

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 ou SAF 2205 SUBMETIDO A PROCESSO DE SOLDAGEM

Lucinda Oliveira Amaro

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Fortaleza
2006

LUCINDA OLIVEIRA AMARO

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 ou SAF 2205 SUBMETIDO A PROCESSO DE SOLDAGEM

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA
2006

LUCINDA OLIVERIA AMARO

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 ou SAF 2205 SUBMETIDO A PROCESSO DE SOLDAGEM

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará - UFC

Profa. Dra. Regina Célia de Sousa
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida.

A minha família por sempre está presente e me incentivar a sempre continuar lutando por meus objetivos.

Aos professores / coordenadores Prof. Francisco Alcides Germano e Prof.Lindberg Lima Gonçalves do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por estarem a frente do curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e cada vez mais engrandecê-lo.

Ao Prof. Pedro de Lima Neto, por ter aceitado ser meu orientador, e ter me auxiliado sempre que necessário.

Ao Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, por ter possibilitado a execução desse estudo.

A todos os bolsistas do Laboratório de Eletroquímica (LEQ), pela sempre ajuda, como também nos momentos de descontração.

Aos bolsistas do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) pelo auxílio nos experimentos de microscopia e microdureza.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Também agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para essa pesquisa.

RESUMO

Este trabalho objetiva estudar a influência da energia de soldagem na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205. Para isto foi avaliada a susceptibilidade do material soldado à corrosão intergranular e por pite e sua relação com a microestrutura da zona afetada termicamente pelo calor durante o processo de soldagem. Foram também avaliadas a microdureza e a quantificação de fases para correlacioná-los com a microestrutura.

As técnicas eletroquímicas utilizadas neste estudo foram a de reativação e a de polarização potenciodinâmica cíclica. A avaliação da microestrutura foi feita por microscopia ótica. A energia dispersiva de raios X foi usada para determinar a composição química do material como recebido.

Os resultados mostraram que na faixa de energia utilizada (4 a 18KJcm^{-1}) não houve corrosão intergranular na zona afetada pelo calor. Os testes eletroquímicos e de imersão em $\text{FeCl}_3 6\%$ mostraram que o material soldado é susceptível a corrosão por pite e que a susceptibilidade é maior com o aumento da energia de soldagem. O potencial de pite aumenta com o percentual de ferrita, enquanto a dureza é pouco influenciada pela energia de soldagem.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the influence of the welding energy in the corrosion resistance of UNS S31803 or SAF 2205, duplex stainless steel. For this purpose, double loop electrochemical potentiokinetic reactivation and cyclic polarization were the electrochemical techniques used to evaluate the susceptibility of the welded steel to intergranular and pitting corrosion, respectively. The microstructure observed using an optical microscope which also made possible to assess the phase quantification. Hardness measurements were also carried out.

The electrochemical results showed that the welded steel is not susceptible to the intergranular. On the other hand, all the welded steel were susceptible to pitting corrosion which is rising with the welding energy.

Additionally, the pitting potential increase with the ferrite content in the welded steel, while the hardness is not strongly influenced by the welding energy.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Química do Aço Inoxidável Duplex UNS 31803 ou SAF2205 (Literatura).....	5
Tabela 2 - Percentual de ferrita em diferentes direções do material e também microdureza.....	26
Tabela 3 - Percentual de ferrita analisado por diferentes técnicas.....	27
Tabela 4 - Composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803....	30

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni contendo 70% de Fe mostrando as microestruturas de um aço inoxidável duplex ao longo do seu resfriamento.....	8
FIGURA 2 – Curva do efeito da temperatura no tratamento térmico com o potencial de pite de um aço inoxidável duplex (Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N) em solução de NaCl 0,6M + NaHCO ₃ 0,1M a T = 25 °C.....	10
FIGURA 3 – Diagrama Esquemático do processo de ocorrência de pite em ferro.....	16
FIGURA 4 – Curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão, Epp: potencial de início da passivação, Etrans: potencial de início da região anódica transpassiva.....	20
FIGURA 5 – Película passiva e repassivação.....	21
FIGURA 6 – Representação da quebra da película passiva pela ação de íons cloreto.....	22
FIGURA 7 – Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis.....	23
FIGURA 8 – Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E* :potencial de corrosão, Eprot 1 e 2: potencial de proteção, Epite: potencial de pite, Δirev:densidade de corrente de reversão.....	24
FIGURA 9 – Desenho esquemático representativo da célula eletroquímica utilizada nos experimentos eletroquímicos, acoplado ao equipamento do Autolab.....	29
FIGURA 10 – Gráficos de polarização cíclica em meio de KSCN 0,01 M + H ₂ SO ₄ 2M + NaCl 0,01M a 1mVs ⁻¹ . a)Duplex como recebido e b) Duplex soldado a E = 12KJcm ⁻¹	31

FIGURA 11 – Gráfico do potencial de pico versus energia de soldagem no ponto a uma distância a 3mm do cordão de solda.....	32
FIGURA 12 - Gráficos de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável UNS S1308 ou SAF 2205 em NaCl 3,5% a) Energia de soldagem $E = 12\text{KJcm}^{-1}$ e b) Duplex como recebido.....	33
FIGURA 13 – Gráficos de potencial de pite versus distância do cordão de solda nas distintas energias de soldagem a) $E = 18\text{ KJcm}^{-1}$, b) $E = 12\text{ KJcm}^{-1}$, c) $E = 9\text{ KJcm}^{-1}$, d) $E = 6\text{ KJcm}^{-1}$, e) $E = 4\text{ KJcm}^{-1}$ e f) duplex como recebido.....	35
FIGURA 14 – Gráfico do potencial de pite versus energia de soldagem nos diferentes pontos ao longo do cordão de solda.....	35
FIGURA 15 – Microscopia Eletrônica de Varredura de pites formados após análise de polarização potenciodinâmica cíclica.....	36
FIGURA 16- Representação do posicionamento em cada amostra para realização das micrografias óticas.....	37
Figura 17 - Microscopia do aço inoxidável duplex submetido à uma energia de soldagem de 18KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /ZAC, c - ZAC e d – Metal base) com a apresentação da micrografia de quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Image Pro-Plus.....	38
Figura 18-Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 12KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base), quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Image Pro-Plus.....	39

Figura 19 - Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 9KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base), quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Imagem Pro-Plus.....	40
Figura 20-Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 6KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base), quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Imagem Pro-Plus.....	41
Figura 21-Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 4KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda/Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base) quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Imagem Pro-Plus.....	42
Figura 22 – Percentual de ferrita em função da energia de soldagem em diferentes pontos ao longo do cordão de solda com dados obtidos a partir da quantificação de fases por software de análise de imagens Image Pro-Plus.....	44
Figura 23 – Análise de microdureza do material em estudo em função da energia de soldagem e da distância ao longo do cordão de solda.....	46
FIGURA 24 – Perda de massa das amostras em imersão em FeCl_3 6% a $T=50^\circ\text{C}$	48
FIGURA 25- Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 12KJcm^{-1} após a imersão por 72h em FeCl_3 6%.....	48
FIGURA 26 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 6KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6%.....	49
FIGURA 27 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 4KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6%.....	49
FIGURA 28 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 18KJcm^{-1} após a imersão por 29h em FeCl_3 6%.	49
FIGURA 29 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 9KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6%.....	59

FIGURA 30 - Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 12KJcm-1 após a imersão por 72h em FeCl₃ 6% a 50°C..... 51

FIGURA 31 - Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 6KJcm-1 após a imersão por 18h em FeCl₃ 6% a 50°C..... 52

FIGURA 32 - Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 4KJcm-1 após a imersão por 18h em FeCl₃ 6% a 50°C..... 53

FIGURA 33 - Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 18KJcm-1 após a imersão por 29h em FeCl₃ 6% a 50°C..... 54

FIGURA 34 - Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 9KJcm-1 após a imersão por 29h em FeCl₃ 6% a 50°C..... 55

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 Revisão da Literatura.....	4
2.1 Resistência à corrosão.....	4
2.2 Aço Inoxidável Duplex.....	6
2.3 Energia de Soldagem.....	11
2.4 Corrosão por pite.....	14
2.5 Outros aspectos referentes a resistência à corrosão.....	17
2.6 Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	19
2.7 Teoria de Ataque Químico.....	25
3 METODOLOGIA.....	26
3.1 Preparação dos corpos de prova.....	26
3.2 Microscopia Ótica.....	26
3.3 Microdureza.....	27
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
3.5 Ensaio Eletroquímico de Resistência à Corrosão.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Análise do aço inoxidável duplex como recebido.....	30
4.2. Corrosão Intergranular.....	30
4.3. Corrosão por pite.....	33
4.4. Microscopia Ótica.....	37
4.4.1 Quantificação de Fases.....	38
4.5. Perda de Massa.....	46
4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
5. CONCLUSÕES.....	57
6. SUGESTÕES.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são bem conhecidos por sua elevada resistência à corrosão e por apresentarem boas propriedades mecânicas em temperaturas altas. Estes materiais são classificados como austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex.

Os aços inoxidáveis duplex são materiais altamente rígidos e possuem excelente resistência à corrosão, por isso busca-se atualmente utilizá-los em maior escala no setor de petróleo e gás natural. Esse tipo de aço é utilizado também em plataformas petrolíferas marítimas; assim, também, pode ser estudada a sua resistência à corrosão, quando submetido à eletrólito salino.

Os altos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex conferem uma alta resistência à corrosão por pite quando em meio de cloretos. No entanto, as fases constituintes neste tipo de aço podem exibir resistências diferentes à corrosão por pite. A composição e a microestrutura certamente exercem efeito significativo no comportamento de resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente, segundo a formulação de SCHAEFFLER ou DELONG (SOLOMON e DEVINE, 1982)) são chamados de austeníticos, por apresentarem esta fase estável em temperaturas até mesmo inferiores à ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade (ECKENROD e PINNOW, 1984), mas, no entanto apresentam elevado custo principalmente devido ao níquel adicionado, e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão (POTGIETER e CORTIE, 1991). Já os aços que apresentam altos teores de elementos estabilizadores da ferrita (ou de alto cromo equivalente), por analogia, são chamados de ferríticos. Os aços que recebem essa denominação, tendo a ferrita como fase predominante, apresentam ductilidade e tenacidade menores que as apresentadas pelos austeníticos, além de transição de fratura dúctil-frágil, sendo, no entanto imunes à corrosão sob tensão. LAGNEBORG (1991) reforça a idéia da excelente resistência à corrosão sob tensão dos

aços duplex, e sua supremacia sobre os austeníticos mais comuns, através de seus resultados obtidos a partir da observação do tempo de ruptura devido à corrosão sob tensão em função da tensão aplicada para dois aços inoxidáveis, onde um deles é o de estudo desse trabalho (SAF 2205) e um somente austenítico tipo AISI 316 em solução 45% MgCl_2 a $T=150^\circ\text{C}$, onde deste observou-se que à medida que a tensão e o limite de resistência aumentam o tempo de fratura para os aços citados, o mesmo disse NILSSON (1992) com base nos resultados obtidos pela análise da resistência à corrosão sob tensão em mil horas de ensaio, com tensão aplicada igual ao limite de escoamento, em função da temperatura e do teor de íons cloreto em soluções neutras para diferentes aços, demonstrando a supremacia dos aços duplex. Além disso, possuem normalmente baixo custo (POTGIETER e CORTIE, 1991).

Foi a necessidade de se obter um aço inoxidável que combinasse as qualidades dos aços ferríticos e dos austeníticos; particularmente grande resistência à corrosão aliada à alta resistência mecânica e tenacidade, que surgiram então os aços inoxidáveis duplex, constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, através do correto balanço entre os elementos (POTGIETER e CORTIE, 1991).

Dentre os aços inoxidáveis duplex o aço UNS S31803 ou SAF 2205, é freqüentemente utilizado em aplicações “offshore”, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos (ERBING e GROTH, 1993); na indústria de óleo e gás como tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade (ECKENROD e PINNOW, 1984); na indústria de papel e celulose como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel (NORDSTRÖM e RUNG, 1995); e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas (LEFFLER, 1990). Segundo ECKENROD e PINNOW, 1984; NORDSTRÖM e RUNG, 1995, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex tipo UNS S31803 ou SAF 2205 supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono.

Os aços inoxidáveis duplex possuem a razão de ferrita e austenita, a presença de carbonetos nos contornos de grãos e precipitações no metal soldado e na zona afetada pelo calor (ZAC). Gradientes de alta temperatura na zona afetada pelo calor

durante o processo de soldagem determinam a especificidade do processo difusional e da transformação da ferrita (α) – austenita (γ) e austenita secundária (γ_2).

A formação da austenita secundária nos aços inoxidáveis duplex é resultado da perturbação do equilíbrio termodinâmico da liga durante o tratamento térmico ou processo de soldagem, que depende da grandeza do valor da energia imposta.

A presença da austenita secundária nos aços inoxidáveis duplex, em relação a composição química, distribuição, posição e morfologia da fase, causa uma perda no balanço químico entre ferrita e austenita e uma redução local na resistência à corrosão da liga, particularmente na corrosão por pite.

Uma dissertação pioneira de MENEZES (2005), no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais já foi desenvolvida a respeito desse material (aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205) avaliando a influência das energias de soldagem na quantificação da fase ferrítica presente; neste não foi avaliado a resistência à corrosão intergranular e por pite ao longo de toda a extensão do material soldado, possibilitando assim a continuidade de tal trabalho, como também de oportunidades de melhorias no mesmo. O estudo pioneiro foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

Surgiu assim a importância e oportunidade do estudo da influência do processo de soldagem na resistência à corrosão intergranular e por pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205 que será desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica (LEQ).

2. Revisão da Literatura

2.1 Resistência à corrosão

LATANISION e SEDRIKS (1987) descreveram o estudo de resistência à corrosão como um problema multidisciplinar, envolvendo o conhecimento do meio corrosivo, da microestrutura do material e seu comportamento eletroquímico, e da distribuição de tensões imposta. SCHILLMOLLER E KLEIN (1981) relataram a excelente resistência à corrosão generalizada e por pite dos aços inoxidáveis duplex, associando ainda sua grande resistência à corrosão intergranular ao baixo teor de carbono freqüentemente encontrado nestes aços, o que evita a sensitização. Apesar de confirmarem estes fatos e acrescentarem que as ligas duplex apresentam grande resistência à corrosão devido aos altos teores de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, LATANISION e SEDRIKS (1987) atentaram para o fato da redução da resistência à corrosão, principalmente na sua forma localizada devido à precipitação de fases intermetálicas, tais como: carbonetos, nitretos, e a presença de regiões empobrecidas em cromo associadas a estas precipitações.

No trabalho de revisão realizado por SOLOMON e DEVINE (1982) vários aspectos da excelente resistência à corrosão dos aços duplex, nos mais variados meios e com os mais variados mecanismos, foram discutidos. Os aços duplex, segundo estes autores, substituem os aços austeníticos não só pela maior resistência mecânica e comparável tenacidade, mas também pela excelente resistência à corrosão, resultado da microestrutura composta por ferrita e austenita. Nas transformações de fase destacam-se mais uma vez a precipitação de fases ricas em cromo e as zonas empobrecidas neste elemento associadas, podem contudo alterar significativamente a resistência à corrosão dos aços duplex.

SOLOMON e DEVINE (1982) afirmaram que a resistência à corrosão por pite nos aços duplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para

valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$.

A composição do aço inoxidável duplex UNS 31803 ou SAF2205 é a mostrada abaixo na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição Química do Aço Inoxidável Duplex UNS 31803 ou SAF2205 (Literatura)

Número UNS / Nome	Cr (%)	Ni (%)	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Outros (%)
S31803 / SAF2205	21-23	4,5-6,5	0,03	2,0	1,0	0,030	0,020	N 0,08-0,2 Mo 2,5-3,5

Ainda segundo a estes autores, a corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces; e segundo SEDRIKS (1986), o pite pode ocorrer apenas pela presença de íons cloreto, que substituem moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a película. A presença, principalmente de íons cloreto, inibe a passivação do local afetado, tendo este alta taxa de dissolução através de reação anódica; para compensar a presença dos cátions metálicos, os ânions cloreto migram para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas.

2.2 Aço Inoxidável Duplex

O aço inoxidável duplex é uma liga que, por conseguir aliar tanto boas propriedades mecânicas quanto excelentes propriedades de resistência à corrosão, vêm a cada dia despertando maior interesse industrial. Esses atrativos o fazem bastante empregado nos mais diversos setores industriais como indústria de papel e celulose, de energia nuclear, de processamento, de petróleo e gás entre outras.

