

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

ANDRÉ CANAL

**OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO
POTENCIODINÂMICA DE CICLO DUPLO (DL-EPR) PARA AVALIAÇÃO DA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DE CLADDING DE AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S39209 EM AÇO CARBONO**

**Vitória
2017**

ANDRÉ CANAL

**OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO
POTENCIODINÂMICA DE CICLO DUPLO (DL-EPR) PARA AVALIAÇÃO DA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DE CLADDING DE AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S39209 EM AÇO CARBONO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

Co-orientador: Dr. Temístocles de Sousa Luz

Examinador Interno: Sérgio Souto Maior Tavares

Examinador externo: Juan Manuel Pardal - UFF

**Vitória
2017**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter orientado minha vida, ter me dado saúde e permitido que mais essa etapa fosse alcançada.

À minha família pelo apoio e incentivo. Meu pai Dejair Canal, minha mãe Margarete Maria Moura Canal e minha irmã Késia Canal.

A todos os amigos e colegas que de forma direta e indireta me ajudaram nessa jornada.

Ao meu orientador professor Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

Ao meu co-orientador professor Dr. Temístocles de Sousa Luz

A Banca pela disponibilidade em avaliar este trabalho e pelas críticas e sugestões

Ao técnico Carlos Alberto Rosa Neto do TRICORRMAT

Aos funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo

A CAPES pelo apoio financeiro dado ao projeto.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são materiais que possuem excelente desempenho, tanto mecânico quanto à corrosão. Diversas pesquisas têm sido feitas sobre a aplicação de revestimentos por soldagem com estes materiais devido ao seu maior número equivalente de resistência à corrosão por pite (PREN) em relação aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais e ao seu menor custo, quando comparado às superligas. Durante o processo de deposição a taxa de resfriamento pode influenciar no balanço microestrutural (δ e γ) e na incidência de fases deletérias, que podem diminuir o desempenho do material depositado. Neste trabalho foi realizada a otimização dos parâmetros do ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Duplo Ciclo (DL-EPR) para se avaliar quantitativamente o efeito da diluição na resistência à corrosão localizada em revestimentos de chapas de aço ASTM A36 com o aço inoxidável duplex UNS S39209 depositados por soldagem TIG alimentado com arame frio. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica tanto antes quanto após os ensaios de corrosão. Foram investigados os efeitos da taxa de varredura bem como da concentração do depassivador HCl na relação entre correntes de ativação e reativação, a qual quantifica a resistência à corrosão. Verificou-se que o ensaio DL-EPR é fortemente dependente dos parâmetros utilizados, e que a diluição influencia na resistência à corrosão. Os resultados mostraram que a solução contendo 33% H_2SO_4 + 0,5% HCl e uma taxa de varredura de 1,5 mV/s podem caracterizar as interações entre precipitação e depleção de cromo do material depositado. Foi observada uma diminuição acentuada da resistência à corrosão localizada para a condição com maior teor de austenita. Foi detectada a presença de austenita secundária e nitretos de cromo na amostra de menor diluição. Na amostra de diluição intermediária foi observado apenas nitretos de cromo. No entanto essas amostras apresentaram menor grau de sensibilização do que a amostra com maior diluição.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Duplex UNS S39209, Soldagem TIG, Revestimento, Corrosão, DL-EPR

ABSTRACT

Duplex stainless steels (AIDs) belong to a group of materials of high mechanical and corrosion properties performance. These achievements have been investigated by several works on the application of the cladding weld with these materials due to the greater pitting resistance equivalent number (PREN) than conventional austenitic stainless steels and their lower cost compared with superalloys. During the deposition process the cooling rate can influence the microstructural balance (δ and γ) and the incidence of deleterious phases, which can decrease the performance of the deposited material. In this work the optimization of the parameters of the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (DL-EPR) for evaluating quantitatively the effect of the dilution on the localized corrosion resistance of cladding of UNS S39209 deposited by GTAW welding with cold wire on ASTM A36 steel. The microstructural characterization was performed by optical microscopy before and after the corrosion tests. The effects of the scanning rate and concentration of the depassivator HCl in the solution on the relationship between activation and reactivation currents, which quantifies the corrosion resistance, were investigated. The results demonstrated that the solution of 33% H₂SO₄ + 0.5% HCl and scan rate of 1.5 mV/s can characterize the interactions between precipitation and chromium depletion of the deposited material. A decrease of the localized corrosion resistance was observed for higher austenite contents. The presence of secondary austenite and chromium nitrides was detected in the specimen of lower dilution. In the intermediate dilution specimen only chromium nitrides were observed. However, these specimens shown a lower degree of sensitization than the specimen with the highest dilution.

Key-words: Duplex stainless steel UNS S39209, GTAW welding, Cladding, corrosion, DL-EPR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.....	17
Figura 2 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AID.	18
Figura 3 - a) esquemático do processo de soldagem TIG. (b) equipamento básico para soldagem.	21
Figura 4 - Parâmetros da geometria do cordão de solda e difusão entre os elementos do metal base e do metal de adição (GOMES, 2010).....	22
Figura 5 - a) Exemplos de padrões de tecimento; b) esquemático do movimento descrito no tecimento triangular.	23
Figura 6 - Curva do ensaio DL-EPR.....	26
Figura 7 - Esquemático mostrando o corte da chapa para obter o corpo de prova.	30
Figura 8 - Esquemático para obtenção do eletrodo de trabalho da amostra D23.	33
Figura 9 - Disposição dos pontos dos ensaios nas amostras.	34
Figura 10 - Amostra D23 após preparação e fixação do contato elétrico.	34
Figura 11 - Microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 do laboratório TRICORRMAT-DEM-UFES.....	35
Figura 12 - Potenciostato e célula eletroquímica utilizada.	37
Figura 13 - Microdurômetro do laboratório TRICCORRMAT-DEM-UFES.	38
Figura 14 - Imagem após a utilização do software ImageJ. a) micrografia da amostra D5; b) resultado após utilização do software. Aumento 200x.....	38
Figura 15 - Micrografia do topo dos revestimentos: a) D5, b) D14, c) D23.	41
Figura 16 - Micrografia mostrando o efeito do tecimento do processo de soldagem com o refino na microestrutura na borda do cordão a 3 mm da parte externa. A) D5, b) D14 e c) D23. Behara modificado 50 min.....	43
Figura 17 - Micrografia mostrando a formação de austenita secundária da amostra D5. a) interior do cordão; b) borda do cordão (3 mm da borda externa). Ataque com ácido oxálico.	45

Figura 18 - Micrografia mostrando a precipitação de Cr ₂ N. a) amostra D5; b) amostra D14. Ácido oxálico.....	47
Figura 19 - Falta de fusão na interface metal de solda/metal de base da amostra D5.....	48
Figura 20 - Relação entre o teor de austenita e a diluição.....	49
Figura 21 - Perfil de dureza da austenita nas diferentes amostras.	50
Figura 22 - Efeito da concentração de HCl nos ensaios DL-EPR (33% H ₂ SO ₄ + x% HCl e $dE/dt = 1,5$ mV/s).....	52
Figura 23 - Efeito da taxa de varredura nos ensaios DL-EPR (33% H ₂ SO ₄ + 0,5% HCl e $dE/dt = x$ mV/s).....	53
Figura 24 - Efeito da concentração de HCl para $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	55
Figura 25 - Efeito da concentração de HCl para $dE/dt = 2,5$ mV/s.....	56
Figura 26 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D5 para 0,5% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	58
Figura 27 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D14 para 0,5% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	60
Figura 28 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D23 para 0,5% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	61
Figura 29 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D5 para 0,7% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	63
Figura 30 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D14 para 0,7% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	64
Figura 31 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D23 para 0,7% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.....	65
Figura 32 - Curvas de reativação para as amostras D5, D14 e D23 para $dE/dt = 1,5$ mV/s e 0,5% de HCl.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do metal de adição.....	28
Tabela 2 - Composição química do metal de base (%), ASTM A36.....	28
Tabela 3 - Parâmetros fixos utilizados nas soldagens.	29
Tabela 4 - Respostas de interesse do processo de soldagem.....	30
Tabela 5 - Parâmetros de soldagem das amostras.....	31
Tabela 6 - Propriedades físicas dos materiais analisados.	32
Tabela 7 - Áreas de cada seção transversal das amostras.....	32
Tabela 8 - Quantidade de calor efetivamente consumida durante a fusão e energia de soldagem.....	39
Tabela 9 - Fração de austenita por amostra.....	48
Tabela 10 - Relação entre a diluição e a dureza Vickers das fases austenita e ferrita (HV).....	50
Tabela 11 - Influência do depassivador nos ensaios DL-EPR.....	54
Tabela 12 - Valores de I_r/I_a nas diferentes amostras e concentração de HCl para $dE/dt = 1,5$ e $2,5$ mV/s.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS

AID	aço inoxidável duplex
ASTM	“ <i>American Society for Testing and Materials</i> ”
TIG	soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa
UNS	Unified Numbering System
HV	<i>Vickers hardness</i> – microdureza Vickers
DL-EPR	Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation
PRE Equivalent)	Índice de resistência à corrosão por pites (Pitting Resistance Equivalent)
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
δ	Ferrita
γ	Austenita (Geral)
γ_2	Austenita secundária
γ_1	Austenita primária
PREN	Número equivalente de resistência à corrosão por pite
SL-EPR	“ <i>Simple Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation</i> ”
ZF	Zona fundida
ZAC	zona afetada pelo calor
H	energia de soldagem
V	tensão de soldagem
OCP	Open Circuit Potencial
v	velocidade de soldagem
HL	energia líquida de soldagem

η	eficiência térmica do processo de soldagem
I_r	corrente de reativação
I_a	corrente de ativação
Q_r	carga de reativação
Q_a	carga de ativação
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	16
3.2 O PROCESSO DE SOLDAGEM (TIG)	20
3.3 CORROSÃO INTERGRANULAR	24
3.4 REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA ELETROQUÍMICA (EPR)	25
3.4.1 DL-EPR.....	25
3.4.2 Otimização da técnica DL-EPR	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Materiais.....	28
4.2 Energia necessária para fundir os volumes dos cordões ...	31
4.3 Preparação das amostras.....	33
4.4 Caracterização microestrutural.....	34
4.5 Preparação do ensaio DL-EPR	36
4.6 Microdureza Vickers.....	37
4.7 Determinação da fração volumétrica de austenita	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SOLDAGEM.....	39
5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	40
5.2.1 Microscopia Óptica	40
5.2.2 Austenita secundária.....	44
5.2.3 Precipitação de Cr ₂ N.....	46

5.2.4 Falta de fusão	47
5.2.5 Fração volumétrica de fases	48
5.2.6 Dureza das fases austenita e ferrita	49
5.3 ANÁLISE DOS ENSAIOS DOS ENSAIOS DL-EPR.....	51
5.3.1. Condições de otimização dos ensaios de DL-EPR	51
5.3.2. Influência da concentração de ácido clorídrico (HCl).....	51
5.3.3. Influência da taxa de varredura	52
5.3.4. Condições ótimas e reprodutividade	54
5.3.5. Avaliação de regiões empobrecidas de cromo	55
6. CONCLUSÕES	69
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	71
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
9. APÊNDICE A.....	78
10. APÊNDICE B.....	80

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID's), devido as suas propriedades, apresentam aplicações distintas como: vasos de pressão, indústria petroquímica, nuclear, tanques de armazenamento da indústria da celulose, recipientes para transporte, etc. Esses equipamentos estão sujeitos a constante degradação, pois trabalham em ambientes sujeitos a efeitos sinérgicos de natureza química e mecânica. A busca por materiais e processos que efetivamente contribuam para extensão da vida útil desses componentes é de grande valor. No entanto, a fabricação de equipamentos com materiais resistentes a corrosão torna sua aplicabilidade onerosa.

Nesse sentido, o revestimento desses equipamentos com aços inoxidáveis através de deposição por soldagem possui grande empregabilidade, especialmente os aços inoxidáveis duplex, que unem as boas características mecânicas e elevada resistência à corrosão. Assim, revestimentos com tais materiais permitem a redução de custos, tanto no que se refere ao processo de fabricação (revestimentos) quanto ao processo de recuperação, através de sobre espessura.

O balanço ferrita austenita pode ser alterado quando a liga for submetida a ciclos térmicos de alta intensidade resultado do processo de soldagem. Além disso, com as diferentes taxas de resfriamento, podem ocorrer a precipitação de fases deletérias ricas em cromo, o que pode reduzir a resistência à corrosão localizada do revestimento.

Desta maneira, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência dos parâmetros do processo de soldagem do processo TIG alimentado com arame frio de aço inoxidável duplex UNS S39209 sobre a resistência à corrosão localizada do revestimento. O depósito foi feito sobre aço ASTM A36. Os resultados mostram que os parâmetros do processo de soldagem influenciaram diretamente nas características geométricas do depósito e, por conseguinte, a

resistência à corrosão localizada do depósito, verificado pelos ensaios resultantes da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR). Ainda, análise das propriedades mecânicas dos revestimentos através da microdureza e análises microestruturais foram realizadas para caracterização de cada revestimento no que tange às fases deletérias precipitadas e avaliação das causas para diferentes comportamentos quanto à resistência à corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a otimização dos parâmetros da técnica Eletroquímica de Reativação Potenciodinâmica de Ciclo Duplo (DL-EPR) para avaliar a suscetibilidade à corrosão localizada em revestimentos de chapas de aço ASTM A36 com o aço inoxidável duplex UNS S39209 depositados por soldagem TIG alimentado com arame frio, bem como o impacto dos níveis de diluição dos revestimentos na resistência à corrosão, na microestrutura e resistência mecânica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as características microestruturais dos revestimentos com os diferentes níveis de diluição;
- Determinar as condições ótimas para uma avaliação quantitativa da suscetibilidade a corrosão localizada associada aos efeitos de interação entre precipitação, depleção de cromo e sensitização;
- Avaliar a influência da diluição na susceptibilidade à corrosão localizada;
- Avaliar as propriedades mecânicas das fases ferrita e austenita dos revestimentos depositados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são materiais baseados no sistema Fe-Cr-Ni. Possuem uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita resultado de sua composição química e do processamento termomecânico. Possuem quantidades muito baixas de carbono (menores de 0,03%). Além disso, os teores de cromo e níquel variam de 20 a 30% e 5 a 10% respectivamente, com adições de nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre (SOLOMON, 1983; LIPPOLD, 2005).

Os AID apresentam numerosas vantagens sobre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais. Possuem uma elevada resistência corrosão localizada em meios contendo cloretos. Além de possuir soldabilidade superior à dos aços inoxidáveis ferríticos, possuem maior resistência mecânica quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos, combinada com uma boa tenacidade (KOVACH, 2000; CHEN; YANG, 2001).

As fases de equilíbrio do AID podem ser avaliadas usando uma seção vertical com Fe constante do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A Figura 1 mostra esquematicamente, no diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni, a solidificação ferrítica de um AID de composição química típica. Durante o resfriamento, parte da ferrita se transforma em austenita de modo que, na temperatura ambiente, tem-se a estrutura bifásica δ/γ .

A microestrutura formada depende da composição química da liga, do tratamento termomecânico e das condições de resfriamento. Caso uma liga seja resfriada rapidamente desde o campo ferrítico, a formação de austenita pode ser parcialmente impedida.

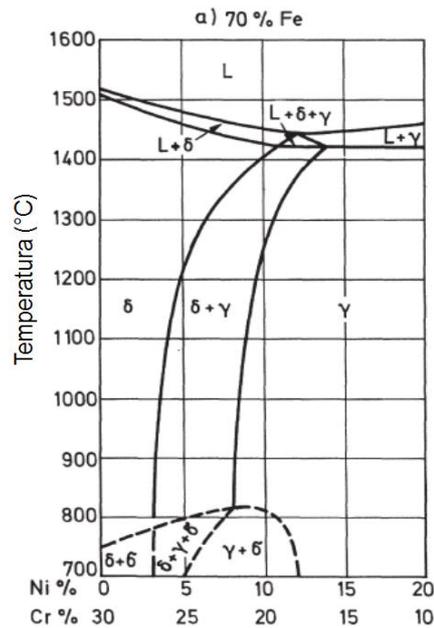


Figura 1 - Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.

