

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UMA JUNTA DE AÇO
INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 SOLDADA POR PROCESSO A FRICÇÃO COM
PINO CONSUMÍVEL

RICARDO FEYH RIBEIRO

**DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
em Engenharia**

Porto Alegre
2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UMA JUNTA DE AÇO
INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 SOLDADA POR PROCESSO A FRICÇÃO COM
PINO CONSUMÍVEL.

RICARDO FEYH RIBEIRO
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2014

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, PPGE3M/UFRGS

Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti, PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl, GPEMM/FURG

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta dissertação a meus familiares, a minha namorada Andressa Wigner Brochier e a meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Doutores Telmo Roberto Strohaecker e Célia de Fraga Malfatti que tornaram este trabalho possível.

A todos os integrantes do Laboratório de Metalurgia Física que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, em especial: Dr.^a Ana Camila Santos, Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, Eng. MSc. Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha, Eng. MSc. Cristian Pohl Meinhardt, Eng. Douglas Martinazzi; Eng. MSc. Jhuly G. Nascimento dos Santos, Eng. MSc. José Eduardo Ferreira Fonseca, Eng. MSc. Mariana dos Reis Tagliari, Eng. Dr.^a Mariane Chludzinski, Eng. Pedro Moraes e a estudante de engenharia Priscila Brenda Flores.

A meus pais Eng. Roberto Spinato Ribeiro e Stella Maria Feyh Ribeiro e a meus irmãos Fernando Feyh Ribeiro e Eng. Gustavo Feyh Ribeiro por todo amor, carinho e compreensão dedicados ao longo de toda minha existência.

A minha namorada Andressa Wigner Brochier, por todo amor, companheirismo e suporte emocional.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 SOLDAGEM POR FRICÇÃO COM PINO CONSUMÍVEL (FHPP)	17
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS	22
2.2.1 Aços inoxidáveis ferríticos	26
2.2.2 Aços inoxidáveis austeníticos	27
2.2.3 Aços inoxidáveis dúplex	28
2.2.4 UNS S31803 ou Dúplex 2205	32
2.3 CORROSÃO	35
2.3.1 Caracterização eletroquímica	36
2.3.2 Comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis dúplex e influência dos processos e parâmetros de soldagem na corrosão	39
2.3.3 Microcélulas eletroquímicas	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 MATERIAIS	53
3.2 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS	53
3.3 EQUIPAMENTO E PARÂMETROS DE SOLDAGEM	54
3.4 MICROESTRUTURA	55
3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	56
3.5.1 Preparo da solução	57
3.5.2 Preparação do corpo de prova	57
3.5.3 Eletrodo de quase referência e validação	58
3.5.4 Microcélula eletroquímica	59
3.5.5 Potencial de circuito aberto	61
3.5.6 Polarização potenciodinâmica cíclica	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE FASES DELETÉRIAS	62
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	69
4.3 VALIDAÇÃO DO ELETRODO DE QUASE REFERÊNCIA	70
4.4 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	71
4.5 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA	72
4.6 MORFOLOGIA APÓS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	77

5 CONCLUSÕES.....	80
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS	82
ANEXO - CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803 SOLDADO POR FHPP	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Princípio básico do processo FHPP.	18
Figura 2: Seção transversal típica de uma solda por fricção com pino consumível. Liga de alumínio 6082 depositado em alumínio comercial puro, indicando séries de planos de cisalhamento.	18
Figura 3: Regiões de uma solda por fricção com pino consumível: material original do pino (A), ZTA do pino (B1), ZTA do metal base (B2), ZTMA do pino (C1) e do metal base (C2), metal base original (D), interface lateral (E) e (F) Rebarba.	19
Figura 4: Macrografias de juntas soldadas pela técnica FHPP mostrando diferentes formatos de zonas afetadas pelo processamento.	20
Figura 5: Esquema gráfico apresentando as variações dos parâmetros através das quatro etapas dos processos.	21
Figura 6: Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial.	24
Figura 7: Efeitos dos elementos de liga na curva de polarização potenciodinâmica.	24
Figura 8: Fluxograma de composição e propriedades nas ligas de aços inoxidáveis.	25
Figura 9: Comparação do comportamento mecânico dos aços inoxidáveis dúplex com outros aços inoxidáveis.	29
Figura 10: Seção do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni.	31
Figura 11: Diagrama esquemático TTT mostrando as diversas fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis dúplex.	32
Figura 12: Temperaturas críticas de corrosão por fresta (CCT) e de corrosão por pite (CPT) de AID na condição solubilizada.	33
Figura 13: Curvas de tensão-deformação verdadeiras em função da temperatura de um aço inoxidável dúplex AISI 2205.	35
Figura 14: Quatro requisitos básicos para que as reações de corrosão eletroquímica aconteçam.	35
Figura 15: Curva de polarização Tafel para o aço AISI 1080.	37
Figura 16: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto, indicando o potencial de circuito aberto (E_{pca}), os potenciais de proteção 1 e 2 (E_{prot1} , E_{prot2}), o potencial de quebra de passividade (E_q) e a densidade de corrente de reversão (i_{rev}).	38
Figura 17: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das ligas UNS S30400 e UNS N10276.	39
Figura 18: Polarização potenciodinâmica cíclica dos aços inoxidáveis AISI 316L, 254 SMO e AID 2205 em água do mar do Golfo Árabe.	40
Figura 19: Polarização potenciodinâmica cíclica do AID UNS S31803 exposto a ambiente marinho a 30 °C, durante 30 dias em solução marinha saturada com ar.	41
Figura 20: Polarização potenciodinâmica cíclica do AID UNS S31803 exposto a ambiente marinho a 30 °C, durante 30 dias em solução marinha desoxigenada.	42
Figura 21: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa contendo 3,5% de NaCl em peso da amostra solubilizada. As setas indicam o sentido de polarização.	43
Figura 22: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa contendo 3,5% de NaCl em peso da amostra envelhecida por 100 horas. As setas indicam o sentido de polarização.	43

Figura 23: Micrografias das zonas de fusão, exibindo a fase ferrita (escura) e austenita (clara). a) MB dúplex UNS S31803, b) ZF, com gás de proteção 100% argônio, c) ZF, com gás de proteção 97,5% argônio, 2,5% nitrogênio, d) ZF, com gás de proteção 95% argônio, 5% nitrogênio, e) ZF, com gás de proteção 92,5%, 7,5% nitrogênio, f) ZF, com gás de proteção 92,5% argônio, 7,5% nitrogênio.....	45
Figura 24: Variação do E_{cor} em função da concentração de nitrogênio presente na ZF.....	46
Figura 25: Largura dos pites formados. a) Pite formado na zona de fusão da junta soldada sem adição de nitrogênio. b) Pite formado na zona de fusão da junta soldada com adição de nitrogênio.	46
Figura 26: Largura dos pites formados. a) pite formado na zona de fusão da junta soldada sem adição de nitrogênio. b) pite formado na zona termicamente afetada da junta soldada sem adição de nitrogênio. Pode-se perceber o efeito de barramento do crescimento do pite promovido pela austenita (fase clara).	47
Figura 27: Comportamentos eletroquímicos das regiões da união dissimilar do AID UNS S31803 com o aço carbono (AC) IS 2062 em solução aquosa 1 M de NaCl.	48
Figura 28: Polarizações potenciodinâmicas do metal de base (MB) e da zona de mistura (ZM) do AID UNS S32205 em solução aquosa contendo 3,5% NaCl em peso.	49
Figura 29: Polarizações potenciodinâmicas cíclicas do metal de base (MB) e da zona de mistura (ZM) do AID UNS S32205 em solução aquosa 1 M NaCl.	50
Figura 30: Esboço de uma microcélula produzida com capilar de vidro.	52
Figura 31: Esboço do pino consumível e da cavidade do substrato.	54
Figura 32: No lado esquerdo, o equipamento de soldagem por fricção, modelo MPF 1000. No lado direito, uma solda FHPP em execução.....	55
Figura 33: Macrografia da seção transversal da amostra de pino e substrato de dúplex, com esboço indicando as regiões estudadas nos ensaios eletroquímicos.	58
Figura 34: Calibração de um eletrodo de referência.....	59
Figura 35: Disposição dos eletrodos constituintes da microcélula (à esquerda) e suporte utilizado para manter o conjunto estável (à direita).	60
Figura 36: Esquema de ligação elétrica da microcélula indicando a conexão do eletrodo de trabalho (WE), a conexão do contra eletrodo de platina (CE), a conexão do eletrodo de referência (ER), a amostra, a pipeta de Pasteur e a gaiola de Faraday ao fundo.	60
Figura 37: Análise metalográfica da região MB_s , atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).	62
Figura 38: Análise metalográfica da região MB_s , atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).	63
Figura 39: Análise metalográfica da região MB_p , atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).	63
Figura 40: Análise metalográfica da região MB_p , atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).	64
Figura 41: Análise metalográfica da ZTMA e de suas interfaces. A amostra recebeu ataque eletrolítico com solução aquosa de NaOH 40%, a 1,5V por 15 segundos. As regiões “a”, “b” e “c” foram detalhadas para a avaliação da presença de fases deletérias de acordo com a norma ASTM 923.....	65
Figura 42: Análise metalográfica da região $ZTMA_{dis}$. A amostra recebeu o ataque Behara modificado, tornando possível a observação de indícios de compostos intermetálicos nos contornos de grão ferríticos.	66
Figura 43: Análise metalográfica da região de refino da ZTMA. A amostra recebeu o ataque Behara modificado.	67

Figura 44: Análise metalográfica da região ZTMA _{dip} . A amostra recebeu o ataque Behara modificado, tornando possível a observação de indícios de fases deletérias nos contornos de grão ferríticos.	67
Figura 45: Análise metalográfica da região MB _s , atacada com Behara modificado.	68
Figura 46: Análise metalográfica da região MB _p , atacada com Behara modificado.	68
Figura 47: Difração de raios X do MB _s	69
Figura 48: Difração de raios X da ZTMA.	69
Figura 49: Difração de raios X do MB _p	70
Figura 50: Resposta do potencial do QRE em relação ao ER comercial de Ag/AgCl em função do tempo.	71
Figura 51: Variação do E _{pca} em função do tempo nas regiões da junta soldada estudada.	72
Figura 52: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da região MB _s em água do mar sintética (ASTM D1141). As setas indicam o sentido de polarização.	74
Figura 53: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da região da ZTMA em água do mar sintética (ASTM D1141). As setas indicam o sentido de polarização.	75
Figura 54: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da região do MB _p em água do mar sintética (ASTM D1141). As setas indicam o sentido de polarização.	76
Figura 55: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das regiões estudadas em água do mar sintética (ASTM D1141).	77
Figura 56: Superfícies corroídas obtidas por um Microscópio estereoscópico binocular das regiões: MB _s (a), ZTMA (b) e MB _p (c).	78
Figura 57: Superfície corroída obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da região MB _s	78
Figura 58: Superfície corroída obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da região ZTMA.	79
Figura 59: Superfície corroída obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da região MB _p	79
Figura 60: Localização do perfil microestrutural horizontal realizado na amostra.	85
Figura 61: Localização do perfil microestrutural horizontal realizado na amostra pino/base dúplex UND S31803 nas alturas de 10 e 15 mm. Em detalhe, as interfaces laterais de soldagem.	87
Figura 62: Gráficos apresentando o resultado da quantificação de fases realizada na altura de 15 mm da união pino e substrato UNS S31803.	88
Figura 63: Perfil de microdureza (0,3 HV) horizontal realizada a 10 mm da superfície da chapa do metal de base das soldas FHPP do aço inoxidável UNS S31803 (linhas negras) e da solda FHPP dissimilar do aço UNS S31803 com pino de aço inoxidável austenítico (linha tracejada cinza).	88
Figura 64: Perfil de microdureza (0,3 HV) horizontal realizada a 15 mm da superfície da chapa do metal de base das soldas FHPP do aço inoxidável UNS S31803 (linhas negras) e da solda FHPP dissimilar do aço UNS S31803 com pino de aço inoxidável austenítico (linha tracejada cinza).	89
Figura 65: Metalografias do aço inoxidável UNS S31803 soldado por FHPP. A análise realizada, segundo a norma ASTM A923 (2008), a qual não revela a formação de fases intermetálicas. Contudo, é possível identificar ataque acentuado em alguns contornos de grão da ZTMA.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos aços inoxidáveis segundo a AISI.	23
Tabela 2: Composição química nominal do aço UNS S31803.	33
Tabela 3: Condutividade térmica e módulo de elasticidade do aço SAF 2205, em diferentes temperaturas.	34
Tabela 4: Propriedades mecânicas em diferentes temperaturas do aço SAF2205.	34
Tabela 5: Potenciais de quebra de passividade (E_q), proteção 1 (E_{prot1}) das nove ligas em água do mar do Golfo Árabe em diferentes condições de temperatura.	40
Tabela 6: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q), e de proteção (E_{prot1} , E_{prot2}), além de trabalho de repassivação (U), obtidos pela polarização potenciodinâmica cíclica em meio contendo 3,5% de NaCl em peso.	44
Tabela 7: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q), proteção 1 (E_{prot1}) e densidade de corrente de corrosão (i_{cor}).	48
Tabela 8: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q), proteção 2 (E_{prot2}) e densidade de corrente anódica no potencial de quebra de passividade (i_q).	49
Tabela 9: Composição química do AID S31803.	53
Tabela 10: Composição química da água do mar sintética.	57
Tabela 11: Teor de austenita retida das regiões estudadas eletroquimicamente.	70
Tabela 12: Potenciais de corrosão (E_{cor}), densidade de corrente de corrosão (i_{cor}), coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), potencial de quebra de passividade (E_q), densidade de corrente de quebra de passividade (i_q) e potenciais de proteção (E_{prot1} , E_{prot2}) das regiões de interesse da solda FHPP duplex UNS S31803, obtidos por polarização potenciodinâmica cíclica em água do mar sintética (ASTM D1141)...	73
Tabela 13: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q) e de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}) corrigidos por critério de comparação, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AI	Aços inoxidáveis
AIA	Aços inoxidáveis austeníticos
AID	Aços inoxidáveis dúplex
AIF	Aços inoxidáveis ferríticos
AISD	Aços inoxidáveis super dúplex
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b_a	Coefficiente de Tafel anódico
b_c	Coefficiente de Tafel catódico
CCT	Temperatura crítica de corrosão por fresta
CE	Contra eletrodo
CF	Corrosão por fresta
CPT	Temperatura crítica de corrosão por pites
DPH	<i>Diamond Pyramid Hardness</i>
DRX	Difração de Raios X
E_{cor}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
$E_{medicção}$	Potencial de eletrodo medido
E_{pca}	Potencial de circuito aberto
E_{pp}	Potencial de passivação
E_{prot1}	Potencial de proteção 1
E_{prot2}	Potencial de proteção 2
E_q	Potencial de quebra de passividade
ER	Eletrodo de referência
ER1	Eletrodo de referência padrão do laboratório
ER2	Eletrodo sendo analisado ou calibrado
FHPP	Processo de soldagem a fricção com pino consumível (<i>Friction Hydro Pillar Process</i>)
GTAW	<i>Gas Tungsten Arc Welding</i>
HV	Dureza Vickers
i_{cor}	Densidade de corrente de corrosão
$i_{máx}$	Densidade de corrente máxima na região ativa
i_{pass}	Densidade de corrente de passivação
i_q	Densidade de corrente de quebra de passividade
i_{rev}	Densidade de corrente de reversão
MB	Metal de base
MB_p	Metal de base do pino
MB_s	Metal de base do substrato
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PDD	Amostra soldada de pino e substrato de material dúplex
PDF	Amostra soldada com pino de aço austenítico e substrato de dúplex
PIB	Produto interno bruto
PREN	Índice de resistência ao pite (<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>)
QRE	Eletrodo de quase referência (<i>Quasi Reference Electrode</i>)
rpm	Rotações por minuto

SAF	<i>Sandvik Austenite Ferrite</i>
SMAW	<i>Shielded Metal Arc Welding</i>
U	Trabalho elétrico de pite
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
$V_{Ag/AgCl}$	Potencial de eletrodo em relação ao eletrodo de referência de prata cloreto de prata
V_{ECS}	Potencial de eletrodo em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado
V_{QRE}	Potencial de eletrodo em relação ao eletrodo de quase referência
WE	Eletrodo de trabalho
ZF	Zona de fusão
ZM	Zona de mistura
ZTA	Zona termicamente afetada
ZTA_p	Zona termicamente afetada do pino
ZTA_s	Zona termicamente afetada do substrato
ZTMA	Zona termomecanicamente afetada
$ZTMA_{dip}$	Região deformadas interfacial da ZTMA com o material base do pino
$ZTMA_{dis}$	Região deformadas interfacial da ZTMA com o material base do substrato
$ZTMA_p$	Zona termomecanicamente afetada do pino
$ZTMA_s$	Zona termomecanicamente afetada do substrato ou metal de base
α	Fase ferrita
γ	Fase austenita
σ	Fase sigma
χ	Fase chi

RESUMO

A corrosão acarreta riscos ambientais, perdas de vidas e elevados gastos financeiros. Logo, a prevenção e o controle tornam-se mandatórios para a operação segura e rentável de estruturas metálicas. O combate à corrosão depende essencialmente de uma maior compreensão dos fenômenos envolvidos e de investimentos em novas tecnologias. A indústria do petróleo recorre frequentemente à aplicação do aço inoxidável UNS S31803 em suas estruturas, devido a sua boa resistência mecânica e à corrosão. Apesar de ser considerada uma liga de boa soldabilidade, ainda é possível que existam heterogeneidades, defeitos e a formação de fases indesejadas após a soldagem, os quais podem deteriorar a resistência à corrosão da junta. A técnica de soldagem com pino consumível (FHPP) mostra-se como uma recente alternativa para o setor industrial *offshore* devido as suas qualidades inerentes. Deste modo, a finalidade desse trabalho é avaliar separadamente a resistência à corrosão das principais regiões da junta soldada por FHPP (material base do pino e do substrato e a zona termomecanicamente afetada) de aço inoxidável duplex UNS S31803, frente a um meio de água do mar sintética na condição naturalmente aerada. De tal modo, é possível identificar eventual comprometimento da resistência à corrosão de uniões desta natureza. Para isso foi desenvolvida uma célula eletroquímica de três eletrodos com dimensões reduzidas (microcélula). Assim, as regiões principais da junta soldada foram analisadas separadamente através de polarizações potenciodinâmicas cíclicas. Foi possível obter os potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q) e de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}), junto com os coeficientes de Tafel (b_a e b_c) e as densidades de corrente de corrosão (i_{cor}) e de quebra de passividade (i_q). Com base nestas observações, acredita-se que a junta soldada apresenta comportamento eletroquímico em todas suas regiões.

Palavras chave: Soldagem por fricção com pino consumível, FHPP, aço inoxidável duplex, UNS S31803, corrosão, eletroquímica, polarização potenciodinâmica, microcélula.

ABSTRACT

Corrosion impacts annually in environmental risks, loss of human life and high financial costs. Thus, the prevention and the control became mandatory for safe and profitable operation of metal structures. Therefore, the maintenance of acceptable levels of corrosion depends essentially on a greater understanding of the corrosion phenomena and investments in new technologies. The petroleum industry often relies on the UNS S31803 stainless steel in their structures, due to the good mechanical and corrosion resistance of this material. Even though it is considered to be an alloy of good weldability, it is still possible to have heterogeneities, defects and formation of deleterious phases after the welding, which may result in the weakening of the corrosion resistance of the joint. Friction hydro pillar process, arise as a good and recent alternative to the offshore industry, due to its inherent qualities. Therefore, the aim of this study is to individually evaluate the corrosion resistance of the main regions (base materials from the pin and from the subtract and the thermo-mechanically affected zone) of the duplex stainless steel UNS S31803 joint welded by FHPP, against synthetic seawater in the naturally aerated condition, in order to identify potential impairment of the corrosion resistance of these joints. For this, it was developed a three electrode electrochemical cell with reduced dimensions (microcell). This way, the main regions of the welded joint could be analyzed separately with cyclic potenciodinâmica polarizations. It was obtained the corrosion (E_{cor}), pitting (E_q) and protective (E_{prot1} and E_{prot2}) potentials, along with the Tafel slopes (b_a and b_c) and corrosion (i_{cor}) and passivity breakdown (i_q) current densities. Based on these observations, it is believed that the welded joint present good electrochemical behavior in all its regions.

Keywords: Friction hydro pillar process, FHPP, duplex stainless steel, UNS S31803, corrosion, electrochemistry, potenciodinâmica polarization, microcell.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão de metais resulta anualmente em impactos econômicos, ambientais e sociais desastrosos. O estudo realizado por KOCH, *et al.* (2002) aponta que os Estados Unidos da América gastaram 3,1% do PIB para reparar as perdas causadas pela corrosão entre os anos 1999 e 2001, cerca de 276 bilhões de dólares por ano. Se estimarmos o mesmo percentual perdido do PIB americano para 2013 (16,8 trilhões de dólares), resulta em uma estimativa de gasto de 520,8 bilhões de dólares (BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS, 2014; KOCH, *et al.*, 2002). O mesmo cálculo para o Brasil resulta em um custo estimado de 77,6 bilhões de dólares ao ano (INTERNATIONAL MONETARY FUND; KOCH, *et al.*, 2002). Logo, torna-se evidente a necessidade de desenvolver tecnologias de combate e prevenção da corrosão.

O emprego de ligas metálicas desenvolvidas para suportar ambientes industriais agressivos é uma das alternativas para reduzir os gastos com corrosão. Entre elas está a liga inoxidável dúplex UNS S31803, comercialmente conhecida como 2205. Esta liga possui composição bifásica (austenita e ferrita) e combina elevada resistência à corrosão e comportamento mecânico superior ao de ligas austeníticas. É aplicada em estruturas *offshore*, vasos de pressão de processos químicos, tubulações e trocadores de calor e equipamentos da indústria alimentícia (MEGA MEX).

Contudo, sabe-se que juntas são regiões críticas da estrutura sob o aspecto das propriedades mecânicas e de desempenho contra a corrosão, devido à presença de heterogeneidades metalúrgicas, de alterações na composição química e de defeitos de soldagem, que combinados a meios agressivos, podem apresentar resultados catastróficos (SANTOS, 2012).

O aço UNS S31803 pode apresentar alterações metalúrgicas quando soldado, como desbalanço de ferrita, defeitos e formação de carbeto e outras fases deletérias (ASM INTERNATIONAL, 2000; FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012; ZHANG, *et al.*, 2012). Além disso, a composição química do metal de adição é capaz de promover desbalanço de fases e assim impactar no desempenho a corrosão de ligas dúplex (KIM, *et al.*, 2011).

O processo de soldagem FHPP pode ser considerado como uma alternativa interessante para a fabricação e manutenção de componentes *offshore*, visto que apresenta vantagens em

relação aos processos usuais. Essa técnica permite soldar em ambientes submersos, promove menores distorções metalúrgicas e produz uniões mais resistentes a esforços mecânicos. Desta forma, é importante avaliar a resistência à corrosão destas uniões em meios marinhos.

Assim sendo, esse trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão de uma junta soldada por fricção com pino consumível (FHPP) produzida com o aço inoxidável dúplex UNS S31803. Uma célula eletroquímica de dimensões reduzidas (microcélula) foi desenvolvida com o objetivo de estudar separadamente o desempenho das principais regiões metalúrgicas existentes na união. Desta forma, torna-se possível ressaltar localizadamente os comportamentos eletroquímicos das regiões da solda mais susceptíveis a corrosão, ao invés de somente comportamento genérico obtido pelas análises eletroquímicas tradicionais de grandes áreas. Portanto, foram realizadas polarizações potenciodinâmicas cíclicas, em solução de água do mar sintética naturalmente aerada, a uma temperatura ambiente de 21 ± 2 °C.

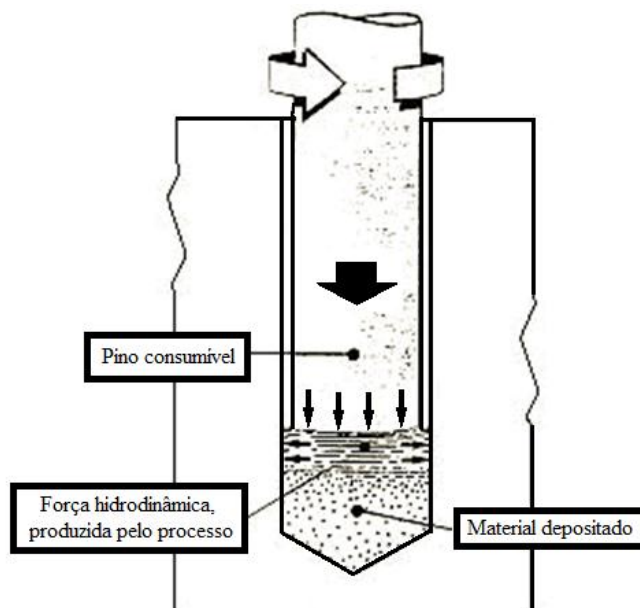
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLDAGEM POR FRICÇÃO COM PINO CONSUMÍVEL (FHPP)

A soldagem por fricção com pino consumível (*Friction hydro pillar process*) é um processo de soldagem desenvolvido pelo *The Welding Institute* em 1991. Essa técnica foi elaborada com o intuito de unir e reparar chapas espessas de materiais ferrosos e não ferrosos sem que ocorra fusão macroscópica, logo é considerada uma técnica de soldagem no estado sólido. Assim, problemas associados à fusão e a solidificação do material, juntamente com outras dificuldades relacionadas à absorção de gases e a contaminação atmosférica, são reduzidos ou completamente eliminados (CHLUDZINSKI, 2013; MEYER, 2003; THOMAS e NICHOLAS, 1996).

A técnica de soldagem por fricção com pino consumível (FHPP) consiste na inserção coaxial de um pino metálico consumível em um furo circular de uma base ou substrato metálicos. Rotação e forças axiais são aplicadas no pino de forma que forças hidrodinâmicas e calor por atrito são gerados entre as partes. Dessa forma, o material entra em estado sólido viscoso, permitindo o surgimento de ligações metalúrgicas, sendo o material do pino depositado continuamente na forma de camadas de material plastificado, mostrado nas Figuras 1 e 2. É formada uma rebarba ao redor do pino devido ao material excedente expulso, sendo posteriormente extraída juntamente com o pino excedente (CHLUDZINSKI, 2013; MEYER, 2003; THOMAS e NICHOLAS, 1996).

Figura 1: Princípio básico do processo FHPP.



Fonte: THOMAS e NICHOLAS, 1996.

As Figuras 2 e 3 mostram seções transversais típicas de uma solda por fricção com pino consumível. Pode-se perceber que o preenchimento é acompanhado por uma série de superfícies de cisalhamento. Assim, com uma escolha apropriada de força aplicada e velocidade relativa, os planos de cisalhamento são induzidos a mover-se axialmente, de forma que o material de adição entre em contato intenso com a parede interna da cavidade (THOMAS e NICHOLAS, 1996).

Figura 2: Seção transversal típica de uma solda por fricção com pino consumível. Liga de alumínio 6082 depositado em alumínio comercial puro, indicando séries de planos de cisalhamento.

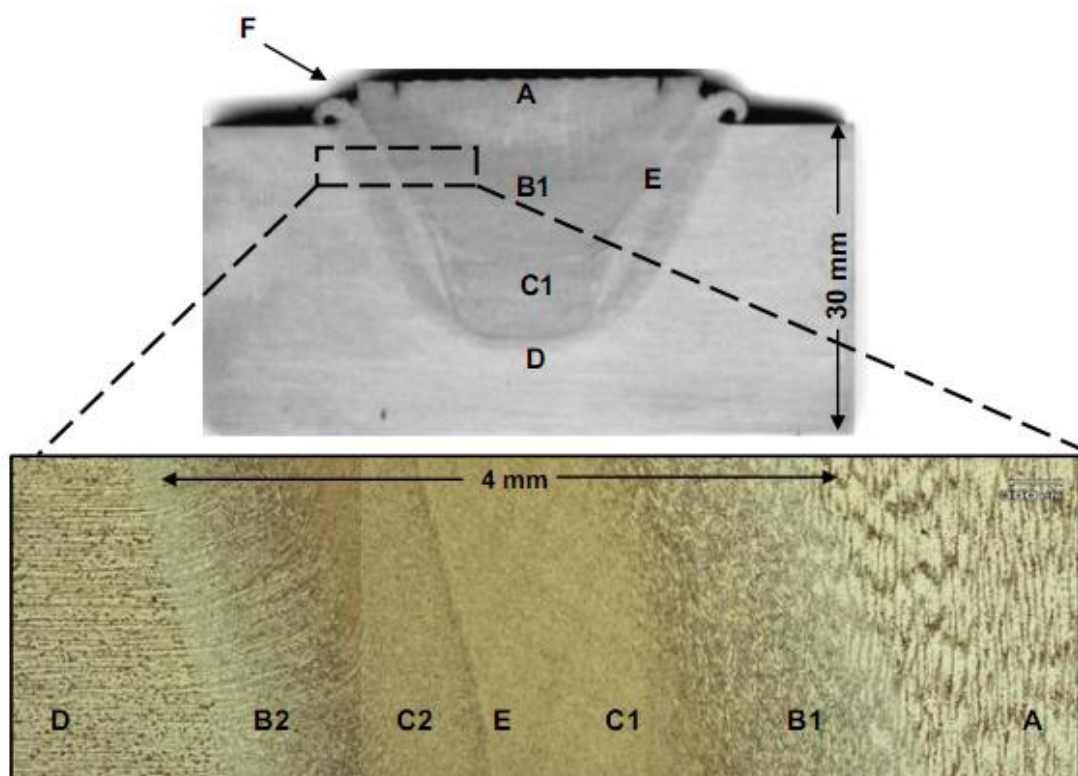


Fonte: THOMAS e NICHOLAS, 1996.