Diante desta realidade, sua larga aplicação em diversos setores industriais exige constantemente que este material seja submetido a algum processo de soldagem.

O aço inoxidável duplex caracteriza-se por ser uma liga bifásica, tendo como fases majoritárias ferrita e austenita. Tal microestrutura é alcançada graças à composição química da liga e processamento termo-mecânico os quais este material é submetido durante sua fabricação. Portanto, na condição bruta de fabricação, o aço inoxidável duplex é composto por ferrita e austenita em proporções aproximadamente iguais.

O resultado do processamento citado anteriormente, aliado a uma composição química controlada é uma microestrutura composta por lamelas alternadas de ferrita e austenita com menos de 10 μ m de espessura (para o 2205 na condição solubilizada); essa microestrutura dá ao aço em estudo uma ótima combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão.

As classes comerciais de aço inoxidável duplex podem ser divididas em quatro grupos distintos listados em ordem crescente de resistência à corrosão, tendo como base o PRE (Pitting Resistance Equivalent). O PRE é um índice que expressa a capacidade da liga resistir à corrosão por pites.

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

Uma desvantagem desses aços é sua propensão à fragilização devido à precipitação de compostos intermetálicos como fase sigma (σ), fase chi (χ), fase Laves (η), nitreto e carbonetos de cromo entre outras.

No quesito resistência à corrosão, tal aço encontra seu ponto forte. Com destaque especial para resistência à corrosão sob tensão em ambientes contendo cloretos e sulfetos, por pites e generalizada. Contudo, devemos ressaltar que o seu desempenho em relação à resistência à corrosão pode ser prejudicado em virtude da precipitação dos compostos intermetálicos.

A microestrutura típica de um aço inoxidável duplex é constituída por proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita dispostos em forma de lamelas alternadas.

Através de um diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni, semelhante ao mostrado na Figura 1, podemos entender a microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex. A solidificação do material é completamente ferrítica, e à medida que o resfriamento segue, a matriz ferrítica, transforma-se em grãos austeníticos que nucleiam e crescem, primeiramente, nos contornos de grão ferríticos e, depois ao longo de direções cristalográficas preferenciais dentro da ferrita. Estes eventos que ocorrem em temperaturas elevadas (entre 650 e 1200°C) são governados por difusão. Vale a pena ressaltar que a fração volumétrica de austenita na microestrutura dependerá da velocidade com que o resfriamento se processa. A velocidade de resfriamento também terá influência sobre a precipitação de fases intermetálicas.

A obtenção de uma microestrutura lamelar e balanceada entre ferrita e austenita dependerá tanto da composição química da liga, como do processamento termo-mecânico sofrido pela mesma.

Dentre os inúmeros elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis duplex, podemos destacar o nitrogênio, não só por ter influência na microestrutura, como também por atuar nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de tais aços. Sabendo-se que o nitrogênio é um elemento fortemente austenitizante, é normal esperar que a quantidade de austenita na microestrutura tenda a aumentar à medida que se aumenta a concentração deste elemento. Esse fato é ainda mais marcante em estruturas soldadas.

Uma outra característica do nitrogênio é aumentar a resistência à corrosão por pites no aço inoxidável duplex, já que este, em níveis não tão altos, inibe a formação de nitretos de cromo que, por sua vez, atuam como pontos de iniciação dos pites. Não podemos esquecer que o nitrogênio faz parte do nitreto, assim sendo, em altas concentrações, em vez de suprimir a precipitação, ele pode facilitá-la.

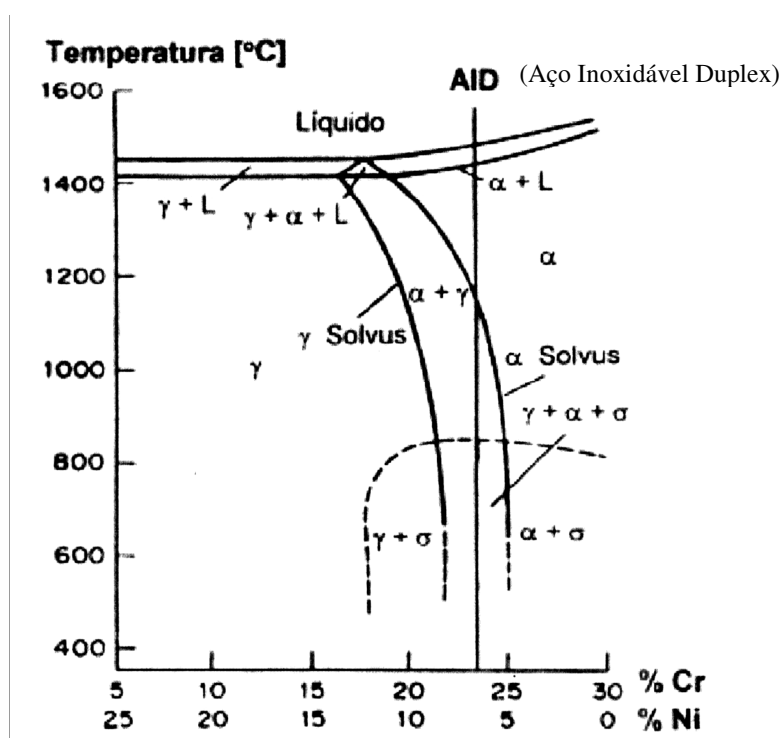


Figura 2 - Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni contendo 70% de Fe mostrando as microestruturas de um aço inoxidável duplex ao longo do seu resfriamento.[MENEZES]

As boas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex se devem a sua microestrutura balanceada e ausência de compostos intermetálicos. No entanto, por ser um material com alto teor de elementos de liga, os aços inoxidáveis duplex são propensos a fragilização. Essa fragilização pode se dar em faixas de temperaturas mais baixas devido a formação de fase sigma.

Um outro ponto forte do aço inoxidável duplex é sua excelente resistência à corrosão, em ambientes contendo cloretos, por pites, por frestas e, até mesmo, generalizada.

Tentando avaliar o desempenho dos aços inoxidáveis duplex quanto à corrosão por pites, ROLLO e ROSITTI (1997 apud LORENZ e MEDAWAR, 1969) apresentaram a seguinte equação empírica:

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (2)$$

Podemos ver pela Equação 2 que o PRE é uma medida relativa da influência do Cr, Mo e N sobre a resistência à corrosão por pites. Segundo SCHLAPFER e WEBER (1986), para assegurar uma boa resistência à corrosão por pites PRE deve ser maior que 31. Posteriormente, outras duas equações empíricas foram propostas com o mesmo intuito da Equação 2. São elas:

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 30(\%N) \quad (3)$$

$$\text{PREW} = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16(\%N) \quad (4)$$

A equação 3 atribui ao nitrogênio um peso maior no cálculo do PRE, tendo em vista seu efeito benéfico sobre a resistência à corrosão no aço inoxidável duplex. Já a equação 4 pondera o efeito do tungstênio, tendo em vista que este tem influência marcante sobre o PRE. As equações 3 e 4 são mais apropriadas ao uso em aço inoxidável super-duplex ($\text{PRE} > 40$).

Além da composição química dos aços inoxidáveis duplex, sua microestrutura e morfologia também têm reflexos sobre a resistência à corrosão por pites. Inclusões e precipitados de compostos intermetálicos atuam como pontos de iniciação de pites.

Por serem ligas produzidas com teor de carbono muito baixo, os aços inoxidáveis duplex são bem menos propensos à corrosão intergranular a partir da precipitação de carbonetos de cromo, os quais causam sensitização, que os inoxidáveis austeníticos. No entanto, eles não estão isentos da corrosão intergranular. PARDO et al. (1991), estudaram o efeito de vários tratamentos térmicos sobre a morfologia e distribuição das fases com o intuito de construir um diagrama de sensitização para o aço inoxidável duplex e mostrar que estes possuem uma maior resistência à corrosão do que os anteriormente estudados sem alteração da microestrutura devido à composição de fases não ter sido alterada.

A presença de fase sigma (σ) nos aços inoxidáveis duplex tem sido mostrada pelo baixo valor do potencial de pite, como mostrado na Figura 2. No entanto, regiões de precipitação de fases alfa linha (α') não possuem um efeito adverso na resistência ao pite, possivelmente devido ao tempo insuficiente de precipitação dessa fase.

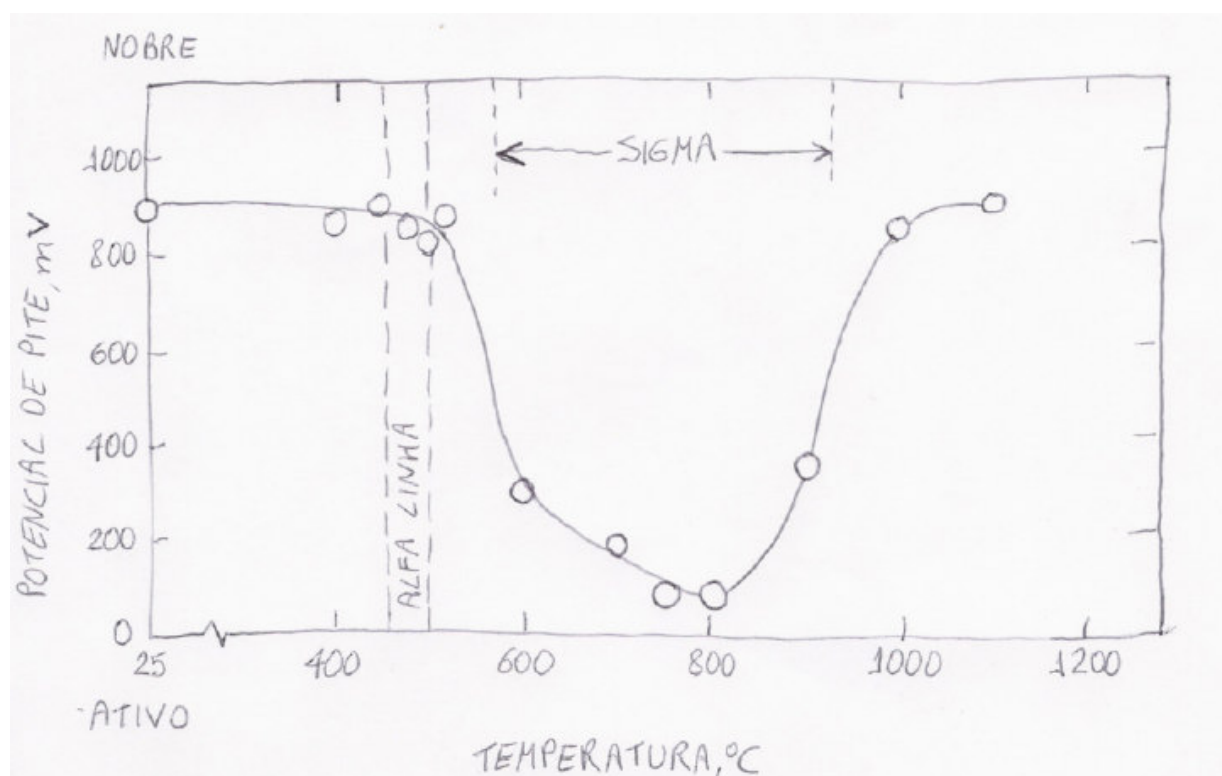


Figura 2 – Curva do efeito da temperatura no tratamento térmico com o potencial de pite de um aço inoxidável duplex (Fe-26Cr-5,5Ni-1,5Mo-0,2N) em solução de NaCl 0,6M + NaHCO₃ 0,1M a T = 25°C. [SEDRIKS]

2.3 Energia de Soldagem

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

Uma energia de soldagem alta leva a uma velocidade de resfriamento menor e, conseqüentemente, ao favorecimento da formação de austenita, tanto na zona fundida como na zona afetada pelo calor (ZAC), levando a uma microestrutura mais equilibrada. No entanto, esse resfriamento lento poderá favorecer um crescimento exagerado de grãos e à precipitação de fases intermetálicas. O resultado disso será uma drástica queda não só na tenacidade como na resistência à corrosão do material.

Por outro lado, o uso de uma baixa energia de soldagem significará uma velocidade de resfriamento maior, ou seja, uma maior dificuldade de formação de austenita. Esse fato favorecerá uma junta mais rica em ferrita. Além disso, SHINOZAKI et al. (1992 apud HERTZMAN et al., 1986) mostraram que mesmo um resfriamento muito rápido, da ordem de 2500 °C/s, não é capaz de prevenir a precipitação de nitretos de cromo.

Os aços inoxidáveis duplex são aços com altos teores de elementos de liga. Esse fato os tornam bastante propensos à formação de compostos intermetálicos que tendem a diminuir, não só as propriedades mecânicas, como também as propriedades de resistência à corrosão.

Em virtude dos ciclos térmicos característicos da soldagem, a precipitação nos aços inoxidáveis duplex se apresenta na forma de compostos finamente dispersos em regiões preferenciais (contornos de grão α/α , interfaces α/γ , inclusões, discordâncias e aglomerações de lacunas). A precipitação nesse tipo de aço é fortemente dependente da temperatura e do tempo de permanência na faixa de precipitação. Assim sendo, muitos fatores podem influenciar o grau de precipitação, podendo-se destacar os

parâmetros de soldagem, mais especificamente a energia de soldagem, composição química do aço e geometria da junta.

As fases mais prováveis de precipitar na soldagem de um aço inoxidável duplex são: nitretos de cromo (Cr_2N), fase sigma (σ) e carbonetos de cromo (M_7C_3 e M_{23}C_6).

A precipitação de Cr_2N ocorre na faixa de temperatura entre 700 e 900°C e acontece principalmente devido à baixa solubilidade do nitrogênio na ferrita comparado com a austenita. Assim sendo, será fortemente dependente da quantidade de ferrita na junta.

Caso esta seja soldada com baixa energia de soldagem, ocorrerá uma forte precipitação de Cr_2N , tanto nos contornos α/α , quanto no interior dos grãos ferríticos, tendo em vista uma microestrutura altamente carregada em ferrita supersaturada em nitrogênio.

A presença destes nitretos pode diminuir tanto a resistência à corrosão localizada, como a resistência mecânica, principalmente a tenacidade.

A fase σ é um composto Cr-Mo de estrutura tetragonal, caracterizado por elevados níveis de dureza (900 a 1000 HV) e fragilidade a temperatura ambiente. Sua faixa de temperatura de precipitação varia de 600 a 1000°C e é fortemente influenciada pela composição química da liga, principalmente do Cr e Mo. Tendo em vista que no aço inoxidável duplex a ferrita é mais rica nesses elementos, além de ser metaestável na faixa de temperatura de precipitação da fase σ , é fácil pensar que a precipitação de fase σ se dá a partir da decomposição da ferrita. Isso se dá durante a decomposição eutética da ferrita em $\gamma+\sigma$.

A presença de fase σ na microestrutura do aço inoxidável duplex diminui drasticamente propriedades mecânicas do material como tenacidade, redução de área, alongamento e limite de escoamento.

Já em relação à resistência à corrosão, a presença de fase σ também traz prejuízos ao aço inoxidável duplex, pois a precipitação desta fase é acompanhada por um empobrecimento de cromo da ferrita dos arredores dos precipitados e isso pode levar à corrosão localizada.

Os carbonetos de cromo (M_7C_3 e $M_{23}C_6$) normalmente são observados em aços inoxidáveis austeníticos, porém sua ocorrência em aço inoxidável duplex também é bastante possível. A precipitação de carbonetos, principalmente a ocorrida em baixas temperaturas, pode levar a sensitização do material, afetando assim sua resistência à corrosão intergranular. Podem se apresentar na forma $M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 , sendo a primeira mais comum.

A precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ pode ocorrer como resultado de tratamentos de solubilização e recristalização na faixa de 550 a 950 °C, porém as taxas mais rápidas dessa precipitação ocorrem na faixa entre 650 e 700 °C. Os locais preferenciais para esta precipitação são, primeiramente, as interfaces α/γ e/ou contornos de grão α/α .

2.4 Corrosão por pite

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

WALKER e GOOCH (1991), estudando aço UNS S31803 (SAF 2205) soldado mostraram que a resistência à corrosão por pite na região da solda não é afetada diretamente pelo balanço de ferrita e austenita presentes (para frações de ferrita entre 25% e 70%); no entanto, a resistência à corrosão por pite é reduzida pelo reaquecimento da junta soldada durante operações multipasse, que levam a formação de austenita secundária. Os autores mostraram ainda que aumentos no teor de níquel do metal de adição não são tão significativos no aumento da resistência à corrosão por pite se comparados a aumento dos teores de cromo e molibdênio.