A excelente resistência à corrosão localizada e a corrosão sob tensão são os principais motivos da larga utilização dos AIDs aliada às suas propriedades mecânicas. A resistência à corrosão desses aços pode ser avaliada pelo número equivalente de resistência ao pite PREN (*Pitting Resistance Equivalent*), apresentado na Equação 3.1. Este critério de classificação indica a resistência à corrosão por pite em ambientes aquosos contendo cloreto (GUNN *et al.* 2003). É baseado em uma equação matemática empírica e quanto maior seu valor maior tende a ser a resistência à corrosão.

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5(\%W)) + 16(\%N) \quad (3.1)$$

3.1.1 Precipitação nos aços inoxidáveis duplex

Além da ferrita e a austenita, outras fases podem se precipitar nos AIDs numa faixa de temperatura de 300 a 1000°C. Esses gradientes de temperatura podem resultar de ciclos térmicos de soldagem ou tratamentos térmicos ou ainda da própria condição de serviço. A Figura 2 mostra, esquematicamente, uma curva TTT para fases que podem se precipitar na zona afetada pelo calor

(ZAC) ou no metal de solda, como: fases intermetálicas, austenita secundária (γ_2) e α' .

Dentro destas fases destacam-se: Os nitretos (devido a vasta e comum presença nas soldas dos AIDs); a fase sigma (pelos seus perniciosos efeitos na tenacidade e nas resistências à corrosão dos materiais); e por último, γ_2 intragranular (a qual precipita durante o reaquecimento de regiões da ZF ou ZAC com elevados teores de ferrita). A precipitação das fases intermetálicas α' e da γ_2 também pode causar uma diminuição na resistência à corrosão dos AID, comprometendo o desempenho do material (NILSSON *et al.* 1993).

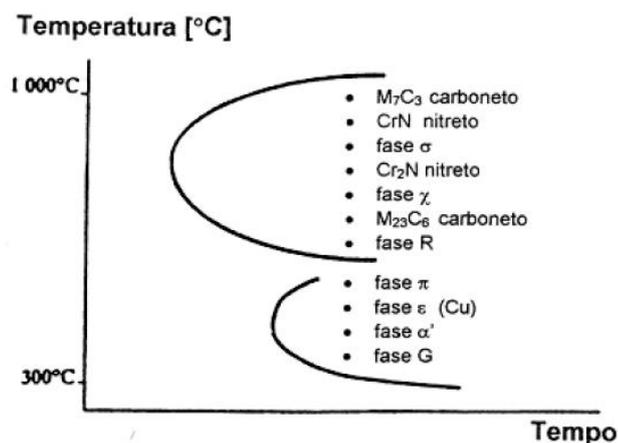


Figura 2 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AID.

3.1.2 Austenita secundária (γ_2)

Quando AID sofrem resfriamento a partir do campo ferrítico parte dessa fase se transforma em austenita primária (γ_1). Esse resfriamento pode gerar uma microestrutura metaestável com quantidades elevadas de ferrita. Se essa microestrutura sofrer um reaquecimento, como por exemplo um tratamento térmico ou soldagem, a austenita secundária (γ_2) se precipita a partir da ferrita ou cresce a partir da austenita γ_1 existente. Normalmente elas podem ser formadas nas interfaces δ/γ ou no interior da ferrita, na forma de finas partículas aciculares (NILSSON *et al.*, 1994; LONDOÑO, 2001).

A γ_2 formada a partir de um metal de solda de um aço inoxidável duplex têm teores de Cr, Mo, e N menores do que a γ_1 já formada. O baixo teor desses elementos na γ_2 pode estar relacionada à precipitação de Cr_2N , pois a formação deste retira esses elementos da ferrita (α). Assim a precipitação de γ_2 leva a uma diminuição da resistência a corrosão localizada (NILSSON *et al.* 1994; ATAMERT *et al.* 1991; LONDOÑO, 2001).

Durante a soldagem no metal de solda do AID a γ_2 apresenta-se em dois tipos. Na faixa de temperatura de 800 a 900°C ela pode se formar nas interfaces δ/γ , crescendo a partir das partículas de γ_1 preexistentes, mas com composição química diferente. Na faixa de temperatura de 800 a 1000°C a γ_2 é formada no interior da ferrita, na forma de finas partículas aciculares. (NILSSON *et al.* 1994).

3.1.3 Fase σ (Sigma)

Nos AID, a ferrita é termodinamicamente metaestável na faixa de temperatura de precipitação da fase sigma. O maior teor de elementos como o Cr e o Mo na ferrita formadores de fase σ favorece sua formação precipitando principalmente nesta fase. A precipitação de fase σ depende da composição química da liga e da faixa de temperatura (NILSSON, 1994; ATAMERT, 1993).

A fase σ aparece em maior fração volumétrica. Com composição de Cr, Fe e Mo, bastante dura e não magnética aparece em geral na exposição do aço a temperaturas entre 510 a 820° C por longas horas. Observa-se com o seu surgimento um aumento brusco da dureza e grande perda da ductilidade, principalmente ao submeter o material a temperatura ambiente (LONDOÑO, 1997).

A precipitação da fase σ reduz a resistência à corrosão dos AID, além disso, a presença desta fase pode aumentar a velocidade de corrosão desses aços (BRANDI, 1990). A nucleação da fase σ ocorre principalmente nas interfaces

ferrita/austenita e crescendo para o centro dos grãos de ferrita, pois essa região possui alta energia interfacial favorecendo sua precipitação (MARTINS e CASTELETTI, 2009).

3.1.4 Nitretos de Cromo - Cr₂N

O nitreto de cromo pode se precipitar a partir da ferrita ou da austenita. Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Se a quantidade de austenita formada for próxima do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará dissolvido nela. Isso resulta em baixa precipitação de nitreto de cromo na ferrita ou sua ausência. Se a precipitação da austenita for retardada, a ferrita torna-se supersaturada em nitrogênio, precipitando nitreto de cromo (LONDONO, 2001).

Os nitretos de cromo podem estar presentes na estrutura se o aço não for tratado termicamente ou soldado adequadamente. Normalmente os nitretos ocorrem em forma de bastonetes de Cr₂N ou plaquetas de CrN e precipitam-se a partir da ferrita. O Cr, Mo e W aceleram a formação do nitreto ao mesmo tempo que aumentam o campo de precipitação desta fase para maiores temperaturas. A precipitação de nitretos de cromo pode levar à diminuição da resistência à corrosão dos AIDs, sendo que, ao redor destes precipitados pode-se iniciar um tipo de corrosão localizada, resultado do menor teor de cromo na região adjacente ao precipitado (KAJIMURA, 1991).

3.2 O PROCESSO DE SOLDAGEM (TIG)

A soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa (TIG) é um processo de união de peças metálicas através do estabelecimento de uma fonte de calor entre um eletrodo de tungstênio não consumível e a peça a unir. A proteção da poça é feita por gás inerte e podem ser utilizados metais de

adição (consumíveis), conforme é mostrado na Figura 3 (MARQUES *et al.* 2011).

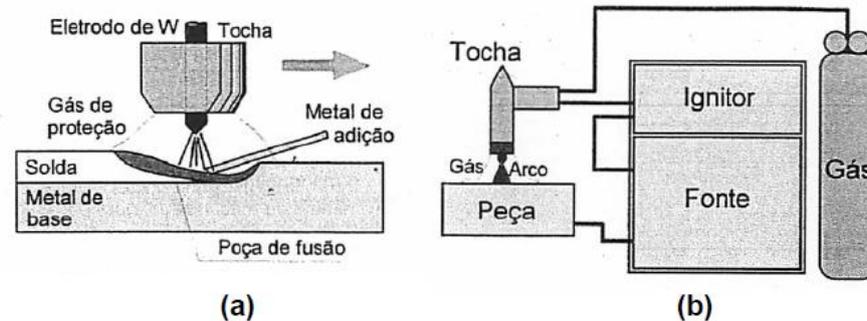


Figura 3 - a) esquemático do processo de soldagem TIG. (b) equipamento básico para soldagem.

Fonte: MARQUES *et al.* 2011.

No caso da soldagem TIG alimentado com arame para a obtenção de revestimento é feita a deposição de uma camada de metal de adição sobre a superfície de outro material com o objetivo de obter propriedades ou dimensões desejadas. Esses metais de adição são depositados com a finalidade de melhorar as propriedades como: aumento da resistência à corrosão, resistência ao desgaste e controle dimensional.

A vantagem do revestimento é a obtenção das características de resistência à corrosão, resistência à abrasão dentre outras de materiais mais nobres que o substrato, através da redução dos custos. A soldagem está entre os processos de revestimentos de materiais dissimilares utilizados com aços inoxidáveis, ligas de níquel e ligas de cobre (NELSON *et al.* 2000).

3.2.1 Efeito da diluição em revestimentos

A soldagem baseia-se na união pela aproximação de átomos ou moléculas, das partes a serem unidas, à distância suficientemente pequenas para a formação de ligações químicas (OKUMURA *et al.* 1982; MARQUES *et al.* 2011).

No revestimento de aços carbono com aços inoxidáveis, o aumento da interação entre os materiais se mostra como um fator prejudicial aos resultados do processo, já que compromete as propriedades finais de resistência à corrosão. A Figura 4 ilustra essa interação indicando que a união de materiais com composições químicas diferentes tende a difundir os elementos entre o metal base e do metal de adição, o que pode resultar na formação de novos compostos. Diversos pesquisadores apresentam o controle da diluição como um dos fatores de maior importância para a qualidade final dos revestimentos de aços inoxidáveis (MURUGAN e PARMAR, 1994; PALANI e MURUGAN, 2007). A Figura 4 também mostra as grandezas geométricas de um cordão de solda que consistem em reforço, largura, penetração, área fundida e área de reforço.

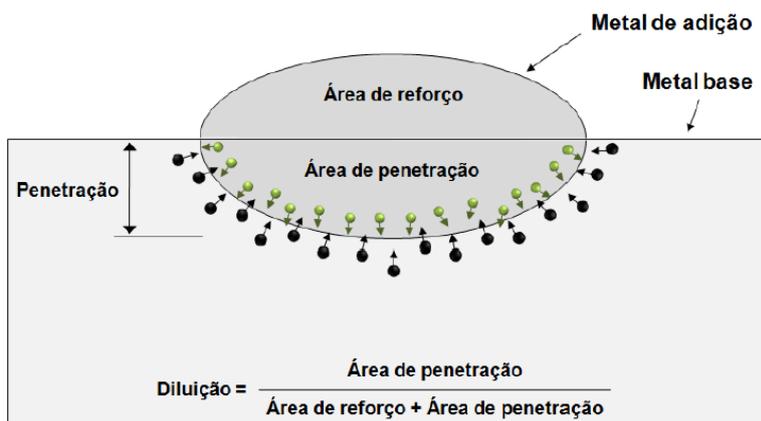


Figura 4 - Parâmetros da geometria do cordão de solda e difusão entre os elementos do metal base e do metal de adição (GOMES, 2010).

A diluição gera um gradiente na composição química no cordão ao longo da interface com o metal de base, alterando a composição química do cordão. A agitação induzida do metal fundido na interface com o substrato ainda sólido e o processo difusional são as razões possíveis para esse gradiente.

O processo de revestimento ocorre de maneira que as camadas de revestimento sejam depositadas lateralmente e com um dado nível de sobreposição até que toda a região de interesse seja recoberta. O nível de

sobreposição dos cordões depende da aplicação do revestimento e do processo de soldagem empregado (D'OLIVEIRA *et al.* 2002).

3.2.2 O tecimento no processo de soldagem

O tecimento consiste no deslocamento lateral do eletrodo em relação ao eixo do cordão. Este movimento é utilizado para se depositar um cordão mais largo, fazer flutuar a escória, garantir a fusão das paredes laterais da junta e para tornar mais suave a variação de temperatura durante a soldagem. A Figura 5 ilustra os tipos de tecimento mais comuns utilizado na soldagem (MODENESI, 2011).

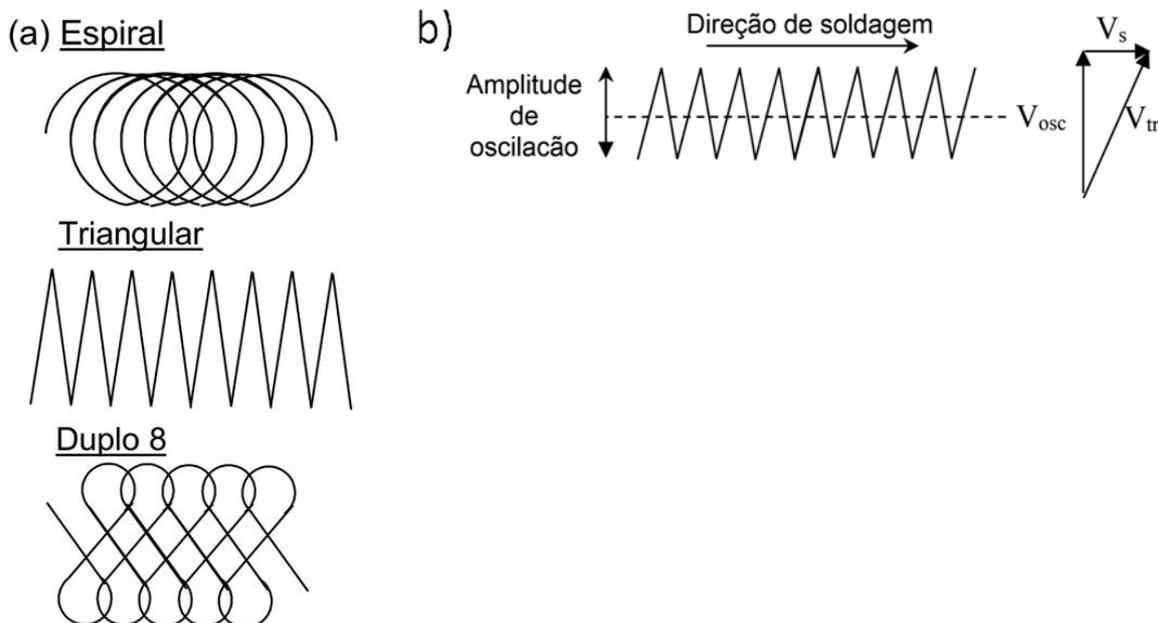


Figura 5 - a) Exemplos de padrões de tecimento; b) esquemático do movimento descrito no tecimento triangular.

Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* 2014.

3.2.3 Energia de soldagem

A energia de soldagem é definida como sendo a energia liberada pela fonte de calor por unidade de comprimento da solda, e é útil na avaliação dos efeitos metalúrgicos da operação de soldagem sobre o material soldado e na comparação de diferentes procedimentos e processos de soldagem. Nesse último caso, a energia líquida de soldagem, também chamada de calor imposto (*heat input*) é um parâmetro mais adequado. Esses parâmetros são definidos como:

$$H = \frac{UI}{v} \quad (3.1)$$

,e

$$H_L = \eta H \quad (3.2)$$

onde H é a energia de soldagem, em J/cm; V é a tensão de soldagem, em Volts; I é a corrente de soldagem, em Amperes; v é a velocidade_L de soldagem, em cm/s, H_L é a energia líquida de soldagem, em J/cm e η é um fator adimensional de rendimento, que depende do processo, dos parâmetros de soldagem e de diversos outros aspectos, incluindo as propriedades físicas dos materiais e a geometria das peças (MARQUES e MODENESI, 2014).

3.3 CORROSÃO INTERGRANULAR

A corrosão intergranular consiste em um processo de corrosão seletiva nos contornos de grão devido a alterações de composição química ou de microestrutura resultando em uma diminuição da resistência a corrosão nessas regiões (WOLYNEC, 2003).