A macroestrutura de soldas FHPP é composta por regiões que sofreram distintos efeitos térmicos e termomecânicos, Figura 3. São elas: metal base do pino (MB_p), metal base do substrato (MB_s), zona termomecanicamente afetada do pino ($ZTMA_p$), zona termomecanicamente afetada

do substrato ou metal de base ($ZTMA_s$), zona termicamente afetada do pino (ZTA_p), zona termicamente afetada do substrato (ZTA_s), interface lateral e rebarba.

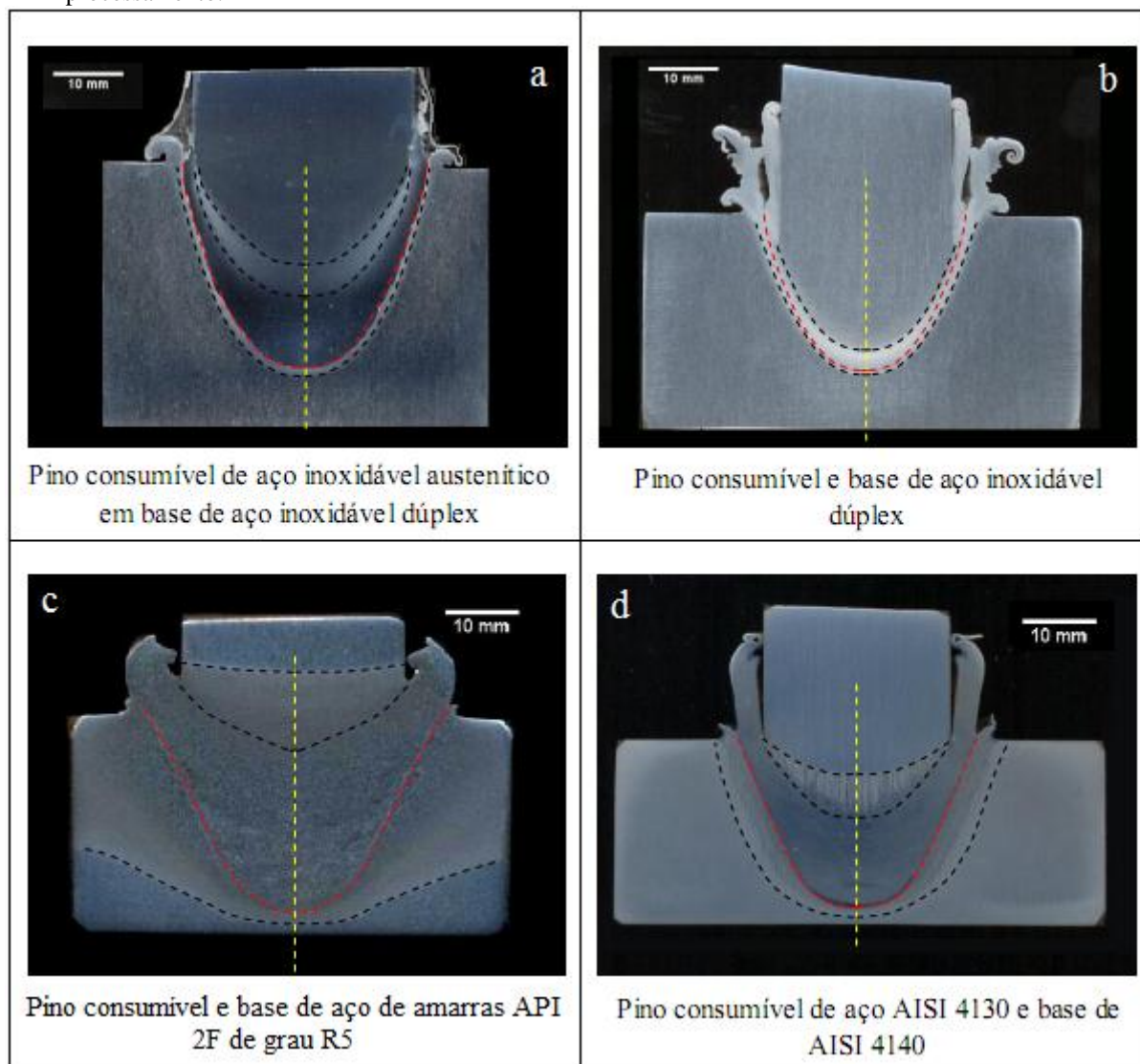
Figura 3: Regiões de uma solda por fricção com pino consumível: material original do pino (A), ZTA do pino (B1), ZTA do metal base (B2), ZTMA do pino (C1) e do metal base (C2), metal base original (D), interface lateral (E) e (F) Rebarba.



Fonte: CHLUDZINSKI, 2013.

Segundo Meinhardt (2013) esta definição referencia-se em soldas realizadas com aço carbono, onde é possível distinguir com nitidez a ZTMA da ZTA, Figura 4.c e 4.d. Todavia, na soldagem por fricção de aços inoxidáveis, a macroestrutura da junta soldada não permite realizar esta distinção com facilidade, ver Figura 4.b.

Figura 4: Macrografias de juntas soldadas pela técnica FHPP mostrando diferentes formatos de zonas afetadas pelo processamento.

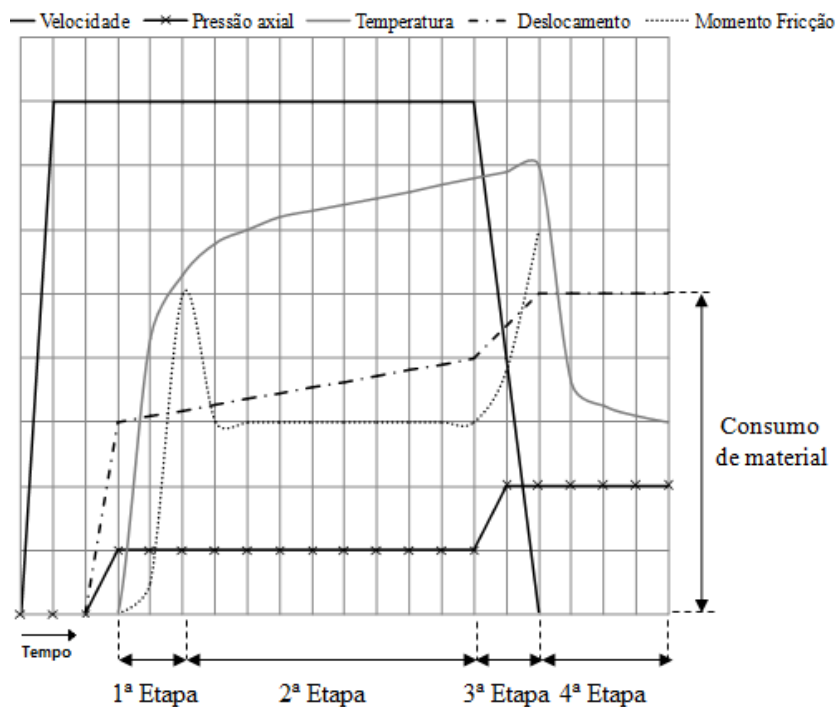


Fonte: MEINHARDT, 2013.

Segundo Chludzinski (2013); Mattei (2011); Meyer (2003); Thomas e Nicholas (1996) e Yeh (2012) os principais parâmetros de soldagem são: velocidade de rotação [rpm], força axial [N], tempo de aquecimento [s], comprimento de queima [mm] e geometria do furo - paralelos ou cônicos.

O processo de união pode ser dividido, conforme Meyer (2003) e Pinheiro (2008) em quatro etapas, conforme mostra a Figura 5 (PINHEIRO, 2008): etapa de atrito; etapa de aquecimento; etapa de frenagem e etapa de forjamento, respectivamente.

Figura 5: Esquema gráfico apresentando as variações dos parâmetros através das quatro etapas dos processos.



Fonte: PINHEIRO, 2008.

Na etapa de atrito, há somente uma pequena superfície de contato entre o pino e o substrato. Dessa forma, a pressão de superfície atinge localmente valores altíssimos promovendo deformação plástica e um conseqüente nivelamento da superfície atritada. Durante esta etapa, há a ocorrência de microuniões que são imediatamente desfeitas. O rompimento destas uniões fornece aquecimento adicional. Esta fase termina no instante em que o momento de fricção atinge seu primeiro pico máximo (MATTEI, 2011).

Na etapa de aquecimento, o número de interações entre as microprojeções aumenta, ocorrendo um aumento na área de contato existente e um rápido aumento na temperatura da junta. Nesta etapa, observa-se uma queda rápida no limite de escoamento do metal e na sua resistência à deformação, com o aumento da temperatura. Como o material amolece, ocorre um encurtamento axial e material novo chega à interface de atrito, provocando um aumento do coeficiente de atrito e elevação da temperatura. A temperatura entra em equilíbrio e permanece estável até o final da fase de aquecimento (MATTEI, 2011). O final dessa etapa ocorre quando o processo atinge o parâmetro limite de controle (uma temperatura predeterminada).

Na etapa de frenagem, ocorre uma diminuição controlada da velocidade rotacional. O número de microligações aumenta e o coeficiente de atrito e o momento de fricção crescem rapidamente, atingindo o seu segundo pico máximo. O final desta etapa é caracterizado pelo

decréscimo da temperatura da junta e a paralisação da rotação, junto com uma rápida formação de ligações metálicas entre as partes constituintes e uma microestrutura com grãos refinados (MATTEI, 2011; PINHEIRO, 2008).

Na etapa de forjamento, aplica-se uma pressão de forjamento no final da etapa de frenagem com o objetivo de conferir melhores propriedades mecânicas à união soldada. Esse carregamento axial resulta em aumento do momento de fricção e na eliminação das camadas de óxido das regiões exteriores da zona (MATTEI, 2011).

Segundo Chludzinski (2013); Meyer (2003) e Yeh (2012), o processo FHPP conta com as seguintes vantagens: grande penetração; possibilidade de controle e automação do processo; viabilidade em ambientes hostis e submersos; permite uniões de materiais dissimilares; menos poluente, não gera fumos, escórias e gases; tem baixo custo de equipamento e operacional (consumível); é um processo rápido; alta reprodutibilidade; produz soldas com propriedades mecânicas superiores, se comparadas àquelas realizadas com arco elétrico convencionais; evita e/ou dispensa problemas associados a fusão dos materiais encontrados em soldas convencionais; pode dispensar tratamento térmico após a soldagem; preparação superficial simples.

Por outro lado, conforme Chludzinski (2013) e Meyer (2003) o processo apresenta as seguintes limitações: uma das peças deve apresentar um eixo de simetria e um grau de liberdade relacionado à rotação em torno desse eixo; um dos materiais deve ser passível de deformação plástica; o equipamento utilizado deve ser rígido e resistente o suficiente para manter as distâncias e alinhamentos das peças sob o efeito dos carregamentos mecânicos aplicados; pode apresentar custo elevado de equipamento.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis (AI) seguem historicamente uma classificação com respeito a sua microestrutura e pelo tratamento térmico. Assim, os AI podem ser ferríticos, austeníticos, martensíticos, dúplex ou endurecidos por precipitação. A Tabela 1 exibe a classificação segundo a AISI. Conforme Charles (2007), as principais famílias de AI são os austeníticos e os ferríticos, pelo fato de que cobrem mais de 95% da produção mundial de aços inoxidáveis.

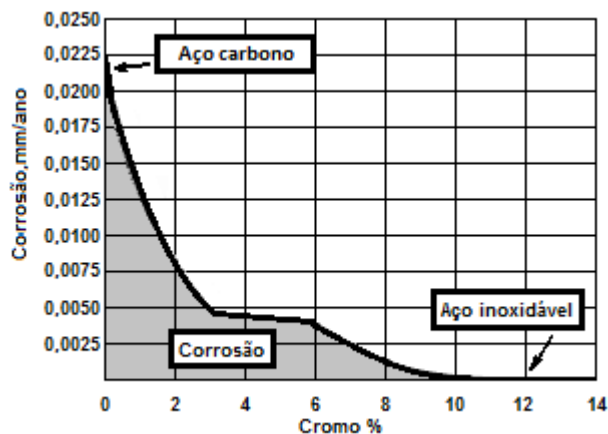
Tabela 1: Classificação dos aços inoxidáveis segundo a AISI.

Série (AISI)	Estrutura
200	Austeníticos
300	Austeníticos
400	Ferríticos ou martensíticos
500	Martensíticos

Os aços inoxidáveis pertencem a um grande grupo de ligas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni que contêm um percentual mínimo de 12% de cromo em solução sólida na matriz. O objetivo do acréscimo desse elemento é prevenir a oxidação do material em atmosferas não poluídas ao formar uma camada passiva na superfície do aço (ASM INTERNATIONAL, 2000; FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012; KRAUSS, 2005). “A formação ou não dessa camada, sua impermeabilidade e sua taxa de dissolução no meio corrosivo controlarão a resistência à corrosão (medida em perda de peso ou área por unidade de tempo) do material, no meio corrosivo em questão” (FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012, p. 2).

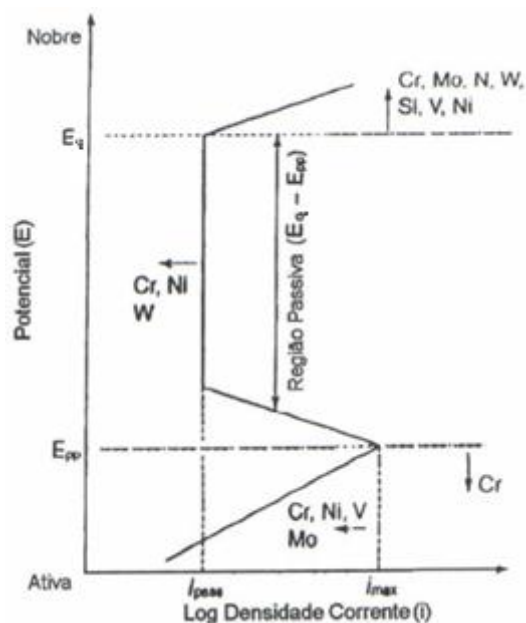
Conforme ilustra Chiaverini (1988) na Figura 6, o cromo é o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis. Observa-se que para aços com apenas 5% de cromo atinge-se uma resistência à corrosão muito maior que a dos aços comuns. Entretanto, para serem denominados inoxidáveis, os aços necessitam conter no mínimo 10 a 12% de cromo para passivar. Ou seja, formar uma camada contínua de óxido de cromo (Cr_2O_3) quando em contato com o ar atmosférico ou outro meio oxidante (ASM INTERNATIONAL, 2000; FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012). Além disso, a adição de cromo tem o efeito de aumentar o intervalo do potencial de passivação (entre E_q e E_{pp}), diminuir o valor da densidade de corrente nesse intervalo (i_{pass}) e proporcionar um valor menor da densidade de corrente máxima na região ativa ($i_{m\acute{a}x}$), Figura 7 (FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012).

Figura 6: Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial.



Fonte: CHIAVERINI 1988.

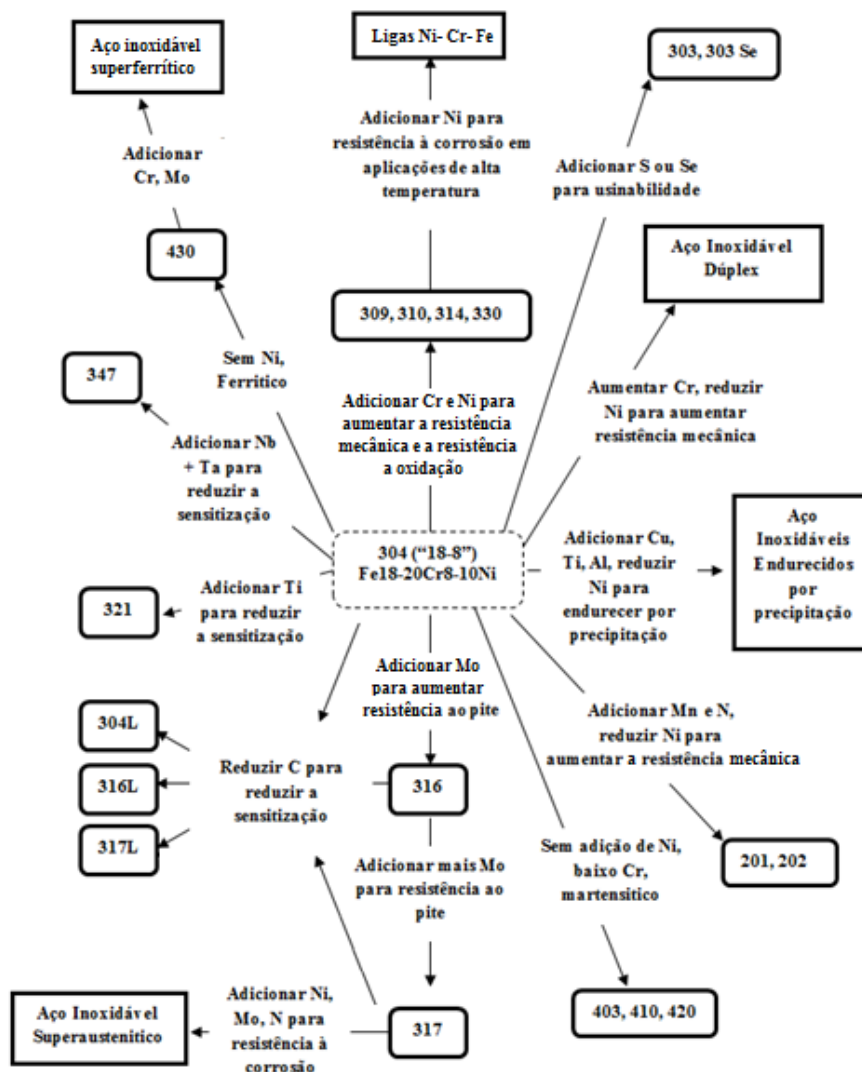
Figura 7: Efeitos dos elementos de liga na curva de polarização potenciodinâmica.



Fonte: GUNN, 2003.

Muitos outros elementos podem ser adicionados para melhorar as características referentes à resistência à corrosão, à resistência mecânica e para estabilizar outras fases. A Figura 8 ilustra alguns casos (ASM INTERNATIONAL, 2000; KRAUSS, 2005).

Figura 8: Fluxograma de composição e propriedades nas ligas de aços inoxidáveis.



Fonte: ASM INTERNATIONAL, 2000, Trad.

O níquel é importante, pois estabiliza a estrutura cúbica de face centrada do ferro, ou seja, aumenta a lapa austenítica quando ligado ao ferro (KRAUSS, 2005). Além disso, o aumento do teor de níquel mostra efeito direto no aumento do E_q e na redução da i_{pass} conforme a Figura 7. O excesso de níquel na composição química pode levar a formação de compostos intermetálicos (GUNN, 2003).

O molibdênio tem influência benéfica na resistência à corrosão por frestas e por pite. Esse elemento estende a região de potencial passivo e reduz a $i_{máx}$, como ilustra a Figura 7. A adição de 3 a 4% de molibdênio é recomendada para prevenção de corrosão por fresta em ambientes marinho e temperaturas elevadas (GUNN, 2003).

A adição de nitrogênio tende a aumentar a resistência à corrosão por pite e por fresta, a fração de austenita, a resistência mecânica, estabilizar a precipitação de fases intermetálicas e reduzir o risco de formação de nitretos e a distância entre as ilhas de austenita na microestrutura (GUNN, 2003; MUTHUPANDI, *et al.*, 2003).

O carbono (C) está normalmente presente em quantidades inferiores a 0,03 nos aços ferríticos, austeníticos e dúplex. É mantido em valores reduzidos para suprimir a precipitação de carbonetos ricos em cromo, que podem tornar-se sítios para corrosão por pite e ataque intergranular (FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012). Em certas classes martensíticas, esse valor pode chegar a 1,0%, com o objetivo de obter maiores valores de dureza e formação de carbonetos para aumentar a resistência ao desgaste.

2.2.1 Aços inoxidáveis ferríticos

Os Aços inoxidáveis ferríticos (AIF) são ligas Fe-Cr não endurecíveis termicamente, porque não podem ser austenitizadas, ou trabalhadas mecanicamente, “visto que as taxas de encruamento da ferrita são relativamente baixas e já que o trabalho a frio reduz significativamente a ductilidade” (ASM INTERNATIONAL, 2000; KWIETNIEWSKI e KISS, 2011).

A tenacidade dos AIF depende da temperatura e apresentam temperaturas de transição dúctil/frágil. “A sua granulação só pode ser refinada por uma combinação de trabalho mecânico e recozimento de recristalização” (MOREIRA, 2009, p.6). Os AIF apresentam alta resistência à corrosão sob tensão, corrosão por pites e corrosão em ambientes diversos (MOREIRA, 2009)

O principal elemento de liga é o cromo. O mesmo é mantido em teores relativamente baixos, com a finalidade de promover alta ductilidade e tenacidade (KWIETNIEWSKI e KISS, 2011).

Conforme Moreira (2009, p.14):

Os AIF podem ser soldados por quase todos os processos de soldagem por fusão com algum tipo de proteção. É necessária uma proteção eficiente da poça de fusão visando minimizar as perdas de cromo que acarretam mudanças microestruturais e diminuição da resistência à corrosão da solda. [...] A soldabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos é pior do que a dos austeníticos devido a fatores como a formação de martensita e o crescimento de grão. Como consequência, a região da solda destes aços tende a apresentar perda de tenacidade e ductilidade e de resistência à corrosão.

Nesse aço podem ocorrer os seguintes fenômenos deletérios em função da soldagem: fragilização a alta temperatura; formação de martensita; crescimento de grão; fragilização a 475°C; fragilização por fase sigma (σ) ou chi (χ); sensitização a temperaturas acima de 900°C e fissuração a quente (MOREIRA, 2009).

Esses aços são aplicados em trocadores de calor, tubulações com cloretos e água do mar, sistemas de exaustão de automóveis, radiadores e queimadores, por exemplo. Seguem abaixo algumas das características genéricas desses aços:

- O percentual de carbono costuma ser inferior a 0,35% e o percentual de cromo entre 12 e 27%;
- Possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ferrita);
- São ferromagnéticos;
- Podem conter elementos como: Mo, Si, Al, Ti, Nb e S;
- Possuem baixa resistência ao choque;
- Não são temperáveis;
- São de boa soldabilidade. Contudo, cuidados devem ser tomados para não ocorrer à formação de fases deletérias durante o processo de soldagem;
- Podem sofrer deformação a quente para redução do tamanho de grão;
- São resistentes à corrosão sob tensão.

2.2.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são ligas de Fe-Cr-Ni. Contudo, em algumas ligas o níquel pode ser substituído em parte ou completamente pelo manganês ou pelo nitrogênio. Constituem na maior família de aços inoxidáveis em termos de variedade de ligas e de aplicações (ASM INTERNATIONAL, 2000). Os AIA apresentam fase austenítica estável em baixas temperaturas, até mesmo inferiores a ambiente.

Os AIA não podem ser endurecidos por tratamento térmico, como a têmpera ou por algum mecanismo que envolva precipitação. Então, para aumentá-la é necessário contar com encruamento e/ou adição de elementos de liga - endurecimento por solução sólida. Os tratamentos térmicos que se aplicam aos AIA são: alívio de tensões abaixo de 425° C; recozimento; tratamentos para prevenir a precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão (KWIETNIEWSKI e KISS, 2011).

“A sensitização nos AIA ocorre quando os mesmos são aquecidos em uma faixa de 400 °C a 900 °C” (MOREIRA, 2009, p. 21). Para prevenir esse fenômeno, costuma-se criar uma liga similar com menos carbono, por exemplo o caso do aço AISI 304 e do AISI 304L, onde a letra “L” significa baixo carbono (do inglês *Low carbon*). Esse procedimento é adotado para diminuir a formação de carbonetos de cromo. Além disso, pode-se adicionar elementos estabilizadores de carbonetos, como o Ti ou o Nb. Esses elementos possuem maior afinidade pelo cromo que o carbono.

“Os AIA podem ser conformados ou fundidos. [...] Para cada versão conformada existe outra fundida [de composição química equivalente]. Por exemplo: os fundidos CF-3 e CF-4 correspondem [respectivamente] aos tipos conformados AISI 304L e 304” (KWIETNIEWSKI e KISS, 2011, p.211). Seguem abaixo algumas das características genéricas desses aços:

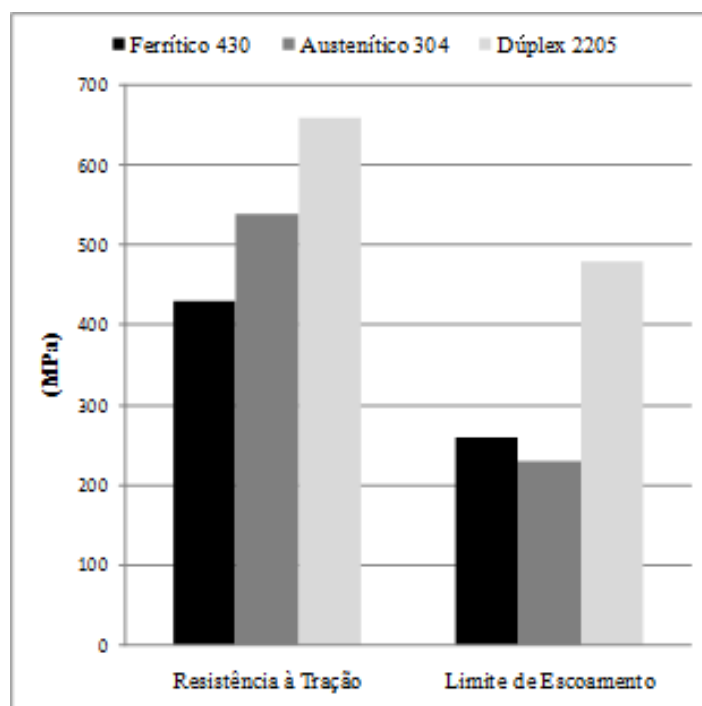
- O percentual de carbono costuma ser inferior a 0,025%, o cromo varia entre 16 a 26% e o de níquel varia entre 8 e 22%;
- Possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (austenita);
- Não são magnéticos;
- Comportamento mecânico dúctil e tenaz;
- Não são endurecíveis por tratamentos térmicos;
- Podem aumentar a resistência mecânica por encruamento;
- Frequentemente possuem ótimas propriedades mecânicas e criogênicas, pois não apresentam temperatura de transição dúctil/frágil;
- Boa resistência à corrosão, exceto em meios que contém cloretos;
- Podem sofrer sensitização quando expostos a temperaturas na faixa de 400 a 950°C, enquanto que os ferríticos somente para temperaturas acima de 925°C.
- Podem ser soldados, porém cuidados devem ser tomados para não ocorrer sensitização ou surgimento de trincas durante o resfriamento.

2.2.3 Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) são ligas de aço a base de Fe-Cr-Ni. São denominados dessa forma, porque constituem de aços que apresentam 2 fases constituintes: austenita e ferrita. Esses aços combinam as principais qualidades de ambas as fases (ALVAREZ-ARMAS, 2008; ASM INTERNATIONAL, 2000; FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012; KRAUSS, 2005;

KWIETNIEWSKI e KISS, 2011). Pode-se dizer que as vantagens em relação aos AI tradicionais são: boa resistência à corrosão por pites, frestas e corrosão sob tensão em ambientes contendo sulfetos e cloretos, além de apresentarem boa ductilidade e tenacidade. Segundo Leite (2009), os AID atingem aproximadamente o dobro da resistência ao escoamento dos AIA, ver Figura 9. Tanto as propriedades mecânicas, quanto as de resistência à corrosão variam em função do comportamento da ferrita e da austenita.

Figura 9: Comparação do comportamento mecânico dos aços inoxidáveis dúplex com outros aços inoxidáveis.



Fonte: BSSA, 2001, *apud* MEINHARDT, 2013¹.

Os AID costumam ser altamente resistentes à corrosão por pite, o índice de resistência ao pite (PREN) varia entre 30 a 40. Esse valor é uma relação empírica que tende a apresentar outras formulações, sendo que o seu propósito fundamental é relacionar a resistência à corrosão por pite de diversas ligas em função da composição química e é dado pela equação 1.

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

A corrosão generalizada em AID assemelha-se a encontrada nos AIA e AIF. Por vezes, menciona-se sobre os efeitos galvânicos que podem surgir do contato elétrico entre fases de composições químicas diferentes. Contudo estes efeitos só se manifestam sob circunstâncias muito especiais, como por exemplo, quando o material é polarizado em

¹BSSA. **Introduction to Stainless Steel**. British Stainless Steel Association. 2001.

determinados meios aquosos. Em determinados potenciais, pode ocorrer dissolução ativa das duas fases; porém também é possível atingir um potencial em que apenas uma das fases dissocia-se enquanto a outra passiva, por exemplo, dissociação ativa da austenita e passivação da ferrita. (MAGNABOSCO, 2001, p.36).

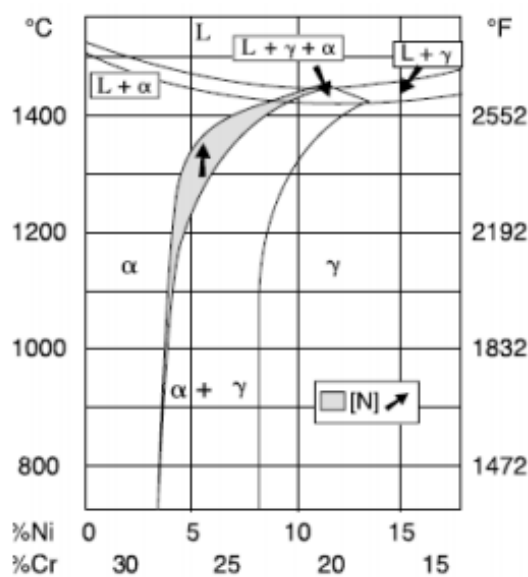
Segundo Symniotis (1995 *apud* Magnabosco, 2001)¹ e Santos (2009), a microestrutura do aço inoxidável dúplex é um fator que contribui para o aumento da taxa de corrosão independentemente de outros fenômenos, devido às diferenças de composição química entre as fases presentes (austenita e ferrita) que resultam em comportamentos eletroquímicos distintos. Em decorrência disso, deve ocorrer um ataque preferencial ou seletivo, que pode ser agravado por aspectos microestruturais como área de interfaces α / γ , largura das bandas de ferrita e austenita e diferenças de orientação cristalográfica.

