

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

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DA JUNTA SOLDADA DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

Silvia Midori Higa

São Carlos

2015



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

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DA JUNTA SOLDADA DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX**

Silvia Midori Higa

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

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

Co-Orientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência financiadora: CNPq

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

H634a Higa, Silvia Midori  
Avaliação da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas da junta soldada de aço inoxidável duplex / Silvia Midori Higa. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
105 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Corrosão localizada. 2. Duplex. 3. Tenacidade. 4. Dureza. 5. Solda. I. Título.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, que me abençoou com a melhor mãe, família, namorado e amigos.

## VITAE DA CANDIDATA

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEM – UFSCar (2011),

Bacharela em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008)





## 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

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Sílvia Midori Higa, realizada em 16/12/2015:

---

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri  
UFSCar

---

Profa. Dra. Andrea Madeira Klikauga  
UFSCar

---

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli  
UFSCar

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi  
UNESP

---

Profa. Dra. Nejde Aparecida Mariano  
UNIFAL





## AGRADECIMENTOS

Aos Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri e Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi pela orientação, pelas ideias fornecidas e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere e Mariana dos Reis Silva pela amizade em primeiro lugar, e por todo apoio e conhecimento fornecido no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Corrosão – Prof. Munir Rachid, Guilherme dos Santos Vacchi, Felipe Sverzut Baroni e Maria Eurenice Cronemberger, por todo apoio e amizade.

Ao meu grande amigo Rodrigo da Silva, por ter cultivado além da amizade e companheirismo, a troca de conhecimentos e experiências.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar), pela colaboração e por todo conhecimento fornecido para realização desse trabalho.

Aos técnicos Rover Belo e José Luiz dos Santos, por toda colaboração, paciência e amizade.

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

A empresa Sulzer Brasil S.A., em especial ao Dr. Marcelo Martins, pelo material e informações cedidas para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



## RESUMO

A resistência à corrosão e as propriedades mecânicas de dureza e de tenacidade de uma junta soldada multipasses de aço inoxidável duplex foram avaliadas na condição sem e com tratamento térmico pós-soldagem. A microestrutura ao longo da junta soldada variou em função dos ciclos térmicos do processo de soldagem. A zona termicamente afetada (ZTA) apresentou maior quantidade de ferrita e maior tamanho de grão. O metal de solda (MS) apresentou microestrutura mais refinada, dada pela composição do metal de adição utilizado. O metal de base (MB) não sofreu alterações microestruturais por estar distante à zona de fusão. Os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, de imersão e mecânicos mostraram que a ZTA apresentou o potencial de pites menos nobre e maior grau de sensitização em relação ao MB e ao MS. A maior dureza e menor tenacidade foram observadas no MS em função da microestrutura refinada. Observou-se também que o tratamento térmico pós-soldagem reduziu a dureza e aumentou a tenacidade ao longo da junta, reduzindo a diferença dos valores dessas propriedades mecânicas entre as diferentes regiões da junta soldada. Na resistência à corrosão, o efeito do tratamento térmico foi observado na redução do grau de sensitização da ZTA, não sendo significativo no potencial de pites. A maior taxa de corrosão foi obtida na junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, sendo observado um ataque na região da ZTA. Considerando o grau de sensitização e a taxa de corrosão da ZTA, investigou-se a presença de precipitados nessa região, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), com análise química qualitativa e semi-quantitativa por energia dispersiva de raios – X (EDX). Os resultados mostraram a presença da fase chi, sigma e austenita secundária, responsáveis pela sensitização da junta sem tratamento térmico pós-soldagem.



## **EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE AND THE MECHANICAL PROPERTIES IN DUPLEX STAINLESS STEEL JOINT**

### **ABSTRACT**

The corrosion resistance and mechanical properties of hardness and toughness of a welded joint multipass duplex stainless steel have been evaluated under the condition with post-weld heat treatment and as-welded. The microstructure along the weld varied as a function of the thermal cycles of the welding process. The heat affected zone (HAZ) showed a higher amount of ferrite and larger grain size. The weld metal (WM) showed more refined microstructure, given by the metal composition of addition used. The parent metal (PM) has not microstructural changes to be far to the fusion zone. The results obtained in electrochemical tests, immersion and mechanical showed that the HAZ presented the pitting potential less noble and higher degree of sensitization in relation to WM and PM. The higher hardness and lower toughness were observed in WM due to the refined microstructure. It was also observed that the post-weld heat treatment reduced the hardness and increased toughness over the joint, reducing the difference of values of these mechanical properties between different regions of the weld. In the corrosion resistance, the effect of the heat treatment was observed in the reduction of the degree of sensitization of the HAZ, it is not significant in pitting potential. The highest rate of corrosion in the welded joint was obtained in the condition as-welded, and observed an attack in the HAZ region. Considering the degree of sensitization and the rate of corrosion of the HAZ, we investigated the presence of precipitates in the region by means of scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) with a qualitative chemical analysis and semi-quantitative for energy dispersive X - ray (EDS). The results showed the presence of chi phase, sigma and secondary austenite responsible for the sensitization of the joint as-welded.



## PUBLICAÇÕES

HIGA, S. M.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável duplex. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...** Cuiabá – MS. Novembro, 2014.

HIGA, S. M.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Microstructural characterizations of welded duplex stainless steel. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. **Anais...** Campos do Jordão - SP. Setembro, 2013.





## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
3.1 Aços inoxidáveis duplex .....	5
3.1.1 Composição e microestrutura .....	5
3.1.2 Propriedades mecânicas .....	7
3.1.3 Resistência à corrosão .....	9
3.1.4 Corrosão intergranular .....	10
3.1.5 Corrosão localizada por pites.....	12
3.2 Precipitação nos aços inoxidáveis duplex.....	14
3.2.1 Carbonetos e nitretos de Cr .....	16
3.2.2 Fase Chi .....	16
3.2.3 Fase Sigma.....	18
3.2.4 Austenita secundária .....	22
3.3 Soldagem dos aços inoxidáveis duplex .....	23
3.3.1 Microestrutura do aço inoxidável duplex durante a soldagem .....	23
3.3.1.1 Zona termicamente afetada (ZTA).....	25
3.3.1.2 Metal de solda .....	26
3.3.1.3 Soldagem multipasses.....	27
3.3.1.4 Tratamento térmico pós-soldagem .....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Material .....	31

4.2	Corpos de prova .....	32
4.3	Caracterização microestrutural .....	33
4.4	Ensaio mecânicos .....	33
4.4.1	Ensaio de dureza Vickers .....	34
4.4.1.1	Dureza das fases .....	34
4.4.1.2	Mapeamento de dureza .....	34
4.4.2	Ensaio de impacto Charpy .....	35
4.5	Ensaio de corrosão .....	36
4.5.1	Polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 ppm Cl <sup>-</sup> .....	37
4.5.2	Reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL – EPR) em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaCl 0,5M + KSCN 0,01M .....	38
4.6	Ensaio de imersão em cloreto férrico (FeCl <sub>3</sub> ) .....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1	Composição química e Caracterização microestrutural .....	41
5.1.1	Efeito do tratamento térmico na microestrutura da junta soldada .....	47
5.2	Ensaio mecânicos .....	47
5.2.1	Dureza das fases .....	48
5.2.2	Mapeamento de dureza .....	49
5.2.3	Ensaio de impacto .....	51
5.2.4	Efeito do tratamento térmico após o processo de soldagem no comportamento mecânico da junta soldada .....	57
5.3	Ensaio eletroquímicos .....	58
5.3.1	Polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 ppm Cl <sup>-</sup> a 40 °C .....	58
5.3.2	Reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL – EPR) em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaCl 0,5M + KSCN 0,01M a 40 °C .....	66
5.3.3	Efeito do tratamento térmico após o processo de soldagem no comportamento eletroquímico da junta soldada .....	76
5.4	Ensaio de imersão em cloreto férrico (FeCl <sub>3</sub> ) .....	79
6	CONCLUSÕES .....	95
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	97
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Estruturas cristalinas e composição das fases mais comuns nos AID [22].	15
Tabela 3.2 Tipo de austenita formada nos AID [3].	22
Tabela 4.1 Composição química do MB e do MS da junta soldada.	41
Tabela 4.2 Condições do processo de soldagem das juntas.	32
Tabela 5.1 Quantidade de ferrita e de austenita no MB e na ZTA nas juntas soldadas.	45
Tabela 5.2 Valores de microdureza no MB, na ZTA e no MS da junta soldada.	49
Tabela 5.3 Valores de energia absorvida a temperatura ambiente.	52
Tabela 5.4 Valores de $E_{\text{pite}}$ do MB, do MS e da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.	59
Tabela 5.5 Valores de potencial de pites do MB, do MS e da ZTA da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem.	63
Tabela 5.8 Parâmetros $(I_r/I_a) \times 100$ e $(Q_r/Q_a) \times 100$ das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.	66
Tabela 5.9 Composição química obtida por EDX das regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, após o ensaio de EPR – DL.	71
Tabela 5.6 Parâmetros $(I_r/I_a) \times 100$ e $(Q_r/Q_a) \times 100$ das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico após o processo de soldagem.	72
Tabela 5.7 Composição química determinada por EDX das regiões da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem, após o ensaio de EPR – DL.	76
Tabela 5.10 Valores da taxa de corrosão da junta soldada sem e com tratamento térmico após ensaio de imersão a 50 °C.	80
Tabela 5.11 Composição química na ZTA obtida por EDX (% em peso).	84
Tabela 5.12 Composição química da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, obtida por EDX (% em peso).	88
Tabela 5.13 Composição química dos precipitados na ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, obtida por EDX (% em peso).	89
Tabela 5.14 Composição química obtida por EDX da região da ZTA da junta sem tratamento térmico pós-soldagem.	91
Tabela 5.15 Principais fases utilizadas nas indexações dos precipitados formados na ZTA da junta soldada.	92



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Aços inoxidáveis duplex: (a) diagrama pseudo-binário 65% Fe-Cr-Ni [1] e (b) microestrutura típica do 2205.....	6
Figura 3.2 Medidas de dureza: (a) na ferrita e na austenita com o aumento do teor de Cr e (b) ao longo da solda realizada a arco elétrico com eletrodo revestido [7]. .....	8
Figura 3.4 Amostras envelhecidas por 10 min: (a) temperatura crítica de pite e (b) energia de impacto [8]. .....	9
Figura 3.5 Esquema da concentração de Cr na interface $\delta/\gamma$ na presença de $M_{23}C_6$ [1]. .....	11
Figura 3.6 Precipitados nos AID: (a) diagrama TTT e (b) sítios preferenciais de precipitação [1].....	14
Figura 3.7 Imagens de MEV da fase $\sigma$ e $\chi$ no aço inoxidável duplex envelhecido a 700 °C por 2 h, resfriado em água [25] .....	17
Figura 3.8 Imagens obtidas por MEV do aço inoxidável duplex 2205: (a) solubilizado e (b) tratado a 750 °C por 5 h (20% NaOH: 5 V, 30 s). Branco: $\sigma$ , cinza claro: $\chi$ e cinza escuro: ferrita [26].....	17
Figura 3.9 Precipitação da fase sigma [29]. .....	18
Figura 3.10 Mecanismo de precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 [31].....	19
Figura 3.11 Diagrama TTT e CCT da formação de fase sigma no aço inoxidável duplex 2205 [32].....	20
Figura 3.12 imagens de MET do aço inoxidável duplex 2205 com a presença de precipitados, tratado a 750 °C: (a) por 2 h e (b) por 5 h [26].....	20
Figura 3.12 Imagens de MEV do aço inoxidável superduplex UNS S32750 tratado a: (a) 900 °C/5 min e (b) 900 °C/1 h [17]. .....	21
Figura 3.14 Diagrama esquemático que define as regiões ao longo da junta soldada de aço inoxidável duplex [22]. .....	24
Figura 3.15 Imagens obtidas por MET do aço inoxidável 304 L envelhecido a 335 °C por 20.000h, indicando a decomposição espinodal [46]. .....	26
Figura 3.16 Diagrama de equilíbrio do duplex 2304 calculado pelo software Thermocal [47]. .....	27
Figura 3.17 Soldagem multipasses: (a) efeito do ciclo térmico na temperatura crítica de pite e (b) ciclos térmicos do processo de soldagem [47]. .....	28
Figura 4.1 Vista de topo da junta soldada com indicação das regiões: MB, MS e ZTA.....	31
Figura 4.2 Corpos de prova das juntas soldadas: (a) locais de extração no MB, MS e ZTA, (b) área do corpo de prova para análise da ZTA. ....	33
Figura 4.3 Esquema do mapeamento de dureza da junta soldada. ....	35

Figura 4.4 Corpos de prova utilizados no ensaio de impacto Charpy: (a) locais de extração na junta soldada e (b) posição dos entalhes no MB, no MS e na ZTA. ....	35
Figura 4.5 Célula eletroquímica utilizada na realização dos ensaios eletroquímicos. ....	36
Figura 4.6 Eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos. ....	37
Figura 4.7 Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos. ....	37
Figura 4.8 Ensaio de imersão: (a) corpos de prova e (b) suporte de vidro utilizado para imersão. ....	39
Figura 5.1 Regiões da junta soldada. ....	42
Figura 5.2 Imagens de MO da microestrutura da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB, (b) região 2, ZTA e (c) região 3, MS. ....	43
Figura 5.3 Imagens de MO da microestrutura da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB, (b) região 2, ZTA e (c) região 3, MS. ....	45
Figura 5.4 Diagrama de fase esquemático do sistema FeCrNi [7]. ....	46
Figura 5.5 Indentações nas fases da junta soldada: (a) na matriz ferrítica, (b) na austenita e (c), em ambas as fases. ....	48
Figura 5.6 Mapeamento de dureza da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem. ....	50
Figura 5.7 Mapeamento de dureza da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem. ....	51
Figura 5.8 Energia absorvida pelos corpos de prova da junta soldada. ....	52
Figura 5.9 Imagens da superfície de fratura dos corpos de prova da junta soldada: (a) sem e (b) com tratamento térmico pós-soldagem. ....	54
Figura 5.10 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da junta sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) no MB e (b) no MS. ....	55
Figura 5.11 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da junta com tratamento térmico pós-soldagem: (a) no MB e (b) no MS. ....	55
Figura 5.12 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da ZTA da junta sem tratamento térmico pós-soldagem. ....	56
Figura 5.13 Micrografias das superfícies de fratura obtida por MEV da ZTA da junta com tratamento térmico pós-soldagem. ....	57
Figura 5.14 Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 de íons Cl <sup>-</sup> a 40 °C das diferentes regiões da junta soldada, sem tratamento térmico pós-soldagem. ....	60
Figura 5.15 Imagens de MEV das microestruturas das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA e (c), região 3, MS. ....	61

Figura 5.16 Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 de $\text{Cl}^-$ a 40 °C das diferentes regiões da junta soldada, com tratamento térmico após a soldagem. ....	64
Figura 5.17 Imagens de MEV das microestruturas das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após o ensaio de polarização potenciodinâmica: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA e (c), região 3, MS. .	65
Figura 5.18 EPR-DL das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico após o processo de soldagem. ....	67
Figura 5.19 Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico, após o EPR – DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS. ....	68
Figura 5.20 Imagens de MEV das diferentes regiões da junta soldada, após o EPR – DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS. ....	69
Figura 5.21 Curvas de potencial de circuito aberto e de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo das diferentes regiões da junta soldada de com tratamento térmico pós-soldagem. ....	72
Figura 5.22 Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após o EPR - DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, denominada de ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS. ....	73
Figura 5.23 Imagens de MEV das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico após o EPR - DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS. ....	75
Figura 5.24 Valores de $E_{\text{pite}}$ do MB, do MS e da ZTA da junta soldada sem e com tratamento térmico pós-soldagem. ....	77
Figura 5.25 Valores de $(I_r/I_a) \times 100$ do MB, do MS e da ZTA da junta soldada sem e com tratamento térmico pós-soldagem. ....	77
Figura 5.26 Ensaio de imersão em $\text{FeCl}_3$ após 24 h a 50 °C. ....	79
Figura 5.27 Corpos de prova da junta soldada: (a) antes e (b) após imersão em $\text{FeCl}_3$ por 24 h a 50 °C. ....	80
Figura 5.28 Imagens de MO das regiões da junta soldada sem tratamento térmico, após imersão em $\text{FeCl}_3$ por 24 h a 50 °C: (a) MB; (b) ZTA e (c) MS. ....	81
Figura 5.29 Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após imersão em $\text{FeCl}_3$ por 24 h a 50 °C: (a) MB; (b) ZTA e (c) MS. ....	82
Figura 5.30 Imagens de MEV da ZTA após imersão em $\text{FeCl}_3$ por 24 h a 50 °C. ....	83
Figura 5.31 Imagens de MEV da interface $\delta/\gamma$ na ZTA após imersão em $\text{FeCl}_3$ por 24 h a 50°C: (a) BSE; (b) SE, (c) e (d) BSE. ....	84

Figura 5.32 Imagens de MEV da ZTA sem tratamento térmico, após imersão em $\text{FeCl}_3$ por 48 h a 50 °C: (a) BSE e (b), (c), (d) e (e) SE e BSE. ....	85
Figura 5.33 Imagens de MET (BF) das amostras da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.....	87
Figura 5.34 Imagens de MET (DF) dos precipitados na região da ZTA da junta soldada de AID sem tratamento térmico pós-soldagem. ....	89
Figura 5.35 Mapeamento por elementos da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem por EDX/MET. ....	90
Figura 5.36 Espectros da análise de EDX e difratogramas das fases (a) austenita próximo ao eixos de zona [1 1 1] e (b) sigma próximo ao eixo da zona [14 5 32].....	93



## SÍMBOLOS E ABREVIações

### Letras latinas e abreviações

AID	aço inoxidável duplex
$A_s$	área superficial
CCC	estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CE	contra eletrodo de referência
CFC	estrutura cristalina cúbica de face centrada
$E_{corr}$	potencial de corrosão
$E_{pite}$	potencial de pites
$E_{rp}$	potencial de repassivação
ECS	eletrodo de referência de calomelano saturado
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EDX	espectroscopia por difração de raios - X
ET	eletrodo de trabalho
HV	dureza Vickers
$I_a$	densidade máxima de corrente anódica
$I_r$	densidade máxima de corrente de reativação
L	fase líquida
LF	linha de fusão
MB	metal de base
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia óptica
MS	metal de solda
$P_i$	peso inicial
$P_f$	peso final
PREN	número equivalente de resistência ao pite
$Q_a$	área total abaixo da curva anódica
$Q_r$	área total abaixo da curva de reativação
TC	taxa de corrosão

ZTA	zona termicamente ativada
$\varnothing$	diâmetro do eletrodo

### Letras gregas

$\alpha$	fase ferrítica de estrutura cristalina CCC
$\alpha'$	fase martensítica de estrutura cristalina
$\gamma$	fase austenítica de estrutura cristalina CFC
$\gamma^*$	austenita secundária
$\gamma_1$	austenita primária
$\gamma_2$	austenita secundária
$\gamma_3$	austenita terciária
$\delta$	fase ferrítica de estrutura cristalina CCC
$\sigma$	fase sigma
$\chi$	fase chi

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) apresentam microestrutura bifásica, composta por ferrita ( $\delta$ ), a fase contínua, e por lamelas de austenita ( $\gamma$ ). Quanto mais próxima a razão  $\delta/\gamma$  estiver de 1, obtém-se as melhores propriedades mecânicas e, também, de resistência à corrosão. Essas propriedades otimizadas permitem a utilização dos AID em ambientes extremamente agressivos, como nas indústrias de papel, gás, óleo e petroquímica.

A razão  $\delta/\gamma$  pode variar com a exposição dos AID a elevadas temperaturas, onde a fase ferrítica é mais estável. Tratamentos térmicos, condições de serviço e processos de soldagem podem alterar a razão  $\delta/\gamma$  e levar à formação de fases deletérias que comprometem tanto as propriedades mecânicas como a resistência à corrosão. As principais fases deletérias são os compostos intermetálicos – fase chi, laves, sigma, R,  $\alpha'$ , além de carbonetos e nitretos. Em geral, essas fases nucleiam em locais preferenciais, geralmente nos contornos  $\delta/\gamma$ ,  $\delta/\delta$  e  $\gamma/\gamma$  e são enriquecidas em Cr e Mo.

O controle do processo de soldagem em termos do aporte térmico e da taxa de resfriamento é fundamental para manter as propriedades dos AID. O elevado aporte térmico e baixa taxa de resfriamento levam a formação de precipitados ricos em Cr e Mo, que além de reduzirem a resistência à corrosão, diminuem a tenacidade dos AID. Por outro lado, o baixo aporte térmico e a elevada taxa de resfriamento levam à formação de nitretos, devido à baixa solubilidade do N na ferrita. Ao longo da junta soldada são observadas três regiões distintas: metal de base (MB), metal de solda (MS) e a zona termicamente afetada (ZTA). A microestrutura de cada região varia de acordo com os diferentes mecanismos de transferência de calor durante o processo de soldagem. Em geral, o MS e a ZTA são as regiões mais propícias à presença de precipitados e com isso, mais susceptíveis à corrosão.

A soldagem multipasses envolve o reaquecimento entre os passes de solda, aumentando a exposição dos AID a ciclos térmicos que podem levar à precipitação de fases deletérias. Além da formação de precipitados durante o processo de soldagem, surgem tensões residuais devido ao processo de solidificação, que podem levar à trincas no MS e na ZTA. Os tratamentos térmicos pós-soldagem são empregados para restaurar a razão entre as fases ferrita e austenita, promover a dissolução dos precipitados e a partição dos elementos de liga e ainda, o alívio de tensões para aumentar a tenacidade da junta soldada.

Considerando que o processo de soldagem é utilizado em grande escala nos AID, é necessário avaliar os efeitos do processo de soldagem na microestrutura e nas propriedades dessas ligas, decorrentes principalmente da precipitação de fases, que se formam basicamente no MS e na ZTA. O tratamento térmico pós-soldagem nem sempre é possível de ser realizado, considerando as dimensões das máquinas e equipamentos soldados, o que reforça a necessidade de avaliar as propriedades das juntas soldadas na condição como soldada. Com esse intuito, as diferentes regiões de uma junta soldada de aço inoxidável duplex foram avaliadas quanto ao comportamento mecânico, por meio de medidas de dureza e da energia absorvida durante o impacto; e à resistência à corrosão, por meio de técnicas eletroquímicas, determinando o potencial de pites e o grau de sensitização; além do ensaio de perda de massa por imersão em  $\text{FeCl}_3$ , de acordo com a norma ASTM G48. Após os ensaios, os corpos de prova foram observados por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), com auxílio das medidas de composição química qualitativa e semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva de raios – X (EDX).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a resistência à corrosão da junta soldada de aço inoxidável duplex.

Os objetivos específicos foram:

- Verificar o efeito da variação microestrutural ao longo da junta soldada nas propriedades mecânicas, especificamente na dureza e na tenacidade; e na resistência à corrosão intergranular e à corrosão localizada;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico pós-soldagem nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da junta soldada;
- Identificar e analisar as fases deletérias formadas durante os ciclos térmicos do processo de soldagem.



### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

Esse capítulo apresenta a revisão bibliográfica feita sobre o assunto proposto ao trabalho. Inicialmente, uma visão dos AID, de suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão é apresentada. Em seguida, os aspectos do processo de soldagem e as modificações que causam nos AID, em termos de resistência à corrosão e propriedades mecânicas são abordados.

#### **3.1 Aços inoxidáveis duplex**

Os AID foram produzidos entre os anos de 1930 a 1970 e apresentavam problemas de soldabilidade, uma vez que a zona termicamente afetada (ZTA) apresentava quantidade excessiva de ferrita e com isso, baixa tenacidade e resistência à corrosão. Na década de 70, com o avanço nas técnicas de fabricação dos aços, obteve-se os AID com menores teores de C e adições controladas de N aumentaram a temperatura de transformação da ferrita para austenita. Com isso, os AID tiveram suas propriedades mecânicas, como tenacidade e resistência mecânica, e de resistência à corrosão melhoradas, principalmente quando soldadas [1].

##### **3.1.1 Composição e microestrutura**

Em geral, os AID apresentam teores elevados de Cr e Ni, porém são adicionados elementos como o Mo, N, Cu, Si, Mn e W [1]. Os elementos são classificados de acordo com a fase estabilizada. Os ferritizantes são quantificados em função do  $Cr_{eq}$ , de acordo com a equação 3.1; e os austenitizantes, em função do  $Ni_{eq}$ , equação 3.2. A adição desses elementos causa um aumento na resistência à corrosão por pite, por frestas e corrosão generalizada dos aços inoxidáveis. Entretanto, em teores mais elevados,

esses elementos contribuem para a formação de fases intermetálicas que reduzem a resistência à corrosão e propriedades mecânicas dos AID [2].

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \times \%Nb \quad (3.1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0,25 \times \%Cu \quad (3.2)$$

O diagrama de fases para os AID é representado pelo diagrama pseudo-binário 65% Fe-Cr-Ni na Figura 3.1 (a). A 25% Cr, a liga se solidifica com microestrutura ferrítica ( $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$ ). A austenita se origina a partir do líquido residual da solidificação da ferrita, rico em elementos austenitizantes ( $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ ) ou ainda, no estado sólido, a partir da ferrita solidificada. A austenita nucleia no contorno  $\delta/\delta$  e cresce com morfologia do tipo Widmanstätten para o interior do grão e de forma intergranular, em resfriamento de 1200 a 650 °C. A energia das interfaces  $\delta/\delta$  e  $\gamma/\gamma$  são superiores as da interface  $\delta/\gamma$ , levando à formação de uma austenita com microestrutura do tipo lamelar (regiões claras) como observado na microestrutura típica de um aço inoxidável duplex 2205, Figura 3.1 (b). A quantidade de austenita é dada em função da taxa de resfriamento. Quanto mais lento for o resfriamento, maior quantidade de austenita [1, 2].

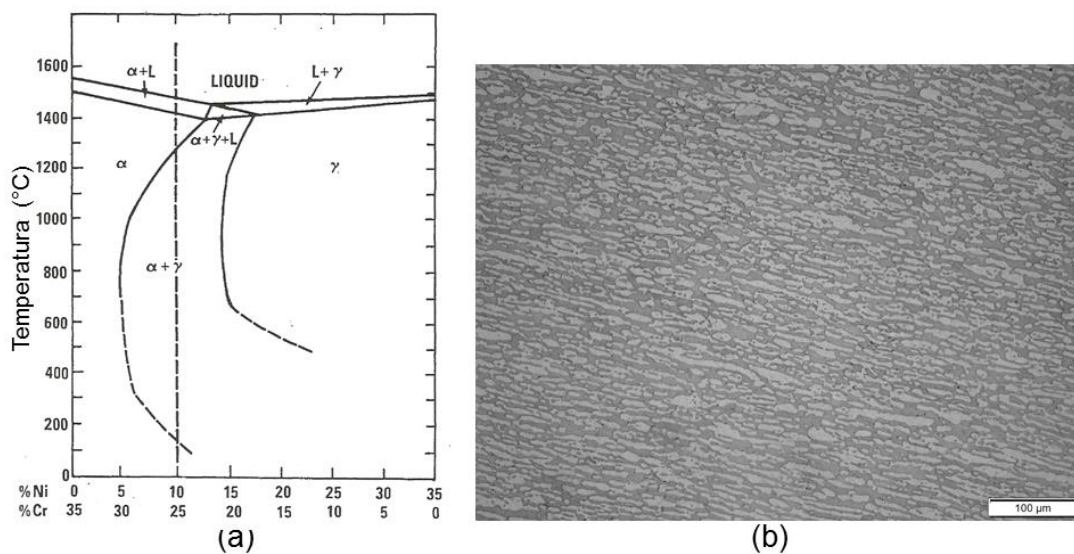


Figura 3.1 Aços inoxidáveis duplex: (a) diagrama pseudo-binário 65% Fe-Cr-Ni [1] e (b) microestrutura típica do 2205.



### 3.1.2 Propriedades mecânicas

A resistência mecânica e a tenacidade dos AID são contribuições das fases ferrita e austenita, respectivamente [3]. Entretanto, essas propriedades mecânicas são alteradas em função da precipitação de fases durante a exposição dos AID a elevadas temperaturas [1, 4]. Devido à formação de fases frágeis em temperaturas relativamente baixas e a transição frágil-dútil em temperaturas criogênicas, a temperatura de serviços dos AID deve ser geralmente limitada à faixa de -40 a 280 °C [5].

A resistência mecânica dos AID é resultado da combinação simultânea dos seguintes mecanismos [2]:

- Endurecimento por solução sólida intersticial (C, N);
- Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Mo, Ni, etc.);
- Aumento da resistência por refino de grão;
- Possível endurecimento pela presença de austenita secundária ( $\gamma_2$ );
- Aumento da resistência pela dureza da ferrita em relação à austenita;
- Tensão induzida pela diferença de contração entre as fases ferrita e austenita durante o resfriamento a partir de elevadas temperaturas.

O ciclo térmico no processo de soldagem nos AID promove uma variação na razão  $\delta/\gamma$ , resultando em uma microestrutura na ZTA com maior quantidade de ferrita e com maior de tamanho de grão. Com a redução da fração volumétrica da fase austenítica, a tenacidade dessa região é menor. Por outro lado, tem-se o aumento da dureza e da resistência mecânica no MS, atribuído à microestrutura mais refinada dessa região. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior a dureza no MS [6].

Kang e colaboradores [7] avaliaram o efeito da adição de Cr nas propriedades mecânicas de uma junta de solda por FCAW (Flux-cored arc

welding) de duplex. A adição foi realizada a partir da utilização de eletrodo de solda com teor de Cr variando de 21,30 a 22,82% em peso (Nº.1, 2 e 3), que resultou no aumento proporcional da dureza na ferrita e na austenita no MS, mesmo variando a razão  $\delta/\gamma$ , como mostra a Figura 3.3 (a). O aumento do teor de Cr ocasionou uma maior quantidade de ferrita e a presença de nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), devido à baixa solubilidade de N nessa fase. Esses precipitados reduzem o movimento das discordâncias e com isso, aumentam a dureza no MS.

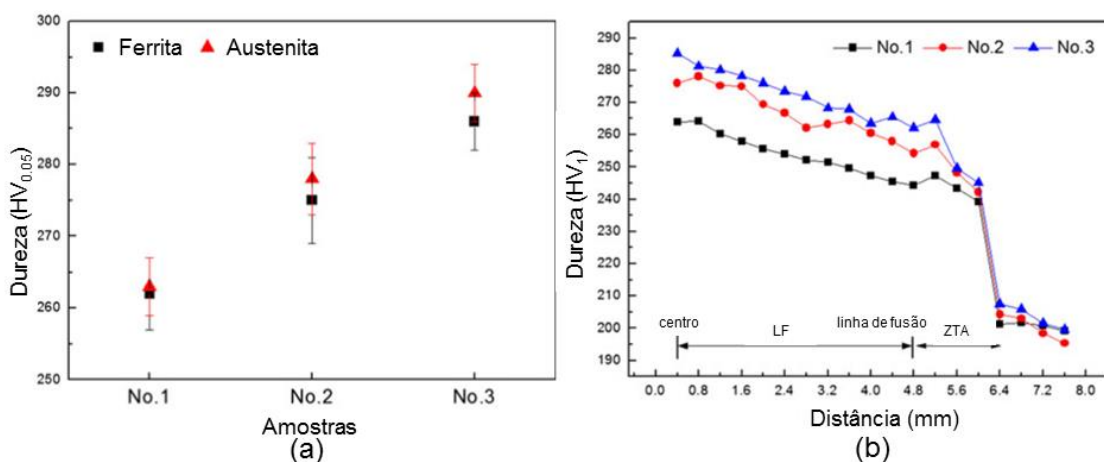


Figura 3.2 Medidas de dureza: (a) na ferrita e na austenita com o aumento do teor de Cr e (b) ao longo da solda realizada a arco elétrico com eletrodo revestido [7].

O efeito do ciclo térmico na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803 foi avaliado por Deng e colaboradores [8], a partir de tratamentos térmicos entre 450 a 1000 °C, por 10 min. Os autores observaram um intervalo de temperatura de envelhecimento que resultou em uma grande redução na temperatura crítica de pite (CPT) e na energia de impacto charpy do duplex, conforme Figura 3.4. A 850 °C, os autores associaram tal comportamento à precipitação de fase  $\sigma$ , em torno de 1,2 %, que favorece a nucleação de pites e a fragilização da fratura.

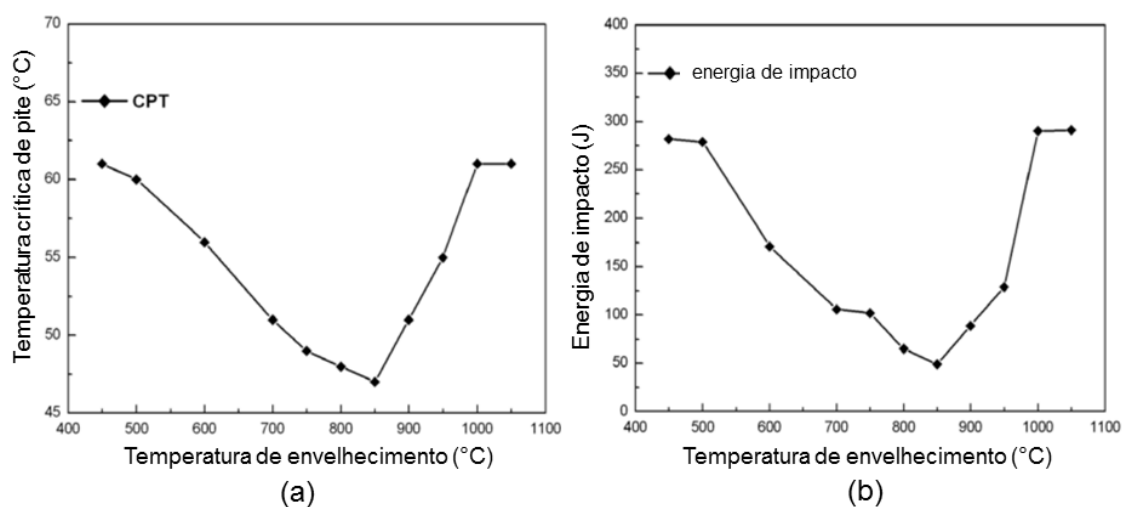


Figura 3.3 Amostras envelhecidas por 10 min: (a) temperatura crítica de pite e (b) energia de impacto [8].