Essa dissolução preferencial que ocorre nos contornos do grão pode ser a consequência de condições favoráveis a precipitação de fases ricas em cromo provocando um empobrecimento desse elemento nas regiões adjacentes a elas e o aço fica suscetível a sofrer corrosão seletiva. Esse fenômeno pode ser

resultado da difusão associada a condição favorável para sua formação. No que tange a corrosão essa diferença de composição química entre essas regiões pode resultar na dissolução da região mais pobre de elementos que constituem a camada passiva. Esse tipo de corrosão depende substancialmente da presença, forma e quantidade de segundas fases no material (PANOSSIAN, 1993). Essa condição é denominada sensitização e normalmente ocorre durante processos termomecânicos ou soldagens.

3.4 REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA ELETROQUÍMICA (EPR)

Na década de 60 CIHAL *et al.* (1965) propôs a técnica de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR) como ferramenta para análise quantitativa do grau de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos. Devido às suas características positivas, a técnica passou a ser muito utilizada na caracterização desse tipo de material. Esta técnica é normalizada pela norma ISO 12732.

A determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita por meio desta técnica. A EPR possui três versões, a saber, a de ciclo simples (*single loop*), a de ciclo duplo (*double loop*) e a simplificada (WOLYNEC, 2003).

3.4.1 DL-EPR

A técnica DL-EPR consiste na polarização anódica de um metal até cerca de 700 mV de sobretensão, seguida de polarização reversa, retornando ao potencial de circuito aberto. O resultado são duas curvas com valores de corrente de pico, conforme ilustrado na Figura 6. Na curva de polarização anódica a densidade de corrente do pico é designada como I_a , enquanto na de polarização catódica (polarização reversa), poderá surgir um outro valor de corrente de pico, chamado de I_r , que estará associado a um processo de

dissolução anódica dentro da varredura catódica e será tanto maior quanto maior for a susceptibilidade ao processo de corrosão localizada (LIM, 2001).

O ensaio DL-EPR foi originalmente desenvolvido para avaliar a corrosão intergranular do aço austenítico AISI 304 usando a solução 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN (LOPEZ, 1997).

Quando há zonas sensitizadas, o filme passivo é mais facilmente dissolvido, resultando num pico mais intenso de corrente de reativação i_r . Um grau de sensitização e ou alterações das propriedades do filme passivo presentes nestes locais podem resultar em um aumento dessa corrente. A relação entre o pico de reativação e o pico de ativação (i_r/i_a) ou entre a carga de reativação e a carga de ativação (Q_r/Q_a), pode ser uma medida quantitativa do grau de sensitização.

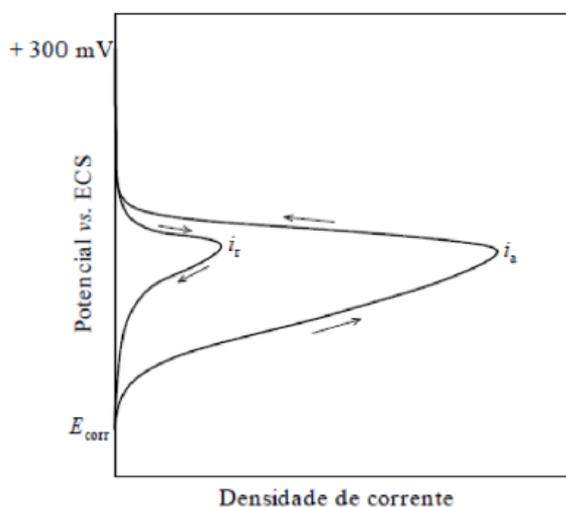


Figura 6 - Curva do ensaio DL-EPR.
Fonte: (WOLYNEC, 2003)

A técnica DL-EPR tem a vantagem de ser rápida, não destrutiva, podendo ser utilizada em equipamentos em trabalho com o objetivo de se avaliar os riscos inerentes à corrosão localizada, especialmente a corrosão intergranular. Apesar de sua larga utilização na detecção de regiões empobrecidas de cromo esta técnica é dependente da temperatura, do eletrólito e da taxa de varredura aplicada.

3.4.2 Otimização da técnica DL-EPR

Diversos estudos têm sido desenvolvidos a fim de encontrar parâmetros ótimos na utilização desta técnica de modo a obter resultados mais confiáveis (DENG *et al.*, 2010; AMADOU *et al.*, 2004). Para a avaliação da resistência à corrosão localizada de aços austenoferríticos, a literatura em geral mostra frequentemente a aplicação de um eletrólito constituído de ácido sulfúrico H_2SO_4 com a adição de NaCl e KSCN, ou HCl como depassivadores. O HCl como depassivador se demonstra mais eficiente comparado ao KSCN e NaCl. A utilização de HCl garante maior sensibilidade na detecção de regiões empobrecidas de cromo (KANG *et al.*, 2013; DENG *et al.*, 2010).

Diversas pesquisas tem sido realizadas utilizando diferentes concentrações de HCl, levando em consideração o efeito da temperatura. Amadou *et al.* (2004) avaliaram o grau de sensitização do aço inoxidável duplex UNS S31250 usando 33% H_2SO_4 + 0,3% HCl para uma taxa de varredura de 2,5 mV/s. Deng *et al.* (2010) demonstrou que através de ensaios DL-EPR com uma solução 33% H_2SO_4 + 0,1% HCl e 2,5 mV/s de taxa de varredura poderia caracterizar a interação entre precipitação, depleção de cromo e corrosão intergranular com alta sensibilidade para o aço DSS 2101. Cong *et al.* (2010) utilizando o mesmo método para uma solução de 2M H_2SO_4 + 1M HCl e a taxa de varredura de 1,67 mV/s avaliou a suscetibilidade a corrosão intergranular do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecida por 30 min e para 48 h a 800 °C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas chapas de aço ASTM A36 revestidas com aço inoxidável duplex UNS 39209, também denominado ER 2209 ou AWS A-5.9/A5.9M. O processo de soldagem TIG (*Tungsten Inert Gas*) foi utilizado para a deposição da liga no substrato. As Tabelas 1 e 2 mostram a composição química do metal de adição segundo o fabricante e do metal de base.

Tabela 1 - Composição química do metal de adição.

AWS ER2209	Composição química [wt. %]									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N	Cu
	0,01	22,7	8,5	3,0	1,4	0,4	0,01	0,001	0,15	0,06

Tabela 2 - Composição química do metal de base (%), ASTM A36.

ASTM A36	C	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	Si
	0,23	Bal.	0,02	0,02	0,03	0,67	0,09

O trabalho inicial da soldagem foi realizado por Lima e Corteletti (2015) e teve como objetivo analisar o impacto dos parâmetros do processo de soldagem nas respostas: índice de convexidade, diluição geométrica, largura e aparência final dos cordões de solda. Inicialmente os autores realizaram ensaios exploratórios de forma a definir quais parâmetros mais influenciavam no processo de soldagem no que tange a qualidade cordão. Os parâmetros inicialmente investigados foram: a corrente (A), a velocidade de soldagem (cm/min), a vazão de gás (l/min), a frequência de oscilação da tocha de soldagem (Hz) e a velocidade de alimentação do arame (m/min). Desta forma os parâmetros definitivos foram utilizados para a realização dos depósitos finais. Após a definição dos níveis de cada parâmetro definitivo os autores realizaram um planejamento fatorial completo para a realização da soldagem.

As variáveis que mais influenciavam o processo de soldagem foram adotadas como variáveis do processo, enquanto as outras foram mantidas fixas. As variáveis do processo são: corrente, velocidade de alimentação do arame e velocidade de soldagem. Todos os cordões foram realizados em passe único. Para efetuar as soldas foi utilizado no processo um carro para a movimentação da tocha de soldagem. Os parâmetros fixos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros fixos utilizados nas soldagens.

Parâmetros fixos	Valor/Tipo adotado
Material do metal de base	Aço carbono ASTM A36
Material do metal de adição	Aço inoxidável duplex 2209
Dimensão do metal de base	200 X 63 X 9,5 mm
Diâmetro do metal de adição	1,2 mm
Posição de soldagem	1G (plana)
Eletrodo de Tungstênio	AWS EWTh-2 / 4 mm
Ângulo da tocha	15°
Recuo do bico de contato	5 mm
Tipo do gás de proteção	Argônio 99,9%
Polaridade	CC-
Tensão	12V
Vazão do gás de proteção	12 l/min
Frequência de tecimento	0,4 Hz
Amplitude de tecimento	17 mm
Tempo de parada	0,2 s

Fonte: LIMA e CORTELETTI, 2015

O processo de soldagem foi realizado no Laboratório de Soldagem do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo. O arame utilizado tinha diâmetro de 1,20 mm e as chapas de aço carbono tinham dimensões de 200 X 63 X 9,5 mm. Como gás de proteção, foi utilizado argônio puro (99,99%). A Figura 7 mostra de forma esquemática como as amostras foram recebidas para a realização de ensaios de corrosão e caracterização microestrutural e como foi obtida as áreas para o cálculo da

diluição geométrica por Lima e Corteletti (2015). A diluição geométrica foi calculada pela razão entre a área fundida e área total.

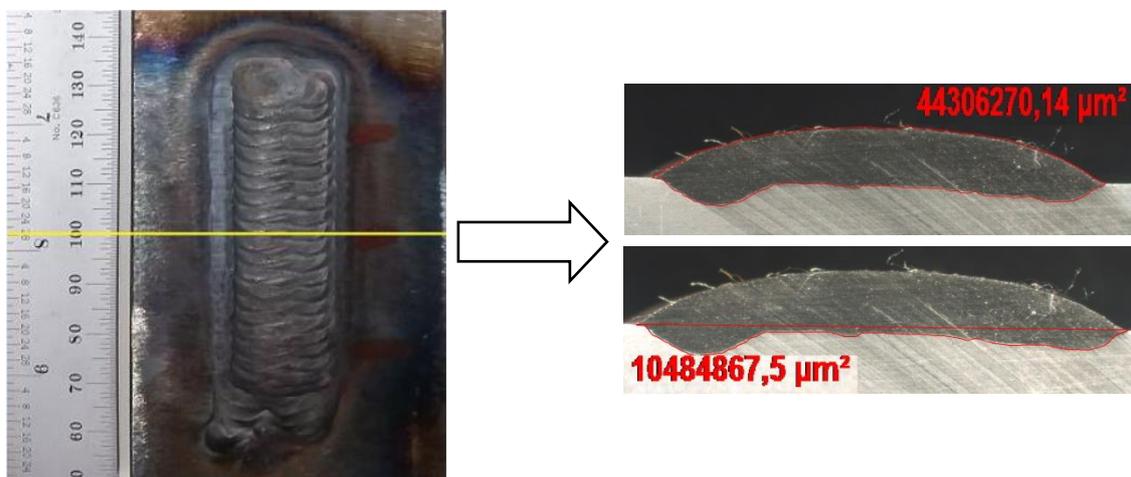


Figura 7 - Esquemático mostrando o corte da chapa para obter o corpo de prova.
Fonte: LIMA e CORTELETTI, 2015 (adaptado).

As respostas quantitativas de interesse de cada um dos experimentos estão reunidas na Tabela 4 onde estão relacionadas à diluição geométrica da interface dos cordões de solda.

Tabela 4 - Respostas de interesse do processo de soldagem.

Amostra	Diluição geométrica (%)
D5	4,80
D14	14,14
D23	23,66

O símbolo “D” representa o termo diluição, e o número “5” o quantitativo mais próximo de seu valor, para a amostra D5. Mesma regra para as demais amostras.

A Tabela 5 mostra os parâmetros que foram utilizados em cada uma das amostras.

Tabela 5 - Parâmetros de soldagem das amostras.

Parâmetro	Amostra		
	D5	D14	D23
Corrente (A)	280	280	300
Velocidade de soldagem (cm/min)	8	8	8
Velocidade de alimentação do arame (m/min)	3	2	2

4.2 Energia necessária para fundir os volumes dos cordões

Apresenta-se, a seguir, o desenvolvimento de uma expressão para a quantidade de calor necessária para a fusão dos volumes dos cordões realizado através do balanço térmico:

$$\sum Q_{ENTRA} = \sum Q_{FUSÃO} \quad (4.1)$$

onde $\sum Q_{ENTRA}$ é o calor fornecido pelo arco elétrico necessário para formar o cordão de solda e $\sum Q_{FUSÃO}$ é o calor efetivamente utilizado para fundir o material. Esses processos podem ser resumidos pela equação:

$$\sum Q_{ENTRA} = \sum \rho_j A_j [\Delta H_{SOLID_j} + \Delta H_{f_j} + f_{vj} \Delta H_{vj}] \quad (4.2)$$

Onde ρ é a massa específica do material, A é a área da seção transversal correspondente do cordão de solda, ΔH_{SOLID} é entalpia para aquecer o material até sua temperatura de fusão, ΔH_f é sua entalpia de fusão, f_v é a porcentagem de vaporização, ΔH_v é a entalpia de vaporização e o índice j corresponde a AR para área de reforço e AP para área de penetração. A área de reforço foi definida como o volume de metal de adição fundido por unidade de comprimento de solda e a área de penetração a área do metal de base fundida durante o processo de soldagem. Para esse estudo, a parcela referente ao calor latente de vaporização foi assumida como desprezível. Esta simplificação foi adotada, uma vez que evaporações podem ser tomados como desprezíveis

no volume de uma poça de fusão em soldagem, pois o calor para causá-los seria nesse fenômeno consumido para fundir uma maior massa do material. Os cálculos foram feitos por unidade de comprimento de cordão. Então:

$$\sum Q_{ENTRA} = \rho_{AR}A_{fAR} \left[\int_{T_0}^T cp_{AR}dT + \Delta H_{fAR} \right] + \rho_{AP}A_{fAP} \left[\int_{T_0}^T cp_{AP}dT + \Delta H_{fAP} \right] \quad (4.3)$$

Onde T é a temperatura de fusão do material correspondente e cp é calor específico de cada material. Assumindo que o calor específico não varia com a temperatura, temos:

$$\sum Q_{ENTRA} = \rho_{AR}A_{fAR} [cp_{AR}\Delta T_{AR} + \Delta H_{fAR}] + \rho_{AP}A_{fAP} [cp_{AP}\Delta T_{AP} + \Delta H_{fAP}] \quad (4.4)$$

Onde ΔT é a variação de temperatura.

A Tabela 6 mostra as propriedades físicas utilizadas e a Tabela 7 as áreas das seções dos cordões.

Tabela 6 - Propriedades físicas dos materiais analisados.

Seção	Propriedades	Valor
Metal de base	Calor latente de fusão (J/g)	247,00
	Massa específica (g/cm ³)	7,87
	Temperatura de fusão (°C)	1520,00
	Calor específico (J/g.°C)	0,48
Metal de adição	Calor latente de fusão (J/g)	265,00
	Massa específica (g/cm ³)	7,80
	Temperatura de fusão (°C)	1410,00
	Calor específico (J/g.°C)	0,55

Tabela 7 - Área de cada seção transversal dos cordões das amostras.

Amostra	Seção do cordão	Área (cm ²)
D5	Penetração	0,0269
	Reforço	0,5343
D14	Penetração	0,0607
	Reforço	0,3685
D23	Penetração	0,1048
	Reforço	0,3382

4.3 Preparação das amostras

Para a obtenção das amostras para a realização dos ensaios DL-EPR e caracterização microestrutural, os valores de reforço dos cordões foram normalizados em 1,5 mm de espessura de revestimento. Para o desbaste dos revestimentos uma fresa do Laboratório de Tecnologia Mecânica da UFES foi utilizada. A Figura 8 mostra um esquema para a amostra D23. O mesmo procedimento foi feito para as demais amostras.