A composição química dos AID costuma conter teores de carbono em porcentagens inferiores a 0,03%, cromo entre 17 e 30% e níquel entre 3 e 13%, além de molibdênio, para melhorar a resistência à corrosão em ambientes que contenham cloretos e ácidos redutores. Tipicamente, o teor de cromo encontra-se próximo ao limite superior e o níquel próximo ao limite inferior. Esses aços também podem conter nitrogênio para aumentar a resistência à corrosão (ALVAREZ-ARMAS, 2008; KRAUSS, 2005; KWIETNIEWSKI e KISS, 2011; MUTHUPANDI, *et al.*, 2003).

O percentual das fases presentes no aço depende da composição química dos dúplex, porque pode ocorrer estabilização de uma fase ou da outra. Por exemplo, o cromo, o molibdênio, o titânio, o silício, o alumínio, o nióbio, o vanádio, o tungstênio e o boro estabilizam a ferrita, enquanto que o níquel, o cobre, o carbono, o nitrogênio, o cobalto e o manganês (em teores abaixo de 6%) estabilizam a austenita. O efeito do níquel na microestrutura é mostrado na seção do diagrama de fase ternário, no teor de ferro com 68% mostrado na Figura 10 (ALVAREZ-ARMAS, 2008). Nota-se que com o acréscimo do percentual de níquel, mais austenita será formada.

¹SYMNIOTIS, E. Dissolution Mechanism of Duplex Stainless Steels in the Active-to-Passive Transition Range and the Role of Microstructure. *Corrosion*, v. 51, n. 8, p. 571-580, 1995.

Figura 10: Seção do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni.

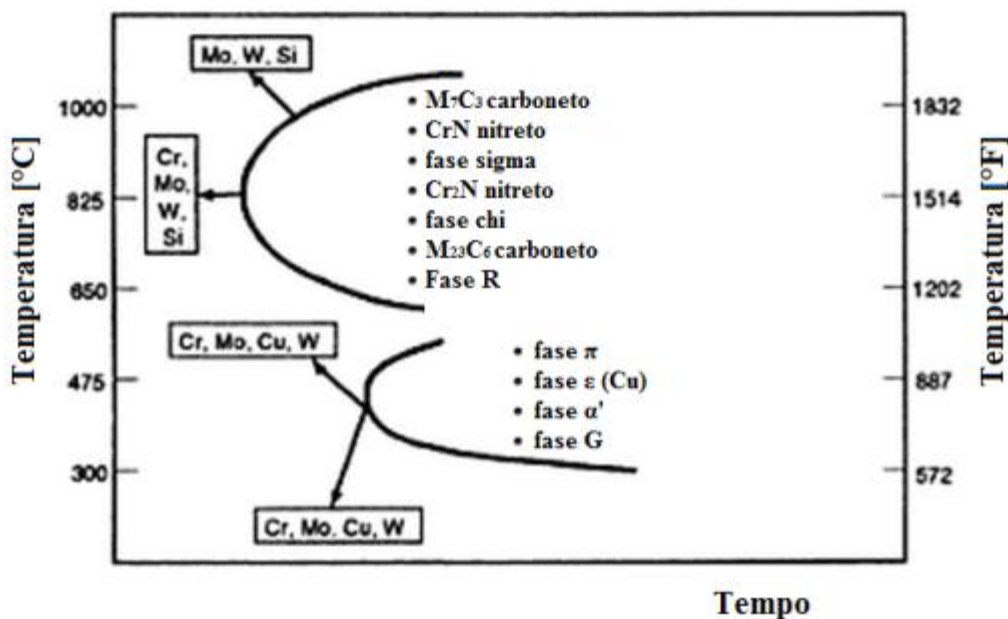


Fonte: ALVAREZ-ARMAS, 2008.

A microestrutura ideal do AID costuma ser obtida por trabalho a quente, seguida de solubilização e, então, resfriamento (FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012; KRAUSS, 2005; KWIETNIEWSKI e KISS, 2011). Existe uma forte dependência entre a proporção de fases com a temperatura. Geralmente produz-se mais ferrita quando são aplicadas temperaturas mais elevadas na fabricação do aço. A proporção de aproximadamente 50% de cada fase é obtida quando são aplicadas temperaturas na faixa de 1000 à 1200°C (ALVAREZ-ARMAS, 2008; FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012; KRAUSS, 2005; KWIETNIEWSKI e KISS, 2011). O processo de formação da austenita inicia-se a partir do contorno de grão da ferrita primária em um processo de nucleação e crescimento. Esse fenômeno ocorre devido a saturação da ferrita com seus elementos formadores a medida que a temperatura decresce.

Durante a soldagem, os AID necessitam controle do aporte térmico para manter a microestrutura desejada. Em soldagens com baixo aporte térmico, existe a tendência de gerar desbalanceamento das fases, que tende ao aumento da proporção de ferrita e intensa precipitação de nitreto de cromo. Por outro lado, a grande exposição do aço a temperaturas entre 600 a 1000°C pode causar a precipitação de fases deletérias como chi (χ) e sigma (σ), conforme mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação dos aços dúplex na Figura 11 abaixo (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, 1994). A presença dessas fases deletérias é prejudicial a tenacidade e a resistência a corrosão dessas ligas (ASTM A923, 2008; ZHANG, *et al.*, 2012).

Figura 11: Diagrama esquemático TTT mostrando as diversas fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis dúplex.



Fonte: ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, 1994.

Além disso, a modificação da composição química da junta promovida pelos processos de soldagem pode causar alterações no desempenho da liga assim que exposta a um meio agressivo. Kim, *et al.* (2011) observaram alterações do potencial de quebra de passividade em função da composição do gás de proteção aplicado durante a soldagem de aços hiperduplex.

Tendo em vista as qualidades e limitações dos AID, podemos encontrá-los em indústrias químicas e petroquímicas, de óleo e gás, vasos de pressão, hidrociclones, tubulações submersas, permutadores e anéis de discos para a indústria do petróleo. Também são utilizadas em faixas de temperaturas intermediárias entre 60 e 300°C.

2.2.4 UNS S31803 ou Dúplex 2205

O UNS S31803, também pode ser conhecido comercialmente pela nomenclatura AISI 2205 (22.5Cr-5.5Ni) e é um dos AID mais utilizados (MEINHARDT, 2013). É uma liga dúplex de segunda geração, desenvolvida no início dos anos 80. Possui um PREN de aproximadamente 35. Foi projetado para trabalhar em temperaturas inferiores a 315°C e para garantir boas propriedades de soldagem. Apresenta um percentual de ferrita que varia entre 40 e 50% (MEGA MEX). A composição química nominal em % de peso desse aço encontra-se na Tabela 2, segundo (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Tabela 2: Composição química nominal do aço UNS S31803.

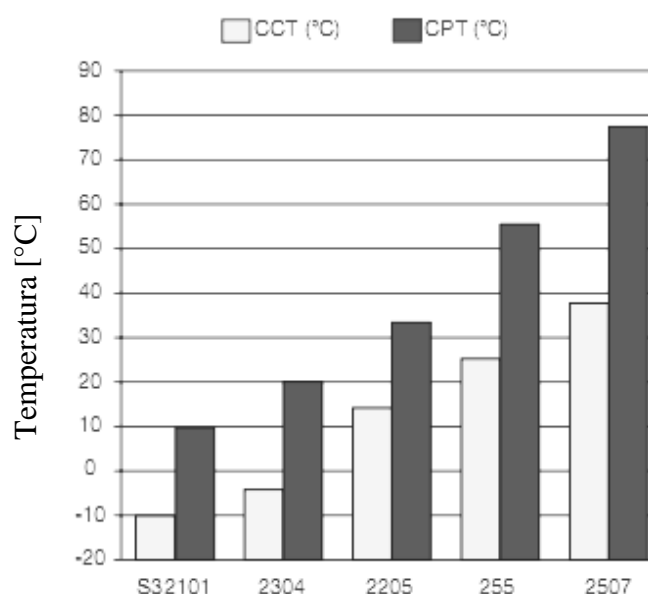
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,03 máx	1,0 máx	2,0 máx	0,03 máx	0,02 máx	22	5,5	3	0,14	Remanescente

Fonte: ASM INTERNATIONAL (2000, p.329)

Essa liga possui alta resistência à corrosão sob tensão, à corrosão por pites e fresta, à corrosão generalizada, à corrosão por erosão e à corrosão-fadiga, devido à combinação do cromo, molibdênio e nitrogênio (MEGA MEX; MEINHARDT, 2013). É considerada como uma boa solução custo benefício para muitas aplicações onde os AI da série 300 são suscetíveis a corrosão sob tensão em meios contendo cloretos (MEGA MEX).

A Figura 12 mostra a comparação das temperaturas críticas de corrosão por fresta (CCT) e das temperaturas críticas de corrosão por pites (CPT) de alguns aços dúplex. O UNS S31803 apresenta temperatura crítica de fresta próxima a 14°C e temperatura crítica de pite próxima de 33°C. Essas temperaturas indicam um limite inferior, abaixo do qual não é possível formar corrosão por fresta e por pite em tempos próximos de 24h, respectivamente. Por outro lado, surge a possibilidade de corrosão por fresta e pite quando o material encontra-se acima dessas temperaturas por longos tempos de exposição (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009). Acredita-se que as temperaturas críticas tendam a baixar na condição soldada do material (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009).

Figura 12: Temperaturas críticas de corrosão por fresta (CCT) e de corrosão por pite (CPT) de AID na condição solubilizada.



Fonte: INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009.

O aço UNS S31803 fornece quase o dobro da tensão de escoamento de aços inoxidáveis austeníticos e apresenta boa soldabilidade (ALVAREZ-ARMAS, 2008; ASM INTERNATIONAL, 2000). As Tabela 3 e 4 mostram propriedades térmicas e mecânicas do aço SAF 2205.

Tabela 3: Condutividade térmica e módulo de elasticidade do aço SAF 2205, em diferentes temperaturas.

Condutividade térmica		Módulo de elasticidade	
Temperatura °C	W/m/°C	Temperatura °C	MPa
20	16	20	200 x10 ³
100	17	100	190
200	19	200	180
300	20	300	170
400	21	400	160

Fonte: ASM INTERNATIONAL (2000, p. 329)

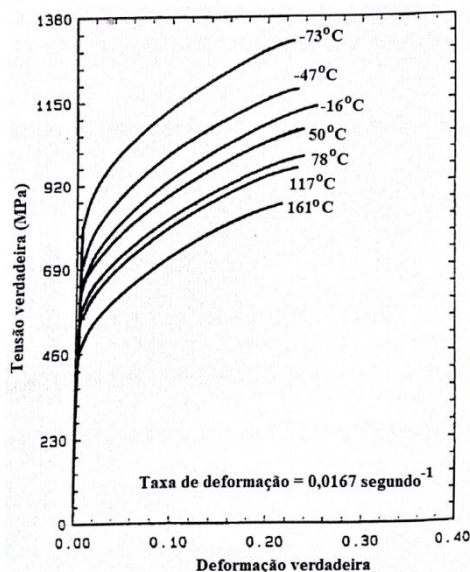
Tabela 4: Propriedades mecânicas em diferentes temperaturas do aço SAF2205.

Propriedades mecânicas a temperatura ambiente		Propriedades mecânicas mínimas sob curta exposição a altas temperaturas		
		Temperatura do teste	Tensão de ruptura mínima (MPa)	Tensão de escoamento mínima (MPa)
Tensão máxima	680-880 MPa	93 °C	634	369
Tensão de escoamento (0,2% offset)	410 MPa	204 °C	579	314
Alongamento mínimo	25%	316 °C	558	283
Dureza (aprox.)	305 DPH	427 °C	545	276

Fonte: ASM INTERNATIONAL (2000, p.329)

A Figura 13 mostra as curvas tensão-deformação verdadeiras do UNS S31803. [...] À medida que a temperatura do ensaio diminui, as resistências ao escoamento e a tração aumentam significativamente, sem queda de ductilidade. Este comportamento reflete a dependência importante da resistência ao escoamento da ferrita com a temperatura. Em outras palavras, é evidente o aumento acentuado dessa propriedade quando a temperatura de teste cai abaixo da temperatura ambiente, o que seria acompanhado normalmente por uma diminuição abrupta de ductilidade. Contudo a austenita compensa pela ductilidade mais baixa da ferrita, em parte porque desenvolve taxas acentuadas de encruamento, através de transformação martensítica induzida por deformação (KWIETNIEWSKI e KISS, 2011, p. 226).

Figura 13: Curvas de tensão-deformação verdadeiras em função da temperatura de um aço inoxidável dúplex AISI 2205.



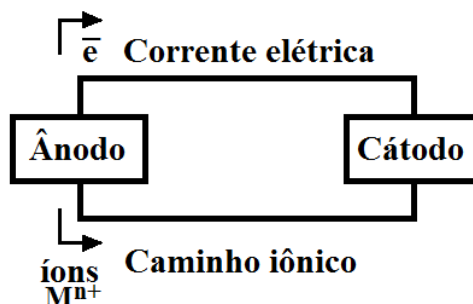
Fonte: KWIETNIEWSKI e KISS, 2011.

2.3 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a reação química ou eletroquímica entre um metal e um ambiente, causando perda ou deterioração das propriedades do material. Em meio aquoso, as reações são essencialmente eletroquímicas, onde elétrons são cedidos no ânodo e recebidos no cátodo.

São necessários quatro requisitos básicos para que ocorra corrosão eletroquímica, são eles: a existência de um cátodo e um ânodo, contato elétrico entre o cátodo e o ânodo e um caminho iônico entre as áreas catódicas e anódicas, Figura 14. A eliminação de qualquer um desses requisitos resulta no bloqueio das reações.

Figura 14: Quatro requisitos básicos para que as reações de corrosão eletroquímica aconteçam.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

A corrosão ocorre no ânodo, por oxidação, onde ocorre a liberação de elétrons que seguem em direção ao cátodo. No cátodo, acontecem importantes reações de redução que consomem elétrons. Portanto, o fluxo de elétrons em movimento está diretamente relacionado com as reações de oxidação e redução que ocorrem na superfície do metal. A massa é perdida quando átomos do ânodo deixam a superfície para o eletrólito na forma de íons.

Geralmente, a corrosão é um problema multidisciplinar, porque envolve diversos fatores como microestrutura, meio corrosivo, comportamento eletroquímico, disposição espacial dos componentes e distribuição de tensões. Depende de fatores termodinâmicos e metalúrgicos, tais como: a natureza das reações de corrosão e a mudança de energia livre; a relação entre a energia livre e o potencial eletroquímico; o efeito da concentração iônica no potencial do eletrodo; o comportamento do material empregado no meio (ativo, passivo ou imune) e a presença de fases deletérias (DAVIS e ASSOCIATES, 2000).

Em relação ao meio aquoso, os fatores que interferem no processo corrosivo são: pH; poder de oxidação; condutividade; temperatura; espécies biológicas nocivas ou benéficas; presença de sólidos e fluxo do meio.

2.3.1 Caracterização eletroquímica

- Potencial de circuito aberto:

O experimento para determinação do potencial de circuito aberto (E_{pca}) é realizado observando a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, sem imposição alguma de potencial ou corrente. É relevante, porque é o ponto inicial para diversos ensaios eletroquímicos, como polarizações potenciodinâmicas e impedâncias, por exemplo. Além disso, o potencial encontrado representa o equilíbrio entre as reações espontâneas em uma célula eletroquímica.

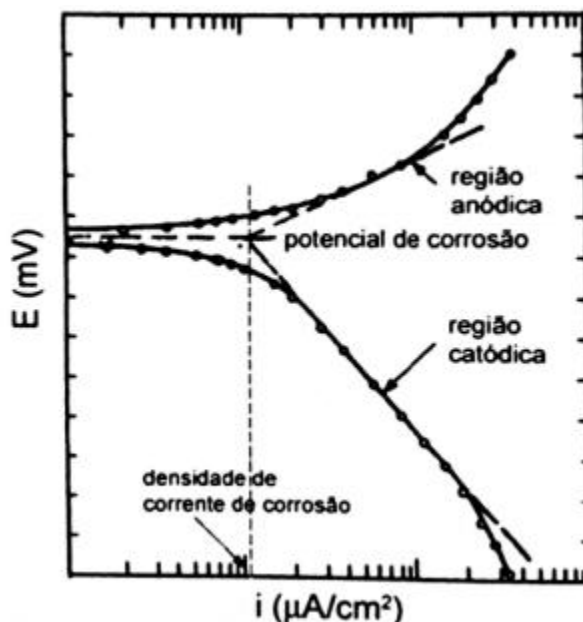
Assim que um metal é imerso em uma solução eletrolítica, é estabelecida uma interface condutora metálico-condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (E_{pca}). Na interface, ocorre a adsorção de moléculas do solvente, de íons do eletrólito e de outras moléculas presentes.

[Esse potencial de circuito aberto pode variar em função da temperatura e da natureza das reações de corrosão envolvidas]. (SOUZA, *et al.*, 2009, p. 1).

- Polarização potenciodinâmica cíclica:

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica cíclica é recomendado para estudar as características relacionadas à corrosão de aços que possuam a tendência de formar filmes passivos em suas superfícies. Se necessário esse ensaio permite a observação das regiões catódicas e anódicas de Tafel, no intervalo que compreende 250 mV acima e abaixo do potencial de circuito aberto (E_{pca}). A densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) e o potencial de corrosão (E_{cor}) podem ser obtidos pela intersecção das extrapolações lineares das porções anódicas e catódicas e as constantes de Tafel (b_a e b_c) pelas declividades das mesmas (SANTOS, 2012), Figura 15. Segundo Santos (2012), a polarização potenciodinâmica cíclica pode ser considerada como uma extensão da polarização potenciodinâmica.

Figura 15: Curva de polarização Tafel para o aço AISI 1080.



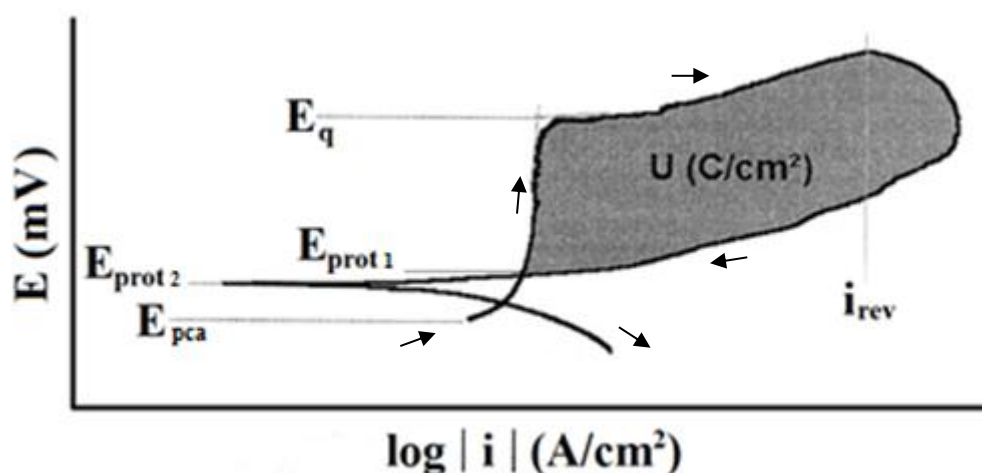
Fonte: PEREZ, 2004.

Tipicamente, a polarização potenciodinâmica cíclica revela curvas com três regiões típicas: região ativa, passiva e transpassiva. Segundo a norma ASTM G 61; Girão (2008); Santos (2012) e Wolynech (2003), a varredura de potencial é iniciada no E_{pca} , ou abaixo desse, e segue em direção a

potenciais cada vez mais positivos. Passando pelo potencial de passivação (E_{pp}), onde ocorre uma redução da densidade de corrente, e pelo potencial de quebra de passividade (E_q), que representa o limite da resistência do material ao início da corrosão localizada e a fronteira entre as zonas passiva e transpassiva. A varredura de potencial é revertida no instante em que a densidade de corrente de reversão (i_{rev}) atinge um valor especificado. Para aços inoxidáveis esse valor deve ser inferior a que está relacionado ao potencial de evolução de oxigênio (ASTM G61, 2009). Assim que a curva descendente intersecciona a curva ascendente obtém-se o potencial de proteção 1 (E_{prot1}). Esse representa o valor abaixo do qual não existe quebra da película passiva ou sua não regeneração. Alguns estudiosos (GIRÃO, 2008; MAGNABOSCO, 2001) consideram o potencial de proteção quando se atinge o potencial de reversão de corrente para valores catódicos (E_{prot2}).

Quando há formação de pites, a densidade de corrente sofre um brusco aumento causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva. [...] Entre a reversão de varredura e o $E_{prot1,2}$ ocorre a repassivação dos pites formados, logo, a área formada corresponde ao trabalho elétrico de pite (U) necessário à repassivação dos pites, ver Figura 16 [o sentido de varredura encontra-se indicado pelas setas]. Quanto maior esta área, menor será a resistência para a continuidade da corrosão por pite (GIRÃO, 2008, p.22).

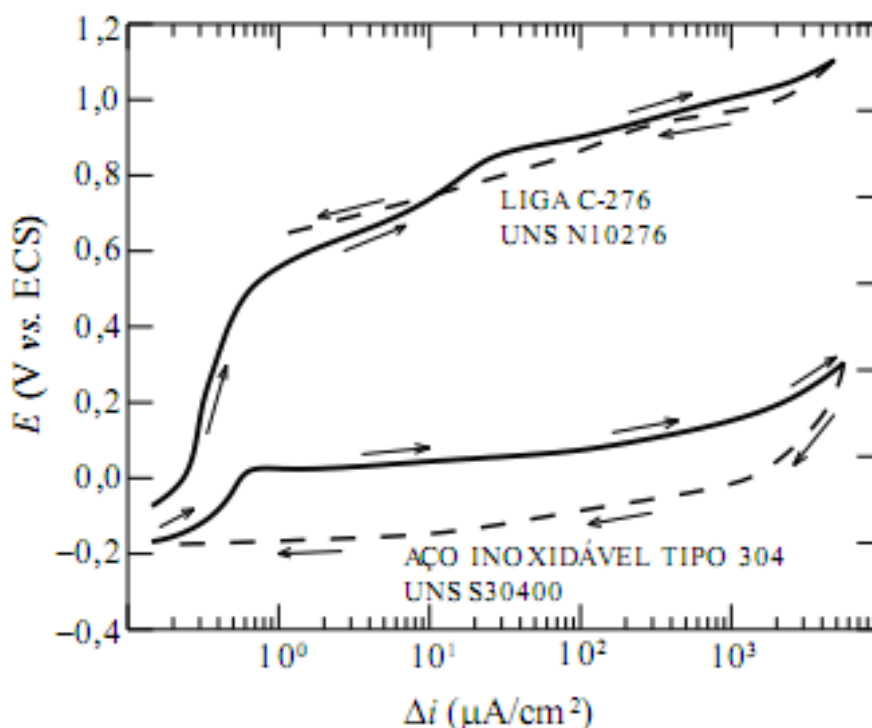
Figura 16: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto, indicando o potencial de circuito aberto (E_{pca}), os potenciais de proteção 1 e 2 (E_{prot1} , E_{prot2}), o potencial de quebra de passividade (E_q) e a densidade de corrente de reversão (i_{rev}).



Fonte: GIRÃO, 2008.

Na Figura 17, é possível observar o desempenho das ligas UNS S30400 e UNS N10276 expostas a um meio contendo cloretos. Observa-se que apenas a liga UNS S30400 apresenta corrosão localizada, visto que é possível observar baixo E_q e uma área considerável entre as regiões do gráfico com taxa de varredura crescente e decrescente. Por outro lado, a liga UNS N10276 revela grande resistência à corrosão localizada, visto que exibe alto E_q e pequena área entre as regiões do gráfico com taxa de varredura crescente e decrescente. Nestas condições, o aço UNS N10276 sofre corrosão uniforme na região transpassiva ou de evolução de oxigênio (ASTM G61, 2009; WOLYNEC, 2003).

Figura 17: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das ligas UNS S30400 e UNS N10276.

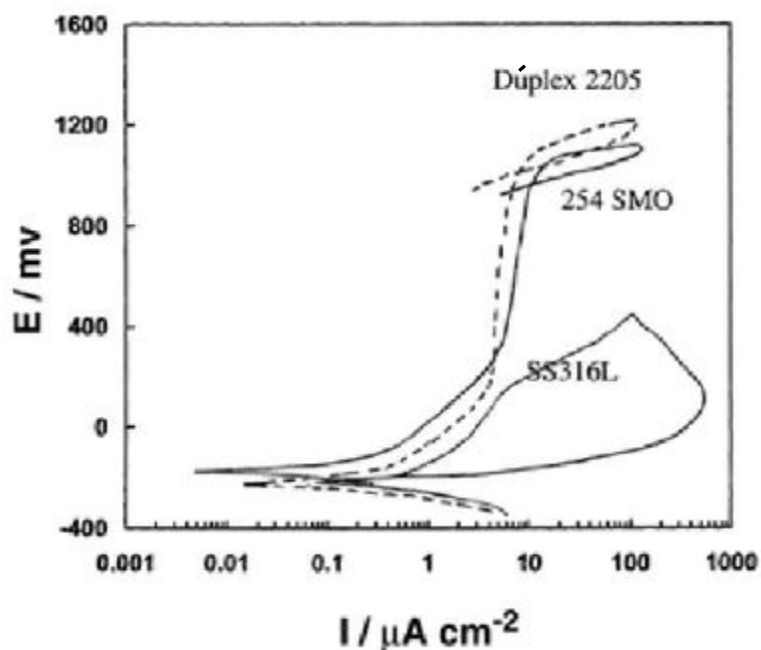


Fonte: ASTM G 61.

2.3.2 Comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis dúplex e influência dos processos e parâmetros de soldagem na corrosão

Ahmad e Malik (2001) compararam o desempenho de ligas altamente ligadas em água do mar do Golfo Árabe. Avaliaram o AID 2205, ou UNS S31803, com eletrólito a 25°C e a 50°C. A Figura 18 mostra polarizações potenciodinâmicas cíclicas dos aços AISI 316L, 254 SMO e AID 2205. A Tabela 5 mostra os valores de E_q e de E_{prot1} de todas as ligas e condições.

Figura 18: Polarização potenciodinâmica cíclica dos aços inoxidáveis AISI 316L, 254 SMO e AID 2205 em água do mar do Golfo Árabe.



Fonte: AHMAD e MALIK, 2001.

Tabela 5: Potenciais de quebra de passividade (E_q), proteção 1 (E_{prot1}) das nove ligas em água do mar do Golfo Árabe em diferentes condições de temperatura.

Ligas:	25 °C		50 °C	
	E_q [mV _{ECS}]	E_{prot1} [mV _{ECS}]	E_q [mV _{ECS}]	E_{prot1} [mV _{ECS}]
316L	228	-209	43	-102
317L	524	-173	159	-90
904L	1016	1002	647	-114
3127hMO	950	849	879	798
1925hMO	968	950	907	778
254SMO	918	909	923	923
Dúplex 2205	1010	968	354	-203
Remanit 4565	1039	929	921	921
654SMO	1001	908	870	870

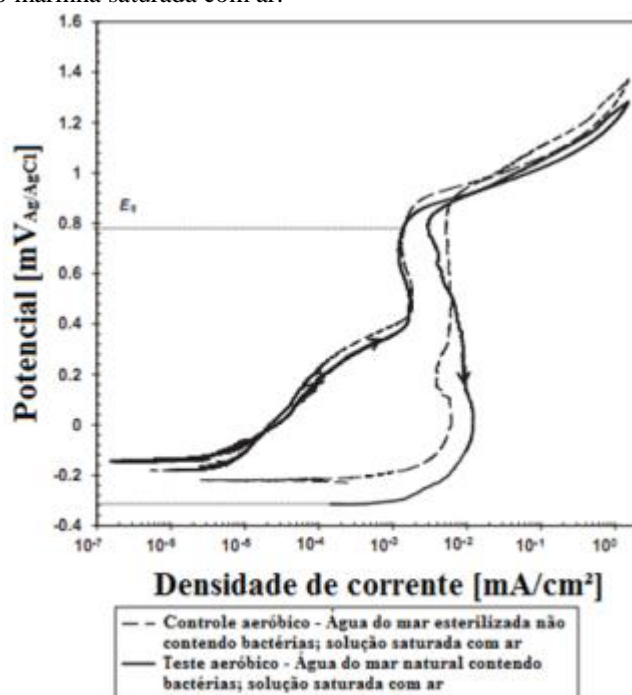
Fonte: AHMAD e MALIK (2001, p. 5)

A partir dos dados obtidos por Ahmad e Malik (2001) é possível observar que o AID 2205 apresenta uma boa resistência à corrosão localizada e à corrosão generalizada quando exposto à água do mar a 25 °C. Visto que atinge valores elevados de E_q e E_{prot1} e densidade de corrente de corrosão próxima às de aços no estado passivado. Admite-se que a densidade de corrosão típica para materiais passivados é de até 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (SANTOS, 2012).

