um processo de DRV. A fase austenita na RT-ZTMA apresentou um aumento nos LAGBs e redução nos HAGBs, entretanto esse comportamento foi muito mais acentuado na AV-ZTMA. Na RT-ZM e AV-ZM, os autores observaram uma redução de 12% na quantidade de LAGBs e um ligeiro aumento nos HAGBs, fato que foi associado ao processo de CDRX. Para a fase austenita, foi observado um refinamento de grão nas regiões soldadas (RT-ZM e AV-ZM), porém ele não foi uniforme ao longo de toda fase austenita, sugerindo um processo de DRX descontínuo, onde a recristalização ocorre em algumas regiões e em outras não.

De acordo com Sato et al. [80], esse processo de deformação em alta temperatura resulta em um refinamento de grão de todas as regiões soldadas. No entanto, esse refinamento não é igual nas regiões soldadas conforme mostrado na Figura 3.29(a). Os autores reportaram que essas diferenças de tamanho de grão são resultado dos distintos processos de deformação em alta temperatura que cada região é submetida durante o processo de soldagem. Os autores mostraram que a região do AV apresenta um menor tamanho de grão, seguido pela região central da ZM e da RT. Além disso, nota-se que uma transição mais definida entre a região do AV-ZTMA e do AV-ZM, enquanto no lado do RT, essa transição é mais gradual, corroborando com o resultado mostrado na Figura 3.18. Esse resultado reflete no comportamento de dureza da

junta soldada [Figura 3.29(b)], onde a região que apresentou menor tamanho de grão (ZM, RT-ZM e AV-ZM) tem as maiores durezas, enquanto nas transições (ZTMA), ocorre um aumento em relação ao MB.

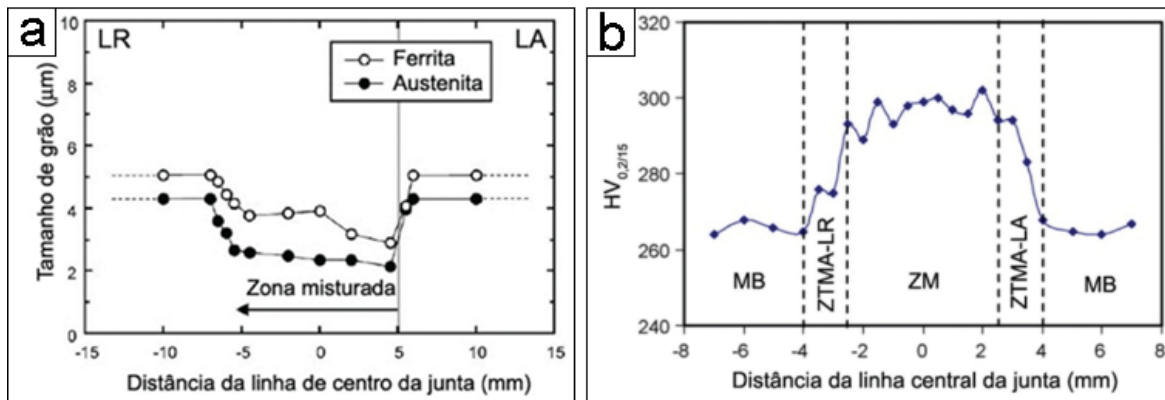


Figura 3.29 – Perfil de tamanho de grão das fases ferrita e austenita em uma junta soldada do AISD UNS S32750 (a) e Perfil de microdureza em uma junta soldada por FSW do AID UNS S32205 (b) (adaptado de [80] e [79]).

3.6 Corrosão em juntas soldadas de AISDs

Durante a fabricação de componentes de AISDs, diferentes processos de fabricação são utilizados, como laminação, fundição, forjamento, soldagem, entre outros. Entre eles, a soldagem é um dos processos de fabricação mais utilizados pois permite a união de materiais similares e dissimilares, corrigir defeitos e falhas durante ou após a fabricação dos componentes. Entretanto, devido à complexidade microestrutural dos AISDs, as variações microestruturais inerentes dos processos de soldagem podem alterar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, fato que pode resultar em falhas catastróficas durante a aplicação ou reduzir o tempo de vida útil do componente [15]. Portanto, como os AISDs foram desenvolvidos para utilização em ambientes agressivos, espera-se que uma junta soldada de AISD não apresente falhas catastróficas ou mesmo tenha o seu tempo de vida reduzido por alterações microestruturais durante o processo de soldagem que altere as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A grande maioria dos trabalhos reportados na literatura

sobre juntas soldadas de AISDs tem como preocupação principal a avaliação do comportamento mecânico enquanto a resistência à corrosão muitas vezes não é sequer caracterizada.

Mesmo assim, existem estudos reportados na literatura e a Figura 3.30 mostra o número de artigos que avaliaram a resistência à corrosão em AISDs soldados por diferentes técnicas de soldagem, onde é possível notar que o primeiro trabalho reportado foi em 2002 e apenas recentemente (a partir de 2014) ocorreu um aumento relevante na quantidade de trabalhos publicados. Porém, a literatura é rica em casos de falhas de corrosão associada a processos de soldagem, sendo os principais problemas relacionados com a resistência à corrosão em AISDs são: desbalanceamento da proporção de fase ferrita e austenita e a precipitação de fases intermetálicas e fases deletérias [86].

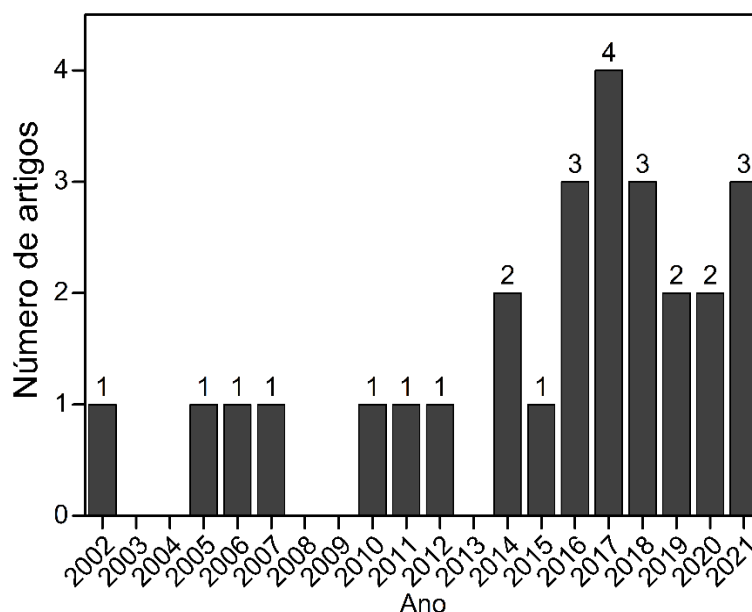


Figura 3.30 – Número de publicações por ano que avaliaram a resistência à corrosão em juntas soldadas de AISDs para qualquer processo de soldagem ([86]).

O desbalanceamento de fases é mais comum nos processos de soldagem por fusão, pois a fase ferrita é a primeira a se formar durante a solidificação da zona fundida (ZF) e devido ao rápido resfriamento, nem sempre existe tempo suficiente para a transformação dessa fase em austenita. Além disso, durante a

soldagem por fusão, devido ao ciclo térmico, a temperatura na ZTA alcança temperaturas relativamente altas e podem permanecer durante tempo suficiente em faixas de temperaturas que favoreçam a precipitação de fases e/ou compostos, reduzindo, assim, a resistência à corrosão localizada nessa região [4]. Zhang et al. [87], avaliando o comportamento de corrosão por pites e evolução da microestrutura em uma junta do UNS S32750 soldado por eletrodo de tungstênio e proteção gasosa (TIG), observaram uma fração de fase ferrita de 74% na ZTA e de 59% na ZF, enquanto que o MB apresentou 50%. Segundo os autores, essa diferença resultou em uma degradação da resistência à corrosão do material soldado devido a redução do PREN da ferrita e aumento do PREN da austenita. Lopes et al. [7], avaliando a influência da soldagem GTAW no comportamento de corrosão e mecânico de uma junta soldada de SAF 2507, observaram um desbalanceamento nas proporções de fase que causou uma variação no valor de PREN entre as fases ferrita e austenita resultando na queda da resistência à corrosão localizada para a soldagem com menor aporte térmico. Ha et al. [18], avaliando a relação entre a proporção de fase e a resistência à corrosão por pites no UNS S32750, observaram que frações de fase ferrita menor que 50% ou maiores que 60% resultaram em uma menor resistência à corrosão por pites. Os autores associaram esse resultado a variação de elementos de liga em cada fase, que dependendo da quantidade de fração volumétrica podia estar mais ou menos concentrados, alterando o valor de PREN e favorecendo a corrosão galvânica.

Outro fato importante para o comportamento de corrosão em AISDs está associado com o tipo de soldagem aplicada, ou seja, se o processo é de passe único ou multi-passe. A soldagem em passe único, ocorre apenas um ciclo térmico na junta soldada, enquanto a soldagem multi-passe, são vários ciclos térmicos acontecendo até a finalização da solda. Esse fato pode favorecer a formação da austenita secundária, que dependendo do seu tipo (poligonal ou acicular) tem uma influência negativa na resistência à corrosão. Shin et al. [88], avaliando o efeito do aporte térmico da soldagem multi-passe na corrosão por pites em AISDs, observaram que a austenita do tipo acicular não era corroída, mas a ferrita adjacente era severamente degradada. Os autores notaram que

essa ferrita apresentava um valor de PREN muito inferior ao restante da liga, causando uma corrosão galvânica. Além disso, os sucessivos ciclos térmicos podem favorecer a precipitação de fases deletérias que se formam principalmente a partir de tratamento isotérmicos ou resfriamentos lentos, como a fase σ e a fase χ . Arun et al. [89], avaliando uma junta multipasse de AISD soldada por fusão, observaram a presença de austenita secundária, fase χ e fase σ nas regiões soldadas. A presença dessas fases causam uma degradação na resistência à corrosão por pites e a corrosão intergranular [32, 90]. Tavares et al. [91], caracterizando a microestrutura, composição química e resistência à corrosão no AISD UNS S32750 soldado multipasse por GTAW e Eletrodo Revestido (ER), observaram uma redução da resistência à corrosão localizada da região da raiz da solda durante a polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5% de NaCl. Os autores associaram esse resultado ao excesso de fase ferrita que atuou como locais preferenciais para a precipitação de nitretos de Cr, favorecendo a nucleação de pites.

Por outro lado, a formação da austenita secundária, fase σ e fase χ não é esperada durante a soldagem FSW devido ao processo ser realizado em um único passe, por atingir temperaturas acima da solubilização desses precipitados (acima de 1150 °C) e pelas altas taxas de resfriamento. A primeira necessita de ciclos térmicos repetitivos, enquanto as outras duas requerem tratamentos isotérmicos ou resfriamento lentos para precipitarem, fatos que não acontecem durante a soldagem FSW. Marques et al. [92], avaliando a rápida precipitação de intermetálicos durante tratamentos isotérmicos em AISDs, observaram que em apenas 5 min (300 s) a 850 °C já formava precipitados de fase σ e χ . No entanto, todo o ciclo térmico da soldagem FSW pode ser significativamente menor que os 300 s necessários a 850 °C para ocorrer a formação da fase σ e χ . Mesmo o ciclo térmico podendo variar de acordo com os parâmetros de soldagem utilizados, conforme demonstrado na Figura 3.24, Giorjão et al. [73] notaram que a duração total do ciclo térmico foi em torno de 150 s para uma soldagem do AISD SAF 2507 (UNS S32750) utilizando 200 rpm de rotação de ferramenta e 50 mm/min de velocidade de avanço, evidenciando a dificuldade de ocorrer a precipitação de fase σ e χ durante a soldagem FSW.

Keplinger et al. [93], avaliando os estágios iniciais da precipitação de fases deletérias em AISDs, notaram que a formação da fase χ só ocorria após 200 s em 850 °C. A Figura 3.31 mostra as curvas TTT e de resfriamento contínuo (RC) para a precipitação conjunta das fases σ e χ de acordo com diferentes taxas de resfriamento. Nota-se que para taxas menores que 1°C/s é possível ter a formação de fases σ e χ , 0,9% para 0,5°C/s e 17,35% para 0,1°C/s, mas para taxas de resfriamento maiores que 1°C/s, a precipitação dessas fases não acontece nos AISDs. Esse resultado mostra a dificuldade de ocorrer a formação dessas fases nos AISD durante a soldagem FSW, pois esse processo de união apresenta taxas de resfriamento entre 20 e 100°C/s. Corroborando com esse resultado, Calliari et al. [35], avaliando a variação de diferentes taxas de resfriamento na precipitação de segundas fases no AISD Zeron 100 (UNS S32750), observaram que ao resfriarem o AISD de 1120°C com uma taxa de resfriamento de 0,7°C/s, a fração volumétrica da fase χ era de 0,03% e da fase σ era de 0,98%, totalizando 1,01%. No entanto, os autores não avaliaram a precipitação em taxas maiores que 0,7°C/s e, também, não avaliaram a influência dessa precipitação na resistência à corrosão.

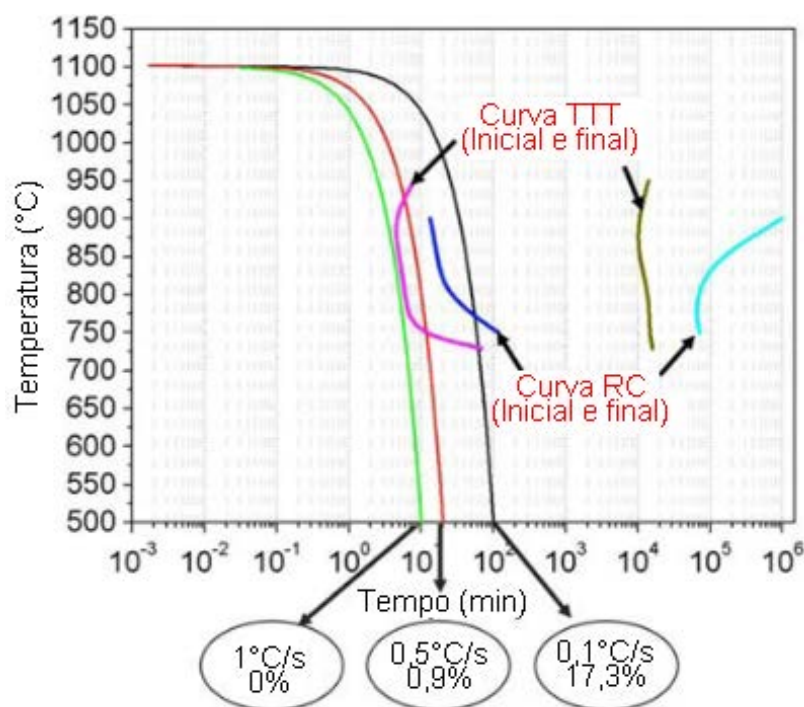


Figura 3.31 – Curvas TTT e de RC do AISD 25Cr-6.9Ni-3.8Mo-0.3N mostrando a faixa de precipitação conjunta das fases $\sigma+\chi$ e as respectivas frações volumétricas precipitadas (%) a partir de diferentes taxas de resfriamento (adaptado de [36]).

A literatura reporta que o resfriamento em alta temperatura causa a precipitação de nitretos de Cr principalmente na fase ferrita [42]. Apesar de poder ocorrer a precipitação em tratamentos isotérmicos, o ciclo térmico que ocorre durante a soldagem FSW, resulta em um resfriamento rápido a partir de altas temperaturas, o que favorece a formação dos nitretos de Cr “fora do equilíbrio”. Bettini et al. [94], avaliando a influência da precipitação de nitretos isotérmicos e “fora do equilíbrio” no comportamento de corrosão no AISD SAF 2507 (UNS S32750), observaram que a presença de nitretos isotérmicos apresentava um efeito mais deletério do que a presença dos nitretos “fora do equilíbrio” durante o ensaio de polarização potenciodinâmica em meio salino a 90°C. Os autores associaram esse fato a formação de regiões empobrecidas em Cr, N e Mo nas interfaces ferrita/austenita devido após a precipitação dos nitretos isotérmicos, enquanto a formação dos nitretos “fora do equilíbrio” ocorria em escala nanométrica e finamente dispersa, resultando na formação de regiões

empobrecidas muito menos significativas em comparação com as formadas para os nitretos isotérmicos.

Perren et al. [40], avaliando a influência de precipitados na resistência à corrosão de AISDs em ambientes contendo íons cloreto, observaram que nitretos “fora do equilíbrio” eram formados a partir do resfriamento rápido de temperaturas entre 1300 e 1120 °C. A Figura 3.32 mostra a influência da precipitação de Cr₂N (resfriamento rápido a partir de 1200°C) na resistência à corrosão durante a polarização potenciodinâmica em solução de 3M de HCl para o AISD. Nota-se que a diferença entre as curvas ocorre em potenciais acima do E_{pp} até o E_{br}, onde os valores do J_{pass} do AISD com Cr₂N aumentaram em relação ao AISD sem Cr₂N, passando de 6 µm/cm² para 14 µm/cm². Esse resultado foi associado pelos autores a dissolução dos Cr₂N durante as regiões ativa e passiva do material e a menor homogeneidade dos elementos de liga na matriz devido ao rápido resfriamento, fato que resultou em um filme passivo menos protetor na superfície do AISD com Cr₂N. Além disso, em regiões acima de 1000 mV, nenhuma diferença foi observada para o AISD com Cr₂N e AISD sem Cr₂N. Infelizmente os autores não realizaram uma avaliação superficial por imagens após a realização da polarização potenciodinâmica em meio ácido, dificultando uma análise mais aprofundada do resultado obtido a partir do ensaio eletroquímico. Os mesmos autores também realizaram uma análise buscando verificar a concentração necessária de LiCl para ocorrer a formação de pites na região passiva (200-1000 mV) durante a polarização potenciodinâmica. Os autores observaram que era necessário 10,5 M de LiCl para ocorrer a formação de pites na região passiva para o AISD sem Cr₂N, enquanto que para o AISD com Cr₂N essa concentração era de 9M LiCl. Os autores observaram que nucleação dos pites ocorreram no interior da fase ferrita, principalmente nas regiões de precipitação do Cr₂N, conforme mostrado na Figura 3.33.

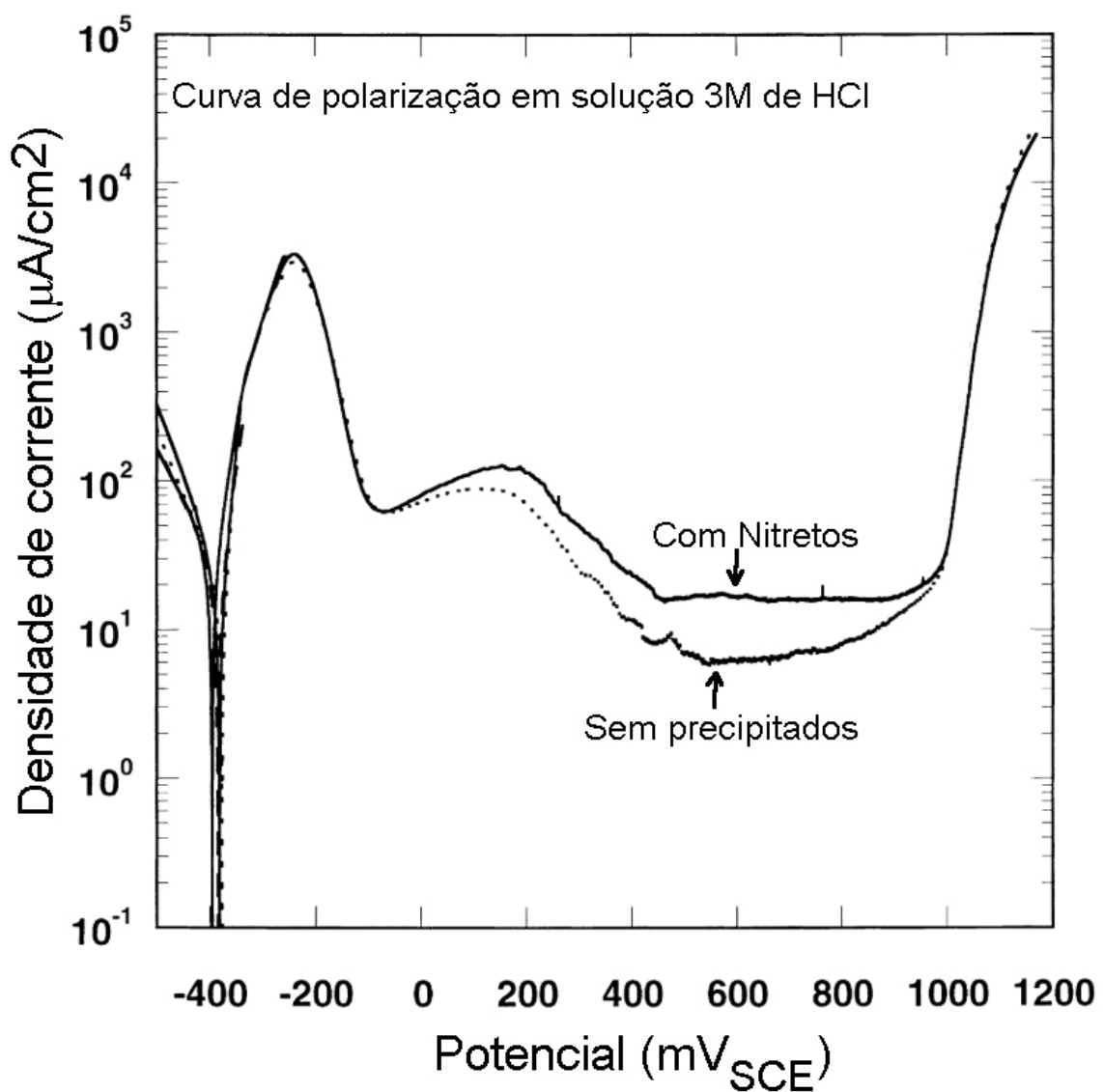


Figura 3.32 – Curva de polarização em solução 3M de HCl para o AISD SAF 2507 (UNS S32750) sem e com a precipitação de nitretos (adaptado de [40]).

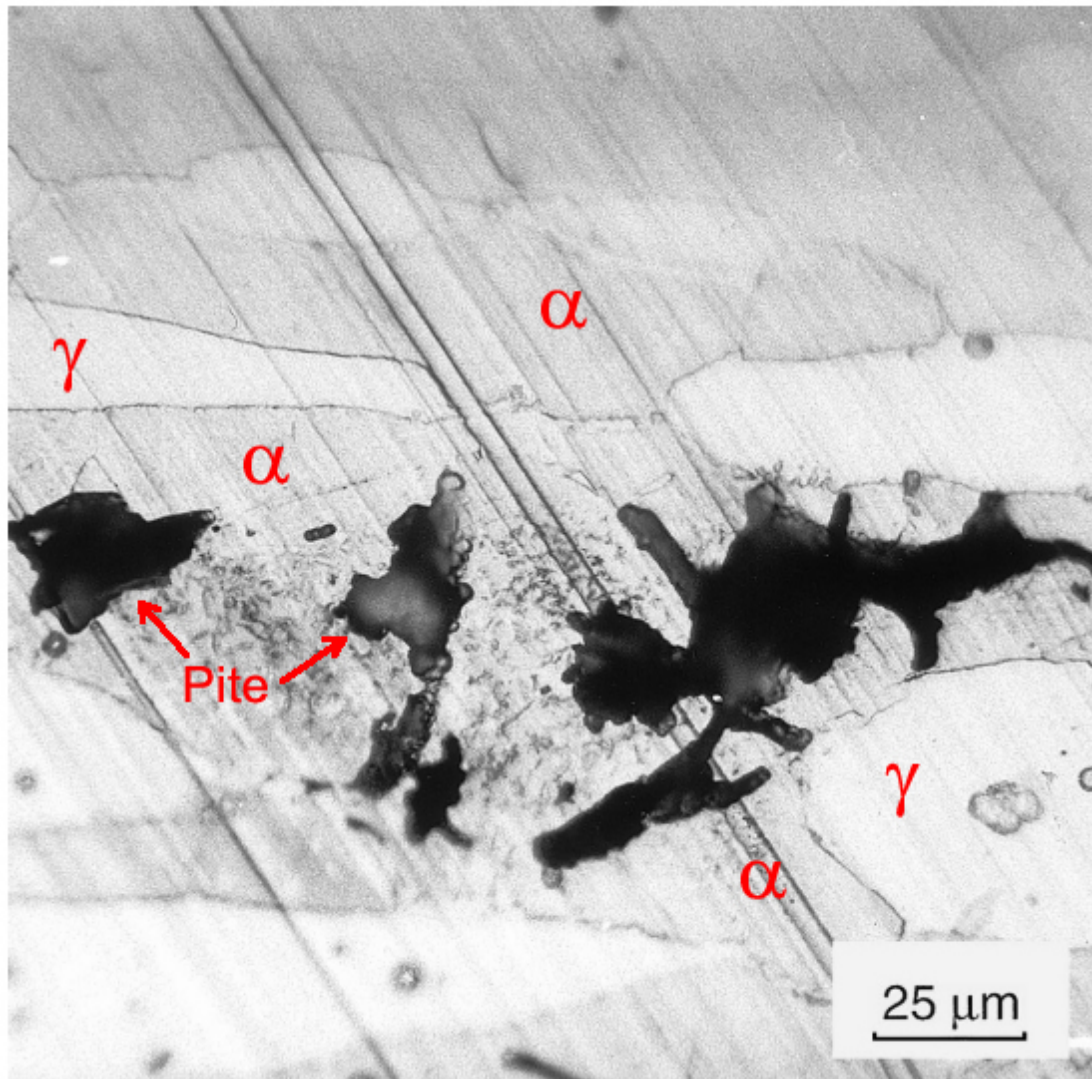


Figura 3.33 – Superfície da AISD SAF 2507 (UNS S32750) resfriado rapidamente a partir de 1200°C após polarização potenciodinâmica em solução de LiCl, exemplificando a nucleação dos pites no interior da fase ferrita, principalmente nas regiões onde precipitou o Cr_2N (adaptado de [40]).

Para juntas soldadas por FSW de AISDs, poucos trabalhos foram reportados na literatura que avaliaram a resistência à corrosão da juntas soldadas [10–14]. Mishra et al. [12], avaliando o processamento por fricção multi-passes no AISD SAF 2507 (UNS S32750), observaram que a resistência à corrosão localizada em meio de 3,5% NaCl da região processada com velocidade de avanço de 50 mm/min e com 600 rpm de velocidade de rotação

da ferramenta foi maior que a região não processada, fato que foi associada ao refinamento de grão causado pelo processo de deformação a quente. Corroborando com esse resultado, Ma et al. [14], avaliando a resistência à corrosão e a resistência mecânica de um processamento por fricção do AISD SAF 2507 (UNS S32750), observaram uma influência da variação da velocidade de avanço da ferramenta na resistência à corrosão localizada no AISD. Os autores observaram que o refinamento de grão promovido pelo processo FSP aumentou a estabilidade, compactação e passividade do filme passivo em comparação com o MB. Entre as regiões processadas (velocidade de avanço da ferramenta entre 50 e 200 mm/min), a região processada com 100 mm/min foi a que apresentou a maior resistência à corrosão localizada em meio de 3,5% NaCl. Os autores associaram esse resultado ao maior refinamento de grão que foi obtido utilizando esse parâmetro em relação aos outros parâmetros. Além disso, os autores não observaram a precipitação de fase e/ou composto na face e na transversal no material processado, mas observaram que os pites nucleavam nas interfaces ferrita/austenita ou na fase ferrita, fato que foi associado ao menor valor de PREN da fase ferrita em relação à fase austenita.

Santa Cruz et al. [10], avaliando a resistência à corrosão dos AISD UNS S32750 e UNS S32760 soldados por FSW, observaram uma resistência à corrosão localizada distinta ao comparar cada AISD com o MB. Os autores realizaram a soldagem utilizando 200 rpm de velocidade de rotação da ferramenta e 100 mm/min de velocidade de avanço, e as regiões analisadas foram o MB e a ZM, ambos na face da solda e com 1 cm² (11,3 mm de diâmetro) de área exposta. A Figura 3.34 apresenta os resultados obtidos para a curva de polarização cíclica em 1M de NaCl para os AISD UNS S32750 e UNS S32760 soldados por FSW e os respectivos MBs. Para o AISD UNS S32750, a resistência à corrosão localizada da ZM foi superior ao MB, fato que foi relacionado ao refinamento de grão e a melhor distribuição de elementos de liga promovido pela soldagem FSW, pois nenhuma precipitação de fase deletérias e/ou compostos foram observados na ZM. Já para o AISD UNS S32760, a ZM apresentou um comportamento de corrosão inferior ao MB, fato que foi associado ao desbalanceamento entre as frações volumétricas das fases ferrita

e austenita e a precipitação de fases deletérias, possivelmente a fase χ e/ou de carbonetos de Cr, segundo os autores. No entanto, as superfícies das amostras não foram analisadas após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica para avaliar as regiões onde os pites foram nucleados. Além disso, como as medidas eletroquímicas realizam a divisão da densidade de corrente medida pelo equipamento pela área exposta do material, a utilização de uma área exposta de 1 cm^2 (11,3 mm de diâmetro) permite apenas uma avaliação mais geral da influência da microestrutura do material na resistência à corrosão, dificultando a avaliação mais detalhada da microestrutura heterogênea formada durante a soldagem FSW no comportamento de corrosão do AISD.