POTGIETER (1992) mostrou em seu trabalho que o aço SAF 2205 com frações volumétricas crescentes de sigma apresenta redução proporcional na resistência à corrosão por pite: a partir de 6% de sigma, em solução 3,5% NaCl, pites se formam facilmente, tanto na ferrita como na austenita. De fato, o autor afirma que o efeito negativo da presença de sigma sobre a resistência à corrosão por pite é muito mais danoso que a redução na resistência à corrosão generalizada encontrada.

No trabalho já citado de ADHE et al. (1996), nota-se que a presença de fase empobrecida em cromo e molibdênio associada à precipitação de sigma, basicamente austenita secundária, leva a redução da resistência à corrosão por pite. Tratamentos de longa duração (acima de 10 h) entre 650 °C e 850 °C, que levam a melhora na resistência à corrosão intergranular, no entanto, não restituem a resistência à corrosão por pite.

ELSHAWESH et al. (1998), trabalhando com aço 22%Cr-5%Ni-3,2%Mo-0,16%N envelhecido a 850 °C por até 2 horas confirma a observação de que a presença de fase

sigma, em frações volumétricas crescentes, aumenta a susceptibilidade à corrosão por pite do aço duplex em questão em solução 0,6 M NaCl. Na maioria dos casos, os pites foram encontrados na ferrita. Não há referência, no trabalho em questão, da fração volumétrica de ferrita do material em estudo, nem mesmo da microestrutura anterior ao envelhecimento. O trabalho também não reporta a presença de nitretos ou de outras fases precipitadas durante o envelhecimento. TSHAI e CHEN (2000) atestam que o potencial de pite do aço SAF 2205 em solução 26% NaCl a 90°C é de -160mV ECS, sendo os pites resultado de corrosão seletiva da ferrita, mantendo-se a austenita pouco corroída dentro dos pites formados.

Muitas “fraturas” em ligas inoxidáveis ocorrem em soluções neutras a ácidas com cloreto. Tais condições são de grande importância nas indústrias marítimas e de processos químicos.

A susceptibilidade à corrosão por pite aumenta à medida que ocorre o aumento da temperatura em soluções contendo íon cloreto com um oxidante forte; assim como outros fatores podem alterar a sua resistência de uma material a corrosão tais como a influência na redução de temperatura e oxigênio dissolvido. Tais soluções podem ser consideradas menos agressivas pela redução da concentração de cloreto, redução da acidez e da temperatura, tais fatores agindo de forma separadamente ou juntos.

A presença de soluções ácidas contendo íons cloreto geralmente aumentam as correntes anódicas potencioestáticas ou potenciodinâmicas, mas a sua maior contribuição é no aumento na corrente de potencial crítico. Os pites também têm início quando o potencial de corrosão é estabelecido por meio de um eletrólito com poder oxidante forte.

Os pites também iniciam quando o potencial (isto é, potencial de corrosão) é estabelecido quimicamente por um oxidante dissolvido.



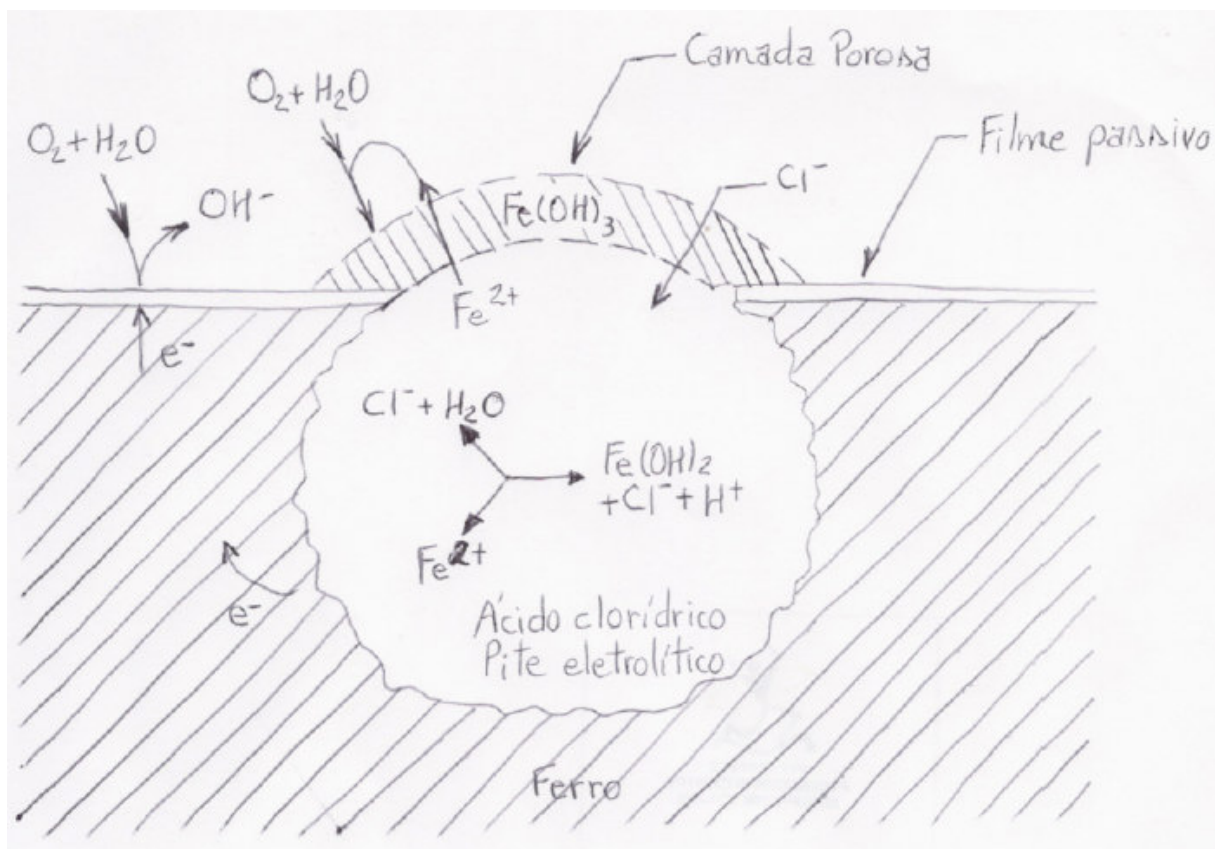


Figura 3 – Diagrama Esquemático do processo de ocorrência de pite em ferro. [JONES]

De acordo com a equação (5), hidrólise do cloreto férrico, observa-se que a produção anódica de cargas positivas (Fe^{2+}) atrai as cargas negativas (Cl^-), no ponto de iniciação de pite, conforme visto na Figura 3. Tal hidrólise representada na equação citada produz uma redução do pH, resultando no mecanismo autocatalítico de crescimento de pite. Os pites formados em aços comuns resistem por mais tempo em testes com cloreto férrico devido a maior solubilidade do ferro aumentar com a taxa de redução do ânion quando em uma área superficial menor. Após a nucleação do pite, o mesmo não aumentará sem a redução da reação catódica para consumir os elétrons liberados pela reação anódica.

Pites contínuos acima de valores do potencial do pite por polarização anódica são muito espaçados devido a instrumentação melhorar a polarização anódica necessária, removendo a reação catódica para um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo.

2.5 Outros aspectos referentes à resistência à corrosão

Como as diversas formas de corrosão têm forte ligação com a microestrutura (ou por diferentes comportamentos eletroquímicos das fases, ou por diferenças locais de composição química devido a formação destas) é de se esperar que estruturas soldadas apresentem problemas. WALKER (1988) confirma tais suposições, partindo da afirmação que as regiões da zona afetada pelo calor (ZAC) de alta temperatura se transformam totalmente em ferrita: altas frações volumétricas de ferrita na ZAC, produzidas por resfriamento rápido, diminuem a resistência à corrosão devido a formação de regiões empobrecidas em cromo associadas a precipitação de nitretos.

Menores velocidades de resfriamento, apesar de facilitarem a precipitação de nitretos, permitem a formação de austenita e redistribuição de cromo pela ferrita empobrecida, diminuindo as taxas de corrosão. O mesmo autor, no entanto, mostra que menores velocidades de resfriamento podem ser obtidas com maior fornecimento de calor; no entanto, neste aumento de calor pode levar a formação de fases correlatas, levando novamente a diminuição na resistência à corrosão. No entanto, a escolha correta do procedimento de soldagem, como também afirma ARGAWAL (1988), permite a manutenção da resistência à corrosão.

KAJIMARA et al. (1991) chegaram a conclusão que aços inoxidáveis duplex (25% Cr– 4% Si e teores de níquel entre 5% e 27%) sofrem corrosão intergranular na ZTA se a fração volumétrica de austenita for menor que 10% (por sensitização da ferrita) ou maior que 40% (pela formação de sigma); no entanto, adições de nitrogênio a estes aços aumentam a fração volumétrica de austenita, e devido a presença do nitrogênio nesta austenita formada, a resistência à corrosão intergranular é aumentada apesar da precipitação de nitretos.

A excelente resistência à corrosão dos aços duplex levou a estudos sobre sua utilização em implantes ortopédicos, sendo testados quanto aos diferentes tipos de corrosão e comparado ao aço AISI 316L, de grande utilização neste segmento; nota-se

que apesar dos aços duplex apresentarem excelente resistência à corrosão, mesmo na solução de *Hank* (solução aquosa que imita os fluidos corporais humanos contendo 8 g/L NaCl – 0,14 g/L CaCl₂ – 0,4 g/L KCl – 0,35 g/L NaHCO₃ – 1 g/L glicose – 0,1 g/L MgCl₂.6H₂O, entre outros), o aço AISI 316L foi mais resistente à corrosão. No aço duplex foi evidente a presença de pites se formando na interface α / γ e se propagando na austenita quando a polarização se dá acima do potencial de pite, devido ao alto teor de enxofre nas ligas estudadas e da não presença de nitrogênio, que torna a austenita mais susceptível a não repassivação de pites (CHENG et al., 1990). Provavelmente aços duplex de segunda geração, como o SAF 2205, devem apresentar melhores resultados na solução de *Hank*.

OLSSON (1996) formulou teorias sobre a influência do nitrogênio e do molibdênio sobre a película passiva formada em aço inoxidável duplex SAF 2205: há enriquecimento de nitrogênio e níquel nas duas fases (ferrita e austenita), próximo à interface película / metal existe ainda interação entre molibdênio e nitrogênio nas proximidades da interface, o que garante a qualidade da película formada.

2.6. Polarização Potenciodinâmica Cíclica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface metal/solução de um material dependem do potencial de eletrodo a que a superfície metálica está submetida e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material.

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, a qual se realiza a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se, assim, o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura do potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização.

Na Figura 4 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*) a taxa de dissolução do metal é inexistente, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização.

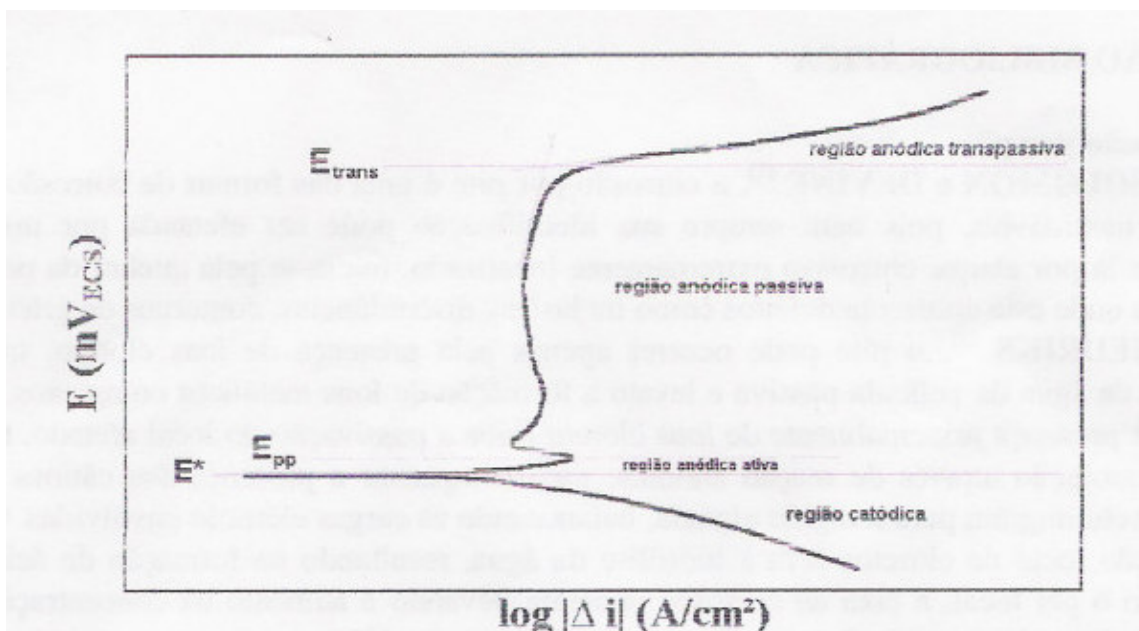


Figura 4 – Curva de polarização típica de aço inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão, E_{pp} : potencial de início da passivação, E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva. [MAGNABASCO]

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente (intensidade de corrente dividida pela área do material exposta às reações) cresce com o aumento do potencial, caracterizando a dissolução anódica do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um valor máximo de corrente há, devido a formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão.

A ocorrência da região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial indicado na Figura 4 por E_{pp} se deve a formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena

espessura e alta capacidade de auto-regeneração. Segundo SEDRIKS, uma película passiva está relacionado à um desenho esquemático mostrado na Figura 5, onde existe a formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, protegendo o metal do contato com a solução corrosiva. Na eventualidade da quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ ; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

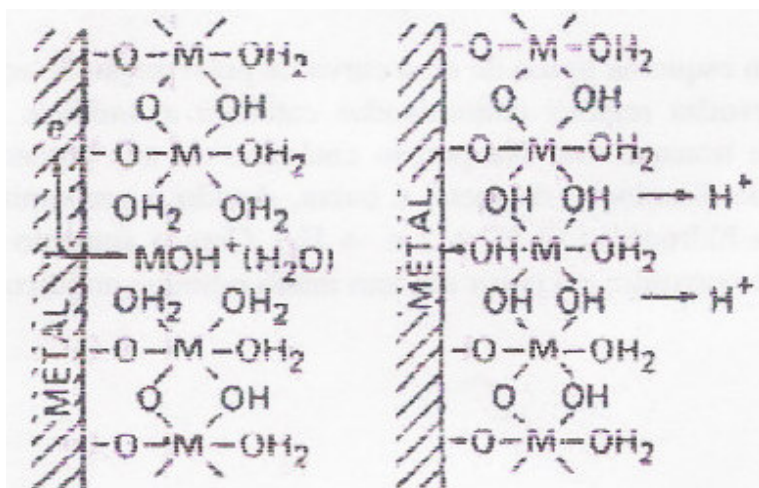


Figura 5 – Película passiva e repassivação [MAGNABASCO]

O contínuo aumento do potencial leva ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva, indicado na Figura 4 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, por exemplo, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^- . Pode ainda ocorrer a reação de despreendimento de oxigênio, de acordo com as reações mostrados abaixo:



Apesar das excelentes propriedades protetivas das películas passivas dos aços inoxidáveis, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando à fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite. Segundo SEDRIKS, uma das causas de quebra de película é a presença de íons cloreto, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (as pontes $H_2O-M-OH_2$ mostradas na Figura 5), criando complexos cloreto/metalo como os mostrados na Figura 6. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto; dando início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

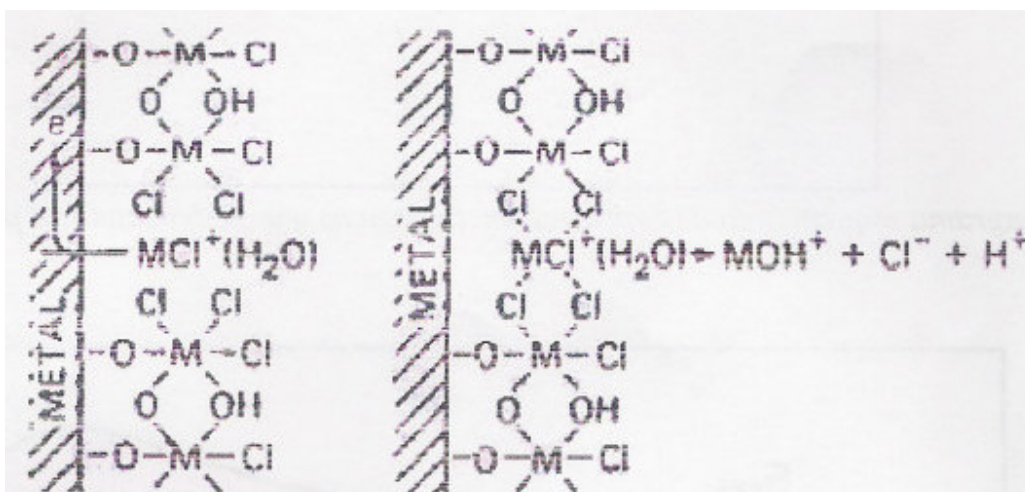


Figura 6 – Representação da quebra da película passiva pela ação de íons cloreto. [MAGNABASCO]

No entanto, não só a presença de íons cloreto pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada: o metal mostrado nas Figuras 5 e 6 é, na verdade, uma entidade complexa, como mostrado na Figura 7. A quebra da película passiva, deste modo, pode ocorrer em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês (de fácil dissolução, gerando sítios de corrosão localizada) e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais.

Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite. Numa curva de polarização, ocorrência de

pite gera um grande aumento de densidade de corrente e o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão.

Para o estudo de corrosão localizada em aços inoxidáveis, e particularmente em estudos de corrosão por pite, utilizam-se as curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se via de regra no potencial de corrosão, elevando-se o potencial na direção anódica até que uma dada densidade de corrente seja atingida; a partir deste ponto a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, na mesma velocidade de varredura de potencial. Uma figura típica de polarização cíclica é a representada na Figura 4.

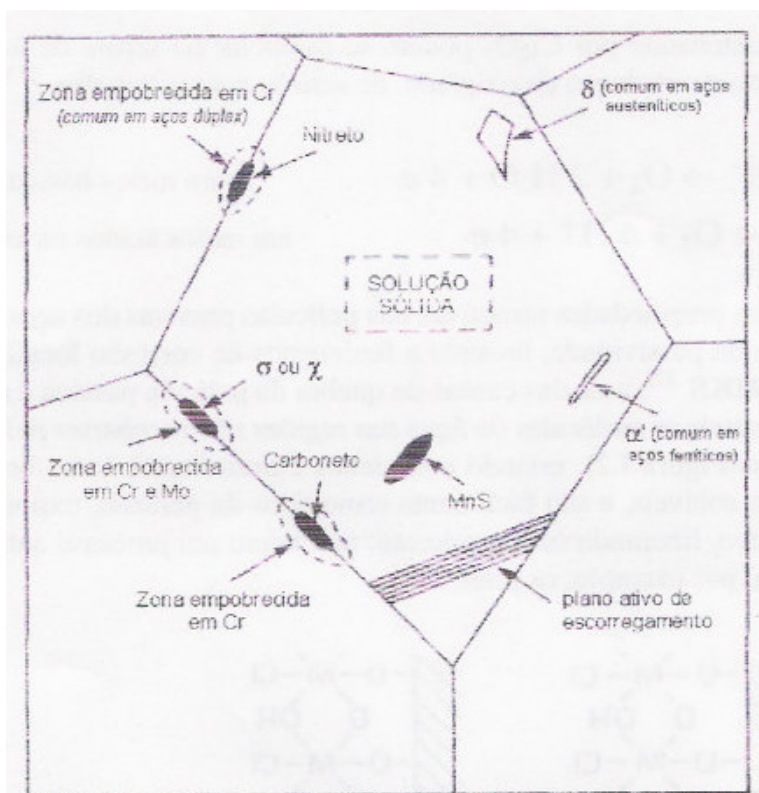


Figura 7– Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis.[MAGNABASCO]

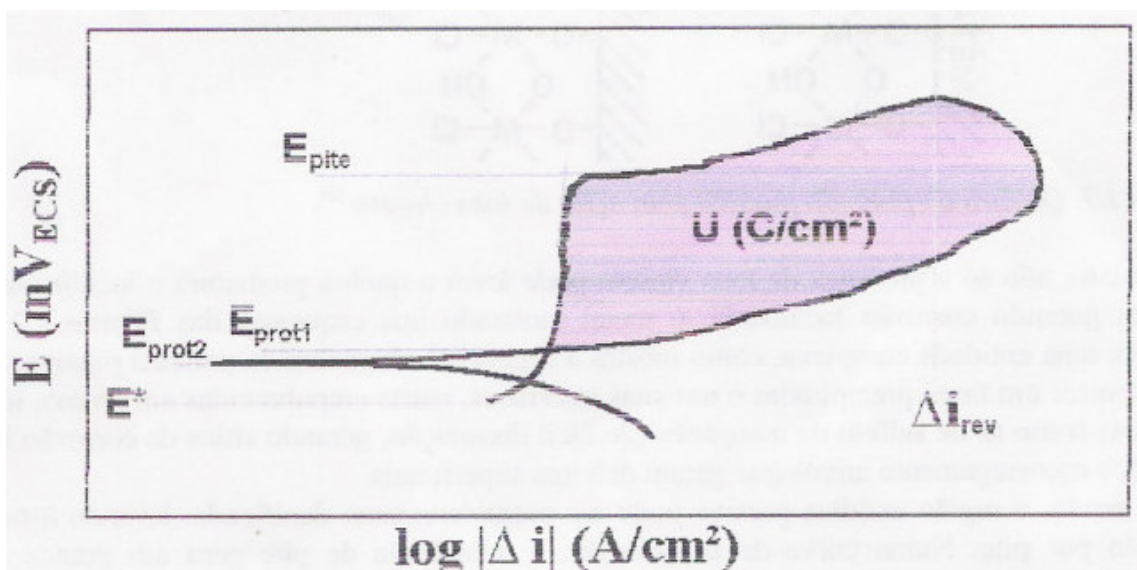


Figura 8– Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão, E_{prot1} e E_{prot2} : potencial de proteção, E_{pite} : potencial de pite, Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão [MAGNABASCO]

O potencial de pite, indicado na Figura 8 por E_{pite} , representa a resistência do material ao início da formação de pites; quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão i_{rev} (que, quanto maior, leva a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites formados), e a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção (E_{prot}), que recebe este nome porque abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites. Alguns autores, descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, o material é imune a ocorrência de pites.

2.7 Teoria de Ataque Químico

O estabelecimento do ataque químico tem certas características comuns. Ataque químico geralmente tem três componentes principais: um agente corrosivo (tais como ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico ou acético), um modificador (tais como álcool ou glicerina) que reduz a ionização, e um oxidante (tal como peróxido de hidrogênio, Fe^{3+} ou Cu^{2+}). Em alguns ataques um componente serve com duas dessas tais funções. Em ataques eletrolíticos, a corrente aplicada age como um oxidante. Devido ao ataque envolver dissolução controlada, a oxidação deve ser controlada. O oxidante melhora este controle por absorção de elétrons. Pequenas mudanças no poder oxidante de um reagente pode marcadamente alterar a taxa de dissolução; é sempre melhor utilizar água destilada na preparação das soluções para ataque.

Em metais puros e ligas de simples fase, um potencial é produzido entre grãos orientados diferentemente, entre contornos de grão e interiores do grão; entre impurezas de fases e a matriz, ou em gradientes de concentração em ligas de fase simples. Em ligas de duas fases ou multifases, diferenças de potencial também estão presentes entre fases de composições diferentes. Essas diferenças de potencial são usadas para produzir dissolução controlada.

A microestrutura é revelada pela dissolução seletiva da estrutura. Diferenças na taxa de ataque revelam a estrutura. Em uma liga de duas fases, o potencial de uma fase é maior do que a outra fase, isto é, ele é anódico com respeito à outra fase (catódica). Durante o ataque, a fase com maior potencial eletroquímico de redução é atacada enquanto a fase com menor potencial eletroquímico de redução não é apreciavelmente atacada. Devido à grandeza do potencial entre fases diferentes, liga duplex são mais rapidamente atacadas do que metais puros ou ligas de fase simples.

Os testes de ataque químico são utilizados para efeito de validação dos testes de polarização eletroquímica de reativação potenciocinética cíclica. A reativação química dos grãos de alguns materiais monofásicos depende da orientação cristalográfica.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação dos corpos de prova

O aço estudado foi o duplex UNS S31803 ou SAF 2205. As amostras sofreram processo de soldagem por simples deposição com eletrodo revestido AWS 2209-17 utilizando-se uma fonte universal (multiprocesso) de soldagem acoplada a uma placa de aquisição de dados, de forma normatizada, uma vez que este procedimento é exigido na qualificação dos procedimentos de soldagem dos aços inoxidáveis duplex. Tais amostras foram submetidas aos seguintes ciclos térmicos de energia de 4 KJcm^{-1} , 6 KJcm^{-1} , 9 KJ cm^{-1} , 12 KJcm^{-1} e 18 KJcm^{-1} seguidos de resfriamento ao ar. As amostras foram submetidas a essas energias de soldagem devido a espessura do material em estudo.

3.2. Microscopia Ótica

As amostras foram submetidas previamente a um tratamento da superfície com lixas cuja numeração foram de 100, 220, 400, 600 e 1200 e polidas com alumina utilizando 6 e $1\mu\text{m}$. A seguir as amostras sofreram ataque químico feitos com ácido oxálico a 10% para a diferenciação das fases ferrita e austenita e para quantificação das fases, foi utilizada a solução Behara modificado, (0,3 a 0,6g de metabissulfito de potássio dissolvido em 20 mL de HCl concentrado e diluídos em 100mL de água).

O aço também foi avaliado através do percentual de ferrita em trabalho de referência⁵, como mostrados nas Tabelas 2 e 3.

TABELA 2 Percentual de ferrita em diferentes direções do material e também microdureza.

Material	Direção de Laminação	Transversal à Direção de Laminação	Normal à Direção de Laminação	Dureza (HV)
UNS S31803	$52\pm 1,7$	$47\pm 1,4$	$45\pm 2,7$	$233\pm 8,4$

TABELA 3 Percentual de ferrita analisado por diferentes técnicas

Material	Quantidade de ferrita na direção transversal a DL			
	Microscopia Ótica (%)	Raios X (%)	Magnetismo (%)	EBSD (%)
UNS S31803	47,0	45,0	39,0	44,5

Tais dados serão utilizados para efeito comparativo com as amostras do mesmo material nas diferentes condições de soldagem e a distantes pontos do cordão de solda. Também poderão ser avaliados os resultados por microscopia ótica, pois no presente trabalho foi a técnica utilizada para comparação de dados.

Para aquisição dos dados utilizou-se um microscópio ótico com câmera acoplada Olympus BX51M e o software Image Pro-Plus para aquisição das imagens e Materials Pro-Info para quantificação de fases.

3.3. Microdureza

Análises de microdureza também foram feitas, tais ensaios são necessários devido às amostras serem submetidas a processo de soldagem, portanto podendo acarretar alterações em sua microestrutura, como também no percentual das fases.

Os testes de microdureza Vickers foram realizados em todas as amostras usadas na etapa de quantificação, por condição de soldagem, em cada ponto ao longo de cada cordão de solda, com o objetivo por meio do perfil de microdureza, o comportamento da dureza da região soldada ao longo do cordão de solda. Os testes foram realizados em um microdurômetro digital modelo HMV da marca Shimadzu e os parâmetros utilizados em todos os ensaios foram: carga de 1kg e tempo de penetração de 20 s.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, e sua composição química realizada por energia dispersiva de raios X. Tais análises foram feitas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Philips XL 30.

Análises de energia dispersiva de raios X foram feitas para a determinação da composição química do aço inoxidável UNS S31803 ou SAF 2205 objetivando a comparação com o certificado do fabricante (Sandivck), possibilitando assim o estudo da influência da energia de soldagem na susceptibilidade do material à resistência a corrosão.

3.5. Ensaio Eletroquímico de Resistência à Corrosão

A avaliação da influência da energia de soldagem na susceptibilidade do material soldado à corrosão intergranular ao longo da zona afetada pelo calor (ZAC) foi avaliada pela técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica.

As curvas de polarização de reativação potenciocinética em meio de H_2SO_4 2M + KSCN 0,01M + NaCl 0,01M na mesma temperatura, todos os ensaios foram iniciados no potencial de circuito aberto depois de estabilizado (em torno de 15 minutos). Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de três eletrodos (Figura 9) a qual possibilita medidas em diferentes pontos do material em estudo (a mesma foi desenvolvida em uma das dissertações de referência ²⁰), onde o eletrodo de trabalho foi de aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205 soldado, e foram utilizados como eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, um eletrodo de platina, e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado, o qual é constituído por uma solução saturada de mercúrio / cloreto mercurioso em uma solução saturada de cloreto de potássio ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$), para isto utilizou-se uma espécie de fonte chamada Autolab. Essas informações eram enviadas a um computador, onde o software GPES 4 gerava os gráficos de corrente (i) versus potencial (E) em tempo real.

Os ensaios de resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis duplex foram feitos de duas maneiras: uma por polarização potenciodinâmica cíclica onde foram obtidas a 1 mVs^{-1} em meio de NaCl 3,5% na temperatura ambiente ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$) os potenciais de pite e de proteção do material em estudo e outra por imersão total em FeCl_3 6% a $T=50^\circ\text{C}$, segundo a Norma ASTM G48 (Método A).

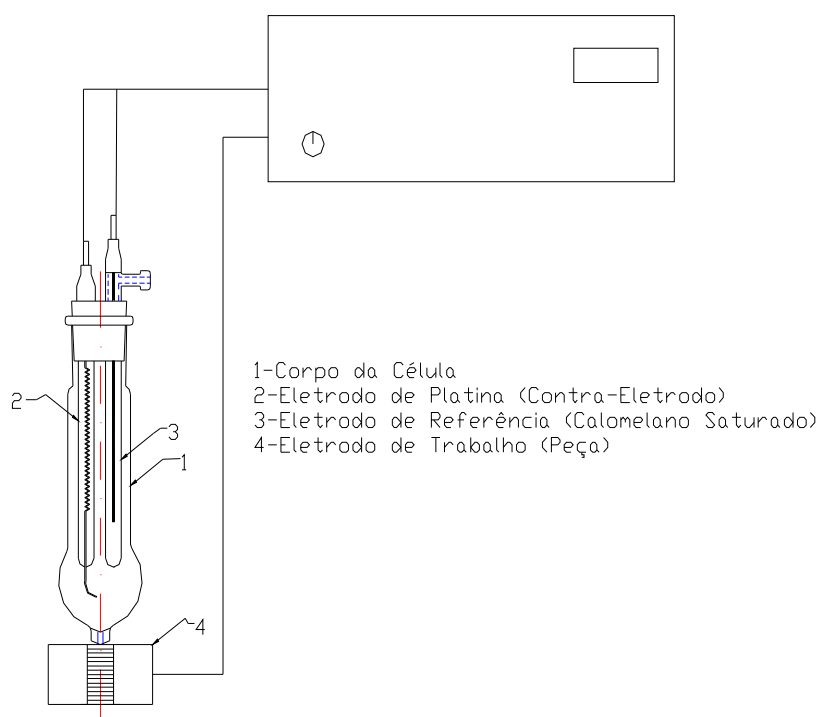


Figura 9 – Desenho esquemático representativo da célula eletroquímica utilizada nos experimentos eletroquímicos, acoplado ao equipamento do Autolab [MENEZES]

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo descreve os resultados obtidos e apresenta as discussões referentes ao estudo das propriedades de resistência à corrosão, mecânicas e microestruturais do aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205.

4.1. Análise do aço inoxidável duplex como recebido

O material em estudo (aço inoxidável duplex UNS S31308 ou SAF 2205) foi analisado por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), e conforme certificado do fabricante e da literatura referenciada apresentou composição característica, que se pode observar na Tabela 4, que está conforme com as especificações constantes na literatura (Tabela 1).