Por outro lado, o AID 2205 reduz drasticamente o E_q e o E_{prot1} com o aumento da temperatura da água do mar. Sendo que o E_q varia de 1010 mV_{ECS} a 25 °C, para 354 mV_{ECS} a 50 °C e o E_{prot1} de 968 mV_{ECS} a 25 °C, para -203 mV_{ECS} a 50 °C. Assim sendo, a 50 °C a liga torna-se suscetível à corrosão localizada por pites ou fresta. Considera-se que a corrosão por pites seja mais prejudicial do que a corrosão uniforme devido às altas taxas de propagação (GENTIL, 1996). Por este motivo, pode-se dizer que o AID 2205 deve ser aplicado em condições de operação de baixas temperaturas para evitar a incidência de corrosão localizada.

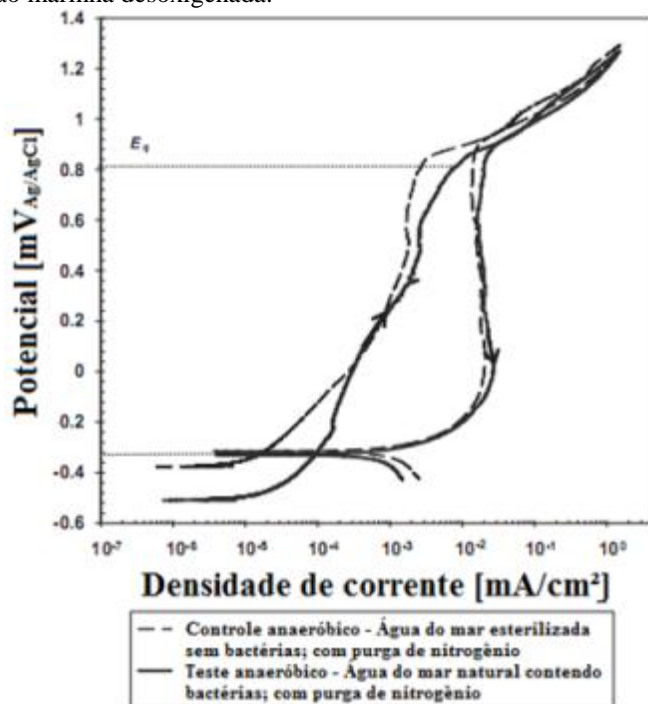
Machuca, *et al.* (2012) avaliaram a resistência à corrosão por fresta (CF) da liga UNS S31803 exposto a ambiente marinho a 30°C. As amostras foram avaliadas em condições aeróbias e anaeróbias, com bactérias presentes ou não, Figuras 19 e 20. Observaram o bom desempenho da liga em relação à CF. Além disso, notaram que a CF é mais severa na ausência de oxigênio e que o biofilme desenvolvido em condições anaeróbias é mais agressivo que em condições aeróbias.

Figura 19: Polarização potenciodinâmica cíclica do AID UNS S31803 exposto a ambiente marinho a 30 °C, durante 30 dias em solução marinha saturada com ar.



Fonte: MACHUCA, *et al.*, 2012.

Figura 20: Polarização potenciodinâmica cíclica do AID UNS S31803 exposto a ambiente marinho a 30 °C, durante 30 dias em solução marinha desoxigenada.

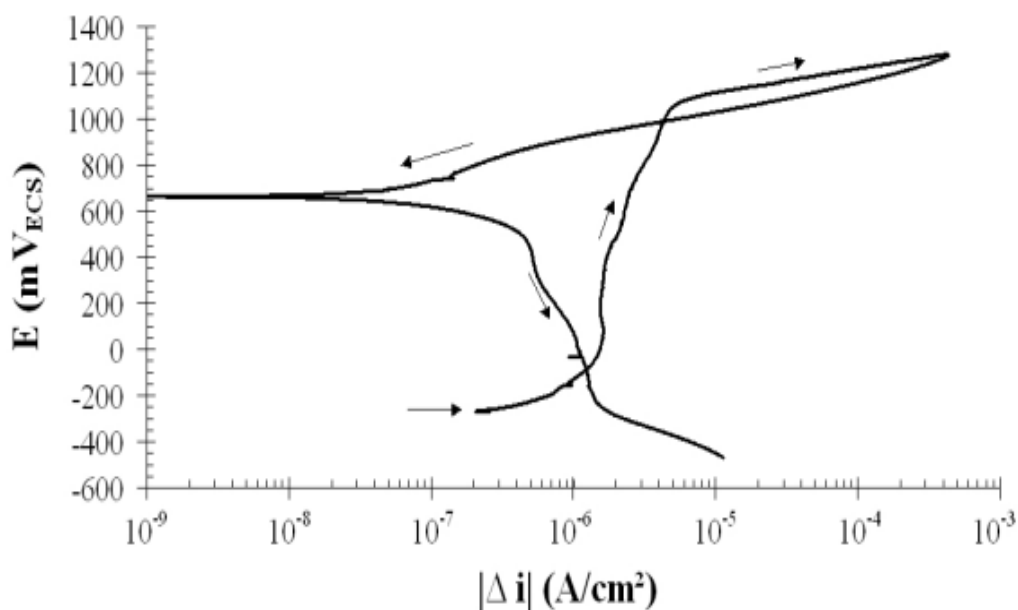


Fonte: MACHUCA, *et al.*, 2012.

Processos de fabricação, como soldagens a arco elétrico, impactam na microestrutura do aço criando defeitos, heterogeneidades e fases deletérias - como precipitados intermetálicos (ASM INTERNATIONAL, 2000; KIM, *et al.*, 2011; MUTHUPANDI, *et al.*, 2003; SRINIVASAN, *et al.*, 2006; YOUSEFIEH, SGAMANIAN e SAATCHI, 2010; ZHANG, *et al.*, 2012). Em consequência disso, o comportamento eletroquímico pode ser alterado significativamente quando o material soldado é exposto a um ambiente corrosivo. Yousefieh, Sgamanian e Saatchi (2010) estudaram a influência do aporte térmico da técnica de soldagem GTAW na microestrutura e resistência à corrosão do AID UNS S32760 em solução aquosa contendo 3,5% de NaCl. Observaram que o melhor desempenho foi encontrado na amostra que não continha fases intermetálicas, como sigma e Cr₂N e possuía proporção adequada de austenita e ferrita.

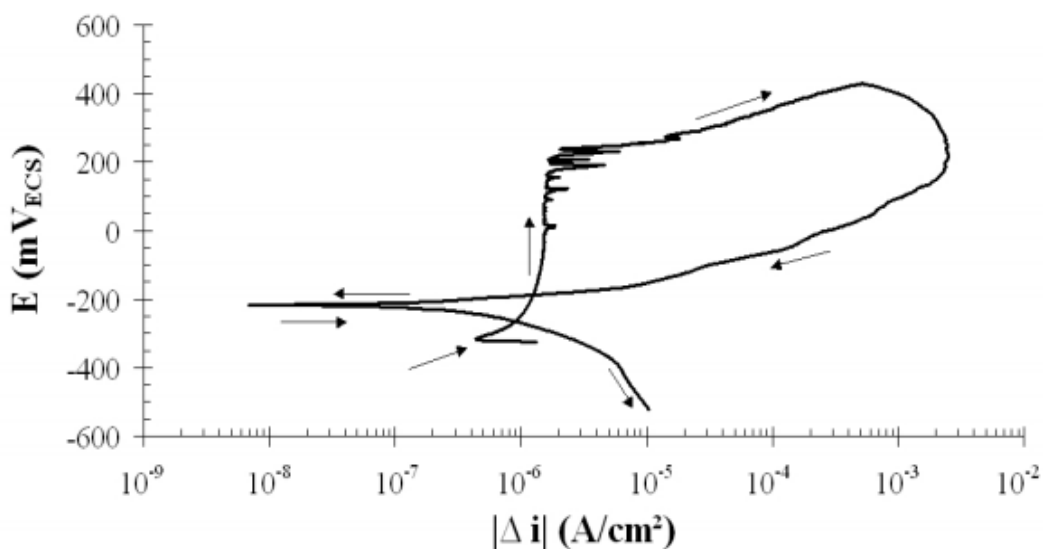
Magnabosco (2001) realizou um estudo sobre a influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do AID UNS S31803 em ambiente marinho, contendo 3,5 % de NaCl. A Figura 21 exibe uma polarização potenciodinâmica cíclica de uma amostra solubilizada isenta de precipitados intermetálicos e a Figura 22 a de uma amostra envelhecida, com precipitados presentes. Nota-se a grande redução do E_q e dos E_{prot1} e E_{prot2} , à medida que a amostra passa a conter os precipitados supracitados.

Figura 21: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa contendo 3,5% de NaCl em peso da amostra solubilizada. As setas indicam o sentido de polarização.



Fonte: MAGNABOSCO, 2001.

Figura 22: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução aquosa contendo 3,5% de NaCl em peso da amostra envelhecida por 100 horas. As setas indicam o sentido de polarização.



Fonte: MAGNABOSCO, 2001.

Segundo Magnabosco (2001), a presença de fases deletérias, como a sigma e outras, não altera o E_{cor} do AID SAF 2205 em solução aquosa 3,5% NaCl. Contudo, o E_q tende a diminuir

drasticamente na presença de fases deletérias, de ferrita e de austenita secundárias. A Tabela 6 mostra alguns valores obtidos por Magnabosco (2001).

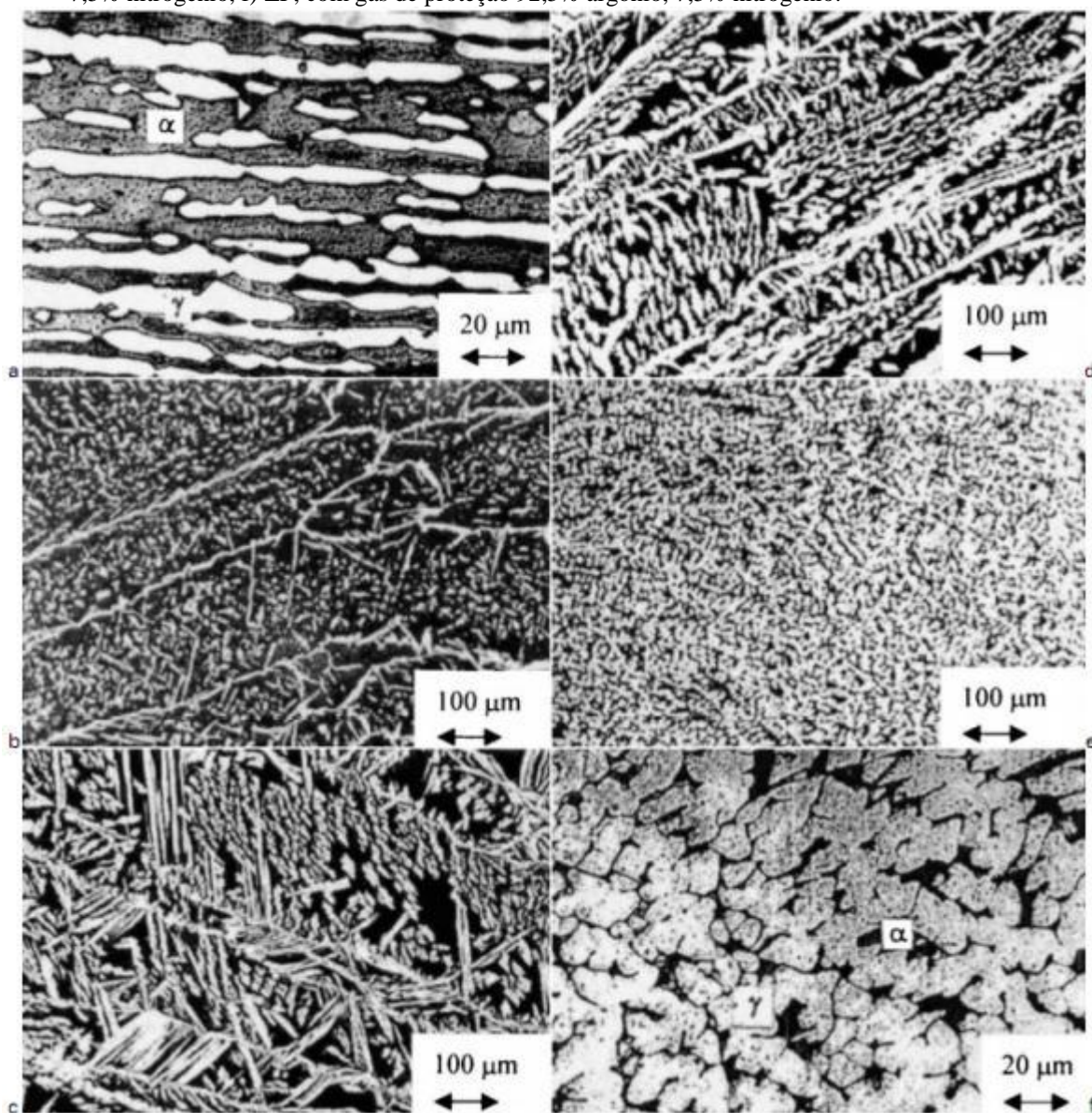
Tabela 6: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q), e de proteção (E_{prot1} , E_{prot2}), além de trabalho de repassivação (U), obtidos pela polarização potenciodinâmica cíclica em meio contendo 3,5% de NaCl em peso.

Tratamento	E_{cor} (mV_{ECS})	E_q (mV_{ECS})	E_{prot1} (mV_{ECS})	E_{prot2} (mV_{ECS})	U (C/cm²)
Solubilizada	-252 ± 32	1050 ± 15	988 ± 34	627 ± 60	0,14 ± 0,03
850°C 10 min	-252 ± 26	116 ± 51	-226 ± 48	-246 ± 28	0,65 ± 0,15
850°C 30 min	-264 ± 30	243 ± 133	-213 ± 13	-235 ± 21	1,13 ± 0,11
850°C 1 h	-267 ± 14	87 ± 24	-209 ± 46	-224 ± 36	0,84 ± 0,15
850°C 5 h	-244 ± 49	159 ± 93	-154 ± 7	-241 ± 66	0,97 ± 0,18
850°C 100 h	-299 ± 24	267 ± 21	-116 ± 73	-185 ± 27	1,24 ± 0,26

Fonte: MAGNABOSCO (2001, p. 108)

Muthupandi, *et al.* (2003) avaliaram a influência da concentração de nitrogênio, contido no gás de proteção de soldas autógenas GTAW, na resistência à corrosão do AID UNS S31803. A Figura 23 revela a influência do nitrogênio na microestrutura da junta soldada por GTAW. Nota-se a ocorrência de formação excessiva de ferrita (fase escura) na zona de fusão (ZF) na ausência do nitrogênio no gás de proteção, Figura 23.b. O acréscimo deste elemento na composição do gás de proteção é acompanhado pelo aumento do teor de austenita (fase clara) na microestrutura, Figura 23.c até 23.f.

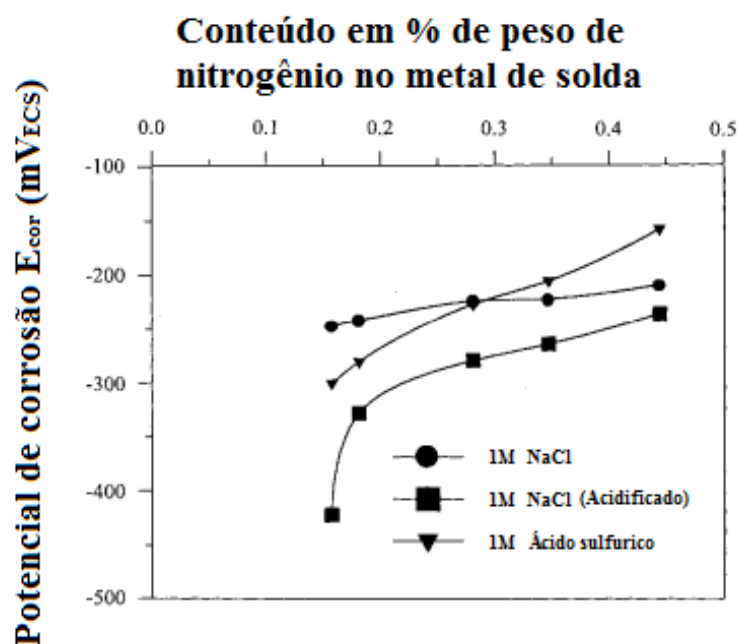
Figura 23: Micrografias das zonas de fusão, exibindo a fase ferrita (escura) e austenita (clara). a) MB dúplex UNS S31803, b) ZF, com gás de proteção 100% argônio, c) ZF, com gás de proteção 97,5% argônio, 2,5% nitrogênio, d) ZF, com gás de proteção 95% argônio, 5% nitrogênio, e) ZF, com gás de proteção 92,5% argônio, 7,5% nitrogênio, f) ZF, com gás de proteção 92,5% argônio, 7,5% nitrogênio.



Fonte: MUTHUPANDI, *et al.*, 2003.

Em consequência disso, as propriedades do material referentes à corrosão tendem a tornarem-se mais nobres. O E_{cor} torna-se mais positivo à medida que a concentração de nitrogênio presente na ZF aumenta, Figura 24. Segundo Muthupandi, *et al.*(2003), os AID não devem ser soldados por processos autógenos a arco elétrico. Contudo, não havendo outra alternativa, deve-se optar por gases de proteção que contenham nitrogênio em suas composições.

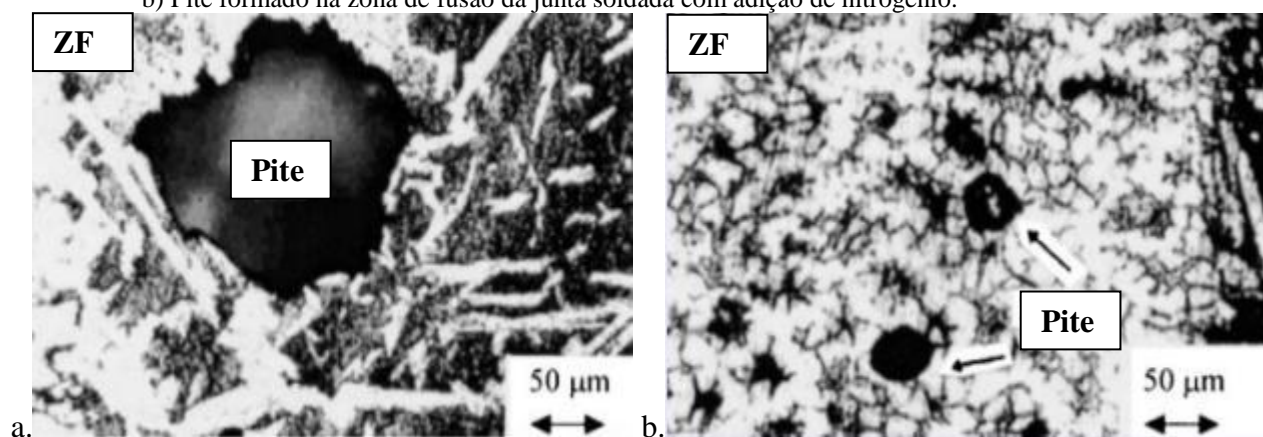
Figura 24: Variação do E_{cor} em função da concentração de nitrogênio presente na ZF.



Fonte: MUTHUPANDI, *et al.*, 2003.

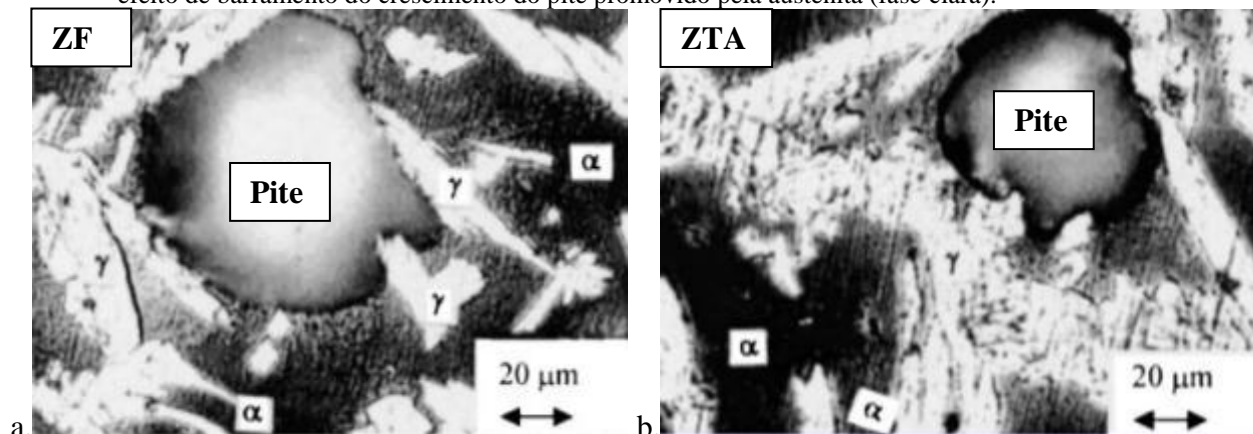
Além disso, o aumento do teor de nitrogênio afeta positivamente na diminuição das dimensões dos pites, Figura 25, devido ao aumento do teor da austenita. Pode-se dizer que a austenita tem a tendência de barrar o crescimento dos pites e que os pites iniciam-se na ferrita, ver Figura 26 (MUTHUPANDI, *et al.*, 2003).

Figura 25: Largura dos pites formados. a) Pite formado na zona de fusão da junta soldada sem adição de nitrogênio. b) Pite formado na zona de fusão da junta soldada com adição de nitrogênio.



Fonte: MUTHUPANDI, *et al.*, 2003.

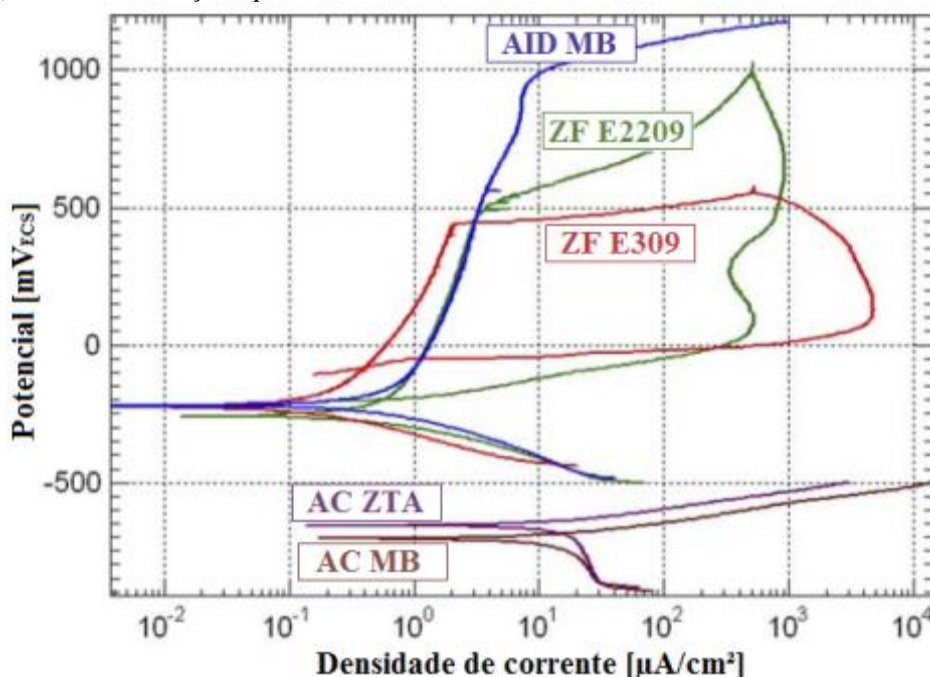
Figura 26: Largura dos pites formados. a) pite formado na zona de fusão da junta soldada sem adição de nitrogênio. b) pite formado na zona termicamente afetada da junta soldada sem adição de nitrogênio. Pode-se perceber o efeito de barramento do crescimento do pite promovido pela austenita (fase clara).



Fonte: MUTHUPANDI, *et al.*, 2003.

Srinivasan, *et al.* (2006) avaliaram a resistência à corrosão de juntas dissimilares - AID UNS S31803/IS 2062 - soldadas pelo processo SMAW com os eletrodos revestidos E2209 e E309 em solução aquosa 1 M de NaCl. Notaram diferenças eletroquímicas entre as três regiões das juntas avaliadas (MB, ZTA do IS 2062 e ZF). Encontraram densidades de corrente de corrosão mais elevadas nas zonas termicamente afetadas do aço IS 2062 de ambos os materiais de adição. Além disso, as zonas de fusão apresentaram valores de i_{cor} inferiores ao encontrado no MB do AID UNS S31803, Figura 27. Acredita-se que este comportamento esteja atrelado ao elevado percentual de ferrita presente no MB do AID. Contudo, a soldagem SMAW com esses eletrodos revestidos resultou na formação de pites na ZF das uniões, Figura 27. É importante ressaltar que Srinivasan, *et al.* (2006) não encontraram pites no MB do AID. Logo, pode-se dizer que o MB apresenta um desempenho à corrosão muito superior, visto que não está sujeito à corrosão localizada na condição estudada. A Tabela 7 mostra valores de E_{cor} , i_{cor} , E_q e E_{prot1} encontrados por Srinivasan, *et al.* (2006).

Figura 27: Comportamentos eletroquímicos das regiões da união dissimilar do AID UNS S31803 com o aço carbono (AC) IS 2062 em solução aquosa 1 M de NaCl.



Fonte: SRINIVASAN, *et al.*, 2006.

Tabela 7: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q), proteção 1 (E_{prot1}) e densidade de corrente de corrosão (i_{cor}).

Região:	E_{cor} [mV _{ECS}]	i_{cor} [µA/cm ²]	E_q [mV _{ECS}]	E_{prot1} [mV _{ECS}]
AID MB	-220	0,37	Sem pites	
ZF E2209	-258	0,29	510	-196
ZF E309	-236	0,15	437	-133
AC ZTA	-657	16,58	-	-
AC MB	-705	15,28	-	-

Fonte: SRINIVASAN, *et al.* (2006, p. 189)

Girão (2008) caracterizou a resistência à corrosão por pites, em solução aquosa 3,5 % NaCl (0,6 M de NaCl), do AID UNS S31803 soldado pelo processo SMAW. O autor estudou 24 amostras e obteve as médias e variabilidades do E_{cor} , E_q , E_{prot2} e i_q , mostrados na Tabela 8. É importante ressaltar que Girão (2008) não separou completamente as regiões da junta soldada. Visto que separou as amostras em dois grupos. O primeiro continha apenas a região de metal base. O segundo continha tanto a zona de fusão, quanto a zona termicamente afetada e o metal base. Assim, acredita-se que um comportamento genérico de resistência à corrosão da junta soldada foi obtido.

Tabela 8: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q), proteção 2 (E_{prot2}) e densidade de corrente anódica no potencial de quebra de passividade (i_q).

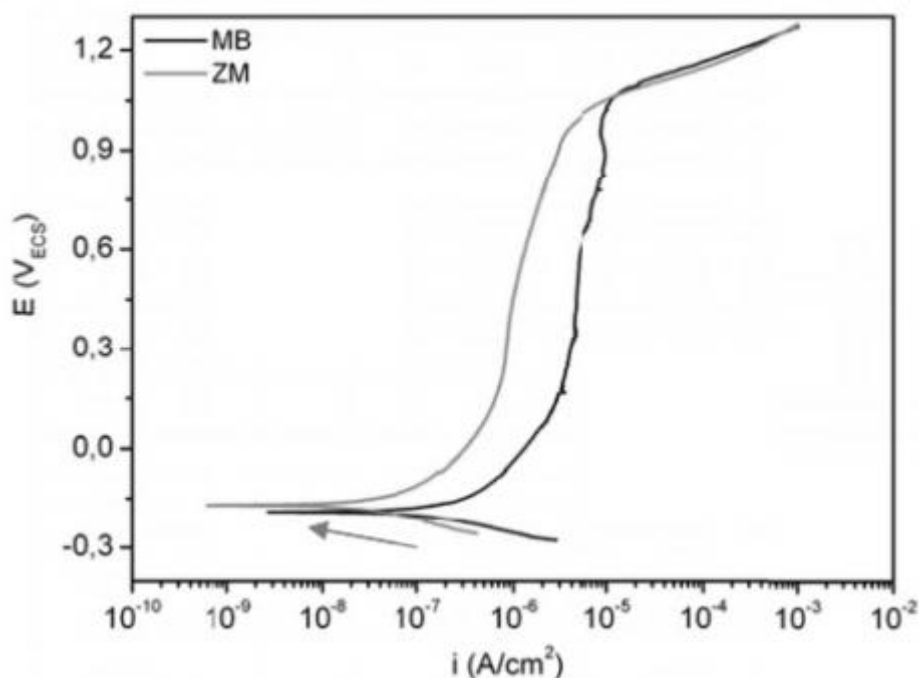
Zona	E_{cor} (mV _{ECS})	E_q (mV _{ECS})	E_{prot2} (mV _{ECS})	i_q (A/cm ²)
Metal base	$-277,48 \pm 74,15$	$1112 \pm 48,65$	$-115,5 \pm 112,76$	$1,81 \times 10^{-5} \pm 7,71 \times 10^{-6}$
ZF, ZTA e MB	$-299 \pm 28,09$	$1090,15 \pm 34,88$	$-231,66 \pm 18,91$	$3,31 \times 10^{-4} \pm 6,8 \times 10^{-5}$

Fonte: GIRÃO (2008, p. 43)

Santos (2012) estudou a resistência à corrosão do metal base (MB) e da zona de mistura (ZM) de juntas soldadas pelo método de soldagem por fricção com pino não consumível (*FSW: Friction Stir Welding*). Para isso realizou polarizações potenciodinâmicas em meios aquosos contendo 3,5% de NaCl em peso e em solução aquosa contendo 1 M NaCl.