A influência do Mo e Ni na fratura da junta soldada a arco submerso de aço inoxidável superduplex SAF 2906, com tratamento térmico pós-soldagem a 1100 °C foi estudada por Pilhagen e colaboradores [9]. De acordo com os autores, nenhuma fase intermetálica foi detectada no MB e no MS. As regiões que apresentaram fratura caracterizada por clivagens possuíam maior teor de Mo e menor teor de Ni, enquanto que, as regiões com elevada deformação plástica apresentaram mais Ni e menos Mo, indicando o comportamento mais dúctil da austenita e frágil, da ferrita, em temperaturas baixa. Dessa forma, em juntas soldadas de AID em que não há presença de fases deletérias, devido o tratamento térmico realizado pós-soldagem, a tenacidade é dada em função do comportamento das fases ferrita e austenita, sendo que a fratura do tipo frágil é esperada na fase ferrítica.

### 3.1.3 Resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos AID é estabelecida pelo teor de Cr, combinado a adições de Mo, Ni e N. A formação de um filme passivo de

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  com espessura de 2,5 a 4 nm na superfície do material impede o contato direto desse com o ambiente agressivo [10]. O crescimento ou dissolução do filme passivo depende do ambiente em que os AID estão expostos [11]. A adição de Mo auxilia na estabilidade do filme rico em Cr. O Ni, combinado com N e Mn, auxilia no balanço entre as fases, aumentando a resistência mecânica e a resistência à corrosão localizada dos AID.

### 3.1.4 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular ocorre em regiões sensitizadas, empobrecidas em Cr, devido à precipitação de carbonetos nos contornos de grão. Essas regiões adjacentes aos carbonetos reduzem a capacidade dos aços inoxidáveis resistirem ao meio corrosivo. Em geral, esse tipo de corrosão ocorre devido a tratamentos térmicos com resfriamento lento, na faixa de 850 a 200 °C, em zona termicamente afetada e em condições de serviço a temperaturas elevadas. O ataque intergranular pode ocorrer por outros mecanismos além da precipitação de carbonetos e nitretos nos contornos de grão, como nas interfaces  $\delta/\gamma$  empobrecidas em Cr, pela presença de fase sigma e chi [12].

Os carbonetos e nitretos de Cr nucleiam preferencialmente nos contornos da interface  $\delta/\gamma$ , o que reduz a quantidade de precipitados por unidade de volume superficial nos AID. Na estrutura bifásica dos AID, a fase austenítica é mais sensível ao ataque intergranular que a ferrita [13], uma vez que o coeficiente de difusão do Cr na austenita é menor que na ferrita, como observado na Figura 3.5 [1].

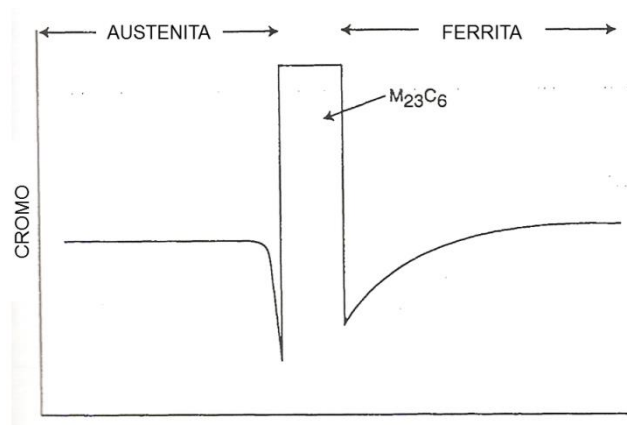


Figura 3.4 Esquema da concentração de Cr na interface  $\delta/\gamma$  na presença de  $M_{23}C_6$  [1].

A técnica de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL - EPR) é utilizada para avaliar a sensitização dos AID [14], sendo um indicativo do empobrecimento em Cr, devido à presença de precipitados. Inicialmente é realizada uma varredura a partir do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) no sentido anódico até potenciais onde se tem a formação do filme passivo, sendo invertido o sentido da varredura na direção catódica. A relação entre a densidade máxima de corrente de reativação ( $I_r$ ), no sentido catódico, e a densidade máxima de corrente de ativação ( $I_a$ ), no sentido anódico, indica o grau de sensitização [15]. De acordo com estudos [16, 17], os AID são considerados sensitizados com  $(I_r/I_a \times 100) > 1$  e não sensitizados quando  $(I_r/I_a \times 100) < 1$ . Além da razão entre as máximas densidades de corrente, a sensitização também é avaliada por meio da razão entre as áreas abaixo das curvas de reativação e anódica ( $Q_r/Q_a$ ).

Amadou e colaboradores [18] estudaram as condições adequadas para quantificar a evolução da corrosão intergranular usando DL - EPR. De acordo com os autores, o grau de sensitização ( $I_r/I_a$ ) é influenciado pela eficiência do depassivador (KSCN, KSCN+NaCl e HCl); pela temperatura e pela taxa de varredura utilizada no ensaio. Em amostras de AID envelhecidas a temperaturas abaixo de 500 °C foram detectados precipitados ricos em Cr nos contornos da interface  $\delta/\gamma$ , com  $I_r/I_a < 15$ . As

amostras envelhecidas entre 550 a 850 °C apresentaram carbonetos ( $M_{23}C_6$ ) e fases intermetálicas ( $\chi$ ,  $R$  e  $\sigma$ ), alcançando  $I_r/I_a \sim 90,08$  para amostras envelhecidas a 750 °C por 10 horas, sendo o ensaio realizado em solução 33% $H_2SO_4$ +0,3% $HCl$  a 20 °C com varredura de 2,5 mV/s. O grau de sensitização foi atribuído às zonas empobrecidas em Cr, no caso na ferrita, devido a difusividade do Cr ser em torno de 100 vezes menor na austenita que na ferrita a elevadas temperaturas.

A influência da austenita secundária na sensitização dos AID UNS 32750, variando o aporte térmico de soldagem em função da razão  $Q_r/Q_a$  foi estudada por Chehuan e colaboradores [14]. O maior grau de reativação foi observado nas amostras submetidas ao aporte térmico de 0,8 kJ/mm, devido à presença de austenita secundária, formada pela dissolução da ferrita e pela formação de nitretos ( $Cr_2N$ ). A susceptibilidade à corrosão localizada foi atribuída ao baixo PREN da austenita secundária, sendo este um sítio preferencial para a nucleação de pites.

### 3.1.5 Corrosão localizada por pites

A corrosão localizada por pites ocorre quando há dissolução anódica significativa em uma região específica na superfície dos AID, pela quebra do filme passivo. Os pites nucleiam geralmente em inclusões (MnS) ou em regiões intergranulares empobrecidas em Cr (regiões adjacentes às fases intermetálicas, austenita secundária, carbonetos, etc) [19]. A propagação dos pites ocorre devido à formação de produtos de corrosão, que causam uma modificação no pH no interior do pite em função da mobilidade de íons, resultando na acidificação do meio, alimentando a dissolução anódica (processo autocatalítico).

A resistência à corrosão localizada dos AID em soluções ácidas é expressa em termos do número equivalente de resistência ao pite (PREN), que varia de 25 a 42, e que é estabelecido pela equação 3.3, em função do

teor dos elementos de liga nos aços inoxidáveis. Quando houver W na composição do aço inoxidável, o PREN é determinado pela equação 3.4. O PREN é utilizado comumente na seleção mais usual dos AID [1, 2].

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

$$\text{PREN (W)} = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad (3.4)$$

O comportamento dos AID quanto à corrosão por pite pode ser avaliado monitorando-se a densidade de corrente a partir da aplicação crescente do potencial a partir do  $E_{\text{corr}}$ . O  $E_{\text{pite}}$  é determinado pelo potencial crítico a partir do qual a densidade de corrente tende a aumentar significativamente, pela quebra do filme passivo, em soluções de baixo pH. A repassivação ocorre quando se tem novamente a formação do filme passivo fazendo com que a densidade de corrente diminua até a corrente de passivação, estabelecendo assim o potencial de repassivação ( $E_{\text{rp}}$ ). Quanto maior a diferença entre o  $E_{\text{pite}}$  e o  $E_{\text{corr}}$ , mais nobre é o comportamento dos AID [15].

No teste de imersão em  $\text{FeCl}_3$ , de acordo com a norma ASTM G48 (teste A), o corpo de prova é submetido em solução ácida a temperaturas entre 22 a 55 °C [20]. Esse ensaio identifica a presença de fases intermetálicas, nitretos e carbonetos, além de inclusões que levam a formação de pites.

A geração dos AID com maior teor de N possui maior resistência à corrosão por pite. Os mecanismos que explicam essa melhora são baseados na modificação da composição da austenita, uma vez que a solubilidade do N na ferrita é baixa, aumentando com isso o teor de Cr e Mo nessa fase e, pelo retardamento da difusão dos elementos ferritizantes na austenita, reduzindo a probabilidade da precipitação de fases intermetálicas.

### 3.2 Precipitação nos aços inoxidáveis duplex

Os AID submetidos a temperaturas acima de 300 até 1000 °C precipitam fases intermetálicas, carbonetos e nitretos, responsáveis pela redução nas propriedades mecânicas e de corrosão [21]. A precipitação ocorre em temperaturas distintas e em sítios específicos, como mostra o diagrama de precipitação de fases da Figura 3.6. De 300 a 575 °C a fase G e  $\alpha'$  são formadas. A fase  $\alpha'$  é rica em Cr, ocorrendo como consequência do gap de miscibilidade no sistema Fe-Cr, com cinética máxima de precipitação a 475 °C. A fase G se desenvolve na interface  $\alpha/\alpha'$ , decorrente da exposição prolongada a temperaturas na faixa de 300 a 400 °C. Na faixa de 950 a 650 °C, as fases chi ( $\chi$ ) e sigma ( $\sigma$ ) se formam, além de nitretos e carbonetos ricos em cromo [1, 2].

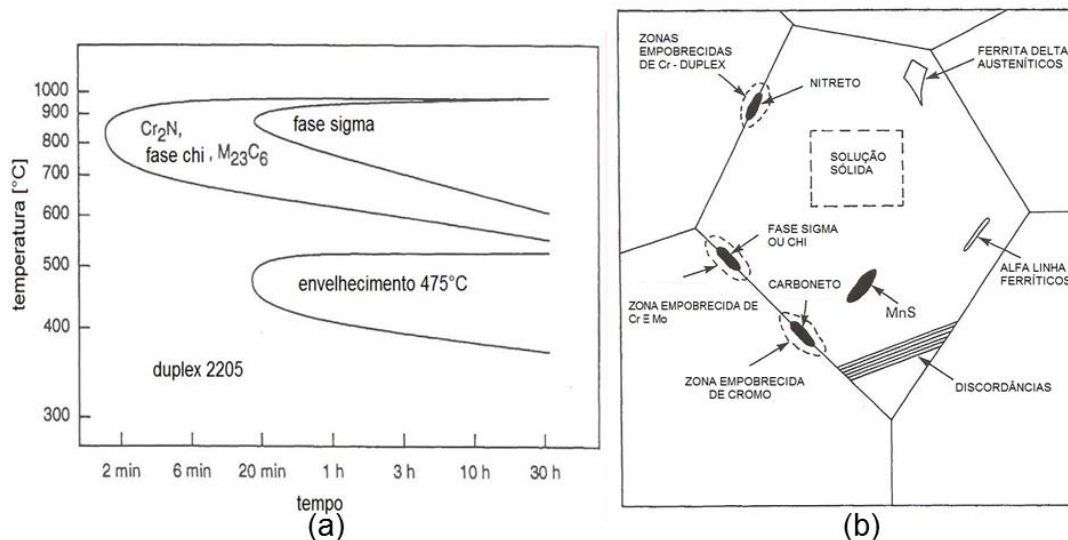


Figura 3.5 Precipitados nos AID: (a) diagrama TTT e (b) sítios preferenciais de precipitação [1].

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das fases que se formam nos AID.

A seguir serão abordadas as fases que se precipitam em temperaturas acima de 650 °C, comumente formadas no processo de soldagem dos AID.



Tabela 3.1 Estruturas cristalinas e composição das fases mais comuns nos AID [22].

Fase	Célula unitária	Átomos/célula unitária	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)	Composição
Fases principais					
Austenita ( $\gamma$ )	CFC	4	Fm3m	a=0,358-0,362	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Ferrita ( $\delta$ )	CCC	2	Im3m	a=0,285-0,289	(Fe,Cr,Ni,Mo)
Fases intermetálicas					
Alfa linha ( $\alpha'$ )	CCC	2	Im3m	a=0,285-0,289	(Fe,Cr,Ni,Mo,N)
Sigma ( $\sigma$ )	TCC	30	P4 <sub>2</sub> /mnm	a=0,87-0,92 c=0,4554-0,48	(Fe,Ni) <sub>x</sub> (Cr,Mo) <sub>y</sub>
Chi ( $\chi$ )	CCC	12	143m	a=0,881-0,895	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> ; (Fe,Ni) <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>4</sub>
Laves ( $\eta$ )	Hexagonal	12	P6 <sub>3</sub> /mmc	a=0,473-0,483 c=0,772-0,786	Fe <sub>2</sub> Mo
Carbonetos					
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	CFC	116	Fm3m	a=1,057-1,068	(Cr,Fe,Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> ; (Cr <sub>16</sub> ,Fe <sub>5</sub> ,Mo <sub>2</sub> )C <sub>6</sub>
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Pseudo Hexagonal	40	Pnma	a=1,395-1,400 c=0,452-0,453	(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
Nitretos					
M <sub>2</sub> N	Hexagonal	9	P31m	a=0,475-0,480 c=0,443-0,447	(Cr,Fe) <sub>2</sub> N
MN	CFC	8	Fm3m	a=0,4097-0,5477	CrN

### 3.2.1 Carbonetos e nitretos de Cr

A quantidade de C nos AID é geralmente inferior a 0,03% em peso. Entretanto, considerando-se a elevada mobilidade do C, precipitados de carbonetos ( $M_{23}C_6$ ) podem ser formados em até 0,5% em volume. A partir tempos de exposição curtos, a precipitação ocorre entre 900 a 700 °C, enquanto que para tempos mais longos, a faixa vai de 700 a 550 °C, conforme Figura 3.6.

A precipitação preferencial do  $Cr_{23}C_6$  ocorre na interface  $\delta/\gamma$ , de acordo com a reação eutetóide  $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$ , crescendo em direção aos grãos de ferrita. A austenita resultante possui baixa concentração de Cr e recebe o nome de austenita secundária ( $\gamma_2$ ) [23].

Como mencionado anteriormente, o N é adicionado aos AID para estabilizar a fase austenítica e sua solubilidade nesta fase é maior que na fase ferrítica. Entretanto, em elevada temperatura, a fração volumétrica da ferrita aumenta e a solubilidade de N nessa fase também é aumentada. Com o resfriamento, a solubilidade diminui e a ferrita se torna supersaturada em N, resultando na precipitação intergranular de  $Cr_2N$  [2]. Os nitretos precipitam na austenita em faixas de temperatura semelhante aos carbonetos. No processo de soldagem, durante um rápido resfriamento, uma quantidade de N permanece saturada na ferrita e a formação de austenita e a precipitação de nitretos de Cr passam a competir. A microestrutura típica é composta de austenita do tipo Widmanstätten e intergranular, com a presença de nitretos localizados nas interfaces [24].

### 3.2.2 Fase Chi

A fase chi ( $\chi$ ) pode estar presente nos sistemas Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti, com concentração mínima de Mo em torno de 2% em peso.

Trata-se de uma fase rica em Mo e empobrecida em Cr que nucleia nas interfaces  $\delta/\gamma$  e  $\delta/\delta$ . É estável a baixas temperaturas e em temperaturas na faixa de 600 a 900 °C se transforma em fase sigma ( $\sigma$ ) em função do tempo, como mostra a Figura 3.7. Ao redor das fases  $\chi$  e  $\sigma$  é possível observar um ataque com o envelhecimento do duplex 2205.

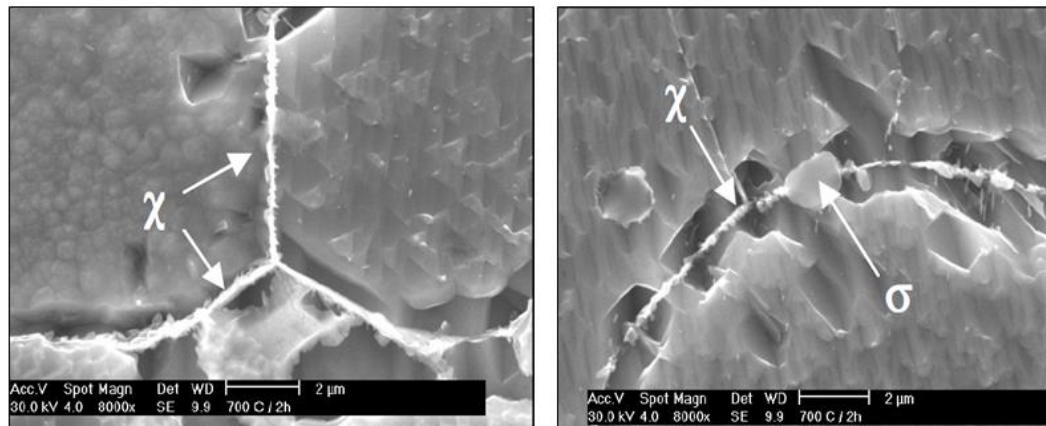


Figura 3.6 Imagens de MEV da fase  $\sigma$  e  $\chi$  no aço inoxidável duplex envelhecido a 700 °C por 2 h, resfriado em água [25] .

A Figura 3.8 apresenta a microestrutura do aço inoxidável duplex 2205 solubilizado e após tratamento térmico a 750 °C por 5h. Nas interfaces  $\delta/\gamma$  há presença das fases  $\chi$  e  $\sigma$ . Juntamente com essas fases, a austenita secundária também é observada.

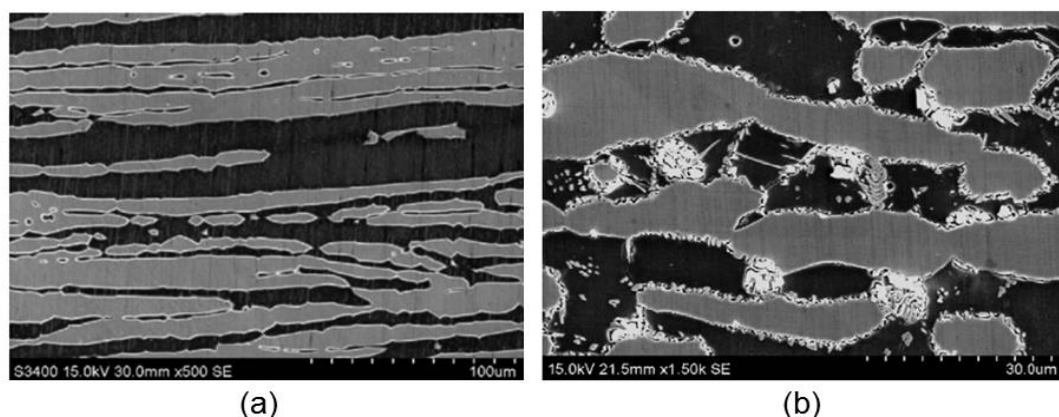


Figura 3.7 Imagens obtidas por MEV do aço inoxidável duplex 2205: (a) solubilizado e (b) tratado a 750 °C por 5 h (20% NaOH: 5 V, 30 s). Branco:  $\sigma$ , cinza claro:  $\chi$  e cinza escuro: ferrita [26].

### 3.2.3 Fase Sigma

A fase sigma ( $\sigma$ ) é uma das fases intermetálicas mais estudada nos sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, se forma em temperaturas entre 650 a 1000 °C [27][28] e contém em torno de 30% em peso de Cr. É uma fase dura e frágil, sendo responsável por reduzir a tenacidade e resistência à corrosão dos AID. A formação da fase  $\sigma$  ocorre pela reação eutetóide  $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ , iniciando nas interfaces  $\delta/\gamma$  e  $\delta/\delta$ , crescendo em direção à ferrita até que esta fase seja totalmente consumida, como mostra Figura 3.9.

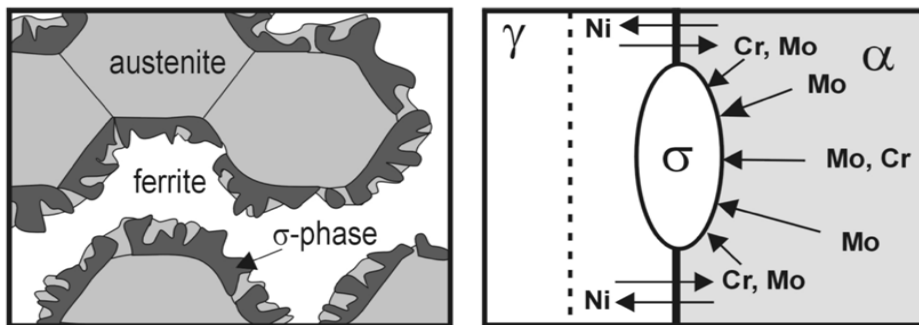


Figura 3.8 Precipitação da fase sigma [29].

A ferrita possui elevada quantidade de elementos ferritizantes (Cr, Mo e Si) e baixa quantidade de elementos austenitizantes, além da difusividade do Cr e Mo ser maior que na austenita [30]. A Figura 3.10 apresenta o mecanismo de precipitação da fase  $\sigma$  do aço inoxidável duplex UNS S31803 na interface  $\delta/\gamma$ . Na Figura 3.10 (a), as fases  $\delta$  e  $\gamma$  estão representadas antes do aquecimento ( $T_0=0$ ). A partir o aquecimento de  $T_1$  a  $T_3$ , considerando  $T_3>T_2>T_1$ , a estrutura lamelar  $\sigma + \gamma_2(new)$  se forma na interface  $\delta/\gamma$  e continua a crescer, Figura 3.10 (b) – (d) [31].

Os diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) e de resfriamento contínuo (CCT) são utilizados para investigar a precipitação de fase  $\sigma$  nos AID, como o da Figura 3.11, para um aço inoxidável duplex 2205.

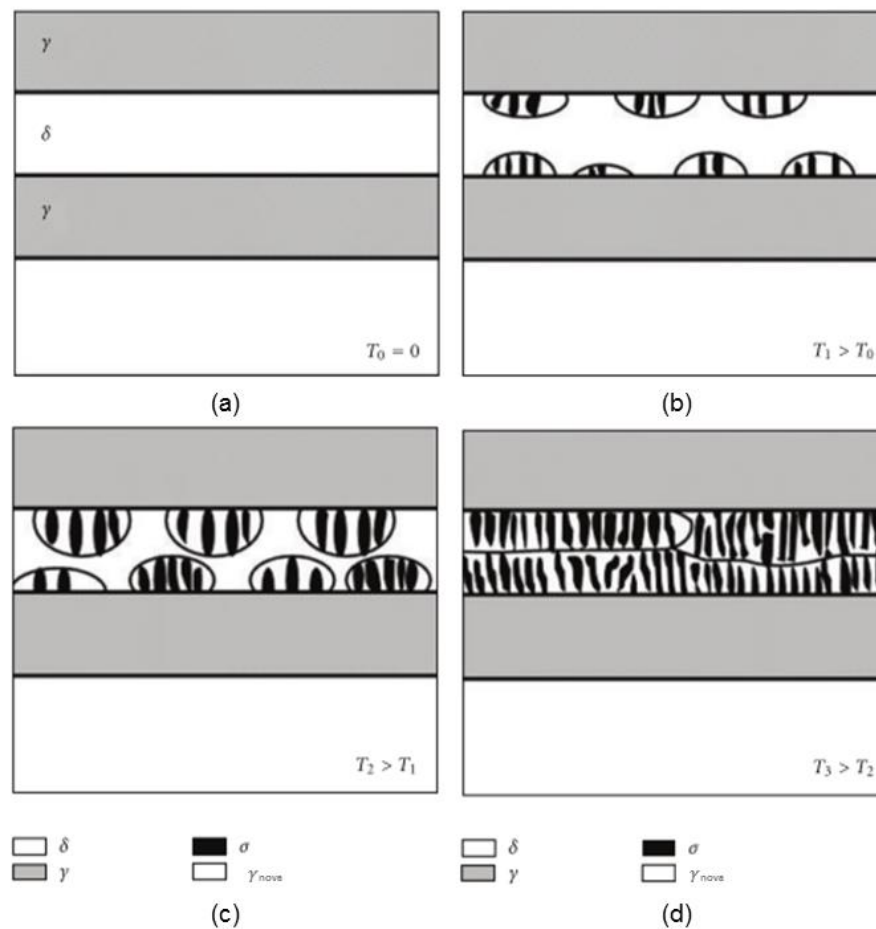


Figura 3.9 Mecanismo de precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 [31].

Nas curvas de resfriamento contínuo, a precipitação da fase em função do tempo é dada em função da taxa de resfriamento. Magnabosco [30] ao estudar a cinética de formação da fase sigma no aço inoxidável duplex 2205, por meio de tratamento de envelhecimento, conclui que a cinética máxima de formação dessa fase ocorre a 850 °C. De acordo com o autor, a 850 °C a energia de ativação para nucleação e crescimento da fase sigma ( $185 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) é próxima a energia de ativação da difusão do Cr na ferrita ( $218 \text{ kJ.mol}^{-1}$  na difusão por contornos de grão e  $235 \text{ kJ.mol}^{-1}$  no interior do grão), reforçando ainda, a precipitação preferencial nessa fase, uma vez que a energia de ativação da difusão de Cr na austenita é maior ( $278 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

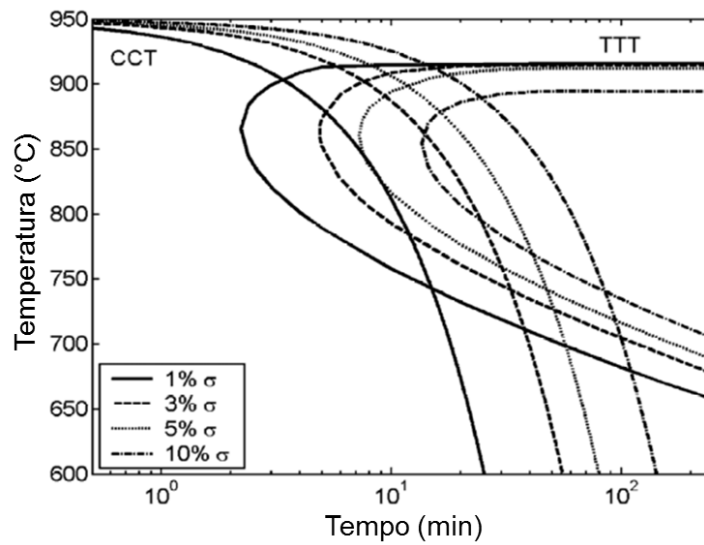


Figura 3.10 Diagrama TTT e CCT da formação de fase sigma no aço inoxidável duplex 2205 [32].

A Figura 3.12 apresenta a microestrutura do aço inoxidável duplex 2205 obtidos por MET. Na Figura 3.12 (a) observa-se a precipitação simultânea das duas fases  $\chi$  e  $\sigma$  a 750 °C por 2h e em (b), a fase  $\sigma$  totalmente formada após 5h. As fases intermetálicas  $\chi$  e  $\sigma$  apresentam um formato irregular [26].

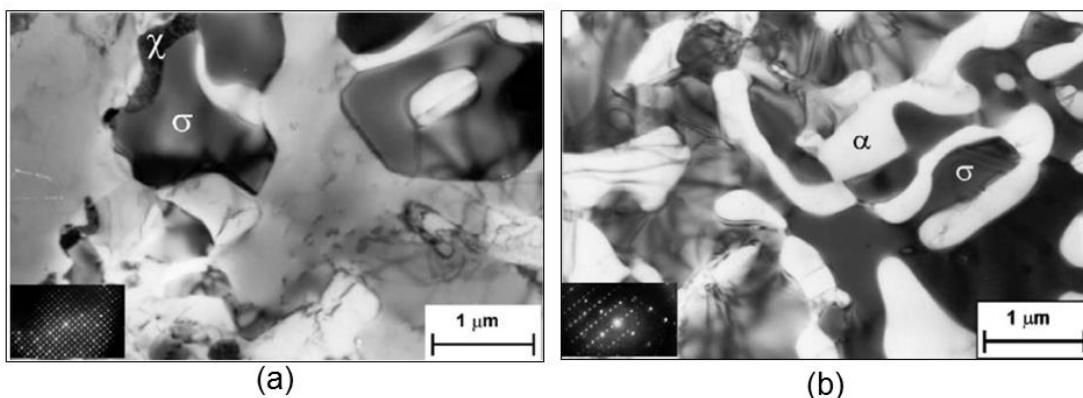


Figura 3.11 imagens de MET do aço inoxidável duplex 2205 com a presença de precipitados, tratado a 750 °C: (a) por 2 h e (b) por 5 h [26].

As mesmas fases aparecem no aço inoxidável superduplex após tratamento a 900 °C por 5 min e 1 h. O aumento da fase sigma de  $0,56 \pm$

0,08 para  $34,97 \pm 3,52$ , Figura 3.13, foi observado por Assis e colaboradores [17]. O aumento da fase sigma causou um maior grau de sensitização no aço inoxidável superduplex, avaliado por  $(I_r/I_a) \times 100$ , que passou de 0,48% para 0,95%. A região ao redor dos precipitados apresenta um ataque que aumenta com o aumento do tempo de exposição a 900 °C.

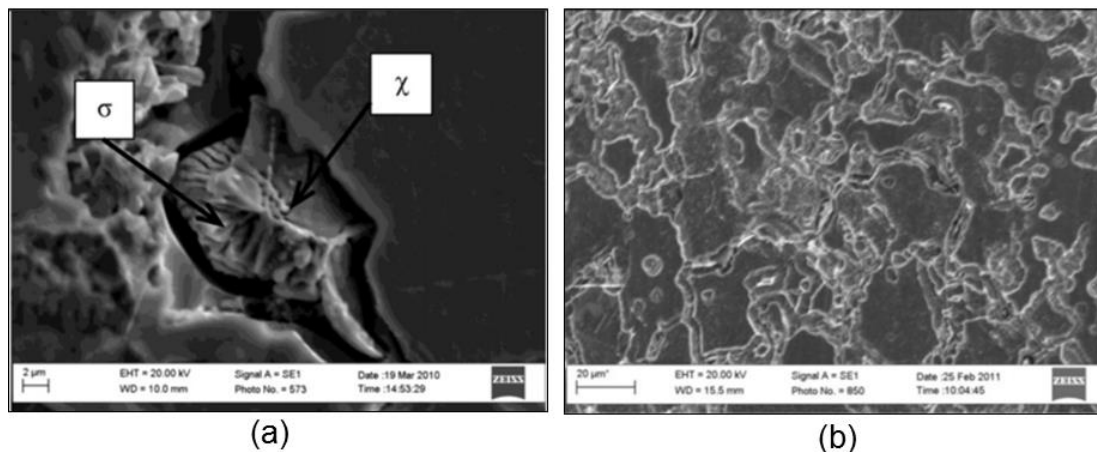


Figura 3.12 Imagens de MEV do aço inoxidável superduplex UNS S32750 tratado a: (a) 900 °C/5 min e (b) 900 °C/1 h [17].

A taxa de nucleação da fase sigma é diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional ao tamanho de grão da ferrita [33]. Durante o processo de soldagem ou tratamento térmico, a exposição dos AID a um elevado aporte térmico e resfriamento lento leva à formação de fase sigma. Nas juntas soldadas de AID, a fase sigma precipita geralmente no MS e na ZTA, devido ao efeito da temperatura na difusividade do Cr e Mo [34].

Por meio de ensaios magnéticos, Tavares e colaboradores [35] observaram que a formação de uma pequena quantidade de fase sigma nos AID, acompanhada pela redução nas medidas obtidas no ferritoscópio, levaram à fragilização e redução da resistência à corrosão por pite. Resultado semelhante foi encontrado por Magnabosco [30] ao estudar a cinética de formação da fase sigma nos AID. O consumo da ferrita, por meio da redução das medidas magnéticas, foi atribuída à formação da fase sigma,

que nucleou preferencialmente na interface  $\delta/\gamma$ , com cinética máxima de formação a 850 °C.

### 3.2.4 Austenita secundária

A austenita se forma a partir do líquido residual, enriquecido de elementos austenitizantes, ou a partir da decomposição da ferrita, sendo que a baixa concentração em Cr e Mo a torna susceptível à corrosão seletiva devido à sua instabilidade química em relação à ferrita [2]. Essa austenita secundária ( $\gamma_2$ ) é resultado do reaquecimento durante a soldagem a temperaturas abaixo da linha solvus ( $\alpha/\alpha + \gamma$ ), de acordo com a Figura 3.1 (a), seguido de resfriamento rápido. Os mecanismos de formação da austenita estão resumidos na Tabela 3.2 [22]. A formação da austenita secundária é comum na ZTA e no MS dos AID durante a soldagem multipasses e pode alterar significativamente o equilíbrio entre as fases ferrita e austenita [5].