Tabela 4 - Composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803

	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	S	P	Si	Cu	Nb
UNS S31803	22,22	5,59	3,08	0,18	0,018	1,48	0,001	0,019	0,45	0,28	0,021

4.2. Corrosão Intergranular

Os experimentos realizados com intuito de avaliar a susceptibilidade do material em estudo (aço inoxidável UNS S31803 ou SAF 2205) quanto à corrosão intergranular foram efetuados a uma velocidade de varredura de $v=1\text{mVs}^{-1}$ em eletrólito de KSCN 0,01 M + H_2SO_4 2M + NaCl 0,01M (mais agressivo do que o utilizado em um dos trabalhos de referência⁵), análises não apresentaram resultados significativos que demonstrem que o material em estudo soldado em suas diferentes energias de soldagem ($E = 18,12, 9, 6$ e 4 KJcm^{-1}) fosse susceptível a tal tipo de corrosão, como pode ser visto nos gráficos abaixo.

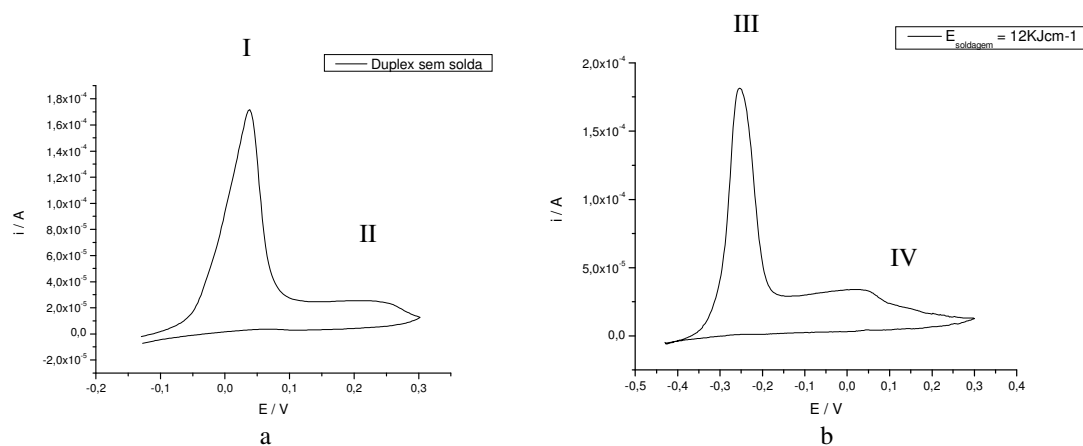


Figura 10 – Gráficos de polarização cíclica em meio de KSCN 0,01 M + H₂SO₄ 2M + NaCl 0,01M a 1mVs⁻¹. a) Duplex como recebido e b) Duplex soldado a E = 12KJcm⁻¹.

A Figura 10 mostra as curvas típicas obtidas para o aço como recebido (Figura 10a) e soldado a E = 12KJcm⁻¹ (Figura 10b). Como pode ser observado, a varredura anódica apresenta, em ambos os casos, dois picos (I e II – Figura 10a e III e IV – Figura 10b), entretanto, na varredura reversa (catódica) não foi observado pico de reativação em nenhuma condição estudada. Pode-se observar que ao longo de toda a extensão de varredura não se obteve pico de reativação anódica, assim, implica que nenhuma amostra desse material sob estas condições de soldagem sofreram sensitização, isto é, ataque das regiões empobrecidas de cromo e/ou onde há precipitação de carbonetos.

A existência de dois picos anódicos no aço inoxidável duplex SAF2205 foi observado recentemente por I-H. Lo et al. que estudaram o comportamento eletroquímico deste mesmo material em meio de H₂SO₄/HCl. De acordo com estes, o pico com menor potencial anódico está relacionado à austenita (fase γ) e o mais anódico com a fase ferrítica (fase α).

Com os potenciais de pico da Figura 10, cada um correspondente a ferrita e austenita, grafou-se tais valores em função da energia de soldagem no ponto onde houve maior susceptibilidade a corrosão por pite, o qual foi a 3mm do cordão de solda.

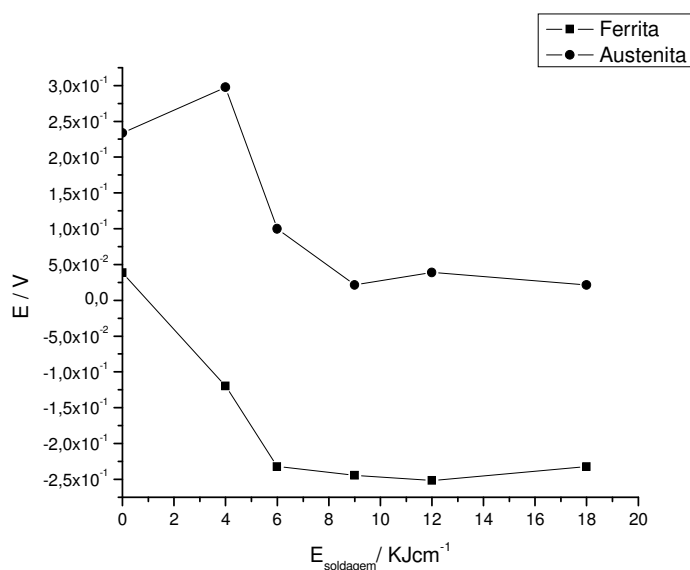


Figura 11 – Gráfico do potencial de pico versus energia de soldagem no ponto a uma distância a 3mm do cordão de solda.

Pela observação da Figura 11, vê-se que em relação aos picos referentes a austenita quando do aumento da energia de soldagem, inicialmente ele cresce atingido um valor máximo de potencial em torno de 300mV, caindo em seguida e tendendo a um valor constante a partir da energia de soldagem de 9KJcm⁻¹ a potenciais em torno de 37,5mV, que coincide com o início da incidência da ferrita quando do aço inoxidável como recebido. Esta diferentemente da austenita não apresenta crescimento inicial do potencial quando do aumento da energia de soldagem, e sim logo um brusco decréscimo e a 6KJcm⁻¹ o seu potencial já se torna constante em valores próximos a -250mV. Com isso observa-se que o material quando submetido a energia de soldagem acima de 6KJcm⁻¹ se torna mais susceptível à corrosão.

4.3. Corrosão por pite

A Figura 12 mostra as curvas de polarização cíclica para o aço como recebido e soldado ($E = 12\text{KJcm}^{-1}$) obtidas em NaCl 3,5%, onde foi utilizada uma velocidade de varredura de $v = 3\text{mVs}^{-1}$.

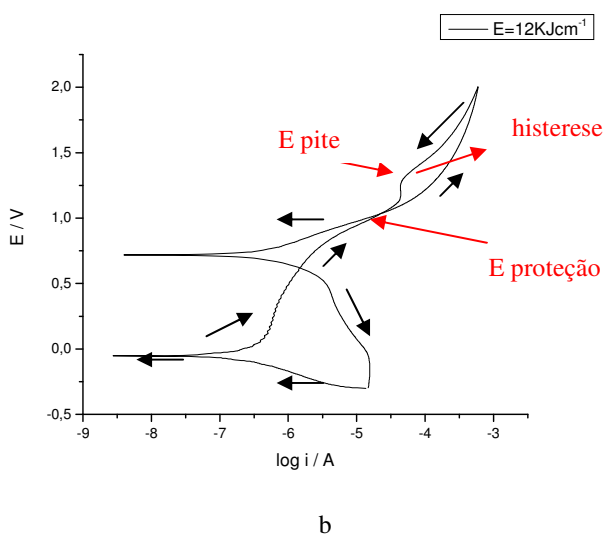
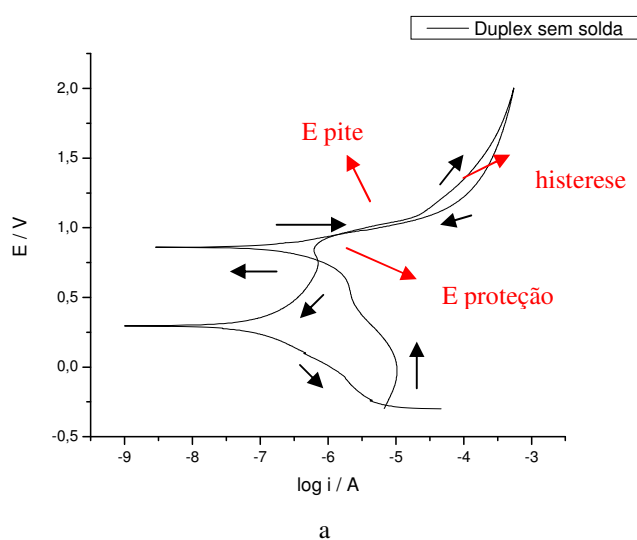
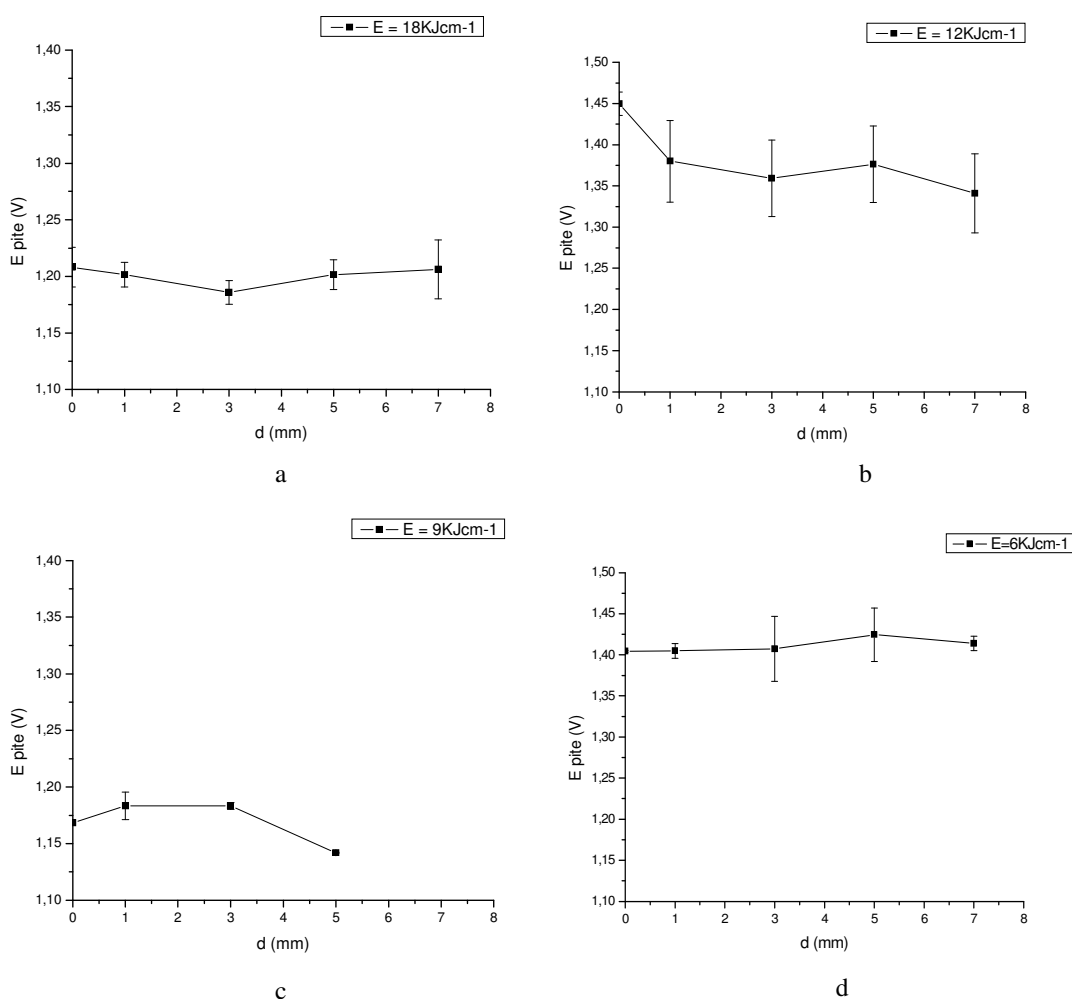


Figura 12 – Gráficos de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável UNS S31803 ou SAF2205 em NaCl 3,5% a) Duplex como recebido (sem solda) e b) Energia de soldagem $E = 12\text{KJcm}^{-1}$.

A Figura 12 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, das quais se observa a formação da histerese após a reversão da varredura anódica, onde a mesma indica a susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável, comparando-se a do aço como recebido e da amostra soldada a $E=12\text{KJcm}^{-1}$. Nota-se uma maior área de histerese quando do aço inoxidável soldado, sugerindo assim que a soldagem susceptibiliza o material à corrosão.

A Figura 13 apresenta os valores de potencial de pite (E_{pite}) obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em função da distância e da energia de soldagem. Já a Figura 14 resume os valores médios desses potenciais em estudo, mostra o potencial de pite em função da energia de soldagem nos diferentes pontos em cada amostra.



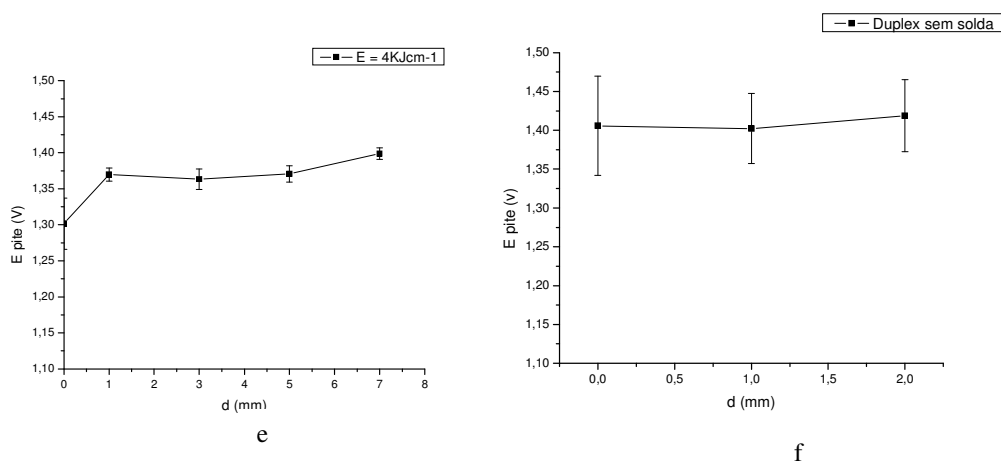


Figura 13 – Gráficos de potencial de pite versus distância do cordão de solda nas distintas energias de soldagem a) $E = 18 \text{ KJcm}^{-1}$, b) $E = 12 \text{ KJcm}^{-1}$, c) $E = 9 \text{ KJcm}^{-1}$, d) $E = 6 \text{ KJcm}^{-1}$, e) $E = 4 \text{ KJcm}^{-1}$ e f) duplex como recebido.

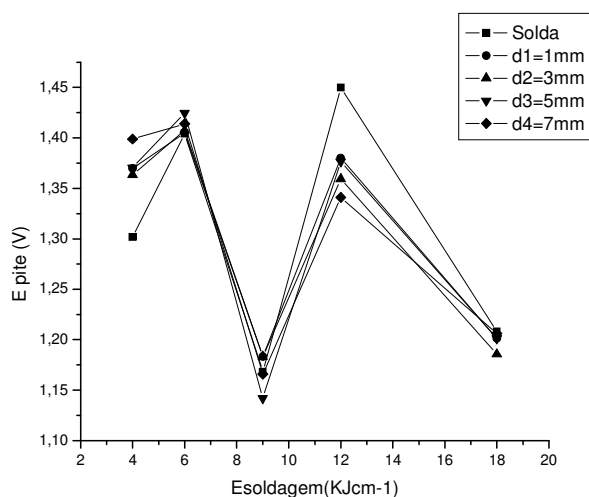


Figura 14-Gráfico do potencial de pite versus energia de soldagem nos diferentes pontos ao longo do cordão de solda.

Nas Figuras 13 (a, b, c, d, e, e f) pode-se observar um comportamento semelhante em todas as condições de soldagem, pois com o erro das medidas de potenciais fica-se na faixa de valores de potencial da amostra de aço inoxidável como recebido (sem solda). Vale ressaltar que as amostras submetidas a mais baixas energias de soldagens foram mais semelhantes a amostra não soldada.

Como mostrado nessas figuras e principalmente nas energias de soldagem mais altas ($E = 18$ e 12 KJcm^{-1}) são mais representativos, observa-se que o potencial de pite

aumenta à medida que a energia de soldagem diminui, como estudado por SEDRIKS em trabalho já referenciado, fazendo correlação com a Figura 2 e considerando-se que por exemplo a energia de soldagem a maior temperatura tenha atingido um patamar de temperatura em torno de 1000°C, à medida que se afasta do cordão de solda, isto é, se avalia o potencial de pite com a distância, assim observa-se a inicial dissolução da alfa linha (α') e posterior aparecimento da fase sigma (σ), correspondente a fase ferrítica, que é a mais susceptível à corrosão.