Segundo Santos (2012), não foram encontradas diferenças significativas entre a zona de mistura (ZM) e o material base (MB) do AID UNS S32205 em meio contendo 3,5% NaCl, Figura 28.

Figura 28: Polarizações potenciodinâmicas do metal de base (MB) e da zona de mistura (ZM) do AID UNS S32205 em solução aquosa contendo 3,5% NaCl em peso.

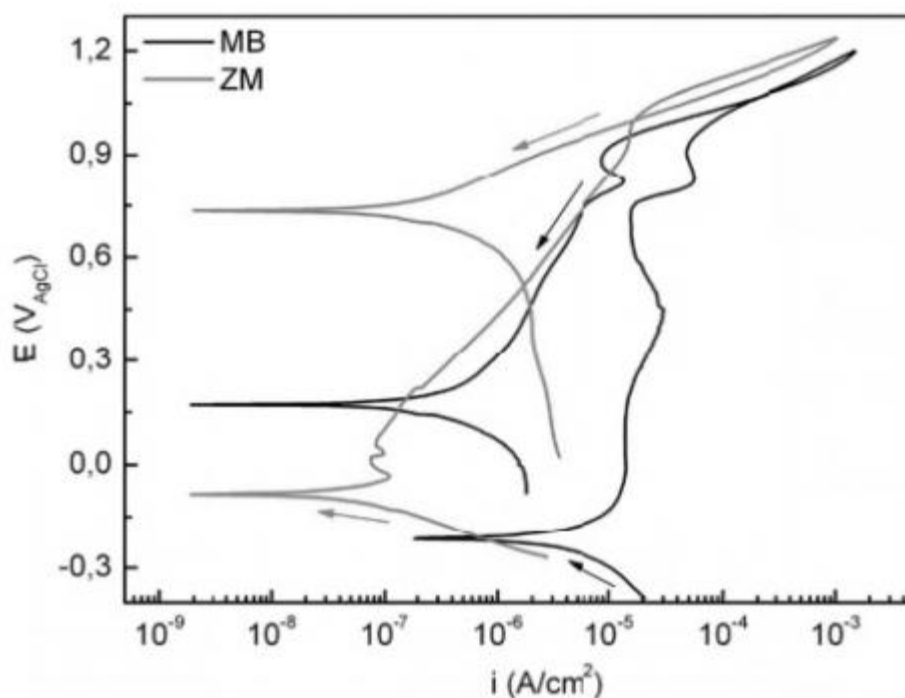


Fonte: SANTOS, 2012.

Ao tornar o meio mais agressivo, inserindo as amostras em solução aquosa contendo 1 M NaCl, foi possível encontrar diferenças de desempenho entre as regiões das uniões soldadas. A liga UNS S32205, Figura 29, apresentou E_q mais positivo, menores densidades de corrente (curva

deslocada para esquerda) e E_{cor} mais elevado para a ZM. Isto indica que a ZM possui maior resistência à corrosão que o MB. Além disso, ambos MB e ZM não apresentaram pites nessa condição (SANTOS, 2012).

Figura 29: Polarizações potenciodinâmicas cíclicas do metal de base (MB) e da zona de mistura (ZM) do AID UNS S32205 em solução aquosa 1 M NaCl.



Fonte: SANTOS, 2012.

2.3.3 Microcélulas eletroquímicas

Análises de corrosão em diferentes escalas conferem diferentes informações. Experimentos de larga escala revelam o comportamento genérico da corrosão. Por outro lado, estudos realizados em regiões localizadas com técnicas de pequena área exposta permitem encontrar as regiões mais suscetíveis a corrosão, como por exemplo, a região de uma solda que tende a corroer de forma mais intensa (SUTER e BÖHNI, 2001).

Em outras palavras, técnicas eletroquímicas de pequenas áreas expostas têm como objetivo estudar processos eletroquímicos localizados nas superfícies de metais, tais como corrosão em determinadas regiões de solda, corrosão por pites em aços inoxidáveis ou ligas de alumínio. Além disso, permitem estudar os mecanismos de iniciação de pites e da propagação da corrosão.

Suter e Böhni (2001) classificam as técnicas eletroquímicas em dois grupos para o estudo da corrosão em dimensões microscópicas e moleculares, são eles:

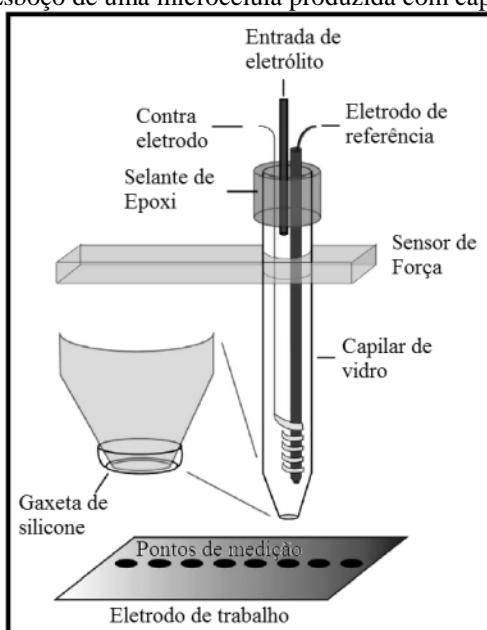
- Técnicas de varredura: As técnicas de varredura consistem no estudo de amostras imersas, cuja área exposta ao meio varia na ordem de mm^2 a cm^2 , que são varridas utilizando micro ou ultra micro eletrodos. Podem-se realizar experimentos de potencial de circuito aberto ou de controle de potencial ou de corrente. O potenciostato/galvanostato controla o fluxo de corrente que atravessa a superfície da amostra inteira. Assim, estes métodos não permitem a determinação da corrente de corrosão local e assim perdem-se informações da cinética de dissociação local.
- Técnicas de área reduzida: As técnicas de área reduzida tornam possível a observação de processos eletroquímicos localizados através da redução de área exposta. Isto pode ser feito, por exemplo, com o uso de pequenos capilares de vidro que tocam a amostra deixando uma pequena área exposta ao efeito da corrosão. Essas técnicas permitem a aplicação de análises potenciostáticas e potenciodinâmicas.

Suter e Böhni (2001) relatam em seu trabalho, que o potencial de corrosão por pites tende aumentar com a redução de área exposta para diâmetros inferiores a 1 mm. Esse fenômeno acontece porque a quantidade de pontos suscetíveis à corrosão por pites diminui à medida que a área de exposição torna-se mais localizada.

Conforme Lohrengel Moehring e Pilaski (2001), o diâmetro menor do capilar de vidro deve ser ajustado conforme os requisitos do experimento, visto que as microinvestigações eletroquímicas são limitadas pelo limite de detecção de corrente. Na prática, o diâmetro limite mínimo para o capilar é de 10 μm , para o caso de polarizações potenciodinâmicas cíclicas com densidades de corrente típicas em torno de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e em equipamentos modernos com limite de detecção em torno de 10 fA.

Suter e Böhni (2001) apontam que o isolamento do capilar é outro fator de grande relevância e que determina em alto grau a qualidade do experimento eletroquímico. Para isso, Suter e Böhni (2001) utilizaram um selante de silicone. Klemm, Kollender e Hassel (2010) utilizaram uma microcélula com gaxeta de silicone (Figura 30) a fim de garantir a permanência do eletrólito no interior do capilar.

Figura 30: Esboço de uma microcélula produzida com capilar de vidro.



Fonte: KLEMM, KOLLENDER e HASSEL, 2010.

Por questões dimensionais é admissível a utilização um eletrodo de quase referência (QRE: *quasi reference electrode*). Trata-se de um eletrodo que não se enquadra em todos os requisitos de um eletrodo de referência tradicional, visto que seu potencial não pode ser perfeitamente previsto. Esta dificuldade pode ser resolvida através da comparação do potencial em relação a outro eletrodo de referência comercial, a fim de determinar o potencial de estabilização do QRE. Além disso, os QRE devem ser inertes e apresentar estabilidade de potencial no meio (ZOSKI, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O presente trabalho utilizou uma seção transversal de uma junta soldada por fricção com pino consumível a fim de avaliar a resistência à corrosão. A avaliação microestrutural desta mesma junta fora o foco do trabalho de mestrado de Meinhardt (2013), ver anexo. Além disso, a avaliação mecânica desta mesma seção encontra-se no trabalho de doutorado de Chludzinski (2013).

O material escolhido para a fabricação tanto do pino, quanto do substrato (base) foi o AID UNS S31803, comercialmente conhecido como AISI 2205. A composição química encontra-se na Tabela 9. Verifica-se que os valores obtidos encontram-se dentro da tolerância do AID UNS S31803.

Tabela 9: Composição química do AID S31803.

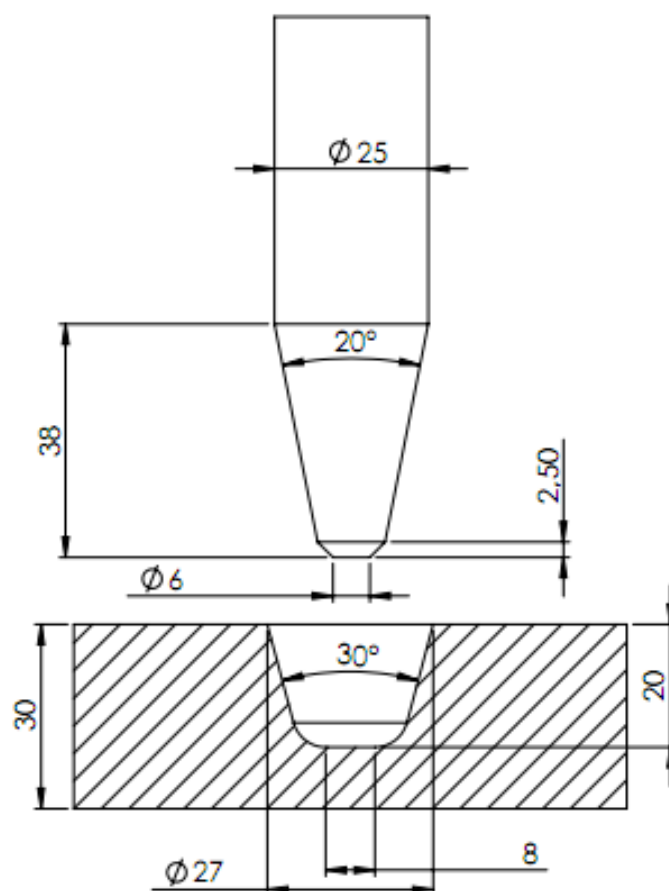
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
UNS S31803	0,019	0,4	1,55	0,027	0,0006	22,61	5,42	2,77	0,156

Fonte: MEINHARDT (2013, p.34)

3.2 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

Para a soldagem FHPP do AID UNS S31803, foram utilizadas as geometrias indicadas na Figura 31. A chapa utilizada como base da solda tem as dimensões de 200 x 140 x 30 mm (comprimento x largura x espessura).

Figura 31: Esboço do pino consumível e da cavidade do substrato.

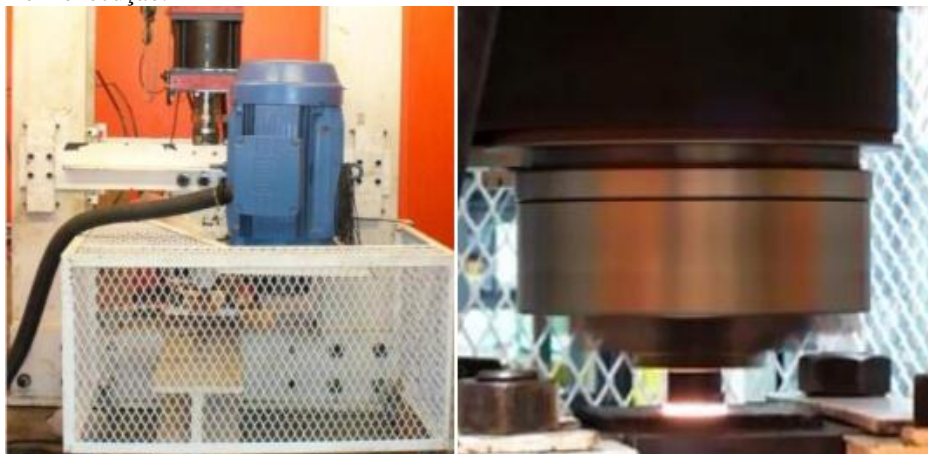


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

3.3 EQUIPAMENTO E PARÂMETROS DE SOLDAGEM

A solda FHPP foi realizada utilizando uma máquina de processos por fricção, modelo MPF 1000, desenvolvida no trabalho de Mattei (2011), Figura 32. Esse equipamento possui capacidade de força axial de 1000 kN, torque máximo de 1060 Nm e rotação nominal de 1760 rpm. A junta soldada desse trabalho foi produzida a partir dos parâmetros ótimos para o AID S31803 obtidos no trabalho de Chludzinski (2013), aplicando-se 200 kN de força axial, 1550 rpm de velocidade de rotação, 20 mm de comprimento de queima e 22 s de tempo de soldagem.

Figura 32: No lado esquerdo, o equipamento de soldagem por fricção, modelo MPF 1000. No lado direito, uma solda FHPP em execução.



Fonte: MATTEI, 2011.

3.4 MICROESTRUTURA

A caracterização microestrutural da junta soldada, em parte, foi realizada no trabalho de Meinhardt (2013), ver anexo. Contudo, devido aos resultados eletroquímicos obtidos, foram necessárias avaliações metalográficas adicionais em relação a presença de precipitados intermetálicos.

Para isso utilizou-se um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX 51M acoplado a uma câmera digital. Antes de cada ataque, a amostra passou pelo procedimento metalográfico padrão de preparação de amostras encontrado na norma ASTM E3 (2011).

A avaliação da suscetibilidade às fases deletérias seguiu a norma ASTM A923 (2008), expondo a amostra em solução aquosa de NaOH 40%, sob uma tensão elétrica imposta de 3 V, durante 15 segundos.

A amostra foi novamente preparada e polida e um ataque com Behara modificado foi realizado (80 ml água destilada, 20 ml ácido clorídrico, 1 g metabissulfato de potássio, 2 g bifluoreto de amônio, imersão durante 5 segundos.), com o objetivo de detalhar de forma mais precisa a localização das fases deletérias presentes. Esse ataque é capaz de distinguir as fases constituintes da liga, sendo a ferrita mostrada na cor bege escuro, a austenita na cor bege claro e as fases deletérias na cor branca.

As regiões macroestruturais de interesse da solda FHPP do aço inoxidável dúplex UNS S31803 consideradas nesse trabalho, são: metal base do pino (MB_p), metal base do substrato (MB_s), região de refino da ZTMA e regiões deformadas interfaciais da ZTMA com o MB_p ($ZTMA_{dip}$) e com o MB_s ($ZTMA_{dis}$). Nenhuma análise foi realizada na ZTA, devido as

dificuldades relacionadas a identificação das regiões afetadas somente pela ação do calor em juntas de aços inoxidáveis, já mencionado na revisão bibliográfica.

A composição microestrutural da junta foi caracterizada pelo método de Difração de Raios X (DRX). Foi utilizado o equipamento da marca GE, modelo Seifert Charon XRD M – Research Edition.

Os parâmetros de medição foram:

- Elemento do tubo de raios-X: Cr
- Comprimento de onda $k\text{-}\alpha$: 2.2897Å
- Tensão do tubo: 30 kV
- Corrente: 50 mA
- Detector utilizado: Meteor 1D – Linear 20°
- Tempo de varredura: 500s
- Passo: 0,05.
- Tempo de ensaio: 1 hora.
- Variação do ângulo de difração: [30°-166°]
- Colimador 2 mm

3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato (da marca Autolab, modelo 302 N) conectado aos eletrodos, a um computador em uma gaiola de Faraday, cujo objetivo foi evitar que ruídos eletromagnéticos interferissem nas medições. O computador utilizado conta com o *software* NOVA 1.10.3 para o controle das rotinas de ensaio e análises das curvas.

Os testes ocorreram a uma temperatura ambiente de 21 ± 2 °C. Após cada ensaio, as soluções foram descartadas para evitar contaminações e as superfícies de corrosão foram limpas e fotografadas nas regiões de interesse com o auxílio de um microscópio estereoscópico binocular e de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Shimadzu SS-550.

3.5.1 Preparo da solução

Água do mar sintética na condição naturalmente aerada foi a solução utilizada como eletrólito nos ensaios. A mesma foi preparada de acordo com a norma ASTM D1141 (2013) com reagentes de padrão analítico e água destilada e deionizada.

A composição química da água do mar sintética encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10: Composição química da água do mar sintética.

Composto	Concentração, g/L
NaCl	24,53
MgCl₂	5,2
Na₂SO₄	4,09
CaCl₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO₃	0,201
KBr	0,101
H₃BO₃	0,027
SrCl₂	0,025
NaF	0,003
Ba(NO₃)₂	0,0000994
Mn(NO₂)₂	0,000034
Cu(NO₃)₂	0,0000308
Zn(NO₃)₂	0,0000096
Pb(NO₃)₂	0,0000066
AgNO	0,00000049

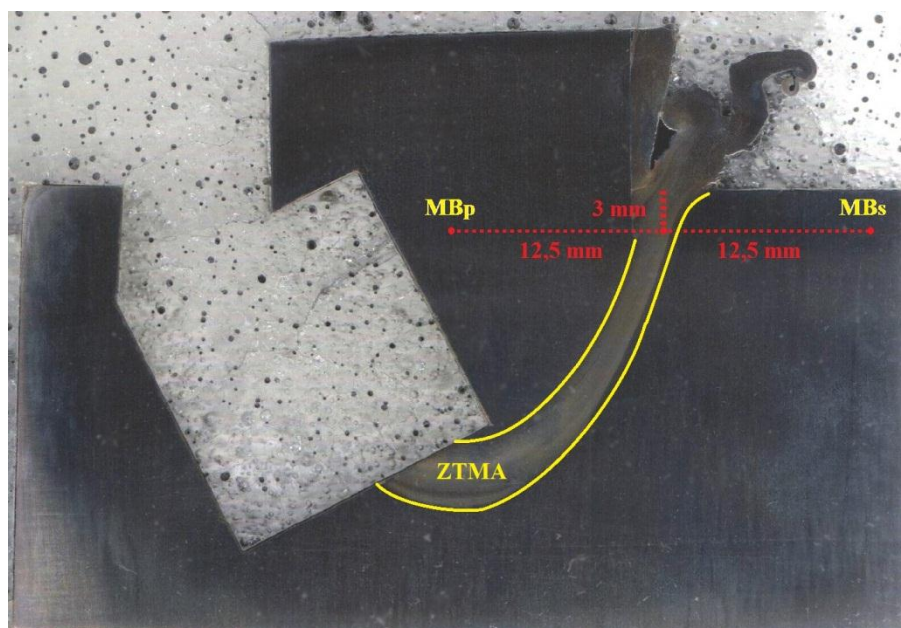
Fonte: ASTM D1141 (2013, p. 3).

3.5.2 Preparação do corpo de prova

O corpo de prova utilizado foi uma seção transversal da união soldada. A amostra recebeu uma sequência de lixamento até a granulometria comercial de 600 e um fio de cobre foi soldado a ponto, para permitir contato elétrico entre amostra e o potenciostato/galvanostato. Além disso, aplicou-se uma máscara isolante nas faces inferiores e laterais da amostra, a fim de evitar ruído elétrico.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados nas regiões MB_p e MB_s e na região do refino de grão da ZTMA a uma profundidade de 3 mm da superfície da base, ver Figura 33. A esta profundidade a ZTMA possui uma espessura superior a 2,4 mm.

Figura 33: Macrografia da seção transversal da amostra de pino e substrato de dúplex, com esboço indicando as regiões estudadas nos ensaios eletroquímicos.



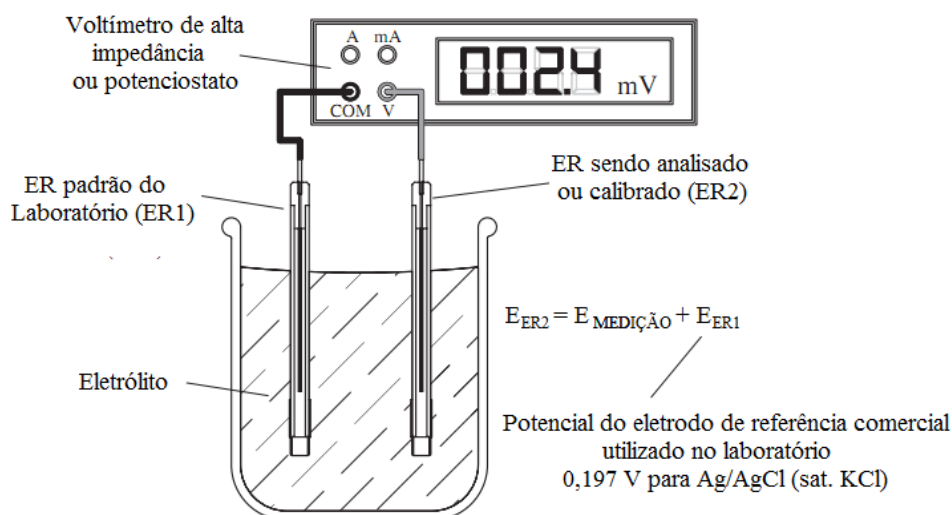
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

3.5.3 Eletrodo de quase referência e validação

Esse trabalho utilizou um eletrodo de quase referência (QRE) de Ag/AgCl por razões dimensionais. Esse consistia de um filamento de prata de elevada pureza recoberto com uma camada de AgCl. Assim, foi possível obter um material inerte e estável a água do mar sintética ASTM D1141 (2013).

A validação do eletrodo de quase referência foi realizada através da observação da estabilidade do potencial elétrico entre o filamento de Ag/AgCl (QRE) contra um eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl 3 mol/L (marca Metrohm, modelo AG 9101), durante um período de imersão de 3 horas, conforme procedimento de calibração de eletrodos de referência descrito por Zoski (2007), Figura 34.

Figura 34: Calibração de um eletrodo de referência.



Fonte: ZOSKI, 2007.

Os potenciais desse trabalho foram apresentados tomando como referência o eletrodo de quase referência utilizado, sendo que a diferença de potencial deste em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio foi de +161,67 mV, tomando como base o último valor encontrado do experimento de validação. Os potenciais E_{cor} , E_q , E_{prot1} e E_{prot2} foram recalculados de acordo com o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) a uma temperatura de 21 °C (+245,04 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio), para comparação dos dados obtidos nesse trabalho com os dados expostos na literatura.

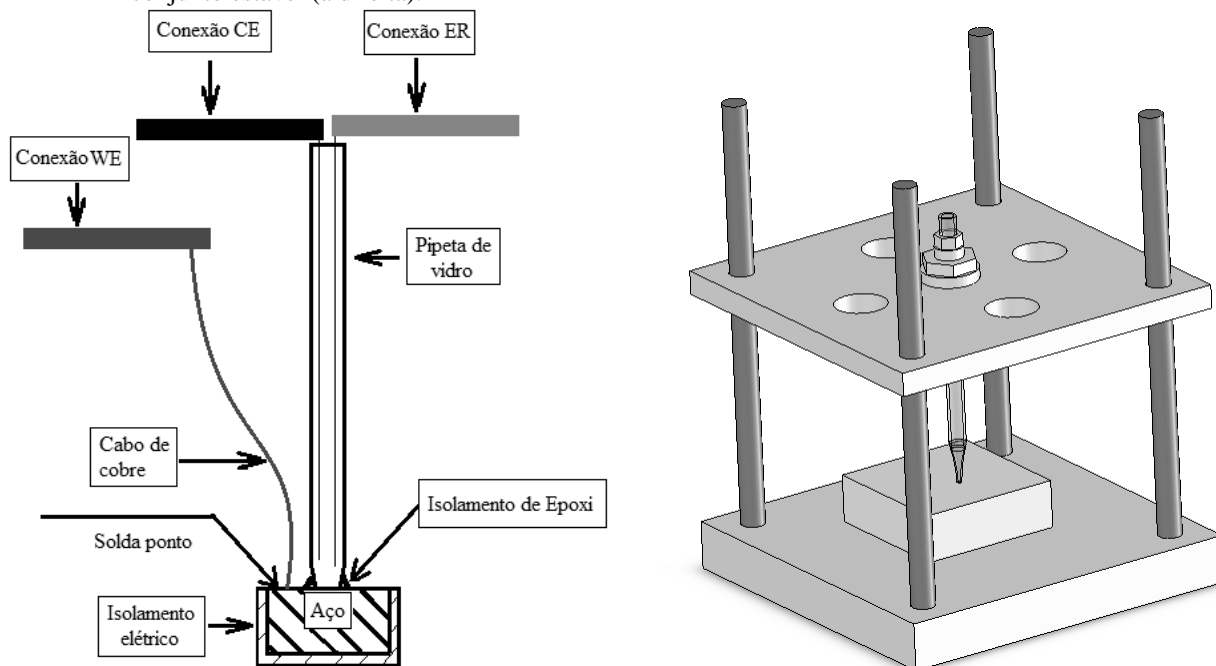
3.5.4 Microcélula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nesse trabalho foi elaborada com a finalidade de observar a resistência à corrosão de diferentes zonas da solda FHPP. Para isso, um sistema composto de uma microcélula eletroquímica e um suporte foram construídos.

A microcélula é composta por uma pipeta de Pasteur de vidro, um contra eletrodo de platina, um eletrodo de quase referência de Ag/AgCl, um eletrodo de trabalho e um elemento selante/isolante de resina epóxi. A disposição dos eletrodos encontra-se nas Figuras 35 e 36. As áreas expostas da amostra (eletrodo de trabalho) foram de aproximadamente 0,013 cm², com diâmetros de dimensões inferiores a espessura da ZTMA.

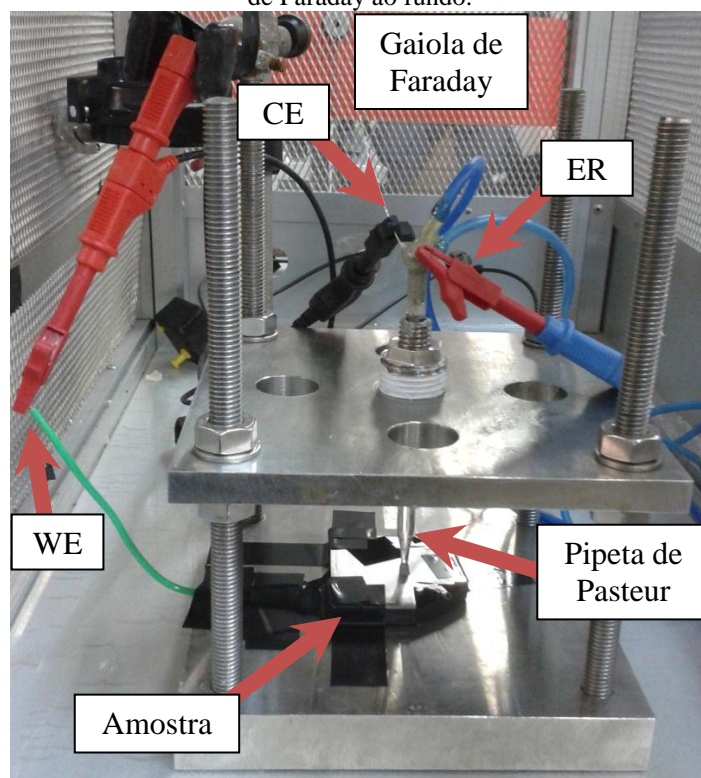
O suporte foi fabricado com a finalidade de manter o conjunto inteiro estável durante os testes eletroquímicos, Figura 35 à direita.

Figura 35: Disposição dos eletrodos constituintes da microcélula (à esquerda) e suporte utilizado para manter o conjunto estável (à direita).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 36: Esquema de ligação elétrica da microcélula indicando a conexão do eletrodo de trabalho (WE), a conexão do contra eletrodo de platina (CE), a conexão do eletrodo de referência (ER), a amostra, a pipeta de Pasteur e a gaiola de Faraday ao fundo.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

3.5.5 Potencial de circuito aberto

Para a realização dos testes de potencial de circuito aberto (E_{pca}), a seção transversal da solda FHPP dúplex/dúplex foi lixada até obter-se uma superfície com o acabamento propiciado pela lixa de granulometria 600. As amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, e secas com acetona e jato de ar quente, para então serem posicionadas e isoladas com resina epóxi nas regiões de interesse.

Após a cura da resina epóxi (24 horas), água do mar sintética na condição naturalmente aerada foi cuidadosamente adicionada na microcélula, de forma que não houvesse bolhas na interface entre eletrodo de trabalho e eletrólito.

Assim sendo, o potencial de circuito aberto (E_{pca}) foi monitorado durante 10800 segundos.

3.5.6 Polarização potenciodinâmica cíclica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica iniciaram imediatamente após o ensaio de potencial de circuito aberto, sendo que o potencial inicial de varredura foi ajustado para estar a 350 mV abaixo do E_{pca} , encontrado no ensaio anterior. A taxa de varredura foi 1 mV/s em direção a potenciais cada vez mais anódicos. Então, o sentido de varredura era revertido assim que a densidade de corrente anódica atingisse 10^{-3} A/cm². O ponto de encerramento do ensaio foi ajustado para estar a 350 mV abaixo do E_{pca} .

O potencial de corrosão (E_{cor}), a densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) e os coeficientes de Tafel (b_a e b_c) foram obtidos pelo método da extrapolação das retas de Tafel. O potencial de quebra da passividade (E_q) e a densidade de corrente de quebra da passividade (i_q) foram obtidos pela interseção da extrapolação das tendências lineares das zonas anódica e transpassiva.