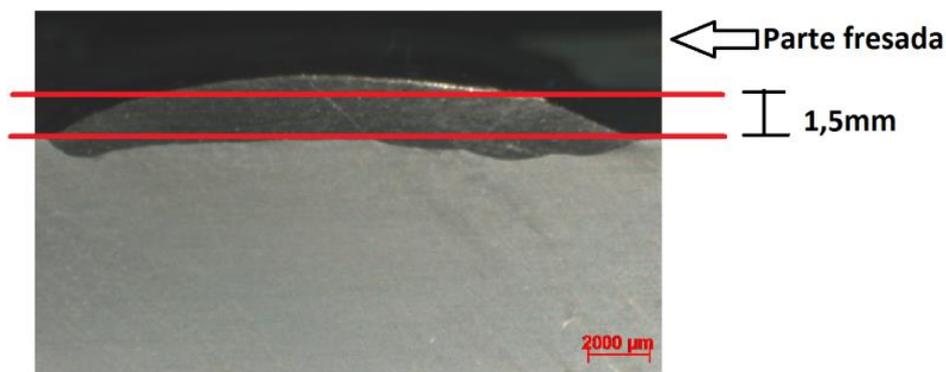


Figura 8 - Esquemático para obtenção do eletrodo de trabalho da amostra D23.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos o contato elétrico foi feito por um fio de cobre mecanicamente preso à parte inferior das amostras. Os ensaios foram realizados no topo do revestimento após usinagem. Foram escolhidos quatro pontos na região central do cordão para os ensaios exploratórios por amostra. A Figura 9 mostra um esquemático da disposição dos pontos dos ensaios.

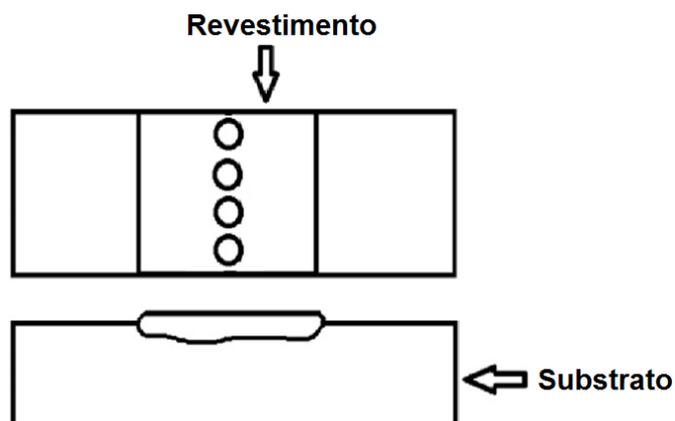


Figura 9 - Disposição dos pontos dos ensaios nas amostras.

A Figura 10 mostra como foi feito o contato elétrico na amostra, assim como as áreas das regiões ensaiadas da amostra D23. A área média resultante dos ensaios foi de $11,93 \text{ mm}^2$.

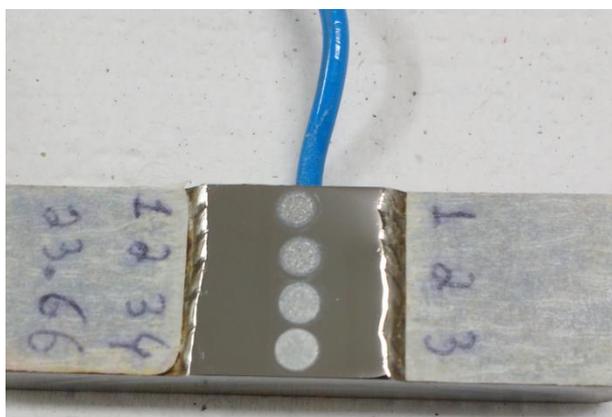


Figura 10 - Amostra D23 após preparação e fixação do contato elétrico.

4.4 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada região do topo do revestimento e na região de interface metal de solda/metal de base de cada uma das amostras.

As amostras foram lixadas manualmente com as lixas #80, #180, #220, #320, #600, #800 e #1200, polidas mecanicamente com pasta de alumina $1,0 \mu\text{m}$ e

0,3 μm , respectivamente, lavadas com água destilada e secas utilizando um soprador de ar quente.

O ataque químico foi feito em Behara modificado (80 ml de água destilada, 20 ml de ácido clorídrico e 0,6 g metabissulfito de potássio), com 50 minutos de imersão.

Para verificar a presença de fase sigma (σ) nas amostras foi utilizado um ensaio eletrolítico com NaOH 40% (3,5 V durante 20s). Já para averiguar a precipitação de nitretos e carbonetos de cromo foi realizado um ataque com ácido oxálico (6 V durante 35s).

Depois de limpas e secas, foi feita a caracterização microestrutural do topo e da região da interface utilizando o microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 do TRICORRMAT, ilustrada na Figura 11, da UFES.



Figura 11 - Microscópio ótico Nikon Eclipse MA200 do laboratório TRICORRMAT-DEM-UFES.

4.5 Preparação do ensaio DL-EPR

Foi utilizada como célula eletroquímica um tubo de ensaio com orings ajustada em uma estrutura de polímero e parafusos. O volume de solução foi de com 20 ml de solução em todos os ensaios. Três eletrodos foram posicionados dentro da célula: um eletrodo de referência de Calomelano Saturado, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho, que é o material que se quer estudar.

Para os ensaios de DL-EPR as amostras foram lixadas com lixas #80, #180, #220, #320 e #600, lavadas com água, borrifadas com álcool e secas com ar quente.

Inicialmente foram realizados três ensaios por amostra com solução composta por 2M H_2SO_4 + 0,5M NaCl + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1,67 mV/s. Para os ensaios de otimização foram utilizados uma solução composta de ácido sulfúrico (33% de H_2SO_4) e ácido clorídrico (teores 0,3, 0,5 e 0,7% HCl), variando-se a taxa de varredura de 0,5 a 4,0 mV/s, realizando-se três ensaios por parâmetro por amostra resultando em 108 ensaios. Os valores de I_r/I_a foram analisados em cada caso. Após a realização dos ensaios exploratórios foi definida a melhor solução e taxa de varredura para a avaliação da corrosão localizada nos revestimentos.

Os ensaios DL-EPR foram iniciados após o potencial de circuito aberto (OCP) ter atingido um estado estacionário, o que ocorreu no tempo de 30 min. Após a estabilização do potencial, foi iniciada a varredura na direção anódica até um potencial de 700 mV_{SCE} maior que o OCP. A varredura foi então invertida na direção catódica, mantendo-se a mesma taxa de varredura, até o potencial de circuito aberto.

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N do laboratório TRICORRMAT na UFES. O potenciostato e a célula eletroquímica utilizada são mostradas na Figura 12, assim como o eletrodo de referência, o contra eletrodo e a fixação da amostra.

Para a avaliação dos resultados de otimização dos ensaios de DL-EPR, basicamente são analisados alguns critérios, como por exemplo, a sensibilidade para detecção de regiões empobrecidas de cromo, reprodutividade e análise de microestrutural. Os critérios utilizados na análise de corrosão localizada das amostras foram: não sensibilizada, baixa sensibilização e sensibilizado.

Os resultados dos ensaios foram avaliados através da relação entre a corrente de reativação (I_r) e a corrente de ativação (I_a). A técnica eletroquímica DL-EPR consiste na inversão do potencial aplicado após o material se encontrar totalmente passivado havendo a quebra do filme passivo preferencialmente nas regiões empobrecidas de cromo.

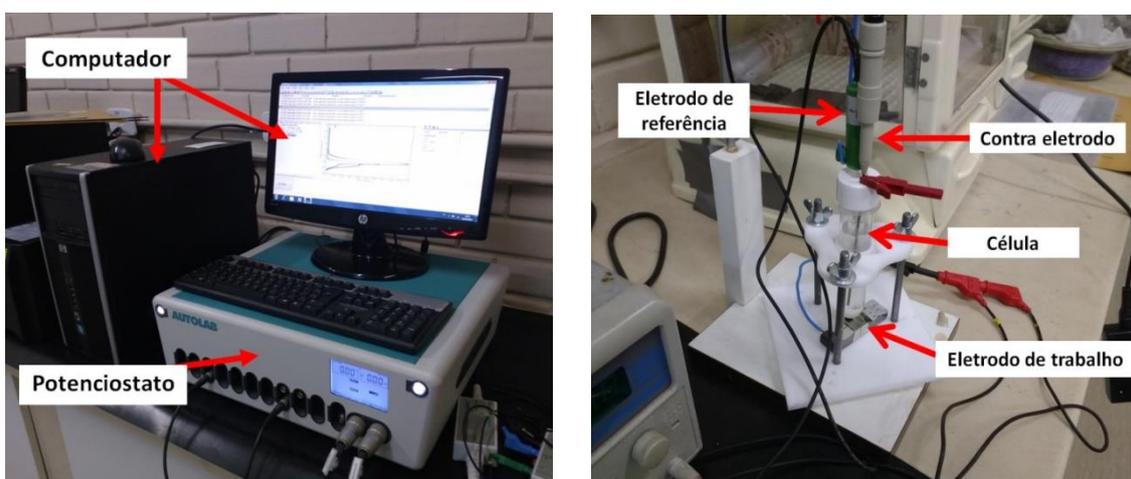


Figura 12 - Potenciostato e célula eletroquímica utilizada.

Após a realização dos ensaios de corrosão foram feitas micrografias com o microscópio óptico da Figura 11 da região atacada para posterior caracterização.

4.6 Microdureza Vickers

A microdureza das fases formadas foi avaliada utilizando-se um durômetro da marca Pantec modelo HXD – 1000TM pertencente ao Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT – DEM – UFES), com uma carga de 10 gf e tempo de 20 s. Para cada fase foram realizadas 30 medições

por amostra na região central do cordão de solda. A Figura 13 mostra o microdurômetro utilizado.

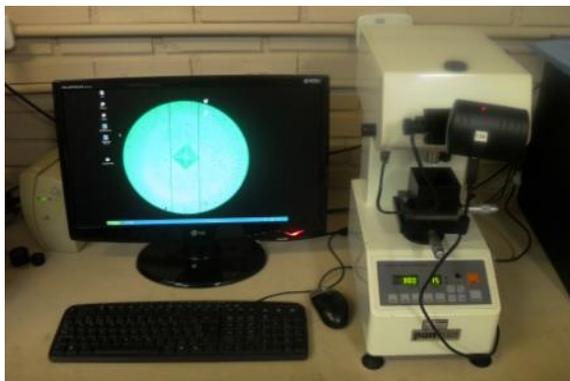


Figura 13 - Microdurômetro do laboratório TRICCORMAT-DEM-UFES.

4.7 Determinação da fração volumétrica de austenita

A determinação da fração volumétrica de austenita foi realizada utilizando o Software ImageJ após a obtenção das micrografias de cada amostra. Foram realizadas 9 medidas em cada amostra. A Figura 14 a) consiste na micrografia resultante da amostra D5. A Figura 14 b) mostra esquematicamente como ficou a resultado após a utilização do software.

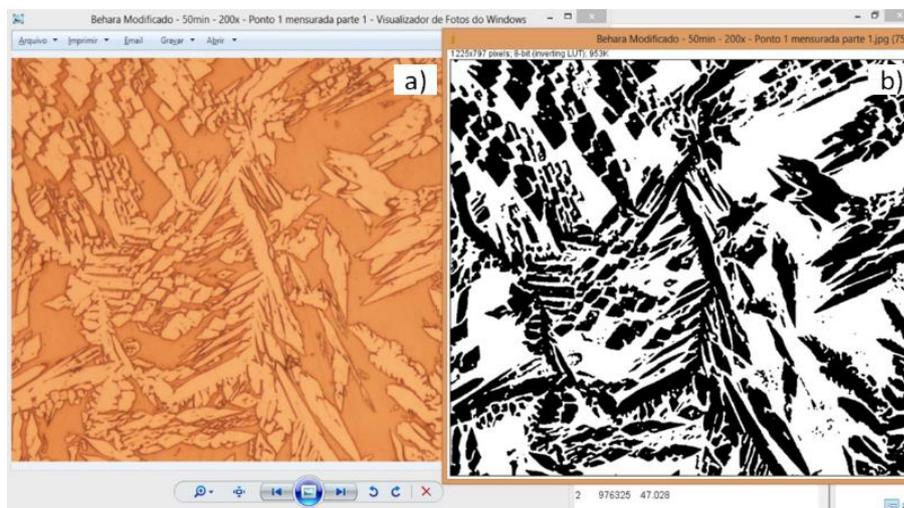


Figura 14 - Imagem após a utilização do software ImageJ. a) micrografia da amostra D5; b) resultado após utilização do software. Aumento 200x.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SOLDAGEM

Os resultados da quantidade de calor efetivamente consumida durante a fusão e a energia de soldagem sem o rendimento do processo são mostrados na Tabela 8:

Tabela 8 - Quantidade de calor efetivamente consumida durante a fusão e energia de soldagem.

Amostra	Calor (kJ/cm)	Energia de soldagem - UI/v (kJ/cm)
D5	4,543	25,206
D14	3,457	25,206
D23	3,550	27,006

Observa-se pela Tabela 8 uma mesma energia de soldagem para as amostras D5 e D14, porém a quantidade de calor necessária para formar uma unidade de comprimento de cordão é maior para a amostra D5. Isso se justifica devido a maior taxa de alimentação do arame associada a amostra D5. Uma maior parcela de calor do processo de soldagem é utilizada para fundir a maior quantidade de metal de adição. Nota-se ainda pela Tabela 7 uma menor área de metal de base fundida, maior área de reforço e maior área total da amostra D5 comparada a amostra D14 o que explica a maior quantidade de calor consumida para formar o cordão por unidade de comprimento.

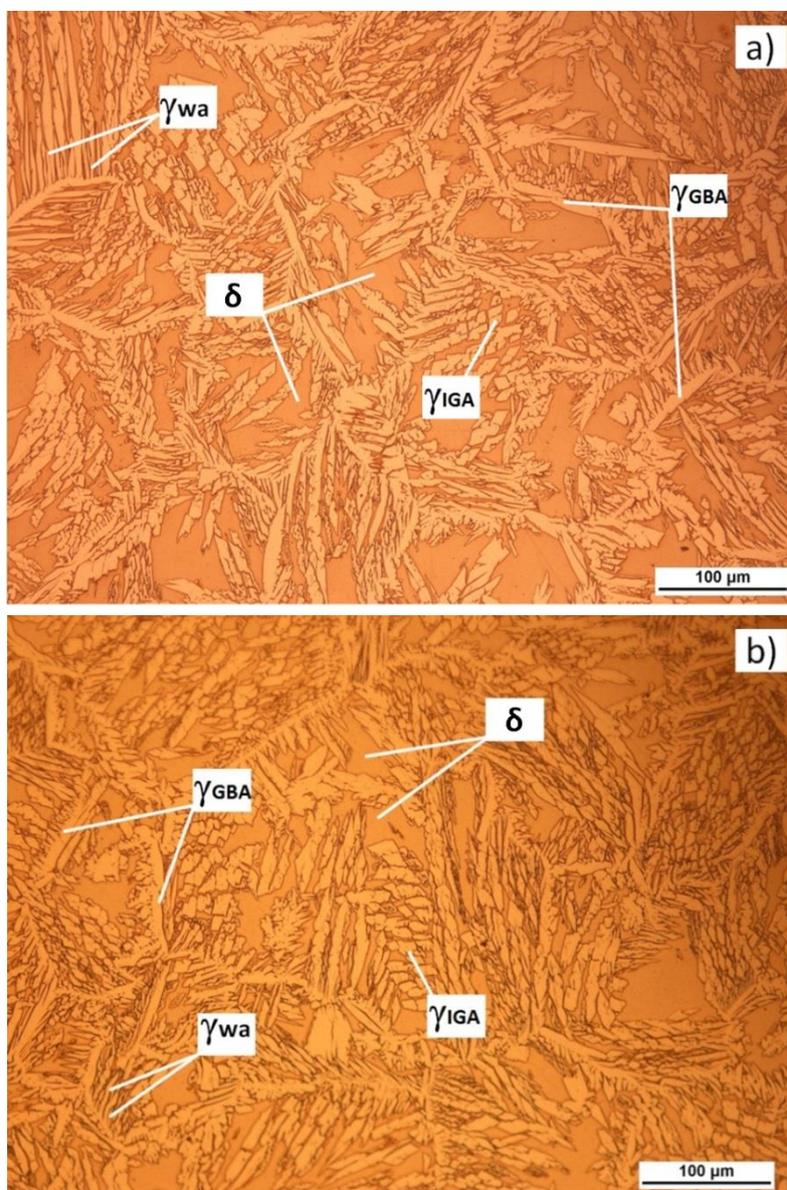
Pelas mesmas tabelas verifica-se um aumento da energia de soldagem da amostra D23 comparada com a amostra D14 e uma redução na quantidade de calor consumida. Isso associado ao fato de a taxa de alimentação de arame ser a mesma em ambos os casos explica a maior área de metal de base associada a amostra D23.