Tabela 3.2 Tipo de austenita formada nos AID [3].

Tipo	Formação
Primária ( $\gamma_1$ )	Durante a solidificação: $L \rightarrow \delta + \gamma_1$
Secundária ( $\gamma_2$ )	Precipitação a partir da ferrita: $\delta \rightarrow \delta + \gamma_2$
Secundária ( $\gamma_2$ )	Reação eutetóide: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$
Secundária ( $\gamma_2$ )	Reação eutetóide: $\delta \rightarrow Cr_{23}C_6 + \gamma_2$

Transformações na microestrutura na ZTA dos AID a partir da decomposição das fases primárias ferrita e austenita, por meio de tratamento térmico pós-soldagem foi estudada por Nowacki e colaboradores [36]. Os autores observaram a presença de  $\gamma_2$ , do tipo de ripas e placas (Widmanstätten) que se originam do processo difusional da ferrita ( $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$ ) a temperaturas acima de 650 °C, quando reaquecidos a temperaturas na faixa de 1000 a 1200 °C por 30 s. A decomposição da



ferrita, originando a fase  $\sigma$  e a  $\gamma_2$ , pela reação:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  não foi observada devido a curta duração do ciclo térmico utilizado.

### 3.3 Soldagem dos aços inoxidáveis duplex

Quando os AID são submetidos a ciclos térmicos, como nas condições de uso e nos processos de soldagem, ocorrem alterações microestruturais responsáveis pelas variações nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

A soldagem por arco elétrico com eletrodo revestido é um dos processos mais utilizados, pois possibilita o controle da composição na zona fundida, com a proteção à oxidação. Em geral, o eletrodo revestido utilizado durante a soldagem apresenta composição diferente do MB para garantir a resistência à corrosão e resistência mecânica do MS. O controle das variáveis do processo de soldagem, como aporte térmico e taxa de resfriamento é importante para evitar a precipitação de fases deletérias [37]. Para aliviar as tensões geradas durante o processo de soldagem e dissolver os precipitados formados durante o processo, são realizados tratamentos térmicos pós-soldagem para restaurar a razão entre a ferrita e austenita e com isso, melhorar as propriedades da junta soldada [38].

#### 3.3.1 Microestrutura do aço inoxidável duplex durante a soldagem

A junta soldada de AID apresenta três regiões distintas: MB, MS e a ZTA, como mostra a Figura 3.14. Na região do MB observa-se a microestrutura original pré-soldagem, que não sofre modificações decorrentes do ciclo térmico do processo. O MS e a ZTA são as regiões onde a microestrutura é alterada de acordo com os ciclos térmicos.

No trabalho realizado por Pardal e colaboradores [39], a junta soldada de aço inoxidável duplex UNS S31803 a arco submerso com eletrodo consumível, um superduplex, apresenta o MS com microestrutura refinada, do tipo dendrítica mais próxima à linha de fusão e uma microestrutura do tipo globular em direção ao centro. A microestrutura do MS depende da composição química e da taxa de resfriamento, enquanto que a microestrutura da ZTA é alterada principalmente em função da taxa de resfriamento [40].

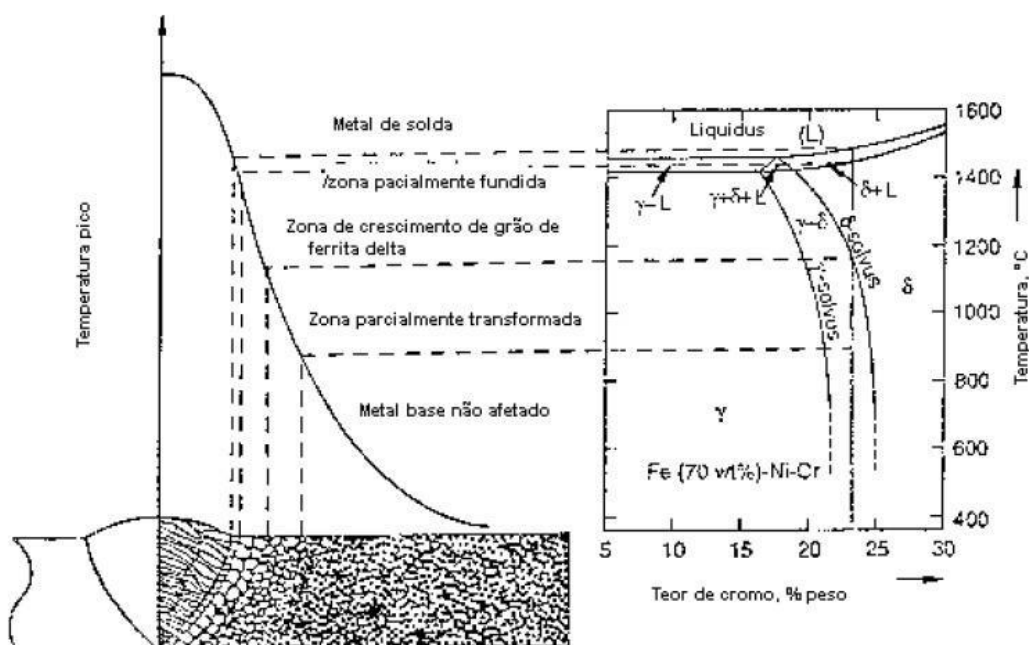


Figura 3.13 Diagrama esquemático que define as regiões ao longo da junta soldada de aço inoxidável duplex [22].

A quantidade de ferrita e de austenita, e a presença de precipitados dependem do aporte térmico e da taxa de resfriamento [41]. Para um baixo aporte térmico e um resfriamento rápido, maior é a fração volumétrica da ferrita e maior a probabilidade da precipitação de nitretos de Cr. Para um elevado aporte térmico e um resfriamento mais lento, uma maior fração volumétrica de austenita é esperada, além da precipitação de fases intermetálicas [42].

### 3.3.1.1 Zona termicamente afetada (ZTA)

A ZTA é região mais afetada pelo ciclo térmico de soldagem. As alterações na microestrutura que, eventualmente podem ocorrer incluem a redução da austenita e o aumento da quantidade de ferrita, com grãos grosseiros, e a presença de fases deletérias que contribuem para que a ZTA seja a região de maior probabilidade de degradação da resistência à corrosão e do comprometimento da resistência mecânica [43].

A microestrutura da ZTA depende do aporte térmico, espessura do material, da temperatura de pré-aquecimento e da temperatura entre os passes de soldagem. O pico de temperatura alcançado e o tempo de exposição influenciam na dissolução da austenita e o crescimento de grão da ferrita. A largura da ZTA depende do aporte térmico e da taxa de resfriamento utilizados no processo de soldagem. Quanto mais elevada a temperatura e mais lento o resfriamento, maior é a largura da ZTA [44].

A quantidade de austenita formada a partir da ferrita é inversamente proporcional à taxa de resfriamento na ZTA. Com ciclos térmicos rápidos, a austenita tende a se formar nos contornos de grão da ferrita, enquanto que, para ciclos térmicos longos, a austenita se forma no interior da ferrita e também nos contornos de grão. A formação de nitretos na ZTA é comum, devido à maior quantidade da fase ferrítica, uma vez que a solubilidade do N na ferrita é menor que na austenita [45].

As fases precipitadas na ZTA não são fáceis de serem identificadas. A fase  $\alpha'$  por exemplo, possui a mesma estrutura cristalina que a ferrita (CCC), com dimensões muito próximas. Além disso, devido à espessura fina dessa fase, em torno de 10 a 12 nm, há uma baixa contribuição ao padrão de difração. As interfaces de  $\alpha'$  e da ferrita são difíceis de serem detectadas e isso reflete a natureza da estrutura espinodal interconectada, sem direcionalidade tridimensional. A Figura 3.15 apresenta uma imagem de MET de uma amostra de aço inoxidável austenítico 304 L envelhecido a 335

°C por 20.000h, mostrando a decomposição espinodal (aspecto mosqueado na ferrita após o envelhecimento) [46].

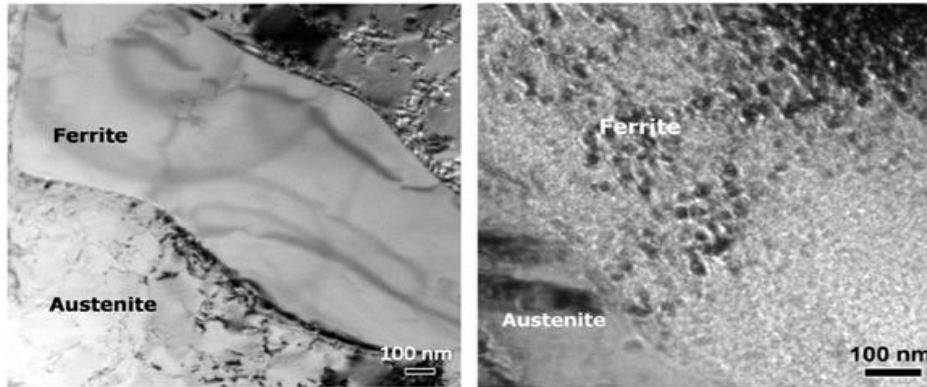


Figura 3.14 Imagens obtidas por MET do aço inoxidável 304 L envelhecido a 335 °C por 20.000h, indicando a decomposição espinodal [46].

### 3.3.1.2 Metal de solda

A quantidade de austenita formada no MS a partir da ferrita é inversamente proporcional à taxa de resfriamento no intervalo de temperatura de 1200 a 800°C [22]. Em geral, os eletrodos revestidos apresentam maiores teores de Ni para aumentar a quantidade de austenita. Além do Ni, adição de N melhora as propriedades de resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do MS [40]. A austenita apresenta morfologias distintas. Observa-se também a austenita do tipo Widmanstätten, que nucleiam na interface  $\delta/\gamma$  e crescem em direção aos grãos ferríticos, e a do tipo intragranular.

A composição química da ferrita e da austenita varia em função da taxa de resfriamento, uma vez que a partição dos elementos de liga é um processo difusional. Com um resfriamento lento, a composição das fases difere, enquanto que, com resfriamentos mais rápidos, a composição se torna mais próxima.

### 3.3.1.3 Soldagem multipasses

O processo de soldagem multipasses potencializa as alterações microestruturais devido aos sucessivos reaquecimentos [34, 36].

Durante sucessivos passes de solda, o passe anterior se comporta como uma nova zona termicamente afetada de forma que, a quantidade de austenita formada durante o resfriamento do passe anterior se dissolve. A austenita formada trata-se da  $\gamma_2$ , empobrecida em Cr e Mo [40].

Os diagramas que fornecem a fração molar das fases em função da temperatura, Figura 3.16, mostram como é possível variar a razão  $\delta/\gamma$  em função da temperatura, prejudicando tanto as propriedades mecânicas, quanto a resistência à corrosão, que dependem razão  $\delta/\gamma$  e da precipitação de fases deletérias ( $\gamma_2$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ , nitretos de Cr, etc.) [47].

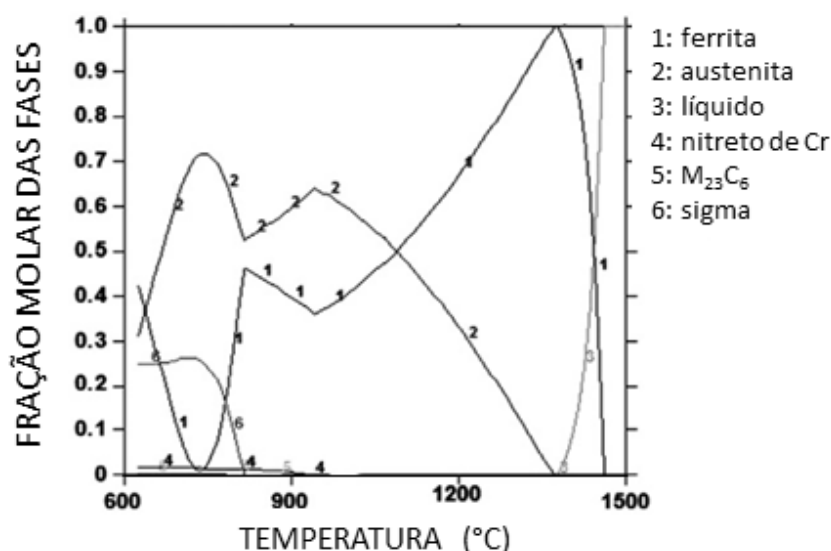


Figura 3.15 Diagrama de equilíbrio do duplex 2304 calculado pelo software Thermocal [47].

Na soldagem multipasses, essas variações ocorrem em maior proporção. Na Figura 3.17 (a), que apresenta uma simulação feita com o software Thermocal, observa-se que o primeiro passe tem maior influência,

entretanto, os seguintes passes também são importantes, como mostra a Figura 3.17 (b), que relaciona a temperatura crítica de pite, na qual se tem o aumento da densidade de corrente, com os passes de soldagem. Nota-se que, considerando o primeiro passe de soldagem, a temperatura crítica de pite, de 27 °C é inferior à temperatura crítica de pite do metal de base (37,5 °C) e que, os demais passes de solda também reduzem essa temperatura [47].

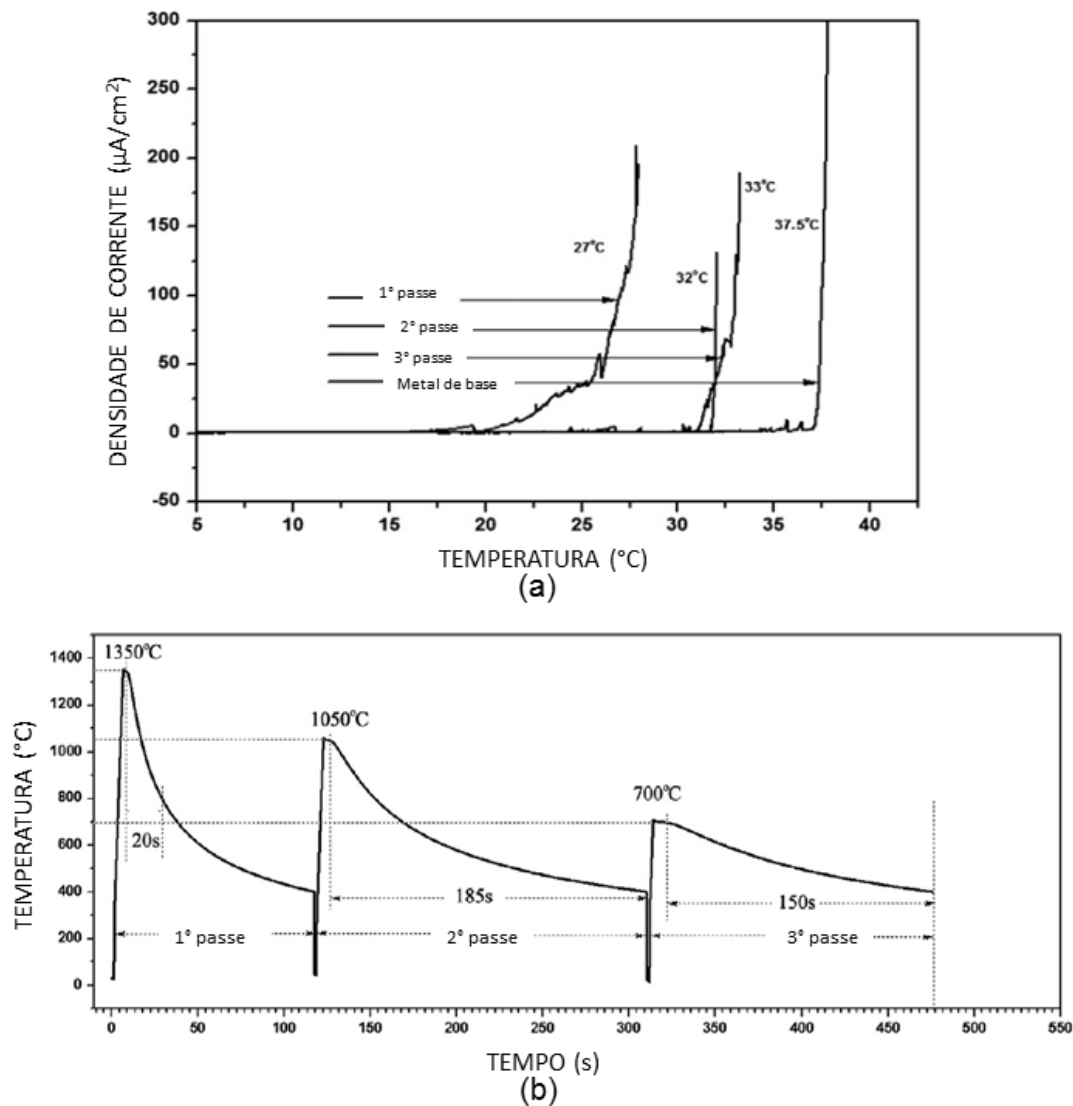


Figura 3.16 Soldagem multipasses: (a) efeito do ciclo térmico na temperatura crítica de pite e (b) ciclos térmicos do processo de soldagem [47].

### 3.3.1.4 Tratamento térmico pós-soldagem

O processo de soldagem gera tensões residuais devido à solidificação da zona fundida e dos precipitados formados em decorrência dos ciclos térmicos que ocorrem na ZTA e no MS. O tratamento térmico realizado após a soldagem tem como objetivos reduzir essas tensões, a fim de se evitar a propagação de trincas de soldagem e, de dissolver precipitados de modo à reestabelecer a razão  $\delta/\gamma$  mais próxima de 1 [9]. Na junta soldada de AID, a ZTA sem tratamento térmico pós-soldagem apresenta em geral baixa resistência à corrosão localizada e elevado grau de sensitização quando comparada a ZTA tratada termicamente. Garzón e colaboradores [48] observaram que a redução na resistência à corrosão da ZTA de uma junta de aço inoxidável duplex UNS S32304 devida à corrosão seletiva da  $\gamma_2$ . Observou-se também que a presença de nitretos de Cr em regiões próximas à ferrita depende indiretamente da fração total de austenita (primária e secundária) existente, uma vez que essa esgota o N das regiões ferríticas[48].

No entanto, a partição dos elementos de liga nas juntas soldadas dos AID é maior quando ocorre o tratamento térmico após a soldagem em relação à condição como soldada. Considerando que o teor de Ni contribui para uma elevada tenacidade à fratura, a ferrita no MS após tratamento térmico apresenta menor teor de Ni, o que pode reduzir sua tenacidade à fratura em baixas temperaturas [9].

O efeito do tratamento térmico pós-soldagem pode ser observado pela redução da dureza e aumento da tenacidade no MS. No estudo feito por Luo e colaboradores [34], o efeito do tratamento térmico na dureza foi observado em uma junta soldada de aço inoxidável duplex 2205. A dureza na zona de fusão próxima da ZTA foi reduzida de 280 HV para 260 HV, devido à dissolução da fase sigma após o tratamento térmico.





## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos o material utilizado e o procedimento experimental adotado na realização desse trabalho.

### 4.1 Material

O material estudado foi uma junta de aço inoxidável duplex utilizado em tubulações para transporte de gás e óleo. As fatias das amostras soldadas foram cedidas pela empresa Sulzer Brasil S.A. A Figura 4.1 (a) mostra umas das fatias e a Figura 4.1 (b), uma vista de topo da junta soldada indicando as regiões do MB, do MS e da ZTA, o topo e a raiz da solda.

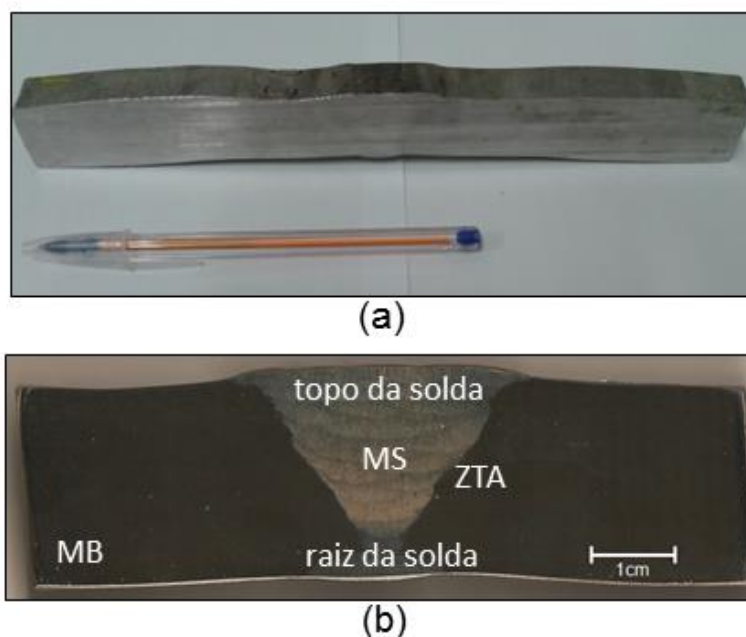


Figura 4.1 Vista de topo da junta soldada com indicação das regiões: MB, MS e ZTA.

As amostras foram soldadas a arco com eletrodo revestido (Shielded Metal Arc Welding – SMAW) e foram realizados multipasses. O metal de

adição utilizado foi o Bohler FOX 26/10  $\varnothing$  4mm, cuja composição está apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Composição química do metal de adição Bohler FOX 21/10  $\varnothing$  4mm.

% em peso						
C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	N
0,03	25,00	10,00	0,90	0,80	3,20	0,20

Os parâmetros do processo de soldagem estão apresentados na Tabela 4.3. Após a soldagem, realizou-se um tratamento térmico mantendo as amostras entre 1050 – 1120 °C por 1 h e 40 min, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente, de acordo com as normas estabelecidas pela ASTM A995/A995M - 12<sup>e1</sup> [49].

Tabela 4.3 Condições do processo de soldagem das juntas.

Variável	Valor
Aporte térmico	708 J/mm
Corrente	140 A
Voltagem	24V

## 4.2 Corpos de prova

Das amostras foram extraídos corpos de prova cilíndricos de 6 mm de diâmetro das diferentes regiões da junta soldada por eletroerosão nas regiões indicadas na Figura 4.3 (a). Os corpos de prova retirados para a análise da ZTA apresentam a área centralizada na linha de fusão e, portanto, que compreende a uma parte do MS e do MB, como esquematizado na Figura 4.3 (b).

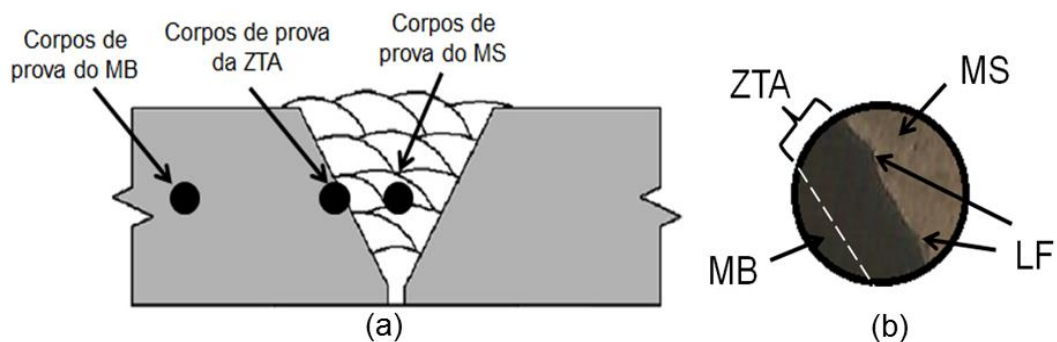


Figura 4.2 Corpos de prova das juntas soldadas: (a) locais de extração no MB, MS e ZTA, (b) área do corpo de prova para análise da ZTA.

Os corpos de prova foram limpos por meio de decapagem em solução 10% de  $\text{HNO}_3$  por 20 min a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , de acordo com a norma ASTM A380 – 06 [50].

### 4.3 Caracterização microestrutural

Os corpos de prova foram lixados da granulação 180 até 1500 e polidos em suspensão de alumina  $1,0\ \mu\text{m}$  e em seguida, submetidos ao ataque eletrolítico em solução 10%  $\text{NaOH}$  a 3 V por 15 s e corrente de 1 A. A quantidade das fases ferrita e austenita foi determinada por contraste de imagem, de acordo com a norma ASTM E562 – 11 [51], utilizando o analisador de imagens ImageJ e 30 imagens em ampliação de 100x em cada região da junta.

### 4.4 Ensaios mecânicos

Foram realizados ensaios de dureza Vickers e de impacto Charpy para avaliar o efeito da variação microestrutural promovido pelos ciclos térmicos, ao longo da junta soldada de aço inoxidável duplex nas propriedades mecânicas.

#### **4.4.1 Ensaio de dureza Vickers**

Para medir a dureza, as superfícies das juntas foram lixadas desde granulação 180 até 1500, seguido de polimento em suspensão de alumina 1,0  $\mu\text{m}$ . A superfície foi atacada com o reagente Behara modificado, por 15 s. As medidas de dureza foram realizadas no microdurômetro digital da Shimadzu.

##### **4.4.1.1 Dureza das fases**

As durezas da ferrita e da austenita foram obtidas por meio de 5 microindentações em cada uma das fases, obtendo-se o valor médio em cada região. A carga utilizada foi de 50 g, com tempo de indentação de 15 s.

##### **4.4.1.2 Mapeamento de dureza**

O mapeamento foi realizado por meio de microindentações ao longo da junta soldada com carga de 1000 g e tempo de carregamento de 15 s, com espaçamento de 0,5 mm entre cada indentação, como mostra a Figura 4.4. Após a obtenção das medidas, construiu-se um mapa utilizando o programa SigmaPlot.

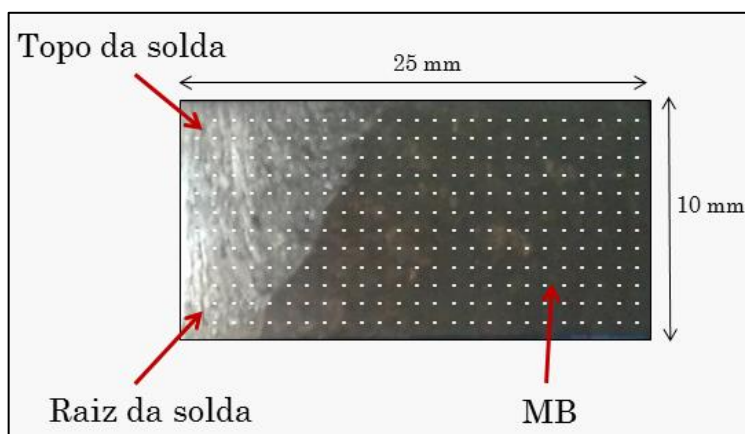


Figura 4.3 Esquema do mapeamento de dureza da junta soldada.

#### 4.4.2 Ensaio de impacto Charpy

Foram realizados ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente em duplicata, de acordo com a norma ASTM E-23 [52], em corpos de prova de tamanho reduzido de 55 x 10 x 5 mm, retirados da junta soldada, com entalhe localizado nas regiões do MB, do MS e na ZTA, como ilustrado na Figura 4.4 (a) e (b). A profundidade de cada entalhe foi de 2 mm.

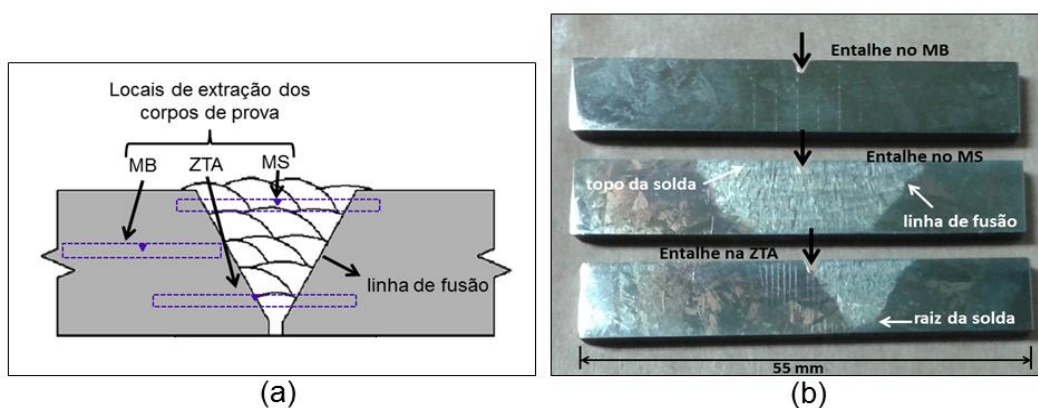


Figura 4.4 Corpos de prova utilizados no ensaio de impacto Charpy: (a) locais de extração na junta soldada e (b) posição dos entalhes no MB, no MS e na ZTA.

#### 4.5 Ensaios de corrosão

Foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR); e ensaio de imersão.

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra eletrodo de platina (CE), com área de aproximadamente  $1,45 \text{ cm}^2$  e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho (ET) foram confeccionados com os corpos de prova embutidos em resina poliéster de alta fluidez, para evitar a formação de frestas, como ilustrado nas Figuras 4.5 e 4.6. Os eletrodos de trabalho foram lixados até granulação 600 e depois limpos em água destilada.

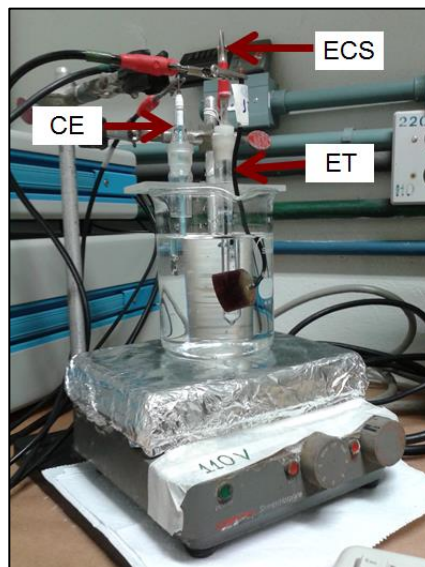


Figura 4.5 Célula eletroquímica utilizada na realização dos ensaios eletroquímicos.



Figura 4.6 Eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema da Solartron (potenciostato/galvanostato), modelo SI 1287, juntamente com os softwares Corrware para a aquisição dos dados e, Corrview, para a visualização e tratamento dos dados. A Figura 4.7 ilustra o sistema utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos. Todas as medidas foram realizadas em triplicata a 40 °C em soluções naturalmente aeradas.

#### 4.5.1 Polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 ppm $\text{Cl}^-$

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em solução de 100.000 ppm de cloretos, obtida a partir de NaCl e água destilada. A polarização anódica foi realizada, com velocidade de varredura de 1,0 mV/s a partir do potencial de circuito aberto após 60 min.



Figura 4.7 Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

#### 4.5.2 Reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL – EPR) em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + NaCl 0,5M + KSCN 0,01M

O método DL - EPR consiste de uma varredura anódica, partindo do  $E_{corr}$  até um potencial anódico de +300 mV<sub>ECS</sub> e em seguida, com a inversão do sentido da varredura, agora no sentido catódico, mantém-se a mesma velocidade de varredura até novamente alcançar o  $E_{corr}$ . As varreduras anódica e catódica permitem identificar os picos de corrente no sentido anódico ( $I_a$ ) e depois, no sentido catódico ( $I_r$ ).

A relação ( $I_r/I_a \times 100$ ) possibilita avaliar o grau de sensitização. A intensidade de corrente no sentido anódico, está relacionada com a corrente necessária para promover a passivação de toda a área exposta. Por outro lado, a intensidade da corrente no sentido catódico está relacionada com as áreas não passivadas devido ao baixo teor de Cr existente nas regiões adjacentes ao contorno de grão.

Os ensaios de DL-EPR foram realizados em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M+NaCl 0,5M+KSCN 0,01M. Após os ensaios eletroquímicos, os corpos de prova foram analisados por MO e MEV/EDX para identificar os locais preferenciais de corrosão.

#### 4.6 Ensaio de imersão em cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>)

Foram realizados ensaios de imersão em solução de 100 g de FeCl<sub>3</sub> em 900 mL de H<sub>2</sub>O destilada a 50 °C por 24 h e 48 h, de acordo com a norma da ASTM G48 – prática A [20]. Os corpos de prova para o ensaio de imersão, como mostra a Figura 4.8 (a), foram lixados até granulação 1500, seguido de polimento em suspensão de alumina 1µm. Foi calculada a área superficial e o peso de cada corpo de prova para determinação da taxa de corrosão (TC) após a imersão, de acordo com a equação 4.1. Em seguida,



os corpos de prova foram colocados em um suporte de vidro, Figura 4.8 (b) e imersos na solução, permanecendo por 24h.