Lemos et al. [13], avaliando a resistência à corrosão por pites em ligas resistentes à corrosão, observaram que a soldagem do AISD UNS S32760 utilizando 400 rpm de velocidade de rotação de ferramenta e 60 mm/min de velocidade de avanço resultava em um aporte térmico de 2,41 kJ/mm, que é maior que o recomendado para a soldagem dos AISD [16]. Após a realização do ensaio de imersão em cloreto férrico (ASTM G48 – prática A) da face da junta soldada, os autores observaram que a nucleação de pites ocorria na região da ZTMA do lado do AV, fato que foi associado a precipitação de fase, supostamente fase χ . Segundo os autores, essa precipitação ocorreu devido ao alto aporte térmico utilizado durante a realização da soldagem.

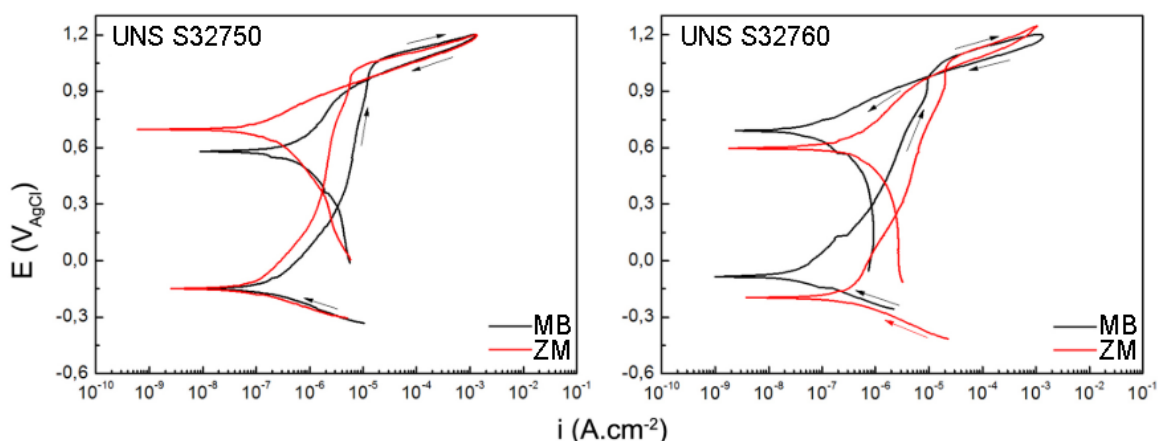


Figura 3.34 Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de 1M de NaCl para o AISD UNS S32750 (a) e AISD UNS S32760 (b), ambos soldados por FSW (adaptado de [10]).

S32760	0,028	0,35	0,23	25,30	6,97	0,64	3,69	0,59	0,63	Bal
ASTM A240	<0,03	<1,0	0,20-0,30	24,0- 26,0	6,0-8,0	<1,0	3,0-4,0	0,5-1,0	0,5-1,0	Bal

A obtenção da junta soldada utilizado no presente projeto de tese foi realizada através do processo FSW. As chapas do AISD UNS S32760 foram soldadas no Instituto de pesquisa alemão Helmholtz-Zentrum-Geesthacht (HZG). Antes da realização da soldagem, as chapas foram desengorduradas com etanol para remover qualquer contaminação superficial. Para a realização da soldagem foi utilizado uma ferramenta de PCBN-WRe (nitreto cúbico de boro policristalino com adição de uma liga de tungstênio e rênio). A ferramenta possuía diâmetro externo de 25 mm, diâmetro interno de 9,8 mm e 2,9 mm de altura. Os parâmetros de soldagem utilizados para a realização da soldagem foram: força axial de 45 kN, velocidade de rotação de 400 rpm, velocidade de avanço de 120 mm/min e ângulo de inclinação da ferramenta de soldagem de 1,5°. O aporte térmico (Q) pelo processo de soldagem foi calculado a partir da equação 3.5 e 3.6 [95].

$$P \left(\frac{\text{energia}}{\text{tempo}} \right) = \frac{2 \times (\text{RPM}) \times (\text{Torque})}{60} \quad \text{Equação (3.5)}$$

$$Q \left(\frac{\text{energia}}{\text{comprimento da solda}} \right) = f1 \times \left(\frac{\text{potência}}{\text{velocidade de soldagem}} \right) \quad \text{Equação (3.6)}$$

Onde a potência P é determinada pela multiplicação da velocidade angular $2\pi\Omega$ pelo torque aplicado T. O aporte térmico é a multiplicação da eficiência do processo (f1), que é de 0,8, pela razão entre P e a velocidade de soldagem (v) [95]. O aporte térmico calculado para essa soldagem foi de 1,37 kJ/mm. Este valor de aporte térmico está de acordo com o recomendado pela Associação Internacional do Molibdênio (IMOA) para a soldagem UNS S32760 (0,5 – 1,5 kJ/mm) [16]. Estes parâmetros de soldagem foram otimizados durante o desenvolvimento da tese de doutorado do Prof. Dr. Cristian Pohl Meinhardt do IFRS [96]. Nesse estudo, ele avaliou a fragilização pelo hidrogênio em juntas soldadas por FSW do AISD UNS S32760 com diferentes velocidades de

soldagem (1, 2 e 3 mm/s), obtendo os melhores resultados para a velocidade de soldagem de 2 mm/s. Essa junta soldada com os parâmetros otimizados (Figura 4.2) foi fornecida para o desenvolvimento da presente tese de doutorado.

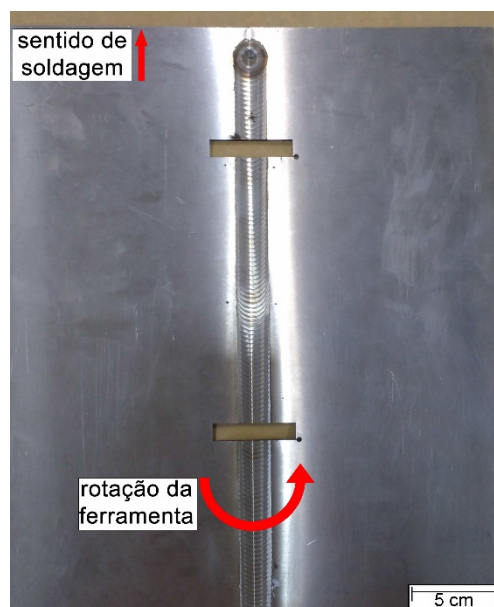


Figura 4.2 – Junta soldada do AISDs UNS S32760 como recebida.

4.2 Caracterização

A caracterização da junta soldada foi realizada tanto na superfície da face da solda como na superfície da raiz da solda, pois, em uma eventual aplicação, são essas as regiões que estarão em contato com o ambiente e que poderão sofrer corrosão. Dessa forma, essa caracterização foi baseada em mapeamento de microdureza Vickers, análises de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura com análise de composição química (MEV/EDS), EBSD e análise por difração de raio-X.

As análises de MO tiveram como objetivo identificar a microestrutura das seguintes regiões de soldagem: metal de base (MB), zona de mistura lado do retrocesso (RT), zona de mistura lado do avanço (AV), zona de mistura região central (ZM) e raiz da solda (Raiz), além de permitir a quantificação da proporção entre fases (ferrita e austenita) em cada região e verificar a existência de regiões empobrecidas em Cr.

As análises de MEV/EDS tiveram como objetivo avaliar a composição química das fases presentes na microestrutura, além de identificar as regiões onde nuclearam os ataques corrosivos após os ensaios eletroquímicos.

As análises de difração de raio-X tiveram como objetivo identificar as fases presentes na microestrutura em cada região soldada.

O mapeamento de microdureza Vickers teve como objetivo avaliar o efeito das mudanças microestruturais causadas pelo ciclo térmomecânica nos valores de dureza da junta soldada.

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

As análises de MO foram realizadas na face da solda e da raiz da solda. Para realizar essa caracterização foi utilizado um microscópio ótico (MO) da Olympus BX41M-LED acoplado com uma câmera Infinity 1 da Lumenera Corporation localizado no laboratório do DEMa-UFSCar. A Figura 4.3 mostra os corpos de prova utilizados nas análises de MO da face da solda e da raiz da solda. Cada corpo de prova foi cuidadosamente lixado até granulação 1200 e polidos com suspensão de diamante de 1,0 μm . Para revelar a microestrutura foi escolhido dois tipos de reagentes químicos, o reagente Beraha's (10 mL HCl 37%, 0,8 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e 90 mL H_2O) e a solução de 10% de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

O primeiro reagente químico foi escolhido por atacar seletivamente a fase ferrita, permitindo a distinção entre ela e a fase austenita, possibilitando a quantificação da proporção de cada fase nas diferentes regiões de soldagem. A quantificação de fase foi realizada a partir de pelo menos 30 imagens de cada região de soldagem com aumento de 100x, seguindo a norma ASTM E 1245 [97]. A partir dessas imagens e com o auxílio do software *ImageJ*® é possível isolar e “colorir” apenas a fase ferrita, permitindo calcular as proporções de fase ferrita e austenita em cada região soldada. Além disso, como o ataque químico foi realizado em toda a face da solda e da raiz da solda, foi possível observar a macroestrutura dessas regiões. A macroestrutura de cada superfície foi obtida

através de uma montagem de imagens com 50x de aumento, que foram compiladas em uma única imagem pelo software *Image composite Editor*®.

O segundo reagente químico (solução de 10% de ácido oxálico) foi escolhido por atacar seletivamente regiões ricas em Cr, permitindo avaliar o efeito do ciclo térmico imposto pelo processo de soldagem e o processamento das chapas do MB na precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr nas diferentes regiões de soldagem. O ataque eletrolítico foi realizado de acordo com a norma ASTM A262 – Prática A e também com a norma ASTM A763 – Prática W [98, 99]. Essas normas são idênticas, porém a primeira é usada para os aços austeníticos e a segunda para os aços ferríticos. Além disso, a partir do ataque de toda a face da solda e da raiz da solda foi possível construir uma imagem da macroestrutura de cada superfície através do mesmo procedimento descrito para o ataque químico com o reagente Behara's.

As análises de MEV/EDS foram realizadas em ambas as superfícies soldadas (face e raiz da solda). Os corpos de prova e a preparação superficial foram similares aos utilizados nas análises de MO. Com os corpos de prova totalmente polidos não foi possível distinguir as fases ferrita e austenita, então, um leve ataque químico com o reagente Behara's foi realizado para revelar a microestrutura e permitir a distinção entre as fases. Dessa maneira, as análises de composição química por EDS da fase ferrita e da fase austenita de cada região soldada foi realizada. A partir dessa análise (pelo menos 10 medidas de EDS de cada fase) foi possível realizar o cálculo do valor do PREN de cada uma das fases presentes nas diferentes regiões de soldagem.

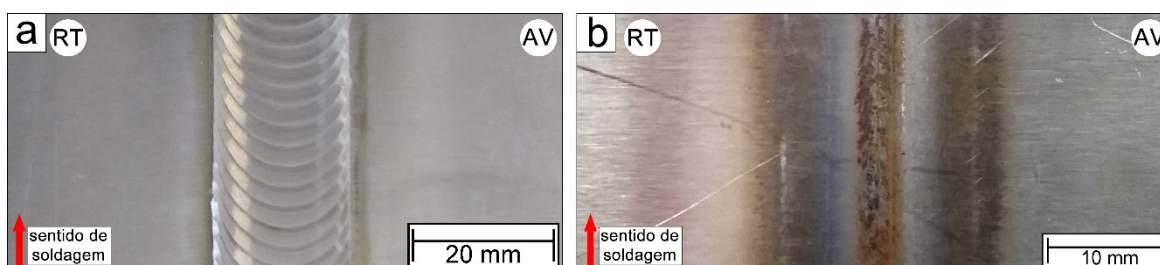


Figura 4.3 – Corpos de prova utilizados na caracterização microestrutural por MO. (a) Face da solda e (b) superfície da raiz da solda.

4.2.2 Difração de Raio-X

Para identificar as fases presentes na microestrutura das diferentes regiões de soldagem foram realizadas análises de difração de raio-X. As amostras utilizadas para essas análises foram extraídas a partir da identificação das diferentes regiões de soldagem após a caracterização da macroestrutura. A Figura 4.4 mostra a região, onde cada corpo de prova foi extraído da face da solda (a) e da superfície da raiz da solda (B). Os corpos de prova cilíndricos de 4 mm de diâmetro foram extraídos por eletroerosão. Cada corpo de prova foi embutido em resina de poliéster de cura a frio, tendo sua superfície lixada até granulação de 1200 e polidas em alumina de 1 μm , em seguida foram levados para realizar a análise por difração de raio-X. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Advance ECO localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar, operando com radiação $K\alpha$ Cu a 40 Kv e 25 mA, com ângulo de varredura (2θ) 30 a 90° e velocidade de varredura de 1°/min. Para a realização do ensaio, as amostras das diferentes regiões de soldagem foram lixadas até granulação 1200 e polidas em suspensão de alumina 1,0 μm . A identificação dos picos foi realizada através da comparação com a base de dados dos padrões de difração de raios-X *ICSD* com os dados da literatura [79, 100].

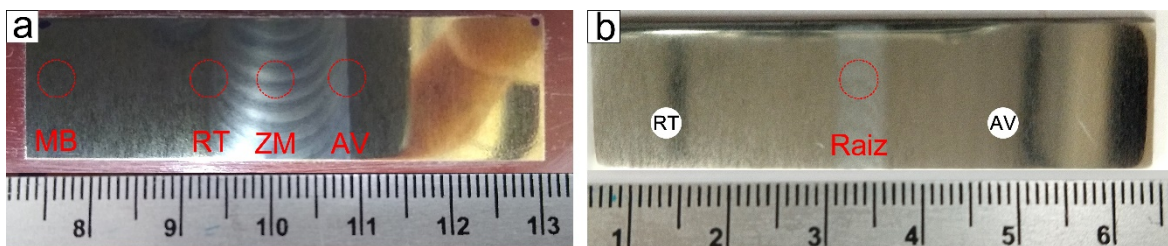


Figura 4.4 - Corpos de prova da face (a) e da raiz da solda (b) com as respectivas marcações das regiões que foram extraídas os corpos de prova para as análises de difração de raio-X e avaliação da resistência à corrosão.

4.2.3 Mapeamento de Dureza

Para avaliar a influência do processo de soldagem na dureza ao longo da superfície da solda (regiões superior e inferior) foi realizado um mapeamento de microdureza Vickers. A Figura 4.5 apresenta as regiões onde foram realizadas o mapeamento de microdureza Vickers na face da solda e da raiz da solda. Antes de iniciar o mapeamento, a superfície foi lixada até granulação 1200 e polidas em suspensão de diamante de $1,0\ \mu\text{m}$. Cada endentação foi realizada aplicando uma carga de $0,3\ \text{kgf.}$, um tempo de carregamento de $10\ \text{s}$ e espaçamento entre as indentações de $0,5\ \text{mm}$. Após a obtenção dos valores de dureza, foi construído um mapa de cores utilizando o software SigmaPlot®. Um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMW-2 localizado na Laboratório de Ensaio Mecânicos do DEMa-UFSCar foi utilizado para a realização das medidas.

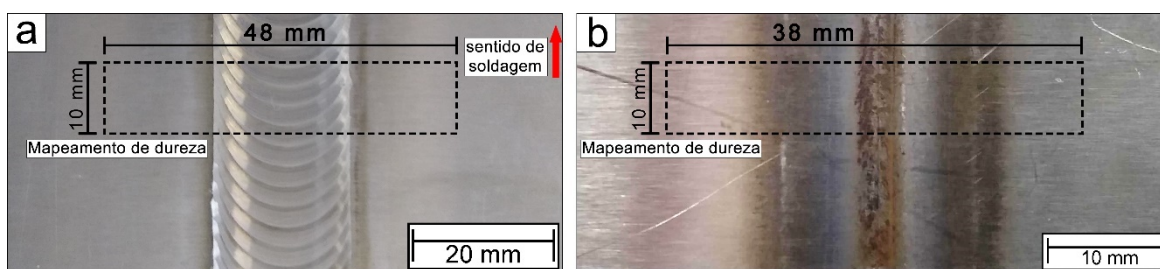


Figura 4.5 – Região onde foi realizado o mapeamento de dureza na face (a) e da raiz da solda (b).

4.3 Caracterização da Resistência à Corrosão

A caracterização da resistência à corrosão foi realizada em ambas as superfícies soldadas (face e raiz da solda). Os ensaios eletroquímicos utilizados para caracterizar a resistência à corrosão de todas as regiões soldadas foram: ensaio de polarização eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR), polarização potenciocinética em meio ácido com cloretos, e polarização potenciocinética cíclica em meio salino.

A polarização eletroquímica potenciocinética de ciclo duplo teve como objetivo avaliar o grau de sensibilização das diferentes regiões de soldagem.

A polarização potenciodinâmica cíclica em meio salino teve como objetivo avaliar a resistência à corrosão localizada por pites das diferentes regiões de soldagem.

A polarização potenciodinâmica em meio ácido com cloretos teve como objetivo avaliar o comportamento anódico das diferentes regiões de soldagem.

O ensaio eletroquímico de DL-EPR foi realizado utilizando um potenciostato da marca Solartron modelo 1287, enquanto a polarização potenciodinâmica em meio ácido e a polarização potenciodinâmica cíclica em meio salino foram realizadas em um potenciostato da marca Gamry Reference 3000, ambos localizados no Laboratório Munir Rashid de Corrosão do DEMa-UFSCar. Os potenciostatos foram conectados a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos [Figura 4.6(a)], a saber: o eletrodo de trabalho composto pelas regiões soldadas, um eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata com KCl saturado (Ag/AgCl) e um contra eletrodo de platina. Para a confecção dos eletrodos de trabalhos [Figura 4.6(b)], corpos de prova cilíndricos com 4 mm de diâmetro (área exposta de 0,126 cm²) de cada região soldada (BM, RT, ZM, AV e Raiz) foram retirados por eletroerosão (Figura 4.4). As amostras tiveram suas laterais lixadas até granulação de 1200 para melhor adesão da resina de poliéster de cura à frio. Em seguida foi realizado o contato elétrico entre o fio de cobre e a superfície da amostra com tinta prata e posterior embutimento em resina de poliéster de cura à frio. Antes de cada ensaio, os eletrodos de trabalho foram lixados até granulação 600, limpos com água destilada e imersos na solução específica para cada tipo de ensaio realizado. Além disso, para todos os ensaios eletroquímicos foram realizados pelo menos 5 medidas para garantir a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados obtidos.

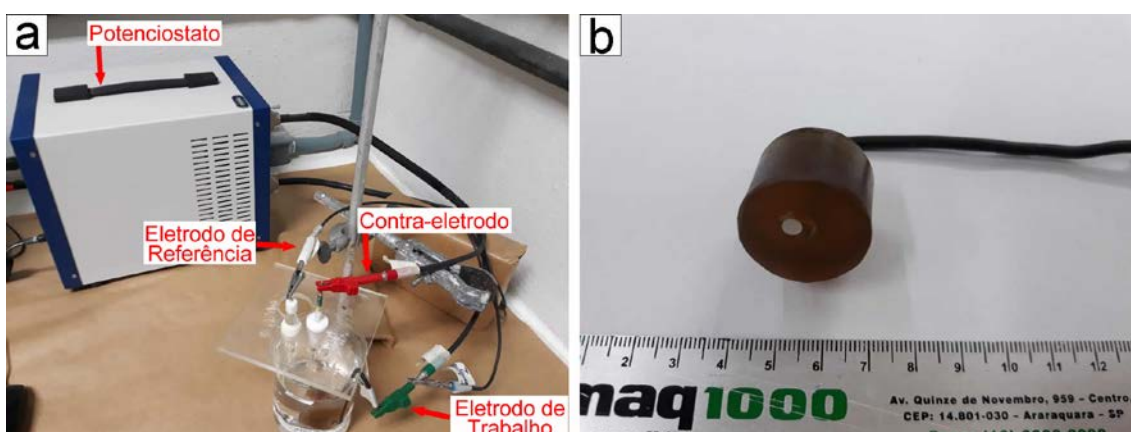


Figura 4.6 – Esquema da célula eletroquímica (a) e o eletrodo de trabalho utilizado durante os ensaios eletroquímicos.

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

O ensaio de DL-EPR consiste em polarizar o material em meio ácido potenciocineticamente, partindo do potencial de corrosão até o potencial em que a amostra se encontra passiva (sentido anódico), em seguida, reverte-se a direção de varredura (sentido catódico), terminando o ensaio quando é atingido o potencial de corrosão. A curva resultante desse ensaio apresenta um pico de ativação durante a polarização anódica (potencial de corrosão → potencial de passivação), e outro pico durante a polarização catódica (potencial de passivação → potencial de corrosão) (Figura 3.12) [101]. A partir dos valores de densidades de corrente obtidos para o pico de ativação anódica (I_a) e do pico de ativação catódica (I_r) é possível calcular o grau de sensitização da amostra analisada a partir da equação 3.7:

$$\text{Grau de sensitização} = \frac{I_r}{I_a} \times 100 \quad \text{Equação (3.7)}$$

Para quantificar o grau de sensitização das regiões soldadas (MB, RT, ZM, AV e Raiz) foram realizados ensaios de DL-EPR de acordo com a norma ISO 12732 [50]. A solução utilizada durante os ensaios foi 3 M de HCl, que é a solução indicada pela norma para os AISDs. Como recomendado pela norma, a programação do ensaio consistiu em uma limpeza potenciostática no potencial

de $-655 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 60 s, para garantir que superfície não estivesse passiva, seguido de 600 s de estabilização do potencial de circuito aberto (E_{oc}). Em seguida, o ensaio de DL-EPR iniciou a varredura do potencial em $-355 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ($-400 \text{ mV}/\text{SCE}$) no sentido anódico com uma taxa de varredura de $1,67 \text{ mV}/\text{s}$ até atingir o potencial de $+345 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ($+300 \text{ mV}/\text{SCE}$). Ao atingir esse potencial ($+345 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), a varredura foi invertida para o sentido catódico, finalizando o ensaio em $-355 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Os valores de I_r e I_a foram extraídos a partir de cada curva para calcular o grau de sensitização das regiões de soldagem. Após os ensaios, a microestrutura de cada região soldada foi analisada por MO e MEV para verificar e identificar as possíveis regiões empobrecidas em Cr.

4.3.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica em Solução de 1 M de NaCl

O ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica consiste em polarizar o material em um meio pré-estabelecido no sentido anódico a partir do potencial de corrosão (ou ligeiramente abaixo) até atingir um determinado valor de potencial ($+1600 \text{ mV}$ em relação ao eletrodo de referência) ou de densidade de corrente ($5 \text{ mV}/\text{cm}^2$), onde nesse momento a varredura do potencial é invertido para o sentido catódico, finalizando o ensaio quando a curva no sentido catódico cruzar a curva do sentido anódico ou esta assumir valores negativos de densidade de corrente [43]. A partir do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica é possível obter valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de quebra (E_{br}), potencial de repassivação (E_{rp}), densidade de corrente passiva (J_{pass}), variação entre E_{br} e E_{rp} ($\Delta E_{br} - E_{rp}$).

Para avaliar a resistência à corrosão localizada das diferentes regiões soldadas, o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica foi realizado de acordo com a norma ASTM G61 [56]. A solução utilizada nos ensaios foi 1 M de NaCl, que é uma solução mais indicada para os AISDs devido a elevada resistência à corrosão localizada desses materiais. A programação do ensaio consistiu em uma limpeza potencioestática no potencial de $-655 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 60 s seguido de 3600 s de imersão para estabilização do E_{oc} . O ensaio de

polarização potenciodinâmica cíclica iniciou em -300 mV em relação ao E_{oc} com uma varredura de 1,0 mV/s até o potencial atingir +1600 mV_{Ag/AgCl} ou a densidade de corrente se igualar a 5 mA/cm² de densidade de corrente. Após isso, o sentido de varredura foi invertido e o ensaio foi finalizado quando o potencial atingiu +200 mV em relação ao E_{oc} . Após os ensaios, a microestrutura de cada região soldada foi analisada por MO e MEV para verificar e identificar os locais preferenciais para a nucleação e a morfologia dos pites formados na superfície do material.

4.3.3 Polarização Potenciodinâmica em Solução de 1 M de HCl

O ensaio de polarização potenciodinâmica consiste em polarizar o material em um meio pré-estabelecido no sentido anódico a partir do potencial de corrosão (ou ligeiramente abaixo) até atingir um determinado valor de potencial (+1600 mV em relação ao eletrodo de referência) ou de densidade de corrente (5 mV/cm²), onde ocorre a finalização do ensaio. Para a polarização potenciodinâmica em meio ácido, é possível obter valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), potencial de proteção primário (E_{pp}), densidade de corrente crítica (J_{crit}) e potencial de quebra (E_{br}). Além disso, através do método de extrapolação de Tafel, foi possível estimar a taxa de corrosão (TC_{mpy}) a partir das equações 3.8.

$$TC_{mpy} = \frac{0,13002 \times J_{corr} \times E_w}{\rho} \quad \text{Equação (3.8)}$$

Onde o J_{corr} é a densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ρ é a densidade da liga (g/cm^3) e o E_w é o peso equivalente da liga. Como a liga UNS S32760 é um liga a base de Fe, o E_w foi calculado a partir da razão entre a massa atômico do Fe (55,845u) e o número de elétrons necessários para oxidar o átomo do Fe durante o processo de corrosão (2), resultando no valor de 27,92 [102, 103].

Para avaliar a resistência à corrosão generalizada e o comportamento anódico das diferentes regiões soldadas, o ensaio de polarização potenciodinâmica em meio ácido foi realizado de acordo com a norma ASTM G5

[52]. A solução utilizada nos ensaios foi 1 M de HCl, que é uma solução ácida que impede a passividade do material apresentando a mesma quantidade de íons cloreto que o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl. A programação do ensaio consistiu em uma limpeza potencioestática no potencial de $-655 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ durante 60 s seguido de 3600 s de imersão para estabilização do do E_{ocp} . O ensaio de polarização potenciodinâmica iniciou em -300 mV em relação ao E_{ocp} com uma varredura de $1,0 \text{ mV/s}$, finalizando quando o potencial atingisse $+1600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ou a densidade de corrente de 1 mA/cm^2 . Após os ensaios, a morfologia da superfície de cada região soldada foi analisada por MO e MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e as discussões da presente tese. Salienta-se que a aplicação industrial de chapas finas soldadas resulta na separação entre ambientes, ou seja, a face da solda fica exposta ao ambiente externo, enquanto a superfície da raiz da solda fica em contato com o ambiente interno. Esse fato mostra que as regiões soldadas da face da solda não são influenciadas pelas regiões soldadas da raiz da solda, porém, ambas podem sofrer alterações microestruturais durante a soldagem que podem degradar a resistência à corrosão dessas superfícies. Dessa maneira, a apresentação dos resultados e discussões será realizado em duas seções. A primeira seção abordará a influência do processo de soldagem FSW na face da solda e a segunda seção será destinada a análise da superfície da raiz da solda.

5.1 Face da solda

Nessa seção, inicialmente são apresentados os resultados experimentais da caracterização microestrutural da face da solda. Posteriormente, são apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos, que são discutidos baseado na microestrutura resultante de cada região de soldagem.

5.1.1 Caracterização

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

A Figura 5.1 mostra a macrografia da junta soldada e as imagens de MO da região do metal de base (MB), do retrocesso (RT), da zona de mistura (ZM) e do avanço (AV) após ataque químico com o reagente Behara's, onde a fase ferrita é a fase mais escura enquanto a fase austenita é a fase mais clara. O bandejamento concêntrico observado na macroestrutura na zona de mistura

[Figura 5.1(a)] é resultado do fluxo do material que foi plastificado durante o processo de soldagem. Conforme a ferramenta avança e rotaciona durante a soldagem, ela promove uma plastificação do material logo a sua frente que é arrastado e depositado na região traseira da ferramenta conforme a união das chapas avança. A literatura mostra que a região que o material é plastificado é exatamente a mesma região onde o material será depositado na parte traseira, ou seja, o material que foi plastificado na região do AV, ZM e RT, será depositado nessa região na parte traseira da ferramenta [62, 65, 69, 104].