Para taxas de alimentação de arame maiores há um consumo de calor também maior para fundir o metal de adição, o que contribui para maiores taxas de resfriamento. Já para maiores correntes haverá maior quantidade de calor associado ao processo, o que resulta em menores taxas de resfriamento.

5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

5.2.1 Microscopia Óptica

As microestruturas das superfícies do topo dos revestimentos da região central do cordão são mostradas nas Figuras 15a), b) e c). Nota-se que a ferrita (δ) apresentou-se em tom mais escuro, resultado do ataque, enquanto a austenita (γ) em tom mais claro. Esta fase apresenta diferentes morfologias como agulhas de Widmanstätten (γ_{WA}) que crescem a partir da austenita Alotriomórfica de contorno de grão (γ_{GBA}) e como austenita Intragranular (γ_{IGA}).



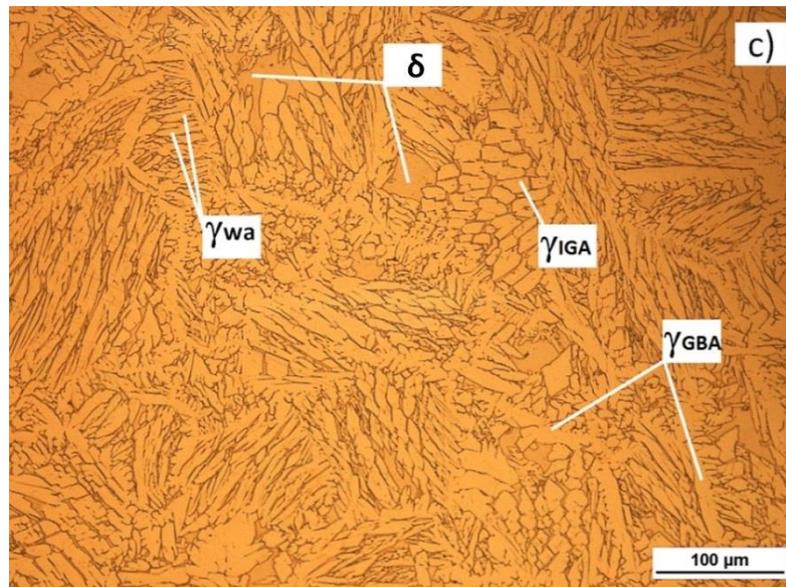


Figura 15 - Micrografia do topo dos revestimentos: a) D5, b) D14, c) D23.

A microestrutura de soldagem é fortemente influenciada pela energia de soldagem, pela taxa de resfriamento e da temperatura máxima atingida na poça de fusão. Como podemos observar na Figura 15 houve um aumento no teor da γ_{IGA} e γ_{GBA} para ordem crescente de energia de soldagem. Logo, dependendo das energias empregadas e do tamanho de grão, podem surgir comportamentos diferentes em termos de morfologia presente. As mudanças microestruturais observadas na superfície do topo dos revestimentos são devidas aos parâmetros do processo de soldagem, que contribui para diferentes taxas de resfriamentos e tamanho de grão.

Segundo Muthupandi *et al.* (2005), a austenita com morfologia Widmanstätten se nucleia nos contornos de grão da ferrita ou da austenita alotriomórfica pré-existente e desenvolve-se ao longo de planos específicos da matriz como placas paralelas, e está associada a altas taxas de resfriamento. A menor taxa de resfriamento associada à amostra D23, devido ao maior aporte térmico, quando comparada com a amostra D5, justifica o menor teor de austenita γ_{WA} naquela amostra.

A formação de γ_{IGA} está relacionada à baixa taxa de resfriamento (MUTHUPANDI *et al.* 2005). Isso explica os maiores teores γ_{IGA} encontrados na

amostra D23 e também na D14 quando comparado a amostra D5. O maior tempo de resfriamento aumentaria o tempo de transformação na difusão dos elementos estabilizadores da austenita aumentando seu teor na ferrita (δ) (LIOU *et al.*, 2002; YINHUI *et al.*, 2011). No final da solidificação da ferrita a austenita começa a nuclear e a crescer ao longo dos seus contornos e dentro dos grãos da ferrita. Os elementos estabilizadores promovem a nucleação da austenita a uma temperatura próxima a solidificação da ferrita nos contornos de grão e então em seu interior, resultando em uma alta proporção de austenita no metal de solda. Os resultados de Yang *et al.* (2011), mostram valores de PREN para γ_{IGA} e ferrita (δ) menores do que γ_{WA} , γ_{GBA} . Esses pontos podem ser preferenciais ao ataque no ensaio de corrosão.

A austenita alotriomórfica, que é formada a altas temperaturas, se nucleia heterogeneamente nos contornos de grão da ferrita durante o resfriamento, sendo formada possivelmente por um mecanismo de transformação difusional. Depois da γ_{GBA} formada, a morfologia γ_{WA} nucleia nos contornos de grão da ferrita ou da γ_{GBA} pré-existente e cresce ao longo de planos específicos da matriz como placas paralelas (UREÑA *et al.*, 2007).

Foi observada uma grande heterogeneidade na microestrutura nas bordas do cordão. Em uma mesma micrografia são encontradas regiões com uma microestrutura mais fina, bem como diferentes morfologias de austenita ilustrada na Figura 16. Nota-se que a região indicada pela seta contínua possui uma microestrutura mais grosseira enquanto a seta tracejada mostra uma microestrutura mais fina. Observa-se que esse efeito é crescente com o aumento da energia de soldagem. Verifica-se ainda um aparente aumento no teor de austenita γ_{IGA} na região mais fina. Como se sabe essa morfologia aparece a taxas de resfriamento mais baixa e, como essa região foi reaquecida e mantida em uma temperatura elevada por mais tempo devido ao efeito do tecimento, esse tipo de austenita apresenta-se em maior teor.

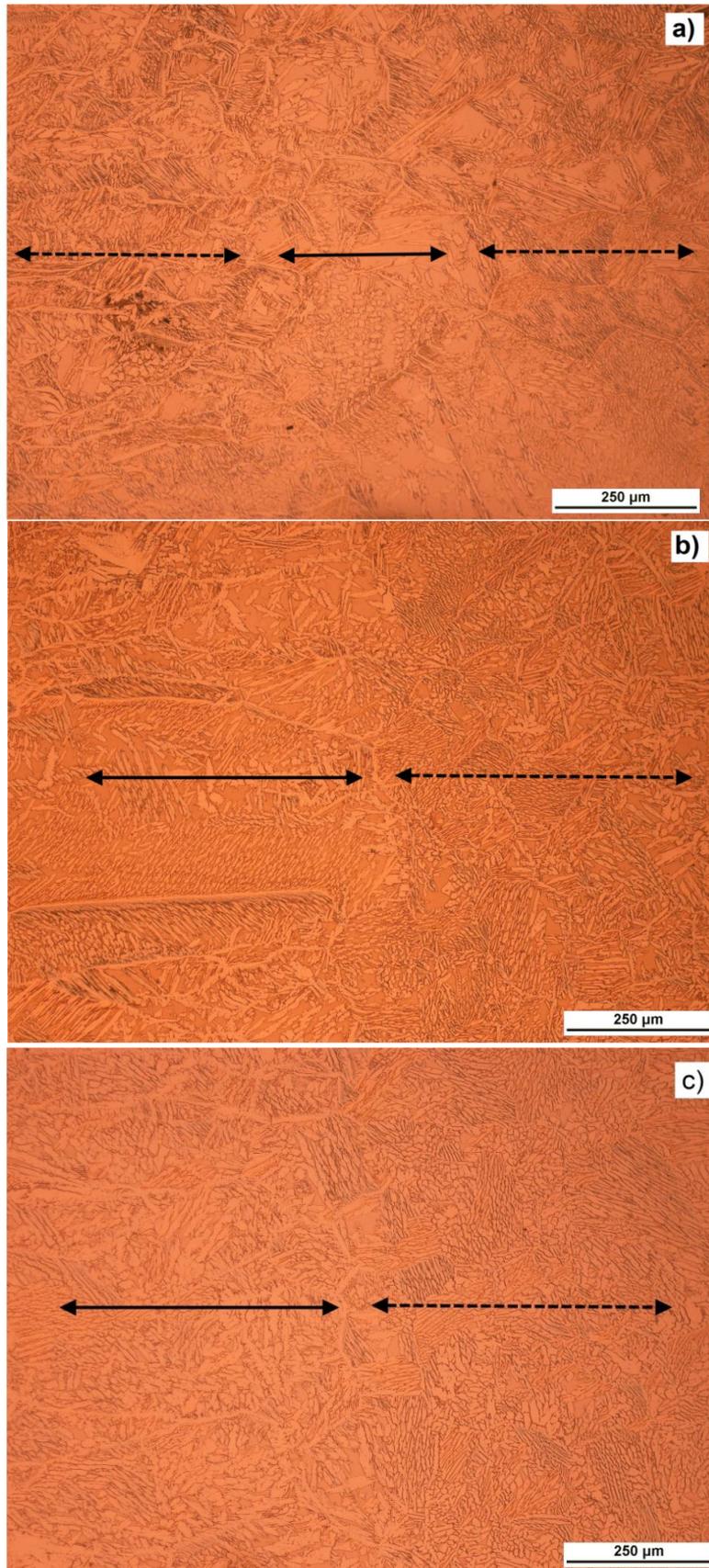


Figura 16 - Micrografia mostrando o efeito do tecimento do processo de soldagem com o refino na microestrutura na borda do cordão a 3 mm da parte externa. A) D5, b) D14 e c) D23. Behara modificado 50 min.

5.2.2 Austenita secundária

A presença de austenita secundária (γ_2) foi observada na amostra D5, porém não nas demais amostras, ou seja, nas amostras de maior aporte térmico, maior diluição. Percebeu-se também que a γ_2 , em uma região a aproximadamente 3 mm nas bordas do cordão, apresentou-se em maior quantidade e extensão. Como podemos observar na Figura 16 há o efeito do tecimento nas bordas do cordão. Essas regiões podem ter sido reaquecidas, ou seja, ter sofrido uma variação de temperatura durante a soldagem, o que pode cooperar para a formação de γ_2 . Como a amostra D5 tem um menor aporte térmico do que as demais e o tempo gasto para o arco retornar a mesma região da borda do cordão, devido ao efeito do tecimento, que estava antes pode resultar nessas regiões um ciclo térmico facilitando a precipitação de γ_2 . O maior efeito da corrente na microestrutura da amostra D23 do que na D5 e a não ocorrência de γ_2 naquela justifica-se pelo fato de que a variação de temperatura ocorreu em temperaturas elevadas. Temperaturas que foram suficientes para mudar a microestrutura, mas alta demais para favorecer a precipitação de γ_2 . As micrografias da Figura 17 mostram a diferença no teor e tamanho da γ_2 da amostra D5 para o centro e a borda do cordão. Londoño, (2001) verificou maior presença de austenita secundária para menores energias de soldagem, variando a corrente de soldagem para uma velocidade de soldagem constante. Estas podem afetar diretamente as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do revestimento.

Dentre os mecanismos de nucleação e crescimento de γ_2 está a dissociação de partículas, dentre elas nitretos e inclusões presentes no metal de solda (LONDOÑO, 2001). A precipitação conjunta do Cr_2N e da γ_2 tem uma relação direta com os baixos teores de Cr e N da γ_2 , dado que o nitreto retira estes elementos da δ , que posteriormente transformar-se-á em γ_2 (NILSSON *et al.*, 1993), resultando em uma menor resistência a corrosão localizada. O nitrogênio liberado da dissolução de Cr_2N pode atuar como elemento estabilizador da austenita e contribuir na formação de γ_2 . Kang e Lee, (2013) constataram menor teor de Cr e maior teor de Ni na γ_2 do que na γ_1 em uma

junta soldada multipasse de aço inoxidável AISI 304L utilizando o arame ER 2209. Nowacki *et al.* (2006) encontraram resultados semelhantes para a ZAC de o aço UNS S31803 soldado com arame FCW 2205-H. DENG *et al.* (2010) verificaram por EDS um menor teor de Cr na γ_2 do aço UNS S32101 envelhecido a 700°C por 168 h e maiores valores de Ni do que a γ_1 . Resultados similares foram encontrados por Garzon *et al.* (2007).

O efeito do tecimento no processo de soldagem utilizado promove um reaquecimento no metal de solda já formado submetendo essas regiões a elevadas temperaturas sendo que na borda do cordão o efeito da variação de temperatura é maior. Garzon e Ramirez, (2006) em seu trabalho de simulação verificaram que para ciclos de reaquecimento a altas temperaturas (acima de 1100°C) a composição química da γ_2 é altamente heterogênea em comparação a baixas temperaturas (abaixo de 1100°C) comparada a média da composição química da γ dos elementos Cr e N em um aço UNS S32304 soldado. A consequente dissolução posterior dos Cr_2N torna a região adjacente a γ_2 formada rica em Cr e N resultando em um perfil de composição química no que tange aos elementos Cr, Ni e N na γ_2 formada. Desta forma a presença de precipitados de Cr_2N na interface δ/γ nas amostras D5 pode justificar a formação da γ_2 , apesar de não ser observada ao microscópio ótico.

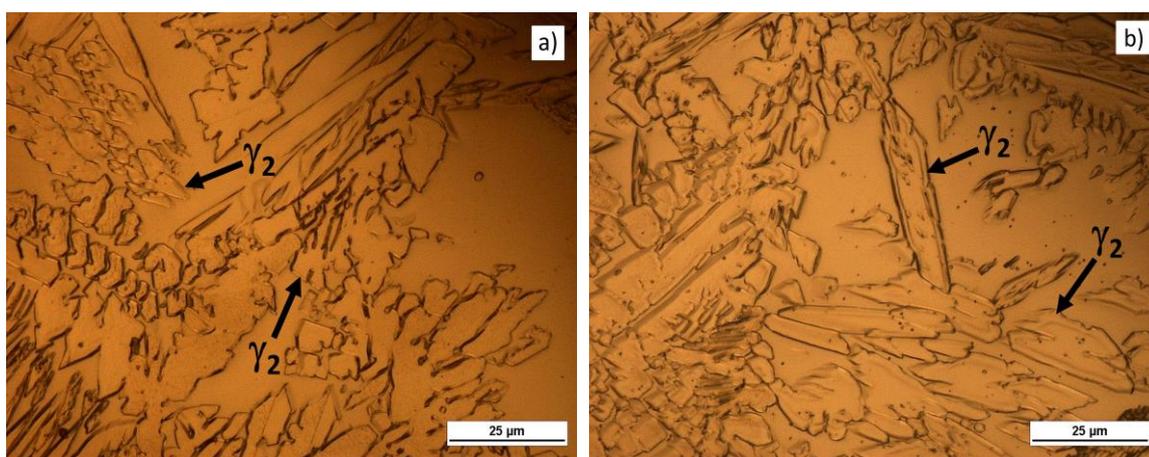


Figura 17 - Micrografia mostrando a formação de austenita secundária da amostra D5. a) interior do cordão; b) borda do cordão (3 mm da borda externa). Ataque com ácido oxálico.