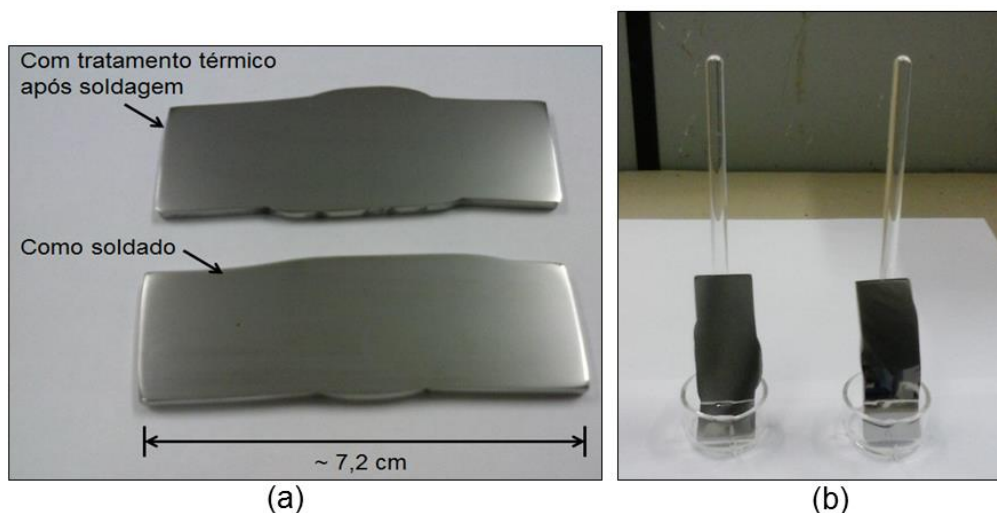


Figura 4.8 Ensaio de imersão: (a) corpos de prova e (b) suporte de vidro utilizado para imersão.

$$TC = \frac{P_i - P_f}{A_s} \text{ (g/m}^2\text{/dia)} \quad (4.1)$$

Onde  $P_i$  e  $P_f$  correspondem ao peso obtido antes da imersão e após o ensaio, respectivamente, e  $A_s$ , à área superficial do corpo de prova.

Após 24 h, os corpos de prova foram retirados da solução e limpos com água e com o auxílio de uma escova com cerdas de nylon para a retirada do produto de corrosão. Em seguida, os corpos de prova foram novamente imersos em solução por mais 48 h e todo procedimento de limpeza e análise foi repetido.

Os corpos de prova após os ensaios eletroquímicos e de imersão em  $\text{FeCl}_3$  foram analisados por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica. As imagens de MO foram obtidas no equipamento Carl Zeiss - Axiotech, câmera de vídeo Panasonic WV-CL 700; as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas nos equipamentos FEI Inspect S 50 e FEI Magellan 400L com analisador de raios-X e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), no TECNAI™ G2 F20, fabricado pela FEI COMPANY™ operado em 200kV – equipado com

um analisador de raios-X (EDX – energy dispersive – ray X) da EDAX, modelo TECHNA. O polimento eletrolítico das lâminas finas para MET foi feito em um dispositivo da Struers<sup>TM</sup>, modelo Tenupol III.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, inicialmente, a caracterização microestrutural e os resultados dos ensaios mecânicos realizados nas diferentes regiões da junta soldada, sem e com tratamento térmico pós-soldagem. A seguir, os resultados dos ensaios eletroquímicos e de imersão são apresentados e discutidos em relação à variação microestrutural ao longo a junta soldada, como consequência do ciclo térmico do processo de soldagem. Ao final de cada tópico é realizada uma discussão dos resultados obtidos em relação ao efeito do tratamento térmico do processo de soldagem.

### 5.1 Composição química e Caracterização microestrutural

A composição química do MB e do MS foi determinada usando o espectrômetro de emissão óptica por centelha, modelo Spectromaxx, da marca Spectra (IT CQ – 388 ver.005). O teor de nitrogênio foi determinado através do LECO TC-436 (IT CQ-244 ver.013). A Tabela 4.1 apresenta a composição química do MB e do MS.

Tabela 4.1 Composição química do MB e do MS da junta soldada (% em peso).

	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P	N	Cu	W
MB	0,03	25,6	6,06	0,79	0,75	1,70	0,01	0,03	0,15	0,10	0,04
MS	0,03	25,21	9,40	1,28	0,76	3,19	0,01	0,03	0,16	0,13	0,05

A Figura 5.1 apresenta a macrografia da junta soldada após o ataque eletrolítico em solução de 10% NaOH. As regiões 1, 2 e 3 correspondem ao MB, à ZTA e ao MS, respectivamente, cujas microestruturas estão apresentadas na Figura 5.2 e 5.3.

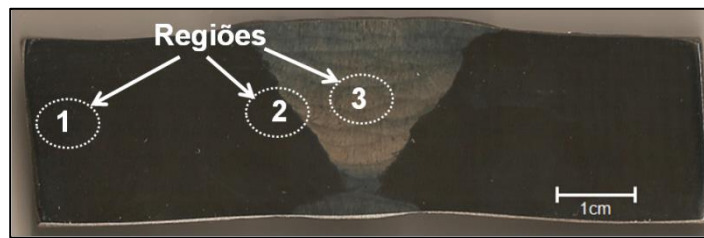


Figura 5.1 Regiões da junta soldada.

A Figura 5.2 apresenta as microestruturas do aço inoxidável duplex ao longo da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem. A região 1, que corresponde ao MB, Figura 5.2 (a), apresenta uma microestrutura bifásica composta de uma matriz ferrítica (região contínua) e lamelas de austenita (regiões mais claras). A Figura 5.2 (b) mostra uma variação microestrutural na interface entre o MB e o MS, com uma redução da quantidade da austenita à medida que se aproxima da LF e um ataque na interface  $\delta/\gamma$ .

Durante o processo de soldagem, essa região fica submetida a um ciclo térmico com temperatura em torno de 1350 °C e posteriormente, com resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Esse ciclo promove a transformação da fase austenítica em ferrítica. No caso da soldagem multipasses, o reaquecimento que ocorre entre um passe e outro promove a formação da austenita secundária, devido à partição de Cr e Mo ser menor na austenita [53]. Consequentemente, a microestrutura da ZTA depende do ciclo térmico de soldagem [40].

A região 3, que corresponde ao MS, Figura 5.2 (c), apresenta uma microestrutura mais refinada que o MB e a ZTA, composta por ferrita primária e por austenita, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 5.4 [7]. Observa-se no MS a austenita alotriomórfica formada nos contornos de grão da ferrita durante a solidificação; a austenita do tipo Widmanstätten, no formato de placas paralelas nucleadas nos contornos da austenita ou da ferrita, que crescem em direção aos grãos de ferrita e a austenita intragranular, nucleada no interior da matriz ferrítica [54, 55]. A austenita que

se forma próxima à linha de fusão apresenta uma estrutura dendrítica devido ao resfriamento mais rápido e elevado fluxo de calor. À medida que se avança para o centro do MS, a microestrutura observada apresenta estrutura globular, decorrente de um resfriamento mais lento quando comparado à região próxima a linha de fusão [40].

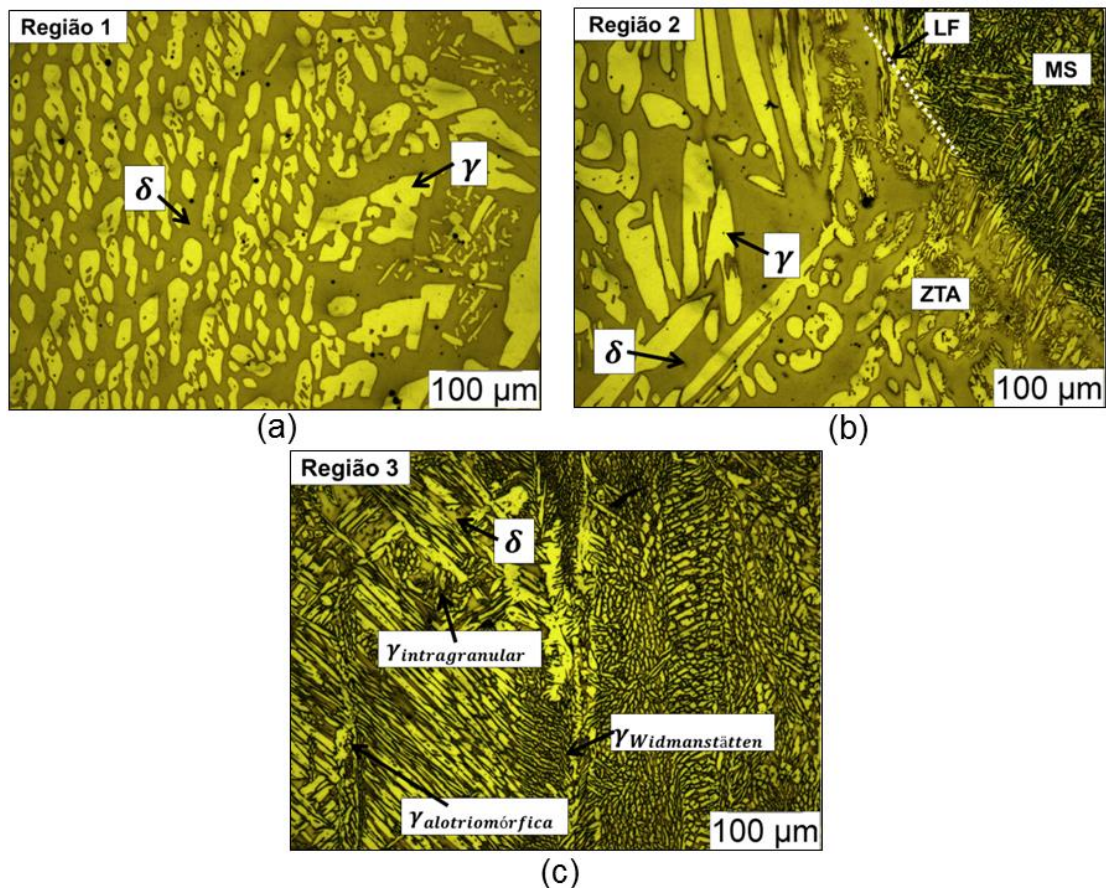


Figura 5.2 Imagens de MO da microestrutura da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB, (b) região 2, ZTA e (c) região 3, MS.

A Figura 5.3 apresenta as microestruturas do aço inoxidável duplex ao longo da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem. A região 1, que corresponde ao MB, Figura 5.3 (a) apresenta uma microestrutura composta por uma matriz de ferrita ( $\delta$ ), região escura e contínua, e pela fase austenita ( $\gamma$ ), regiões mais claras e descontínuas, semelhante à microestrutura da Figura 5.2 (a), uma vez que o MB não tem sua

microestrutura alterada durante o processo de soldagem. A região 2 que corresponde a ZTA, está apresentada na Figura 5.3 (b). Observa-se que, à medida que se aproxima da linha de fusão (LF), ocorre uma redução da quantidade de austenita ( $\gamma$ ) e o aumento da ferrita ( $\delta$ ), comparando-se com a microestrutura do MB, Figura 5.3 (a). O MS, Figura 5.3 (c), apresenta uma microestrutura também composta das fases ferrita e austenita, entretanto, com uma morfologia mais refinada quando comparada ao MB e à ZTA.

Na ZTA é possível observar que não houve o ataque na interface  $\delta/\gamma$ , como mostrado na Figura 5.2 (b). Verifica-se então, a importância do tratamento térmico pós-soldagem, que está associado à dissolução das fases intermetálicas, simultaneamente com o alívio de tensões originadas durante o processo de soldagem [9].

No MS, a quantidade de austenita é superior à ferrita devido ao maior teor de Ni do eletrodo utilizado na soldagem. A microestrutura do MS é influenciada pela taxa de resfriamento e principalmente, pela composição do eletrodo utilizado durante o processo de soldagem [44]. Para obter melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, a composição do eletrodo apresenta cerca entre 2 – 4% a mais do teor de Ni que o MB [40, 56].

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios da quantidade de ferrita e de austenita no MB e na ZTA, obtidos por quantificação de fases por contraste de imagem. A razão  $\delta/\gamma$ , em ambas as condições, encontra-se mais próxima de 1 no MB. Os valores apresentados também indicam a redução da quantidade de austenita na ZTA, à medida que se aproxima da linha de fusão, como observado nas Figuras 5.2 (b) e 5.3 (b). Como durante o processo de soldagem, a temperatura atingida na ZTA é maior que a temperatura superior limite do balanço entre as fases, a austenita se dissolve na matriz ferrítica. No resfriamento, a temperaturas entre 1300 a 800°C, a austenita precipitada nos contornos de grão da ferrita, em menor quantidade, devido à elevada taxa de resfriamento.



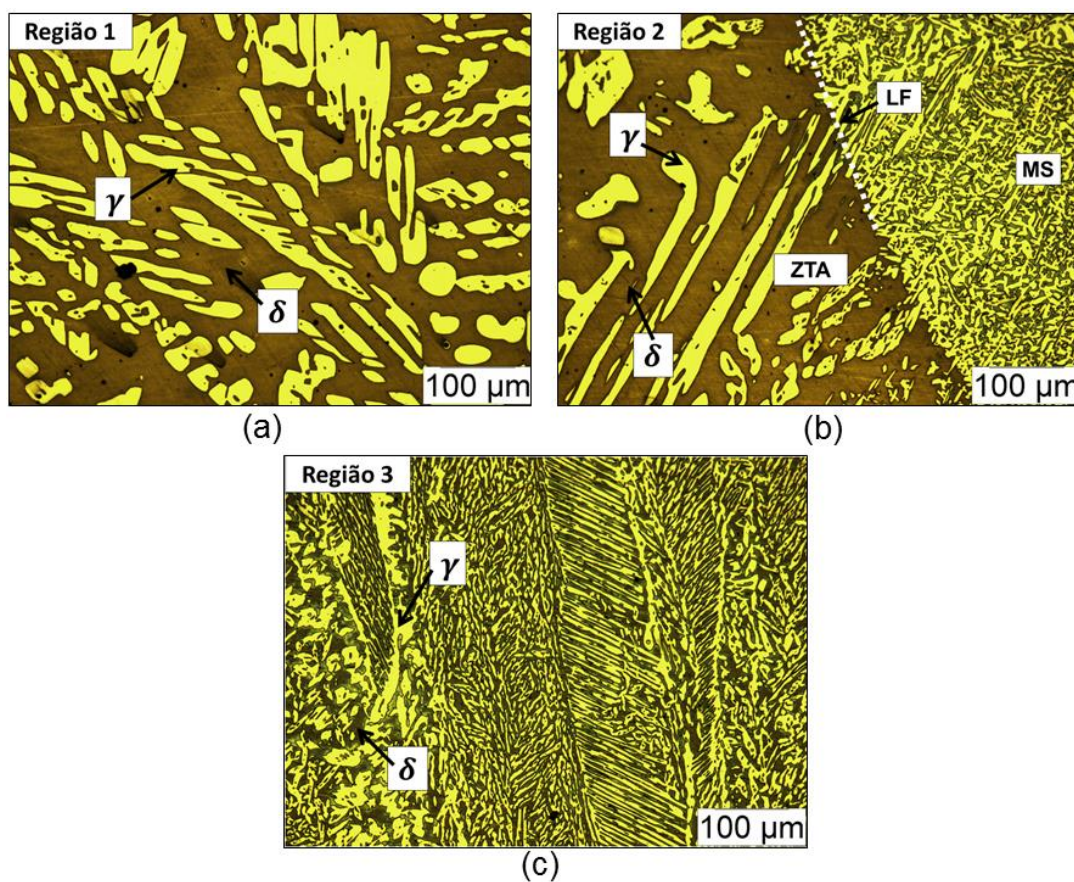


Figura 5.3 Imagens de MO da microestrutura da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB, (b) região 2, ZTA e (c) região 3, MS.

Tabela 5.1 Quantidade de ferrita e de austenita no MB e na ZTA nas juntas soldadas.

Condição / Região	Sem T.T.	Com T.T.
	ferrita / austenita (%)	ferrita / austenita (%)
MB	56,75 / 43,25 ± 1,2	52,12 / 47,88 ± 2,56
ZTA	58,15 / 41,85 ± 2,4	55,39 / 44,61 ± 2,79

\*T.T.-Tratamento térmico pós-soldagem.

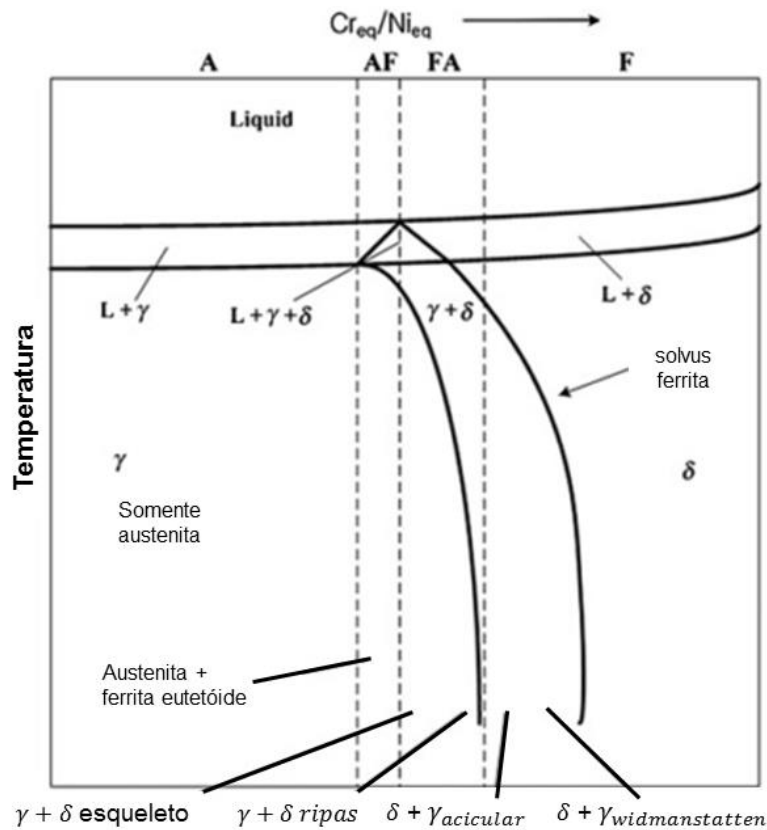


Figura 5.4 Diagrama de fase esquemático do sistema FeCrNi [7].

A variação na razão  $\delta/\gamma$  no MB e na ZTA é resultado do ciclo térmico do processo de soldagem na microestrutura do aço inoxidável duplex, considerando que o MB não é submetido ao mesmo ciclo térmico da ZTA [56, 57]. O aumento da fração volumétrica de ferrita e o crescimento de grão levam à redução da resistência à corrosão e tenacidade da ZTA.

A quantificação de fases por contraste de imagens não foi considerada no MS devido ao refinamento da microestrutura dessa região, que dificultou a identificação das fases e com isso, gerou elevados desvios entre as medidas.



### 5.1.1 Efeito do tratamento térmico na microestrutura da junta soldada

Analisando as microestruturas apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3 não foi possível notar a presença de fases indesejáveis na microestrutura do aço inoxidável duplex. O efeito do tratamento térmico foi observado principalmente na ZTA e no MS. Na ZTA da junta sem tratamento térmico, observou-se um ataque na interface  $\delta/\gamma$  que, na junta com tratamento térmico pós-soldagem não foi observado. Foi possível observar também que com o tratamento térmico, a razão  $\delta/\gamma$  ficou mais próxima de 1, em função do aumento da quantidade de austenita, devido a partição Cr e Mo.

O efeito da temperatura do tratamento térmico sobre a razão  $\delta/\gamma$  foi analisado por Cervo e colaboradores [56, 57]. Os resultados apontados coincidem com os dos autores que concluíram que o tratamento térmico aumenta a fração volumétrica da austenita, quando comparada com a condição como soldada. Entretanto, o aumento da temperatura de tratamento térmico faz com que a quantidade de austenita seja reduzida. No MS, a razão entre as fases é mais próxima de 1 quando o tratamento térmico é realizado em temperaturas na faixa de 1100 a 1150°C. No MB, essa temperatura permanece entre 1050 a 1100°C, devido à diferença de composição entre as duas regiões.

## 5.2 Ensaios mecânicos

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de dureza e de impacto Charpy. A dureza e a energia absorvida durante no impacto nas diferentes regiões da junta foram relacionados com a variação microestrutural, sem e com tratamento térmico pós-soldagem.

### 5.2.1 Dureza das fases

Os valores de microdureza obtidas no MB, MS e na ZTA da junta soldada estão apresentados na Tabela 5.2. Nas regiões do MB e na ZTA foram obtidos os valores de microdureza das fases ferrita e austenita, separadamente, como mostra a Figura 5.5 (a) e (b), respectivamente. No MS, os valores de dureza referem-se às indentações que abrangem mais que uma fase devido ao refinamento da microestrutura, Figura 5.5 (c).

A junta soldada sem tratamento térmico apresenta os maiores valores de dureza, nas três regiões, quando comparada à junta com tratamento térmico. Entretanto, observa-se na ZTA que após o tratamento térmico, a dureza na ferrita é menor que na austenita, o que pode estar relacionado à presença de precipitados finos, como os nitretos, que fragilizam essa região, e que podem ser dissolvidos com tratamento térmico.

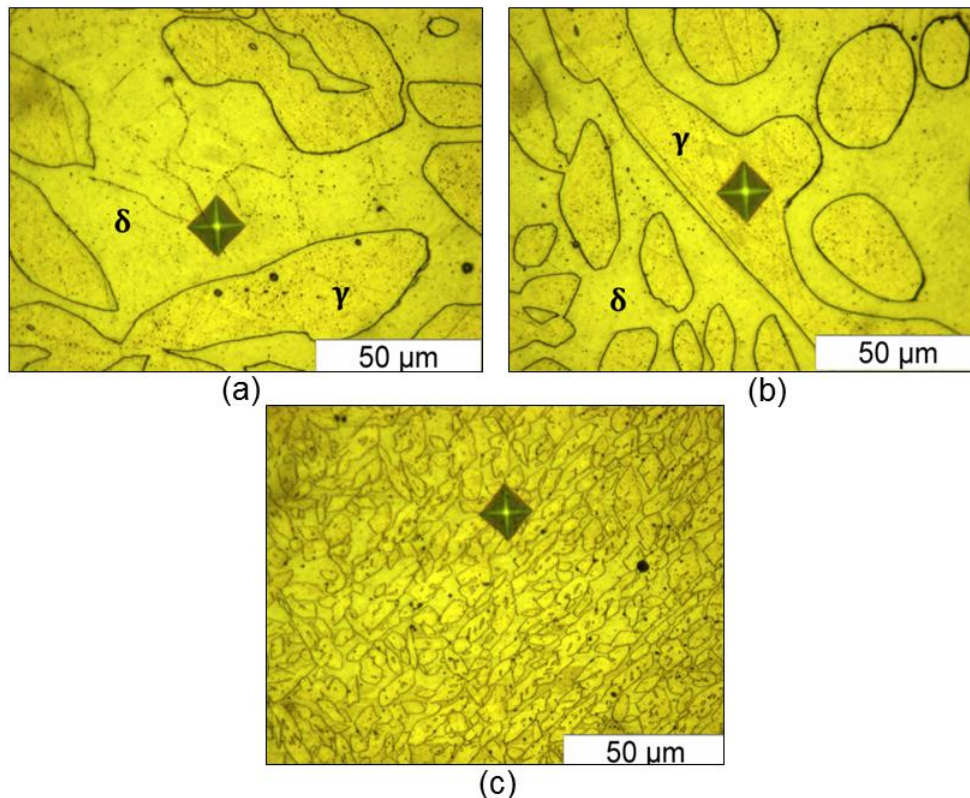


Figura 5.5 Indentações nas fases da junta soldada: (a) na matriz ferrítica, (b) na austenita e (c), em ambas as fases.

Tabela 5.2 Valores de microdureza no MB, na ZTA e no MS da junta soldada.

Sem T.T.	$\delta$ (HV <sub>0.05</sub> )	$\gamma$ (HV <sub>0.05</sub> )	$\gamma + \delta$ (HV <sub>0.05</sub> )
MB	330 ± 4	320 ± 7	-
ZTA	353 ± 5	340 ± 4	-
MS	-	-	349 ± 2
Com T.T.	$\delta$ (HV <sub>0.05</sub> )	$\gamma$ (HV <sub>0.05</sub> )	$\gamma + \delta$ (HV <sub>0.05</sub> )
MB	284 ± 2	301 ± 7	-
ZTA	297 ± 3	317 ± 7	-
MS	-	-	322 ± 6

### 5.2.2 Mapeamento de dureza

Os mapeamentos de dureza da junta soldada, sem e com tratamento térmico estão representados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. Observa-se que de acordo com o mapeamento, há uma variação nas medidas de microdureza ao longo das regiões da junta soldada, definindo de forma nítida o MB e o MS. No MB não há uma variação significativa nos valores de microdureza [39], permanecendo os valores entre 240 a 270 HV. Este resultado está de acordo com os resultados encontrados nos estudos de juntas soldadas de AID [58, 59]. Entretanto, no MS, os valores de microdureza foram superiores aos do MB, variando de 250 a 310 HV.

No mapeamento da junta soldada sem tratamento térmico, Figura 5.6, o MS apresentou maiores valores de microdureza, que estão relacionados à microestrutura mais refinada [60], em função do tamanho de grão da ferrita e da austenita [61] e à composição do eletrodo utilizado, um super duplex de resistência mecânica superior quando comparado ao MB [39]. O teor de Ni mais elevado no eletrodo promove a estabilização da austenita, colaborando com o aumento da dureza [44, 59]. É possível observar também que há uma região com dureza em torno de 280 HV que percorre toda a extensão da zona fundida e que deve corresponder a linha de fusão.

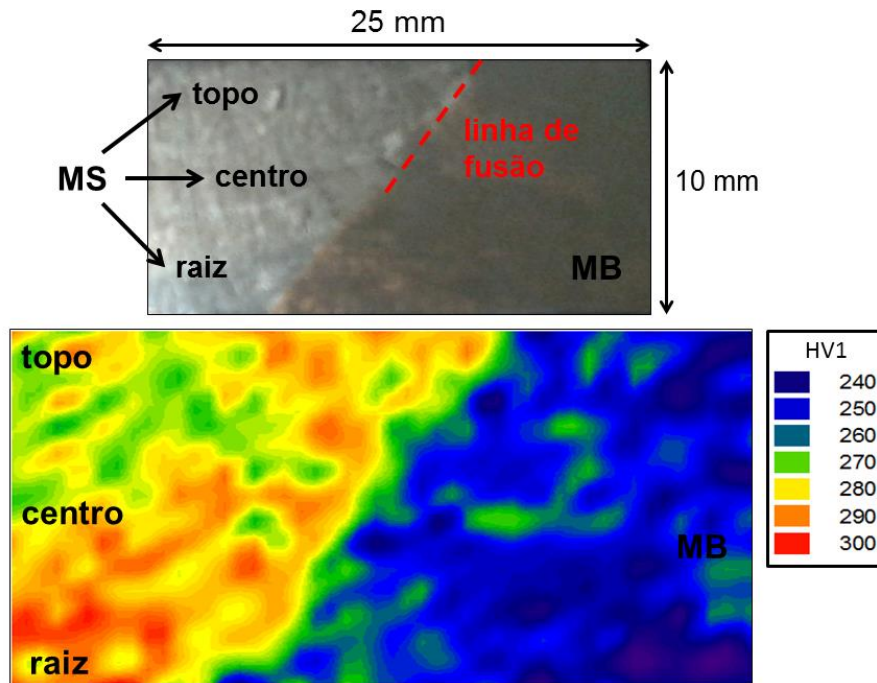


Figura 5.6 Mapeamento de dureza da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.

No mapeamento da junta com tratamento térmico, Figura 5.7, os valores de dureza tanto no MS quanto no MB estão em entre 240 a 280 HV, o que evidencia que com o tratamento térmico ocorre uma redução de tensões térmicas geradas durante o processo de soldagem [62]. No MS, a dureza decresce da raiz em direção ao topo da solda. Tal fato é relacionado ao ciclo térmico de soldagem, no qual as regiões centrais são expostas a períodos de tempo mais longos a elevadas temperaturas, seguidos de resfriamento rápido.

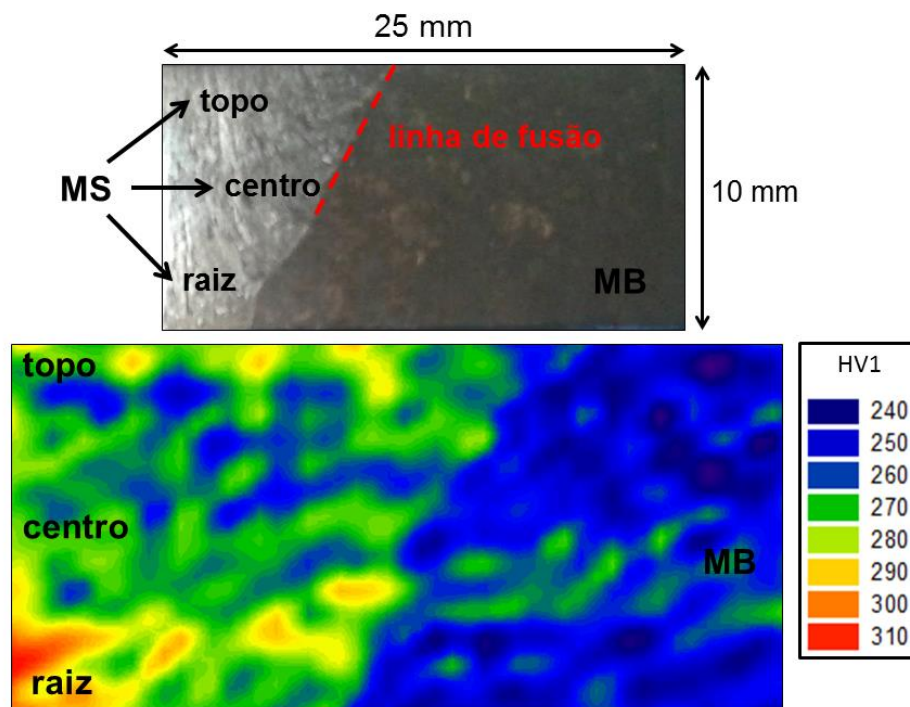


Figura 5.7 Mapeamento de dureza da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem.

### 5.2.3 Ensaio de impacto

Os resultados obtidos no ensaio de impacto do MB, do MS e da ZTA, sem e com tratamento térmico pós-soldagem, estão representados na Tabela 5.4 e Figura 5.8.

De acordo com a Tabela 5.3, os valores de energia absorvida no MB são semelhantes nas duas condições. Por outro lado, o MS e a ZTA apresentam valores bem distintos, de tal forma que a ZTA é menos dúctil em relação ao MB. Os maiores valores de energia absorvida no MB são dados devido à razão entre as fases ferrita e austenita estar mais equilibrada, enquanto que na ZTA, a menor deformação é atribuída ao crescimento de grãos, conforme observado também por Wang e colaboradores [44]. No MS, a baixa energia absorvida pode estar relacionada à presença de  $\gamma_2$ , uma vez que, a maior

quantidade de austenita e o formato acicular das fases ferrita e austenita contribuem para o aumento da tenacidade, considerando a ausência de  $\gamma_2$ .

Tabela 5.3 Valores de energia absorvida a temperatura ambiente.

Condição/Região	Energia Absorvida (J)	
	Sem T.T.	Com T.T.
MB	65 ± 0	55 ± 6
MS	18 ± 1	36 ± 1
ZTA	28 ± 1	44 ± 1

Na Figura 5.8, observa-se a energia absorvida no ensaio de impacto para todas as condições. Verifica-se que as regiões da junta sem tratamento térmico apresentaram uma significativa variação nos valores de energia e que, após o tratamento térmico, a diferença entre os valores foi reduzida. No MS, o aumento da energia absorvida após o tratamento térmico é atribuído à dissolução de fases intermetálicas e ao alívio de tensões geradas no processo de soldagem [63].

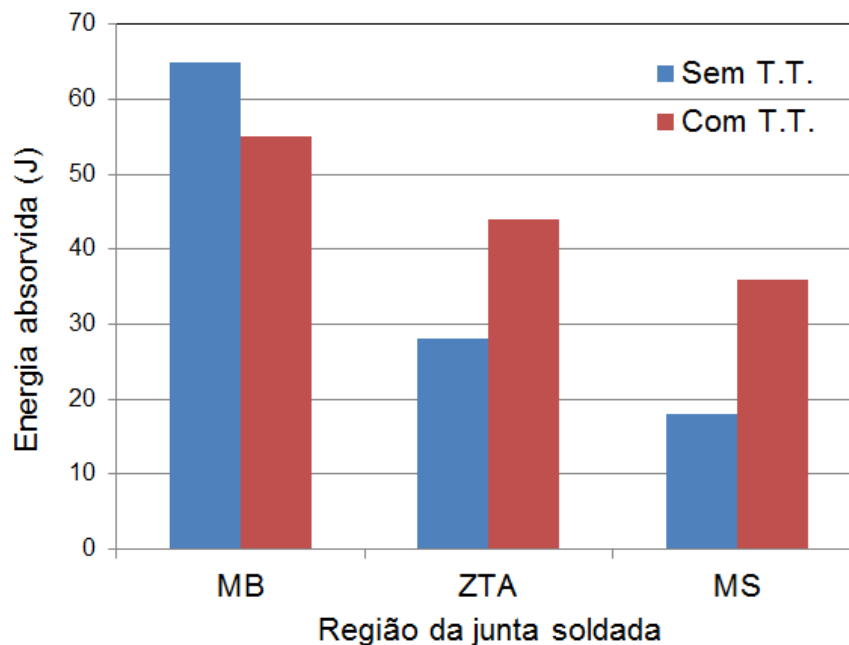


Figura 5.8 Energia absorvida pelos corpos de prova da junta soldada.