O MB [Figura 5.1(b)] apresenta uma macroestrutura bandeada constituída por ilhas de austenita dispersas na matriz ferrítica, que é resultado do processo de laminação durante a fabricação da chapa. Vale ressaltar que, geralmente, processos de soldagem promovem alterações microestruturais devido ao ciclo térmico que resultam na formação da zona termicamente afetada (ZTA), porém, a partir da macrografia não foi possível identificar com clareza a formação dessa região na presente junta soldada. Esse fato pode estar relacionado com o ciclo térmico gerado durante a soldagem FSW não ser suficiente para causar alterações microestruturais significativas nos AISDs devido a sua elevada estabilidade térmica, conforme reportado na literatura [79, 105]. Entretanto, a região soldada (RT, ZM e AV) apresenta uma microestrutura não uniforme causada pelas diferenças intrínsecas do processo FSW existentes na região do RT [Figura 5.1(c)], da ZM [Figura 5.1(d)] e do AV [Figura 5.1(e)].

Na região do RT [Figura 5.1(c)] observa-se uma transição gradual com a zona termomecanicamente afetada (ZTMA) e um refinamento de grão em comparação com o MB [Figura 5.1(b)], fato que está associado à deformação em alta temperatura causada pelo processo de soldagem. No entanto, esse refinamento é menos efetivo quando comparado com a região do AV, conforme pode ser observado na Figura 5.1(e). Essa diferença de refinamento é causada pela maior taxa de deformação existente na região do AV e pelas maiores temperaturas alcançadas nessa região, que podem chegar a ser 100°C mais quente, em comparação com a região do RT [69, 71, 79, 80, 82]. Essa maior taxa de deformação e temperaturas alcançadas promove a plastificação de uma maior quantidade de material do lado do AV, o que resulta na formação de uma

ZTMA com uma largura maior que a observada na região do RT. Além disso, o arraste inicial do material plastificado ocorre na região do AV, fato que promove a formação de uma transição mais definida entre a ZM e a ZTMA, conforme observado na Figura 5.1(e).

Na ZM [Figura 5.1(d)] nota-se uma morfologia de grãos alongados com a presença de duas regiões, uma mais refinada, com refinamento similar à região do AV, e outra menos refinada, semelhante aos grãos da região do RT. Esse fato acontece pela utilização de uma ferramenta de soldagem com um pino roscado (Figura 3.15). A rosca promove uma aceleração e desaceleração do fluxo do material a cada rotação da ferramenta, fazendo com que a taxa de deformação varie de maneira semelhante, causando um refinamento microestrutural não uniforme ao longo da região da ZM [63]. Além disso, a padronização no espaçamento entre uma região refinada e outra menos refinada é associado a distância que a ferramenta avança a cada rotação [65].

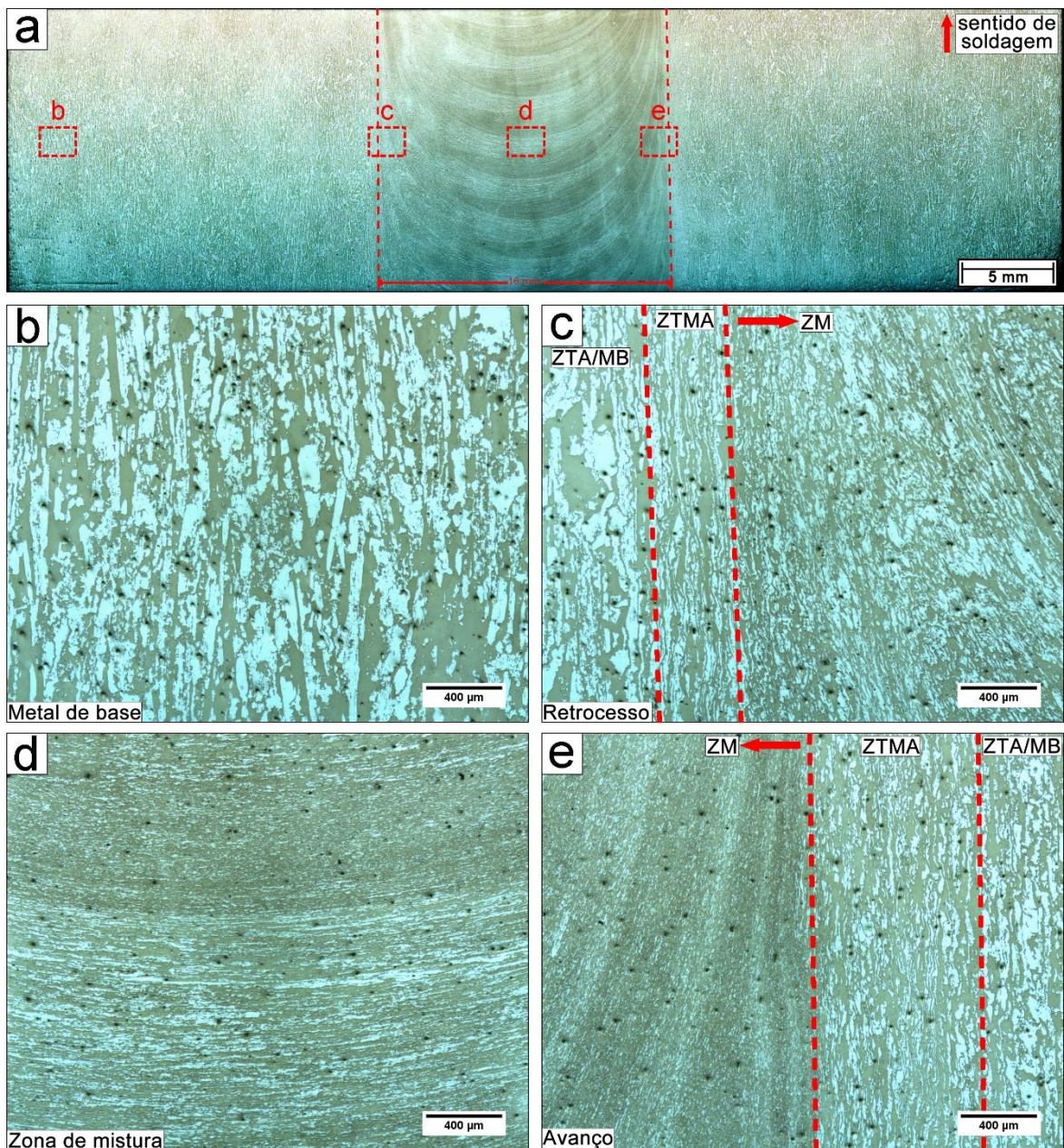


Figura 5.1 – Imagens de MO da macroestrutura da solda (a), MB (b), RT (c), ZM (d) e AV (e) após ataque químico Behara's.

A Figura 5.2 mostra imagens de MO com maiores aumentos das regiões do MB [Figura 5.2(a)], RT [Figura 5.2(b)], ZM [Figura 5.2(c)] e AV [Figura 5.2(d)]. Pela Figura 5.2, observa-se que o MB apresenta uma microestrutura menos refinada em comparação com as regiões soldadas (RT, ZM e AV), com grãos apresentando espessuras entre 50 e 120 μm.

Na região do RT, o menor refinamento microestrutural causado pela menor deformação imposta nessa região promove a formação de fase ferrita e austenita com diferentes espessuras, conforme medido na [Figura 5.2(b)]. Além disso, nota-se que a razão de área longitudinal/transversal é muito diferente e não uniforme, o que impede um cálculo confiável dessa razão em todas as regiões soldadas. Já na ZM, o maior refinamento de grão observado em comparação com a região da RT promove uma redução na espessura das fases ferrita e austenita, apesar de ainda ser observado grãos menos refinados com espessuras maiores (43 μm). Na região do AV nota-se a existência de duas regiões distintas, uma associada a região onde o pino efetivamente entrou em contato com o metal, chamada de região do avanço do lado da solda (AV-ZM), e a região adjacente que sofreu o processo termomecânico sem entrar em contato efetivamente com a ferramenta de soldagem, chamada de região do avanço do lado da zona termomecanicamente afetada (AV-ZTMA). Observa-se uma microestrutura mais refinada na região da AV-ZM com grãos de espessuras da ordem de 12 μm , enquanto os grãos presentes na AV-ZTMA são mais heterogêneos, podendo atingir espessuras em torno de 63 μm , conforme observado na Figura 5.2(d). Embora a temperatura atingida em ambas as regiões (AV-ZM e AV-ZTMA) sejam similares, a maior deformação imposta na AV-ZM é suficiente para promover um refinamento microestrutural mais significativo, fato que não acontece na AV-ZTMA [85].

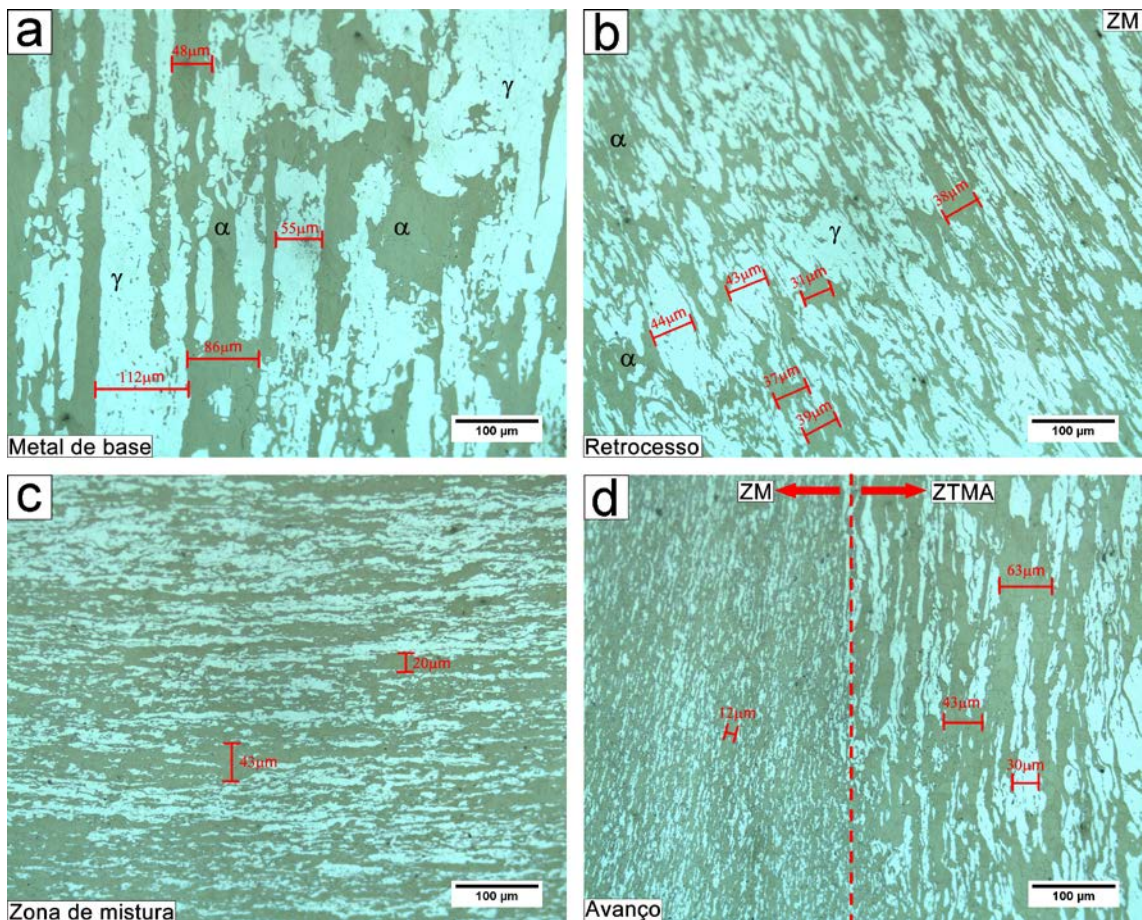


Figura 5.2 - Imagens de MO das regiões BM (a), RT (b), ZM (c) e AV (d).

Como as alterações microestruturais observadas na Figura 5.1 podem resultar em uma variação na proporção entre as fases da junta soldada, quantificações de fase ferrita foram realizadas para cada uma das distintas regiões de soldagem de acordo com a norma ASTM E 1245 [97]. A Tabela 5.1 apresenta a quantificação de fase ferrita para cada região soldada, onde as regiões do RT e do AV foram divididas em 2 regiões, a do lado da ZM e do lado da ZTMA, devido a significativa variação microestrutural entre elas.

Nota-se que o MB apresenta uma proporção de fase ferrita de $56 \pm 3\%$ que é um pouco acima da proporção ideal (50%) mas ainda dentro da faixa aceita para os aços inoxidáveis duplex e super duplex (30% a 70%) [3].

Na região soldada, que compreende as regiões RT-ZM, ZM e AV-ZM, os valores calculados para a proporção de fase ferrita tiveram um aumento significativo em relação ao valor obtido para o MB, alcançando $71 \pm 3\%$ para a RT-ZM, $71 \pm 3\%$ para a AV-ZM e $76 \pm 2\%$ para a ZM. Os valores médios

observados para a RT-ZM e AV-ZM estão ligeiramente acima dos valores aceitáveis, porém dentro do desvio padrão do valor médio associado à medida, enquanto a porcentagem de fase ferrita obtida para a ZM está acima do valor permitido, independentemente do desvio padrão [3]. Esses altos valores de fase ferrita estão associadas as temperaturas atingidas nessas regiões durante a soldagem FSW. Essas temperaturas são dependentes dos parâmetros de soldagem utilizados, entretanto, para os aços inoxidáveis, alguns estudos reportam variações de temperatura entre 1000 °C e 1250 °C [70, 73, 74, 80]. Li et al. [28], avaliando o efeito da temperatura de solubilização na microestrutura do AISD UNS S32750, observaram que a partir de 1000°C a fração de fase ferrita era de 54% e aumentava até aproximadamente 80% em 1300°C. Momeni et al. [81], avaliando a deformação a quente do aço duplex 2205, também observaram um aumento significativo da fração de fase ferrita com o aumento da temperatura, atingindo valores próximos a 95% de fase ferrita em 1200°C. Corroborando com esses resultados, Ma et al. [83], avaliando o efeito da temperatura e taxa de deformação na evolução microestrutural do AISD SAF 2507 durante deformação a quente, observaram uma variação de fração volumétrica de fase ferrita com a alteração da temperatura de deformação, atingindo um máximo de 68% em 1150°C. Esses resultados corroboram com os altos valores de fase ferrita nas regiões soldadas.

Ao analisar a quantidade de fase ferrita nas regiões adjacentes a solda, notou-se que a RT-ZTMA apresentou um valor de $52 \pm 3\%$, que é ligeiramente inferior (4%) ao calculado para o MB, indicando que o aquecimento que essa região sofreu durante o processo de soldagem foi suficiente para transformar parte da ferrita do MB em austenita [59]. Já na região da AV-ZTMA, o valor observado de fase ferrita foi de $63 \pm 2\%$, sugerindo que nessa região a temperatura atingida foi maior que na RT-ZTMA [63, 70].

Tabela 5.1 – Quantificação de fase ferrita (%) das regiões de soldagem da junta soldada UNS S32760.

Região de soldagem	MB	RT-ZTMA	RT-ZM	ZM	AV-ZM	AV-ZTMA
Quantidade de ferrita (%)	56 ± 3	52 ± 3	71 ± 3	76 ± 2	71 ± 3	63 ± 2

A Figura 5.3 mostra a macrografia da junta soldada e as imagens de MO das regiões de soldagem, MB [Figura 5.3(b)], do RT [Figura 5.3(c)], da ZM [Figura 5.3(d)] e do AV [Figura 5.3(e)], após o ataque eletrolítico em ácido oxálico (10%) segundo a norma ASTM 262 - prática A [99]. Nesse ensaio, fases ou compostos ricos em Cr são atacados preferencialmente, permitindo a identificação de regiões que podem estar empobrecidas no elemento Cr por imagens de MO [99]. Nota-se na macrografia [Figura 5.3(a)] o mesmo aspecto que foi observado na macrografia após ataque químico com o reagente Behara's [Figura 5.1(a)], evidenciando a macroestrutura do material após o processo de soldagem. No MB [Figura 5.3(b)] observa-se um delineamento dos contornos de grão entre as fases ferrita e austenita, que é a região mais suscetível ao ataque eletrolítico em uma microestrutura sem regiões empobrecidas em Cr ou fases ricas nesse elemento. Na região do RT [Figura 5.3(c)], nota-se um delineamento na região da ZTA, uma pequena transição na ZTMA e uma coloração mais acentuada na região da ZM. Já na região da ZM [Figura 5.3(d)], observa-se um delineamento entre as fases ferrita austenita, evidenciando uma região mais refinada e outra menos refinada. Na região do AV [Figura 5.3(e)], um delineamento das fases ferrita e austenita da microestrutura refinada da AV-ZM resultou em uma coloração mais escura dessa região. Além disso, foi possível identificar um ataque na ZTMA e na ZTA.

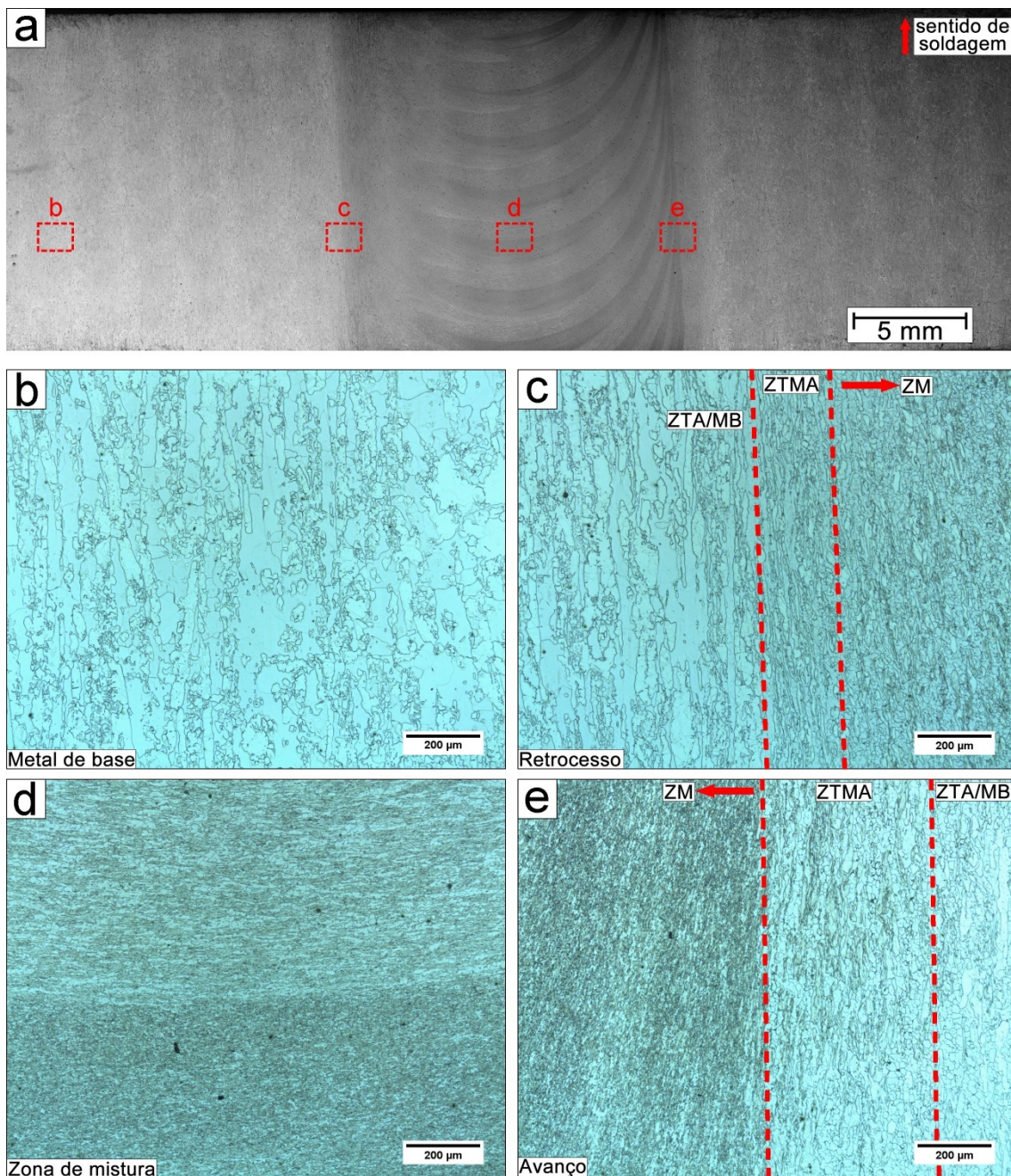


Figura 5.3 - Imagens de MO da macroestrutura da solda (a), MB (b), RT (c), ZM (d) e AV (e) após ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.

A Figura 5.4 mostra as imagens de MO com maiores aumentos das diferentes regiões de soldagem buscando apresentar um maior detalhamento da microestrutura de cada região após o ataque eletrolítico em ácido oxálico. Observa-se que o MB [Figura 5.4(a)] apresenta principalmente um delineamento das interfaces entre as fases ferrita e austenita com apenas ataques leves nos contornos de grão ferrita/ferrita (seta vermelha). Na ZM [Figura 5.4(b)], também

se observa o mesmo delineamento entre as fases ferrita e austenita, mas nota-se a existência de um ataque localizado não uniforme em determinadas regiões da solda (fase ferrita) conforme indicado pelas setas vermelhas, indicando a formação de fases e/ou compostos ricos em Cr. A literatura reporta que o aumento da temperatura favorece o aumento da fração de fase ferrita e a solubilidade do nitrogênio nessa fase nos AISDs [28, 81]. As altas temperaturas atingidas durante a soldagem (entre 1000 °C e 1250°C) seguidas de rápido resfriamento (entre 20 K/s e 100 K/s) causam uma supersaturação de N na fase ferrita e permite a formação de Cr₂N no interior desses grãos [40]. Petterson et al. [42], avaliando a precipitação de nitretos de Cr no AISD 2507, observaram que a concentração do N na fase ferrita dependia do tamanho do grão ferrítico e também da taxa de resfriamento. Para grãos da ordem de 40 µm, o teor de N no interior do grão ferrítico para uma taxa de resfriamento de 50 K/s era até 2,8 vezes maior em relação ao teor de equilíbrio para essa fase, enquanto para grãos com 20 µm esse valor podia atingir 2,1 vezes maior. Segundo os autores, esse resultado favoreceu a precipitação do Cr₂N no interior da fase ferrita devido ao N não ter tempo suficiente para se difundir até a fase austenita durante o resfriamento do material.

Na região RT-ZTMA [Figura 5.4(c)] nota-se principalmente um delineamento entre os grãos ferríticos e austeníticos com pequenos indícios de formação de fases e/ou compostos ricos em Cr (setas vermelhas), indicando que o ciclo termomecânico que essa região foi submetida durante a soldagem não foi suficiente para promover uma precipitação significativa nessa região. A menor solubilidade do N na fase ferrita devido as menores temperaturas atingidas em comparação com as regiões do AV e ZM dificultaram a supersaturação dessa fase nesse elemento durante a soldagem e combinadas com a menor taxa de deformação (menor geração de defeitos nas fases ferrita e austenita) nessa região permitiu que o N se difundisse da fase ferrita até a austenita mais facilmente, reduzindo consideravelmente a cinética de precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr no interior da fase ferrita.

No entanto, na RT-ZM [Figura 5.4(d)], nota-se que um severo ataque eletrolítico foi observado no interior da fase ferrita, evidenciando uma elevada

precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr nessa região. Perren et al. [40], avaliando a influência de precipitados na resistência à corrosão de AISDs, reportaram que nitretos de Cr formados de um rápido resfriamento a partir de temperaturas elevadas nucleavam em linhas de discordâncias, por estas atuarem dificultando ou impedindo a difusão do N, e se acumulavam no centro da fase ferrita. Embora as temperaturas atingidas na RT-ZM podem ser menores que a região do AV (até 100°C de diferença), as elevadas temperaturas alcançadas durante a soldagem favorecem o aumento da solubilidade do N na fase ferrita e as menores taxas de deformação causadas pelo processo de soldagem favorecem o aumento da densidade de discordâncias e contornos de baixo ângulo (LAGBs) nessa região [84]. Ma et al. [83], avaliando o efeito da temperatura e taxa de deformação na evolução microestrutural no AISD 2507 durante deformação a quente, observaram que a fase ferrita apresentava um refinamento de grão apesar de ainda possuir uma elevada quantidade de LAGBs após ser submetida a uma baixa taxa de deformação ($\dot{\epsilon} = 0,01s^{-1}$) e temperaturas da ordem de 1050°C. Os autores reportaram que nessas condições a fase ferrita sofre recuperação dinâmica no início, ocorrendo a formação de LAGBs pela criação e aniquilamento das discordâncias, e posteriormente, recristalização contínua, ocorrendo o refinamento do grão. Essa combinação resulta na formação de uma ferrita com grãos mais refinados em relação ao MB com uma quantidade elevada de LAGBs. Portanto, durante o rápido resfriamento que ocorre durante a soldagem, a fase ferrita na RT-ZM apresenta supersaturação do N e elevada quantidade de LAGBs, criando condições favoráveis para ocorrer a precipitação de Cr_2N no interior dos grãos ferríticos [40].

O lado do AV nota-se um comportamento inverso ao resultado observado para o lado do RT, onde a formação de fases e/ou compostos ricos em Cr é mais pronunciada na região do AV-ZTMA [Figura 5.4(e)] do que na região do AV-ZM [Figura 5.4(f)]. Na AV-ZTMA, aliando a menor taxa de deformação, que impossibilita um refinamento de grão tão acentuado como na AV-ZM, e as altas temperaturas atingidas nessa região, que promovem um aumento na solubilidade do N na fase ferrita (supersaturada), permitem que o rápido resfriamento cause a precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr no interior da fase ferrita, conforme

indicação das setas vermelhas. Na região do AV-ZM, o refinamento de grão causado pela alta taxa de deformação nessa região, ordem de 10 μm de espessura [Figura 5.2(c)] e as altas temperaturas facilitam a difusão do N para o grão austenítico adjacente à ferrita, dificultando ou impedindo a precipitação de Cr_2N nessa região.

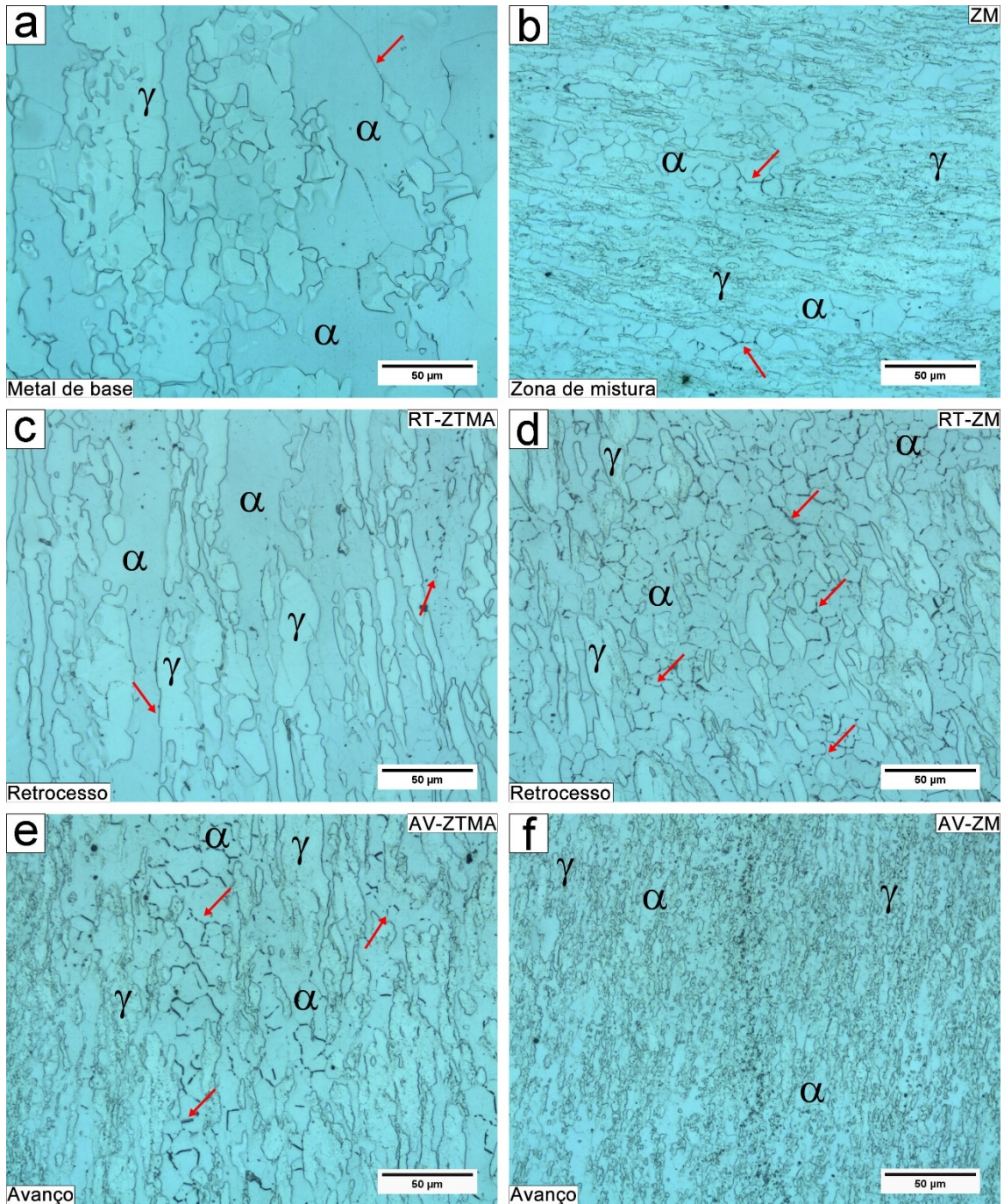


Figura 5.4 – Imagens de MO com maiores aumentos de cada região soldada, MB (a), ZM (b), RT-ZTMA (c), RT-ZM (d), AV-ZTMA (e) e AV-ZM (f).