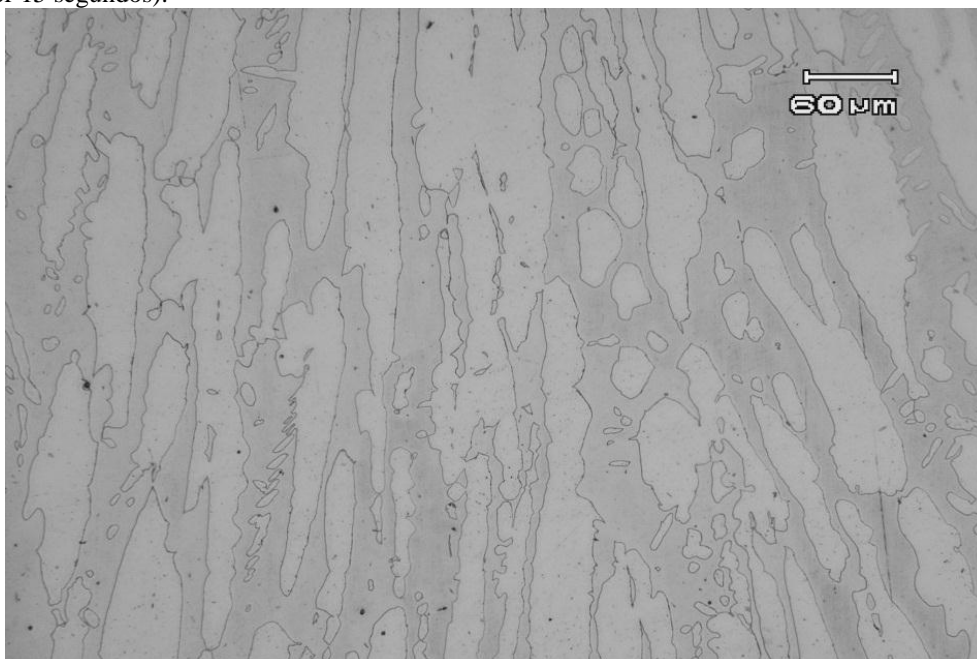
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE FASES DELETÉRIAS

As Figuras 37 até 41 mostram metalografias das regiões de interesse obtidas de acordo com a norma ASTM A923 (2008), que visa indicar a presença de fases intermetálicas deletérias às propriedades do material.

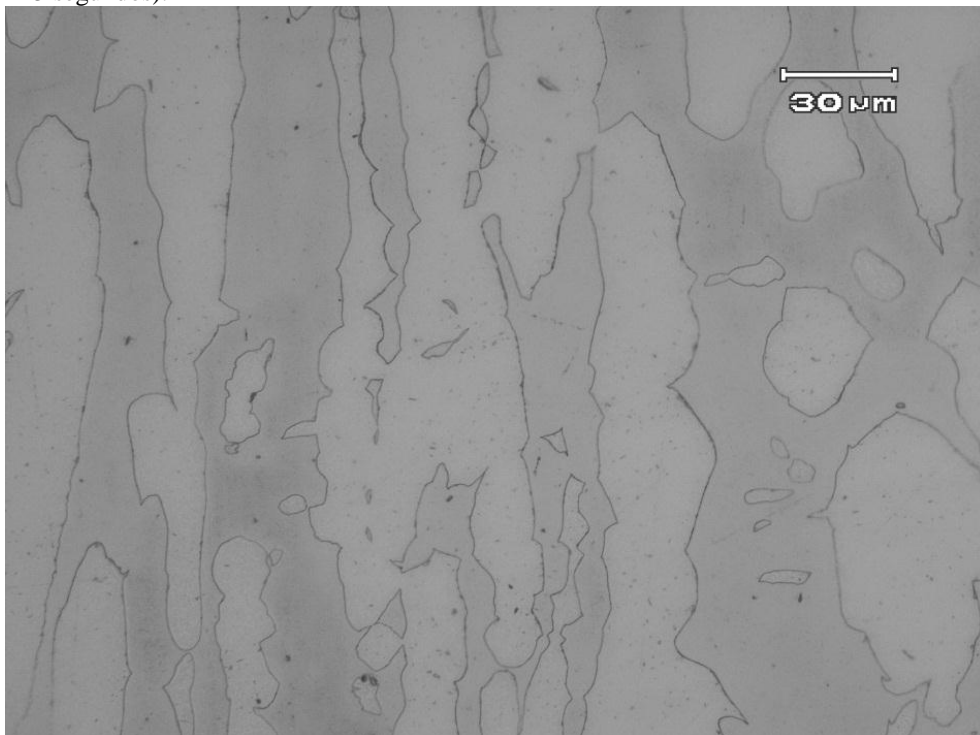
Esta caracterização metalográfica concorda com o que foi encontrado no mestrado de MEINHARDT (2013). Ou seja, com base no critério de aceitação descrito pela norma, não foi identificada a presença de fases deletérias nas regiões MB_s (Figuras 37 e 38), MB_p (Figuras 39 e 40) e ZTMA (Figura 41.a, 41.b e 41.c). Contudo, observa-se ataque acentuado em alguns contornos de grãos ferríticos na região da ZTMA, sugerindo uma possível precipitação de carbonetos intermetálicos, Figura 41.

Figura 37: Análise metalográfica da região MB_s, atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).



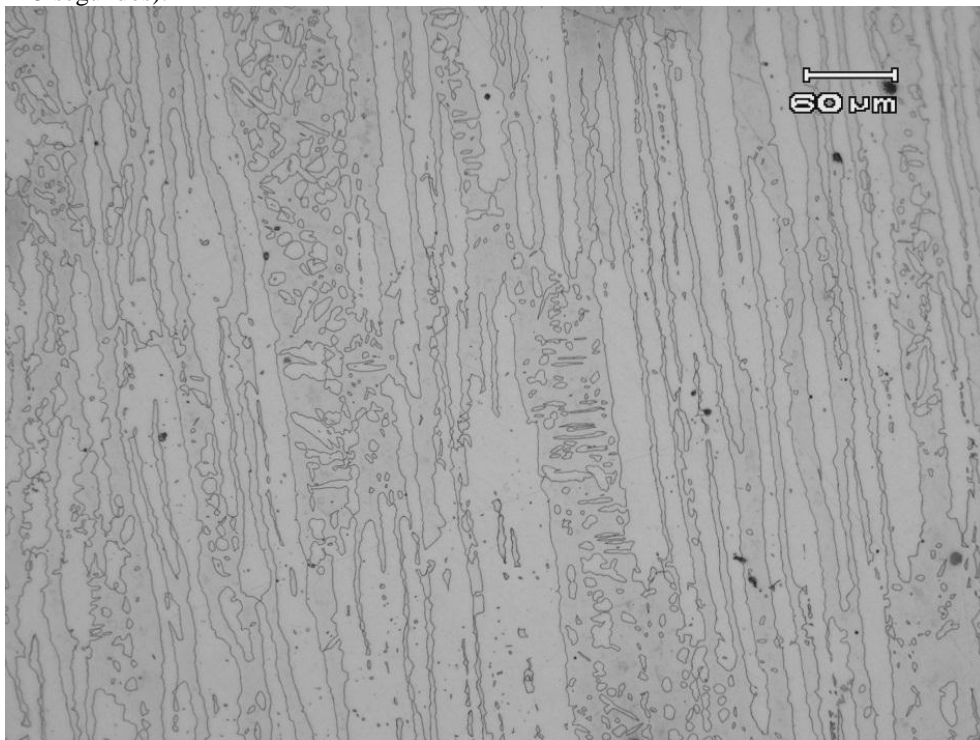
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 38: Análise metalográfica da região MB_s, atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).



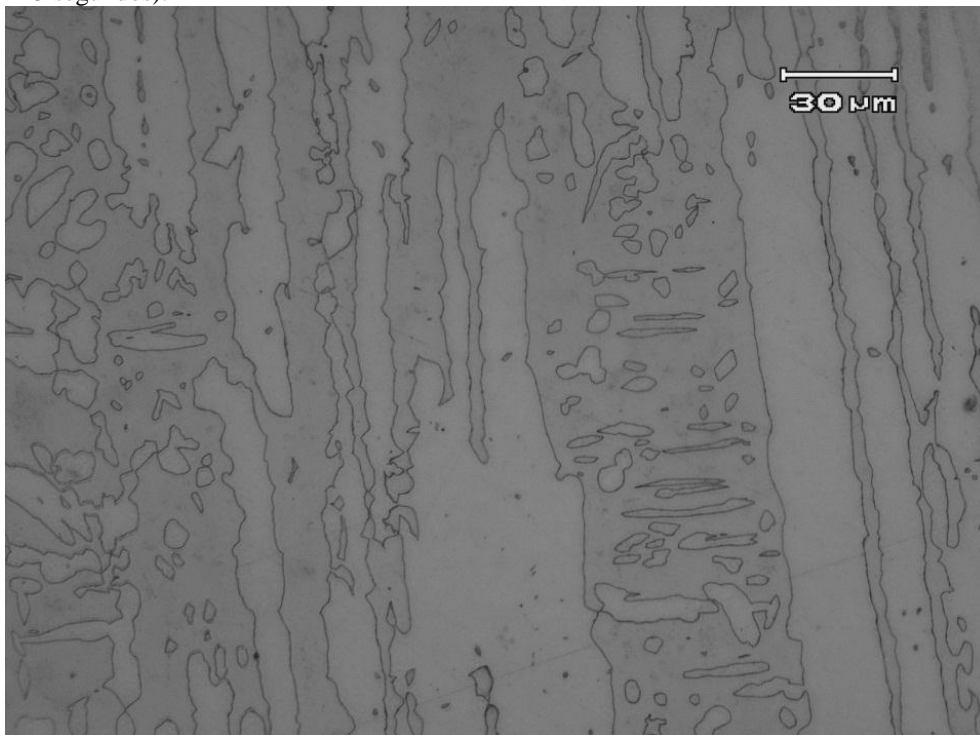
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 39: Análise metalográfica da região MB_p, atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).



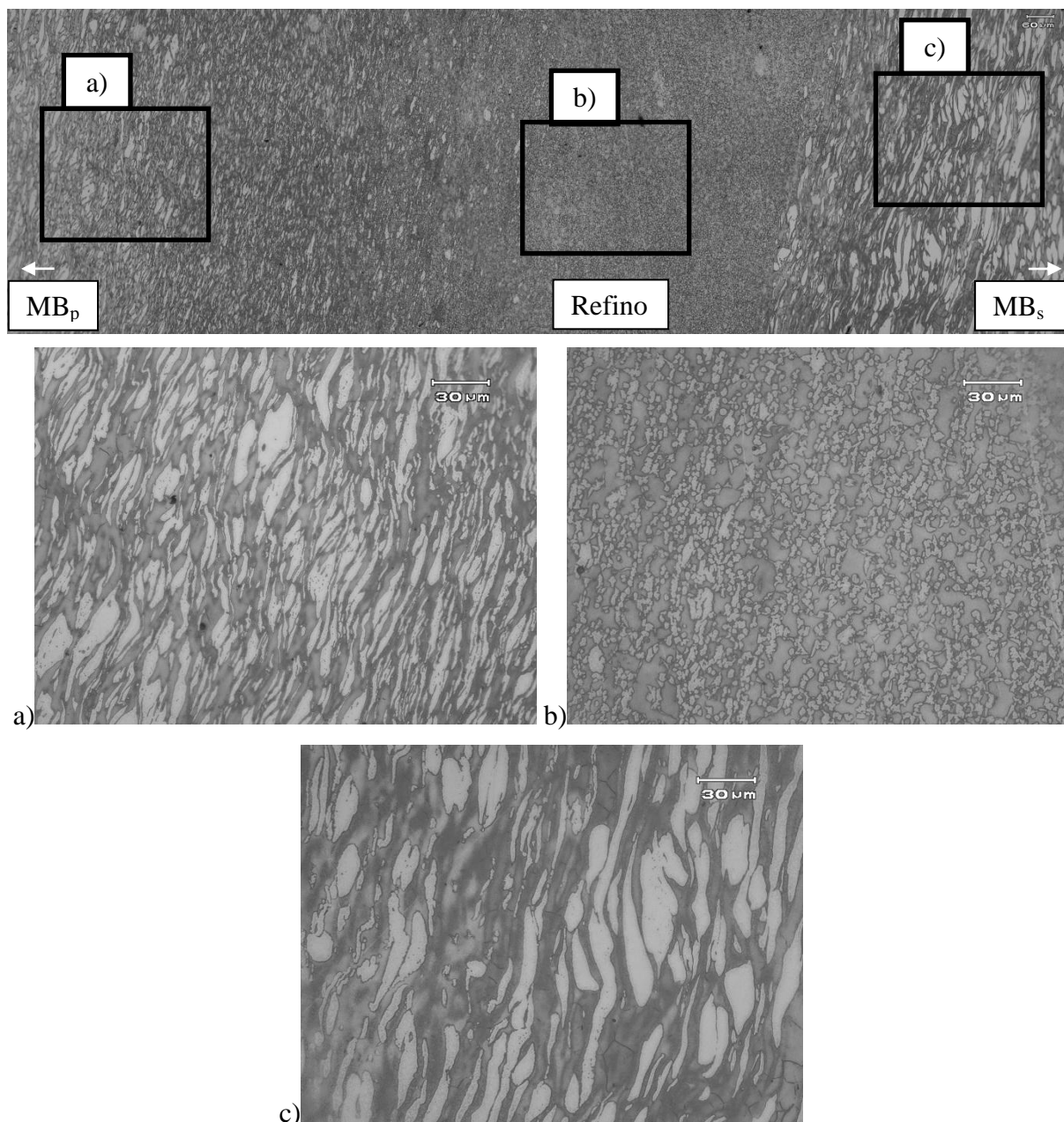
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 40: Análise metalográfica da região MB_p, atacada eletroliticamente com solução aquosa de NaOH 40% (1,5V por 15 segundos).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 41: Análise metalográfica da ZTMA e de suas interfaces. A amostra recebeu ataque eletrolítico com solução aquosa de NaOH 40%, a 1,5V por 15 segundos. As regiões “a”, “b” e “c” foram detalhadas para a avaliação da presença de fases deletérias de acordo com a norma ASTM 923.

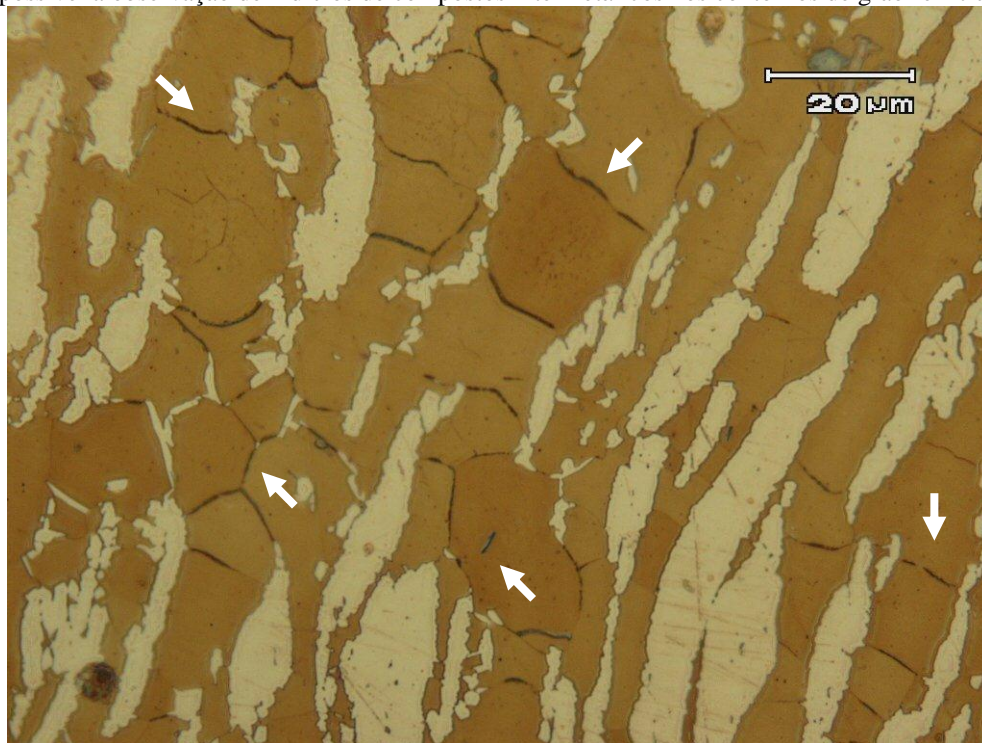


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

As Figuras 42 até 46 mostram metalografias realizadas com reagente Behara modificado. Além da fase austenita (bege claro) e da fase ferrita (bege escuro), notam-se indícios de compostos intermetálicos, presentes nos contornos de grão ferrítico das regiões deformadas interfaciais da ZTMA com o MB_s (ZTMA_{dis}) e com o MB_p. (ZTMA_{dip}), Figura 42 e 44. A identificação apropriada destes compostos poderia ter sido feita através da técnica de extração de precipitados

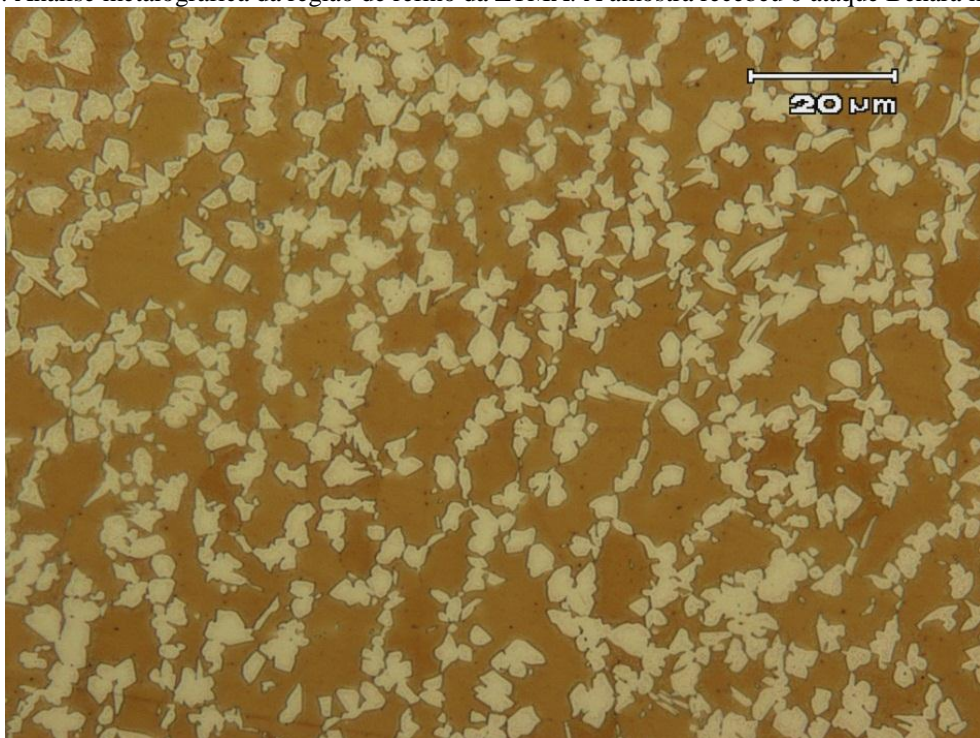
com posterior análise por difração de raios X. Na região de refino da ZTMA (Figura 43) não foram encontrados indícios de compostos intermetálicos. As zonas MB_s e MB_p , distantes da ZTMA, não mostram indícios de compostos intermetálicos, Figuras 45 e 46.

Figura 42: Análise metalográfica da região $ZTMA_{dis}$. A amostra recebeu o ataque Behara modificado, tornando possível a observação de indícios de compostos intermetálicos nos contornos de grão ferríticos.



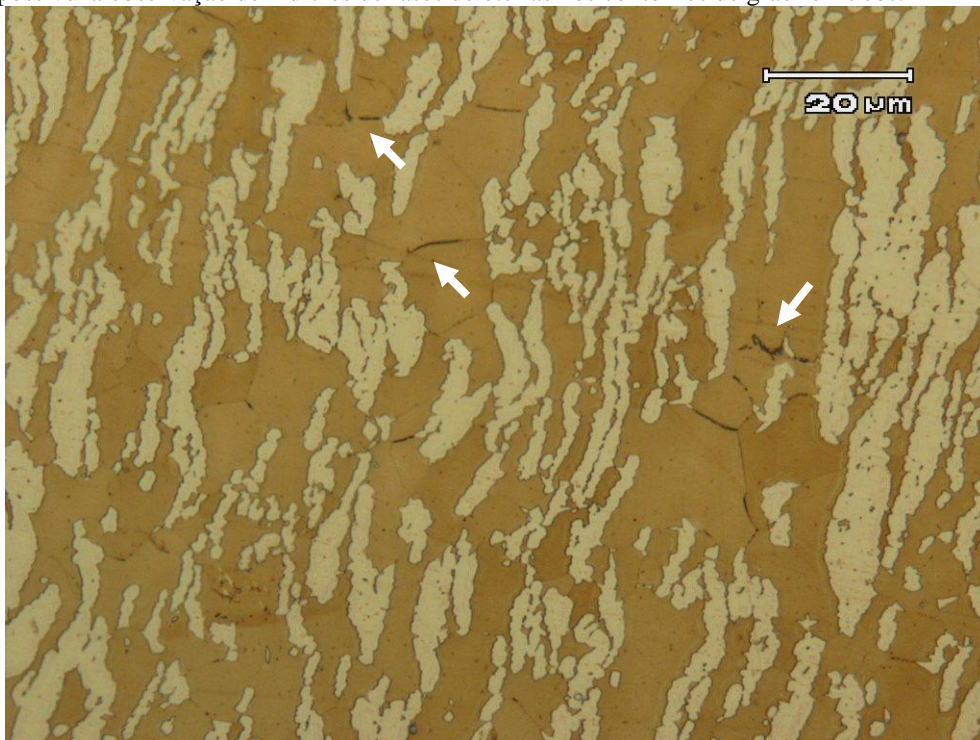
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 43: Análise metalográfica da região de refino da ZTMA. A amostra recebeu o ataque Behara modificado.



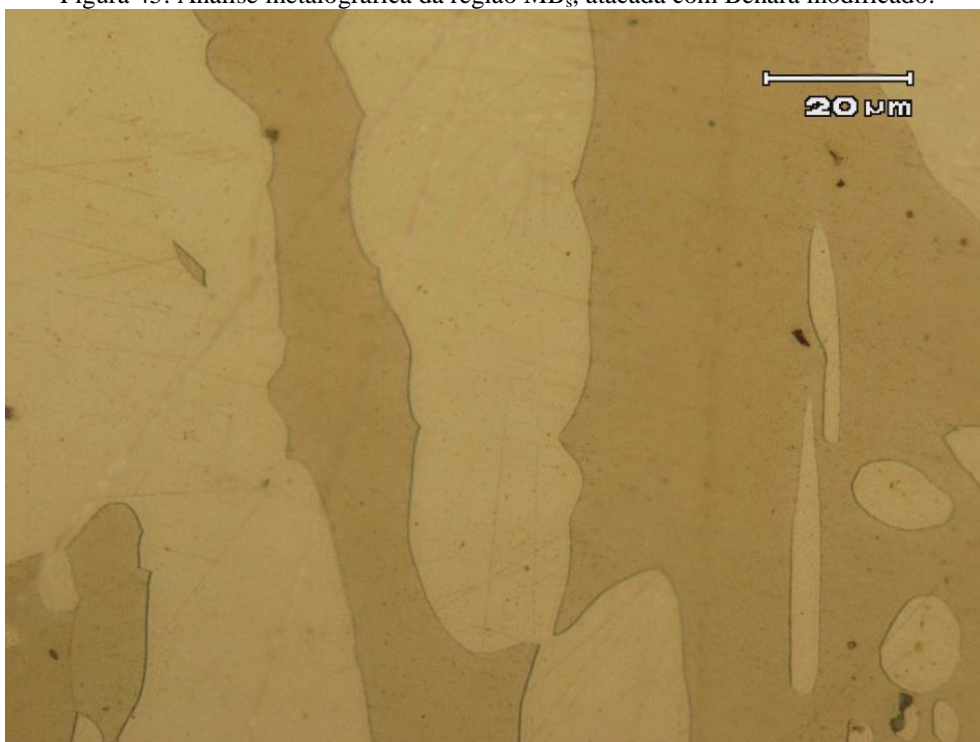
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 44: Análise metalográfica da região ZTMA_{dip}. A amostra recebeu o ataque Behara modificado, tornando possível a observação de indícios de fases deletérias nos contornos de grão ferríticos.



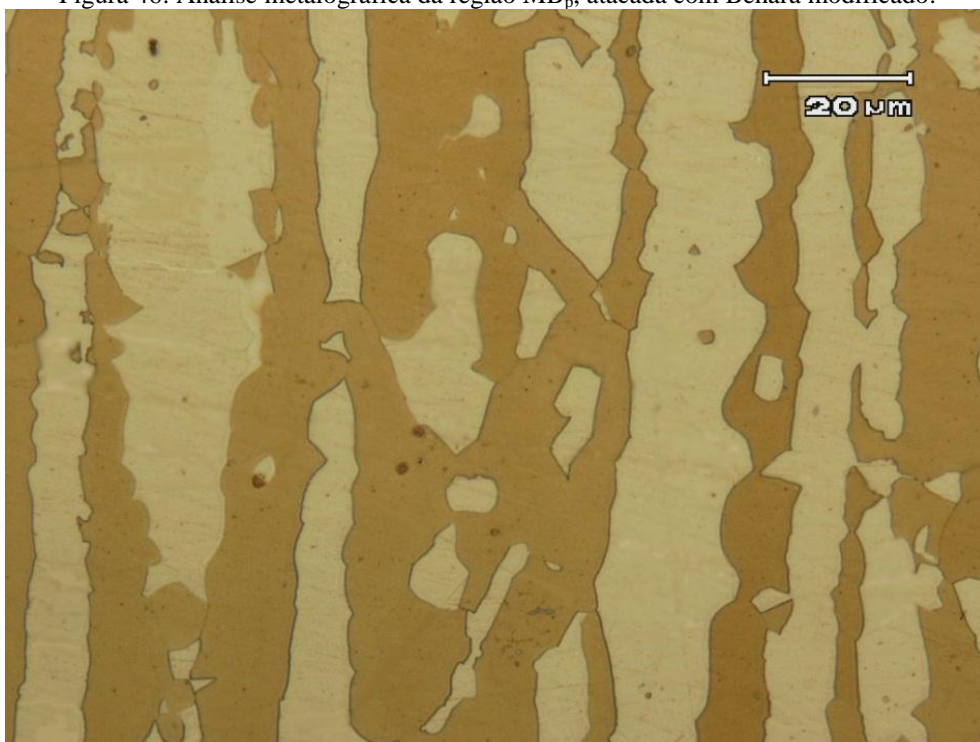
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 45: Análise metalográfica da região MB_s, atacada com Behara modificado.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 46: Análise metalográfica da região MB_p, atacada com Behara modificado.

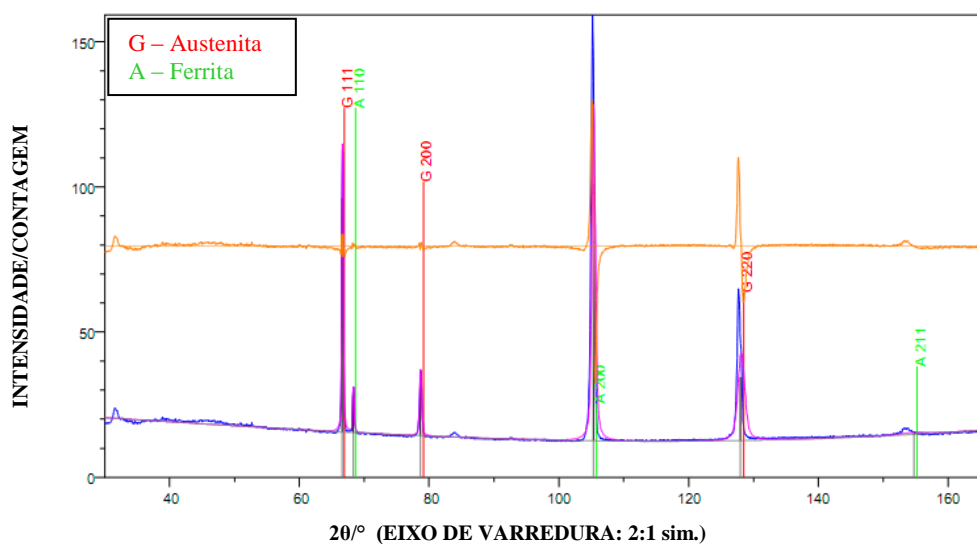


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

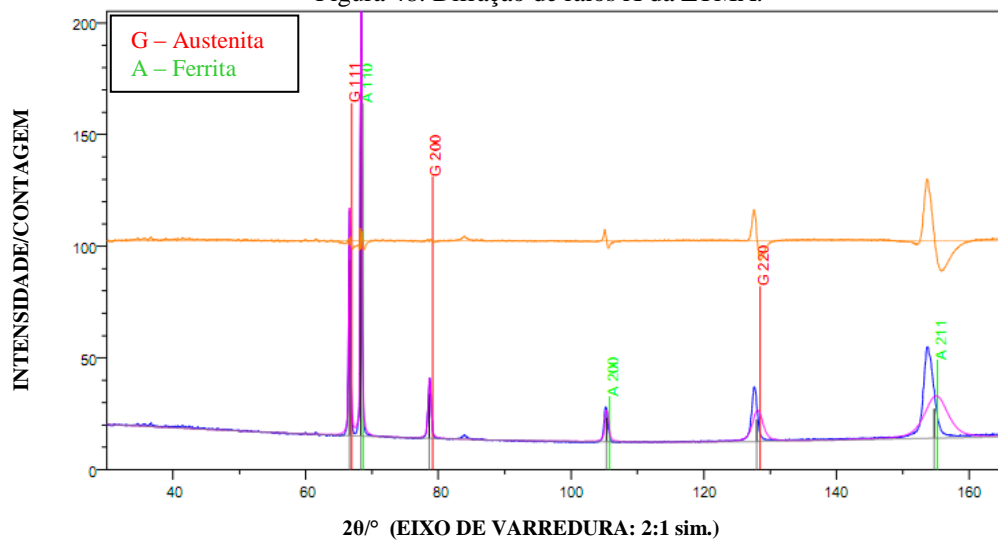
A composição microestrutural da junta foi obtida pelo método de Difração de Raios X. Foi possível confirmar a presença das fases (ferrita e austenita), Figuras 47, 48 e 49.