5.2.3 Precipitação de Cr₂N

A Figura 18 mostra a precipitação de nitretos de cromo na ferrita para as amostras D5 e D14. Não foi observada a presença desses precipitados na amostra D23 nos aumentos obtidos por microscopia ótica.

O nitreto de cromo (Cr₂N) é uma fase secundária comum durante a soldagem de AID com alto N. Os grãos de ferrita mais grosseiros e a alta taxa de resfriamento durante a soldagem podem contribuir na precipitação de Cr₂N nos contornos do grão ou no interior da ferrita; o que explica a maior presença de desse precipitado na amostra D5. A precipitação de Cr₂N resulta em uma diminuição da resistência a corrosão localizada desses aços. Segundo Linton, (2004) a presença de Cr₂N em juntas soldadas é responsável pelo decréscimo da temperatura crítica de pites (CPT) no metal de solda dos aços duplex e superduplex.

Os nitretos de cromo se precipitam no interior da ferrita em discordâncias, inclusões e subcontornos de grão (LONDOÑO 2001; BYWATER, DYSON, 1975). Além disso, pode-se observar pela seta indicada na Figura 18 a presença de veios de precipitados. Esses aglomerados ocorrem nos subcontornos dos grãos de ferrita que são preenchidos com nitretos.

Esse tipo de precipitado também foi observado na ferrita após ensaio de corrosão na amostra D14. Chehuan *et al.* (2014) também observaram uma corrosão seletiva no interior do grão da ferrita do metal soldado após o ensaio DL-EPR e associaram isto a presença de Cr₂N de um aço duplex UNS32750 soldado com metal de adição. Tavares *et al.* (2007) também encontraram precipitados de Cr₂N em passe de raiz com TIG alimentado e atribuíram os altos valores de dureza a sua presença.

Não foram observados precipitados de Cr₂N nas bordas do cordão de nenhuma amostra, apenas na região central, na qual foi o objeto de análise de corrosão. Isso fornece um indício de que nessas regiões o ciclo térmico não foi suficiente para sua formação.

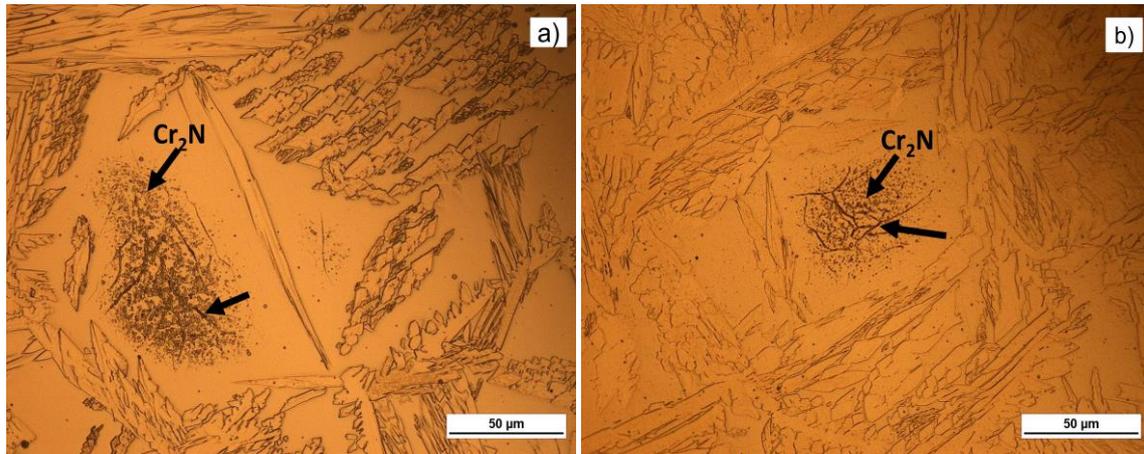


Figura 18 - Micrografia mostrando a precipitação de Cr_2N . a) amostra D5; b) amostra D14. Ácido oxálico.

5.2.4 Falta de fusão

A Figura 19 mostra a falta de fusão entre o metal de solda e o substrato da amostra D5. A ausência de união metalúrgica ocorreu na região central do cordão. Isso é resultado do baixo aporte térmico associado com essa amostra. A quantidade de energia não foi suficiente para fundir o metal de base e promover a união. Como houve um defeito de soldagem no cordão desta amostra a utilização destes parâmetros de soldagem torna-se inapropriado para revestimento.

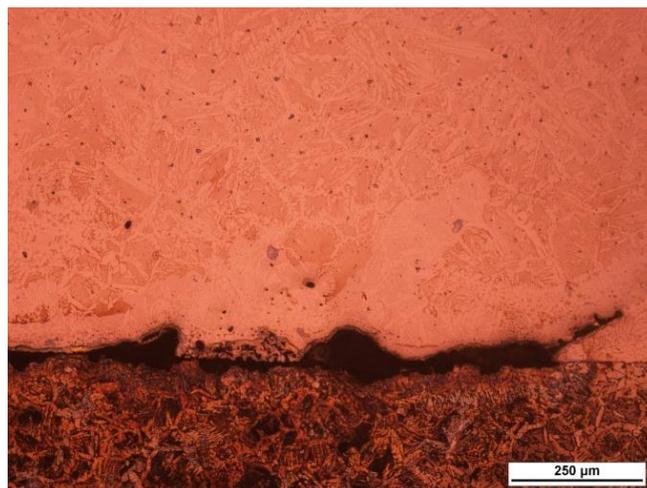


Figura 19 - Falta de fusão na interface metal de solda/metal de base da amostra D5.

5.2.5 Fração volumétrica de fases

A Tabela 9 mostra os resultados das medições de fração volumétrica de austenita na superfície de cada revestimento. Observou-se um aumento significativo nos valores de austenita com o aumento do aporte térmico. Para aços inoxidáveis duplex a proporção ideal das fases é de 1:1, porém são aceitas variações no teor de ferrita entre 30 a 70% (GUNN, 2003).

Tabela 9 - Fração de austenita por amostra.

Amostra	Diluição (%)	Austenita	
		Média (%)	Desvio Padrão
D5	4,80	47,37	3,12
D14	14,14	49,09	3,36
D23	23,66	65,58	3,73

A Figura 20 mostra a relação entre a porcentagem de austenita e diluição de cada amostra. Devido a maior quantidade de calor na poça de fusão associado à amostra com maior diluição, D23, tem-se menor taxa de resfriamento, contribuindo para a cinética da reação de formação da austenita. Fonseca *et al.* (2016) encontraram maiores teores de austenita para maiores aportes térmicos em chapas de aço inoxidável duplex SAF2205 soldadas, além de sua influência

na morfologia do metal fundido. Londoño, (2001) também verificou um aumento do teor de austenita com o aumento da energia de soldagem de aços inoxidáveis duplex.

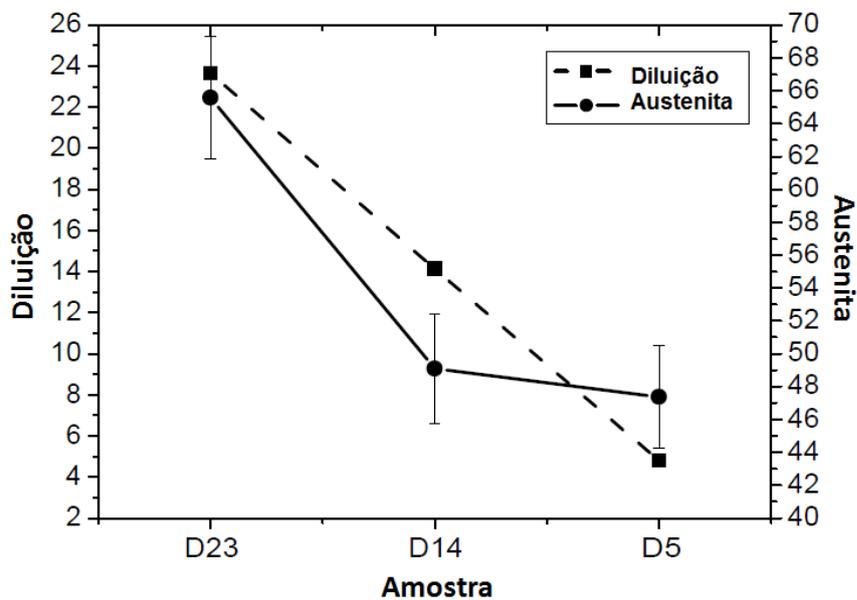


Figura 20 - Relação entre o teor de austenita e a diluição.

5.2.6 Dureza das fases austenita e ferrita

Os resultados dos ensaios de microdureza das fases austenita e ferrita são mostrados na Tabela 10. Esses resultados são mostrados graficamente na Figura 21.

Tabela 10 - Relação entre a diluição e a dureza Vickers das fases austenita e ferrita (HV).

Amostra	Fase	Média	Desvio padrão
D5	Austenita	212,84	21,01
	Ferrita	216,92	15,72
D14	Austenita	214,04	12,16
	Ferrita	205,67	15,35
D23	Austenita	200,39	14,04
	Ferrita	189,14	12,61

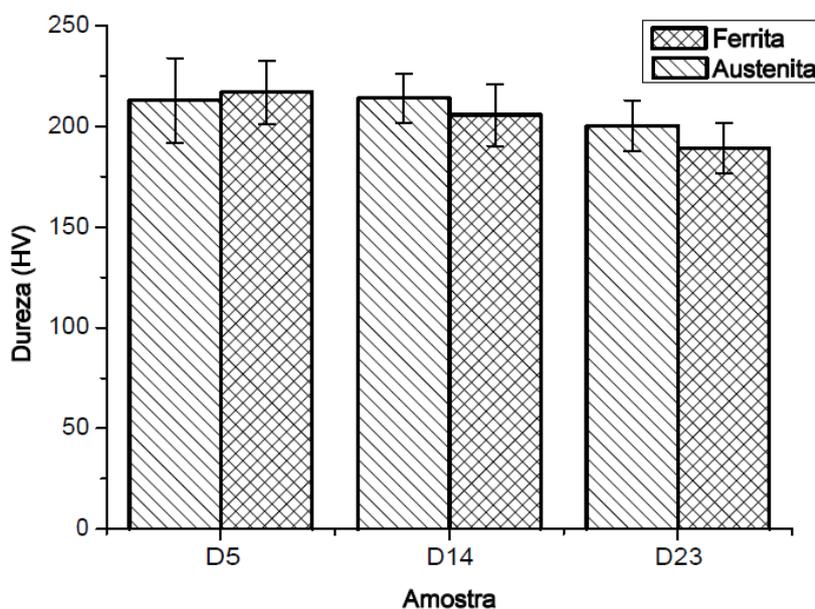


Figura 21 - Perfil de dureza da austenita nas diferentes amostras.

Não foi observado uma diferença significativa de dureza da ferrita e da austenita entre as amostras nas diferentes diluições. Os resultados do ensaio de microdureza se encontram no ANEXO B.

5.3 ANÁLISE DOS ENSAIOS DOS ENSAIOS DL-EPR

5.3.1. Condições de otimização dos ensaios de DL-EPR

A solução constituiu-se de 33% de ácido sulfúrico H_2SO_4 com variações na concentração de ácido clorídrico HCl de 0,3 a 0,7% em volume e taxa de varredura de 0,5 a 4,0 mV/s. Verificou-se que a concentração do depassivador e da taxa de varredura influenciaram significativamente nos resultados dos ensaios.

5.3.2. Influência da concentração de ácido clorídrico (HCl)

A Figura 22 mostra o efeito da concentração do depassivador nos resultados do ensaio DL-EPR para diferentes concentrações de HCl e taxa de varredura de 1,5 mV/s. Observou-se um aumento da razão I_r/I_a com o aumento na concentração de HCl (DENG *et al.* 2010; GONG *et al.*, 2010). Nota-se que valores menores do que 0,3% de HCl resultam em I_r/I_a abaixo de 1% para todas as amostras. Esses baixos valores são resultado de baixas correntes de reativação mostrando uma reduzida sensibilidade na detecção de regiões empobrecidas de cromo. Para $I_r/I_a > 1\%$ as correntes de reativação ficam mais evidentes e torna possível a análise da resistência à corrosão localizada de cada amostra. Observa-se ainda uma tendência a estabilização dos valores de I_r/I_a para valores maiores do que 0,5% de HCl.

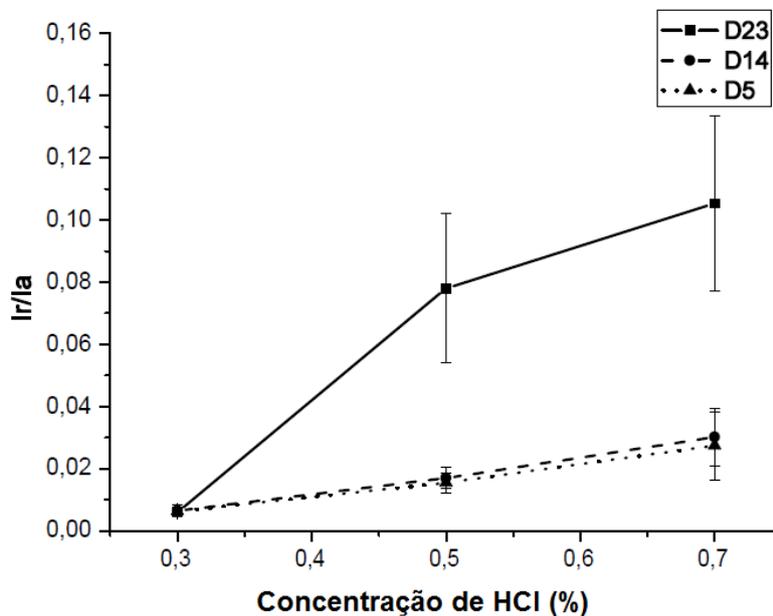


Figura 22 - Efeito da concentração de HCl nos ensaios DL-EPR (33% H₂SO₄ + x% HCl e $dE/dt = 1,5$ mV/s).

De acordo com os resultados, para o valor de taxa de varredura de 1,5 mV/s, o valor mais apropriado para a resposta do ensaio DL-EPR foi uma concentração 0,5% de HCl, pois a partir desta concentração há uma tendência à estabilização da relação I_r/I_a . Além disso, nota-se uma diferença suficiente nos resultados para fazer a análise da resistência à corrosão localizada entre as amostras. A amostra com diluição de 23,66% mostrou maiores valores de pico de corrente de reativação, enquanto a amostra com 4,88% de diluição a menor para todos os valores de concentração de HCl.

5.3.3. Influência da taxa de varredura

Os ensaios de DL-EPR foram realizados para taxas de varredura de 0,5, 1,5, 2,5, e 4,0 mV/s nas amostras.

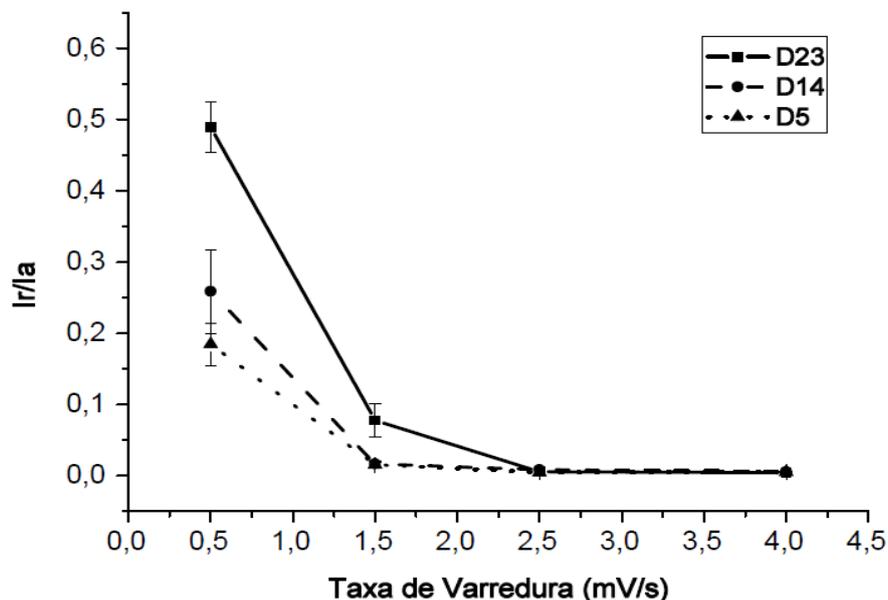


Figura 23 - Efeito da taxa de varredura nos ensaios DL-EPR (33% H₂SO₄ + 0,5% HCl e $dE/dt = x$ mV/s).