A Figura 5.5 mostra a região da RT-ZM [Figura 5.5(a)] e da AV-ZTMA [Figura 5.5(b)] com maiores aumentos. Já na Figura 5.5(c) é apresentado o exemplo de estrutura “*dual*” descrita na norma ASTM A763 - prática W [98], norma que é idêntica a ASTM A262 – prática A, porém, ela é indicada para aços ferríticos ao invés de aços austeníticos. Nota-se que o padrão de ataque corrosivo nas regiões da RT-ZM e AV-ZTMA são semelhantes as estruturas “*dual*” apresentadas na norma ASTM A763 – Prática W. Essa estrutura é caracterizada como ataques intermitentes nos contornos de grão ferrita/ferrita sem apresentar pelo menos um grão completamente circulado pelo ataque. Apesar de aprovar o material, a estrutura “*dual*”, segundo a norma, é um indício da precipitação de carbonetos e nitretos de Cr nos contornos de grão ferrita/ferrita e, portanto, mais ensaios são necessários para determinar a suscetibilidade a corrosão intergranular. Esse resultado motivou a avaliação da resistência à corrosão intergranular por DL-EPR, que será apresentado posteriormente na seção destinada a avaliação da resistência à corrosão.

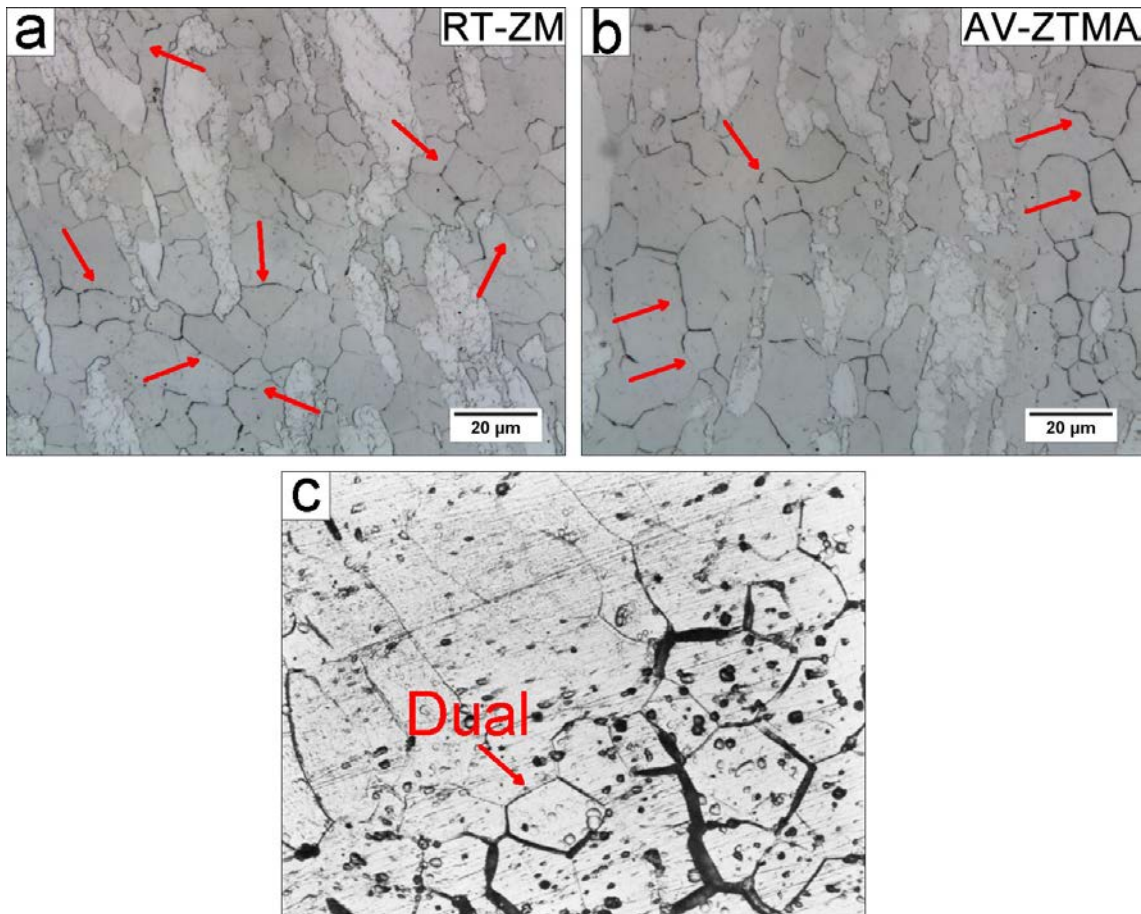


Figura 5.5 – Imagem de MO da região RT-ZM (a) e da AV-ZTMA (b) indicando as estruturas “dual” de ataque nessas regiões e o exemplo de estrutura “dual” descrita na norma ASTM A763 - prática W (c).

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas de difração de raio-X das regiões do BM, RT, ZM e AV. Os picos que foram identificados correspondem a fase ferrita e a fase austenita, não sendo possível identificar nenhum pico relacionado a nitretos e carbonetos de Cr ou mesmo as fases sigma e chi. Embora tenha sido observado a formação de precipitados (Figura 5.4), o volume deles deve ser inferior a 5% (limite de detecção especificado na literatura para a técnica de difração de raio-X) [79, 100].

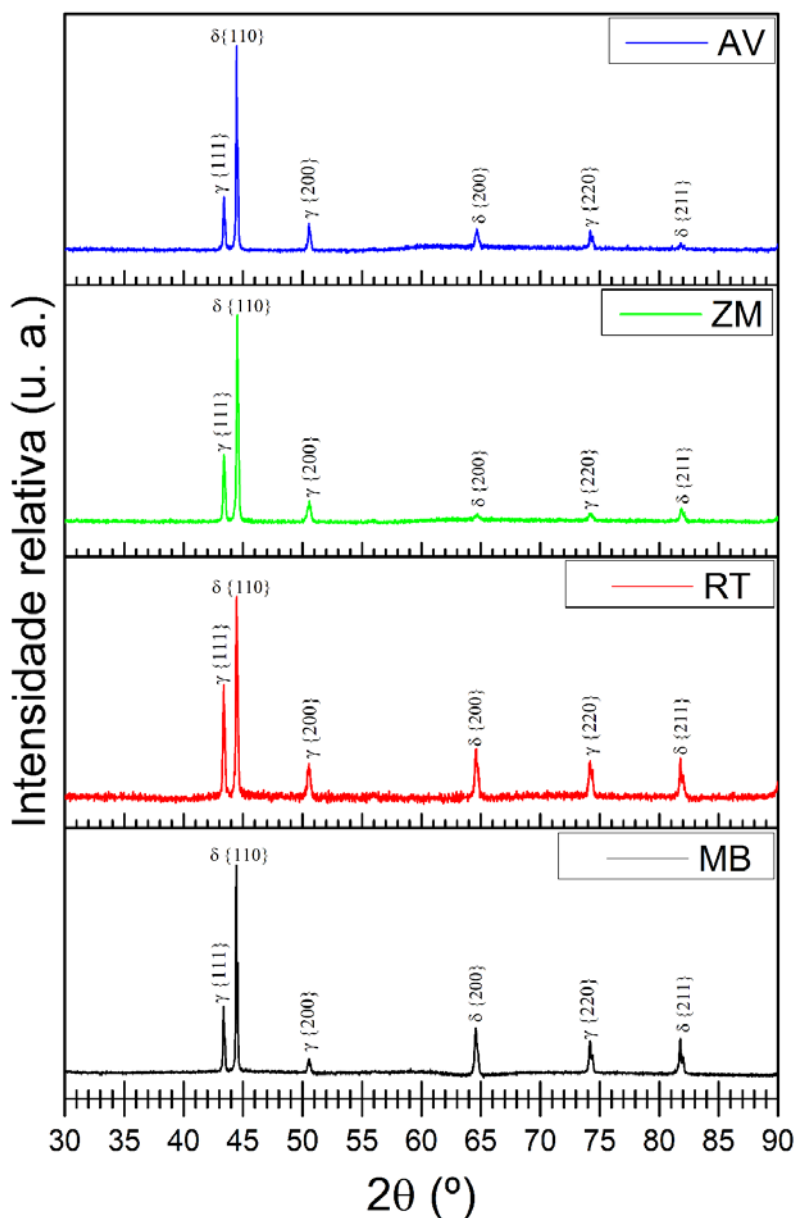


Figura 5.6 - Difratogramas de difração de raio-X da microestrutura de cada região soldada.

A Figura 5.7 mostra o mapeamento de dureza realizado na superfície da região soldada. Nota-se que o MB apresenta o menor valor de dureza (em torno de $260 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$), fato que está de acordo com a literatura para os AISDs [80, 100]. Regiões adjacentes a RT e a AV com aproximadamente 3 mm de espessura apresentaram durezas intermediárias (em torno de $290 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$) que podem estar relacionadas com a ZTA formada durante a soldagem. A região

central (RT, ZM e AV) que compreende aproximadamente 17 mm de espessura apresentou os maiores valores de dureza (em torno de $325 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$) em comparação com o restante da solda. Esse aumento observado nessa região está relacionado com o refinamento de grão (Figura 5.1) causado durante o processo de soldagem de acordo com a equação de Hall-Petch [80, 106]. Embora a região do AV apresentou um refinamento microestrutural maior que o lado do RT, não foi possível distinguir claramente uma variação significativa nos valores de dureza entre essas duas regiões.

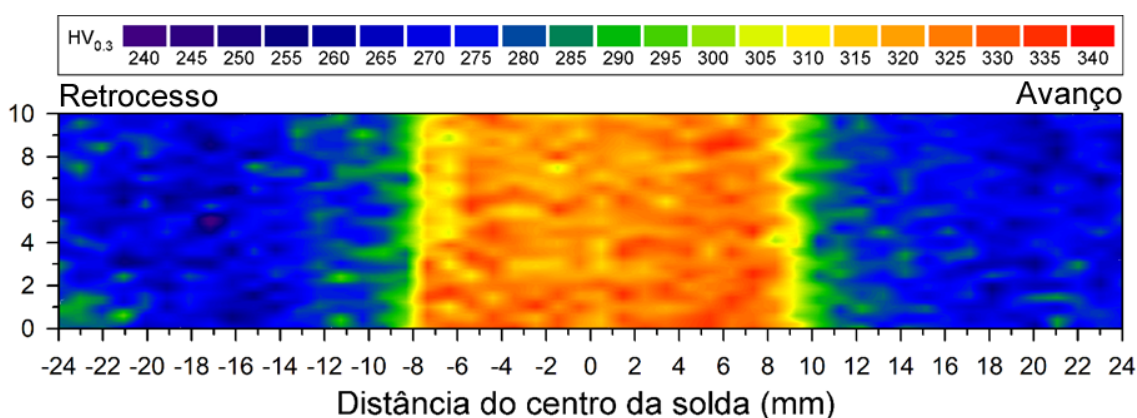


Figura 5.7 – Mapeamento de microdureza Vickers da superfície da junta soldada AISD UNS S32760.

5.1.2 Caracterização da resistência à corrosão

A Figura 5.8 apresenta as curvas de polarização representativas do ensaio de DL-EPR para as regiões de soldagem MB, RT, ZM e AV obtidas em solução de 3 M de HCl. Embora seja comum materiais bifásicos apresentarem dois picos de ativação, onde um é relacionado à ativação da fase ferrita (potencial mais negativo) e outro é associado à fase austenita (maior potencial), a agressividade da solução proposta pela ISO 12732 [50] para o ensaio de DL-EPR para os AISDs impediu a distinção dos picos através da sobreposição deles, resultando no aparecimento de um único pico de ativação [107]. Na Figura 5.8(a) nota-se que os valores da densidade de corrente (J_a) e potencial (E_a) de ativação são muito similares para todas as regiões soldadas durante a varredura anódica, apresentando valores em torno de 10 mA/cm^2 e $-125 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivamente.

Com a inversão do sentido de varredura (anódico para catódico), observa-se que todas as amostras apresentaram um pico de reativação, indicando a existência de regiões empobrecidas em Cr [101]. Os potenciais de reativação (E_r) observados são semelhantes para todas as regiões soldadas e ligeiramente inferior ao E_a , apresentando valores da ordem de $-155 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, fato que pode estar associado a queda da resistência ôhmica do sistema provocada pelo crescimento da película de óxido durante a varredura anódica [46, 48]. Diferentemente do E_r , a densidade de corrente da reativação (I_r) é diferente para cada região soldada ($\text{MB} < \text{ZM} < \text{AV} < \text{RT}$), indicando distintos graus de sensitização.

A Tabela 5.2 apresenta os valores calculados para o grau de sensitização de cada região soldada. Nota-se que o MB possui o menor valor ($1,3 \pm 0,1\%$) entre todas as regiões soldadas, indicando a maior resistência à corrosão intergranular. Entre as regiões soldadas, a que apresentou o menor grau de sensitização, embora maior que a do MB, foi a ZM ($1,6 \pm 0,2\%$), seguido pela AV ($3,0 \pm 0,7\%$) e RT ($4,5 \pm 0,6\%$), que apresentou a menor resistência à corrosão intergranular. Comparando a região do AV e do RT com o MB, observa-se um aumento de quase o triplo e o quádruplo no grau de sensitização dessas regiões, indicando uma degradação significativa promovida pelo processo de soldagem FSW. Além disso, vale mencionar que o valor do erro associado ao grau de sensitização das regiões da AV e da RT ($0,7\%$ e $0,6\%$, respectivamente) é maior que os observado para as regiões do MB e ZM, fato que está associado as

grandes variações microestruturais dessas regiões, conforme observado nas imagens de MO (Figura 5.1).

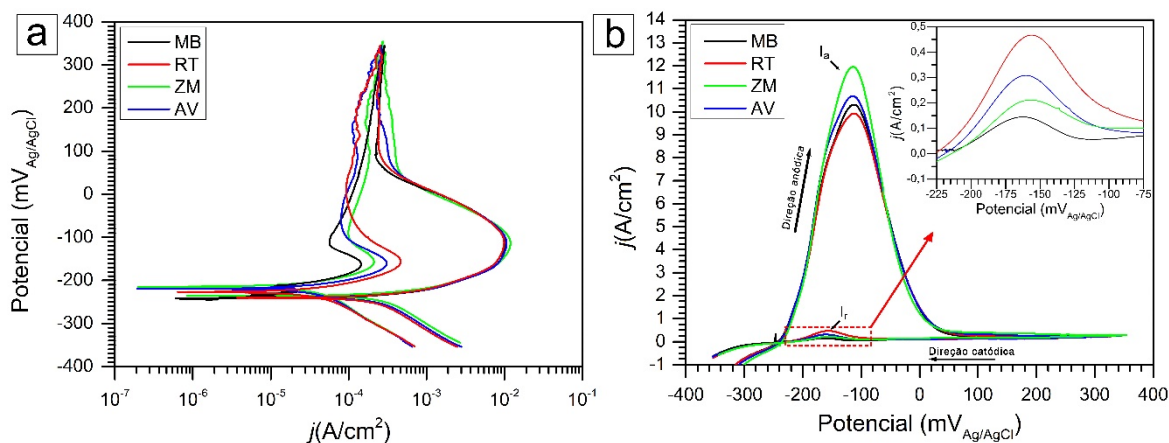


Figura 5.8 - Curvas de DL-EPR em 3M de HCl para cada região soldada.

Tabela 5.2 - Grau de sensitização calculado a partir das curvas de DL-EPR para cada região soldada.

Região de soldagem	MB	RT	ZM	AV
Grau de sensitização (%)	1,3 ± 0,1	4,5 ± 0,6	1,6 ± 0,2	3,0 ± 0,7

A Figura 5.9 apresenta a morfologia superficial após o ensaio de DL-EPR e a Tabela 5.3 mostra as análises de composição química por EDS dos pontos identificados na Figura 5.9, facilitando a identificação da fase ferrita (maiores teores de Cr e Mo) e da fase austenita (maiores teores de Ni). Na região do MB [Figura 5.9(a)] observa-se apenas um delineamento dos contornos de grão ferrita/austenita (seta amarela) e dos contornos de grão ferrita/ferrita (seta vermelha), corroborando com o menor grau de sensitização (Tabela 5.2) e com as imagens de MO após ataque eletrolítico em ácido oxálico (Figura 5.4). Na região da ZM [Figura 5.9(b)], nota-se que alguns contornos de grão ferrita/ferrita (setas vermelhas) foram atacados durante o ensaio de DL-EPR, indicando um empobrecimento em Cr, fato que justifica o leve aumento no seu grau de sensitização em comparação com o MB. A formação dessas regiões empobrecidas em Cr é causada pelo refinamento de grão não uniforme na ZM, conforme observado nas imagens de MO (Figura 5.2), onde a difusão do N da

fase ferrita para a fase austenita em grãos grosseiros é dificultada ou impedida, resultando na formação de Cr_2N nos contornos de grão ferrita/ferrita durante o resfriamento [30, 42].

Na região do RT, foi observado um comportamento diferente para a RT-ZM [Figura 5.9(d)] e RT-ZTMA [Figura 5.9(c)]. A primeira região apresentou uma severa sensitização nos contornos de grão ferrita/ferrita, fato que está relacionado com os grãos grosseiros com alta concentração de LAGBs, favorecendo a formação de Cr_2N pelo impedimento da difusão do N da fase ferrita para a fase austenita [42, 83, 84]. Petterson et al. [42], avaliando a difusão do N em grãos com tamanhos de 20 μm e 40 μm [semelhantes aos identificados no presente trabalho (Figura 5.2)], observaram que o N presente no centro de grãos ferríticos com 40 μm pode chegar até 3,4 vezes maior que a concentração de equilíbrio (0,05 % em massa) em taxas de resfriamento da ordem de 50 K/s, facilitando a precipitação de Cr_2N nos contornos de grão ferrita/ferrita.

Já na RT-ZTMA, as menores taxas de deformações e temperaturas atingidas durante o processo de soldagem sugerem um ciclo térmico semelhante a um curto tratamento isotérmico em temperaturas da ordem de 1100°C, fato que pode ter contribuído para a formação de regiões empobrecidas em Cr. Ramirez et al. [39], avaliando a precipitação nitretos e austenita secundária em AISDs, observaram que em curtos tempos de reaquecimento (1s e 10s) em temperaturas entre 1000 e 1100°C ocorria a precipitação de Cr_2N e/ou austenita secundária nas interfaces ferrita/austenita. Esse resultado corrobora com o padrão de ataque de corrosão identificado na região RT-ZTMA, onde foi identificado regiões com ataque alongado (setas vermelhas) e ataque intermitente (setas azuis), e delineamentos de fase (seta amarela). Como a quantidade de carbono presente na liga é baixa (0,028 % em massa) e o curto tempo de permanência em temperaturas elevadas, considera-se que a precipitação de carbonetos de Cr é nula ou muito baixa, sendo as regiões empobrecidas em Cr relacionadas a formação de Cr_2N isotérmicos [108, 109].

O comportamento corrosivo da região do AV é o oposto ao observado para a região do RT, corroborando com o resultado de MO após ataque em ácido oxálico (Figura 5.4), onde a região AV-ZTMA apresentou corrosão intergranular

e a região da AV-ZM não sofreu sensitização durante a soldagem. Esse comportamento é resultado das diferenças decorrentes do processo de união, onde a maior temperatura e refinamento de grão na região do AV-ZM permitiu que o N dissolvido na ferrita mais refinada difundisse até a austenita durante o resfriamento. No entanto, na região da AV-ZTMA, onde o processo de refinamento de grão não foi tão intenso como na AV-ZM, o N dissolvido na ferrita não teve tempo suficiente para difundir para a fase austenita, precipitando nos contornos de fase ferrita/ferrita como Cr_2N [30, 40].

Outro fato que deve ser mencionado é um padrão de ataque corrosivo na fase austenita nas regiões ZM, RT-ZTMA, AV-ZTMA e AV-ZM. Apesar desse ataque se assemelhar a corrosão uniforme, Sathirachinda et al. [110], avaliando o comportamento corrosivo em um aço 317L soldado por eletroescória em tiras, observaram um padrão de ataque corrosivo com uma morfologia similar, onde os autores reportaram que as variações de composição química durante a solidificação podem ter causado a corrosão por pites nessa fase. No entanto, alguns autores reportaram que o processo de soldagem FSW promove uma melhor distribuição dos elementos de liga (Cr e Mo) durante o processo de soldagem, fato que contribuiria para o aumento da resistência à corrosão nas regiões soldadas [10, 111]. Entretanto, Cao et al. [112], avaliando a microestrutura não homogênea do AISD SAF 2507 soldado por FSW, observaram que o processo de distribuição dos elementos Cr, Ni e Mo não era completa durante o processo de soldagem, onde as fases ferrita e austenita da região soldada apresentava diferenças nos valores obtidos a partir da análise de composição química em relação ao MB. Nota-se que ainda não existe um consenso na literatura sobre a homogeneização ou não dos elementos químicos durante a soldagem FSW, portanto, mais estudos são necessários para entender o comportamento corrosivo em meio ácido contendo íons cloreto da fase austenita nas regiões soldadas.

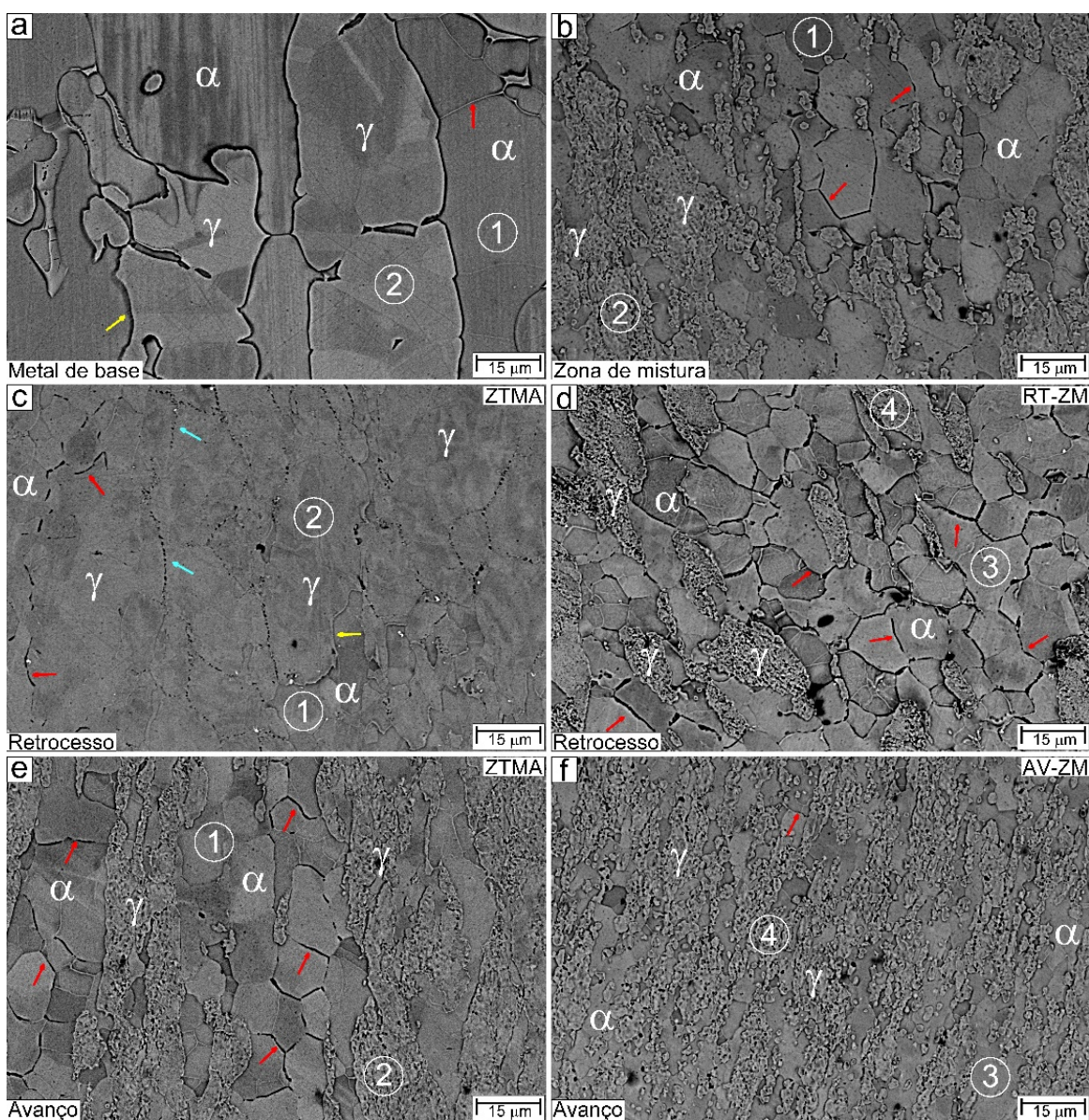


Figura 5.9 – Imagens de MEV (BSE) das regiões da solda FSW após ensaio de DL-EPR: MB (a), ZM (b), RT (c-d) e AV (e-f).

Tabela 5.3 – Tabela de EDS dos pontos indicados na Figura 5.9.

Região soldada	Ponto	Fase	Composição (% em massa)					
			Fe	Mo	Cr	Ni	Si	Mn
MB	1	α	Bal.	4,0	26,1	5,6	0,2	1,1
	2	γ	Bal.	2,6	23,1	8,3	0,2	1,2
ZM	1	α	Bal.	4,0	25,3	5,8	0,3	1,1
	2	γ	Bal.	2,6	22,3	8,1	0,2	1,4

RT-ZTMA	1	α	Bal.	4,8	26,2	5,6	0,3	1,0
	2	γ	Bal.	3,0	22,9	8,7	0,2	1,3
RT-ZM	3	α	Bal.	3,7	26,2	5,5	0,2	1,0
	4	γ	Bal.	2,4	22,8	8,0	0,2	1,4
AV-ZTMA	1	α	Bal.	4,4	25,3	5,3	0,4	1,2
	2	γ	Bal.	2,8	23,1	8,3	0,3	1,0
AV-ZM	3	α	Bal.	4,5	25,5	5,5	0,3	1,2
	4	γ	Bal.	2,7	22,5	8,1	0,2	1,3

A Figura 5.10 mostra a curva de Polarização potenciodinâmica cíclica em meio salino de 1M de NaCl e a Tabela 5.4 apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir de cada ensaio eletroquímico. Pela Figura 5.10(a) nota-se um rápido aumento no potencial de circuito aberto até 400 s, seguido de uma estabilização em potenciais em torno de -105 mVAg/AgCl, indicando que o regime estacionário foi atingido (taxas de reações anódicas e catódicas iguais) [50]. Pela Figura 5.10(b) nota-se um comportamento similar entre todas as regiões analisadas durante o ensaio em meio salino neutro. Esse comportamento de corrosão eletroquímica foi semelhante a outros resultados reportados para AIDs e AISDs em ambiente salino [27, 94, 113]. Os valores de E_{corr} e J_{pass} foram semelhantes para cada região soldada, indicando que as mudanças microestruturais não resultaram em diferenças de comportamento de corrosão eletroquímica nessa faixa de potencial. Esse resultado difere dos reportados por Abubaker et al. [114] para os AISD 2507 após processamento por fricção e mistura mecânica (FSP), onde observaram que a região soldada apresentou maior resistência à corrosão em comparação com o MB. Os autores reportaram que esse efeito foi resultado do refinamento de grão durante o processo de soldagem, fato que promoveu a formação de um filme passivo mais protetor. Santa Cruz et al. [10], avaliou a resistência à corrosão dos AISDs UNS S32750 e UNS S32760 soldados por FSW, observaram um comportamento diferente para cada AISD soldado. A região soldada do AISD UNS S32750 apresentou uma maior resistência à corrosão do que MB, fato que foi relacionado a refinamento de grão e melhor filme passivo formado nessa região. Já a região

soldada do AISD UNS S32760 apresentou um comportamento de corrosão inferior ao MB, fato que foi associado a precipitação de fases deletérias (fase chi ou Cr_2N) nessa região. Entretanto, como nenhum desses dois estudos avaliaram a superfície da junta soldada nem as regiões do RT e do AV, a correlação entre os resultados obtidos na presente tese e os reportados por esses autores se torna difícil.