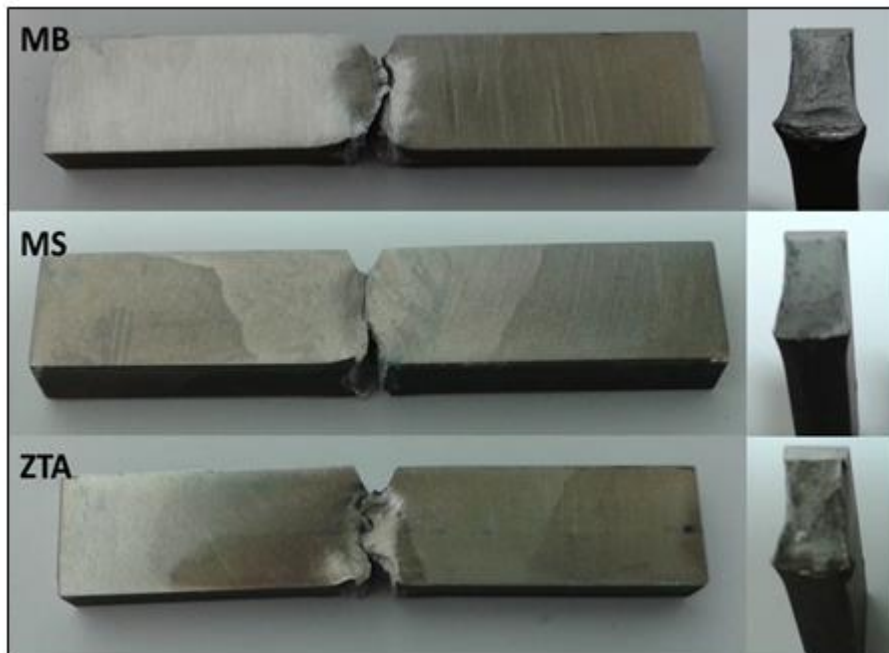
A Figura 5.9 apresenta os corpos de prova e as superfícies de fratura após o ensaio de impacto do MB, do MS e da ZTA da junta sem e com tratamento térmico pós-soldagem. Conforme as fraturas observadas nas três diferentes regiões da junta, não foi possível observar nenhuma região fragilizada, sendo evidente um “alargamento” nas extremidades da secção fraturada, indicando grande quantidade de deformação plástica e predominância de fratura dúctil, com alta energia absorvida no impacto. No extremo oposto, observou-se a amostra sem tratamento térmico e entalhada no MS, Figura 5.9 (a), na qual a fratura foi mais plana e a amostra bem menos deformada, coincidindo com os valores de energia absorvida no impacto.

As imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova após o ensaio de impacto da junta sem e com tratamento térmico pós-soldagem estão apresentadas nas Figuras de 5.10 a 5.13.

Nas Figuras 5.10 e 5.11, o MB e o MS apresentaram superfícies de fratura com a presença de alvéolos e microcavidades, característicos da deformação plástica, principalmente no MB, cujos valores de energia absorvida encontram-se bem próximos (entre 55 a 65 J). O MS apresentou uma maior diferença entre os valores de energia absorvida ( $18 \pm 1$  J sem e  $36 \pm 1$  J com tratamento térmico pós-soldagem), principalmente em relação ao MB, entretanto, seu aspecto alveolar indica a ocorrência de deformação plástica na superfície de fratura. A relação entre o tamanho dos alvéolos com o tipo de fratura foi estudada por Hilders e colaboradores [64] ao avaliarem o efeito da temperatura de envelhecimento na tenacidade e fratura dos aços inoxidáveis super duplex. A maior quantidade de alvéolos e o menor tamanho desses são acompanhados por baixos valores de energia absorvida.



(a)



(b)

Figura 5.9 Imagens da superfície de fratura dos corpos de prova da junta soldada: (a) sem e (b) com tratamento térmico pós-soldagem.



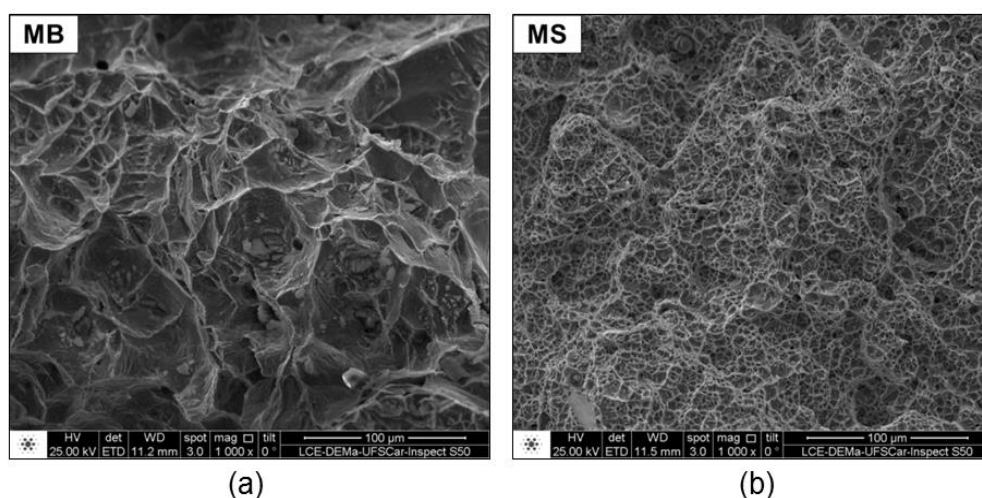


Figura 5.10 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da junta sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) no MB e (b) no MS.

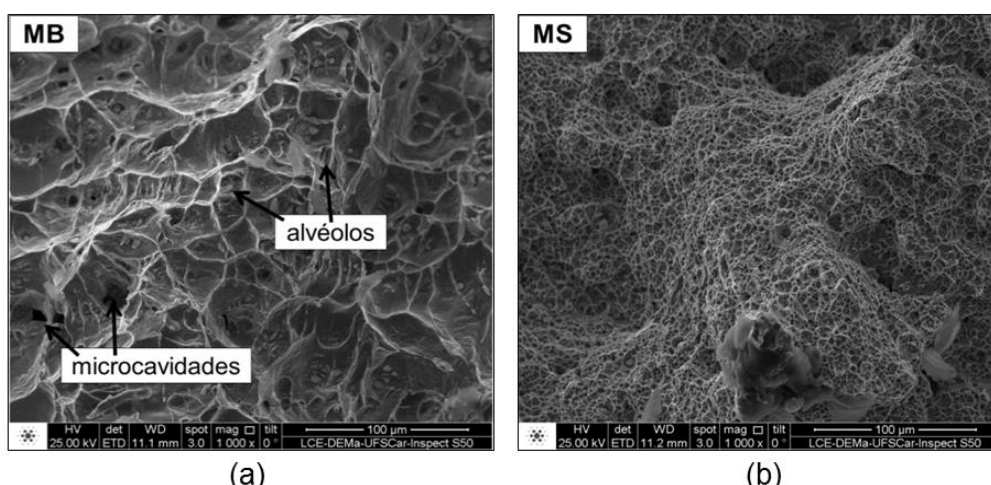


Figura 5.11 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da junta com tratamento térmico pós-soldagem: (a) no MB e (b) no MS.

As imagens 5.12 e 5.13 mostram a fratura da ZTA sem e com tratamento térmico. De maneira geral, as fraturas apresentaram deformação plástica, caracterizando uma fratura dúctil. Entretanto, na junta sem tratamento térmico, Figura 5.12, a região próxima ao entalhe apresentou uma fratura caracterizada pela presença de clivagens na fase ferrítica e certas regiões de fratura dúctil, correspondendo à fase austenítica [9]. Após o tratamento térmico, Figura 5.13, a fratura apresentou mais alvéolos, reforçando o efeito do tratamento térmico na tenacidade. A redução na tenacidade a partir da

precipitação da fase sigma foi observada por Pohl e colaboradores [65]. O tamanho do precipitado contribui para variação da tenacidade. Dessa forma, como a ZTA da junta estudada não apresentou queda significativa nos valores de energia absorvida, a quantidade de precipitados nessa região deve ser baixa.

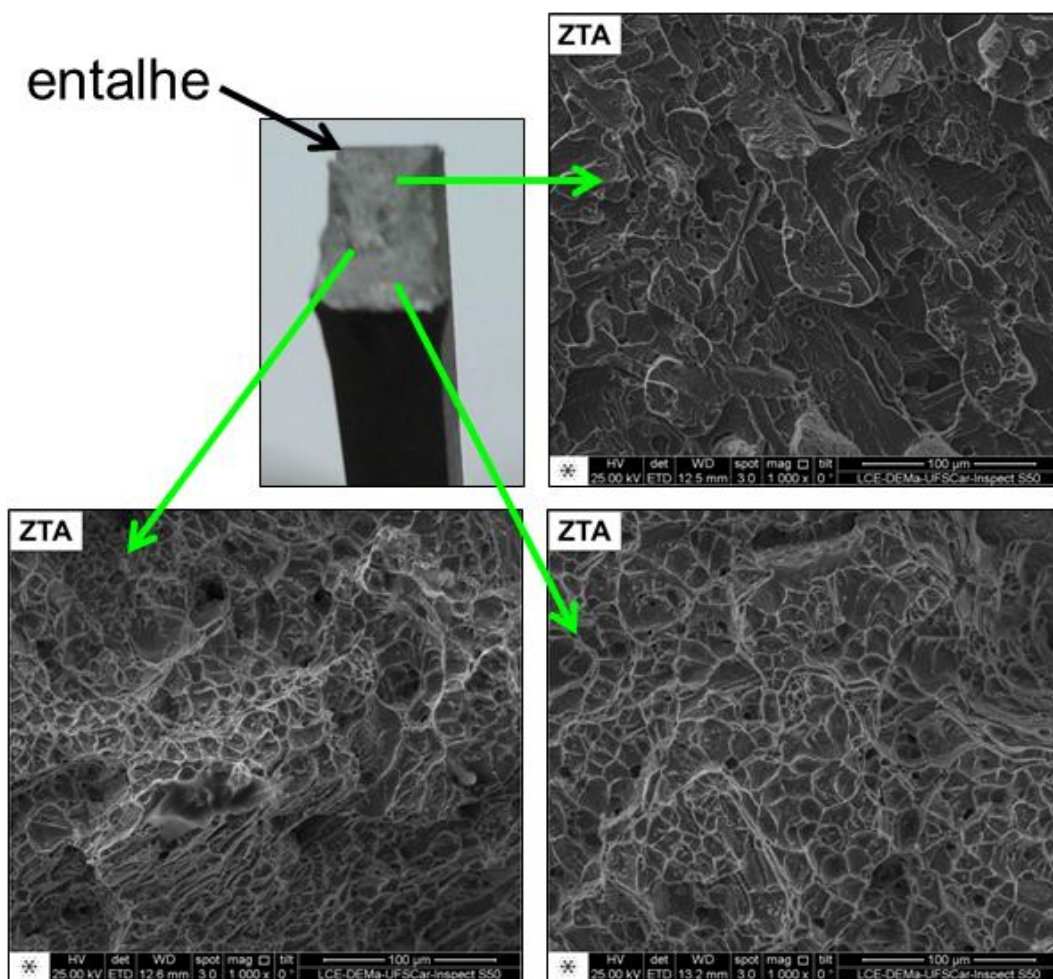


Figura 5.12 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da ZTA da junta sem tratamento térmico pós-soldagem.

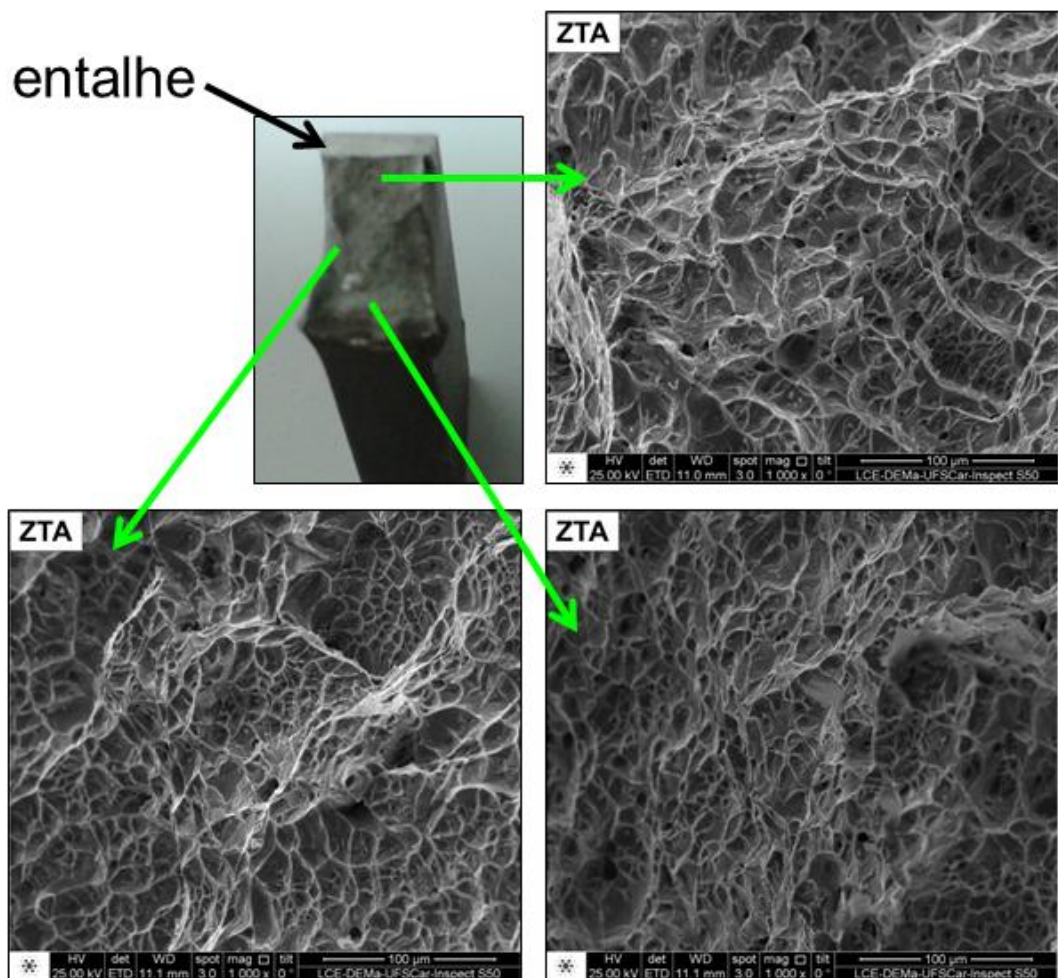


Figura 5.13 Micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV da ZTA da junta com tratamento térmico pós-soldagem.

#### 5.2.4 Efeito do tratamento térmico após o processo de soldagem no comportamento mecânico da junta soldada

O efeito do tratamento térmico foi observado nos resultados dos ensaios de dureza e de impacto. O mapeamento de dureza mostrou que a junta soldada apresenta em geral, valores de dureza acima de 270 HV no MS e que, a microestrutura mais refinada é o fator que justifica a elevada dureza dessa região [66]. Após o tratamento térmico, a variação entre os valores de dureza é reduzida ao longo da junta, sendo esse efeito observado de forma significativa na Figura 5.8. No MS, o efeito do tratamento térmico foi mais

sensível, proporcionando alívio de tensões, aumento da proporção de austenita, diminuição e homogeneização da dureza e, em consequência, elevação da energia de impacto.

Os maiores valores de dureza foram acompanhados pelos baixos valores de energia absorvida durante o impacto da junta soldada. As fraturas observadas nas juntas mostraram um comportamento mais dúctil, com exceção da região próxima ao entalhe na ZTA. A partir dos resultados obtidos por Sato e colaboradores [67] ao estudarem o efeito do N na formação da fase sigma, a fragilidade ocorre pela presença de pequenas quantidades dessa fase. Dessa forma, o tratamento térmico pós-soldagem diminui a diferença entre os valores de dureza e de energia absorvida entre as regiões da junta soldada, sendo esse efeito mais evidente no MS e na ZTA, região em que a razão entre as fases é mais distante de 1.

### **5.3 Ensaio eletroquímicos**

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL – EPR) nas diferentes regiões da junta soldada.

#### **5.3.1 Polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 ppm Cl<sup>-</sup> a 40 °C**

A Figura 5.14 apresenta os resultados obtidos na polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 ppm Cl<sup>-</sup> a 40°C e na Tabela 5.4 estão apresentados os valores do potencial de pites ( $E_{pites}$ ) e as respectivas densidades de corrente, das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.

Observando as curvas de potencial em circuito aberto, Figura 5.14 (a), nota-se que a ZTA evolui para potenciais mais ativos, quando comparado ao MB e ao MS. De acordo com as curvas de polarização, Figura 5.14 (b), as regiões que compreendem o MS e o MB apresentam comportamento bem semelhante, com  $E_{\text{pite}}$  em torno de  $0,9 V_{\text{ECS}}$  superior ao  $E_{\text{pite}}$  da ZTA ( $0,31 \pm 0,02 V_{\text{ECS}}$ ).

Tabela 5.4 Valores de  $E_{\text{pite}}$  do MB, do MS e da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.

Região	$E_{\text{pite}} (V_{\text{ECS}})$	Densidade de corrente ( $A/cm^2$ )
1 (MB)	$0,87 \pm 0,02$	$4,82 \times 10^{-5}$
2 (ZTA)	$0,31 \pm 0,02$	$5,01 \times 10^{-5}$
3 (MS)	$0,96 \pm 0,06$	$4,89 \times 10^{-5}$

As imagens das microestruturas obtidas por MEV das regiões 1, 2 e 3 após a polarização estão apresentadas na Figura 5.15. A região 1, Figura 5.15 (a), corresponde ao MB e apresenta uma microestrutura composta por uma matriz ferrítica (região escura) e lamelas de austenita (regiões claras e descontínuas). Observou-se no MB a presença de alguns pites localizados principalmente na interface  $\delta/\gamma$  e na ferrita. Na região 2, Figura 5.15 (b), que corresponde à ZTA, a quantidade de pites é maior e encontram-se localizados na interface  $\delta/\gamma$  e na ferrita. No MS próximo à linha de fusão, Figura 5.15 (c), observou-se uma quantidade significativa de pites, enquanto que no na região central do MS, os pites estão distribuídos por toda a superfície e em menor quantidade.

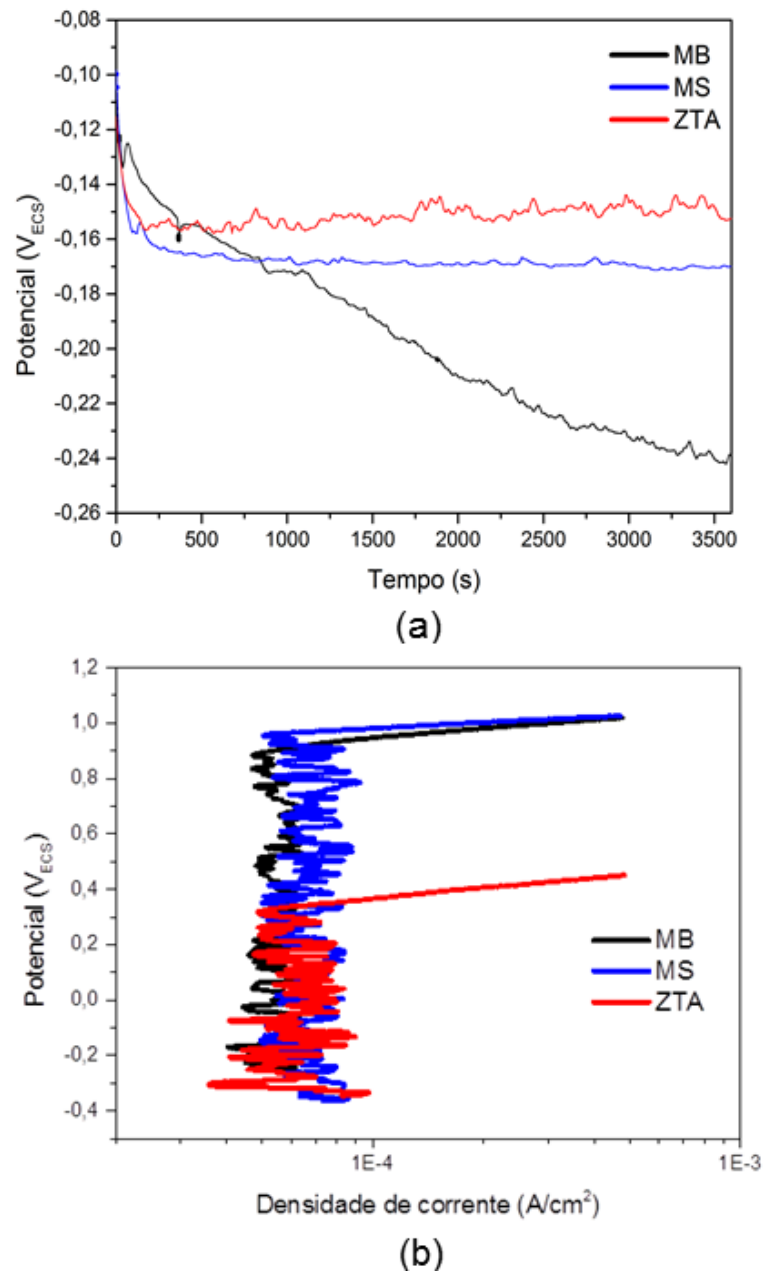


Figura 5.14 Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 de íons  $Cl^-$  a  $40^\circ C$  das diferentes regiões da junta soldada, sem tratamento térmico pós-soldagem



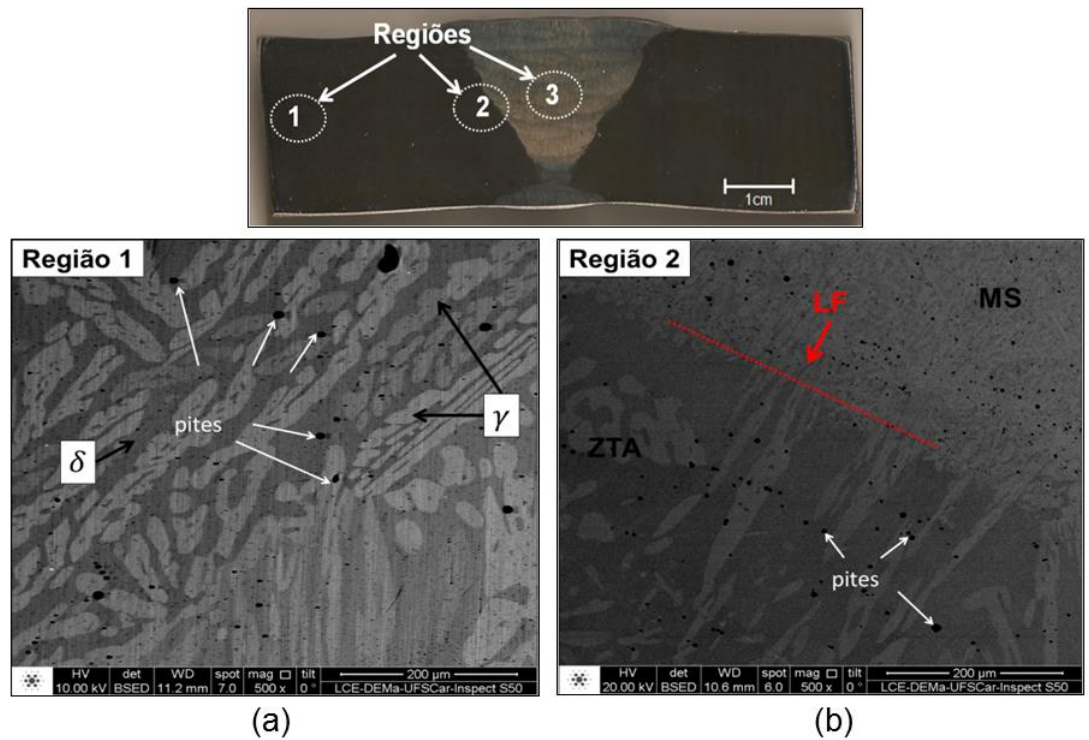


Figura 5.15 Imagens de MEV das microestruturas das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA e (c), região 3, MS.

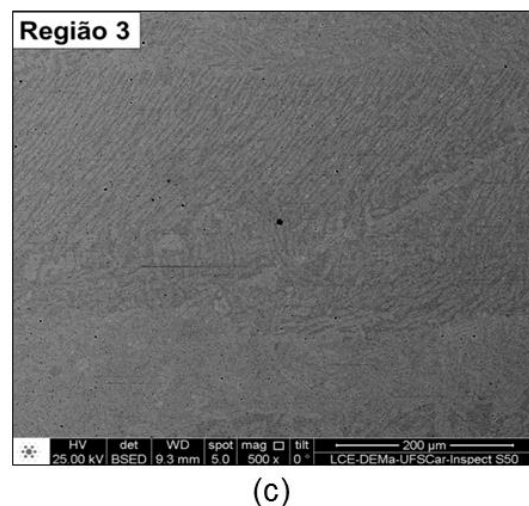


Figura 5.15 (continuação) Imagens de MEV das microestruturas das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA e (c), região 3, MS.

Em geral, os pites nucleiam na interface  $\delta/\gamma$  e crescem para o interior do grão da ferrita. Durante a solidificação, os elementos de liga se concentram

no núcleo do grão, gerando uma variação na concentração desses em relação às regiões próximas à interface entre os grãos, o que resulta em uma variação do PREN dentro da ferrita. Dessa forma, como as interfaces são regiões não uniformes e com filme passivo mais fraco, os pites iniciam preferencialmente nesses locais.

Na região do MS próxima da linha de fusão, a presença de pites é atribuída à austenita secundária, que devido ao empobrecimento em Cr e Mo, tornam-se mais susceptíveis à nucleação de pites [23, 68]. Na ZTA, a presença de pites na ferrita é devido às fases deletérias, considerando que há elevada concentração desses elementos ferritizantes, que geram regiões adjacentes empobrecidas em Cr e Mo, que podem levar à quebra do filme passivo e com isso, à corrosão por pites.

Por outro lado, a região da ZTA apresenta um  $E_{\text{pite}}$  maior após o tratamento térmico. Isso pode estar relacionado à dissolução de precipitados, ricos em Cr e Mo, como a fase  $\chi$  e  $\sigma$ , além de nitretos, e com o aumento da fase austenítica após o tratamento, melhorando a razão entre as fases. Kobayashi e Wolynech [69] observaram que, durante a decomposição da ferrita, ocorre o crescimento lamelar da fase sigma e da  $\gamma_2$ . Os pites nucleiam na interface  $\delta/\gamma$  e a corrosão por pite se dá pela corrosão seletiva na  $\gamma_2$  formada simultaneamente com a fase sigma. A presença de pites preferencialmente na fase ferrítica é atribuída à presença de  $\text{Cr}_2\text{N}$  nos contornos  $\delta/\delta$  e conseqüentemente, ao menor PREN da ferrita [43]. Assim, o baixo  $E_{\text{pite}}$  da ZTA é dado em função da corrosão seletiva das fases, considerando que em potenciais mais baixos, a dissolução ocorre na ferrita e em potenciais mais elevados, na austenita [70].

A Figura 5.16 indica a variação do potencial de circuito aberto em solução de 100.000 ppm  $\text{Cl}^-$  a 40 °C e na Tabela 5.5 estão apresentados os valores do potencial de pites ( $E_{\text{pite}}$ ) e as respectivas densidades de corrente no  $E_{\text{pite}}$ , das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem.



As curvas de potencial em circuito aberto, Figura 5.16 (a) mostram que a região da ZTA evolui para um potencial mais ativo, enquanto que o MS permanece em um menor potencial dentre as demais regiões [71]. A Figura 5.16 (b) apresenta o comportamento da densidade de corrente em função do potencial no MB, no MS e na ZTA. A ZTA apresenta menor  $E_{\text{pite}}$  que as demais regiões, com um  $E_{\text{pite}}$  de  $0,41 \pm 0,08 V_{\text{ECS}}$ . Esses resultados evidenciam a nucleação de pites estáveis na ZTA, possivelmente ligado às regiões empobrecidas em Cr.

O MB e o MS apresentam  $E_{\text{pite}}$  semelhantes ( $0,88 \pm 0,19 V_{\text{ECS}}$  e  $1,01 \pm 0,10 V_{\text{ECS}}$ ), superiores ao  $E_{\text{pite}}$  da ZTA. O maior  $E_{\text{pite}}$  do MS pode ser atribuído ao teor de Ni e Cr superior nessa região, quando comparado ao MB.

Tabela 5.5 Valores de potencial de pites do MB, do MS e da ZTA da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem.

Região	$E_{\text{pite}} (V_{\text{ECS}})$	Densidade de corrente no $E_{\text{pite}}$ ( $A/cm^2$ )
1 (MB)	$0,88 \pm 0,19$	$4,66 \times 10^{-5}$
2 (ZTA)	$0,41 \pm 0,08$	$5,02 \times 10^{-5}$
3 (MS)	$1,01 \pm 0,10$	$4,77 \times 10^{-5}$

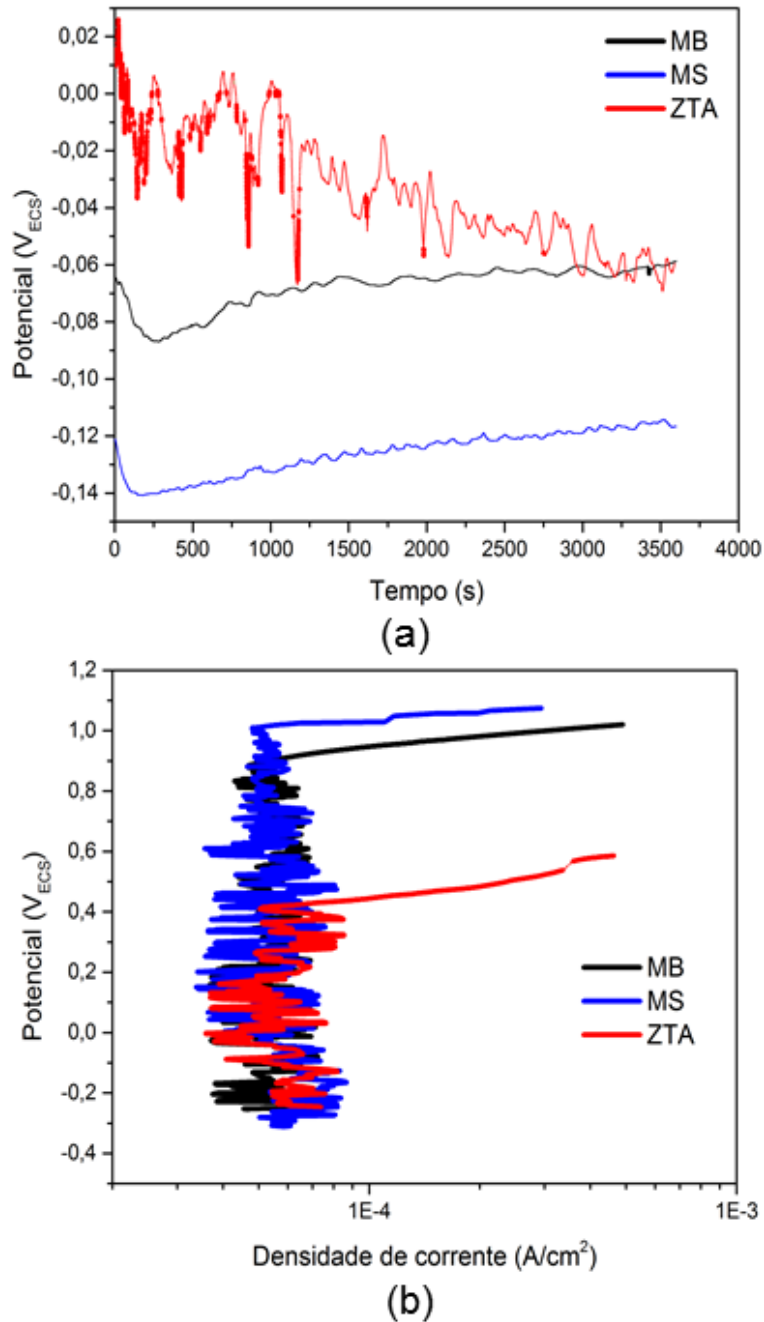


Figura 5.16 Curva de polarização potenciodinâmica em solução de 100.000 de  $Cl^-$  a 40 °C das diferentes regiões da junta soldada, com tratamento térmico após a soldagem.

As imagens das microestruturas obtidas por MEV após o ensaio de polarização das regiões 1, 2 e 3 da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem estão apresentadas na Figura 5.17. A região 1, Figura 5.17 (a), que corresponde ao MB, apresenta pites em sua microestrutura,

localizados principalmente na interface  $\delta/\gamma$ . Na região 2, que compreende a ZTA, Figura 5.17 (b), os pites aparecem em maior quantidade, preferencialmente na interface  $\delta/\gamma$  e na ferrita. No MS, Figura 5.17 (c), os pites encontram-se espalhados por toda a superfície.