A seguir pode-se observar os pites, via microscopia eletrônica de varredura, em uma das amostras estudadas após a polarização potenciodinâmica cíclica realizada em solução de NaCl 3,5% a uma velocidade de $v = 3\text{mVs}^{-1}$.

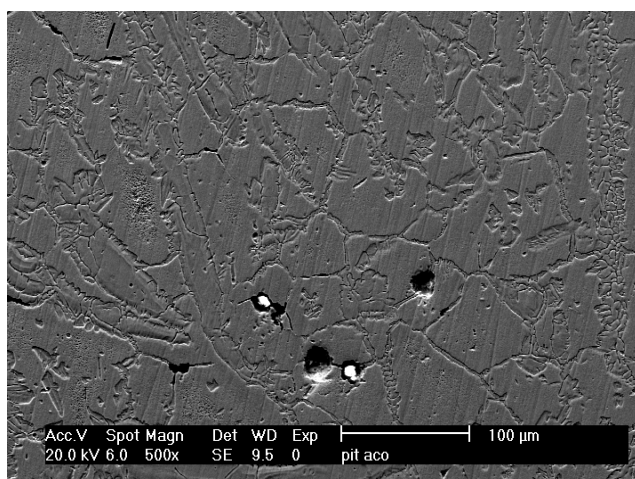


Figura 15 – Microscopia Eletrônica de Varredura de pites formados após análise de polarização potenciodinâmica cíclica.

4.4. Microscopia Ótica

Com a obtenção dos dados por via eletroquímica como mostrados anteriormente, foram realizadas ataques químicos, inicialmente com ácido oxálico a 10% objetivando-se identificação das diferentes fases constituintes do material em estudo, como também posteriormente para quantificação de fases, o ataque com Behara modificado (0,4g de metabissulfito de potássio, 20 mL de HCl, ambos em 100mL de água). Ambos os testes foram realizados a temperatura ambiente.

Os esquemas das micrografias óticas estão de acordo com a representação da amostra de energia de soldagem de 6KJcm^{-1} .

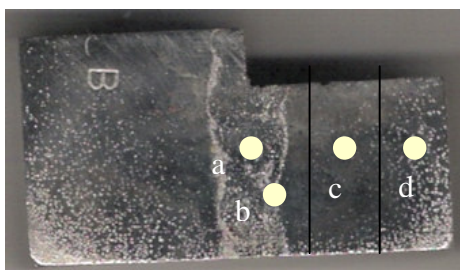


Figura 16 - Representação do posicionamento em cada amostra para realização das micrografias óticas

Nas micrografias mostradas acima se observou-se a nítida diferença entre a região onde ocorreu anteriormente a soldagem e o material em estudo propriamente dito, onde neste em seguida foram realizadas ataques com Behara modificado para a visualização das fases ferríticas e austeníticas do aço inoxidável duplex.

Com base nas micrografias óticas realizadas com diferentes soluções de ataque químico pode-se visualizar as fases ferritas e austenitas características do aço inoxidável duplex UNS S31803.

As micrografias óticas realizadas com ataque de Behara modificado foram utilizadas para quantificações de fases via software de análises Image Pro-Plus.

Comparando-se essas micrografias verifica-se a formação de lamelas alternadas características das fases ferríticas e austeníticas ao longo da zona termicamente afetada pelo calor como no metal base, e também pode-se observar na região da solda, o crescimento dos grãos ferríticos.

4.4.1 Quantificação de Fases

As amostras foram novamente polidas para melhor quantificação via software de análises. São mostradas abaixo, a micrografia das mesmas referente a quantificação de fases, representada pelo gráfico de percentual de ferrita versus energia de soldagem.

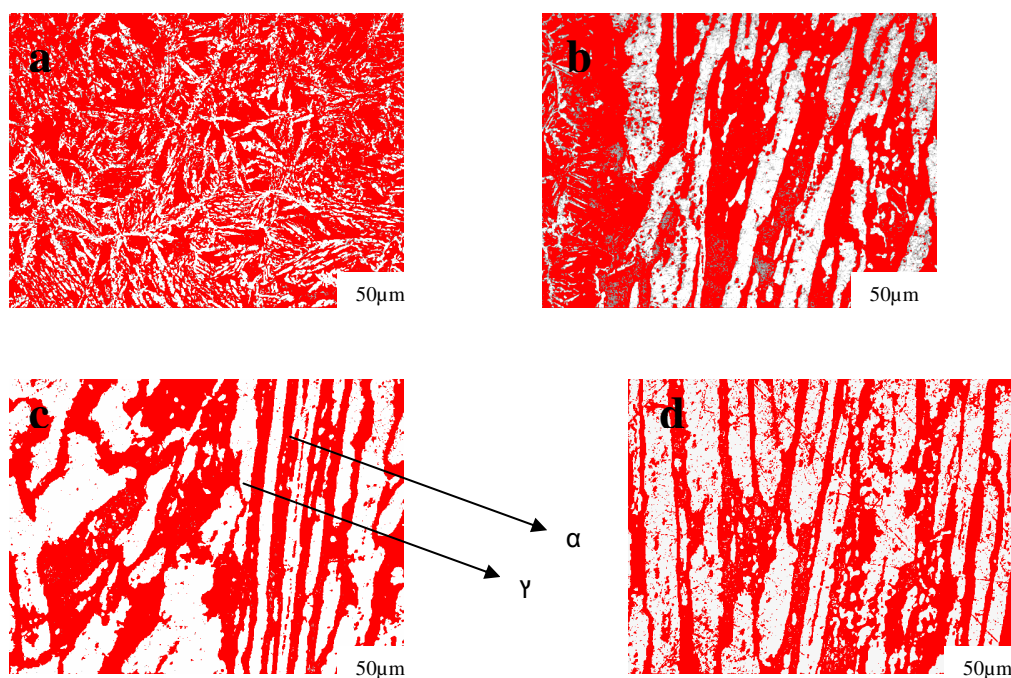


Figura 17 - Microscopia do aço inoxidável duplex submetido à uma energia de soldagem de 18KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /ZAC, c - ZAC e d – Metal base) com a apresentação da micrografia de quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Image Pro-Plus.

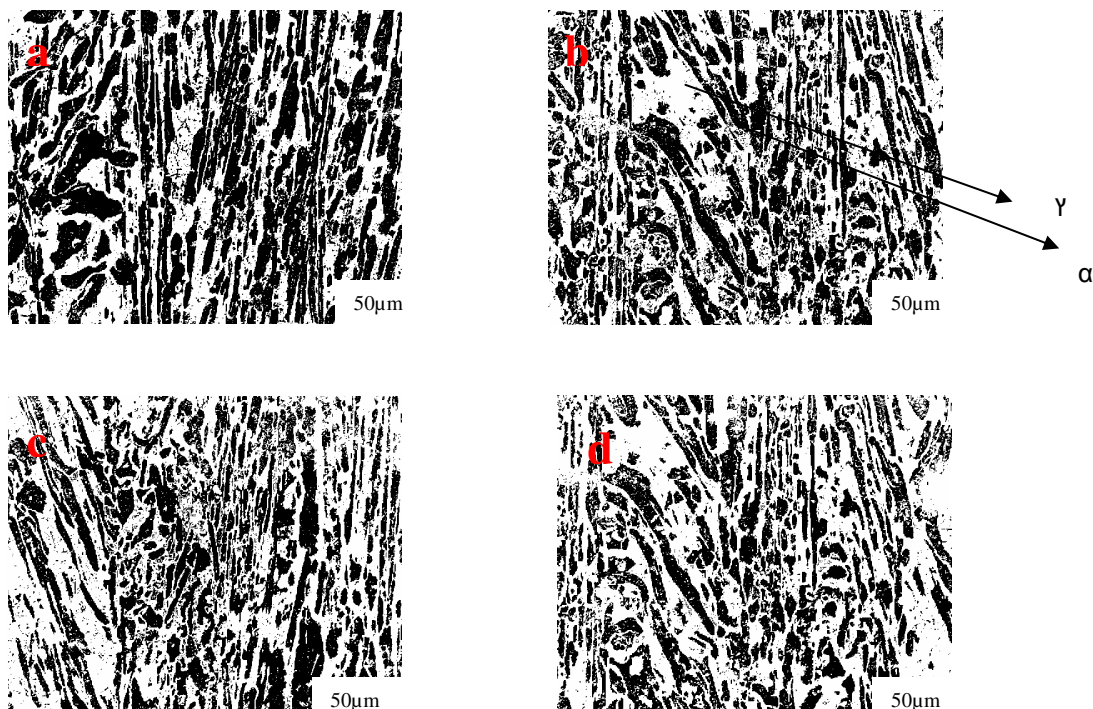


Figura 18-Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 12KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base), quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Image Pro-Plus.

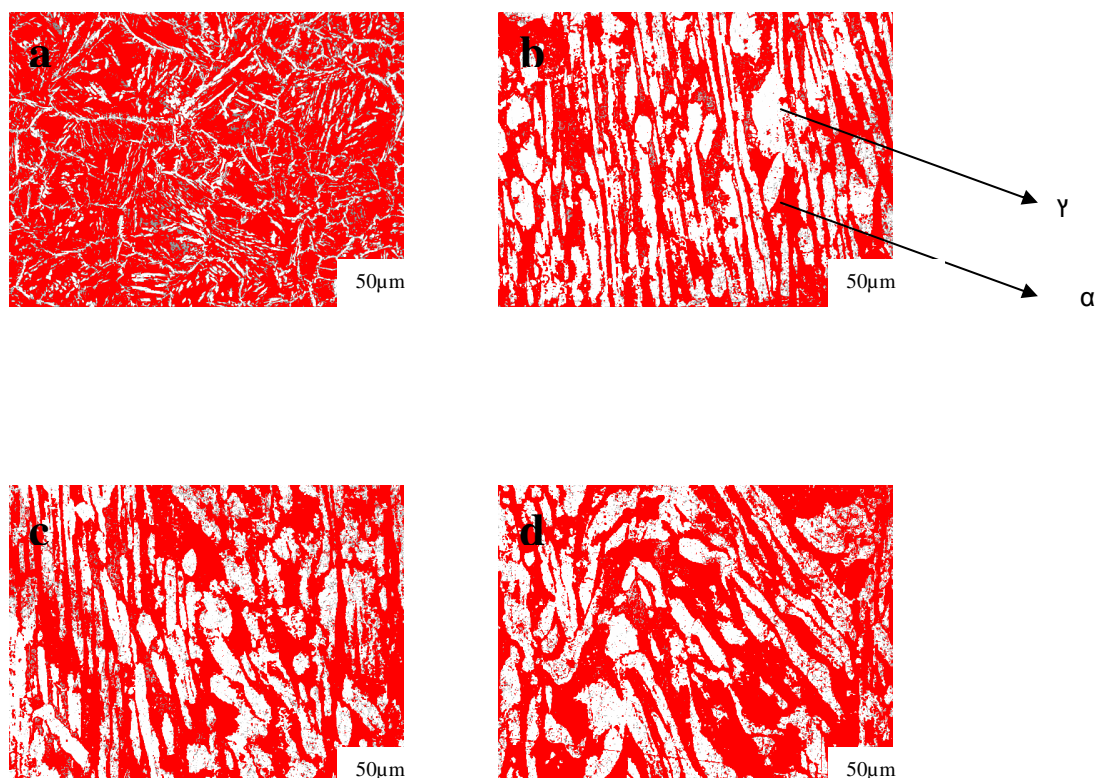


Figura 19 - Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 9KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base), quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Imagem Pro-Plus.

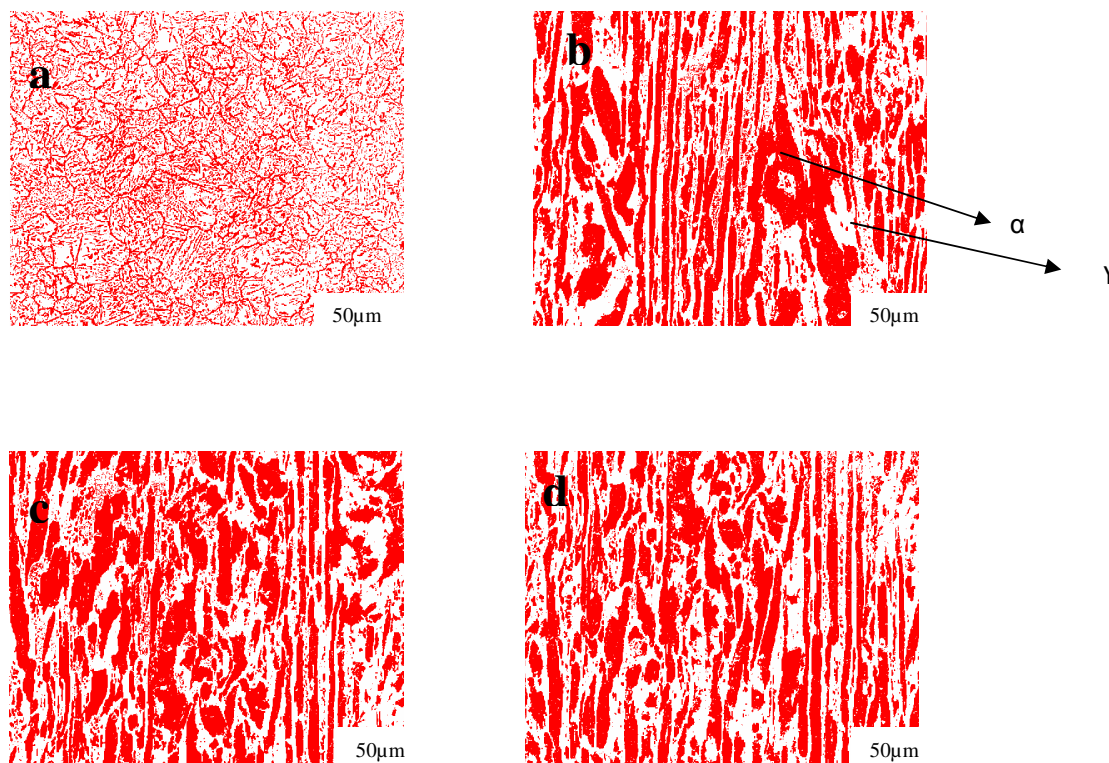


Figura 20-Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 6KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda /Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base), quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Imagem Pro-Plus.

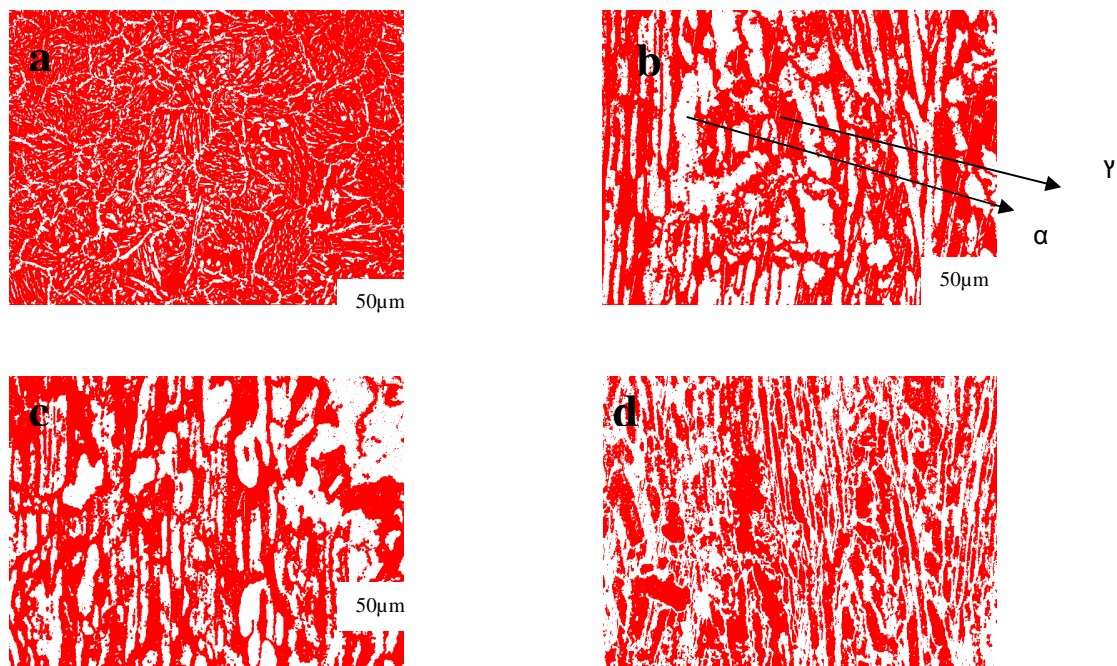


Figura 21-Microscopia do material em estudo submetido à uma energia de soldagem de 4KJcm^{-1} após ataque com behara modificado em diferentes pontos ao longo do cordão de solda (a -Solda, b – Interseção Solda/Zona Afetada pelo Calor (ZAC), c - ZAC e d – Metal base) quando da realização da quantificação de fases por meio de software de análises de imagens Imagem Pro-Plus.