Em potenciais mais elevados, entre 600 e 900 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, todas as regiões apresentam um leve aumento na densidade de corrente, fato que está associado a dissolução do óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do material, para logo depois apresentar uma redução na densidade de corrente, que é resultado de um novo processo de passivação ou da repassivação da superfície do material [113]. Em valores de potenciais acima de 1000 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ já é difícil definir se o aumento da corrente é devido a evolução de oxigênio e/ou se é um processo de corrosão localizada, portanto, o potencial de quebra do filme passivo (E_{br}) foi tomado quando a densidade de corrente atingiu $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O MB apresentou um valor de E_{br} ligeiramente superior as regiões soldadas, indicando uma maior resistência à corrosão localizada, fato que pode estar relacionado com a ausência de fases e/ou compostos ricos em Cr. Embora os valores do E_{br} para as regiões soldadas podem ser considerados estatisticamente iguais, a região ZM apresentou um E_{br} médio ligeiramente superior a região do AV e do RT, fato que sugere uma influência, embora que pequena, das fases e/ou compostos ricos em Cr na redução da resistência à corrosão localizada em meio salino com pH neutro em potenciais elevados.

Outro ponto observado neste trabalho foi a histerese negativa do MB, ou seja, a densidade de corrente para um mesmo valor de potencial no sentido catódico foi menor que no sentido anódico, fato que impossibilitou a determinação do E_{repass} nessa região. Esse resultado indica a ausência da formação de pites durante a transpassivação e um espessamento do filme passivo, tornando-se mais protetor durante a varredura catódica. Já nas regiões soldadas, a histerese foi positiva, ou seja, para o mesmo potencial a densidade de corrente no sentido anódico é maior que no sentido catódico. Esse resultado sugere a formação de pites durante a transpassivação, fato que está relacionado

com a dissolução de fases e/ou compostos ricos em Cr. Essa dissolução dificulta a formação do filme passivo durante a varredura catódica, resultando em um E_{repass} inferior ao E_{br} . Como consequência dessa histerese positiva, o menor potencial de corrosão secundário ($E_{\text{corr}2^\circ}$), que é um indicativo da qualidade do filme passivo formado na superfície após a polarização anódica, foi observado na RT, seguido pelo AV e ZM. A partir desse resultado podemos concluir que após a polarização anódica, a região que apresentou o filme passivo mais protetor foi o formado na superfície do MB e o menos protetor foi na região do RT.

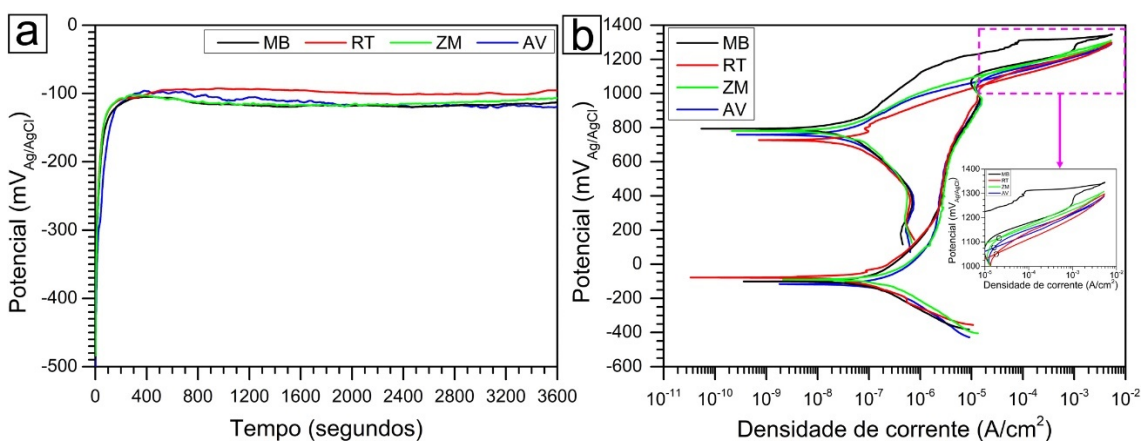


Figura 5.10 – Curva de E_{ocp} e (b) curva de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl das diferentes regiões soldadas.

Tabela 5.4 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl para as diferentes regiões soldadas.

Região de soldagem	E_{ocp} (mV _{Ag/AgCl})	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	J_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ^a	E_{br} (mV _{Ag/AgCl}) _b	E_{repass} (mV _{Ag/AgCl})	$E_{\text{corr}2^\circ}$ (mV _{Ag/AgCl})	$\Delta E_{\text{Br}} - E_{\text{repass}}$ (mV _{Ag/AgCl})
MB	-95 ± 26	-103 ± 5	$3,0 \pm 0,1$	1177 ± 2	nd	790 ± 7	***
RT	-106 ± 26	-100 ± 24	$3,0 \pm 0,2$	1124 ± 30	1069 ± 21	741 ± 18	98 ± 7
ZM	-108 ± 7	-106 ± 14	$2,9 \pm 0,1$	1146 ± 33	1140 ± 36	761 ± 17	83 ± 21
AV	-104 ± 22	-94 ± 22	$2,9 \pm 0,2$	1128 ± 28	1071 ± 21	754 ± 18	77 ± 22

Densidade de corrente passiva tomada a $+500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (a); Valores de potenciais tomados a $100 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$; ***Não foi calculado pois o $E_{\text{repass}} > E_{\text{br}}$.

A Figura 5.11 mostra imagens de MO da superfície das regiões ensaiadas após o ensaio de polarização cíclica. O MB não apresentou nenhum ponto de corrosão localizada, corroborando com “volta por cima” da curva durante a varredura catódica. Para as regiões soldadas, onde a histerese foi positiva, foram observados ataques localizados (setas vermelhas) que apresentaram morfologia similar aos reportados nos ensaios de DL-EPR. Esse resultado indica que, em ambientes salinos com pH neutro, a precipitação de Cr_2N não influencia significativamente o comportamento de resistência à corrosão localizada em potenciais de eletrodo baixos, porém tem um papel importante na nucleação de pites na região de transpassivação.

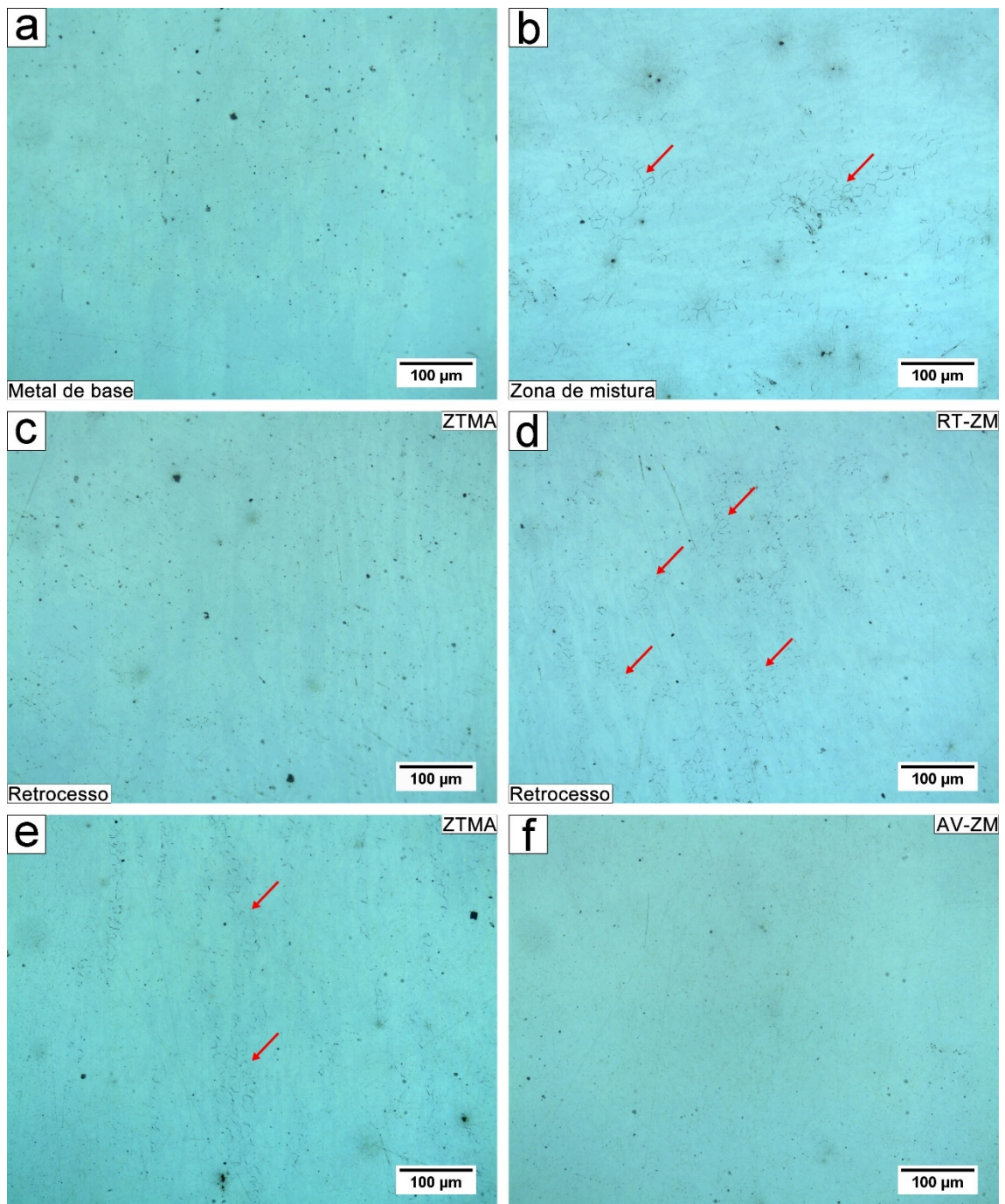


Figura 5.11 – Imagens de MO da superfície de cada região soldada após a polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl.

Mesmo com o ensaio de DL-EPR apresentando diferentes graus de sensibilização nas diferentes regiões soldadas, os resultados obtidos para o ensaio de polarização cíclica em solução de 1M de NaCl em pH neutro não apresentaram diferenças significativas. Esse resultado já era esperado, pois os

AISDs, que possuem elevada resistência à corrosão por pites ($PREN > 40$), estão no estado passivo nessa solução, fato que dificulta avaliar as alterações microestruturais logo abaixo desse filme. Dessa maneira, só foi possível observar diferenças entre as regiões soldadas quando o filme passivo estava se dissolvendo, ou seja, em potenciais transpassivos. Então, buscando avaliar as diferenças microestruturais nos comportamentos de dissolução anódica das fases presentes em cada região soldada, partimos para os ensaios em 1M de HCl.

A Figura 5.12 mostra a curva de potencial de circuito aberto e a curva de polarização potenciodinâmica em meio ácido e a Tabela 5.5 apresenta os parâmetros de corrosão extraídos a partir do ensaio eletroquímico. Pela Figura 5.12(a) nota-se que todas as regiões atingiram o regime estacionário em torno de $220 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (Tabela 5.5) após um rápido aumento no valor do potencial nos primeiros 200s. Comparando os valores de E_{ocp} com o E_{corr} , nota-se uma diferença em torno de $30 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, fato que não ocorre durante o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica. Esse resultado está associado a redução parcial dos íons metálicos no filme passivo durante a aplicação de potenciais catódicos (potenciais abaixo do E_{corr}) na polarização potenciodinâmica, fato que modifica a superfície do material e desloca o E_{corr} para potenciais mais negativos em comparação com o E_{ocp} [111].

Pela Figura 5.12(b) nota-se um comportamento de polarização em meio ácido similar para todas as regiões soldadas. Esse comportamento de corrosão eletroquímica foi semelhante a outros resultados reportados na literatura para AISDs [40, 115]. O trecho catódico (abaixo do E_{corr}) presente na curva de polarização potenciodinâmica apresentou um controle por ativação, com pelo menos uma década de linearidade, permitindo, assim, calcular a densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), o declive catódico de Tafel (β_c) e a taxa de corrosão das regiões soldadas a partir da extrapolação de Tafel (braço catódico até o E_{corr}), mesmo sem o declive anódico da curva não possuir uma década de trecho retilíneo [53]. O valor obtido para o declive catódico de Tafel estão de acordo com o reportado na literatura, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos [116, 117]. Mesmo com o potencial de corrosão (E_{corr}) sendo similar entre

todas as regiões soldadas, o J_{corr} e a taxa de corrosão foram diferentes para cada uma delas, onde o MB apresentou os menores valores, seguido da AV, ZM e RT. Esses resultados mostram que as regiões soldadas apresentam uma menor resistência à corrosão generalizada em ambiente de ácido redutor que o MB.

Na região de transição ativa-passiva, o potencial de proteção primário (E_{pp}) foi similar para todas as regiões, enquanto a densidade de corrente crítica (J_{crit}) apresentou uma sequência crescente, $MB < ZM < AV < RT$, indicando uma maior facilidade de o MB formar filme passivo na sua superfície, enquanto a maior dificuldade ocorre na região do RT. Segundo Ralston e Birbilis [118], em um ambiente onde a superfície do material está ativa, uma microestrutura menos refinada, que apresenta menor quantidade de defeitos, possui uma menor reatividade em comparação com uma microestrutura mais refinada, fato que facilita a passivação da superfície, reduzindo o valor do J_{crit} nesse material mais grosseiro.

Já na região passiva (acima do J_{crit}), uma microestrutura mais refinada resulta em um filme passivo mais protetor e uniforme, reduzindo os valores do J_{pass} em relação a uma microestrutura menos refinada, fato que não é observado nos resultados obtidos na presente tese, onde o melhor filme passivo foi formado no MB ($6,6 \pm 1 \mu A/cm^2$), seguido pela ZM ($12,2 \pm 1 \mu A/cm^2$), AV ($13,3 \pm 1 \mu A/cm^2$) e o pior filme passivo foi formado no RT ($15,2 \pm 1 \mu A/cm^2$). Esse resultado pode estar relacionado com os complexos fenômenos que ocorre durante a soldagem, como tensões e deformações internas, textura, precipitação de fases ou rotas de processamento que podem ter uma influência mais negativa e serem mais dominantes do que a contribuição benéfica do refinamento de grão para a estabilidade do filme passivo [118]. Além disso, Perren et al. [40], avaliando a influência de precipitados na resistência à corrosão em AISDs, observaram que a precipitação de Cr_2N no AISD deslocava o J_{pass} para maiores valores. Os autores reportaram que esses precipitados dissolviam durante o trecho ativo-passivo e passivo, afetando a estabilidade do filme passivo e reduzindo o J_{pass} dos AISDs em ambientes ácidos com íons cloreto.

Em potenciais acima de $900 mV_{Ag/AgCl}$, nota-se um novo aumento da densidade de corrente em todas as regiões ensaiadas, fato que está associado

a formação de cromatos na superfície do material devido a dissolução do filme passivo (transpassivação). Embora fases e/ou compostos ricos em Cr são dissolvidos em potenciais mais elevados, contribuindo para uma transpassivação em menores E_{br} , a similaridade dos valores dos E_{br} para todos as regiões analisadas não permite fazer essa afirmação [113].

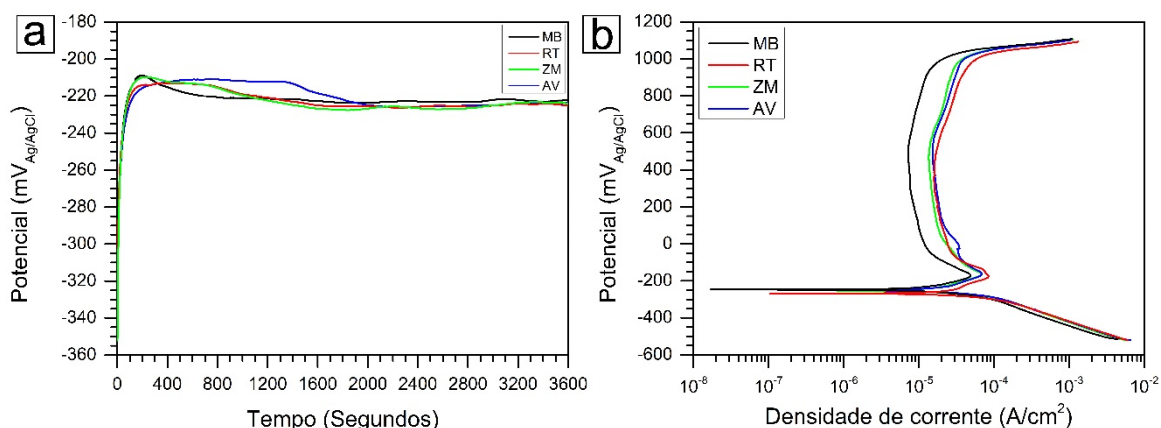


Figura 5.12 – Curva de E_{ocp} (a) e curva de Polarização potenciodinâmica (b) em 1M de HCl das diferentes regiões soldadas.

Tabela 5.5 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização Potenciodinâmica em 1M de HCl para as diferentes regiões soldadas.

Região de soldagem	E_{ocp} (mV _{Ag/AgCl})	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	J_{corr} (μ A/cm ²)	J_{crit} (μ A/cm ²)	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	J_{pass} (μ A/cm ²) ^a	E_{br} (mV _{Ag/AgCl}) ^b	$ \beta_c $ (mV/decade)	Taxa de corrosão (mpy) ^c
MB	-218 ± 3	-249 ± 5	42 ± 6	48 ± 2	-170 ± 8	6,6 ± 1	1055 ± 6	136 ± 4	19,0 ± 3
RT	-218 ± 4	-257 ± 8	62 ± 6	74 ± 8	-167 ± 7	15,2 ± 1	1046 ± 10	132 ± 2	28,6 ± 3
ZM	-223 ± 7	-252 ± 3	55 ± 8	61 ± 5	-156 ± 8	12,2 ± 1	1058 ± 6	136 ± 5	25,0 ± 3
AV	-222 ± 5	-254 ± 5	51 ± 6	67 ± 5	-165 ± 5	13,3 ± 1	1056 ± 3	130 ± 4	23,3 ± 2

^aDensidade de corrente passiva tomada a +500 mV_{Ag/AgCl}; ^bValores de potenciais tomados a 100 μ m/cm²; ^cPeso equivalente = 27,92 e ρ =7,8 g/cm³ para estimar o valor (c)

A Figura 5.13 mostra a superfície das regiões após o ensaio de polarização potenciodinâmica em meio ácido. Nota-se que o MB [Figura 5.13(a)] não apresentou nenhum ataque significativo, corroborando com os outros resultados já reportados e com os observados na Figura 5.12 e na Tabela 5.5. Na região do RT [Figura 5.13(b)] observa-se três regiões distintas, a primeira sem mudanças microestruturais (ZTA/MB), a segunda com alongamento dos

grãos (ZTMA) e a terceira, onde é possível observar um refinamento e delineamento entre os grãos ferríticos e austeníticos (ZM). Semelhante a região do RT, a região do AV [Figura 5.13(d)] também apresentou três regiões distintas. A primeira região (ZM) apresentou um refinamento de grão acentuado com um delineamento das interfaces entre as fases ferrita e austenita, a segunda região (ZTMA) exibiu um alongamento dos grãos e a terceira região (ZTA/MB) não apresentou nenhuma alteração microestrutural visível. Já na região da ZM [Figura 5.13(c)], não foi possível observar nenhuma mudança significativa com o detalhamento da Figura 5.13(c).

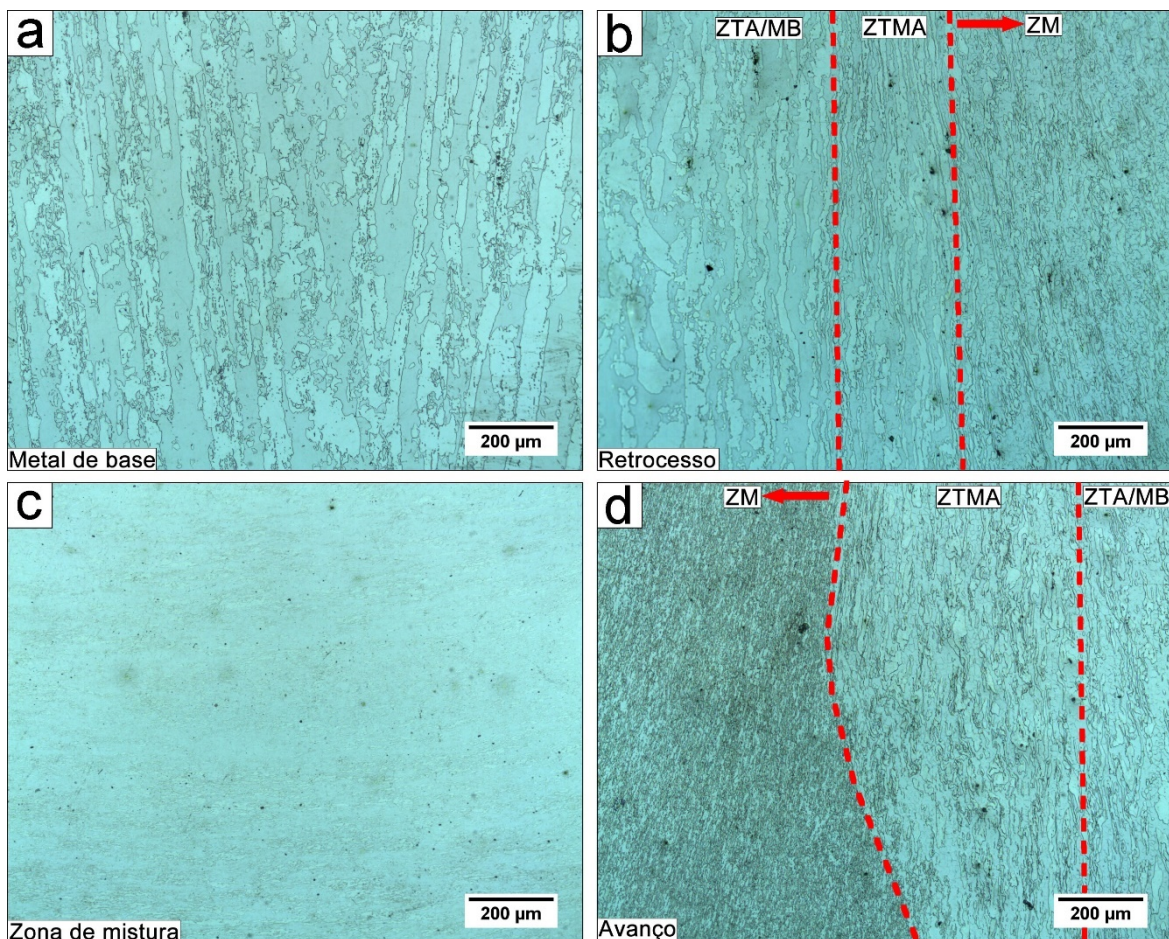


Figura 5.13 – Imagens de MO da superfície de cada região soldada após a polarização potenciodinâmica me 1M de HCl.

A Figura 5.14 mostra a morfologia da superfície de cada região com um maior detalhamento. Nota-se que mesmo em aumentos maiores não foi possível

identificar nenhum ataque de corrosão localizado no MB, indicando a maior resistência à corrosão dessa região em comparação com as regiões soldadas. Já na ZM [Figura 5.14(b)], um ataque de corrosão localizado nos contornos de grão ferrita/ferrita foi observado (setas vermelhas), indicando que a formação de fases ou compostos ricos em Cr tornaram estas regiões mais suscetíveis a corrosão.

Na região do RT, o ataque de corrosão se concentrou principalmente na região da ZM em comparação com a região da ZTMA, corroborando com os resultados reportados anteriormente para DL-EPR e polarização potenciodinâmica cíclica. O ataque de corrosão presente na RT-ZM ocorreu principalmente nas regiões de interface ferrita/ferrita, evidenciando a menor resistência à corrosão observada na Figura 5.12. Na região do AV, o ataque de corrosão localizado ocorreu na região da ZTMA, nos contornos ferrita/ferrita, indicando que a precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr tornaram essas regiões mais suscetíveis a corrosão. Já na AV-ZM, nota-se um ataque de corrosão nos contornos ferrita/austenita, sugerindo que o aumento da área dos contornos devido o refinamento de grão favoreceu a dissolução anódica dessas regiões durante o ensaio de polarização potenciodinâmica [118].

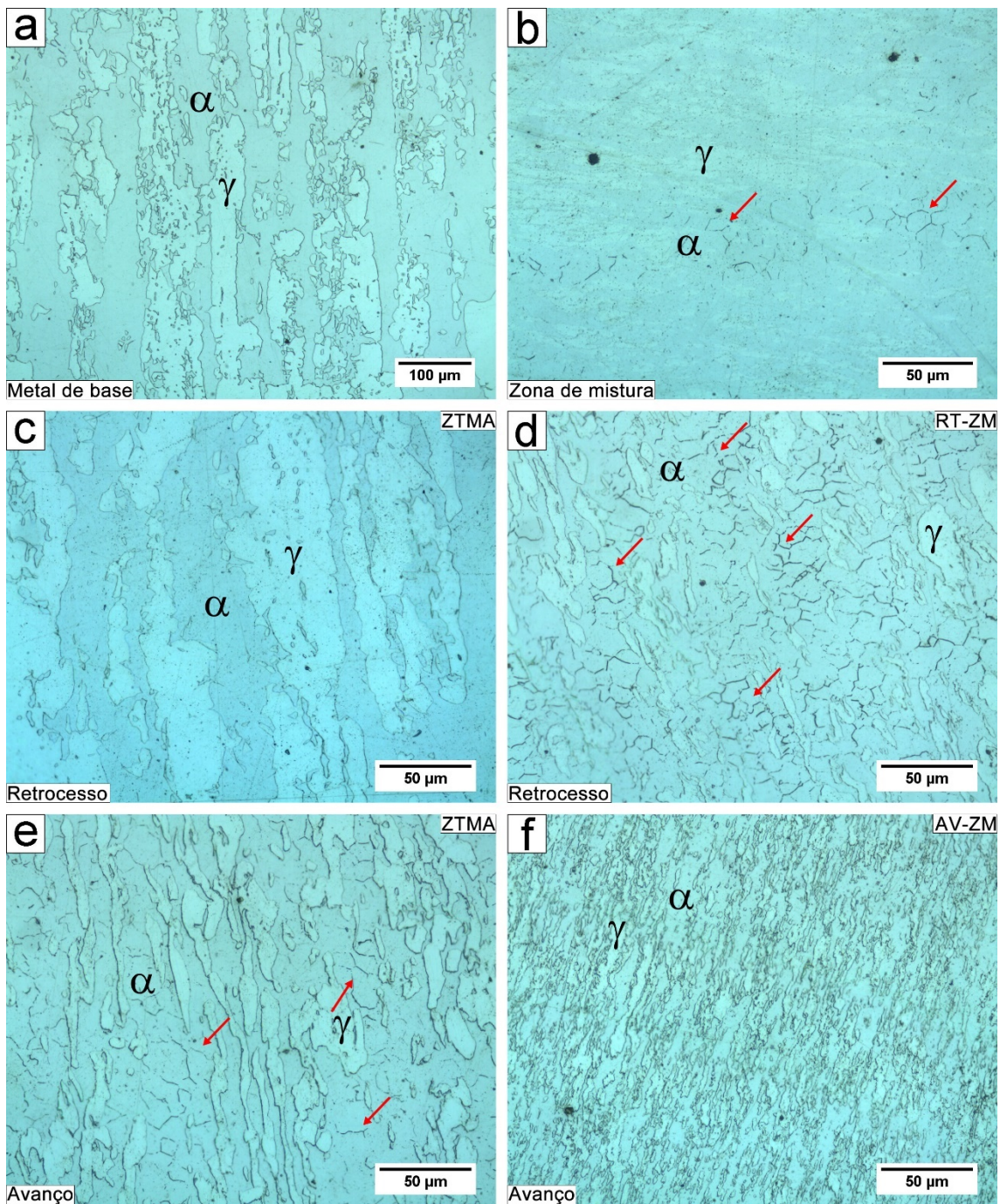


Figura 5.14 – Imagens de MO da superfície de cada região soldada após a polarização potenciodinâmica me 1M de HCl.