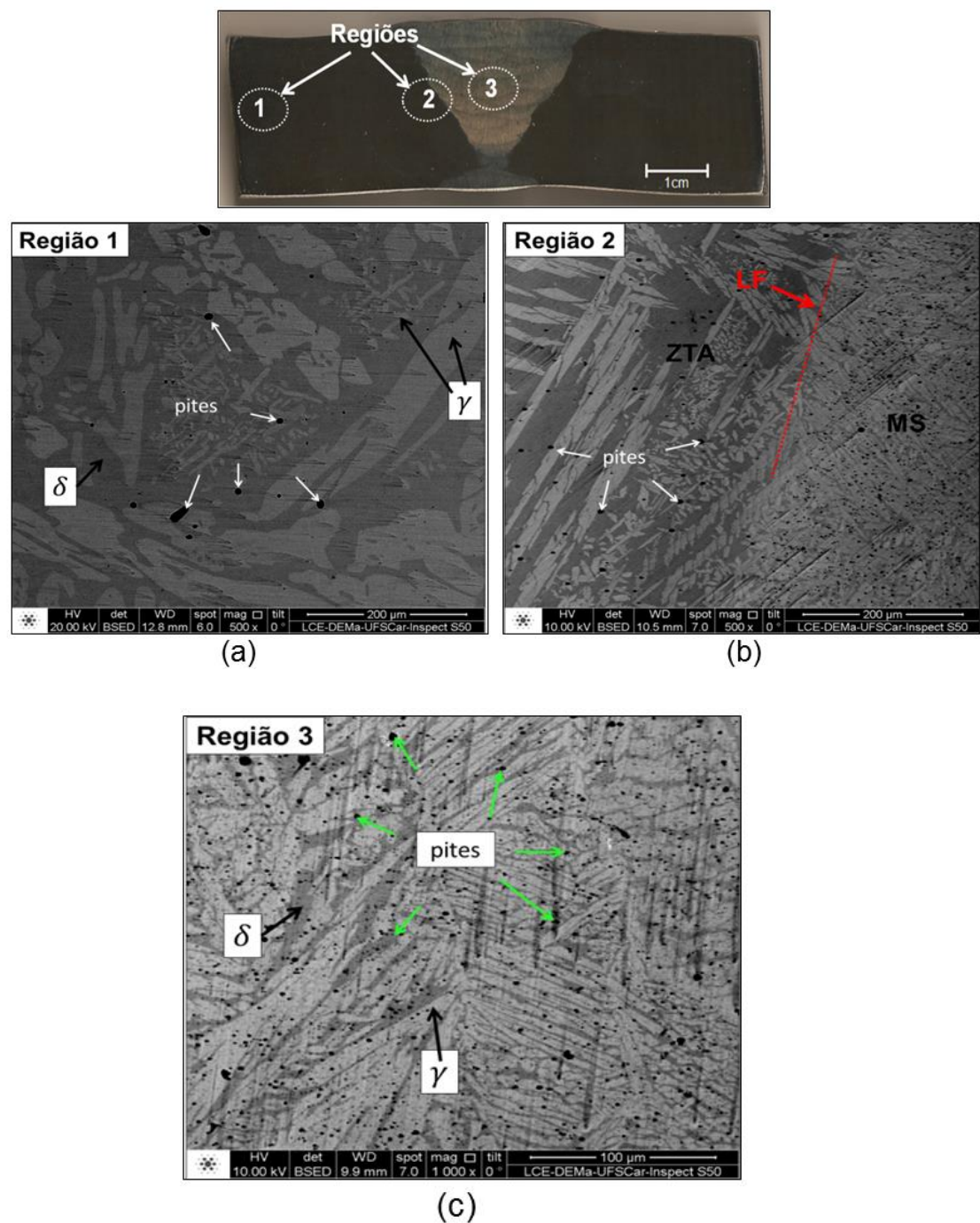


Figura 5.17 Imagens de MEV das microestruturas das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após o ensaio de polarização potenciodinâmica: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA e (c), região 3, MS.

### 5.3.2 Reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL – EPR) em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M + NaCl 0,5M + KSCN 0,01M a 40 °C

A Figura 5.18 mostra as curvas obtidas por EPR-DL das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem. O grau de sensitização ( $I_r/I_a \times 100$ ) e ( $Q_r/Q_a \times 100$ ) foi calculado para cada região e está apresentado na Tabela 5.8.

As curvas de EPR-DL na Figura 5.18 mostram que o MB e o MS não apresentaram pico de reativação, com  $I_r/I_a \times 100 \sim 0,20$  e 1,80. Por outro lado, uma reativação foi observada na ZTA, resultando em um grau de sensitização de ( $I_r/I_a \times 100$ )  $\sim 10,29$ . Os valores de  $Q_r/Q_a$  acompanham os valores de  $I_r/I_a$ .

Tabela 5.6 Parâmetros ( $I_r/I_a$ ) $\times 100$  e ( $Q_r/Q_a$ ) $\times 100$  das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.

Região / Parâmetro	Região 1 (MB)	Região 2 (ZTA)	Região 3 (MS)
$I_r/I_a \times 100$	$0,20 \pm 0,08$	$10,29 \pm 1,78$	$1,80 \pm 0,27$
$Q_r/Q_a \times 100$	$5,37 \pm 0,92$	$18,06 \pm 0,02$	$7,78 \pm 2,09$

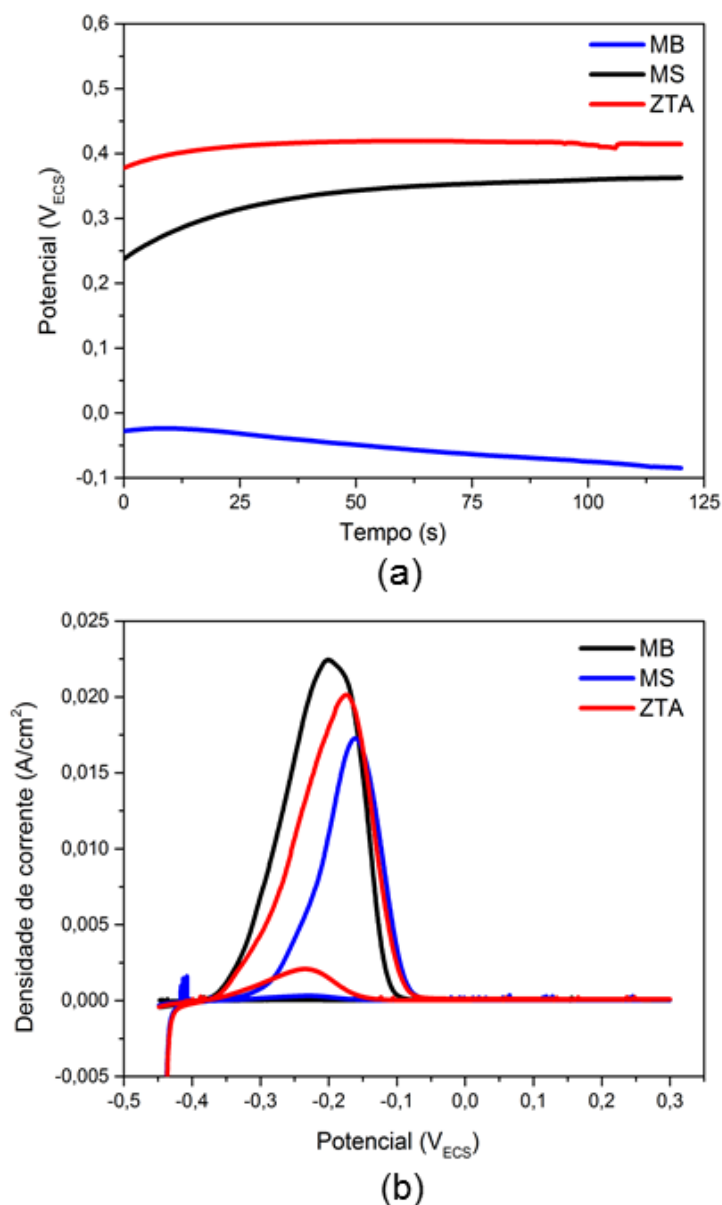


Figura 5.18 EPR-DL das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico após o processo de soldagem.

As microestruturas das regiões 1, 2 e 3 estão apresentadas na Figura 5.19. Na região do MB, Figura 5.19 (a), não foi observado ataque na fase ferrítica e nas interfaces  $\delta/\gamma$ . Na ZTA, conforme Figura 5.19 (b), (c) e (d), observou-se um ataque significativo na interface  $\delta/\gamma$  à medida que se aproxima da linha de fusão (LF). A microestrutura do MS, Figura 5.19 (e), não é possível observar um ataque visível por MO.



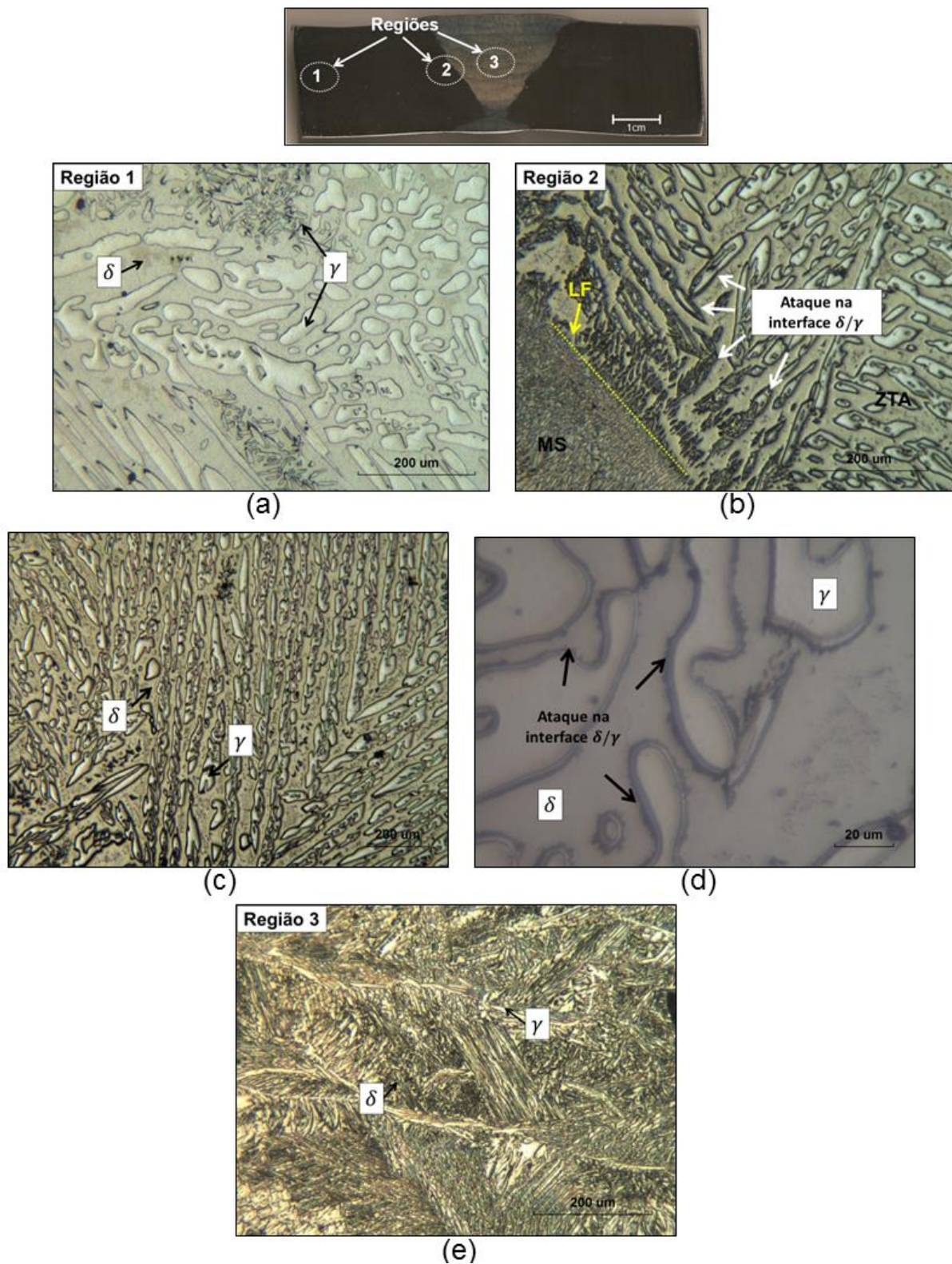


Figura 5.19 Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada sem tratamento térmico, após o EPR – DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS.

As microestruturas das regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem foram observadas no MEV, Figura 5.20, e as composições químicas obtidas por EDX estão apresentadas na Tabela 5.9.

Na microestrutura do MB, Figura 5.20 (a), não se observou ataque significativo nessa região. Na Figura 5.20 (b), pites pequenos foram observados na fase austenítica, não sendo visível um ataque na interface  $\delta/\gamma$ . Na região da ZTA, a microestrutura da Figura 5.20 (c) e (d) apresentou um ataque na interface  $\delta/\gamma$ , o que justifica o grau de sensitização, além de pites maiores nesse local. A microestrutura mais refinada do MS, com maior quantidade de austenita foi observada na Figura 5.20 (e) e (f), com poucos pites e sem um ataque visível, principalmente nos contornos de grão.

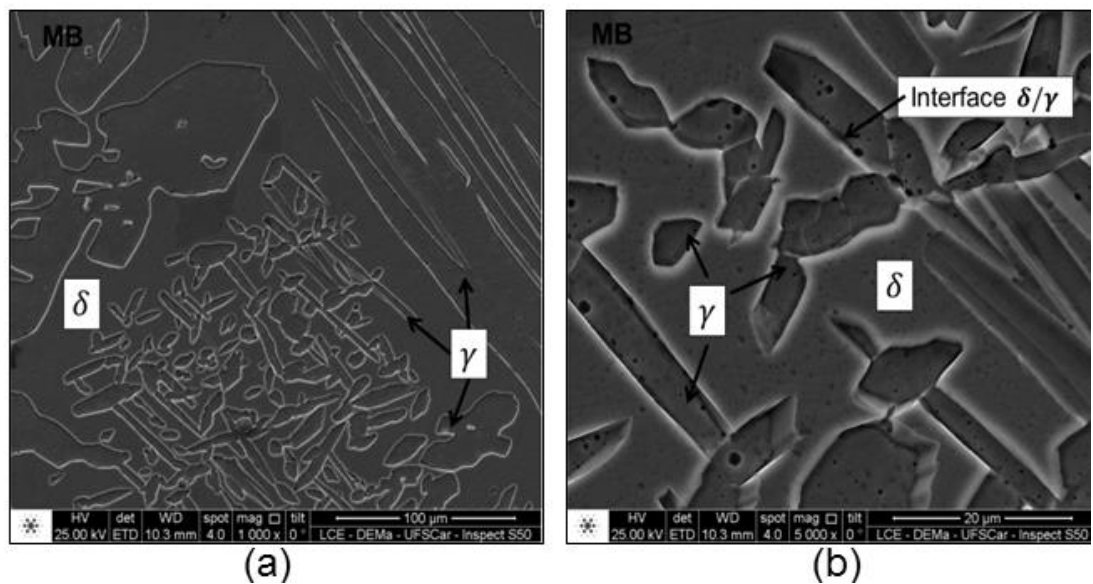


Figura 5.20 Imagens de MEV das diferentes regiões da junta soldada, após o EPR – DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS.

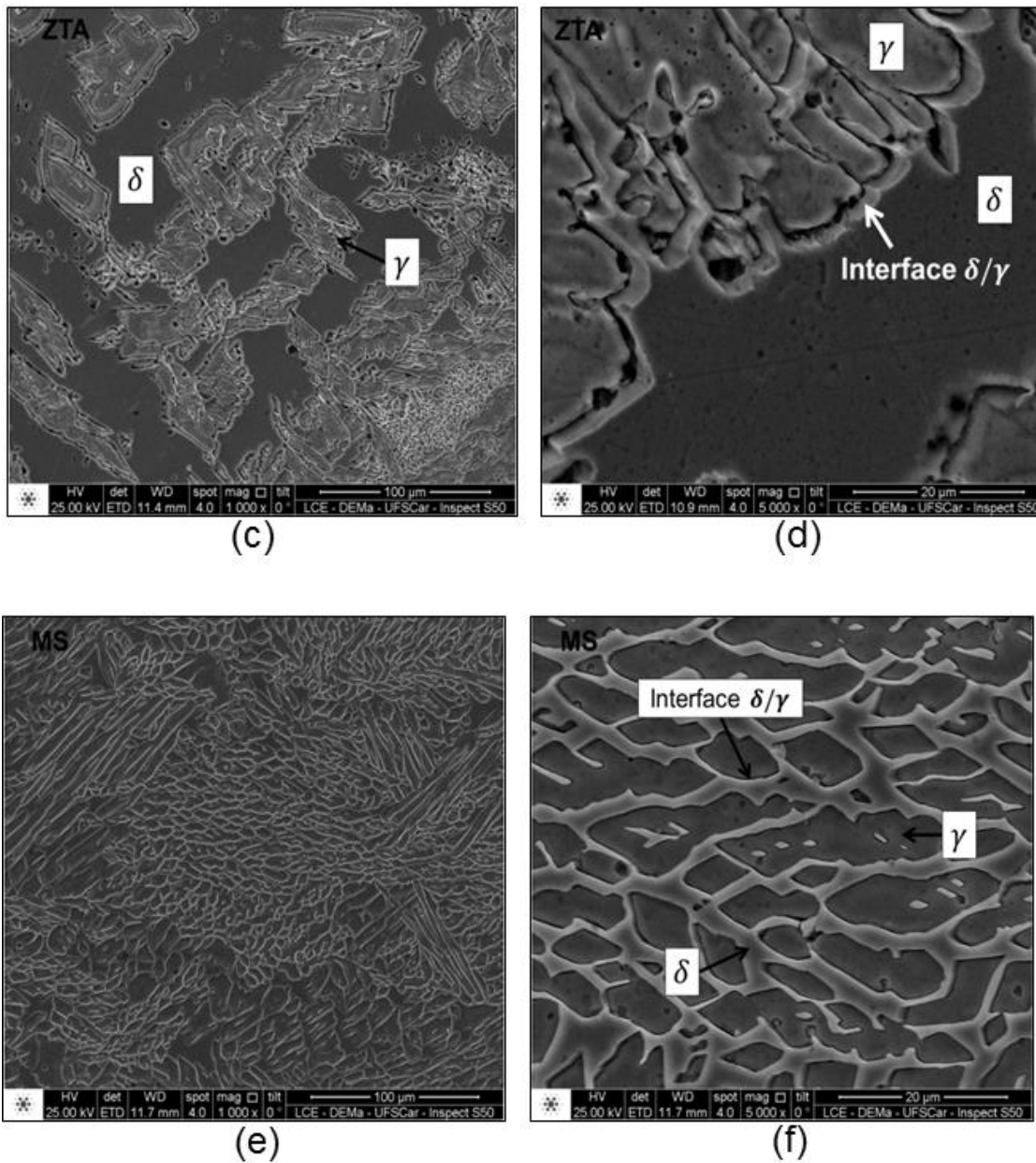


Figura 5.20 (continuação) Imagens de MEV das diferentes regiões da junta soldada, após o EPR – DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS.

De acordo com a Tabela 5.9, a composição química das fases ferrita e austenita, assim como da interface  $\delta/\gamma$  não apresentou uma variação significativa dos teores de Cr e Mo nas diferentes regiões da junta soldada. Em geral, a ferrita apresentou maiores teores de Cr e Mo, enquanto que a austenita, o teor de Ni é maior. Comparando o MB e o MS, houve uma maior



quantidade de Ni e Mo no MS, uma vez que o eletrodo revestido utilizado foi um super duplex.

Tabela 5.7 Composição química obtida por EDX das regiões da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, após o ensaio de EPR – DL.

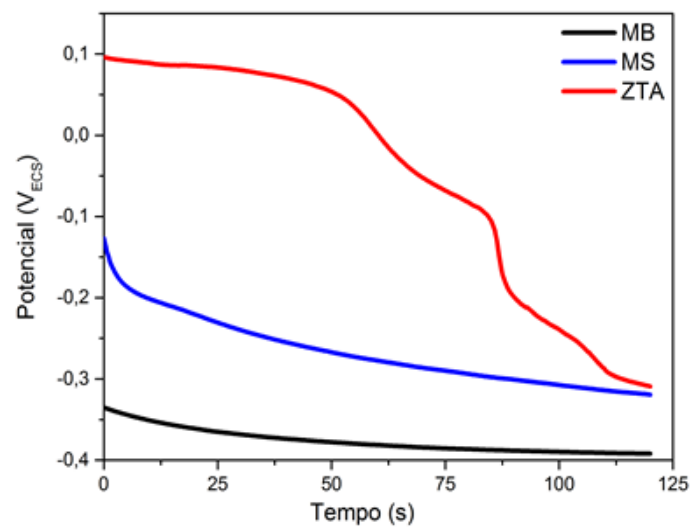
Região	P	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W	
MB	$\delta$	0,13	-	26,42	0,66	62,40	5,18	0,02	2,73	2,47
	$\gamma$	0,14	-	23,11	1,04	64,65	7,21	0,03	1,79	2,18
	$\delta/\gamma$	0,12	0,23	25,32	1,01	63,02	5,51	0,22	2,03	2,54
ZTA	$\delta$	0,18	0,12	28,60	1,11	57,45	6,45	0,24	4,02	1,96
	$\gamma$	0,16	0,03	25,51	1,20	58,95	9,38	0,16	2,81	1,82
	$\delta/\gamma$	0,16	0,07	27,96	0,84	57,32	6,83	0,12	4,35	2,35
MS	$\delta$	0,10	-	27,36	1,12	58,12	7,97	0,20	3,69	1,47
	$\gamma$	0,16	-	25,05	1,12	58,37	10,17	0,30	3,63	1,55
	$\delta/\gamma$	0,13	-	31,24	1,54	52,23	5,74	-	6,98	2,18

A Figura 5.21 mostra as curvas obtidas por EPR-DL das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem. O grau de sensitização ( $I_r/I_a \times 100$ ) e ( $Q_r/Q_a \times 100$ ) foi calculado para cada região e está apresentado na Tabela 5.6.

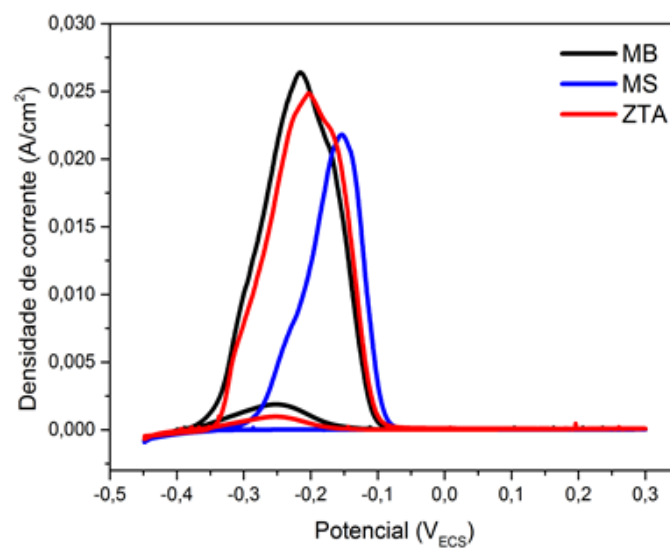
De acordo os resultados, observa-se que a região do MS não apresentou pico de reativação, o que indica a ausência de precipitação de fases ricas em Cr. Nas regiões do MB e da ZTA, uma reativação foi observada, indicando a presença de precipitados ricos em Cr, que justificam o grau de sensitização elevado de aproximadamente 6,97 e 3,93, respectivamente. Quando a relação entre as máximas densidades de corrente ( $I_r/I_a \times 100 > 1$ ), o material é considerado sensitizado [18]. Os valores de ( $Q_r/Q_a \times 100$ ) acompanharam os resultados obtidos pela relação entre as máximas densidades de corrente, podendo ser utilizados para avaliar o grau de sensitização dos AID.

Tabela 5.8 Parâmetros  $(I_r/I_a) \times 100$  e  $(Q_r/Q_a) \times 100$  das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico após o processo de soldagem.

Região / Parâmetro	Região 1 (MB)	Região 2 (ZTA)	Região 3 (MS)
$I_r/I_a \times 100$	$6,97 \pm 0,13$	$3,93 \pm 0,28$	$0,01 \pm 0,001$
$Q_r/Q_a \times 100$	$8,53 \pm 0,07$	$7,36 \pm 0,49$	$2,92 \pm 0,70$



(a)



(b)

Figura 5.21 Curvas de potencial de circuito aberto e de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo das diferentes regiões da junta soldada de com tratamento térmico pós-soldagem.

As imagens das microestruturas das regiões 1, 2, e 3, que correspondem ao MB, ao MS e à ZTA da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem, obtidas por MO, após o ensaio de EPR-DL estão apresentadas na Figura 5.22.

Observando a microestrutura do MB, Figura 5.22 (a), notou-se um ataque na ferrita, evidenciando os contornos  $\delta/\delta$ . Na ZTA, o ataque foi observado na interface  $\delta/\gamma$ , como indicado na Figura 5.22 (b), (c) e (d). A região 3, Figura 5.22 (e), o MS não apresentou nenhum ataque possível de ser detectado pelas imagens.

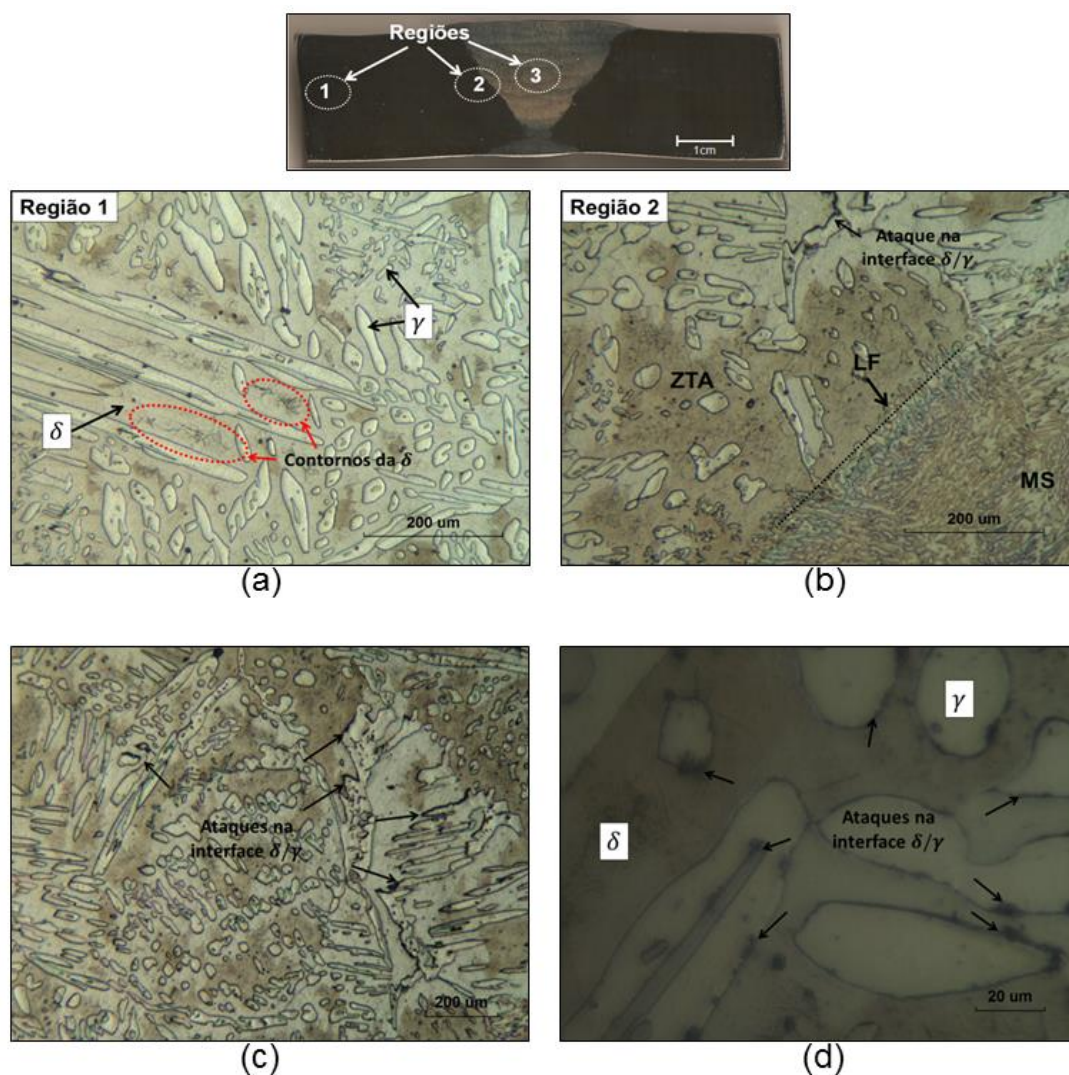


Figura 5.22 Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após o EPR - DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, denominada de ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS.

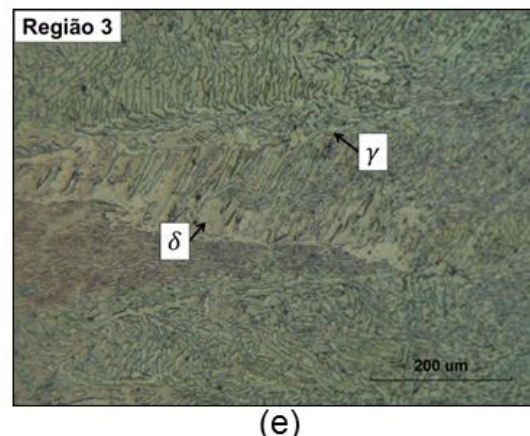


Figura 5.22 (continuação) Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após o EPR – DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, denominada de ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS.

As imagens da microestrutura das regiões 1 e 2, sensitizadas, foram obtidas por MEV e estão apresentadas na Figura 5.23. Na Tabela 5.8 estão apresentadas as composições obtidas por EDX na ferrita, na austenita e na interface  $\delta/\gamma$ . O ataque na fase ferrítica no MB foi observado na Figura 5.20 (a) e (b). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.7, não houve uma variação significativa na composição das fases ferrita e austenita, assim como no contorno da interface  $\delta/\gamma$ .

A Figura 5.20 (c), (d) e (e) apresenta a microestrutura da ZTA, onde se observou o ataque na interface  $\delta/\gamma$ . De acordo com a composição química da Tabela 5.8, essa interface apresentou teor de Cr e Mo superior quando comparado à mesma região no MB, o que sugere que o grau de sensitização observado ( $I_r/I_a \times 100 \sim 3,93$ ) pode estar relacionado aos precipitados nos contornos.

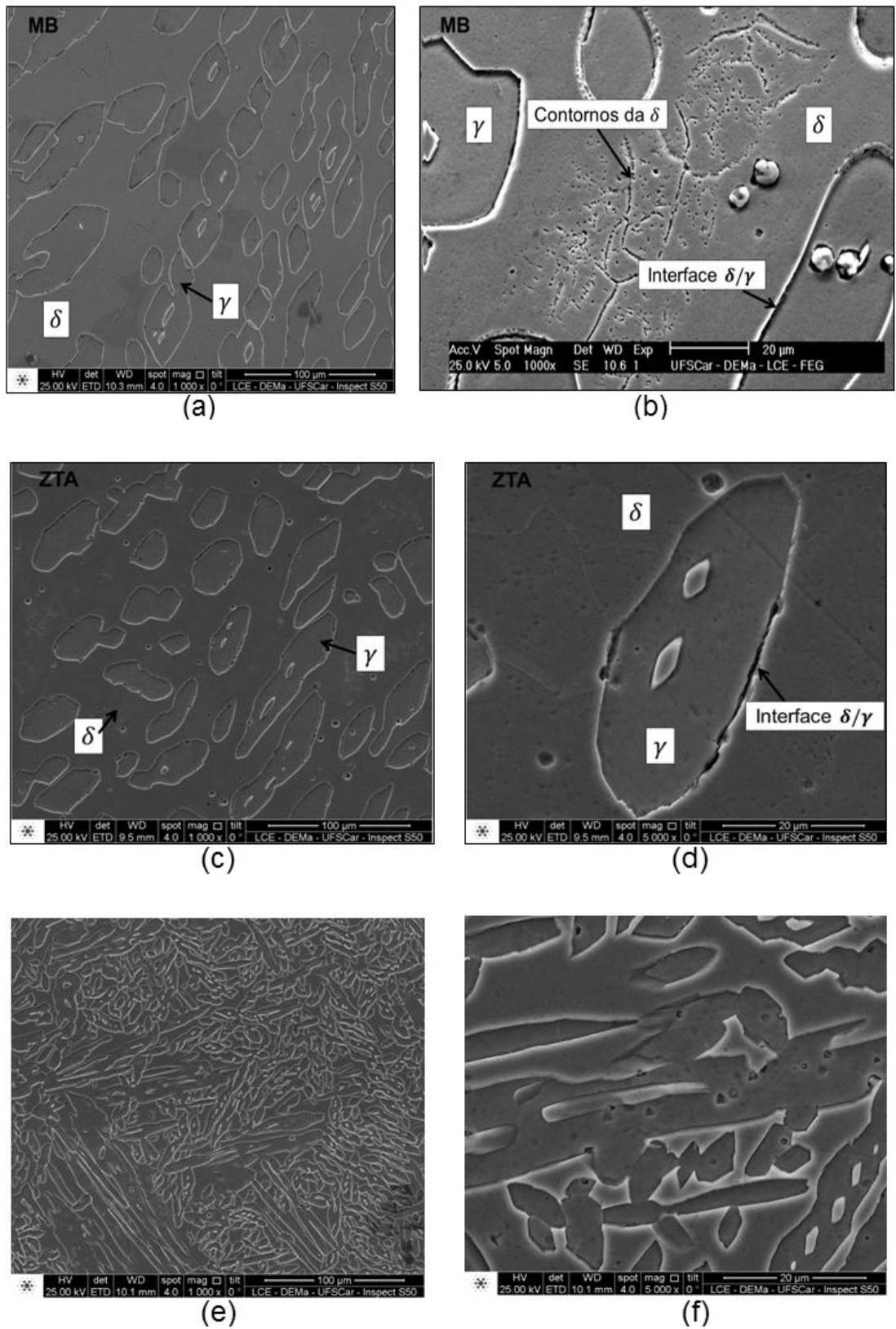


Figura 5.23 Imagens de MEV das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico após o EPR - DL: (a) região 1, MB; (b) região 2, ZTA, (c) e (d) ZTA em maior ampliação e (e), região 3, MS.

A reativação do MB ocorreu devido ao ataque na fase ferrítica, sendo que na ZTA, a região mais susceptível foi a interface  $\delta/\gamma$ . Considerando que a ferrita apresenta maior quantidade de Cr e Mo, o ataque nessa fase é mais prejudicial que na interface  $\delta/\gamma$  da ZTA. Além disso, como a ZTA apresenta grãos maiores quando comparado ao MB, o ataque nos contornos  $\delta/\delta$  nessa região é menor.