Nas Figuras 17a, 17b, 17c e 17d apresentam-se as micrografias referentes a quantificação de fases do aço inoxidável duplex. Na Figura 17a está a micrografia da solda, caracterizada pelo crescimento dos grãos ferríticos. Na Figura 17b, observa-se o início da distinção entre as fases ferríticas – α (em vermelho) e austeníticas – γ (em branco), como também sua consolidação na Figura 17c, características da zona afetada pelo calor (ZAC). Já na Figura 17d há a nítida formação de lamelas alternadas que caracteriza o metal base, o material em estudo, o aço inoxidável duplex. As Figuras 18 a 21 também apresentam comportamento semelhante ao observado nas micrografias (a, b, c e d) da Figura 16, com uma observação de que em energias de soldagem mais baixas (Figuras 20b, 20c, 20d, 21b, 21c e 21d), há a presença de lamelas alternadas já na região de zona afetada pelo calor, sugerindo-se assim que tais energias de soldagem afetem pouco essa região.

Em energias de soldagem mais elevadas, observa-se o crescimento de grãos ferríticos na solda se estender por uma maior distância ao longo do cordão de solda do que em energias de soldagem mais baixa, provavelmente devido ao tempo de permanência a uma temperatura mais elevada e assim para reduzir a temperatura a um valor de precipitação de fase sigma se distancia do cordão de solda. Já nas energias de soldagem mais baixas não é tão nítida devido a mais próximo do cordão de solda se observar um gradiente de temperatura menor do que nas energias de soldagem mais elevadas, levando assim a observação das lamelas alternadas, estrutura característica do aço inoxidável duplex.

A partir das micrografias realizadas com software de análises de imagens Image Pro-Plus para quantificação de fases foi obtido o gráfico abaixo correlacionando diversas energias de soldagem com percentual de ferrita em diferentes pontos distanciados do cordão de solda.

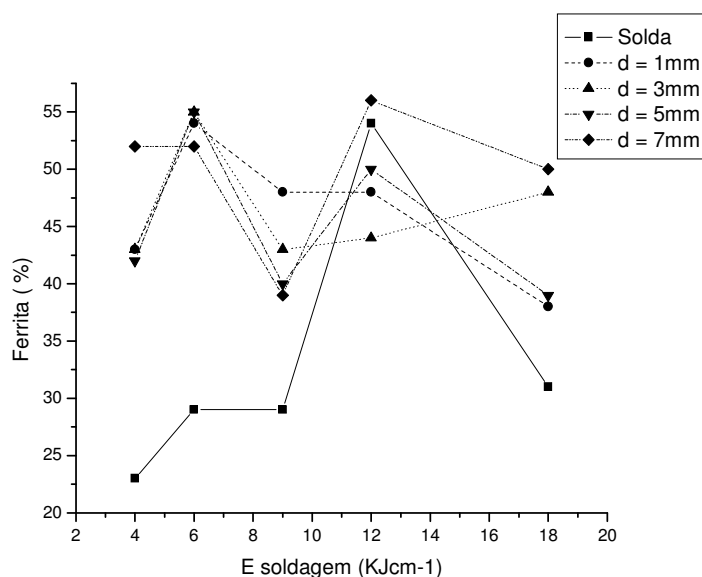


Figura 22 – Percentual de ferrita em função da energia de soldagem em diferentes pontos ao longo do cordão de solda com dados obtidos a partir da quantificação de fases por software de análise de imagens Image Pro-Plus

A Figura 22 representa o percentual de ferrita do aço inoxidável duplex quando da realização da quantificação de fases. Nesta Figura observou-se que quando estudou-se a região sobre a solda, inicialmente houve um baixo percentual de ferrita e depois um comportamento de acréscimo e decréscimo desse percentual. Já na análise dos dados cuja distância da solda foram de 1mm, 3 mm e 5mm, observou-se comportamentos semelhantes de acréscimo e decréscimo do percentual de ferrita. E no ponto a uma distância de 7mm da solda em baixas energias de soldagem, houve inicialmente uma constância no percentual de ferrita, e só a 9KJcm^{-1} que houve uma decréscimo no percentual de ferrita dessa amostra. Observando-se assim que as energias de soldagem não afetam muito o balanço de fases do aço inoxidável duplex (razão ferrita / austenita).

Ao correlacionar as Figuras 14 e 22, verifica-se uma concordância entre algumas amostras, excetuando-se a solda e o último ponto (já considerado metal base, pois pelas Tabelas 3 e 4, o percentual de ferrita realizado por microscopia ótica), devido a

utilização de amostras diferentes das que foram utilizadas no início do estudo em questão, possibilitando assim mostrar que a taxa de corrosão é variável com a posição da soldagem ao longo de uma amostra.

Analisando-se então as amostras (Figura 22, pontos: 1mm, 3mm e 5mm) utilizadas tanto no estudo eletroquímico quanto no de microscopia ótica e de quantificação de fases, observa-se que o percentual de ferrita está diretamente relacionado com o potencial de pite, mostrando assim que a corrosão por pite tem uma maior incidência na ferrita do que na austenita.

Anteriormente aos experimentos de quantificação de fases realizou-se análise de dureza nas mesmas amostras, conforme gráfico abaixo.

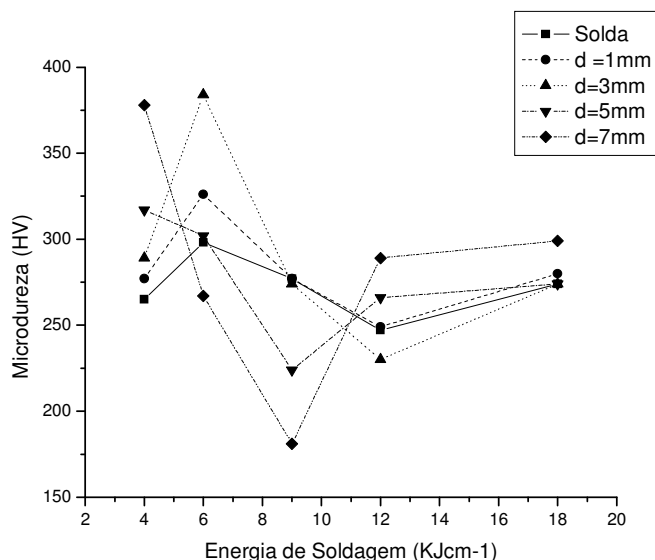


Figura 23 – Análise de microdureza do material em estudo em função da energia de soldagem e da distância ao longo do cordão de solda.

A Figura 23 mostra os resultados de análise de microdureza Vickers em função da energia de soldagem, ao longo do cordão de solda. Nessa figura observou-se que não há tanta variação da microdureza coma energia de soldagem, confirmado por MENEZES, que avaliou a microdureza em função da soldagem em pontos na solda, na zona afetada pelo calor (ZAC) e no metal base.

4.5 Perda de massa

Realizou-se a técnica de perda de massa através de imersão das referidas amostras em FeCl_3 a 6% para comparação dessa técnica com a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica em relação à suas resistências a corrosão por pite. Inicialmente as amostras tiveram suas superfícies polidas, logo após realizada pesagem e depois foram totalmente imersas na solução referida e ficaram na mesma por 72 horas e foram posteriormente pesadas, mas não apresentaram perda de massa significativa. Então, repetiu-se tal teste realizando o tratamento da superfície com lixa de granulometria 100 e novamente as amostras ficaram imersas por mais 72 horas e novamente não obteve-se nenhum pite superficial (visível) formado nessas condições. Utilizou-se então as mesmas amostras com o último tratamento de superfície, imergindo-as na mesma solução só que agora em aquecimento ($T = 50^\circ\text{C}$), onde as mesmas permaneceram imersas no intervalo de 18h a 29h. Nessas sim observou-se a formação de pites, como pode-se observar nas Figuras de 25 a 29. Das mesmas observa-se que a maior incidência de pites é na região mais próxima a solda e/ou como mostradas em algumas amostras na própria solda.

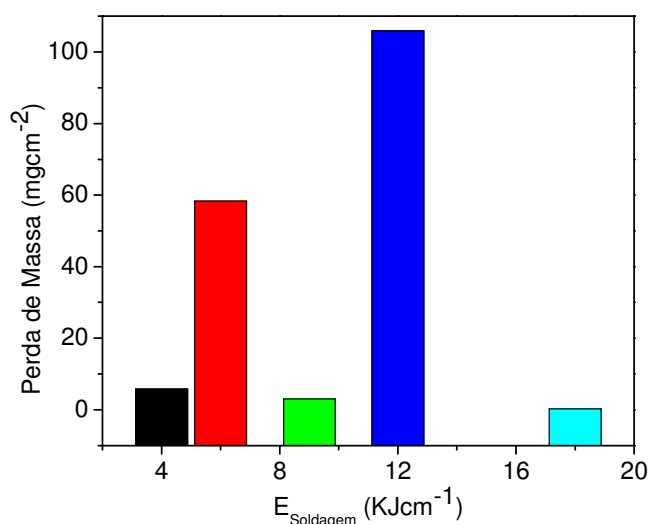


Figura 24 – Perda de massa das amostras em imersão em FeCl_3 6% a $T = 50^\circ\text{C}$.

Na Figura 24 observa-se a perda de massa das amostras soldadas a diferentes energias de soldagem quando imersas em FeCl_3 6%, as variações de massa não são muito representativas, pois da mesma só posso avaliar corrosão generalizada, já que a corrosão por pite pode ser de forma puntiforme somente visível ao microscópio.

A seguir se tem as fotografias das amostras após a realização da perda de massa:



Figura 25- Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 12KJcm^{-1} após a imersão por 72h em FeCl_3 6%.



Figura 26 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 6KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6%.

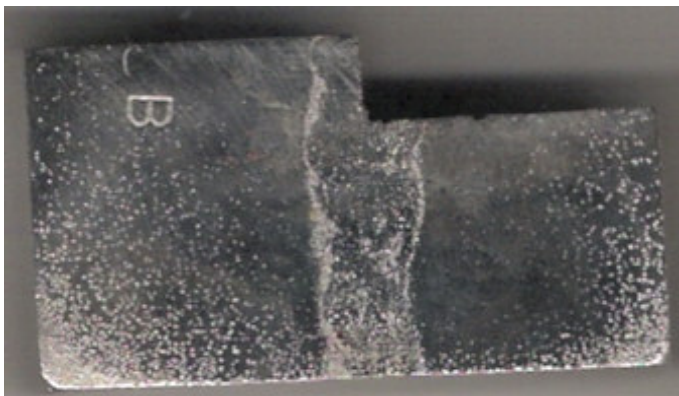


Figura 27- Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 4KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6%.



Figura 28 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 18KJcm^{-1} após a imersão por 29h em FeCl_3 6%.



Figura 29 - Amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 9KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6%.

Como pode-se observar nas Figuras de 25 a 29, o desenvolvimento de pites só ocorreram nas amostras submetidas a um maior tempo de exposição no meio indicado e com uma condição severa de ataque, a qual foi o aquecimento em torno de 50°C. Tal fato é observado devido à solda proporcionar uma diferenciação de fases e microestrutura no material em estudo, possibilitando assim um ataque localizado sobre ela, como também na região mais próxima a ela. Já as amostras as quais não obtiveram pites significativos mesmo com a condição mais agressiva provavelmente deve ser devido a uma menor tempo de exposição ao eletrólito em estudo ou devido até mesmo a condição de tratamento de superfície ou também a condição de soldagem.

Segundo LUO et al., que estudou a influência do tipo de soldagem na corrosão por pite em aços inoxidáveis e observou que a soldagem feita por meio de processo de gás tungstênio propicia a incidência de pites em pontos sobre o cordão de solda e na zona afetada pelo calor (ZAC), isso com um corpo de prova de dimensões 8mm x 6mm, o que concorda com o estudo vigente que encontrou pontos de pites a uma distância de 3mm do cordão de solda, isto é, ainda na zona afetada pelo calor (ZAC). E segundo NOWACKI, J., que estudou a estrutura e as propriedades da zona afetada pelo calor (ZAC) em aços inoxidáveis duplex soldados, observou que ao estudar duas energias de soldagens (16 e 22 KJcm⁻¹), a taxa de corrosão por pite apresentou-se mais acentuada na primeira energia de soldagem, e que o tratamento pós-soldagem diminui a resistência a corrosão por pite. Os últimos autores também observaram que houve perda de massa embora tenha sido pequena (1,0mg) foi observada em 1273K, quando estudada também em faixas de temperatura de 1273K, 1373K e 1473K por 30s.

4.5.2. Microscopias Eletrônicas de Varredura

Após as análises de perda de massa foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura das amostras após imersão, em pontos o qual sofreram maior desgaste e apresentação de pites, já que após tal ensaio não foi possível determinar os mesmos pontos as quais se realizou anteriormente a microscopia ótica.

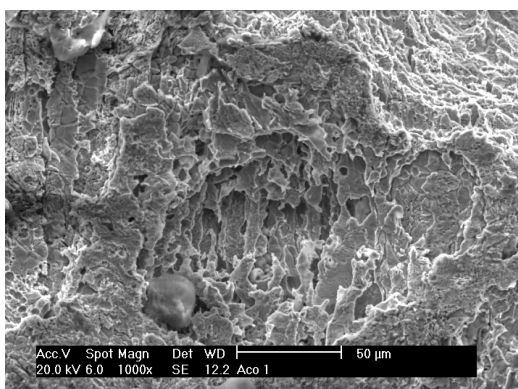
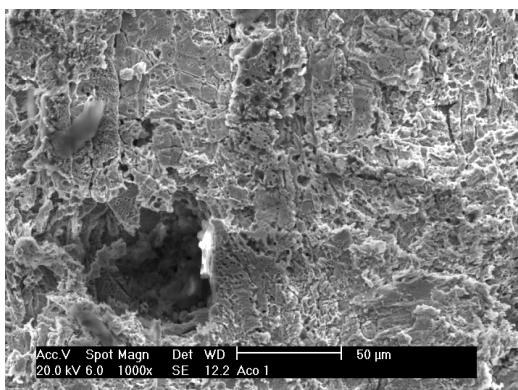
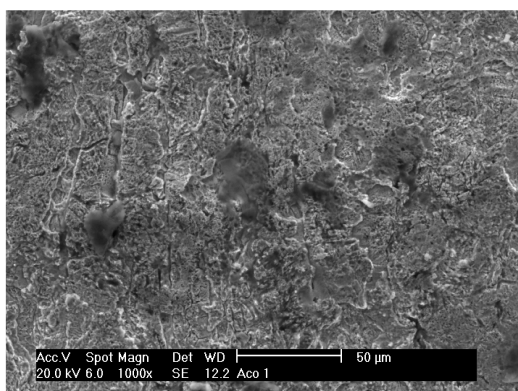


Figura 30 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 12KJcm^{-1} após a imersão por 72h em FeCl_3 6% a 50°C .