Figura 47: Difração de raios X do MBs.

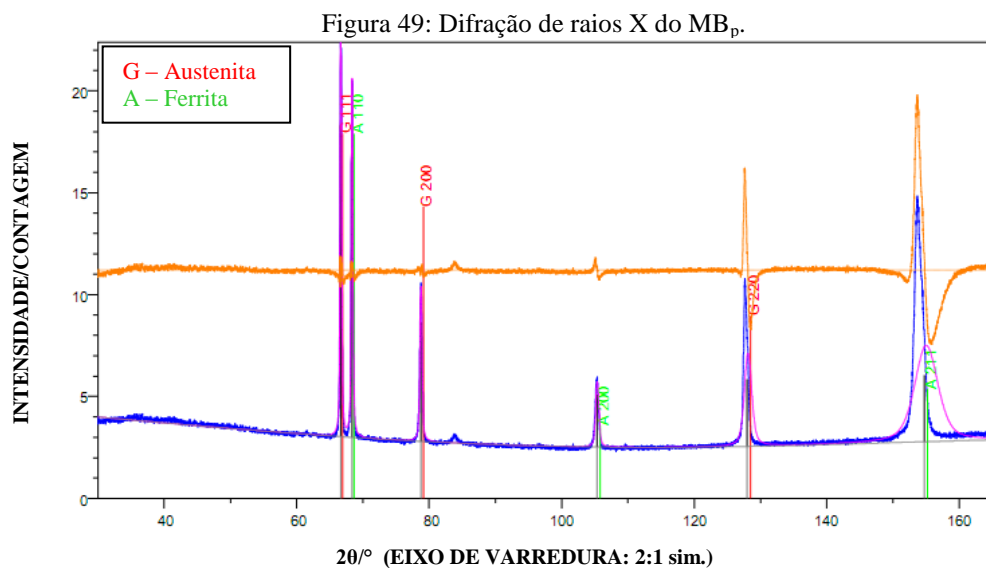


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 48: Difração de raios X da ZTMA.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Os teores de austenita foram obtidos por simulação através do software GE Analyze, com base nos resultados de DRX e encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Teor de austenita retida das regiões estudadas eletroquimicamente.

Zona	Austenita [%]
MB _p	56,4
ZTMA	50,6
MB _s	50,4

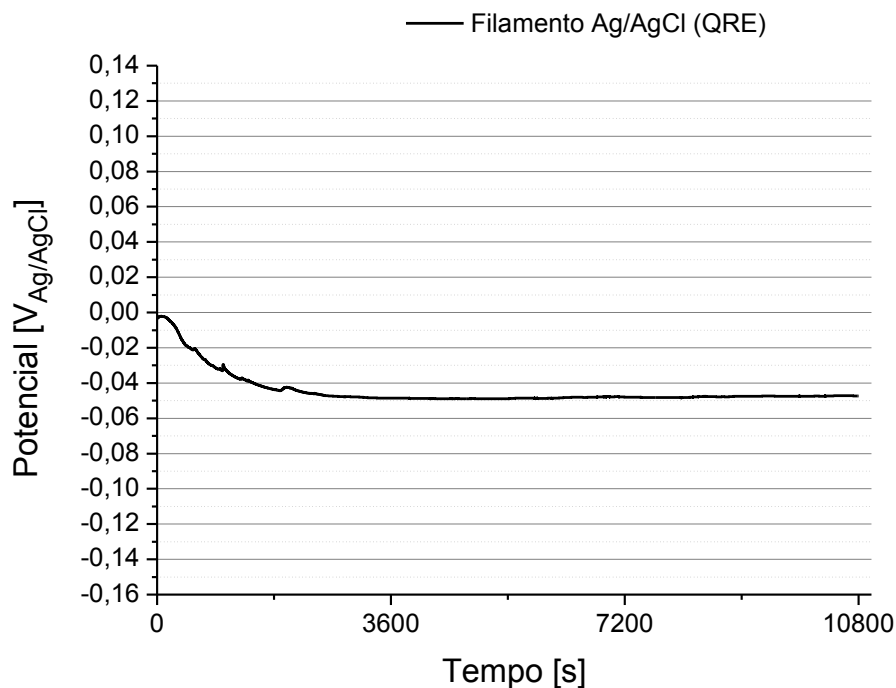
A região MB_s contém 50,4% de austenita. A região ZTMA contém 50,6% de austenita. A região MB_p contém 56,4% de austenita. Sendo assim, considera-se que não houve alterações significativas na proporção das fases.

4.3 VALIDAÇÃO DO ELETRODO DE QUASE REFERÊNCIA

A Figura 50 apresenta a variação do potencial do filamento de Ag/AgCl usado como eletrodo de quase referência em relação ao eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl 3 mol/L durante um período de imersão de 3 horas, ou 10800 segundos.

O QRE mostrou estabilidade após meia hora de imersão. Visto que se manteve com uma diferença de potencial estável em torno de $-45 \pm 5 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, sendo o valor final igual a $-47 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Figura 50: Resposta do potencial do QRE em relação ao ER comercial de Ag/AgCl em função do tempo.



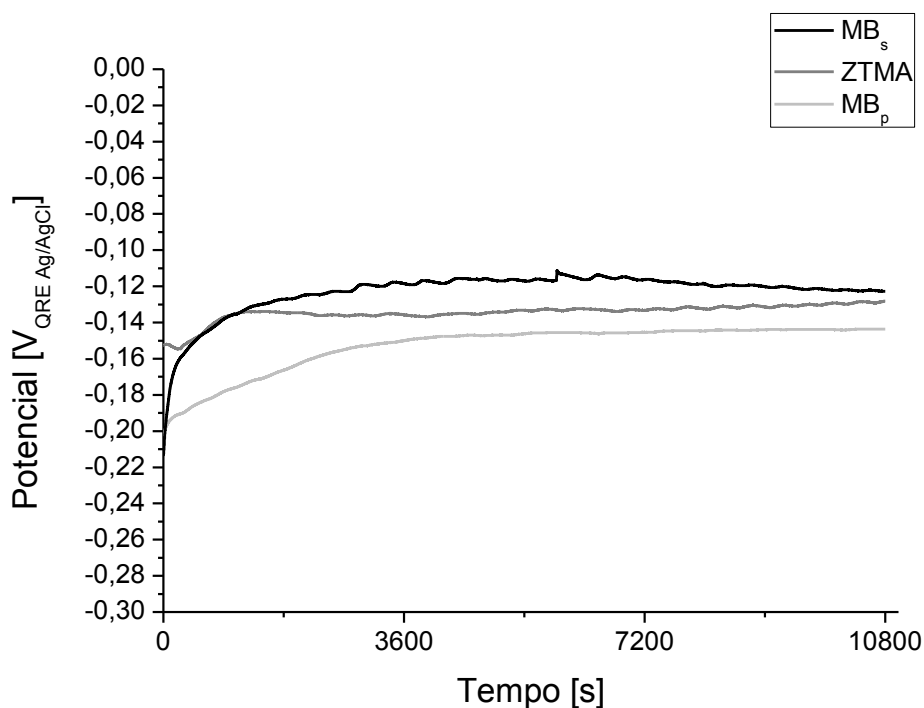
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

4.4 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

A Figura 51 apresenta a variação do potencial de circuito aberto das três regiões estudadas, durante um período de imersão de 3 horas, ou 10800 segundos, em relação ao QRE. É possível considerar o sistema satisfatoriamente estável a partir de 1 hora de imersão, visto que a variação do potencial torna-se pequena em função do tempo.

As regiões estudadas apresentaram E_{pca} muito próximos. Sendo que a região do MB_s apresenta um E_{pca} de $-122,8 \text{ mV}_{\text{QRE}}$, a região da ZTMA um E_{pca} de $-128,1 \text{ mV}_{\text{QRE}}$ e a região MB_p um E_{pca} de $-143,6 \text{ mV}_{\text{QRE}}$. Em face da pequena quantidade amostral e na pequena diferença entre os valores de potencial encontrados, não é possível determinar qual região apresenta o comportamento mais anódico ou catódico apenas pelo ensaio de potencial de circuito aberto.

Figura 51: Variação do E_{pca} em função do tempo nas regiões da junta soldada estudada.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

4.5 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA

As Figuras 56 até 58 mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas obtidas para as regiões de MB_s, ZTMA e MB_p respectivamente, sendo o sentido de varredura indicado pelas setas. As Tabelas 12 e 13 mostram os valores encontrados do potencial de corrosão (E_{cor}), densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) e os coeficientes de Tafel (b_a e b_c) obtidos pelo método da extrapolação das retas de Tafel. Além disso, também são encontrados o potencial de quebra da passividade (E_q) e a densidade de corrente de quebra da passividade (i_q), o potencial de proteção 1 (E_{prot1}) e o potencial de proteção 2 (E_{prot2}).

Tabela 12: Potenciais de corrosão (E_{cor}), densidade de corrente de corrosão (i_{cor}), coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), potencial de quebra de passividade (E_q), densidade de corrente de quebra de passividade (i_q) e potenciais de proteção (E_{prot1} , E_{prot2}) das regiões de interesse da solda FHPP dúplex UNS S31803, obtidos por polarização potenciodinâmica cíclica em água do mar sintética ASTM D1141 (2013).

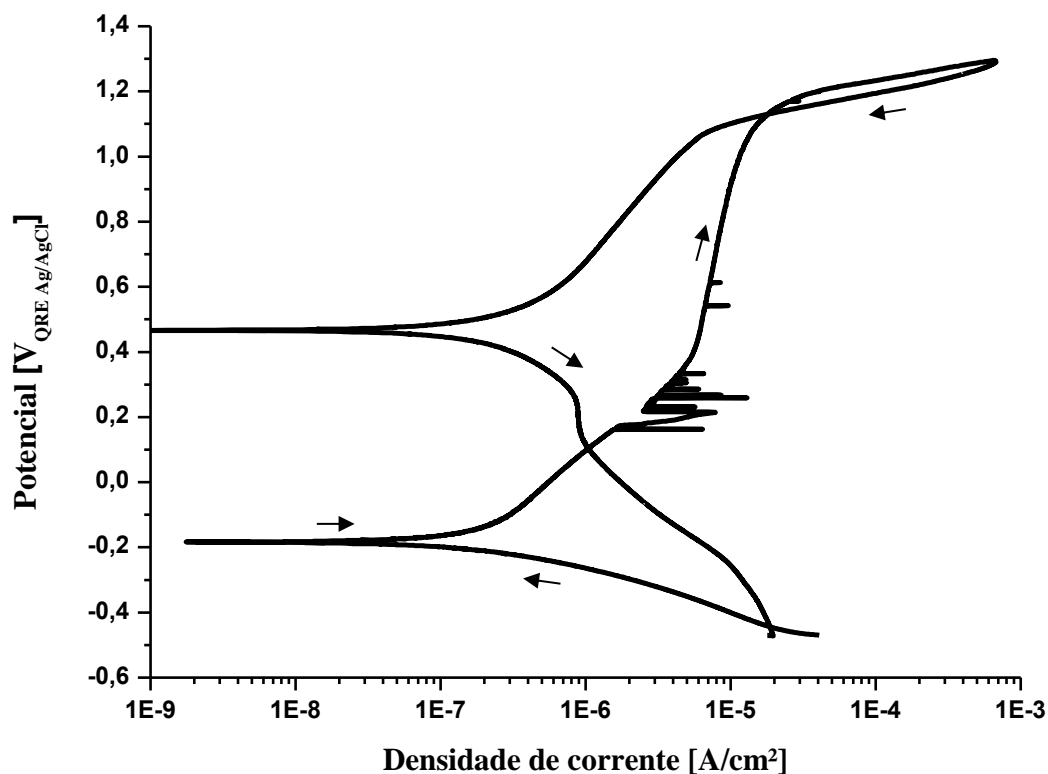
Zona	E_{cor} [mV _{QRE}]	i_{cor} [A/cm ²]	b_a [mV _{QRE} /cm ²]	b_c [mV _{QRE} /cm ²]	E_q [mV _{QRE}]	i_q [A/cm ²]	E_{prot1} [mV _{QRE}]	E_{prot2} [mV _{QRE}]
MB _s	-183,84	1,78E-07	376,18	109,65	1163,7	1,29 x10 ⁻⁰⁵	1131,0	466
ZTMA	-197,29	2,57E-07	447,56	101,05	1270,7	1,22 x10 ⁻⁰⁵	1112,4	610
MB _p	-213,38	2,37E-07	403,46	79,84	1167,7	1,50 x10 ⁻⁰⁵	1192,5	539

Tabela 13: Potenciais de corrosão (E_{cor}), de quebra de passividade (E_q) e de proteção (E_{prot1} e E_{prot2}) corrigidos por critério de comparação, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Zona	E_{cor} [mV _{ECS}]	E_q [mV _{ECS}]	E_{prot1} [mV _{ECS}]	E_{prot2} [mV _{ECS}]
MB _s	-267,21	1080,33	1047,63	382,63
ZTMA	-280,66	1187,33	1029,03	526,63
MB _p	-296,75	1084,33	1109,13	455,63

A região MB_s (Figuras 52 e 55) apresentou curva de polarização potenciodinâmica cíclica de formato similar aos obtidos por Magnabosco (2001) na condição solubilizada em solução contendo 3,5% NaCl. Além disso, é possível observar que os valores de E_{cor} , E_q , E_{prot1} e E_{prot2} obtidos nesse trabalho encontram-se próximos (ou até mesmo dentro dos intervalos de variabilidades observados) aos encontrados nos trabalhos de Ahmad e Malik (2001); Girão (2008); Magnabosco (2001) e Santos (2012), indicando coerência dos resultados obtidos. Todavia é possível observar pequenas dispersões no E_q e no E_{prot2} que podem estar relacionadas com a orientação, o formato e o tamanho dos grãos. Não foram feitos ensaios adicionais para investigar a ocorrência de par galvânico devido à diferença encontrada nos E_{prot2} .

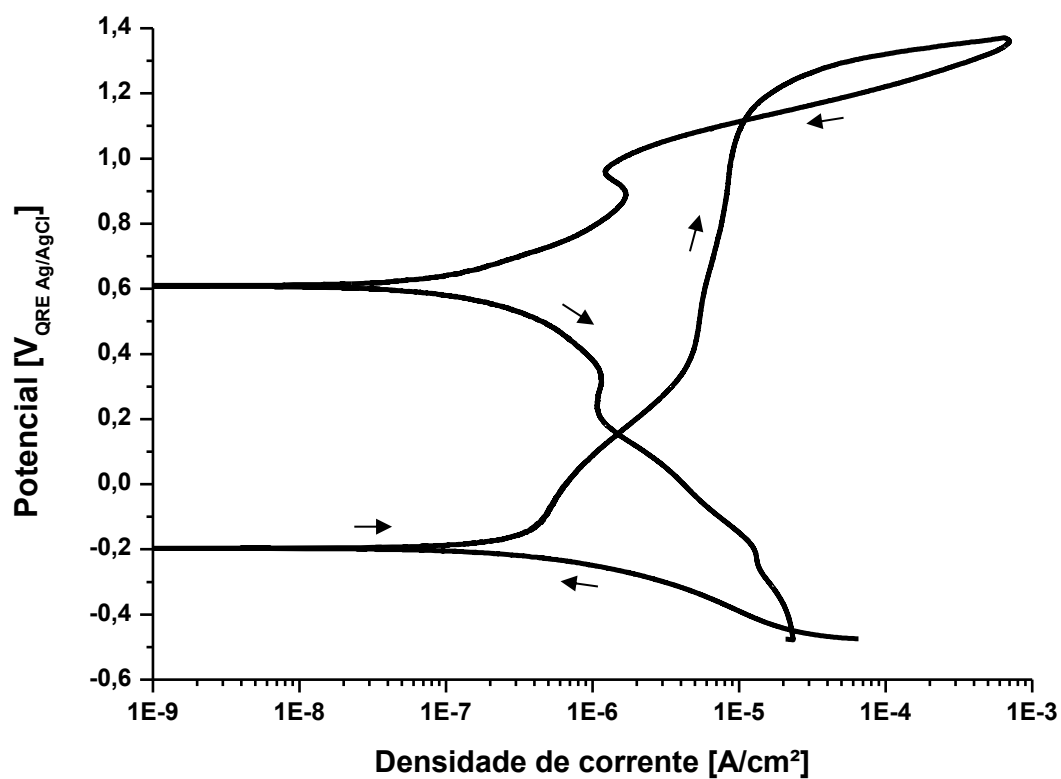
Figura 52: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da região MB_s em água do mar sintética (ASTM D1141). As setas indicam o sentido de polarização.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

A região da ZTMA estudada apresentou formato e valores de E_{cor} , E_{prot1} e densidades de correntes i_{cor} e i_q similares aos obtidos na região MB_s e MB_p, Figuras 53 e 55. Acredita-se que isto ocorra porque a região analisada eletroquimicamente, a região de refino de grão da ZTMA, exibe uma microestrutura com semelhanças em relação ao MB_s e ao MB_p. Visto que a proporção de fases manteve-se muito próxima e pelo fato de que as análises metalográficas realizadas não encontraram indícios de compostos intermetálicos, que foram encontrados apenas nas regiões adjacentes não estudadas eletroquimicamente (ZTMA_{dis} e ZTMA_{dip}).

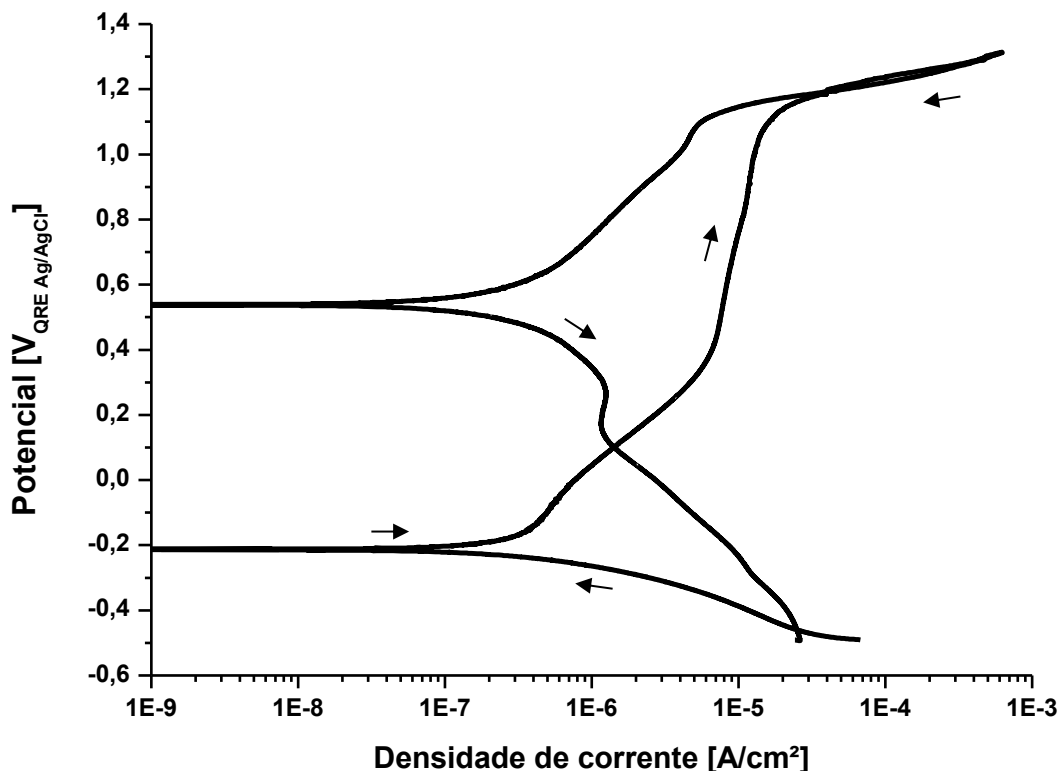
Figura 53: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da região da ZTMA em água do mar sintética (ASTM D1141). As setas indicam o sentido de polarização.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

A região MB_p (Figuras 54 e 55) apresentou comportamento e valores similares aos das outras regiões estudadas. Além disso, esta região visivelmente apresenta baixa energia de pite, evidenciando a grande resistência à corrosão localizada.

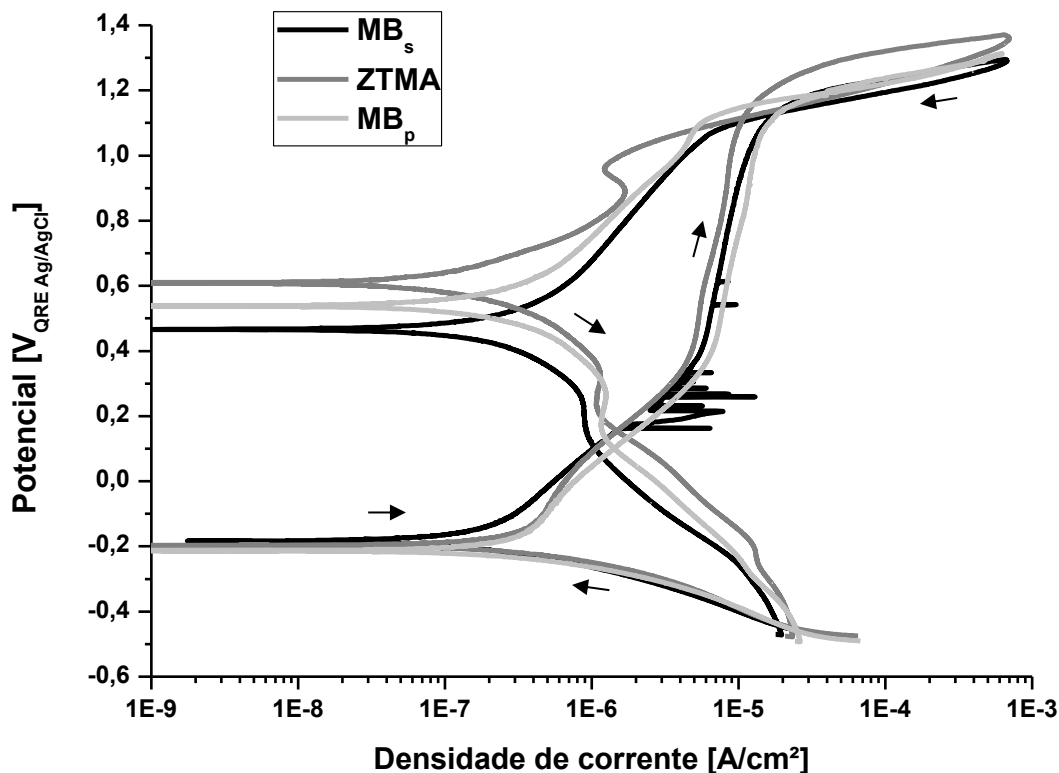
Figura 54: Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da região do MB_p em água do mar sintética (ASTM D1141). As setas indicam o sentido de polarização.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Assim como o observado por Santos (2012), as regiões da junta soldada por fricção tendem a apresentar comportamentos e modos de corrosão similares aos encontrados no MB. Além disso, todas as regiões da junta apresentaram comportamentos eletroquímicos relacionados a grande resistência a corrosão localizada e que sugerem corrosão uniforme na região transpassiva, Figura 55. Ademais, em todas as regiões estudadas as densidades de corrente de corrosão mantiveram-se relativamente baixas, o que corrobora com a alta resistência à corrosão da liga relatada em outros trabalhos (AHMAD e MALIK, 2001; FUNDAÇÃO COPPETEC, 2012; GIRÃO, 2008; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009; MACHUCA, *et al.*, 2012; MAGNABOSCO, 2001; MUTHUPANDI, *et al.*, 2003; SRINIVASAN, *et al.*, 2006; YOUSEFIEH, SGAMANIAN e SAATCHI, 2010).

Figura 55: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das regiões estudadas em água do mar sintética (ASTM D1141).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Este comportamento pode ser justificado pela grande semelhança microestrutural das regiões de solda avaliadas. Sendo que elas só podem ser facilmente distinguidas pela orientação, formato e tamanho dos grãos.

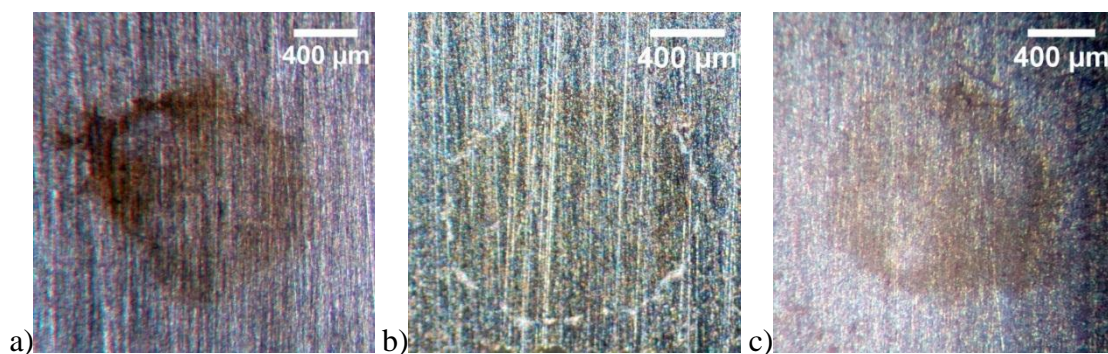
Assim sendo, a técnica de soldagem utilizada nesse trabalho mostra-se promissora para a união e/ou reparo de componentes da liga UNS S31803 expostos em meio salino, visto que não há grandes alterações no desempenho a corrosão da liga.

4.6 MORFOLOGIA APÓS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A Figura 56 mostra imagens obtidas na lupa das regiões MB_s (a), ZTMA (b) e MB_p (c) após os ensaios eletroquímicos. A superfície corroída do MB_s apresentou um diâmetro aproximado de 0,127 cm e uma área corroída de aproximadamente 0,01267 cm². A superfície corroída da ZTMA apresentou um diâmetro aproximado de 0,128 cm e uma área corroída de aproximadamente 0,01287 cm². A superfície corroída do MB_p apresentou um diâmetro

aproximado de 0,129 cm e uma área corroída de aproximadamente 0,01307 cm². Logo, os diâmetros das superfícies corroídas não superaram a largura das regiões de solda estudadas nesse trabalho.

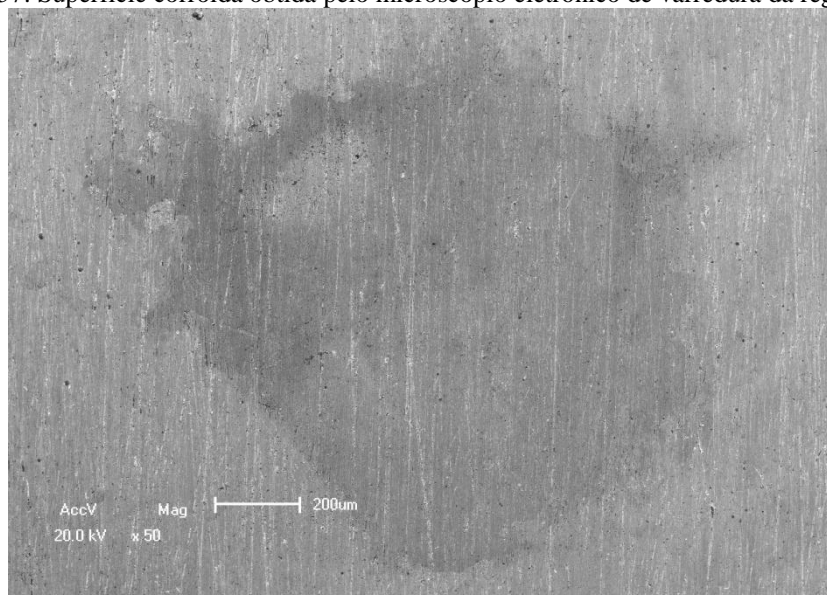
Figura 56: Superfícies corroídas obtidas por um Microscópio estereoscópico binocular das regiões: MB_s (a), ZTMA (b) e MB_p (c).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

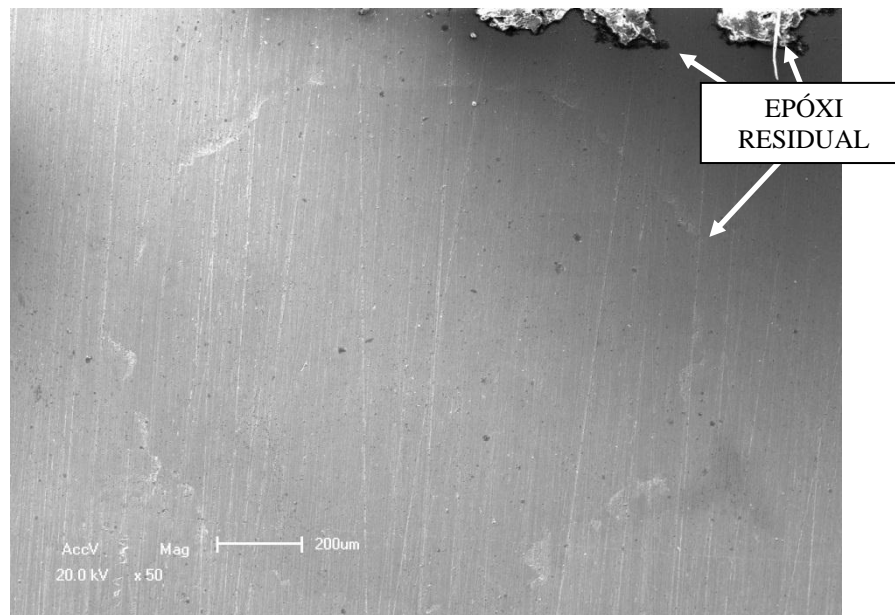
As Figuras 57 até 59 mostram imagens das superfícies de corrosão obtidas com o microscópio eletrônico de varredura. Com base nas imagens não mostra-se evidenciado, em todas as amostras, um efeito acentuado de dissolução, tampouco a presença de pites ou frestas. A Figura 58 apresenta resquícios de resina epóxi que não foram completamente removidos após o procedimento de limpeza no exterior e nos limites da região corroída.