Tabela 5.9 Composição química determinada por EDX das regiões da junta soldada com tratamento térmico pós-soldagem, após o ensaio de EPR – DL.

Região	P	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W	
MB	$\delta$	0,12	0,08	27,67	0,84	62,42	5,04	0,15	1,74	1,93
	$\gamma$	0,26	0,04	24,29	0,99	64,11	7,31	0,09	1,13	1,78
	$\delta/\gamma$	0,21	0,26	25,6	0,81	62,77	7,14	0,17	1,57	1,47
ZTA	$\delta$	0,15	0,22	27,50	0,95	62,80	5,01	0,04	1,57	1,75
	$\gamma$	0,17	-	24,14	1,04	63,95	7,55	0,05	0,16	0,05
	$\delta/\gamma$	0,21	0,16	27,63	0,89	61,87	4,61	0,08	2,41	2,15

### 5.3.3 Efeito do tratamento térmico após o processo de soldagem no comportamento eletroquímico da junta soldada

Os resultados obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos mostraram que o tratamento térmico influenciou no grau de sensibilização, entretanto, não promoveu variação no potencial de pites da junta soldada, como mostram as Figuras 5.24 e 5.25, que comparam o comportamento das diferentes regiões da junta sem e com tratamento térmico pós-soldagem.

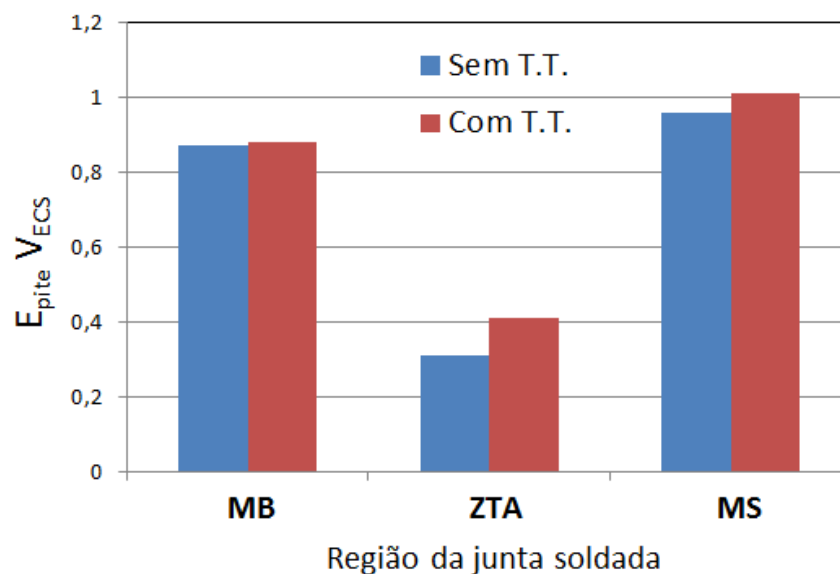


Figura 5.24 Valores de  $E_{\text{pite}}$  do MB, do MS e da ZTA da junta soldada sem e com tratamento térmico pós-soldagem.

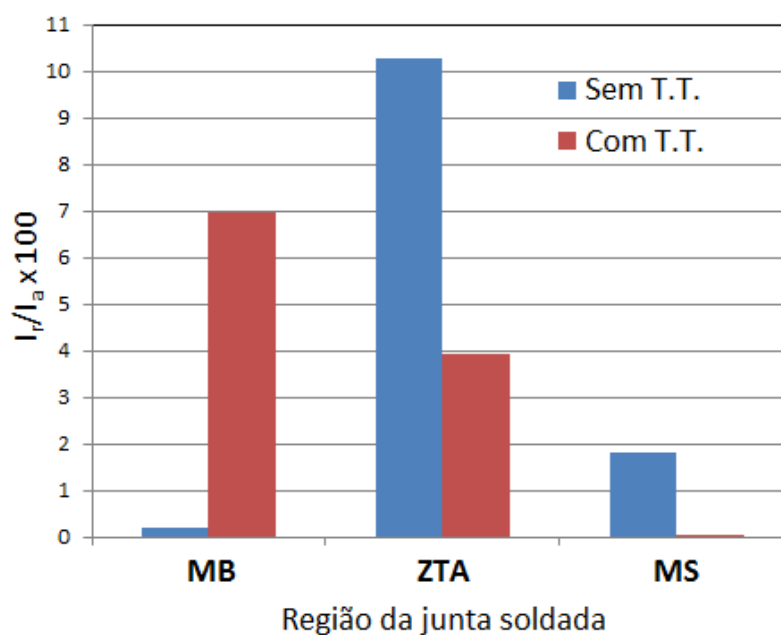


Figura 5.25 Valores de  $(I_f/I_a) \times 100$  do MB, do MS e da ZTA da junta soldada sem e com tratamento térmico pós-soldagem.

A ZTA foi a região da junta que apresentou o menor potencial de pites ( $E_{\text{pite}}$ ) e maior grau de sensitização. Essa região apresentou uma maior quantidade de ferrita e grãos maiores quando comparada ao MB e ao MS. A

ZTA, na condição sem tratamento térmico, apresentou grau de sensitização superior à mesma região da junta que recebeu tratamento térmico, indicando que no tratamento térmico ocorreu a dissolução de fases que se formaram durante o processo de soldagem [18].

Os pites nuclearam preferencialmente na interface  $\delta/\gamma$  e na fase ferrítica, como observado também por Deng e colaboradores [8], que atribuíram à fase ferrítica o local preferencial de nucleação de pites a temperaturas acima de 600 °C, devido à precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Com o tratamento térmico, a razão entre as fases na ZTA é reestabelecida, com o aumento da quantidade de austenita.

De acordo com a literatura, o aumento da fração volumétrica da ferrita faz com que o Cr e o Mo fiquem mais diluídos nessa fase, reduzindo o PREN [72]. Entretanto, Ha e colaboradores [73] observaram que quando a fração volumétrica da ferrita está em torno de 63%, um menor  $E_{\text{pite}}$  é observado, enquanto que, para a fração volumétrica até 57% dessa fase, maior é o  $E_{\text{pite}}$ .

O MB apresentou um aumento no grau de sensitização com o tratamento térmico, que foi atribuído ao ataque na fase ferrítica e nos contornos  $\delta/\delta$ . O efeito da temperatura de tratamento térmico foi avaliado por Cervo e colaboradores [56, 57] no aço inoxidável super duplex UNS S32750. Os autores observaram que a ferrita é a fase mais susceptível à corrosão por pite, no MB e no MS, devido ao menor PREN. O aumento da temperatura de tratamento eleva a fração volumétrica da ferrita, aumentando a dissolução de Cr e Mo, e com isso, ocorre a redução do PREN dessa fase, levando à corrosão seletiva. O maior  $E_{\text{pite}}$  do MB na condição isenta de tratamento térmico pode ser obtido a partir da solubilização a 1070 °C antes do processo de soldagem.



#### 5.4 Ensaio de imersão em cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ )

A solução de  $\text{FeCl}_3$  após 24h de imersão da junta soldada, nas condições sem e com tratamento térmico é observado na Figura 5.26. A solução da junta sem tratamento térmico após a soldagem (como soldado) apresentou uma coloração mais escura que a junta tratada termicamente, indicando uma maior corrosão generalizada.



Figura 5.26 Ensaio de imersão em  $\text{FeCl}_3$  após 24 h a 50 °C.

Após a retirada dos corpos de prova das juntas da solução de  $\text{FeCl}_3$ , observou-se que a região próxima à LF da junta sem tratamento térmico apresentou um ataque visível a olho nu, como visto na Figura 5.27.

As taxas de corrosão dos corpos de prova da junta soldada foram calculadas de acordo com a equação 4.1 e estão apresentadas na Tabela 5.10. Após 24h de imersão, a junta sem tratamento térmico apresentou uma taxa de corrosão de 228,89  $\text{g/m}^2\cdot\text{dia}$ , enquanto que a junta tratada termicamente pós-soldagem apresentou uma taxa de 97,73  $\text{g/m}^2\cdot\text{dia}$ , resultado semelhante ao obtido por Cervo e colaboradores [57]. Após 48h de

imersão, a taxa de corrosão da junta nas duas condições se tornou bem próxima.

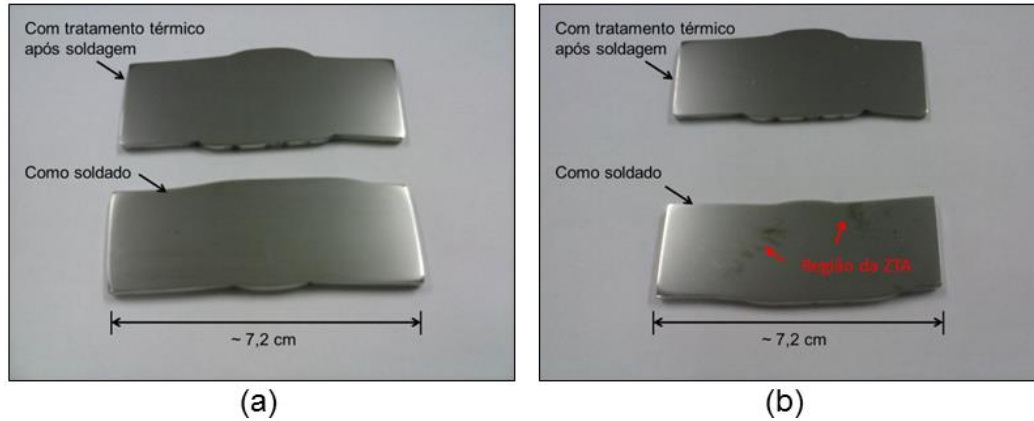


Figura 5.27 Corpos de prova da junta soldada: (a) antes e (b) após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 24 h a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 5.10 Valores da taxa de corrosão da junta soldada sem e com tratamento térmico após ensaio de imersão a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Condição	$A_s$ ( $\text{m}^2$ )	$P_i$ (g)	$P_f$ (g)		TC ( $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ )	
			24h	48h	24h	48h
Sem T.T.	0,0045	65	63,97	62,01	228,89	435,56
Com T.T.	0,0044	51,27	50,84	48,99	97,73	420,45

\*T.T. – Tratamento térmico pós-soldagem.

As microestruturas após o ensaio de imersão da junta soldada sem e com tratamento térmico, estão apresentadas nas Figuras 5.28 e 5.29. A partir da microestrutura da junta soldada sem tratamento térmico foi observado-se que o MB, Figura 5.28 (a), apresentou pites distribuídos em toda sua superfície. Na ZTA, Figura 5.28 (b), (c) e (d), notou-se um ataque ao longo da interface  $\delta/\gamma$ . No MS, Figura 5.28 (e), a superfície apresentou pites distribuídos por toda a superfície, não sendo possível também observar os pontos preferenciais desses.

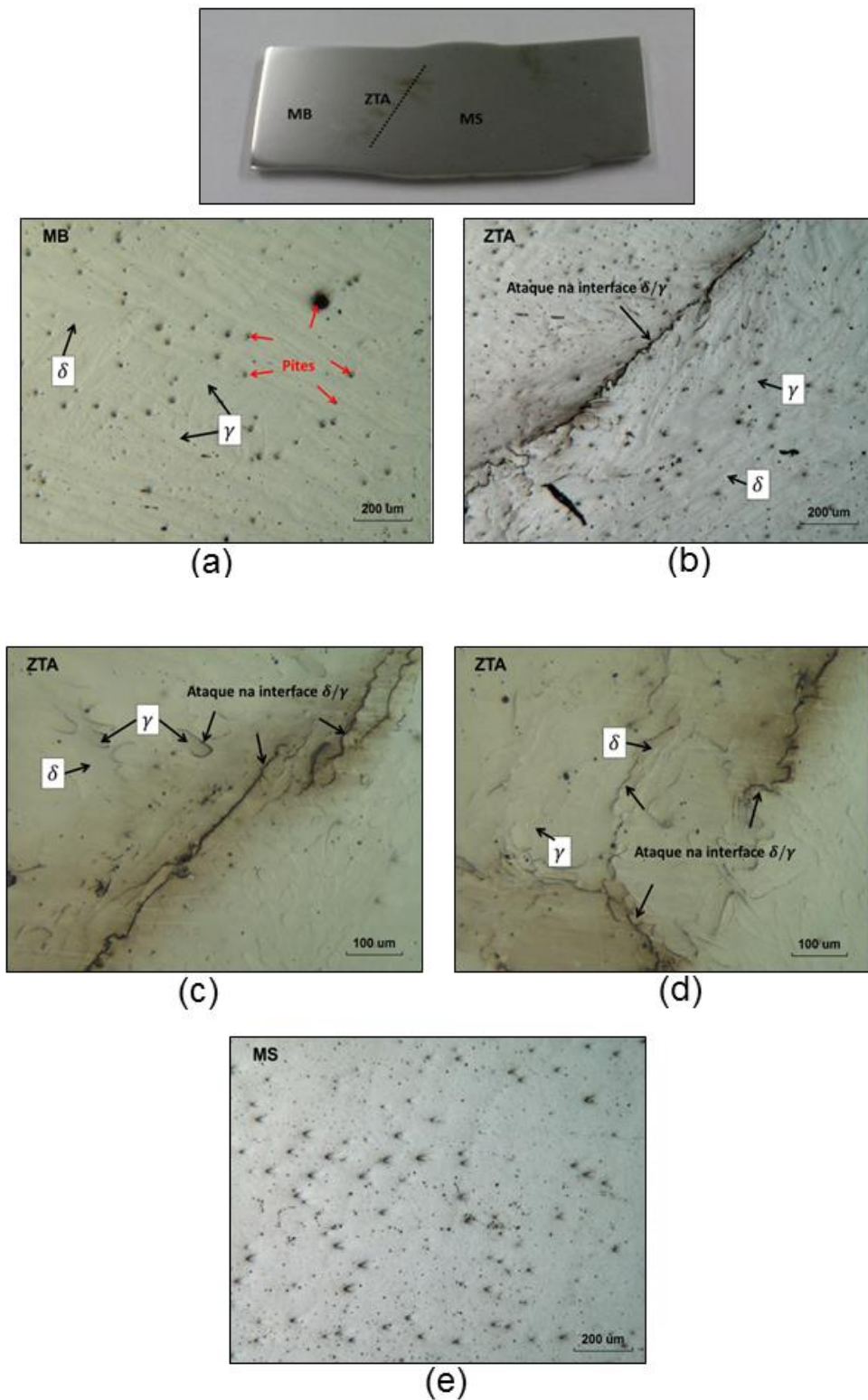


Figura 5.28 Imagens de MO das regiões da junta soldada sem tratamento térmico, após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 24 h a 50 °C: (a) MB; (b) ZTA e (c) MS.

No MB, Figura 5.29 (a), observou-se a presença de pites localizados preferencialmente nas interfaces  $\delta/\gamma$ . Na ZTA, Figura 5.29 (b), os pites estão localizados na mesma interface, enquanto que no MS, Figura 5.29 (c), poucos pites foram observados, não sendo possível definir a localização preferencial desses devido à microestrutura refinada.

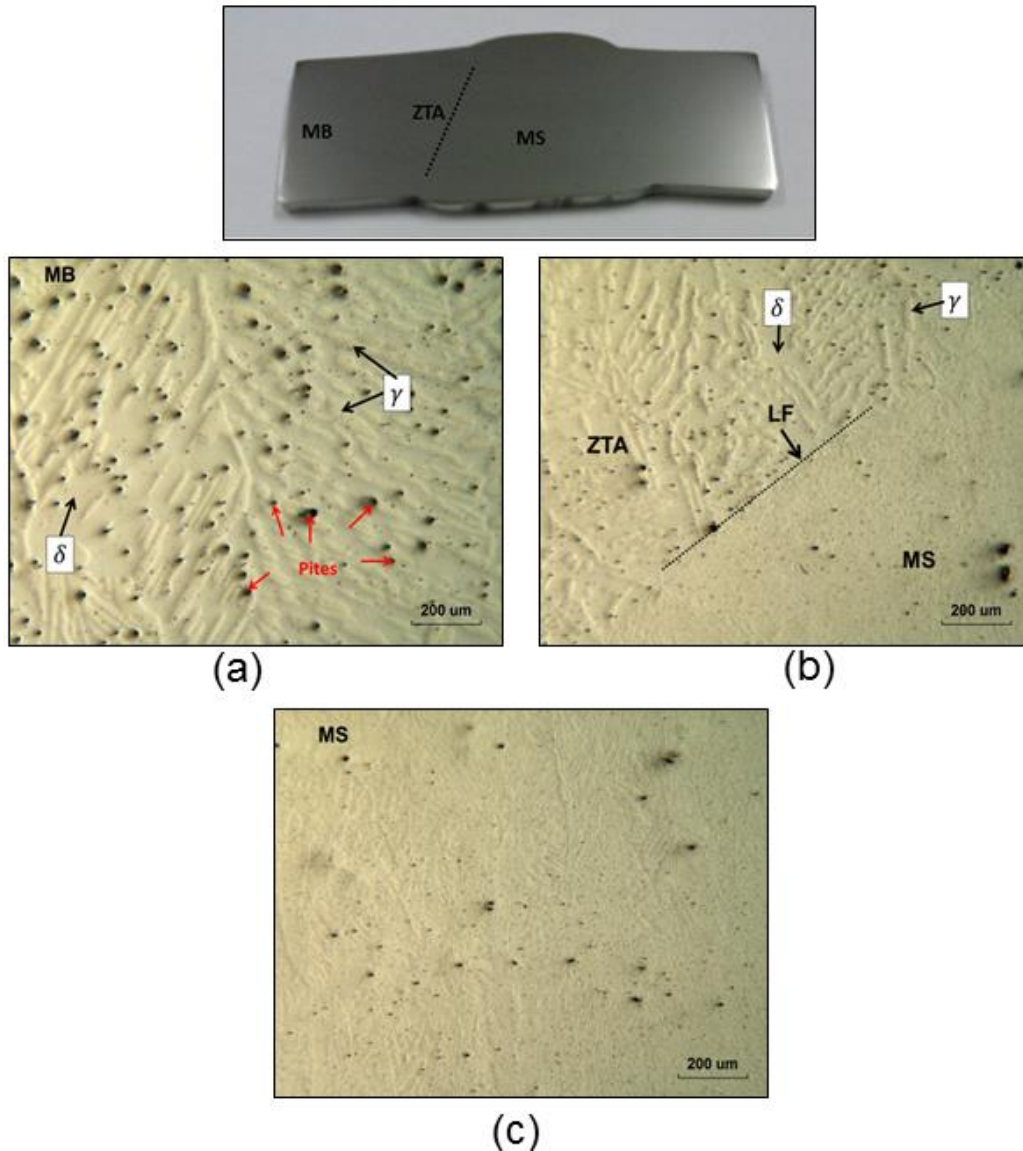


Figura 5.29 Imagens de MO das diferentes regiões da junta soldada com tratamento térmico, após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 24 h a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ : (a) MB; (b) ZTA e (c) MS.

O ataque ao longo da interface  $\delta/\gamma$  na ZTA, Figura 5.30, da junta sem tratamento térmico foi avaliado por meio de MEV/EDX.

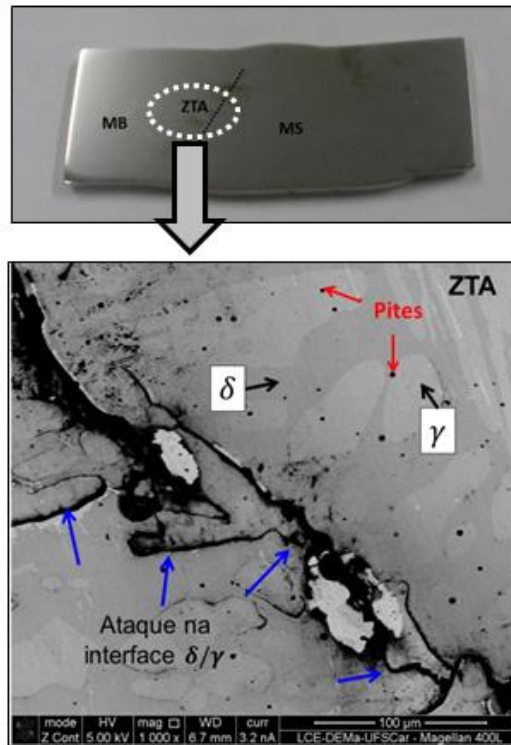


Figura 5.30 Imagens de MEV da ZTA após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 24 h a 50 °C.

As imagens de MEV por BSE/SE da região com o ataque na interface  $\delta/\gamma$  estão apresentadas na Figura 5.31 de (a) a (d). As composições químicas nos pontos (a, b, c, d e e) indicados nas imagens são apresentadas na Tabela 5.11. Observou-se nesses locais, um aumento nos teores de Cr e Mo, quando comparados à composição química determinada em uma região afastada da interface  $\delta/\gamma$ , citada como geral na Tabela 5.11. Isso se deve à formação de fases enriquecidas em Cr e Mo, que empobrecem as regiões adjacentes, levando à redução da resistência à corrosão da ZTA.



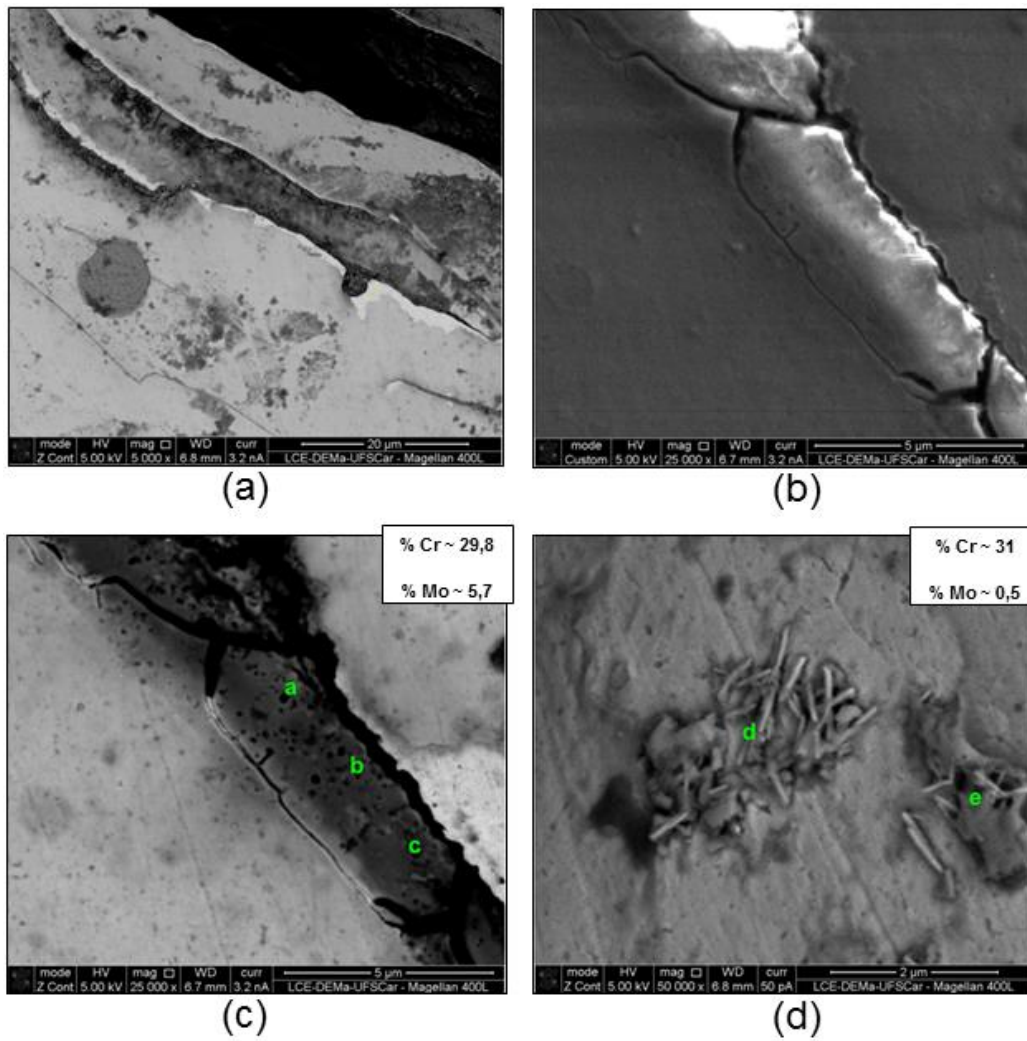


Figura 5.31 Imagens de MEV da interface  $\delta/\gamma$  na ZTA após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 24 h a  $50^\circ\text{C}$ : (a) BSE; (b) SE, (c) e (d) BSE.

Tabela 5.11 Composição química na ZTA obtida por EDX (% em peso).

Elemento	geral	a	b	c	d	e
C	0,62	2,02	1,90	1,34	1,22	1,13
N	0,50	0,33	0,35	0,34	1,62	0,10
Si	1,41	0,85	0,72	0,81	0,58	0,59
Mo	1,89	5,80	5,52	5,78	0,55	0,44
Cr	24,13	29,03	30,7	29,63	31,75	30,7
Mn	0,64	1,48	1,72	1,86	1,97	1,85
Fe	62,41	46,47	45,39	46,77	59,33	61,84
Ni	5,31	3,80	3,92	4,02	2,69	1,93

O aumento em Cr e Mo na interface  $\delta/\gamma$  sugere a precipitação das fases  $\chi$  e  $\sigma$ . Michalska e colaboradores [26] analisaram de forma quantitativa e qualitativa as fases  $\sigma$  e  $\chi$  do aço duplex 2205 após envelhecimento, sendo a presença dessas fases acompanhada de elevados teores de Cr e Mo, obtidos por EDX.

Na Figura 5.32 estão apresentadas as imagens da ZTA após 48 h de imersão em  $\text{FeCl}_3$  a 50 °C. Analisando a microestrutura obtida por MEV (BSE/SE), observou-se uma precipitação preferencial na interface  $\delta/\gamma$  (ponto g). De acordo com a composição obtida por EDX, esse precipitado possui um maior teor em Mo e C, menor em Cr, o que pode indicar a presença da fase  $\chi$ . A morfologia desse precipitado é semelhante à da microestrutura apresentada por Yang e colaboradores [16], após polarização em 3,5% NaCl. Na interface  $\delta/\gamma$  são identificadas a fase sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ), além de carbonetos e austenita secundária.

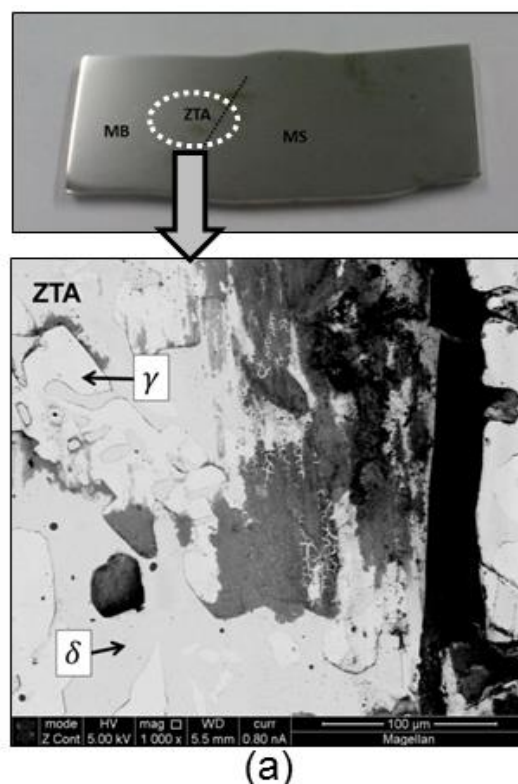


Figura 5.32 Imagens de MEV da ZTA sem tratamento térmico, após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 48 h a 50 °C: (a) BSE e (b), (c), (d) e (e) SE e BSE.

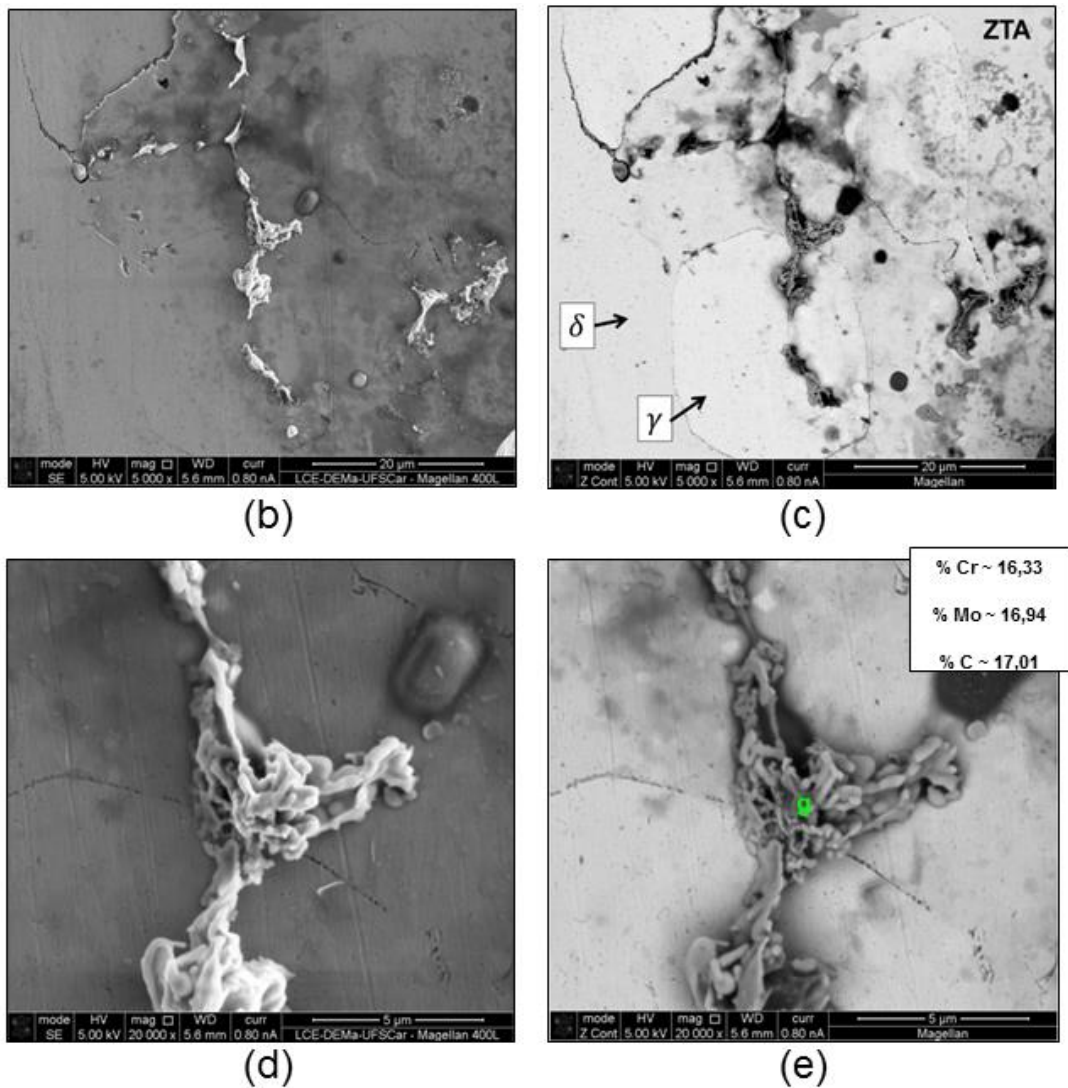


Figura 5.32 (continuação) Imagens de MEV da ZTA sem tratamento térmico, após imersão em  $\text{FeCl}_3$  por 48 h a 50 °C: (a) BSE e (b), (c), (d) e (e) SE e BSE.

Esses precipitados foram analisados por MET e EDX/MET, Figuras 5.33 e 5.34 e Tabelas 5.12 e 5.13. Na Figura 5.33 de (b) e (d) observou-se inclusões com formato arredondado provenientes de contaminação comum de Ti durante o processo de obtenção do AID (ponto 5 e 9). Precipitados (pontos 1, 2, 4, 7 e 8) com formatos irregulares e com teores de Cr e Mo superiores quando comparados às regiões distantes desses (pontos 3 e 6) foram observados. De acordo com composição por obtida por EDX, os pontos 3 e 6 apresentaram menor teor de Cr e Mo, e maior teor de Ni.