5.2 Superfície da raiz da solda

Nessa seção, inicialmente serão apresentados os resultados experimentais da caracterização microestrutural da face da solda. Posteriormente, são

apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos, que são discutidos baseado na microestrutura resultante de cada região de soldagem.

5.2.1 Caracterização microestrutural

5.2.1.1 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5.15 (a) apresenta a macrografia da raiz atacada quimicamente com reagente Behara's, onde a fase ferrita é a fase mais escura enquanto a fase austenita é a fase mais clara. Nota-se que o processo de soldagem promoveu mudanças na morfologia da microestrutura na raiz da solda (região central demarcada pela linha vermelha). O aquecimento gerado pela rotação e avanço da ferramenta promoveu o aparecimento de ondulações na microestrutura dessa região. Esse aspecto morfológico é diferente do bandeamento concêntrico observado na superfície da junta soldada, entretanto, é possível supor que essa morfologia está associada ao fluxo de material plastificado gerado a partir da rotação do pino e avanço da ferramenta. Além disso, nota-se que a região da raiz da solda apresenta quase a metade da espessura do pino (10mm) com dimensões de 5 mm. Esse resultado já era esperado, pois a base do pino foi programada para penetrar até 2,8 mm e a chapa do AISD soldada tem 3 mm.

A Figura 5.15 (b-c) mostra a microestrutura do MB e da raiz da solda. No MB nota-se uma microestrutura com grãos alongados que é resultado do processo de laminação durante a fabricação das chapas, enquanto que na raiz da solda, nota-se um refinamento de grão com uma morfologia mais alongada e semi-contínua, resultado da deformação em alta temperatura imposta pela rotação do pino durante a soldagem [63].

O ataque químico com o reagente Behara's permitiu quantificar a proporção das fases ferrita e austenita no MB e na raiz da solda conforme a norma ASTM E1245 [97]. A quantidade de fase ferrita presente no MB é de $56 \pm 3\%$, enquanto na região da raiz da solda essa proporção foi ligeiramente superior, $60 \pm 2\%$. Embora a raiz possua uma fração volumétrica de fase ferrita

maior que o MB, o desvio padrão do valor médio associado a medida os torna estatisticamente iguais, e ambos os resultados estão de acordo com a proporção esperada para os AISDs (de 30 – 70% de fase ferrita) [3]. Segundo a literatura, a temperatura alcançada na raiz em juntas soldadas utilizando parâmetros similares aos do presente estudo (rotação da ferramenta de 400 rpm e avanço da ferramenta de 2 mm/s ou 120 mm/min) foi em torno de 1000 °C [76, 77]. Essas temperaturas podem resultar em um pequeno aumento na fração volumétrica da fase ferrita na região da raiz, corroborando com resultados reportados na literatura para AISDs soldados por FSW [85].

Pela Figura 5.15 (d e e) nota-se que o processo de soldagem promoveu um refinamento de grão na região da raiz, reduzindo a espessura das fases ferrita e austenita do MB que eram em torno de 48 a 112 μm para valores entre 31 e 72 μm para a raiz da solda. Esse resultado mostra que embora a região da raiz sofre uma menor taxa de deformação em relação as regiões da superfície da solda, essa taxa ainda foi suficiente para promover um refinamento de grão da ordem de 40% nessa região.

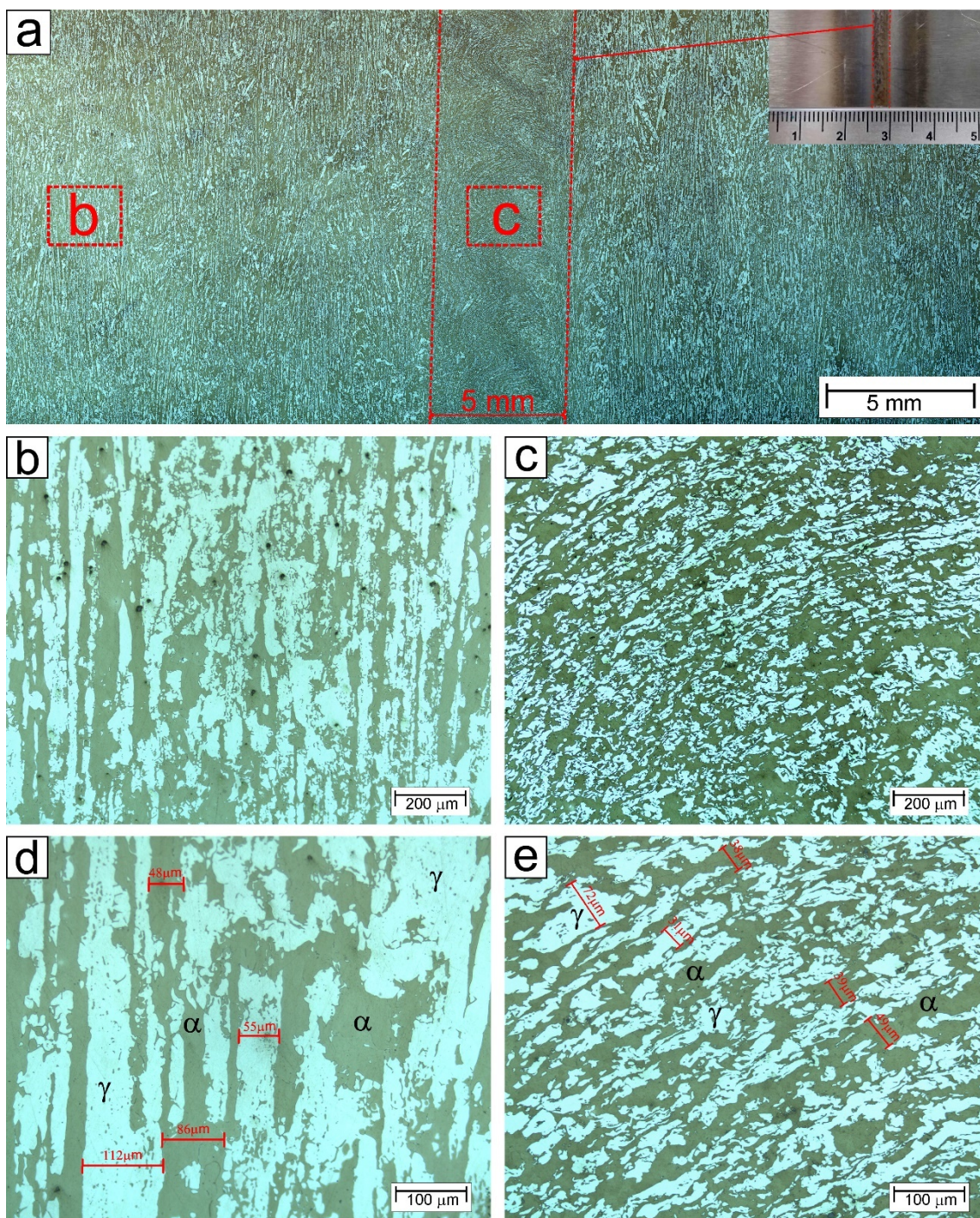


Figura 5.15 – Imagem macroscópica da superfície da raiz da solda (a), imagens de MO do MB (b e d) e da região da raiz da solda (c e e).

Na Figura 5.16 mostra a macrografia da raiz da junta soldada e imagens de MO do MB [Figura 5.16(b)] e da Raiz [Figura 5.16(c-d)] após ataque eletrolítico em ácido oxálico (10%) segundo a norma ASTM A262 - prática A [99]. Nota-se que a raiz da solda apresenta um aspecto similar ao observado na Figura 5.15,

evidenciando a macroestrutura da superfície da raiz da junta soldada. No MB [Figura 5.16(b)] nota-se apenas um delineamento dos contornos de grão entre as fases ferrita e austenita, indicando que nenhuma fase e/ou composto rico em Cr foram formados durante o processo de fabricação das chapas. Entretanto, na raiz da solda [Figura 5.16(c)], observa-se a existência de ataques localizados no interior de determinados grãos ferríticos, sugerindo que a formação de fases e/ou compostos ricos em Cr ocorra nas interfaces ferrita/ferrita de maneira não uniforme. Essa precipitação pode estar relacionada com as altas temperaturas atingidas (em torno de 1000 °C) e o rápido resfriamento (entre 20 °C /s e 100 °C /s) que acontece nessa região durante a soldagem. As altas temperaturas promovem o aumento da solubilidade do N na fase ferrita, que durante o rápido resfriamento, não tem tempo suficiente para difundir do interior dos grãos ferríticos mais grosseiros até a fase austenita, ocorrendo a precipitação de Cr₂N nos contornos de grão ferrita/ferrita. Pettersson et al. [42], avaliando a precipitação de Cr₂N em AISDs, observaram que a concentração de N em grãos ferríticos mais grosseiros (40 µm) era quase três vezes maior que a concentração de equilíbrio (0,05%) para taxas de resfriamento da ordem de 50 °C/s. Outro fato que pode ter influenciado na precipitação de Cr₂N foi a aplicação de um fluxo de N₂ na raiz durante a soldagem, fluxo que tem por finalidade evitar a ferritização e desbalanceamento da proporção entre as fases (ferrita e austenita) [16, 119]. Essa adição pode ter contribuído para aumentar a concentração de N dissolvido na fase ferrita, fato que facilitaria a precipitação de Cr₂N durante a soldagem.

Pela Figura 5.16(d), observa-se um intenso ataque de corrosão no interior da fase ferrita assim como a presença de um “*ditch*” (grão totalmente circundado pelo ataque de corrosão), indicando a suscetibilidade de ocorrer corrosão intergranular nessa região. Segundo a norma ASTM A763 - prática W [98], idêntica a norma ASTM A262 – prática A, porém indicada para os aços ferríticos, a presença de pelo menos um “*ditch*”, causa a não aprovação desse material, mas, também, não o reprovava, indicando apenas que outros ensaios devem ser realizados para avaliar a resistência à corrosão intergranular do material. Esse resultado, motivou a avaliação através do DL-EPR, que será discutido na seção de avaliação da resistência à corrosão.

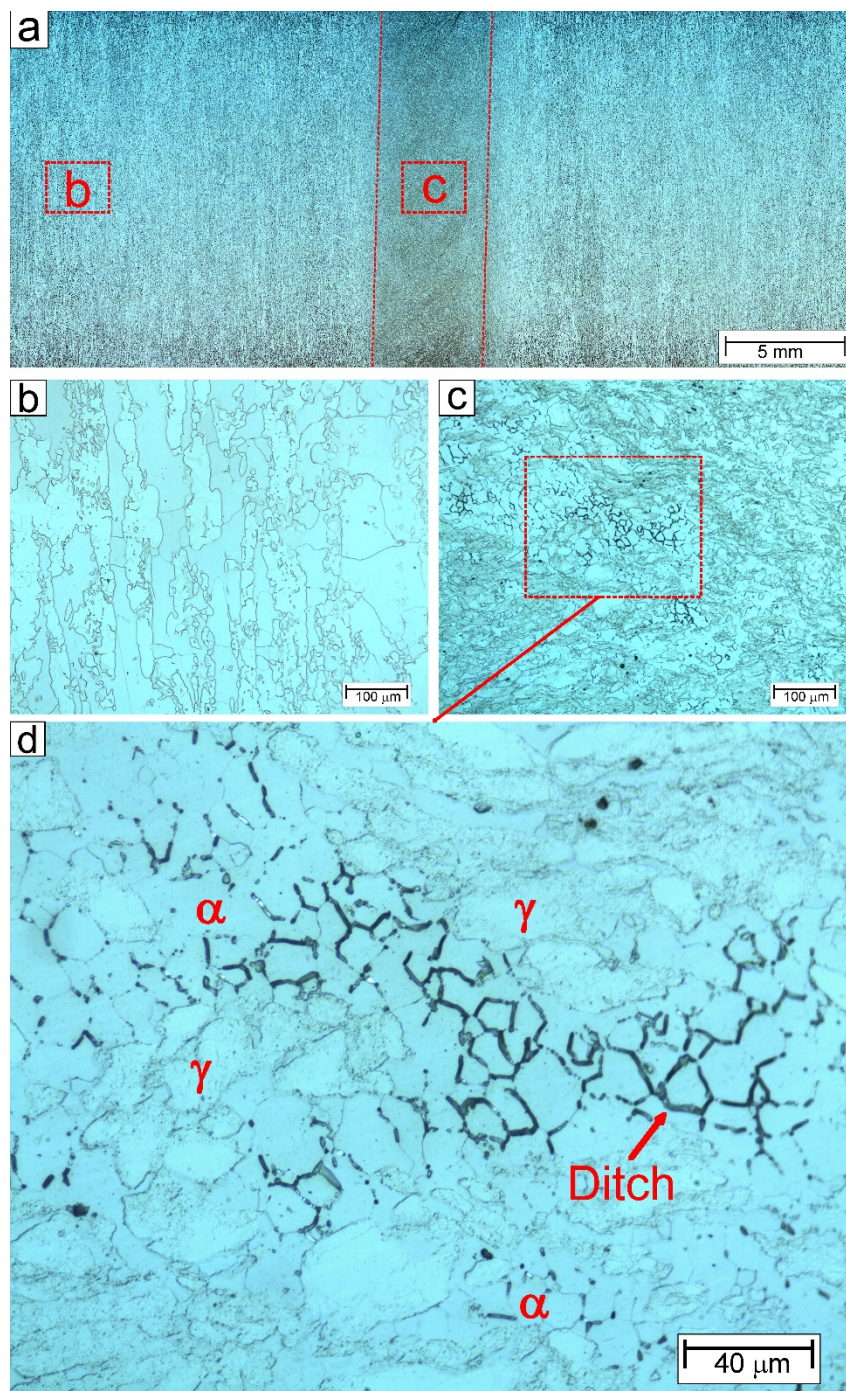


Figura 5.16 – Imagens de MO da macroestrutura da raiz da solda (a), MB (b), raiz (c e d).

A Figura 5.17 mostra os difratogramas de difração de raio-X das regiões do BM e da raiz da solda. Nota-se que todos os picos identificados correspondem a fase ferrita e a fase austenita, indicando que as fases intermetálicas

precipitadas que promoveram a formação de fases e/ou compostos ricos em Cr observadas na Figura 5.16 não apresentaram fração volumétrica maior que 5% (limite de detecção da técnica de difração de raio-x) [79, 100].

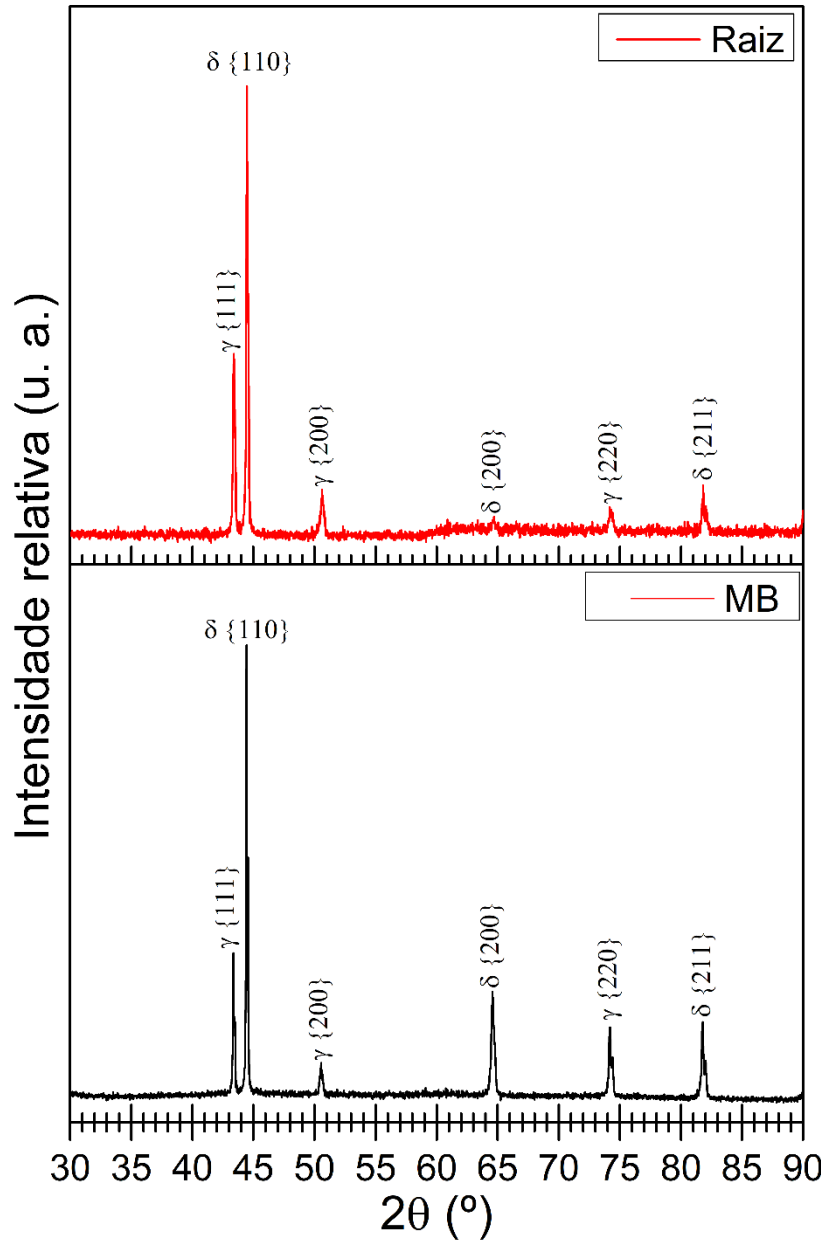


Figura 5.17 – Difrátogramas de difração de raio-X da microestrutura da região do MB e da raiz da junta soldada.

A Figura 5.18 mostra o mapeamento da Dureza da raiz da solda. Na raiz da solda observa-se variações de dureza entre 250 $Hv_{0,3}$ até 320 $Hv_{0,3}$. A região

central, entre -3 mm e 3 mm corresponde a raiz da solda e apresenta uma dureza entre $310 \pm 10 \text{ Hv}_{0,3}$, enquanto o metal de base é representado principalmente pela região com dureza em torno de $260 \pm 10 \text{ Hv}_{0,3}$. Uma pequena região intermediária (cerca de 2 mm) apresentando valores de $290 \pm 10 \text{ Hv}_{0,3}$ pode ser observado em ambas as regiões adjacentes a solda, que pode estar associada a região da ZTA na junta soldada. O aumento da dureza observado na região da raiz foi resultado do refinamento de grão (Figura 5.15) causado pela deformação em alta temperatura durante o processo de soldagem através da relação de Hall-Petch.

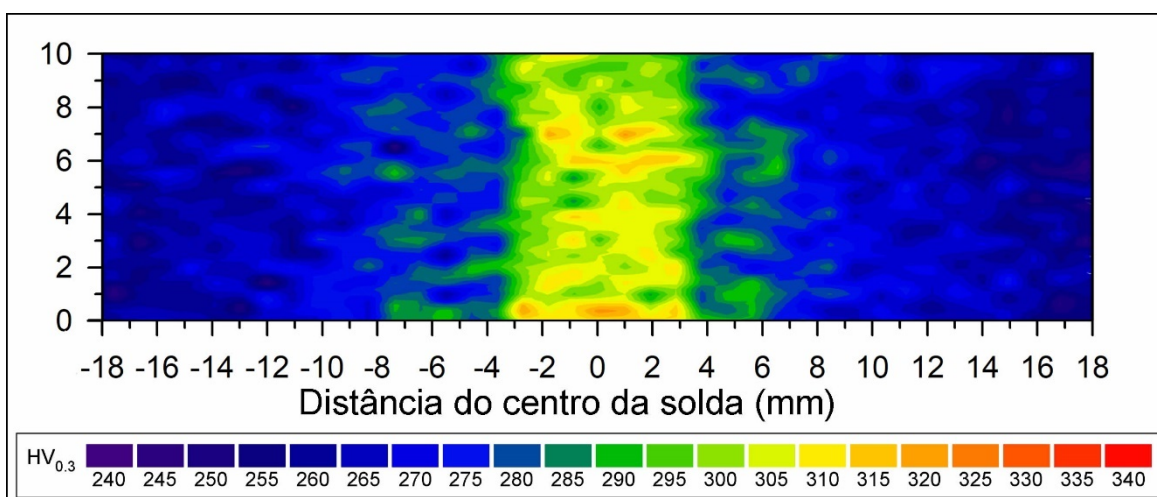


Figura 5.18 – Mapeamento de microdureza Vickers na superfície da raiz da junta soldada de AISDs UNS S32760.

5.2.2 Caracterização da resistência à corrosão

Antes de realizar os ensaios de corrosão, uma análise de composição química por EDS (pelo menos 5 medidas) nas fases ferrita e austenita foi realizada com a finalidade de calcular o valor do número equivalente de resistência à corrosão por pites (*PREN*) de cada fase. A Tabela 5.6 mostra as frações volumétricas e valores de composições químicas dos elementos necessários para o cálculo do *PREN*. Como a análise de composição por EDS não tem precisão para quantificar o nitrogênio, foi assumido o limite de solubilidade desse elemento na fase ferrita de acordo com a literatura, que é de 0,05%, e realizado a ponderação para a fase austenita a partir da fração

volumétrica entre as fases e a concentração do N na composição nominal da liga [120]. Apesar de existir diferentes fórmulas para calcular o valor de PREN, principalmente levando em consideração distintos valores multiplicadores para o N, no presente trabalho foi utilizado o cálculo que se baseia em 30 vezes o valor do N [18]. Ha et al. [18], avaliando a relação entre fração de fase e resistência à corrosão por pites no AISD UNS S32750, observaram que utilizar o multiplicador do valor do N em 16 não condizia com os resultados observados para o AISD. Ao substituir por 30, o valor do PREN calculado para as fases ferrita e austenita corroborava melhor com os resultados encontrados pelos autores. A partir do cálculo de PREN para cada fase, nota-se que a fase ferrita apresenta o menor valor de PREN em relação a fase austenita, indicando uma menor resistência à corrosão por pites. Estes valores estão semelhantes aos reportados na literatura [27, 57].

Tabela 5.6 – Cálculo do valor de PREN para as fases presentes no material.

Região	Fase	Fração de fase	Composição química					PREN
			N	Mo	Cr	Ni	Fe	
MB	Ferrita	56%	0,05	4,6	25,8	8,2	Bal.	42
	Austenita	44%	0,5	3,0	22,6	8,4	Bal.	46
Raiz	Ferrita	60%	0,05	4,3	25,5	5,1	Bal.	42
	Austenita	40%	0,5	2,8	22,3	8,0	Bal.	47

A Figura 5.19 apresenta as curvas de DL-EPR obtidas em solução de 3M de HCl para as regiões do MB e da Raiz. Mesmo com uma estrutura bifásica, apenas um único pico de ativação em potenciais (em torno de -125 mV) e um pico de reativação em potenciais (em torno de -160 mV) foram observados para o MB e Raiz, fato que está relacionado com a agressividade da solução que sobrepôs os picos de ativação e reativação da fase ferrita e austenita [107]. A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros extraídos a partir das curvas de DL-EPR e o cálculo do grau de sensitização de cada região soldada. Nota-se que a magnitude do pico de ativação ($6,34 \pm 0,23 \text{ mA/cm}^2$) e do pico de reativação ($0,060 \pm 0,007 \text{ mA/cm}^2$) do MB são menores em comparação com os valores

observados para a Raiz, $10,75 \pm 0,96 \text{ mA/cm}^2$ para o I_a e $0,30 \pm 0,16 \text{ mA/cm}^2$ para o I_r , o que resultou em um grau de sensitização de $1,34 \pm 0,09\%$ para o MB e de $2,94 \pm 1,06\%$ para a Raiz. Nota-se que a raiz apresenta um grau de sensitização quase duas vezes e meia menor que o MB, indicando que o processo de soldagem FSW degradou a resistência à corrosão intergranular dessa região. Além disso, esse valor do grau de sensitização da Raiz pode estar sendo subestimado. Esse fato pode estar relacionado com a maneira de realizar esse cálculo e com o ensaio de DL-EPR. Durante o cálculo, leva-se em conta a área total ensaiada, supondo uma uniformidade da microestrutura e da precipitação, fato que não ocorre na raiz da solda. A precipitação não uniforme sugere que as regiões com precipitados apresentem um grau de sensitização “localizado” muito maior que o valor médio calculado, entretanto, ao ser dividido pela área total do ensaio, esse valor pode acabar sendo menor que o valor real.

Vale mencionar que o grande desvio padrão do valor médio associado a medida observado nos resultados da Raiz da solda decorre da microestrutura não uniforme ao longo do cordão de soldagem (Figura 5.15), resultando em uma quantidade de regiões sensitizadas diferentes a cada novo ensaio.

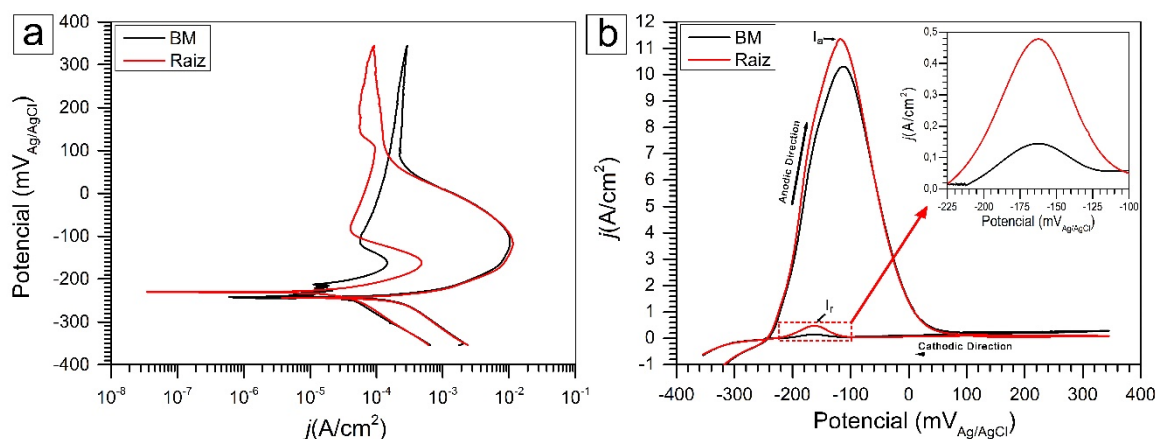


Figura 5.19 – Curvas de DL–EPR em 3M de HCl para o MB e para a Raiz.

Tabela 5.7 – Grau de sensitização calculado a partir das curvas de DL-EPR para as regiões soldadas.

Região de soldagem	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Grau de sensitização (%)
MB	$6,3 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,007$	$1,3 \pm 0,1$
Raiz	$10,8 \pm 1,0$	$0,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 1,1$

A Figura 5.20 mostra a superfície do MB e da Raiz após os ensaios de DL-EPR, evidenciando a diferença de ataque de corrosão entre as regiões. No MB, tanto nas imagens de MO [Figura 5.20 (a)] como nas imagens de SEM [Figura 5.20 (c)], nota-se um ataque nos contornos de grão austenita/ferrita (seta amarela) e um leve ataque nas regiões de interface ferrita/ferrita (seta vermelha), fato que indica a presença de fases ou compostos ricos em Cr, entretanto, devido ao baixo valor do grau de sensitização do MB, esses ataques na interface não são significativos para reduzir a resistência à corrosão intergranular [115]. Já na Raiz [Figura 5.20 (b e d)] observa-se um ataque de corrosão nos grãos austeníticos e em alguns contornos de grão ferrita/ferrita (setas vermelhas), corroborando com o maior grau de sensitização dessa região. O ataque nos contornos ferrita/ferrita pode ter sido causado pela precipitação de Cr₂N nessas regiões. Essa precipitação pode ter ocorrido pelo aumento da solubilidade do N na fase ferrita durante as elevadas temperaturas atingidas no processo de soldagem, pelo refinamento de grão não tão efetivo na Raiz e, também, pelo fluxo de N₂ adicionado nessa região [40]. Esses fatores podem ter causado uma supersaturação de N na fase ferrita e dificultado ou impedido esse elemento de se difundir do interior dos grãos ferríticos mais grosseiros para a fase austenita, resultando na precipitação do Cr₂N nos contornos ferrita/ferrita durante o rápido resfriamento causado pela soldagem FSW. Além disso, a partir das análises de composição química por EDS foi possível identificar que as fases ferrita e austenita pelas diferenças entre as composições química, onde a fase ferrita possui maiores teores de Cr e Mo, enquanto a fase austenita apresenta maiores valores para o elemento Ni [121].