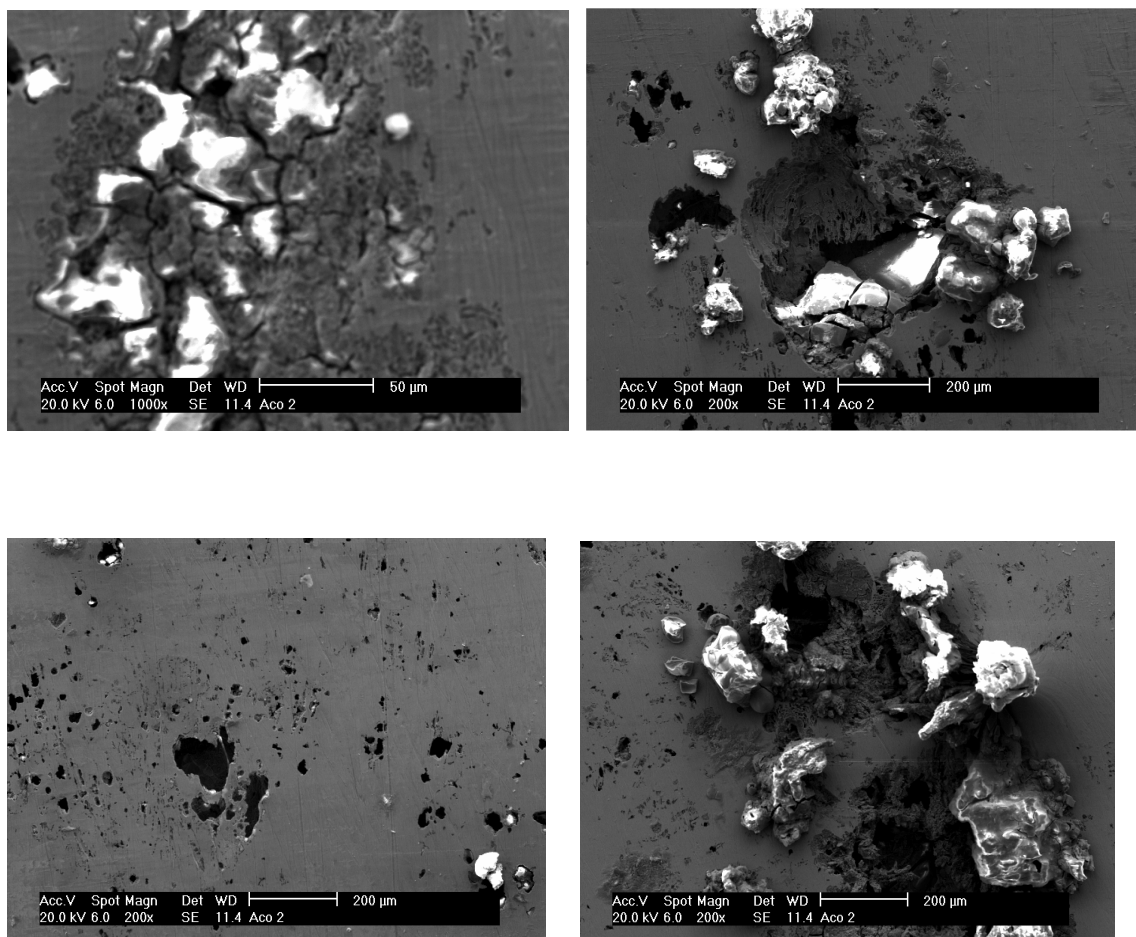


Figura 31 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 6KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6% a 50°C .

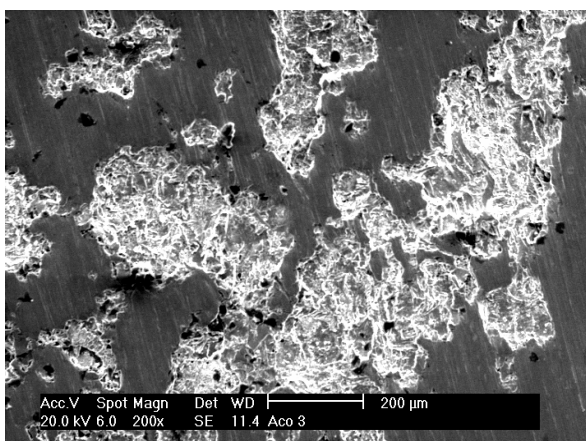
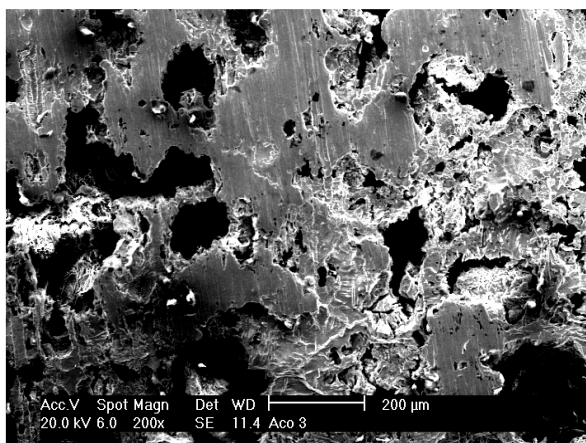
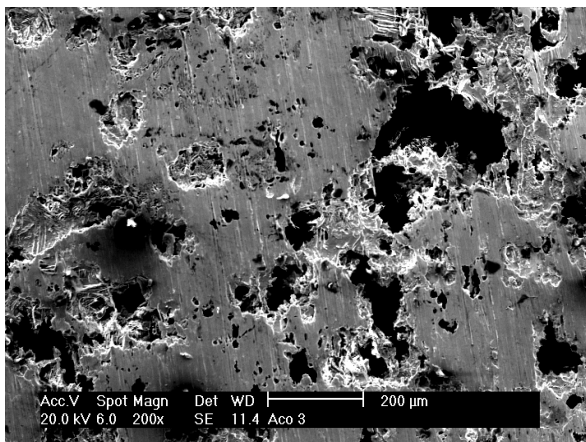


Figura 32 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 4KJcm^{-1} após a imersão por 18h em FeCl_3 6% a 50°C .

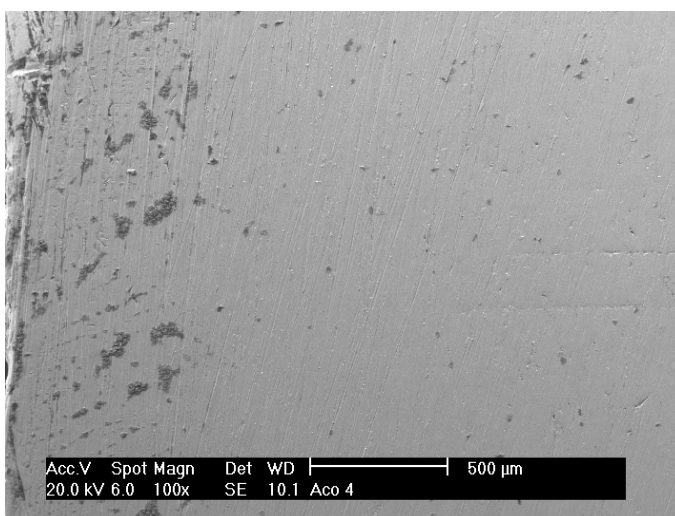
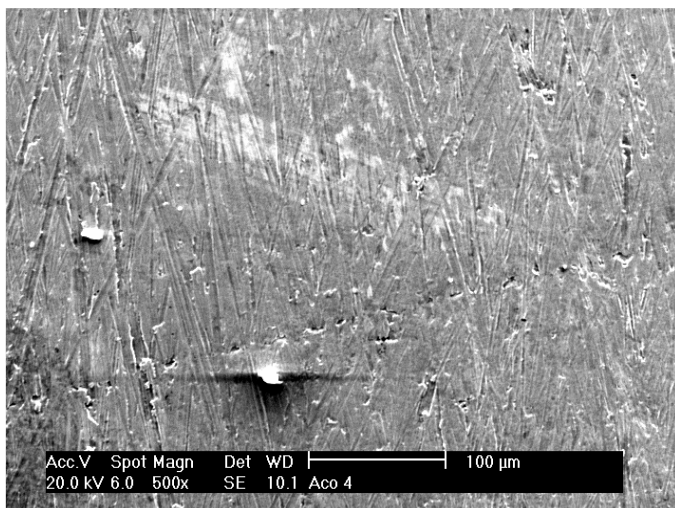


Figura 33 – Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 18KJcm^{-1} após a imersão por 29h em FeCl_3 6% a 50°C .

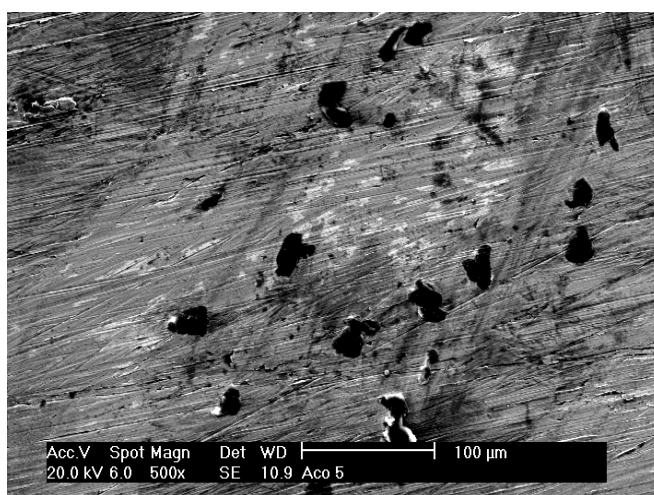
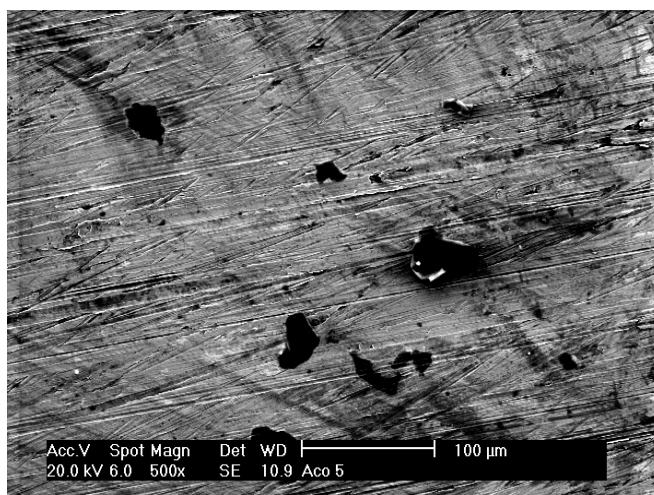
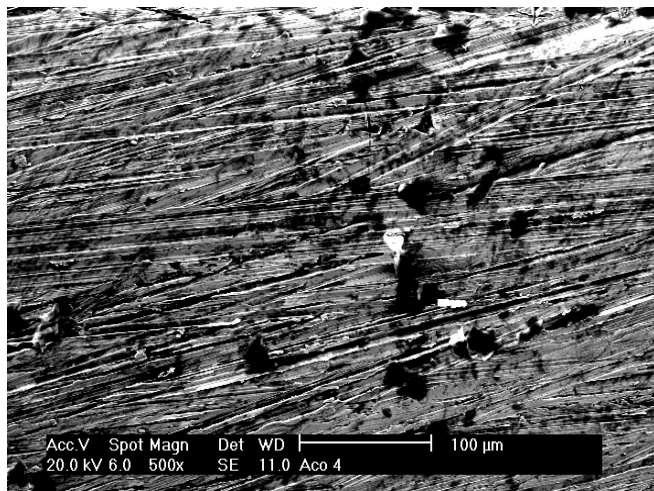


Figura 34– Microscopias eletrônicas de varredura da amostra de aço inoxidável duplex submetido a uma energia de soldagem de 9KJcm^{-1} após a imersão por 29h em FeCl_3 6% a 50°C .

Nas figuras de 30 a 34 observam-se as microscopias eletrônicas de varredura das amostras após serem submetidas a uma análise por imersão em FeCl_3 6% para avaliação da corrosão por pite variando-se o tempo de imersão das mesmas. Nas Figuras 30 a 32 observa-se a formação de sulcos no aço inoxidável duplex, já nas Figuras 33 e 34 foi observado outra morfologia, pontual.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os experimentos feitos e a análise dos resultados obtidos do estudo do aço inoxidável UNS S31308 ou SAF 2205 quando submetido a processo de soldagem, pode-se concluir que:

- Das análises realizadas por via eletroquímica, como a reativação potenciocinética cíclica, observou-se que em nenhuma condição de soldagem realizada, como também em nenhum ponto estudado ao longo do cordão de solda, observou-se incidência de corrosão intergranular.
- Das análises realizadas por polarização potenciodinâmica para avaliação da susceptibilidade do material em estudo à corrosão por pite, observou-se que a mesma ocorreu em maior incidência nas energias de soldagem entre 12 e 18KJcm^{-1} , como também na região média a distância do cordão de solda, aproximadamente em 3mm.
- Das análises realizadas por imersão em FeCl_3 6% para avaliação da susceptibilidade do material em estudo à corrosão por pite, observou-se a ocorrência de pite na energia de soldagem de 12KJcm^{-1} .

6. SUGESTÕES

- Avaliar propriedades mecânicas como textura, tenacidade, tensão no aço inoxidável duplex SAF 2205.
- Avaliar o aço inoxidável duplex UNS S31803 ou SAF 2205 quando submetido a tratamento térmico
- Avaliar as propriedades de resistência à corrosão através da técnica de impedância eletroquímica para via de comparação da corrosão por pite através da polarização potenciodinâmica cíclica.
- Avaliar a possibilidade do aço inoxidável duplex ser utilizado como um biomaterial (por exemplo, implantes ortopédicos).
- Avaliar o mesmo material quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular variando as concentrações do eletrólito, como H_2SO_4 , $NaCl$ e $KSCN$, assim como a alteração dos cátions.
- Avaliar as propriedades de resistência à corrosão por pite através da polarização potenciodinâmica cíclica utilizando como eletrólito soluções com cloreto, só que alterando o cátion, como por exemplo ($CaCl_2$).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JONES, DENNY A., **Principles and Prevention of Corrosion**, Maxwell Macmillan International Editions

KAÇAR, RAMAZAN, BAYLAN, ORHAN, **An investigation of microstructure/property relationships in dissimilar welds between martensitic and austenitic stainless steels**, *Materials & Design* 25 (2004) 317-329.

LIMA, A.S., A.M.NASCIMENTO, H.F. G. ABREU, P. de LIMA-NETO; **Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L, 316L, 321 and 347**, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 139-144.

LO, I-HSUANG, FU, YAN, LIN, CHANG-JIAN, TSAI,WEN-TA; **Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions**; *Corrosion Science* 48 (2006) 696-708.

LOPEZ, NATHALIE, CID, MARIANO, PUIGGALI, MONIQUE, AZKARATE, INAKI, PELAYO, ALBERTO; **Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels**, *Materials Science and Engineering A* 229 (1997) 123-128.

LU, B.T., CHEN, Z.K, LUO, J.L., PATCHETT, B.M., XU,Z.H.; **Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless steel**, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1391-1403.

MAGNABOSCO, RODRIGO. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. São Paulo, 2001. 181 p.

MENEZES, JOHN WINSTON ABITIBOL. **Análise Quantitativa da Fase Ferrítica do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 na Condição Soldada**. Fortaleza, 2005

MUTHUPANDI, V., SRINIVASAN, P. DALA, SHANKAR,V., SESHADRI, S.K., SUNDAROSAN, S., **Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals**, *Materials Letters* 59 (2005) 2305-2309.

NOWACKI, J, LUKOJÉ, A, **Structure and properties of the heat-affected zone of duplex steels welded joints**, *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005) 1074-1081

RAVINDRANATH, K, MALHOTRA, S.N., **The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 nickel duplex stainless steel**, Corrosion Science, Vol. 37, N° 1, pp. 121-132, 1995.

SATYANARAYANA, V.V., REDDY, MADHUSUDHAN G., MOHANDAS, T., **Dissimilar metal friction welding of austenitic-ferritic stainless steels**, Journal of Materials Processing Technology 160 (2005) 128-137.

SEDRIKS, A. J.; **Corrosion of Stainless Steels**, Second Edition, Corrosion Monograph Series sponsored by the Electrochemical Society, 1996, John Wiley & Sons, Inc.

TAVARES, S.S.M., CINDRA FONSECA, M.P., MAIA, ALEX, LIMA NETO, PEDRO DE; **Influence of the starting condition on the kinetics of sensitization and loss of toughness in an AISI 304 steel**, Journal of Materials Science 38 (2003) 3527-3533.

TAVARES, S.S.M., TERRA, V. F. , LIMA NETO, P. DE, MATOS, D. E.; **Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DLEPR tests**, Journal of Materilas Science, 40 (2005) 4025-4028

TSAI, WEN-TA, TSENG, CHUAN-MING; **Environmentally assisted cracking behavior of single and dual phase stainless steels in hot chloride solutions**; Materials Chemistry and Physics 84 (2004) 162-170.

VOORT, VANDER, **Metallography Principles and Practice**, ASM International, ed. 2nd edition, 2000.