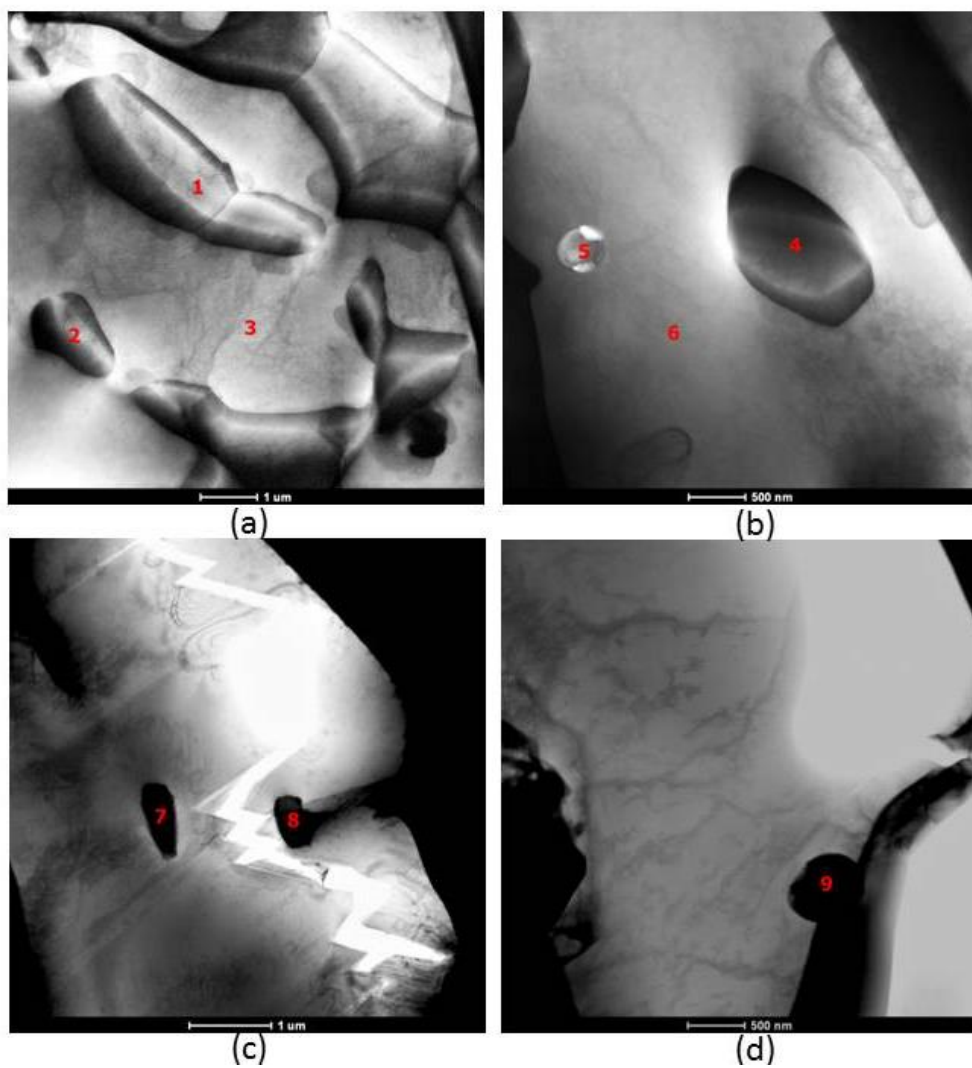


Figura 5.33 Imagens de MET (BF) das amostras da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem.

Tabela 5.12 Composição química da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, obtida por EDX (% em peso).

Regiões	% peso				
	Cr	Mo	Ni	N	Ti
1	33,38	4,55	4,06	-	-
2	32,12	3,67	4,04	0,86	-
3	27,45	2,00	8,84	-	-
4	29,69	3,48	4,92	2,44	-
5	23,61	0,83	3,71	5,78	3,66
6	24,44	2,29	8,80	-	-
7	26,99	3,84	5,04	4,16	-
8	28,25	3,61	5,09	1,70	-
9	28,97	1,59	4,05	3,61	3,14

Na Figura 5.34, os precipitados indicados possuem maior teor em Cr e Mo, como indicam as composições químicas determinadas nos pontos 10 e 11, apresentadas na Tabela 5.13.

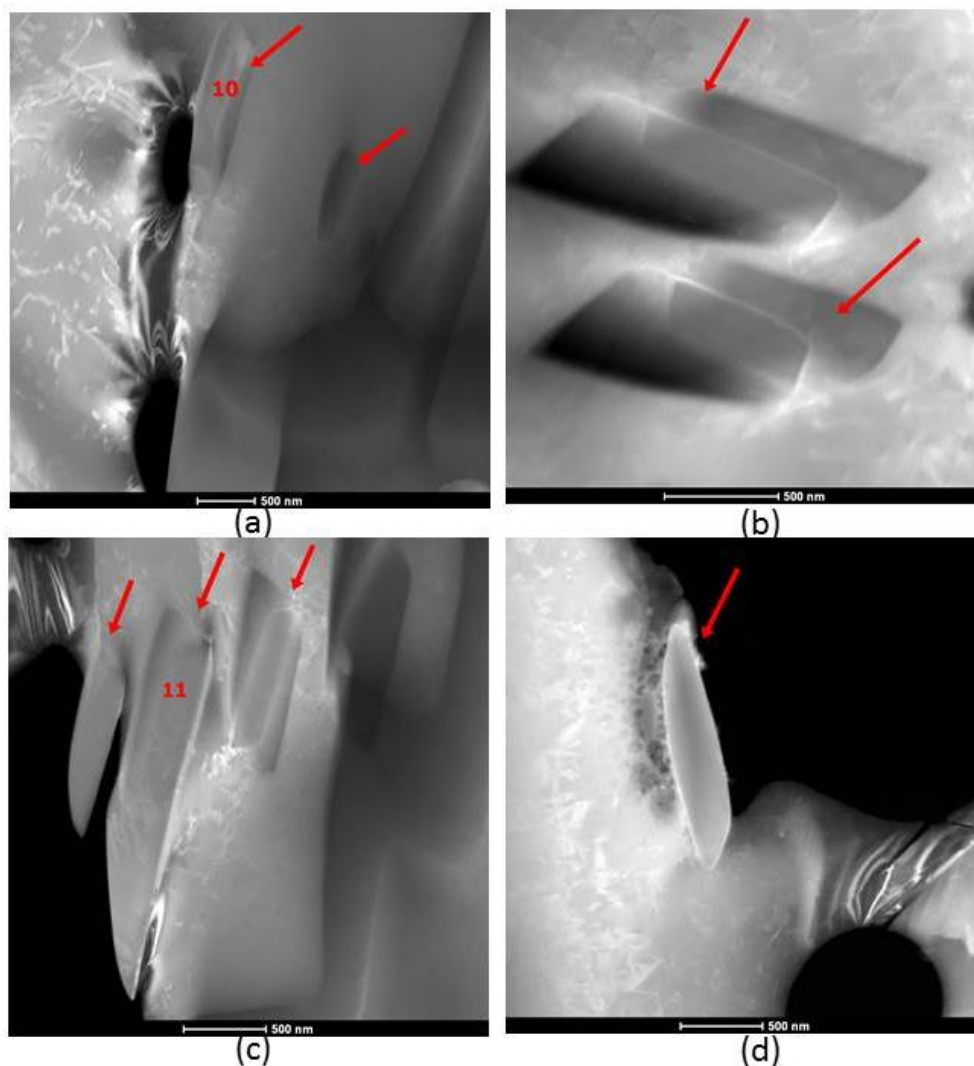


Figura 5.34 Imagens de MET (DF) dos precipitados na região da ZTA da junta soldada de AID sem tratamento térmico pós-soldagem.

Tabela 5.13 Composição química dos precipitados na ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem, obtida por EDX (% em peso).

Regiões	% peso			
	Cr	Mo	Ni	N
10	29,84	4,16	5,01	2,70
11	29,06	3,94	4,69	2,62

Um mapeamento por elementos foi realizado na ZTA, com precipitados (pontos 12 e 13), utilizando EDX/MET em função dos teores de Cr, Fe, Mo,

Ni, N e O (Figura 5.35). No mapeamento, as regiões que compreendem os precipitados apresentaram destacados os elementos Cr, Fe e Mo, quando comparados à região mais afastada a esses, como no ponto 14, cuja composição está apresentada na Tabela 5.14. A composição nos pontos 12 e 13 são semelhantes à composição dos precipitados observados nas Figuras 5.33 e 5.34.

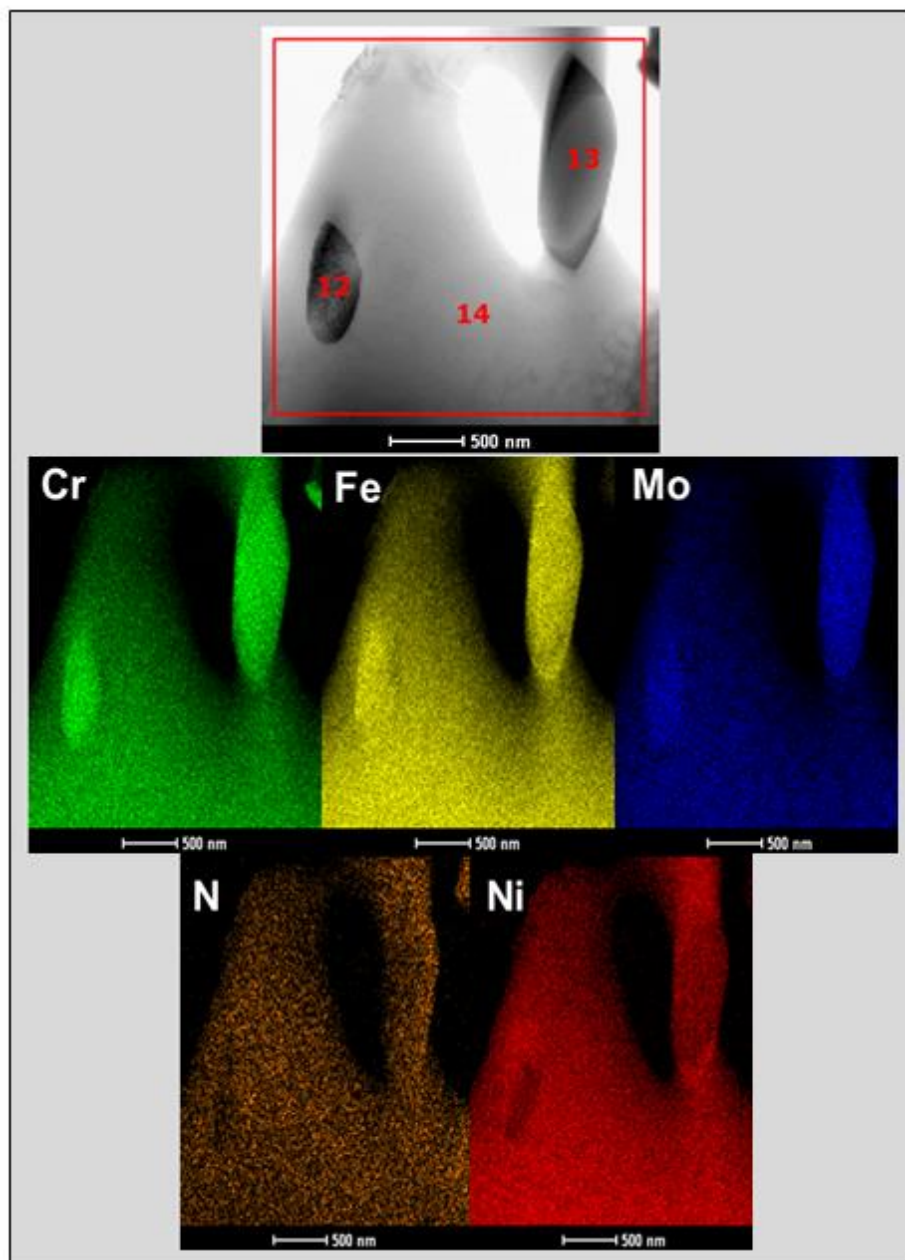


Figura 5.35 Mapeamento por elementos da ZTA da junta soldada sem tratamento térmico pós-soldagem por EDX/MET.

Tabela 5.14 Composição química obtida por EDX da região da ZTA da junta sem tratamento térmico pós-soldagem.

Regiões	% peso			
	Cr	Mo	Ni	N
12	29,47	4,58	3,82	3,23
13	28,81	4,51	4,48	3,33
14	22,57	2,56	9,31	3,58

De acordo com as microestruturas observadas por MEV e MET, em conjunto com as composições químicas determinadas por EDX, há indícios de que as precipitações observadas na ZTA correspondem à fase sigma, responsável pelo baixo  $E_{\text{pite}}$  e elevado grau de sensitização [74], além da austenita secundária [16, 75]. As regiões ao redor da fase sigma, empobrecidas em Cr e Mo são locais propícios à quebra do filme passivo e à nucleação de pites [76]. A quantidade reduzida desses precipitados está relacionada ao tamanho de grão da ferrita na ZTA, uma vez que a decomposição da ferrita em fases deletérias aumenta com a redução do tamanho de grão, como visto por Pardal e colaboradores [77]. Entretanto, a quantidade desses precipitados não influenciou nas propriedades mecânicas, uma vez que nos ensaios de dureza e de impacto na ZTA, não foram observados resultados que indicassem a fragilização devido à presença dessa fase intermetálica.

Para investigar as hipóteses sobre as fases precipitadas na ZTA da junta soldada, os difratogramas das regiões indicadas pelos pontos 12, 13 e 14 foram indexados a partir das informações cristalográficas da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), por meio do software *Jems32*. As fases utilizadas para as indexações dos difratogramas estão apresentadas na Tabela 5.15. Os pontos 12 e 13 apresentam estrutura cristalina compatível com a fase sigma e o ponto 14, uma estrutura cristalina compatível a da austenita, que devido ao menor teor em Cr e Mo e com aumento de Ni, indica ser a  $\gamma_2$  (Tabela 5.14), resultantes da decomposição

eutetóide da ferrita ( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ), como mostram os espectros de EDX e os difratogramas dessas regiões, Figura 5.36.

Tabela 5.15 Principais fases utilizadas nas indexações dos precipitados formados na ZTA da junta soldada.

	Estrutura cristalina e parâmetro de rede (nm)	Composição típica	Ficha ICSD
Austenita ( $\gamma$ )	CFC $a = 0,3610$	Fe	53803
Ferrita ( $\delta$ )	CCC $a = 0,2859$	Fe	280055
Nitreto de Cr	Hexagonal $a = 4752$	$\text{Cr}_2\text{N}$	67400
	CFC $a = 0,4144$	CrN	37412
Sigma ( $\sigma$ )	TCC $a=0,8839$	$(\text{Fe, Ni})_x(\text{Cr, Mo})_y$	102759
Chi ( $\chi$ )	CCC $a = 0,8920$	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ $(\text{Fe,Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$	102758

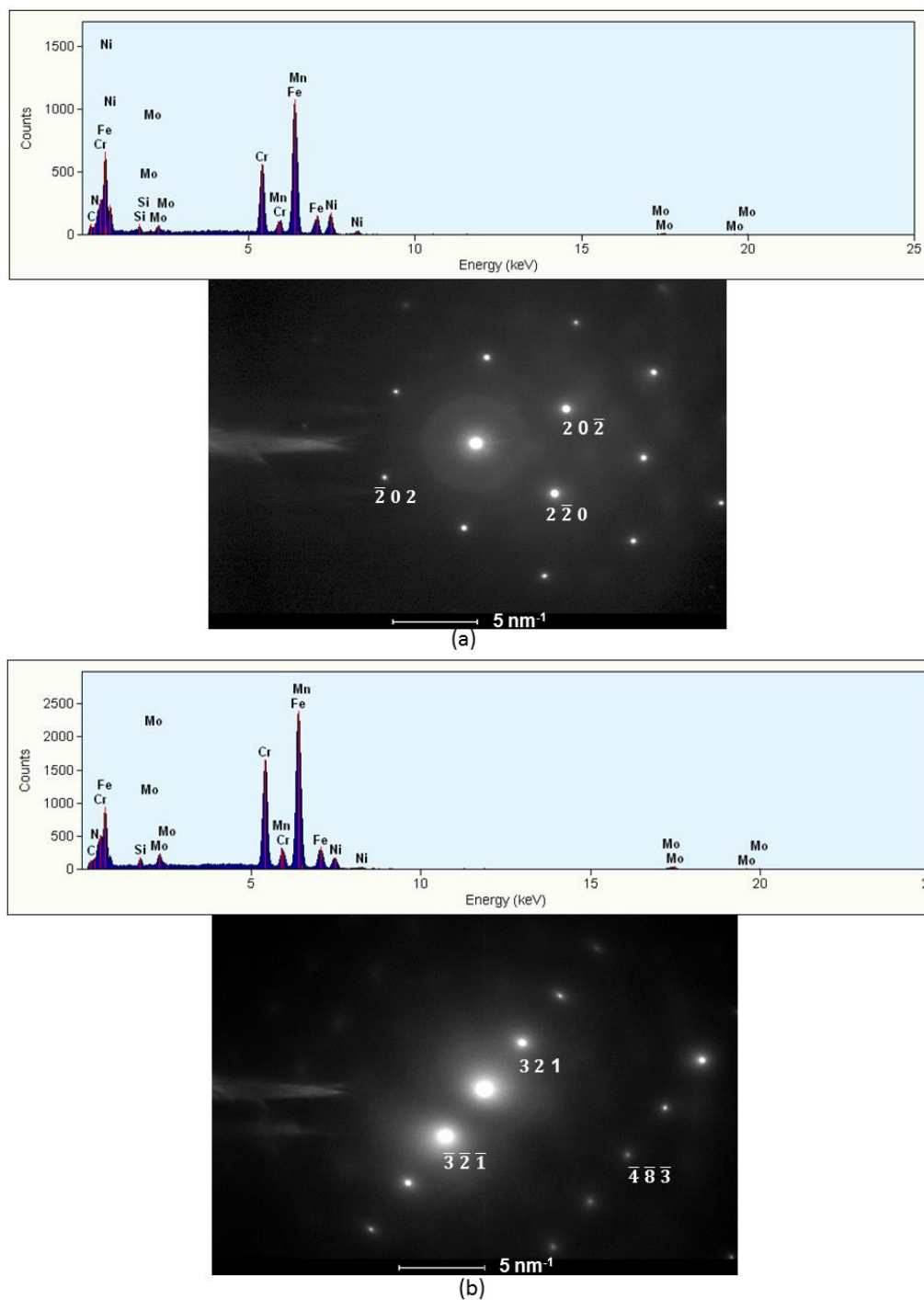


Figura 5.36 Espectros da análise de EDX e difratogramas das fases (a) austenita próximo ao eixos de zona  $[1\ 1\ 1]$  e (b) sigma próximo ao eixo da zona  $[14\ 5\ 32]$ .





## 6 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos, foi possível concluir que:

- A variação microestrutural ao longo da junta soldada, resultante dos ciclos térmicos envolvidos no processo de soldagem, influenciou no potencial de pites, no grau de sensitização, na dureza e na tenacidade do aço inoxidável duplex.
- Foi identificada uma tendência de fragilização da fratura em ensaios de impacto Charpy com entalhe localizado na ZTA, que foi associada à precipitação de fase sigma nessa região. Essa tendência foi aparentemente minimizada pelo tratamento térmico pós-soldagem.
- No caso das amostras não tratadas pós-soldagem, a microestrutura refinada do MS contribuiu para a elevada dureza dessa região, o que, somando-se ao estado de tensões internas gerado pelos ciclos térmicos da soldagem, resultou em valores relativamente baixos de energia absorvida no impacto com entalhe no MS, mesmo com a maior quantidade de austenita devido à composição do eletrodo utilizado.
- Os ensaios eletroquímicos revelaram uma elevada resistência à corrosão no MS, enquanto que a ZTA apresentou baixo potencial de pites e elevado grau de sensitização.
- Na resistência à corrosão, o efeito do tratamento térmico foi observado na redução do grau de sensitização da ZTA, enquanto que o potencial de pites não variou após tratamento.
- Precipitados ricos em Cr e em Mo foram observados por MEV, MET e por EDS na ZTA. Entretanto, a quantidade desses precipitados não foi suficiente para fragilizar a região, influenciando somente na sensitização.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Relacionar a quantidade e o tamanho dos precipitados formados na ZTA da junta soldada duplex com o grau de sensitização.
2. Avaliar por meio de técnicas microeletroquímicas a resistência à corrosão do MS e da ZTA de junta soldada duplex.
3. Avaliar as propriedades mecânicas do MS e da ZTA em função dos ciclos térmicos do processo de soldagem multipasses desde a raiz até o topo da solda.
4. Estudar a resistência à fadiga do MS e da ZTA.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [2] GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: microstructure, properties and applications**. United States: William Andrew Publishing, 2012.
- [3] LO, K. H.; KI, J.; LAI, L.; SHEK, C. H. **Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments**. Hong Kong: Bentham Science Publishers, 2012.
- [4] BASTOS, I. N.; TAVARES, S. S. M. DALARD, F.; NOGUEIRA, R. P. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**. v. 57, pp. 913–916, 2007.
- [5] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.
- [6] MOOJEN, R. G.; MACHADO, I. G.; MAZZAFERRO, A. E.; GONZALEZ, A. R. Efeitos da Taxa de Resfriamento na Soldagem do Aço API 5L-X80. **Soldagem e Inspeção**. v.20, nº 1, p. 68–80, 2015.
- [7] KANG, D. H.; LEE, H. W. Effect of different chromium additions on the microstructure and mechanical properties of multipass weld joint of duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**. v.43, p. 4678–4687, 2012.
- [8] DENG, B.; WANG, Y.; JIANG, Y.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.51, nº12, p. 2969–2975, 2009.
- [9] PILHAGEN, J.; SIERIUN, H.; SANDSTROM, R. Fracture toughness of a welded super duplex stainless steel. **Materials Science Engineering A**, v. 606, p. 40–45, 2014.
- [10] OH, K.; AHN, K.; EOM, K.; JUNG, K. KWON, H. Observation of passive films on Fe–20Cr–xNi (x=0, 10, 20wt.%) alloys using TEM and Cs-corrected STEM–EELS. **Corrosion Science**. v.79, p. 34–40, 2014.
- [11] OLSSON, C. Passive filmes on stainless steels - chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**. v.48, p.1093–1104, 2003.
- [12] DILLON, C. P. **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [13] KORDATOS, J. D.; FOURLARIS, G.; PAPADIMITRIOU, G. The Effect of Hydrogen and Cooling Rate on the Mechanical and Corrosion Properties of SAF 2507 Duplex Stainless Steel Welds. **Materials Science Forum**. v.318–320, p.615–620, 1999.

- [14] CHEHUAN, T.; DREILICH, V.; ASSIS, K. S.; SOUSA, F. V. V.; MATTOS, O. R. Influence of multipass pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v. 86, p.268–274, 2014.
- [15] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.
- [16] YANG, Y. H.; YAN, B.; WUANG, J.; YIN, J. L. The influence of solution treatment temperature on microstructure and corrosion behavior of high temperature ageing in 25% Cr duplex stainless steel. **Journal of Alloys Compounds**. v.509, nº36, p.8870–8879, 2011.
- [17] DE ASSIS, K. S.; DE SOUSA, F. V. V.; MIRANDA, M.; MATTOS, I. C. P. M.; VIVER, V.; MATTOS, O. R. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.59, p.71–80, 2012.
- [18] AMADOU, T.; SIDHOM, H.; BRAHAN, C. Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.35, nº11, p.3499–3513, 2004.
- [19] YOUSEFIEH, A.; SHAMANIAN, M.; SAATCHI, M. Influence of heat input in pulsed current GTAW process on microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel welds. **Journal of Iron and Steel Research International**. v.18, nº9, p.65–78, 2011.
- [20] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G48: Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric Chloride solution.
- [21] VORONENKO, B. I. Austenitic-ferritic stainless steels: A state-of-the-art review. **Metal Science and Heat Treatment**. v.39, nº10, p.428–437, 1997.
- [22] ARMAS, S. D.; MOREUIL, I. A. **Duplex Stainless Steels**. London: John Wiley and Sons, 2009.
- [23] GARZÓN, C. M.; RAMIREZ, A. J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. **Acta Materialia**. v.54, nº12, p.3321–3331, 2006.
- [24] LIOU, H. Y.; HSIEH, R. I.; TSAI, W. T. Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Corrosion Science**. v.44, p.2841–2856, 2002.
- [25] ESCRIBA, A. F.; MATERA-MORRIS, D. M.; PLAUT, E.; PADILHA, R. L. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels during High Temperature Exposition. **Materials Science Forum**. v.636–637, p.478 – 484, 2010.
- [26] MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v.56, p.355–362, 2006.

- [27] SIERIUN, H.; SANDSTROM, R. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering A**. v.418, n<sup>o</sup>1–2, p.250–256, 2006.
- [28] HSIEH, C. C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**. v.2012, n<sup>o</sup>. 4, p.1–16, 2012.
- [29] STRADOMSKI, D.; DYJA, Z. Sigma phase precipitation in duplex phase stainless steels. **Materials Science Technology**. p.4–5, 2004.
- [30] MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**. v.12, n<sup>o</sup>.3, p.321–327, 2009.
- [31] HSIEH, C. C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels. **ISRN Metallurgy**. v.2012, no. 4, p. 1–16, 2012.
- [32] CHAN, K.; TJONG, S. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials (Basel)**. v.7, n<sup>o</sup>7, p.5268–5304, 2014.
- [33] BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B. KAHLOUNM, C.; BETTAHAR, K.; KHERROUBA, N. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of sigma-phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**. v.496, n<sup>o</sup>1–2, p.447–454, 2008.
- [34] LUO, J.; DONG, Y. LI, L.; WANG, X. Microstructure of 2205 duplex stainless steel joint in submerged arc welding by post weld heat treatment. **Journal Manufacturing Processes**. v.16, n<sup>o</sup>1, p.144–148, 2014.
- [35] TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; GUERREIRO, J. L.; GOMES, A. M.; SILVA, M. R. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.322, n<sup>o</sup>17, p.L29–L33, 2010.
- [36] NOWACKI, J.; LUKOJC, A. Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints **Materials Characterization**. v.56, n<sup>o</sup>4–5, p.436–441, 2006.
- [37] NUNES, E. B.; BATISTA, H. J.; BARRETO, A. S.; MARQUES, J. D. S.; MOTTA, M. F. Influência da energia de soldagem na microestrutura e na microdureza de revestimentos de aço inoxidável duplex. **Soldagem e Inspeção**. v.17, n<sup>o</sup>2, p.114–122, 2012.
- [38] KARLSSON, L. Welding duplex stainless steels - A review of current recommendations. **Welding in the word**. v.56, p.65–76, 2012.
- [39] PARDAL, J. M.; DE SOUZA, G. C.; TAVARES, S. S.; CINDRA FONSECA, M. P.; FERREIRA, M. L. R.; MARTINS, L. M.; SANRA FILHO, O. A. Caracterização e avaliação da resistência à corrosão na soldagem de tubulação de aço inoxidável duplex UNS S31803 pelo processo a arco submerso. **Soldagem e Inspeção**. v.16, n<sup>o</sup>.4, p.310–321, 2011.

- [40] RAHMANI, M.; EGHLEMI, A.; SHAMANIAN, M. Evaluation of Microstructure and Mechanical Properties in Dissimilar Austenitic/Super Duplex Stainless Steel Joint. **Journal Material Engineering and Performance**. v.23, p.3745–3753, 2014.
- [41] FOURIE, F. P. A.; ROBINSON, J. W. Literature review on the influence of weld-heat inputs on the mechanical and corrosion properties of duplex stainless steels. **Journal of the South African Institute Mining and Metallurgy**. v.90, p.59–65, 1990.
- [42] KANG, H. W.; LEE, D. H. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**. v.74, p.396–407, 2013.
- [43] DE LACERDA, J. C.; CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride. **Materials Science Engineering A**. v.648, p.428–435, 2015.
- [44] WANG, J.; LU, M. X.; ZHANG, L.; CHANG, W.; XU, L. N.; HU, L. H. Effect of welding process on the microstructure and properties of dissimilar weld joints between low alloy steel and duplex stainless steel. **International Journal of Minerals Metallurgy and Materials**. v.19, n<sup>o</sup>.6, p.518–524, 2012.
- [45] LIAO, J. Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel. **ISIJ International**. v.41, n<sup>o</sup>.5, p.460–467, 2001.
- [46] CHANDRA, G. K.; KAIN, V.; RAJA, V. S.; TEWARI, R. D. Low temperature thermal ageing embrittlement of austenitic stainless steel welds and its electrochemical assessment. **Corrosion Science**. v.54, p.278 – 290, 2012.
- [47] TAN, J.; WANG, H.; JIANG, Y.; YANG, Y.; DENG, B.; SONG, H.; LI. Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**. v.55, p.368–377, 2011.
- [48] GARZÓN, C. M.; SERNA, C. A.; BRANDI, S. D.; RAMIREZ, A. J. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**. v.42, n<sup>o</sup>.21, p.9021–9029, 2007.
- [49] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. A995/A995M - 12<sup>é</sup>: Standard Specification for Castings , Austenitic-Ferritic ( Duplex ) Stainless Steel.
- [50] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. A380: Standard Practice for Cleaning , Descaling , and Passivation of Stainless Steel Parts , Equipment , and Systems<sup>1</sup>.
- [51] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. **E562**: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.



- [52] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).** E23 - 12c: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials<sup>1</sup>.
- [53] SHIN, Y. T.; SHIN, H. S.; LEE, H. W. Effects of heat input on pitting corrosion in super duplex stainless steel weld metal. **Metal and Materilas International.** v.18, n<sup>o</sup>.6, p.1037–1040, 2012.
- [54] KARLSSON, L.; BORJESSON, J. Orientation relationships of intragranular austenite in duplex stainless steel weld metals. **Science and Technology of Welding and Joining.** v.19, n<sup>o</sup>.4, p.318–323, 2014.
- [55] MENEZES, A. J. W.; ABREU, H.; KUNDU, S.; BHADESHIA, K. D. H.; KELLY, P. M. Crystallography of Widmanstätten austenite in duplex stainless steel weld metal. **Science and Technology of Welding Joining.** v.14, n<sup>o</sup>.1, p.4–10, 2009.
- [56] CERVO, R.; FERRO, P.; TIZIANE, A. Annealing temperature effects on super duplex stainless steel UNS s32750 welded joints. I: Microstructure and partitioning of elements. **Journal of Materials Science.** v.45, n<sup>o</sup>.16, p.4369–4377, 2010.
- [57] CERVO, R.; CERVO, P.; FERRO, P.; TIZIANE, A.; ZUCCHI, F. Annealing temperature effects on superduplex stainless steel UNS S32750 welded joints. II: Pitting corrosion resistance evaluation. **Journal of Materials Science.** v.45, p.4378–4389, 2010.
- [58] TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; LIMA, L. D.; BASTOS, I. N.; NASCIMENTO, A. M.; SOUZA, J. A. 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<sup>o</sup>.7, p.610–616, 2007.
- [59] ZOU, Y.; UEJI, R.; FUJII, H. Mechanical properties of advanced active-TIG welded duplex stainless steel and ferrite steel. **Materials Science & Engineering A.** v.620, p.140–148, 2015.
- [60] MOHAMMED, A. M.; ANUP, K.; SATHIYA, P.; GOEL, S. The impact of heat input on the strength , toughness , microhardness , microstructure and corrosion aspects of friction welded duplex stainless steel joints. **Journal of Manufacturing Process.** v.18, p. 92–106, 2015.
- [61] UDAYAKUMAR, T.; RAJA, K.; ABHIJIT, A. T.; SATHIYA, P. Experimental investigation on mechanical and metallurgical properties of super duplex stainless steel joints using friction welding process. **Journal of Manufacturing Processes.** v.15, n<sup>o</sup>.4, p.558–571, 2013.
- [62] ZHANG, Z.; WNAG, Z.; JIANG, Y.; TAN, H.; HAN, D.; GUO, Y.; LI, J. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. **Corrosion Science.** v.62, p.42–50, 2012.
- [63] MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S. Effect of weld metal chemistry and heat input on

- the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials and Science Engineering A**. v.358, n<sup>o</sup>.1–2, p.9–16, 2003.
- [64] HILDERS, O.; ZAMBRANO, N. The effect of aging on impact toughness and fracture surface fractal dimension in SAF 2507 super duplex stainless steel. **Journal Microscopy Ultrastructure**. v.2, n<sup>o</sup>.4, p.236–244, 2014.
- [65] POHL, M.; STORZ, O. GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v.58, n<sup>o</sup>.1, p.65–71, 2007.
- [66] SRINIVASAN, M. P.; BALA, P.; KUMAR, S. Microstructure and electrochemical characterization of a thin-section dissimilar stainless steel weld joint. **Materials Chemistry and Physics**. v.115, p.179 – 184, 2009.
- [67] SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; KUWANA, T. Effect of nitrogen on  $\sigma$  transformation in duplex stainless steel weld metal. **Science and Technology of Welding and Joining**. v.4, n<sup>o</sup>.1, p.41–49, 1999.
- [68] NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSON, J. O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. **Materials Science and Technology**. v.11, n<sup>o</sup>. 3, p.276–283, 1995.
- [69] KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**. v.2, n<sup>o</sup>.4, p.239–247, 1999.
- [70] KAHRAM, M.; ASNAVANDI, M.; KOSHY, P.; SORRELL, C. C. Corrosion Investigation of Duplex Stainless Steels in Chlorinated Solutions. **Steel Research International**. v.86, n<sup>o</sup>.9, p.1022–1027, 2015.
- [71] LEIVA, G. R.; MUNOZ-PORTERO, M. J.; ANTÓN, J. Corrosion behaviour of sensitized and unsensitized Alloy 900 (UNS 1.4462) in concentrated aqueous lithium bromide solutions at different temperatures. **Corrosion Science**. v.52, n<sup>o</sup>.3, p.950–959, 2010.
- [72] TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**. v.60, n<sup>o</sup>.9, p.1049–1054, 2009.
- [73] HA, H.; JANG, M.; LEE, T.; MOON, J. Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v.89, p.154–162, 2014.
- [74] TAVARES, S. S. M.; DE CASTRO, J. L. G.; CORTE, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. Detecção de Pequenos Teores de Fase Sigma e Avaliação dos seus Efeitos na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex Uns S31803. **Engevista (UFF)**, v.8, p.77–82, 2006.
- [75] GONG, J. J.; JIANG, Y. M.; DENG, B.; XUA, J. L.; HUB, J. P.; LI.

Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Electrochimica Acta.** v.55, p.5077–5083, 2010.

- [76] EZUBER, H. M.; EL-HOUD, A.; EL-SHAWESH, F. Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel. **Desalination.** v.207, n<sup>o</sup>.1–3, p.268–275, 2007.
- [77] PARDAL, H.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. C.; SOUZA, J. A.C.; CÔRTEZ, J. A.; ABREU, R. R. A. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization.** v.60, p.165–172, 2009.