A Figura 23 ilustra o efeito da taxa de varredura nos ensaios DL-EPR para uma solução de 33% H₂SO₄ + 0,5% HCl. Podemos observar uma diminuição significativa nos valores I_r/I_a com o aumento da taxa de varredura, o que foi observado na literatura (HONG *et al.* 2013; GONG *et al.*, 2010). Nota-se ainda que para valores $dE/dt \geq 2,5$ mV/s, o grau de sensibilização I_r/I_a é menor do que 1% e apresentam enorme variação no comportamento das diferentes amostras, demonstrando que esses valores de taxa de varredura não são apropriados para uma análise criteriosa da suscetibilidade a corrosão localizada. Isso é resultado de baixos valores de pico de corrente de reativação, devido à utilização de elevadas taxas de varredura, as quais podem alterar a cinética de dissolução do filme nas regiões empobrecidas de cromo tornando a técnica DL-EPR pouco sensível na detecção dessas regiões, conseqüentemente pouco confiável. Então valores obtidos nos ensaios com $dE/dt \geq 2,5$ mV/s foram desconsiderados. Pode ser observado ainda que a amostra D23 apresentou valores de $I_r/I_a \geq 5\%$ para $dE/dt \leq 1,5$ mV/s. Para as mesmas condições as demais amostras resultaram em valores abaixo de 3%.

5.3.4. Condições ótimas e reprodutividade

As condições do ensaio DL-EPR mostraram-se eficientes na análise de corrosão localizada da liga UNS 39209 depositada por soldagem TIG. A Tabela 11 mostra uma comparação entre os valores de I_r/I_a nas condições operacionais para KSCN e NaCl, e HCl obtidas dos resultados dos ensaios realizados nas amostras.

Tabela 11 - Influência do depassivador nos ensaios DL-EPR.

Amostra	Avaliação qualitativa do grau de sensitização usando metalografia	33% H ₂ SO ₄ + 0,5% HCl $dE/dt = 1,5\text{mV/s}$		33% H ₂ SO ₄ + 0,7% HCl $dE/dt = 1,5\text{mV/s}$		2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN + 0,5 NaCl $dE/dt = 1,67\text{mV/s}$	
		I_r/I_a	Desvio Padrão	I_r/I_a	Desvio Padrão	I_r/I_a	Desvio Padrão
D5	Não sensitizado	0,015	0,003	0,027	0,011	0,006	0,0002
D14	Baixa sensitização	0,017	0,003	0,030	0,009	0,017	0,0096
D23	sensitizado	0,078	0,024	0,105	0,028	0,054	0,0188

A escolha do HCl como depassivador se mostrou mais eficiente e garante maior sensibilidade na detecção de regiões empobrecidas de cromo, o que está de acordo com resultados de alguns pesquisadores (GONG *et al.*, 2010; DENG *et al.* 2010; AMADOU *et al.* 2004). Lopez *et al.* (1997) avaliaram o aço inoxidável duplex UNS S31803 em diferentes condições de tratamento térmico para a solução 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl e considerou que para os valores de $I_r/I_a > 5\%$ o material seria classificado como sensitizado. Se esse valor é tomado como referência haveria a possibilidade da amostra D23 estar sensitizada para a solução contendo KSCN e NaCl como depassivadores. Por outro lado, a amostra D5 apresentou $I_r/I_a = 0,6\%$ na mesma solução, e para solução com o depassivador HCl foram obtidos valores como $I_r/I_a = 2,7\%$ sem ataque na matriz, como será visto mais adiante. Valores de $dE/dt \leq 1,5\text{ mV/s}$ podem ser utilizados como parâmetro de interesse para materiais com baixa sensitização, porém o tempo de exposição ao eletrólito é maior devido a menor taxa de varredura. Nessas condições, o ensaio eletroquímico pode exibir um

segundo pico na curva de reativação que pode ser resultado de pites na austenita ou corrosão uniforme (AMADOU *et al.*, 2004).

5.3.5. Avaliação de regiões empobrecidas de cromo

Na Figura 24 verifica-se uma variação significativa nos valores de I_r/I_a entre as amostras para $dE/dt = 1,5$ mV/s para as diferentes concentrações de HCl. Nesse caso a taxa de varredura e a concentração do depassivador HCl tornou o ensaio DL-EPR sensível o suficiente para se observar uma diferença na relação I_r/I_a entre as amostras. A Figura 25 mostra a relação I_r/I_a nas diferentes condições de diluição e concentração de HCl para taxa $dE/dt = 2,5$ mV/s. Observa-se que para esse valor de taxa de varredura não é possível verificar uma variação de I_r/I_a entre as amostras para diferentes valores de HCl. Isso mostra que taxas $dE/dt \geq 2,5$ mV/s não permitem que a cinética de dissolução do filme passivo possa se manifestar em todas as regiões empobrecidas de cromo, tornando-se pouco sensível na detecção dessas regiões.

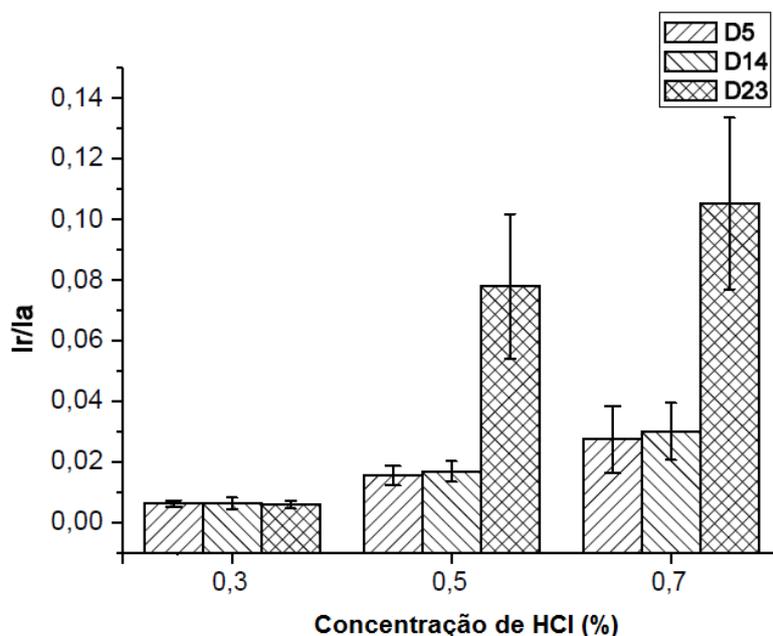


Figura 24 - Efeito da concentração de HCl para $dE/dt = 1,5$ mV/s.

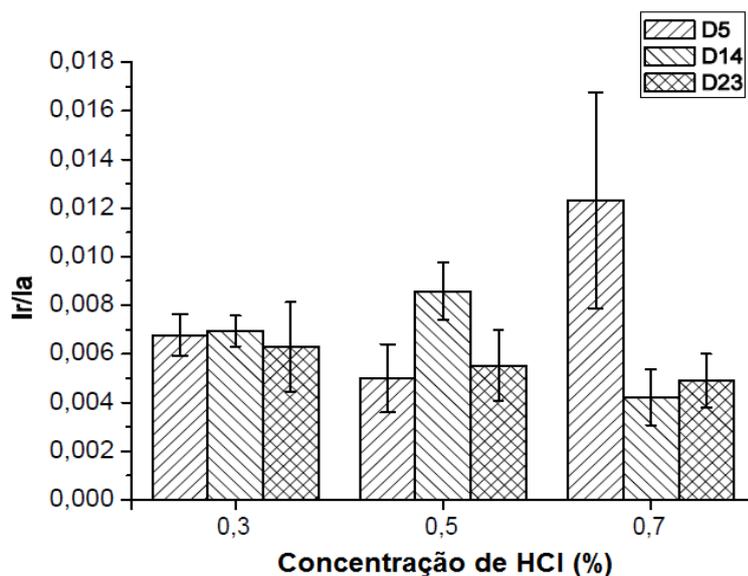


Figura 25 - Efeito da concentração de HCl para $dE/dt = 2,5$ mV/s.

A Tabela 12 mostra valores de I_r/I_a médios de 0,015, 0,017 e 0,078 para $dE/dt = 1,5$ mV/s e 0,5% de HCl para as amostras D5, D14 e D23 respectivamente. Na mesma tabela também encontramos os resultados de A_r/A_a médios dos ensaios. Isso mostra uma menor resistência à corrosão localizada para a amostra com maior diluição e maior teor de austenita.

Tabela 12 - Valores de I_r/I_a nas diferentes amostras e concentração de HCl para $dE/dt = 1,5$ e 2,5 mV/s

Amostra	HCl (%)	Taxa de varredura							
		1,5 mV/s				2,5 mV/s			
		Média		Desvio padrão		Média		Desvio padrão	
I_r/I_a	A_r/A_a	I_r/I_a	A_r/A_a	I_r/I_a	A_r/A_a	I_r/I_a	A_r/A_a		
D5	0,5	0,015	0,012	0,003	0,005	0,005	0,005	0,001	0,001
	0,7	0,027	0,020	0,011	0,006	0,012	0,014	0,004	0,006
D14	0,5	0,017	0,016	0,003	0,005	0,009	0,013	0,001	0,009
	0,7	0,030	0,021	0,009	0,008	0,004	0,005	0,001	0,001
D23	0,5	0,078	0,048	0,024	0,011	0,006	0,009	0,001	0,001
	0,7	0,105	0,075	0,028	0,006	0,005	0,005	0,001	0,001

As Figuras 26 a 31 mostram as micrografias e as curvas dos ensaios DL-EPR para 0,5 e 0,7% de HCl e 0,5 e 1,5 mV/s de taxa de varredura para as amostras nas diferentes condições de diluição. Os ensaios para todos os casos apresentaram um potencial de circuito aberto em aproximadamente $-350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e um “ombro” em um potencial próximo a $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, indicado pela seta tracejada, para a curva de ativação. A seta pontilhada indica um segundo pico na curva de reativação, tanto para taxa de varredura de 0,5 mV/s quanto para 1,5 mV/s e concentrações de 0,5 e 0,7% de HCl. As setas contínuas indicam o sentido da varredura do ensaio. Sugere-se que a presença desses picos de corrente consiste na presença de fases com composições químicas diferentes. Resultados semelhantes foram encontrados por Cihal e Stefec (2001) para aços austenomartensíticos.

Observa-se a presença de um ombro nas curvas de ativação em todas as condições de ensaio. Tsai e Chen (2007) também notaram a presença de dois picos de corrente na curva de ativação em um aço inoxidável duplex 2205 em solução de $2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M HCl}$ e atribuíram a presença desses picos à dissolução da austenita, para potenciais mais positivos, e a dissolução da ferrita para potenciais mais negativos. Através de um método de dissolução preferencial os mesmos autores puderam comprovar que os picos de corrente nas curvas de ativação são de fato a dissolução da austenita e da ferrita. Segundo os autores isso pode ocorrer em aços inoxidáveis duplex devido à diferença de composição química entre as fases presentes.

Nota-se que não há variação significativa no pico da corrente de ativação para $dE/dt = 1,5 \text{ mV/s}$ e $dE/dt = 0,5 \text{ mV/s}$ nas diferentes amostras para a mesma concentração de HCl com valores na ordem de 10^{-3} . Nas mesmas figuras, observa-se uma variação significativa das correntes de reativação para as mesmas condições com valores no intervalo de corrente da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} . Para as condições de $dE/dt = 1,5 \text{ mV/s}$ e 0,5 e 0,7% de HCl os picos nos valores de corrente de reativação demonstram a existência de regiões empobrecidas de cromo.

A Figura 26 mostra os resultados da amostra D5 para taxas de varredura de 0,5 mV/s e 1,5 mV/s e uma concentração de 0,5% de HCl. Observa-se na

Figura 26(a) presença de cavidades nos contornos do grão austenítico resultante do ensaio. Na Figura 26(c) observa-se uma dissolução preferencial da γ_2 sem a presença de pites na ferrita ou na austenita.

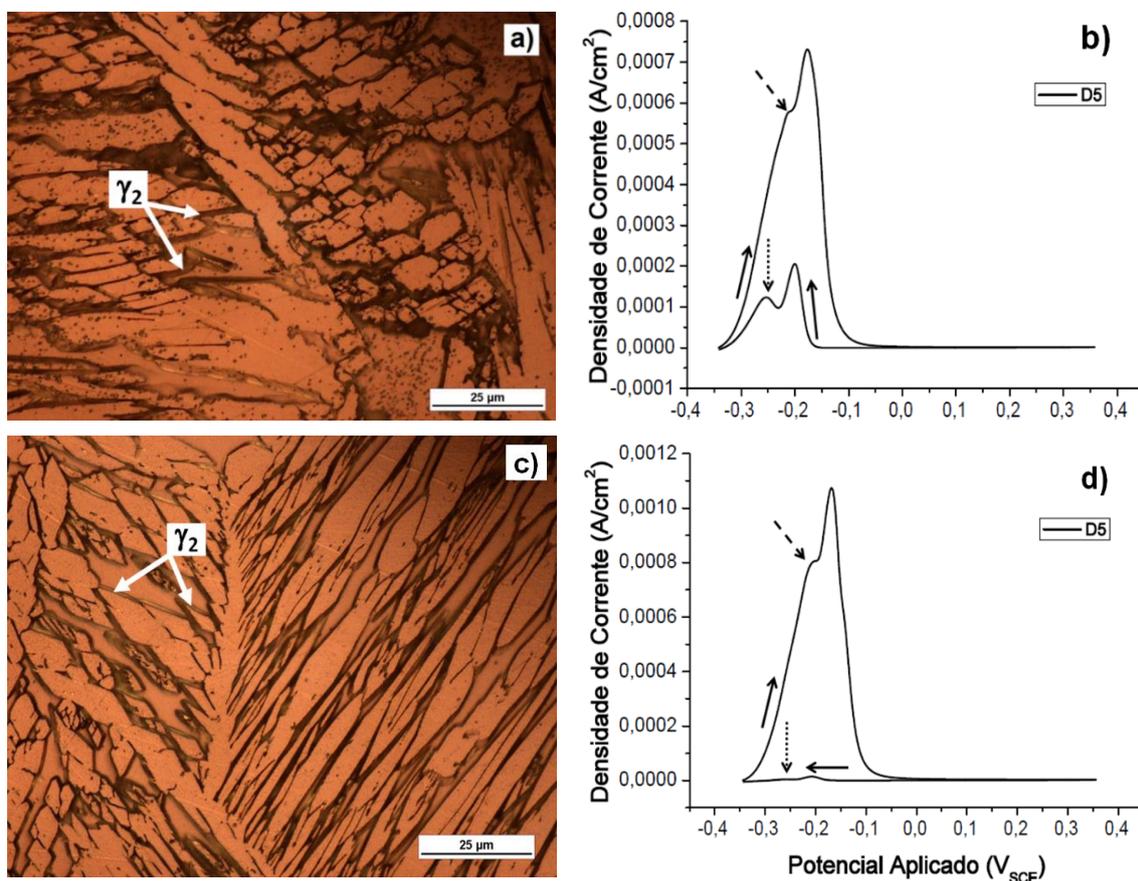


Figura 26 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D5 para 0,5% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.