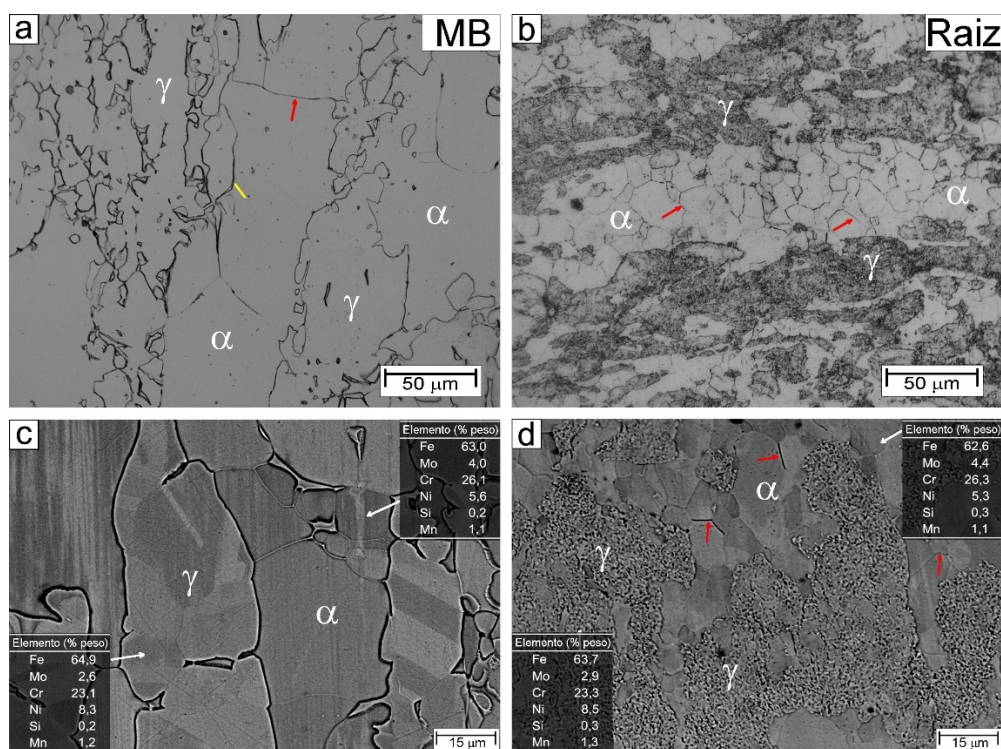


Figura 5.20 - Imagens de MO do MB (a) e Raiz (b) e imagens de SEM do MB (c) e da Raiz (d) após o ensaio de DL-EPR.

A Figura 5.21 mostra a curva de potencial de circuito aberto durante 3600 s e a polarização potenciodinâmica cíclica para a região do MB e da Raiz em uma solução de 1M de NaCl com pH neutro, enquanto a Tabela 5.8 apresenta os parâmetros de corrosão extraídos a partir do ensaio eletroquímico. Note que o potencial de circuito aberto (E_{ocp}) [Figura 5.21(a)] de ambas as regiões apresentaram um rápido aumento nos tempos iniciais, atingindo o regime estacionário logo a partir de 800 s e permanecendo estável durante o restante do tempo de ensaio. Pela Figura 5.21(b) observa-se um comportamento corrosivo similar entre o MB e a Raiz, onde foi possível identificar que o E_{corr} e o J_{pass} apresentaram valores similares, indicando que o ligeiro aumento da fração volumétrica e o refinamento de grão da Raiz não foram suficientes para promover alterações nos valores desses parâmetros. Assim como nas amostras soldadas da parte superior, em potenciais entre 600 e 1000 mV_{Ag/Ag/Cl} observamos primeiro um aumento da densidade de corrente (entre 600 e 900 mV_{Ag/Ag/Cl}) para depois ter uma redução entre 900 e 1000 mV_{Ag/Ag/Cl}. O primeiro está relacionado com a

dissolução do Cr_2O_3 e a redução pode estar associado a uma nova passivação ou a repassivação da superfície do material [113].

Em potenciais mais elevados, devido à complexidade das reações que acontecem na superfície do material nessas regiões (transpassivação), o potencial de quebra do filme passivo (E_{br}) foi tomado quando a densidade de corrente atingiu $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nota-se que o valor do E_{br} para o MB ($1177 \pm 2 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) é superior ao obtido para a Raiz ($1061 \pm 40 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), indicando que o filme passivo formado no MB é mais protetor que o formado na Raiz. Supondo que a evolução de oxigênio na superfície seja idêntica para ambas as regiões, a diferença entre os E_{br} pode estar relacionada com a dissolução adicional de fases e/ou compostos ricos em Cr na superfície da Raiz em potenciais menores, promovendo um aumento na densidade de corrente em potenciais mais baixos em relação ao MB. Além disso, nota-se que a histerese do MB é negativa, indicando que a superfície do material não apresentou corrosão por pites e o aumento na densidade de corrente está relacionado apenas com a evolução de oxigênio. No entanto, a histerese da Raiz é positiva, sugerindo uma maior dificuldade na repassivação do filme passivo formado nessa região em comparação com o MB. Essa dificuldade está relacionada com a dissolução de fases e/ou compostos ricos em Cr durante a varredura anódica, dificultando a repassivação da superfície durante a varredura catódica. Tavares et al. [91], caracterizando a microestrutura, composição química e resistência à corrosão em soldas multipasses do AISD UNS S32750, observaram que o passe da raiz apresentava uma histerese positiva durante a polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl. Os autores reportaram que o excesso de fase ferrita e a precipitação de Cr_2N foram os responsáveis pela redução da resistência à corrosão. Já Santa Cruz et al. [10], avaliando a resistência à corrosão de AISDs soldados por FSW, observaram que a precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr reduziam a resistência à corrosão localizada.

Além disso, a menor resistência à corrosão localizada da Raiz também resultou no $E_{\text{corr}2^\circ}$ inferior ao observado para o MB, evidenciando uma menor resistência à corrosão dessa região após polarização potenciodinâmica cíclica.

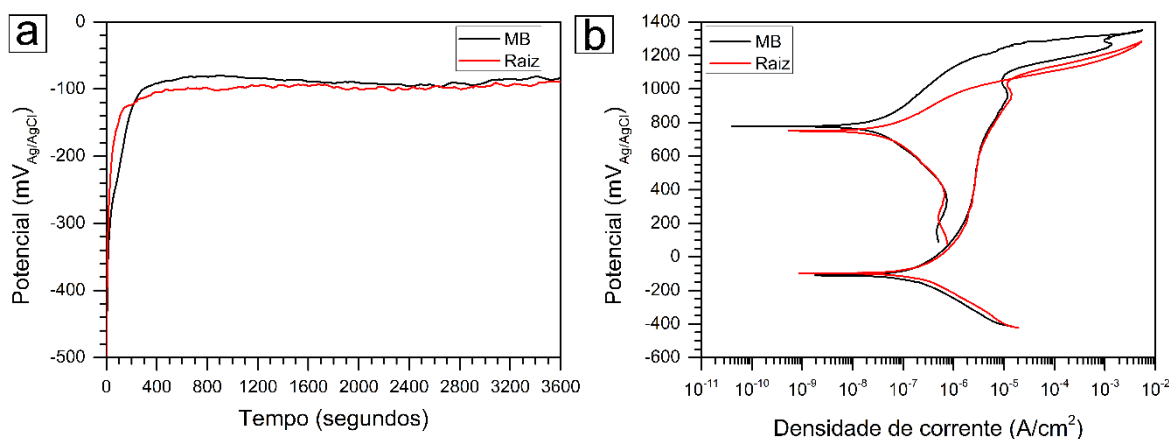


Figura 5.21 – Curva de E_{ocp} e (b) curva de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl para o MB e a Raiz.

Tabela 5.8 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl para o MB e a Raiz.

Região de soldagem	E_{ocp} (mV _{Ag/AgCl})	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	J_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ^a	E_{break} (mV _{Ag/AgCl}) ^b	E_{repass} (mV _{Ag/AgCl})	E_{corr2° (mV _{Ag/AgCl})	$\Delta E_{Break} - E_{repass}$ (mV _{Ag/AgCl})
MB	-95 ± 26	-103 ± 5	3.0 ± 0.1	1177 ± 2	nd	790 ± 7	***
Raiz	-111 ± 15	-106 ± 8	2.9 ± 0.2	1130 ± 6	1040 ± 15	734 ± 13	87 ± 12

Densidade de corrente passiva tomada a +500 mV_{Ag/AgCl} (a); Valores de potenciais tomados a 100 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$; ***Não foi calculado pois o $E_{repass} > E_{br}$.

A Figura 5.22 mostra a superfície do MB e da Raiz após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl. Observa-se que o MB não apresentou nenhum ponto de corrosão localizada, corroborando com a histerese negativa observado na Figura 5.21. Já a Raiz que teve uma histerese positiva, foi possível notar ataques localizados (setas vermelhas) semelhantes a morfologia dos ataques reportados após os ensaios de DL-EPR. Esse resultado indica que, em ambientes salinos com pH neutro, a precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr nos contornos de fase ferrita/ferrita teve influência apenas em potenciais mais elevados e que a nucleação dos pites ocorreu preferencial nessas fases.

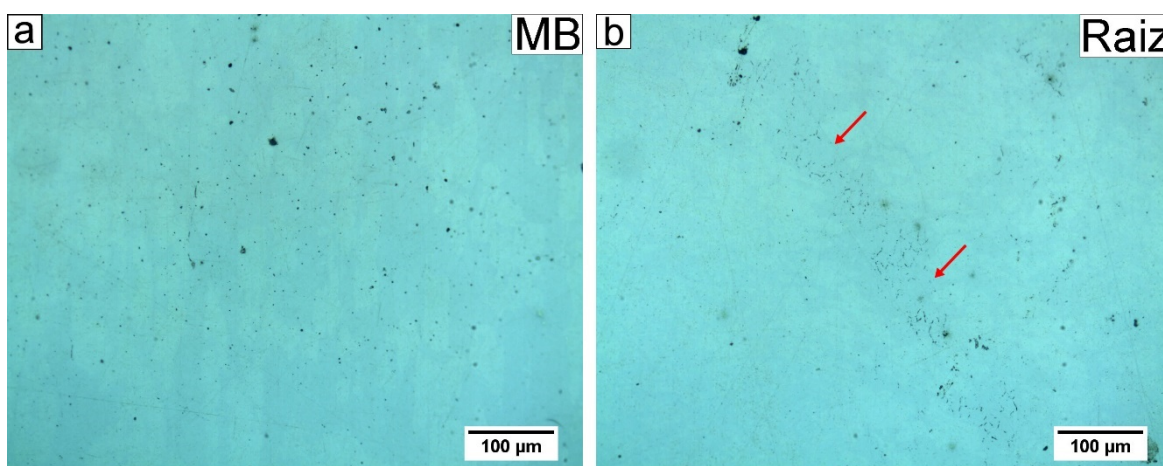


Figura 5.22 – Imagens de MO da superfície do MB e da Raiz após a polarização potenciodinâmica cíclica em 1M de NaCl.

A partir dos ensaios de polarização cíclica foi observado que a presença de fases e/ou compostos ricos em Cr influenciou apenas em potenciais mais elevados, fato que já era esperado, pois a passividade em pH neutro e a elevada resistência à corrosão dos AISDs ($PREN > 40$) dificulta avaliar as mudanças microestruturais abaixo do filme passivo nesses ambientes. Por conta disso, buscando avaliar as diferenças microestruturais entre o MB e a Raiz no comportamento de dissolução anódica, partimos para uma solução com pH ácido, onde o filme passivo não está formado inicialmente, e com a mesma quantidade de íons cloreto (1M) do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica. A Figura 5.23 mostra a curva de potencial de circuito aberto [Figura 5.23(a)] durante 3600 s e a polarização potenciodinâmica para a região do MB e da RAIZ [Figura 5.23(b)] em 1M de HCl, enquanto a Tabela 5.9 apresenta os parâmetros obtidos a partir dessas curvas. Nos tempos iniciais observa-se um rápido aumento no potencial de circuito aberto até 200 s, seguido de um pico em torno de $-210 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e uma posterior estabilização em torno de $-215 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ após 800 s para ambas as regiões, indicando que o regime estacionário foi atingido. Este valor de E_{ocp} para o AISD mostra que o material permaneceu ativo durante o ensaio [50].

As curvas polarização potenciodinâmica [Figura 5.23(b)] mostram um comportamento em meio ácido similar para o MB e para a Raiz, corroborando com outros resultados na literatura [40, 115]. Ao comparar o potencial de

corrosão (E_{corr}) com o E_{ocp} , nota-se uma diferença em torno de $30 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, resultado semelhante aos observados para as regiões soldadas da superfície da solda. Esse resultado está relacionado com a redução parcial dos íons metálicos do filme passivo durante a aplicação de potenciais catódicos (potenciais abaixo do E_{corr}) no início da polarização potenciodinâmica [111].

O trecho catódico (abaixo do E_{corr}) é dominado pelas reações de redução de oxigênio, indicando um controle por ativação, que exibiu pela menos uma década de linearidade, fato que possibilitou a aplicação da extrapolação de Tafel a partir do braço catódico até o E_{corr} . Esse fato permitiu a obtenção da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), o declive catódico de Tafel (β_c) e a taxa de corrosão do MB e da Raiz [122]. Os valores em módulo obtidos dos declives de Tafel foram de $136 \pm 4 \text{ mV/década}$ para o MB e de $134 \pm 3 \text{ mV/década}$ para a Raiz e são similares aos reportados na literatura [116]. Nota-se que os valores de densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) para o MB foi inferior ($42 \pm 6 \mu\text{A/cm}^2$) aos obtidos para a Raiz ($51 \pm 5 \mu\text{A/cm}^2$), assim como os resultados da taxa da corrosão, $19,0 \pm 3 \text{ mpy}$ para o MB e $23,5 \pm 2 \text{ mpy}$ para a Raiz, indicando que o processo de soldagem promoveu uma degradação da resistência à corrosão na Raiz da solda.

A presença da densidade de corrente crítica (J_{crit}) e o potencial de passivação primária (E_{pp}) em ambas as amostras indicam que a superfície do material estava ativa na solução escolhida para o ensaio. Os valores obtidos desses parâmetros (Tabela 5.9) sugerem uma similaridade entre as regiões analisadas, onde o MB apresentou $48 \pm 2 \mu\text{A/cm}^2$ (BM) para o J_{crit} e $-170 \pm 8 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ (BM) para o E_{pp} , enquanto a Raiz teve $51 \pm 6 \mu\text{A/cm}^2$ e $-170 \pm 2 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, respectivamente. Segundo Ralston e Birbilis [118], um maior tamanho de grão reduz a atividade na superfície do material, facilitando a sua passivação, ou seja, é necessário um menor valor de J_{crit} para formar o filme passivo. Como o refinamento de grão da Raiz não foi tão significativo em relação ao MB, foi observado apenas um ligeiro aumento no valor médio do J_{crit} , porém, eles são estatisticamente iguais.

A principal diferença entre as regiões ocorreu no trecho passivo. Nessa região, a densidade de corrente passiva (J_{pass}), que é a densidade de corrente

que permanece praticamente inalterada mesmo com o aumento do potencial, para o BM foi de $6,6 \pm 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ enquanto a Raiz apresentou valores de $14,0 \pm 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando que o filme passivo formado na Raiz é duas vezes menos protetor que o formado no BM. A literatura reporta que uma microestrutura menos refinada apresenta um filme passivo menos protetor quando comparado com o filme formado na superfície de uma microestrutura mais refinada, fato que não ocorre no presente trabalho [118]. Entretanto, outros fatores como textura, tensões e deformações internas, precipitação de fase ou rotas de processamento podem ter uma influência negativa maior e ser mais dominantes do que a contribuição positiva do refinamento de grão. Na região da Raiz, onde a taxa de deformação não foi tão intensa como nas regiões soldadas da face, a precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr parece ser o principal fator para a piora do filme passivo. Esse resultado corroboraria com o reportados por Perren et al. [40], onde observaram um J_{pass} para o AISD SAF 2507 contendo precipitados de Cr_2N similar ao obtido para o presente estudo, $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto a liga sem precipitação apresentou um J_{pass} de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os autores reportaram que esse aumento do J_{pass} estava associado a precipitação de Cr_2N no AISD.

Nota-se que em potenciais acima de $1000 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (trecho transpassivo), ocorre um novo aumento na densidade de corrente nas regiões do BM e Raiz, fato que está relacionado a formação de cromatos na superfície do material devido a dissolução do filme passivo. Nesses potenciais, fases e/ou compostos ricos em Cr, como os Cr_2N , são dissolvidos preferencialmente, fato que poderia reduzir o potencial de quebra do filme passivo (E_{br}). Entretanto, os valores do E_{br} observados para o MB e para a Raiz foram estatisticamente iguais. Essa similaridade pode estar relacionada com a microestrutura não uniforme e a precipitação em regiões localizadas, que mesmo sendo dissolvidas anteriormente, a contribuição dessas regiões perante toda a superfície ensaiada é baixa, dificultando a queda do E_{br} na região da Raiz.

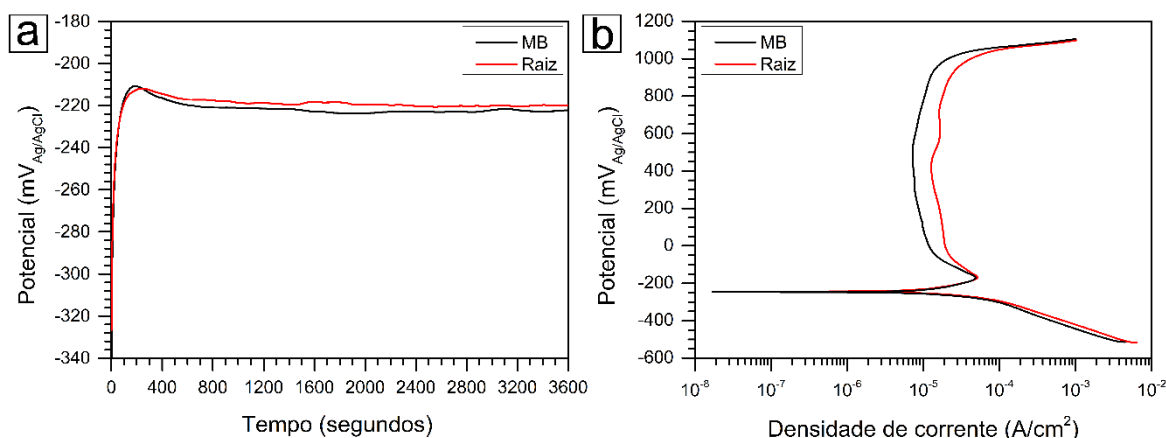


Figura 5.23 – Curva de E_{ocp} (a) e curva de Polarização potenciodinâmica (b) em 1M de HCl para o MB e a Raiz.

Tabela 5.9 – Parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização Potenciodinâmica em 1M de HCl para o MB e a Raiz.

Região de soldagem	E_{ocp} (mV _{Ag/AgCl})	J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	J_{crit} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pp} (mV _{Ag/AgCl})	J_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ^a	E_{br} (mV _{Ag/AgCl}) ^b	$ \beta_c $ (mV/década)	Taxa de corrosão (mpy) ^c
MB	-218 ± 3	42 ± 6	-249 ± 5	48 ± 2	-170 ± 8	6.6 ± 1	1098 ± 6	136 ± 4	$19,0 \pm 3$
Raiz	-213 ± 8	51 ± 5	-250 ± 5	51 ± 6	-170 ± 2	14.0 ± 3	1093 ± 6	134 ± 3	$23,5 \pm 2$

Densidade de corrente passiva tomada a +500 mV_{Ag/AgCl} (a); Valores de potenciais tomados a 100 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ (b); Peso equivalente = 27,92 e $\rho=7,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ para estimar o valor (c).

A Figura 5.24 mostra a superfície dos corpos de prova após o ensaio de polarização potenciodinâmica e as imagens de MO da região do MB e da Raiz. Pela Figura 5.24 (a-b) nota-se que o ensaio revelou a macroestrutura das regiões, além de permitir a observação de um ataque de corrosão levemente superior na Raiz em comparação com o MB. As imagens de MO confirmaram que o MB [Figura 5.24 (c)] sofreu apenas um delineamento das interfaces ferrita/austenita, corroborando com a maior resistência à corrosão observada durante os ensaios eletroquímicos de DL-EPR e polarização potenciodinâmica cíclica. Já na Raiz da solda foi possível identificar regiões atacadas dentro dos contornos de grão ferrita/ferrita, onde estão relacionados com a precipitação de Cr₂N (setas vermelhas), evidenciando a pior resistência à corrosão dessa região em comparação com o MB [30, 115].

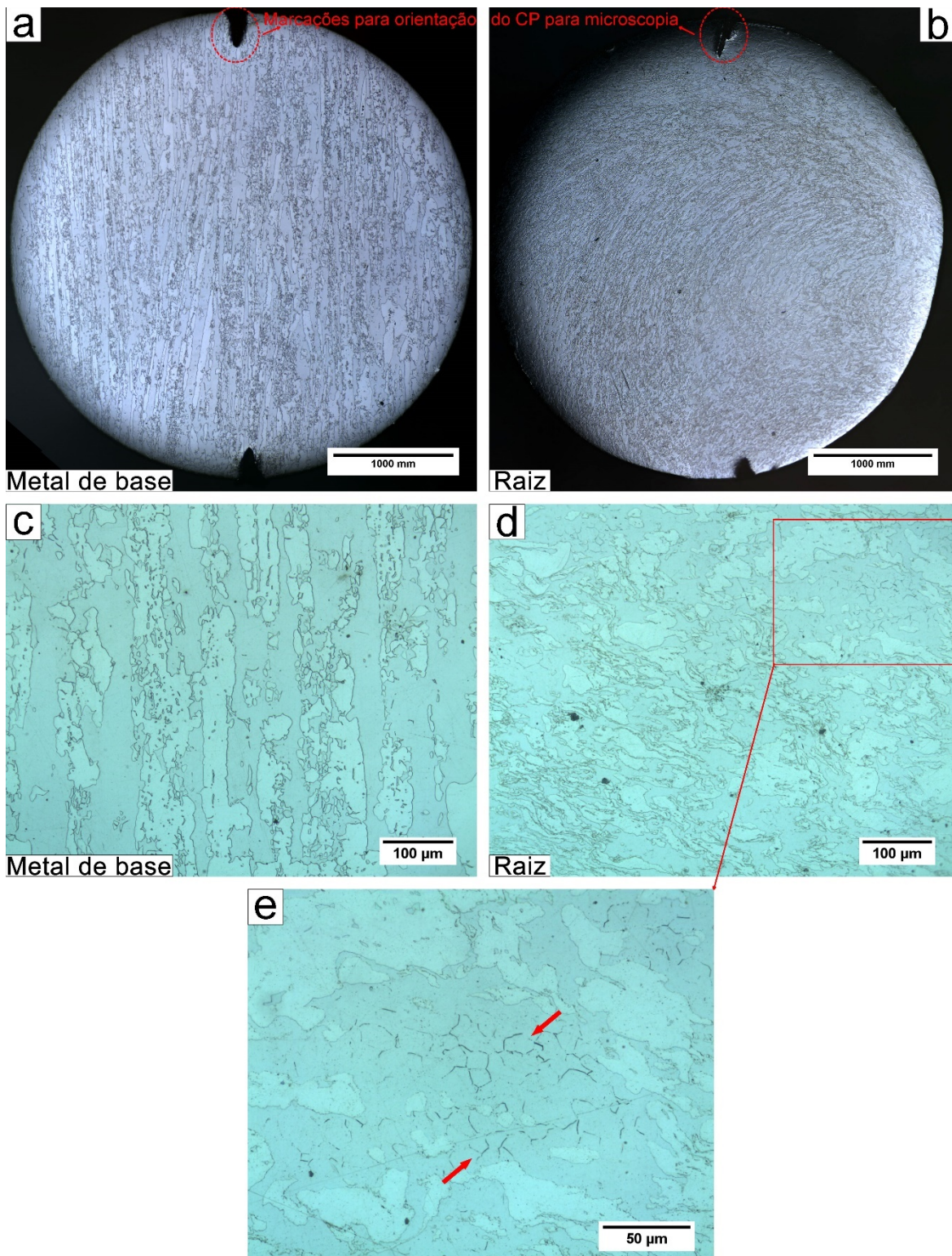


Figura 5.24 – Superfície dos corpos de prova após polarização em 1M HCl para o MB (a) e Raiz (b) e imagens de MO da microestrutura resultando do ensaio para o MB (c) e Raiz (d-e).

5.3 Considerações finais sobre a influência do processo FSW na resistência à corrosão das superfícies do AISD UNS S32760 soldado.

Embora exista inúmeros estudos avaliando a resistência mecânica em juntas de AISDs soldadas por FSW, a literatura ainda é escassa quando envolve resistência à corrosão. Os poucos estudos reportados na literatura mostraram uma divergência entre os resultados obtidos. Uns observaram uma melhora na resistência à corrosão e relacionaram com o melhor filme passivo formado devido ao refinamento de grão, outros notaram uma redução na resistência à corrosão e associaram ao desbalanceamento entre as fases ferrita e austenita e a precipitação de fases e/ou composto ricos em Cr. Entretanto nenhum estudo, avaliou de maneira detalhada as faces que efetivamente ficam expostas ao ambiente, que são a superfície e a raiz da solda.

A revisão da literatura mostrou que o processo FSW é assimétrico, onde a taxa de deformação, temperaturas atingidas e refinamento de grão são diferentes em cada região soldada. A Figura 5.25 mostra as regiões identificadas no presente projeto de tese. Além disso, a Tabela 5.10 apresentou uma escala de intensidade dos fatores associados ao processo FSW que tiveram influência nas variações microestruturais e os principais resultados obtidos na presente tese.

Na superfície, foi observado uma ferritização nas regiões RT-ZM, ZM, AV-ZM e AV-ZTMA, sendo exatamente as mesmas regiões que apresentaram indícios de corrosão intergranular após exibirem uma estrutura “*dual*” no ataque eletrolítico em 10% de ácido oxálico. Esse ataque aconteceu preferencialmente nos contornos de fase ferrita/ferrita em todas as regiões soldadas, indicando a formação de fases e/ou compostos ricos em Cr. Nos AISDs soldadas, a literatura reporta que o aquecimento até altas temperaturas aumenta a solubilidade do N na ferrita e o resfriamento rápido dificulta ou impede a difusão desse elemento, principalmente nos grãos mais grosseiros, até a austenita, promovendo a precipitação de Cr₂N nos contornos de fase ferrita/ferrita.

Após o ensaio de DL-EPR foi observado que o MB apresentou o menor grau de sensitização, seguido pela ZM, AV e o RT. Entre as regiões soldadas, o menor grau de sensitização foi obtido para a ZM, fato que está associado a taxa de deformação (índice 4) em altas temperaturas (índice 5) que causou um refinamento de grão (índice 4) e facilitou a difusão do N a partir dos grãos ferríticos mais refinados até a austenita, reduzindo a precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr (índice 3) nessa região. Já no AV, tivemos um comportamento distinto, onde a região da ZM, que teve o maior refinamento de grão (índice 5) causada pela deformação (índice 5) em alta temperatura (índice 5), não apresentou precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr (índice 0) e a ZTMA, que atingiu temperaturas elevadas (índice 4) mas não sofreu uma grande deformação (índice 2), apresentou uma precipitação intensa nos contornos de grão ferrita/ferrita (índice 4). Um comportamento contrário foi observado na RT, que apresentou o maior grau de sensitização. Na região da RT-ZTMA, não foi observado precipitação significativa (índice 1), fato associado as menores taxas de deformação (índice 2) e temperaturas atingidas (índice 2). Já na RT-ZM, a maior precipitação (índice 5) foi causado pela taxa de deformação (índice 3) e temperatura intermediárias (índice 3).

Na raiz da solda, a Raiz apresentou uma estrutura de “*ditch*” no interior da fase ferrita, resultando na não aprovação dessa estrutura pela norma ASTM A763 – prática W. A presença desses precipitados promoveu um aumento do grau de sensitização dessa região em comparação com o MB, apesar que o valor obtido pode ter sido subestimado devido a não uniformidade na precipitação ao longo da microestrutura.

A partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em meio salino com pH neutro foi possível observar que a presença de fases e/ou compostos ricos em Cr resultou principalmente na histerese negativa das regiões soldadas, dificultando a passivação das regiões soldadas durante a varredura catódica. Um comportamento semelhante foi observado para a região da Raiz. Já em meio ácido, onde o material está ativo, fenômenos como textura, precipitação de fases e/ou compostos ricos em Cr, tensões e deformações internas contribuíram para reduzir a resistência à corrosão das regiões soldadas

em relação ao MB, onde a ordem de resistência à corrosão foi ZM, seguida pelo AV e por último, o RT. A Raiz, corroborou com os outros resultados, apresentando uma resistência à corrosão em meio ácido com íons cloreto inferior ao BM.

Por fim, a menor resistência à corrosão observada na superfície foi da região do retrocesso, seguido pelo avanço, zona de mistura e metal de base. Já na raiz da solda, a menor resistência à corrosão foi da raiz da solda em relação ao metal de base.

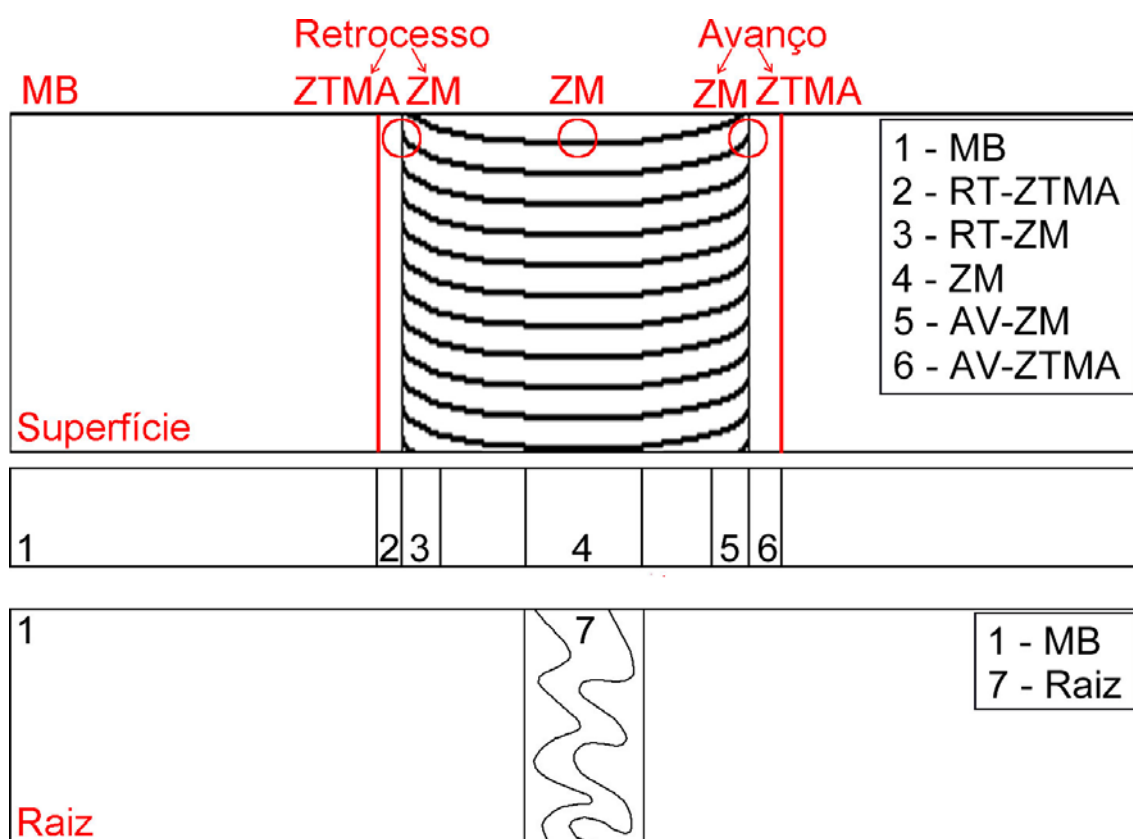


Figura 5.25 – Desenho esquemático da junta soldada com a identificação das regiões soldadas.

Tabela 5.10 – Fatores associados ao processo FSW que tiveram influência nas variações microestruturais e os principais resultados observados na presente tese.

Região	1	2	3	4	5	6	7
Taxa de Deformação	0	1	3	4	5	2	2

Temperatura	0	2	4	5	5	3	2
Refinamento de grão	0	1	3	5	5	2	1
precipitação	0	1	5	3	0	4	3
Resistência à corrosão	5	4	1	3	5	2	3
Fração de fase ferrita	56 ± 3	52 ± 3	71 ± 3	76 ± 2	71 ± 3	63 ± 2	60 ± 2

6 CONCLUSÕES

Um estudo detalhado das diferentes regiões existentes na superfície da face e da raiz de uma junta do AISD UNS S32760 soldada por FSW com parâmetros de soldagem otimizados foi realizado e as seguintes conclusões foram obtidas:

1. A soldagem FSW promove a formação de microestruturas distintas e heterogêneas nas regiões do AV, RT, ZM e raiz da solda.
2. Comparando com a fração volumétrica de fase ferrita no MB (56%), a soldagem FSW promoveu um aumento significativo nas regiões do AV-ZM (71%), ZM (76%), RT-ZM (71%), um ligeiro na AV-ZTMA (63%) e da Raiz (60%) e uma pequena queda na RT-ZTMA (53%).
3. As imagens de MO após ataque eletrolítico em ácido oxálico mostraram uma estrutura “*dual*” nas regiões do RT-ZM, ZM, AV-ZTMA e a presença de “*ditches*” na raiz da solda, indicando a suscetibilidade à corrosão intergranular devido à precipitação de fases ricas em Cr.
4. O refinamento de grão promoveu um aumento na dureza de toda a região soldada, tanto da face como na raiz da solda.
5. Nenhum precipitado foi identificado pela difração de raio-X, sugerindo que a fração volumétrica desses precipitados é pequena.
6. Os ensaios de DL-EPR mostraram que a região da RT apresentou o maior grau de sensitização, seguido pela região do AV, Raiz, ZM e MB. Os locais preferenciais para ocorrer o ataque de corrosão foram nos contornos existentes dentro dos grãos ferríticos.
7. A polarização potenciodinâmica cíclica mostrou uma similaridade entre as regiões analisadas em potenciais abaixo de 900 mV_{Ag/AgCl}, mas em potenciais acima disso, o MB apresentou a maior resistência à corrosão localizada, obtendo maiores valores de E_{br} , histerese negativa e maior E_{corr2° em relação as regiões do RT, ZM, AV e Raiz. Entre as regiões soldadas da face da solda, a ZM apresentou a maior resistência à corrosão localizada, seguida do AV e RT.

8. A histerese negativa observadas nas regiões do RT, ZM, AV e na raiz da solda durante a transpassivação no ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica indicou a ocorrência de pites nessas regiões.
9. Imagens de MO após a polarização potenciodinâmica cíclica mostraram que a nucleação dos pites ocorria principalmente nos contornos de grãos ferrita/ferrita nas regiões do RT, ZM, AV e na raiz da solda.
10. O MB apresentou a maior resistência à corrosão durante a polarização potenciodinâmica em meio ácido com íons cloreto em comparação com as regiões soldadas (RT, ZM, AV e Raiz), apresentando menor taxa de corrosão, J_{crit} e J_{pass} . Entre as regiões soldadas da face da solda, a RT apresentou a pior resistência à corrosão, apresentando os maiores valores de J_{corr} , j_{crit} e a maior taxa de corrosão.
11. O ataque de corrosão após a polarização potenciodinâmica em meio ácido ocorreu principalmente no interior dos grãos ferríticos nas regiões da RT-ZM, ZM, AV-ZTMA e raiz da solda.
12. De maneira global, a região que apresentou a pior resistência à corrosão generalizada e por pites foi a região do retrocesso, seguido pela região do avanço, raiz, zona de mistura e o metal de base. Os ataques corrosivos se concentraram nas regiões RT-ZM, ZM, AV-ZTMA e raiz principalmente nos contornos de grãos do interior da matriz ferrítica, local preferencial para a precipitação de nitretos de Cr fora do equilíbrio em AISDs.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar a resistência à corrosão por meio de técnicas de varredura por eletrodo vibrante (SVET), possibilitando avaliar a resistência à corrosão de maneira mais localizada, facilitando a compreensão do comportamento de corrosão principalmente das regiões do AV e do RT que apresentaram microestruturas bastante heterogêneas.
2. Caracterizar o ataque de corrosão da fase austenita em meio ácido por técnicas de microscopia de força de sonda Kelvin, possibilitando observar a possibilidade de existir uma variação de potencial de corrosão dentro da fase austenita devido a não homogeneidade na distribuição de elementos de liga durante a soldagem FSW.
3. Caracterizar o ataque de corrosão da fase austenita em meio ácido por técnicas microscopia de força atômica (AFM), possibilitando identificar o perfil de profundidade do ataque da fase austenita após ensaio em meio ácido, permitindo compreender melhor os fenômenos de corrosão que ocorreram nessa fase.
4. Caracterizar em profundidade os precipitados formados na matriz ferrítica e as flutuações composicionais por meio de: (i) extração/preparação de amostras por FIB (*focused ion beam*) e (ii) mapeamento elementar de microscopia eletrônica de transmissão (MET/EDS).
5. Avaliar o comportamento de corrosão sob tensão do aço AISD UNS S32760 soldado por FSW para verificar a influência da precipitação de nitretos de Cr na resistência à corrosão sob tensão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels**. 1ª ed. Inglaterra: Woodhead Publishing, 1997.
- [2] CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: Structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**. v. 2, p. 1755–1762, 2016.
- [3] NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.
- [4] HAN, Y. *et al.* Microstructure and corrosion studies on different zones of super duplex stainless steel UNS S32750 weldment. **Frontiers in Materials**. v. 7, p. 1–15, 2020.
- [5] PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of welding parameters on pitting behavior of GTAW of DSS and super DSS weldments. **Engineering Science and Technology, an International Journal**. v. 19, n. 2, p. 1076–1083, 2016.
- [6] RAMKUMAR, K. D. *et al.* Effect of optimal weld parameters in the microstructure and mechanical properties of autogeneous gas tungsten arc weldments of super-duplex stainless steel UNS S32750. **Materials and Design**. v. 66, p. 356–365, 2015.
- [7] LOPES, B. L. S. *et al.* Influence of MIG/MAG welding process on mechanical and pitting corrosion behaviors on the super-duplex stainless steel SAF 2507 welded joints. **Materials Sciences and Applications**. v. 9, n. 2, p. 228–245, 2018.
- [8] RAMKUMAR, K. D. *et al.* Metallurgical and mechanical characterization of electron beam welded super-duplex stainless steel UNS 32750. **Journal of Manufacturing Processes**. v. 16, n. 4, p. 527–534, 2014.
- [9] MISHRA, R. S.; KUMAR, N.; DE, P. S. **Friction Stir Welding and Processing**. 1ª ed. Estados Unidos: Springer, 2014.
- [10] SANTA CRUZ, L. A. *et al.* Corrosion Evaluation of Duplex and Superduplex Stainless Steel Friction Stir Welds Using Potentiodynamic Measurements and Immersion Tests in Chloride Environments. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. v. 8, n. 1, p. 32–44, 2019.
- [11] SANTA CRUZ, L. A. *et al.* Effect of high anodic polarization on the passive layer properties of superduplex stainless steel friction stir welds at different chloride electrolyte pH values and temperatures. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**. v. 26, n. 6, p. 710–721, 2019.
- [12] MISHRA, M. K. *et al.* Effect of multipass friction stir processing on mechanical and corrosion behavior of 2507 super duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 26, n. 2, p. 849–860, 2017.

- [13] LEMOS, G. V. B. *et al.* Friction stir welding in corrosion resistant alloys. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 26, n. 3, p. 227–235, 2021.
- [14] Ma, C. Y. *et al.* Enhancement in mechanical properties and corrosion resistance of 2507 duplex stainless steel via friction stir processing. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 9, n. 4, p. 8296–8305, 2020.
- [15] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2^aed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [16] IMO. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. 3^a ed. Inglaterra: International Molybdenum Association, 2014.
- [17] GUILHERME, L. H. **Influência da fase sigma na corrosão em microregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável AISI 316L**, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- [18] HA, H. Y. *et al.* Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel, **Materials Characterization**. v. 106, p. 338–345, 2015.
- [19] CHARLES, J. **Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado**. *In: Stainless Steel World Conference, 2007, Maastricht, 2007*.
- [20] BYRNE, A. G. *et al.* Fabrication of Superduplex Stainless Steel for Optimum Seawater Corrosion Resistance. *In: World Congress on Desalination and Water Reuse, 2011*.
- [21] ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**. v. 1, n. 1, p. 51–57, 2012.
- [22] BRYTAN, Z.; NIAGAJ, J. Corrosion resistance and mechanical properties of TIG and A-TIG welded joints of lean duplex stainless steel S82441/1.4662. **Archives of Metallurgy and Materials**. v. 61, n. 2A, p. 771–784, 2016.
- [23] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) A240-2020**: Standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications.
- [24] HSIEH, C. C.; WU, W. Precipitation of σ phase using general diffusion equation with comparison to vitek diffusion model in dissimilar stainless steels. **Journal of Metallurgy**. v. 2012, p. 1–7, 2012.
- [25] Zhang, Z. *et al.* Microstructure evolution and mechanical properties of briefly heat-treated SAF 2507 super duplex stainless steel welds. **Construction and Building Materials**. v. 168, p. 338–345, 2018.
- [26] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) A480-2020**: Standard specification for general requirements for flat-rolled stainless and heat-resisting steel plate, sheet, and strip.

- [27] LIU, S. *et al.* Pitting corrosion resistance on annealing treated super duplex stainless steel S32750. **Crystals**. v. 10, n. 4, p. 294, 2020.
- [28] LI, J. Effect of solution treatment temperature on microstructural evolution, precipitation behavior, and comprehensive properties in UNS S32750 super duplex stainless steel. **Metals**. v. 10, n. 11, p. 1–15, 2020.
- [29] TAN, H. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**. v. 60, n. 9, p. 1049–1054, 2009.
- [30] SHEN, W. *et al.* Effect of ferrite proportion and precipitates on dual-phase corrosion of S32750 super duplex stainless steel with different annealing temperatures. **Steel Research International**. v. 92, n. 6, p. 1–9, 2021.
- [31] NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**. v. 9, n. 7, p. 545–554, 1993.
- [32] PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel and super-duplex stainless steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**. v. 9, n. 27, p. 87–105, 2015.
- [33] HOSSEINI, V. A. *et al.* Time-temperature-precipitation and property diagrams for super duplex stainless steel weld metals. **Welding in the World**. v. 62, n. 3, p. 517–533, 2018.
- [34] LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**. v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.
- [35] CALLIARI, I. *et al.* Effect of continuous cooling on secondary phase precipitation in the super duplex stainless steel ZERON-100. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 22, n. 12, p. 3860–3866, 2013.
- [36] BYUN, S. H. *et al.* Kinetics of Cr/Mo-rich precipitates formation for 25Cr-6.9Ni-3.8Mo-0.3N super duplex stainless steel. **Metals and Materials International**. v. 18, n. 2, p. 201–207, 2012.
- [37] CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 338, n. 1–2, p. 259–270, 2002.
- [38] ESCRIBA, D. M. *et al.* Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel **Materials Characterization**., v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009.
- [39] RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**. v. 34, n. 08, p. 1575–1597, 2003.
- [40] PERREN, R. A. *et al.* Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new

- microelectrochemical method. II. Influence of Precipitates. **Corrosion Science**. v. 43, n. 04, p. 727–745, 2001.
- [41] KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex steels. part II: carbides and nitrides. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. v. 02, n. 5, p. 343–351, 2013.
- [42] PETTERSSON, N.; PETTERSSON, R. F. A.; WESSMAN, S. Precipitation of chromium nitrides in the super duplex stainless steel 2507. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**. v. 46, n. 03, p. 1062–1072, 2015.
- [43] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, 1ª ed. São Paulo: EDUSP, 2003.
- [44] RYAN, M. P. *et al.* Why stainless steel corrodes. **Nature**. v. 415, n. 6873, p. 770–774, 2002.
- [45] PARVATHAVARTHINI, N.; MUDALI, U. K. Electrochemical techniques for estimating the degree of sensitization in austenitic stainless steels. **Corrosion Reviews**. v. 32, n. 5–6, p. 183–225, 2014.
- [46] HONG, J. *et al.* Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Corrosion Science**. v. 68, p. 249–255, 2013.
- [47] DE ASSIS, K. S. *et al.* Practical aspects on the use of on-site double loop electrochemical potentiodynamic reactivation technique (DL-EPR) for duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 74, p. 250–255, 2013.
- [48] MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. **Corrosion**. v. 40, n.11, p. 584–593, 1984.
- [49] DELLA ROVERE, C. A. **Avaliação eletroquímica de juntas soldadas por fricção radial de aços inoxidáveis supermartensíticos**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [50] **EN ISO 12732:2008**: Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method).
- [51] LEE, J. S. *et al.* Behaviour of ferrite and austenite phases on super duplex stainless steel in a modified green-death solution. **Corrosion Science**, v. 89, n.C, p. 111–117, 2014.
- [52] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) G5-14**: Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements.
- [53] GALVELE, J. R. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. **Corrosion Science**. v. 47, n. 12, p. 3053–3067, 2005.

- [54] SMIALOWSKA, Z. S. **Pitting and crevice corrosion**. 1^a ed. Estados Unidos: NACE International, 2005.
- [55] FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 145, n. 06, p. 2186- -2198, 1998.
- [56] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) G61-2003: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**.
- [57] HA, H. Y. *et al.* Understanding the relation between pitting corrosion resistance and phase fraction of S32101 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v. 149, p. 226–235, 2019.
- [58] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel**. 1^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [59] SANTOS, T. F. A. *et al.* Friction stir welding of duplex and superduplex stainless steels and some aspects of microstructural characterization and mechanical performance. **Materials Research**. v. 19, n. 1, p. 117–131, 2016.
- [60] Heidarzadeh, A. *et al.* Friction stir welding/processing of metals and alloys: A comprehensive review on microstructural Evolution. **Progress in Materials Science**. v. 117, p. 100752, 2020.
- [61] THREADGILL, P. L. *et al.* Friction stir welding of aluminium alloys. **International Materials Reviews**. v. 54, n. 2, p. 49–93, 2009.
- [62] LIU, F. C. *et al.* A review of friction stir welding of steels: Tool, material flow, microstructure, and properties. **Journal of Materials Science and Technology**. v. 34, n. 1, p. 39–57, 2018.
- [63] CHEN, G. *et al.* Effects of pin thread on the in-process material flow behavior during friction stir welding: A computational fluid dynamics study. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**. v. 124, p. 12–21, 2018.
- [64] NANDAN, R.; DEBROY, T.; BHADESHIA, H. Recent advances in friction-stir welding – Process, weldment structure and properties. **Progress in Materials Science**. v. 53, n. 6, p. 980–1023, 2008.
- [65] LIU, F. C.; Nelson, T. W. In-situ material flow pattern around probe during friction stir welding of austenitic stainless steel. **Materials and Design**. v. 110, p. 354–364, 2016.
- [66] LEITE, A. M. D. S. *et al.* On the pitting resistance of friction stir welded UNS S82441 lean duplex stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 8, n. 3, p. 3223–3233, 2019.
- [67] JADHAV, G.C.; DALU, R.S. Friction Stir Welding Process Parameters: A Review. **International Journal of Creative Research Thoughts**. v. 5, n. 3, p. 123–130, 2017.

- [68] FONDA, R. W.; BINGERT, J. F.; COLLIGAN, K. J. Development of grain structure during friction stir welding. **Scripta Materialia**. v. 51, n. 3, p. 243–248, 2004.
- [69] XU, S.; DENG, X. A study of texture patterns in friction stir welds. **Acta Materialia**. v. 56, n. 6, p. 1326–1341, 2008.
- [70] CHO, J. H.; BOYCE, D. E.; DAWSON, P. R. Modeling strain hardening and texture evolution in friction stir welding of stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 398, n. 1–2, p. 146–163, 2005.
- [71] LONG, T.; TANG, W.; REYNOLDS, A. P. Process response parameter relationships in aluminium alloy friction stir welds. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 12, n. 4, p. 311–317, 2007.
- [72] RAJESH, S. R. *et al.* Heat Flow Phenomena with Friction Stir Welding Using 3D-Analytical Model. **Advanced Materials Research**. v. 15–17, p. 339–344, 2007.
- [73] GIORJÃO, R. A. R. *et al.* Microstructure and mechanical properties of friction stir welded 8 mm pipe SAF 2507 super duplex stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 8, n. 1, p. 243–249, 2019.
- [74] MANVATKAR, V. *et al.* Cooling rates and peak temperatures during friction stir welding of a high-carbon steel. **Scripta Materialia**. v. 94, p. 36–39, 2015.
- [75] SANTOS, T. F. A. **Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis por atrito com pino não consumível**. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [76] FUJII, H. *et al.* Friction stir welding of carbon steels. **Materials Science and Engineering A**. v. 429, n. 1–2, p. 50–57, 2006.
- [77] MIYANO, Y. *et al.* Mechanical properties of friction stir butt welds of high nitrogen-containing austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 528, n. 6, p. 2917–2921, 2011.
- [78] IMAM, M.; UEJI, R.; FUJII, H. Microstructural control and mechanical properties in friction stir welding of medium carbon low alloy S45C steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 636, p. 24–34, 2015.
- [79] SAEID, T. *et al.* Effect of friction stir welding speed on the microstructure and mechanical properties of a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 496, n. 1–2, p. 262–268, 2008.
- [80] SATO, Y. S. *et al.* Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 397, n. 1–2, p. 376–384, 2005.
- [81] MOMENI, A.; DEHGHANI, K. Hot working behavior of 2205 austenite-ferrite duplex stainless steel characterized by constitutive equations and

- processing maps. **Materials Science and Engineering A**. v. 528, n. 3, p. 1448–1454, 2011.
- [82] SAEID, T. *et al.* On the formation of grain structure during friction stir welding of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 527, n. 24–25, p. 6484–6488, 2010.
- [83] MA, M. *et al.* Effects of Temperature and Strain Rate on Flow Behavior and Microstructural Evolution of Super Duplex Stainless Steel under Hot Deformation. **Journal of Iron and Steel Research International**. v. 23, n. 3, p. 244–252, 2016.
- [84] DEHGHAN-MANSHADI, A.; BARNETT, M. R.; HODGSON, P. D. Microstructural evolution during hot deformation of duplex stainless steel. **Materials Science and Technology**. vol. 23, no. 12, pp. 1478–1484, 2007.
- [85] SANTOS, T. F. A. *et al.* Detailed Microstructural Characterization and Restoration Mechanisms of Duplex and Superduplex Stainless Steel Friction-Stir-Welded Joints. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 25, n. 12, p. 5173–5188, 2016.
- [86] 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: *In: Congresso Brasileiro de Engenharia da Rede PDIMat*, n°2, 2021.
- [87] ZHANG, Z. *et al.* Microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S32750 super duplex stainless steel welds after short-time heat treatment. **Corrosion Science**. v. 121, p. 22–31, 2017.
- [88] SHIN, Y. T.; SHIN, H. S.; LEE, H. W. Effects of heat input on pitting corrosion in super duplex stainless steel weld metals. **Metals and Materials International**. v. 18, n. 6, p. 1037–1040, 2012.
- [89] ARUN, D.; RAMKUMAR, K. D.; VIMALA, R. Multi-pass arc welding techniques of 12 mm thick super-duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 271, p. 126–143, 2019.
- [90] LEE, B. H.; LEE, H. W.; SHIN, Y. T. Intergranular corrosion characteristics of super duplex stainless steel at various interpass temperatures. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 10, n. 9, p. 7535–7547, 2015.
- [91] TAVARES, S. S. M. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**. v. 58, n. 7, p. 610–616, 2007.
- [92] MARQUES, I. J.; SILVA, F. J.; SANTOS, T. F. A. Rapid precipitation of intermetallic phases during isothermal treatment of duplex stainless steel joints produced by friction stir welding. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 820, p. 153170, 2020.

- [93] KEPLINGER, A. Early stages of deleterious phases in super-and hyper duplex stainless steel and their effect on toughness. **Berg Huettenmaenn Monatsh.** v. 165, p. 118–127, 2019.
- [94] BETTINI, E. *et al.* Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides. **International Journal of Electrochemical Science.** v. 9, n. 1, p. 61–80, 2014.
- [95] LIENERT, T. J.; STELLWAG, W. L.; LEHMAN, L. R. Comparison of Heat Inputs: Friction Stir Welding vs. Arc Welding, vol. 1, pp. 2–4, 2002.
- [96] MEINHARDT, C. P. **Fragilização pelo hidrogênio de soldas produzidas por fricção e mistura mecânica (FSW) do aço inoxidável superdúplex UNS S32760**, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.
- [97] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) E1245-2016:** Standard practice for determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by automatic image analysis.
- [98] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) A763-2021:** Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels.
- [99] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) A262-2021:** Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels.
- [100] VAHMAN, M. *et al.* The effect of welding heat input on the structure–property relationship of a new grade super duplex stainless steel, **Steel Research International.** v. 91, n. 1, p. 1–12, 2020.
- [101] ASSIS, K. S. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science.** v. 59, p. 71–80, 2012.
- [102] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) G3-2019:** Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in corrosion testing.
- [103] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) G102-2015,** Standard Practice for from Calculation of Corrosion Rates and Related Information Electrochemical Measurements.
- [104] SANTOS, T. F. A.; TORRES, E. A.; RAMIREZ, A. J. Friction stir welding of duplex stainless steels. **Welding International.** v. 32, n. 2, p. 103–111, 2018.
- [105] ESMAILZADEH, M. *et al.* Microstructure and mechanical properties of friction stir welded lean duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A.** v. 561, p. 486–491, 2013.
- [106] LI, H. B. *et al.* Microstructure, mechanical and corrosion properties of friction stir welded high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel. **Materials and Design.** v. 84, p. 291–299, 2015.

- [107] LO, I. H. *et al.* Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions. **Corrosion Science**. v. 48, n. 3, p. 696–708, 2006.
- [108] SATHIRACHINDA, N. *et al.* Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations. **Electrochimica Acta**. v. 56, n. 4, p. 1792–1798, 2011.
- [109] LIAO, J. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. **ISIJ International**. v. 41, n. 5, p. 460–467, 2001.
- [110] SATHIRACHINDA, N.; WESSMAN, S.; PETTERSSON, R. Evaluation of corrosion behaviour in a 317L stainless steel strip welding using scanning Kelvin probe force microscopy. **Materials and Corrosion**. v. 62, n. 12, p. 1092–1099, 2011.
- [111] SARLAK, H.; ATAPOUR, M.; ESMAILZADEH, M. Corrosion behavior of friction stir welded lean duplex stainless steel. **Materials and Design**. v. 66, p. 209–216, 2015.
- [112] CAO, F. Inhomogeneous microstructure and properties along the thickness of stir zone in friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel joint. **Journal of Manufacturing Processes**. v. 73, p. 611–623, 2022.
- [113] TIAN, H. *et al.* Effect of Mo on interaction between α/γ phases of duplex stainless steel. **Electrochimica Acta**. v. 267, p. 255–268, 2018.
- [114] ABUBAKER, H. M. *et al.* Influence of friction stir processing on wear, corrosion, and fracture toughness behavior of 2507 super duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 30, n. 1, p. 89–102, 2021.
- [115] PERREN, R. A. *et al.* Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: Investigations by means of a new microelectrochemical method. I: Precipitation-free states. **Corrosion Science**. v. 43, n. 4, p. 707–726, 2001.
- [116] Wang, L. *et al.* Influence of sulfide on the passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in acidified artificial seawater. **Applied Surface Science**. v. 504, 2020.
- [117] CUI, Z. *et al.* Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH. **Corrosion Science**. v. 150, p. 218–234, 2019.
- [118] RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N. Effect of Grain Size on Corrosion: A Review. **CORROSION**. v. 66, n. 7, p. 0750051–07500513, 2010.
- [119] SALES, A. M.; WESTIN, E. M.; JARVIS, B. L. Effect of nitrogen in shielding gas of keyhole GTAW on properties of duplex and superduplex welds. **Welding in the World**. v. 61, n. 6, p. 1133–1140, 2017.
- [120] GARFIAS-MESIAS, L. F.; SYKES, J. M.; TUCK, C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**. v. 38, n. 8, p. 1319–1330, 1996.

- [121] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [122] MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**., v. 47, n. 12, p. 3202–3215, 2005.