Figura 57: Superfície corroída obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da região MB_s.



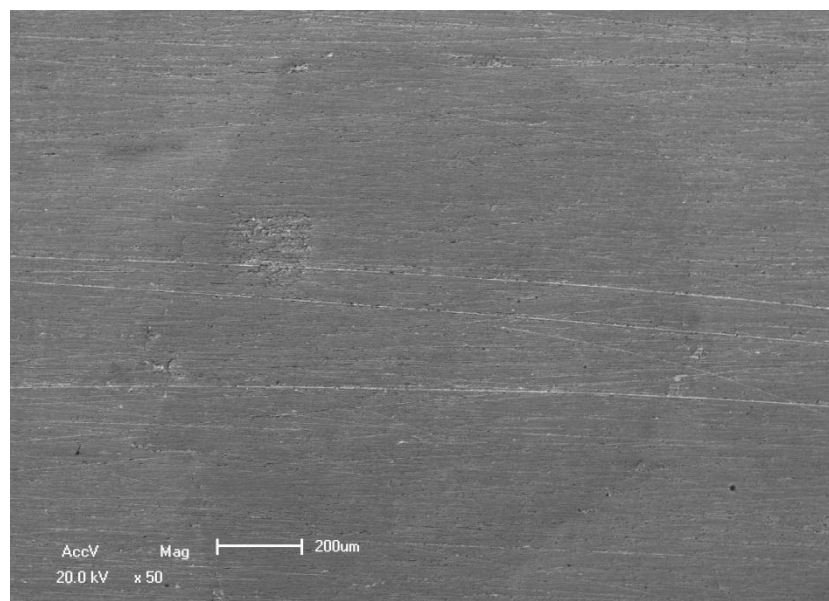
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 58: Superfície corroída obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da região ZTMA.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 59: Superfície corroída obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da região MB_p.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

5 CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho conclui-se que:

As zonas MB_s, MB_p e de refino de grão da ZTMA, da junta soldada pelo processo FHPP, não apresentaram indícios de precipitados intermetálicos. Os quais, somente foram encontrados nas regiões deformadas interfaciais: ZTMA_{dis} e ZTMA_{dip}.

A avaliação da proporção de fases realizada pela técnica de difração de raios X não encontrou alterações significativas entre as regiões estudadas.

A microcélula utilizada neste trabalho mostrou bom desempenho, permitindo que fossem realizadas avaliações eletroquímicas isoladas de regiões específicas da solda FHPP.

O QRE utilizado mostrou-se apropriado, pelo fato de ter apresentado estabilidade após meia hora de imersão.

Os testes de potencial de circuito aberto revelam E_{pca} satisfatoriamente estáveis após um período de imersão de 1h.

As polarizações potenciodinâmicas cíclicas exibem desempenhos similares entre as regiões da junta soldada por processo a fricção com pino consumível, tal como o observado nas juntas soldadas pelo processo a fricção com pino não consumível exposto na literatura. Visto que as regiões apresentaram comportamentos e modos de corrosão similares aos encontrados no MB.

As polarizações potenciodinâmicas cíclicas sugerem corrosão uniforme na região transpassiva em todas as zonas da solda estudadas segundo a norma ASTM G61.

Foi possível observar concordância dos resultados obtidos com a literatura encontrada.

Acredita-se que a técnica de soldagem utilizada nesse trabalho mostra-se promissora para a união e/ou reparo de componentes da liga UNS S31803 expostos em meio salino.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade ao trabalho, é sugerido:

- Avaliar o diâmetro limite mínimo da microcélula utilizada nesse trabalho.
- Identificação dos compostos intermetálicos encontrados nas regiões $ZTMA_{dis}$ e $ZTMA_{dip}$ e realizar polarizações potenciodinâmicas cíclicas nessas regiões.
- Avaliar o desempenho de uniões do UNS S31803 soldadas pelo processo a fricção com pino consumível frente a um meio mais agressivo como o da água de produção por exemplo.
- Realizar ensaios eletroquímicos para a determinação das temperaturas de pite de cada região.
- Estudar a influência do tamanho de grão no potencial de quebra da camada passiva e de proteção.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S.; MALIK, A. U. Corrosion behaviour of some stainless steels in chlorinated Gulf seawater. **Journal of Applied Electrochemistry**, Al Jubail, p. 1009-1016, 2001.
- ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, Rosario, 12 Novembro 2008. 51-57.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A923-08**: Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic/ferritic stainless steels. West Conshohocken: [s.n.], 2008. 10 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61-09**: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys. WestConshohocken: [s.n.], 2009. 5 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-11**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken: [s.n.], 2011. 13 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1141-13**: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. [S.l.]: [s.n.], 2013. 3 p.
- ASM INTERNATIONAL. **Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels**. Materials Park: ASM International, 2000. 584 p.
- ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. Materials Park: ASM international, 1994. 581 p.
- BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS. **Gross domestic product: Fourth quarter and annual 2013**. U.S. Department of commerce, 2014. 16 f.
- CHARLES, J. Past, present and future of the duplex stainless steels. **ARCELOR MITTAL STAINLESS**, La Plaine Saint -Denis, p. 1-17, 2007.
- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª. ed. São Paulo: ABM, 1988.
- CHLUDZINSKI, M. Avaliação da tenacidade à fratura em juntas soldadas por fricção com pino consumível. 2013. 164 f. Tese (Doutorado), UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- DAVIS, J. R.; ASSOCIATES, D. &. (Eds.). **Corrosion: Understanding the basics**. Materials Park: ASM international, 2000.
- FUNDAÇÃO COPPETEC. **Análise fractográfica quantitativa de corpos de prova de CTOD de juntas soldadas de aço inoxidável SUPERDUPLEX UNS S32750**. Rio de Janeiro: Fundação COPPETEC, 2012. 179.f.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- GIRÃO, I. F. Caracterização da resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem. 2008. 50 f. Trabalho de conclusão (Graduação) – FEI, São Bernardo do Campo, 2008.
- GUNN, R. N. **Duplex Stainless steels: Microstructure, properties and applications**. 3ª. ed. Cambridge: Abington Publishing, 2003.
- INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. **Practical Guidelines for the fabrication of Duplex Stainless Steels**. 2ª. ed. London: International Molybdenum Association, 2009. 64 p.
- INTERNATIONAL MONETARY FUND.
<http://www.imf.org/external/pubs/ft/weo/2012/02/weodata/weorept.aspx?sy=2010&ey=2017&scs>

- m=1&ssd=1&sort=country&ds=.&br=1&c=223&s=NGDP_RPCH%2CNGDPD%2CLUR%2CGXWDG_NGDP&grp=0&a=&pr.x=79&pr.y=4. **International Monetary Fund**. Acesso em: 26 February 2014.
- KIM, S.-T. et al. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, Seoul, p. 1939-1947, 2011.
- KLEMM, S. O.; KOLLENDER, J. P.; HASSEL, A. W. Combinatorial corrosion study of the passivation of aluminium copper alloys. **Corrosion Science**, Dusseldorf, 7 September 2010. 1-6.
- KOCH, G. H. et al. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. Cleveland: NACE international, 2002. 12 f.
- KRAUSS, G. Steels: Processing, Structure, and Performance. 1. ed. Materials Park: ASM International, 2005. 613 f.
- KWIETNIEWSKI, C. E. F.; KISS, F. J. **Metalografia e tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos**. 3ª. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2011.
- LEITE, R. A. Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável superdúplex com a utilização de proteção catódica. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado) – UFRGS. Porto alegre, 2009.
- LOHRENGEL, M. M.; MOEHRING, A.; PILASKI, M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects. *Electrochimica Acta*, Dusseldorf, 131-141, April 2001.
- MACHUCA, L. L. et al. Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater. **Corrosion Science**, Bentley, p. 242-255, October 2012.
- MAGNABOSCO, R., Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF2205). 2001. 207 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo São Paulo, 2001.
- MATTEI, F. Desenvolvimento de equipamento para estudo de soldagem por fricção. 2011. 166 f. Dissertação (Mestrado) – UFRGS. Porto Alegre 2011.
- MEGA MEX. Mega Mex "Specialty Metals on Demand". Disponível em: <http://www.megamex.com/stainless_2205.html>. Acesso em: 19 Novembro 2013.
- MEINHARDT, C. P. Caracterização microestrutural de solda por fricção em aço inoxidável austenítico (UNS S31673) e aço inoxidável duplex (UNS S31803). 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado) – UFRGS. Porto Alegre. 2013.
- MEYER, A. Friction Hydro Pillar Processing, Bonding Mechanism and Properties. 2003. 135 f. Tese (Doutorado) - Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Geesthacht, 2003.
- MOREIRA, E. B. Soldagem de Estruturas Pesadas de Aço inoxidável Ferrítico. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- MUTHUPANDI, V. et al. Corrosion behaviour of duplex stainless steel weld metals with nitrogen additions. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, 38, 303-308, December 2003.
- PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- PINHEIRO, G. A. Local Reinforcement of Magnesium Components by Friction Processing: Determination of Bonding Mechanisms and Assessment of Joint Properties. 2008. 189 f. Tese (Doutorado) - Technischen Universität Hamburg-Harburg, Geesthacht, 2008.
- SANTOS, D. C. D. Corrosão por pite em solução 0,6M de cloreto de sódio do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 700°C e 900°C. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, 2009.
- SANTOS, T. F. A. Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aço inoxidáveis dúplex por atrito com pino não consumível. 2012. 189 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

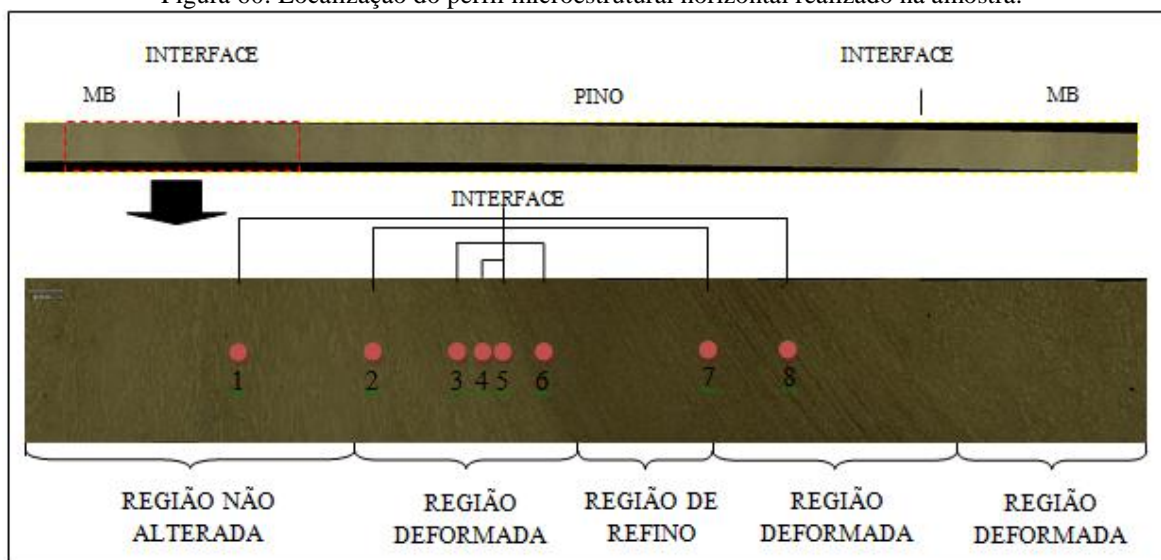
- SOUZA, A. R. et al. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para ensino de eletroquímica. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2009. Fortaleza. Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2009.
- SRINIVASAN, P. B. et al. An assessment of impact strength and corrosion behaviour of shielded metal arc welded dissimilar weldments between UNS S31803 and IS 2062 steels. **Materials and Design**, Geesthacht, v. 27, p. 182-191, December 2006.
- SUTER, T.; BÖHNI, H. Microelectrodes for corrosion studies in microsystems, Zurich, v. 47, p. 191-199, March 2001.
- SYMNIOTIS, E. Dissolution Mechanism of Duplex Stainless Steels in the Active-to-Passive Transition Range and the Role of Microstructure. **Corrosion**, v. 51, n. 8, p. 571-580, 1995.
- THOMAS, M.; NICHOLAS, D. Emerging friction joining technology for stainless steel and aluminium applications. IIW Asian Pacific Welding Congress. Auckland, Nova Zelândia. 1996.
- WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Edusp, v. 49, 2003.
- YEH, F. W. T. Avaliação de descontinuidades no reparo em placas de aço por "Friction hydro pillar processing" (FHPP) via ultrassom e micrografia. 2012. 159 f. Dissertação (Mestrado) – UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- YOUSEFIEH, M.; SGAMANIAN, M.; SAATCHI, A. 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**, Isfahan, 18, n. 9, June 2010. 65-69.
- ZHANG, Z. et al. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, Shanghai, v. 62, p. 42-50, may 2012.
- ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Las Cruces: Elsevier, 2007. 935 p.

ANEXO - CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803 SOLDADO POR FHPP

Em seu trabalho, Meinhardt (2013) avaliou as alterações microestruturais de uma seção transversal de uma junta soldada por FHPP, onde ambos os materiais do pino e substrato constituíam do aço UNS S31803. Seguem abaixo alguns resultados de seu trabalho.

A Figura 60 mostra a evolução microestrutural da ZTMA partindo do metal de base em direção ao metal de base do pino, a uma profundidade de 15 mm do lado esquerdo do reparo da amostra. A ZTMA pode ser dividida nas seguintes regiões: região não alterada (região 1 da Figura 60), região deformada interfacial do metal de base do substrato (regiões 2 até 5 da Figura 60), região de refino (região 6 da Figura 60), região deformada interfacial do pino (regiões 7 e 8 da Figura 60) e região deformada.

Figura 60: Localização do perfil microestrutural horizontal realizado na amostra.



Fonte: MEINHARDT, 2013.

A região 1 da Figura 60 (não alterada), não foi afetada pelo processamento e é composta por ilhas de austenita (γ) alongadas no sentido da laminação em matriz ferrítica (δ).

A região 2 da Figura 60 é composta por lamelas de austenita de tamanho reduzido e já apresenta influência da ação mecânica na microestrutura. Na região 3 da Figura 60, a

microestrutura é composta por ilhas de austenita de tamanho reduzido, “com morfologia do contorno da fase serrilhada e deformadas no sentido do processamento em matriz ferrítica” (MEINHARDT, 2013, p.54). Na região 4 da Figura 60, temos a presença de grãos de ferrita equiaxiais e austenita com contorno serrilhado crescendo em contorno de grão ferrítico. Na interface da solda, região 5 da Figura 60, encontram-se inclusões de óxidos. À esquerda da interface não há crescimento do grão ferrítico. No lado do pino, observa-se uma microestrutura refinada.

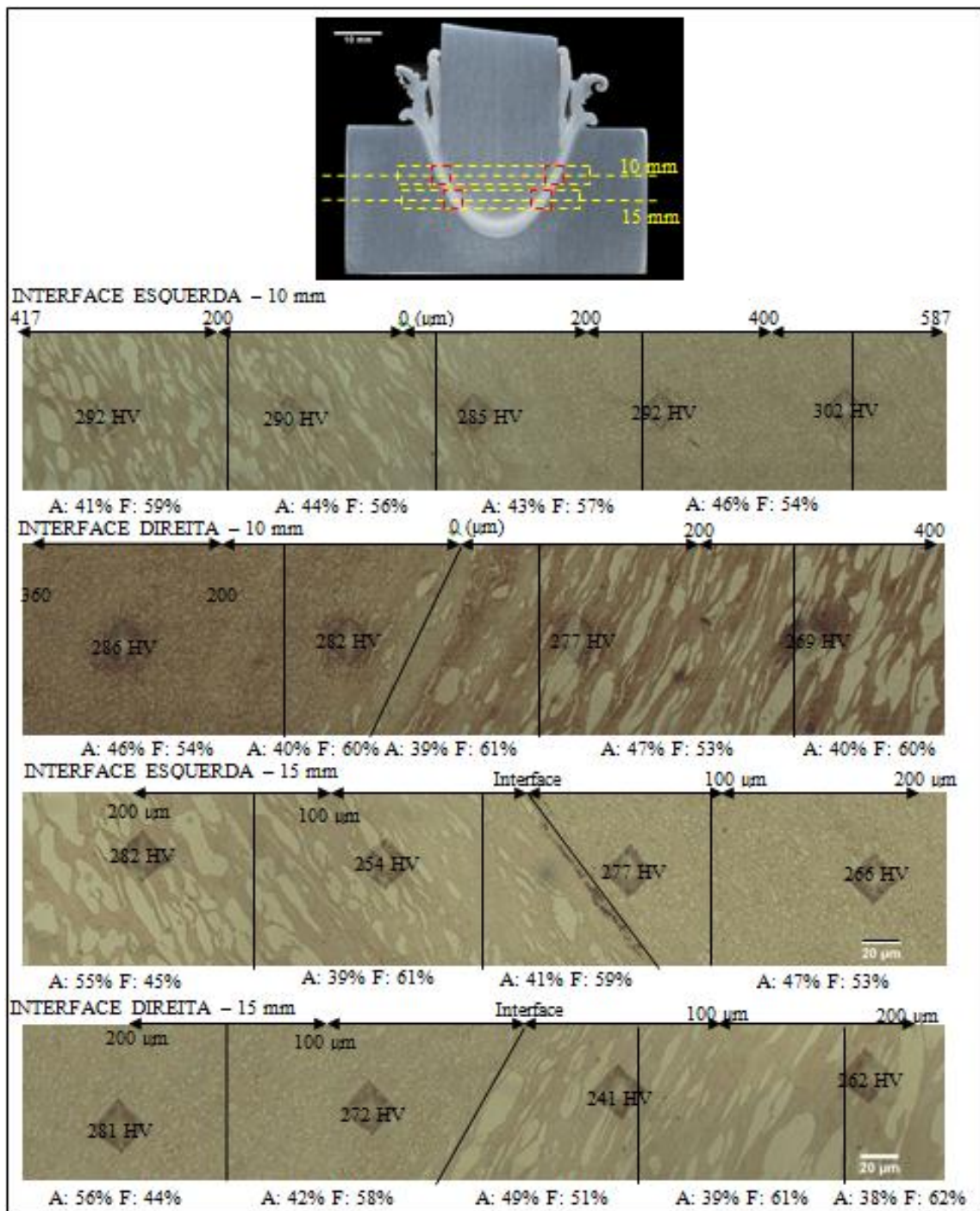
A região 6 da Figura 60 indica intensa ação mecânica. Como resultado, apresenta uma microestrutura bastante refinada de austenita em matriz ferrítica.

Nas regiões 7 e 8 da Figura 60, a microestrutura é composta por ilhas de austenita de tamanho reduzido com contornos serrilhados e deformados no sentido do processamento. A microestrutura vai gradualmente retornando a original do aço inoxidável dúplex com o afastamento da interface de soldagem.

Meinhardt (2013) não distinguiu as zonas termicamente afetadas (ZTA) das soldas FHPP realizadas com material dúplex UNS S31803.

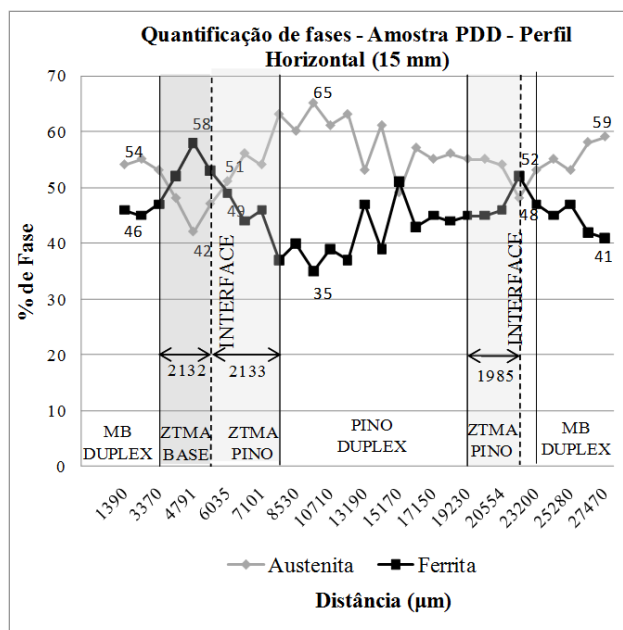
As Figuras 61 e 62 mostram uma varredura micrográfica e os resultados das proporções das fases obtidas. Meinhardt (2013) relatou em seu trabalho que o metal de base (substrato) de aço inoxidável dúplex UNS S31803 apresentou uma proporção média de 56 % da fase austenítica e 44 % da fase ferrítica. Observou pequenas variações de proporção das fases nas demais regiões.

Figura 61: Localização do perfil microestrutural horizontal realizado na amostra pino/base dúplex UND S31803 nas alturas de 10 e 15 mm. Em detalhe, as interfaces laterais de soldagem.



Fonte: MEINHARDT, 2013.

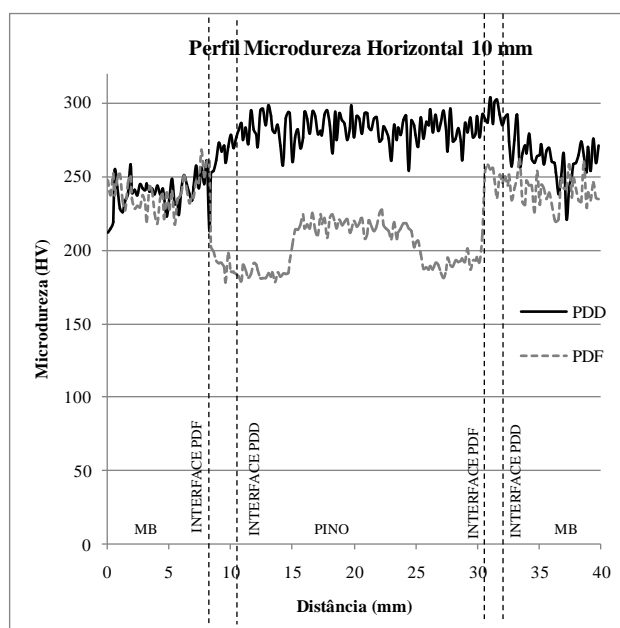
Figura 62: Gráficos apresentando o resultado da quantificação de fases realizada na altura de 15 mm da união pino e substrato UNS S31803.



Fonte: MEINHARDT, 2013.

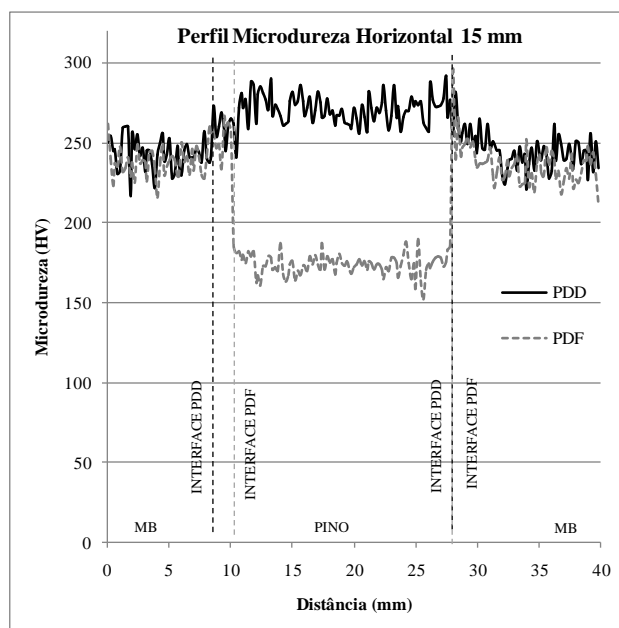
As Figuras 63 e 64 mostram os valores de dureza e os perfis típicos de dureza obtidos por Meinhardt (2013) da amostra pino e substrato de dúplex UNS S31803 (linha negra) a profundidades de 10 e 15 mm.

Figura 63: Perfil de microdureza (0,3 HV) horizontal realizada a 10 mm da superfície da chapa do metal de base das soldas FHPP do aço inoxidável UNS S31803 (linhas negras) e da solda FHPP dissimilar do aço UNS S31803 com pino de aço inoxidável austenítico (linha tracejada cinza).



Fonte: MEINHARDT, 2013.

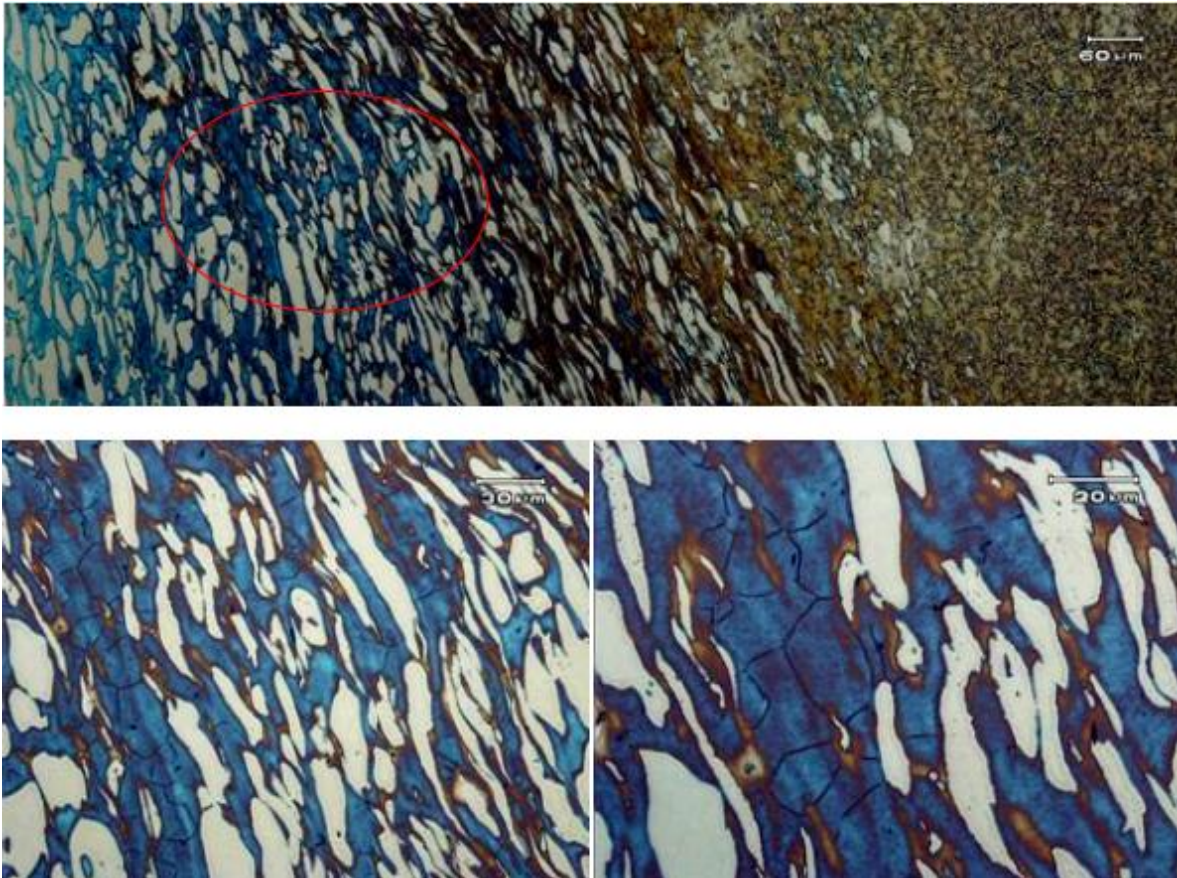
Figura 64: Perfil de microdureza (0,3 HV) horizontal realizada a 15 mm da superfície da chapa do metal de base das soldas FHPP do aço inoxidável UNS S31803 (linhas negras) e da solda FHPP dissimilar do aço UNS S31803 com pino de aço inoxidável austenítico (linha tracejada cinza).



Fonte: MEINHARDT, 2013.

Meinhardt (2013) não encontrou crescimento de grão excessivo, absorção de gases, desequilíbrio quantitativo de fases e alteração significativa de microestrutura nas amostras de aço UNS S31803 soldadas por FHPP. Realizou análise da presença de fases deletérias de acordo com a norma ASTM A923 (2008), na qual não foi identificada microestrutura afetada pela formação de fases deletérias. Contudo, observou ataque acentuado em alguns contornos de grãos ferríticos da região termomecanicamente afetada (ZTMA), o que sugere uma precipitação inicial de carbonetos ou compostos intermetálicos, Figura 65.

Figura 65: Metalografias do aço inoxidável UNS S31803 soldado por FHPP. A análise realizada, segundo a norma ASTM A923 (2008), a qual não revela a formação de fases intermetálicas. Contudo, é possível identificar ataque acentuado em alguns contornos de grão da ZTMA.



Fonte: MEINHARDT, 2013.