Como foi mostrado na Figura 17 houve a formação de γ_2 a partir da austenita existente. Essa cavidade está associada à dissolução preferencial da γ_2 . Essa dissolução está relacionada ao primeiro pico de corrente na curva de reativação no potencial de aproximadamente -200 mV_{SCE}, ilustrada nas curvas correspondentes das Figuras 26(b) e (d). As mesmas figuras mostram um segundo pico na curva de reativação, indicada pela seta pontilhada. Este segundo pico corresponde à dissolução da ferrita no potencial de aproximadamente -250 mV_{SCE}. Gong *et al.* (2010) associaram o aumento dos valores de I_r/I_a também a presença de γ_2 em um aço duplex UNS S31803.

Chehuan *et al.* (2014) também observaram uma corrosão localizada mais intensiva na austenita secundária formada em uma junta soldada de um aço inoxidável duplex após ensaio DL-EPR. O efeito deletério da presença da austenita secundária na resistência a corrosão localizada pode ser evitado mediante a adequação do procedimento de soldagem.

Como foi visto, a γ_2 possui composição química diferente do que a austenita e a ferrita, sendo menos nobre em relação a elas. Além disso, a área exposta ao eletrólito da γ_2 é significativamente menor do que a soma das áreas da austenita e da ferrita, o que pode contribuir para uma dissolução preferencial tornando a γ_2 anódica com relação à ferrita e a austenita.

A Figura 27 mostra os resultados da amostra D14 para taxas de varredura de 0,5 mV/s e 1,5 mV/s e uma concentração de 0,5% de HCl. Observa-se um início de ataque da ferrita e da austenita. Esse fato pode ser verificado nas curvas DL-EPR correspondentes da Figura 27(b) e (d) pela presença de dois picos de corrente de reativação. Tsai e Chen (2007) investigaram o efeito da solução 2M H₂SO₄ + 0.5 M HCl e HNO₃ na dissolução das fases austenita e ferrita para o aço inoxidável duplex 2205. Os autores observaram que para a solução com HCl o pico de corrente em potencial mais negativo corresponde a dissolução da ferrita, e para potencial mais positivo a dissolução da austenita para a curva de ativação. Lee, Jeon e Park (2013) também observaram a presença de dois picos nas curvas de polarização de um aço inoxidável superduplex submetido a diferentes condições de tratamentos térmicos e associaram isso a dissolução das fases ferrita e austenita em uma solução de H₂SO₄ + HCl.

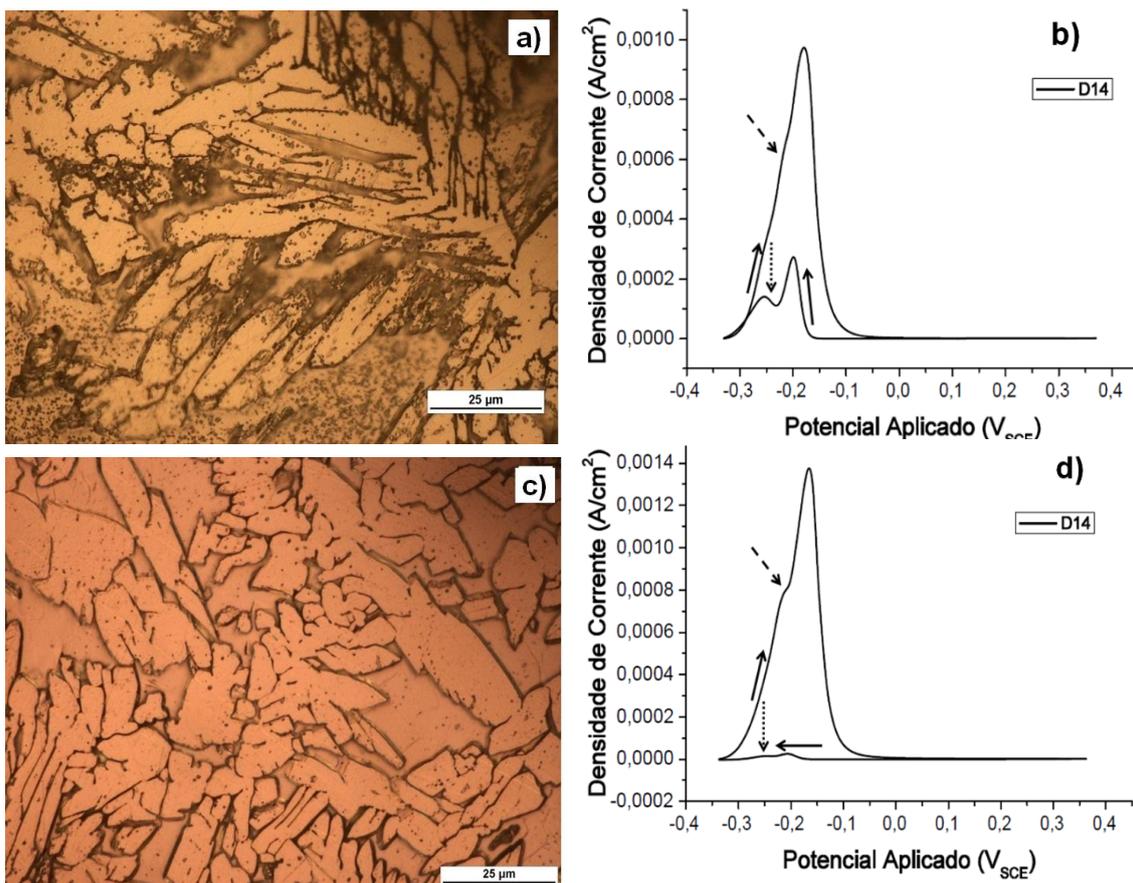


Figura 27 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D14 para 0,5% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.

Se para a curva de ativação foram observados dois picos de corrente que se referem a ferrita e a austenita, os picos de corrente na curva de reativação podem corresponder a dissolução de regiões empobrecidas de cromo das duas fases, o primeiro pico para a fase austenita, em um potencial de aproximadamente -200 mV_{SCE}, e o segundo pico a ferrita, em aproximadamente -250 mV_{SCE}. Foi observado nas Figuras 27(a) e (c) que não houve a presença de cavidades como na amostra D5 demonstrando a ausência de γ_2 o que contribui que os picos na curva de reativação correspondem a ferrita e a austenita.

A Figura 28 mostra os resultados da amostra D23 para uma taxa de varredura de $0,5$ mV/s e $1,5$ mV/s e uma concentração de $0,5\%$ de HCl.

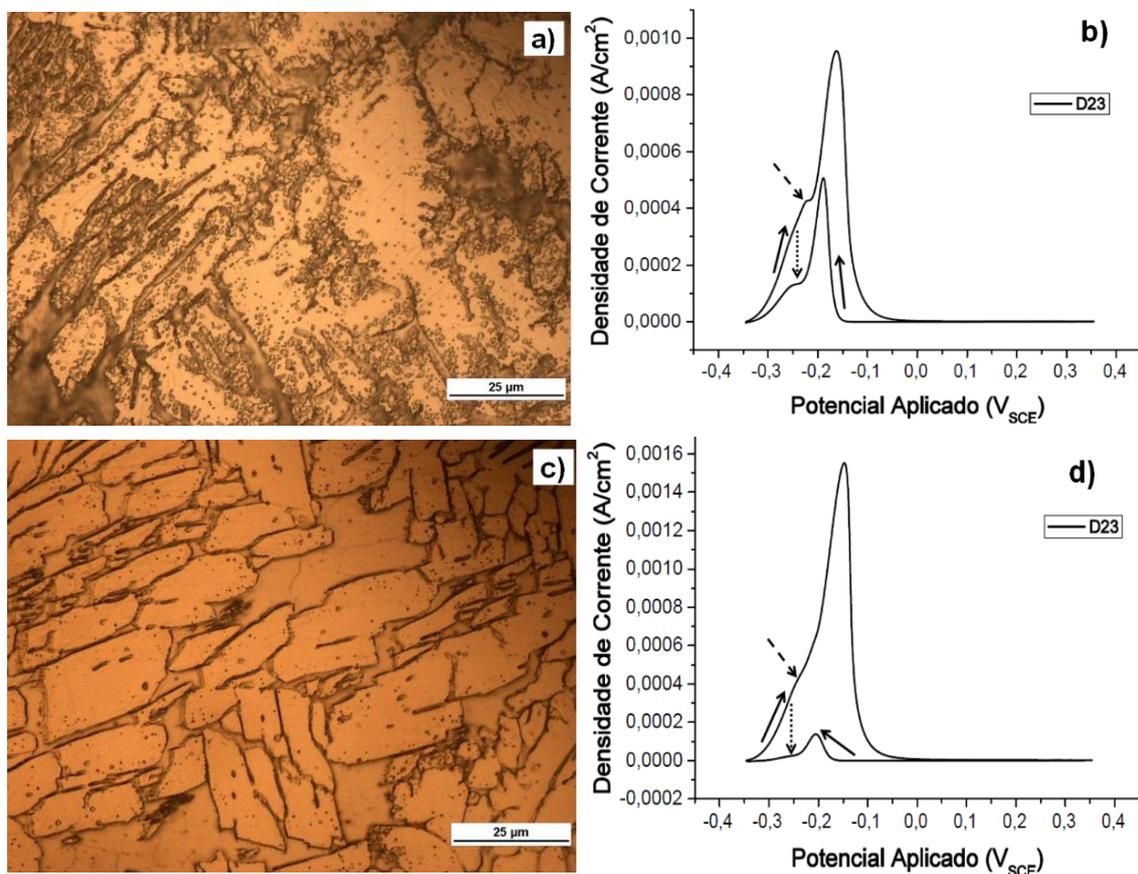


Figura 28 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D23 para 0,5% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.

As micrografias da amostra D23 após ensaio são mostradas nas Figuras 28(a) e (c). Observa-se a presença de pontos na ferrita e na austenita resultante do ensaio. Esses pontos se apresentam de forma mais destacada do que na amostra D14. Isso pode ser observado nas curvas DL-EPR correspondentes das Figuras 28(b) e (d) pela presença de dois picos de corrente nas curvas de reativação. Também não são observadas as cavidades presentes na amostra D5 após o ensaio. Lo *et al.* (2006) estudaram o efeito da composição química da solução de H_2SO_4/HCl na dissolução preferencial das fases austenita e da ferrita do aço inoxidável duplex 2205. Os autores observaram a presença de dois picos nas curvas de polarização na transição ativa passiva e associaram o pico de potencial mais negativo a dissolução da ferrita e o pico de potencial

mais positivo a da austenita. Tsai e Chen (2007) também associaram a presença dos dois picos na curva de polarização à dissolução das fases austenita e ferrita. Da mesma maneira que para a amostra D14 os picos na curva de ativação correspondem à dissolução da ferrita e da austenita e os picos na curva de reativação se referem à dissolução preferencial de regiões empobrecidas de cromo nas mesmas fases, sendo que o primeiro potencial em aproximadamente $-200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ corresponde a austenita, e o segundo pico a ferrita, em aproximadamente $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$.

Similarmente para a curva de ativação para a curva de reativação os picos de corrente correspondem à dissolução da austenita e da ferrita ou da austenita secundária. Wu e Tsai (2003) constataram também a presença de dois ou três picos de corrente atribuindo isso a ocorrência da corrosão na matriz, intergranular e pites em uma liga 600.

A Figura 29 mostra os resultados da amostra D5 para taxas de varredura de $0,5 \text{ mV/s}$ e $1,5 \text{ mV/s}$ e uma concentração de $0,7\%$ de HCl. Observa-se a presença de cavidades nas micrografias mostradas na Figura 29(a) e (c) e a ausência de pites na ferrita e na austenita para uma taxa de varredura de $1,5 \text{ mV/s}$. Como foi explicado anteriormente essas cavidades são resultado da dissolução da γ_2 . Nota-se ainda a presença de nitretos de cromo como mostra a Figura 29(c).

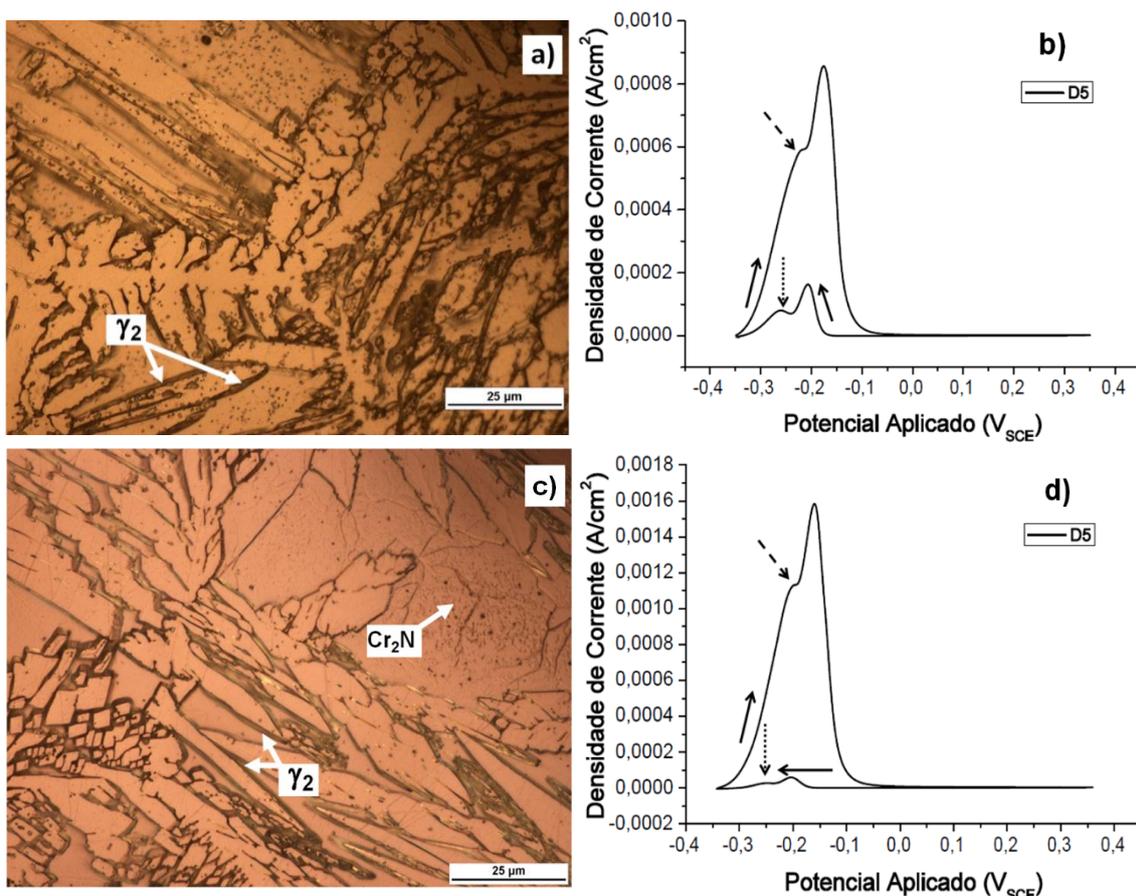


Figura 29 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D5 para 0,7% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.

A Figura 30 mostra os resultados da amostra D14 para taxas de varredura de 0,5 mV/s e 1,5 mV/s para uma concentração de 0,7% de HCl. Observa-se a ausência de cavidades, o que mostra que não há a presença de γ_2 na amostra. Uma taxa de varredura de 0,5 mV/s torna o ensaio muito agressivo com severo ataque da ferrita e da austenita, como podemos ver na Figura 30(a), que é resultado do baixo valor na taxa de varredura. O ataque mais intensivo das fases, quando comparado com a concentração de 0,5% de HCl para mesma taxa de varredura, é resultado da maior concentração de HCl. A presença dos picos nas curvas DL-EPR corresponde a dissolução da ferrita e da austenita.

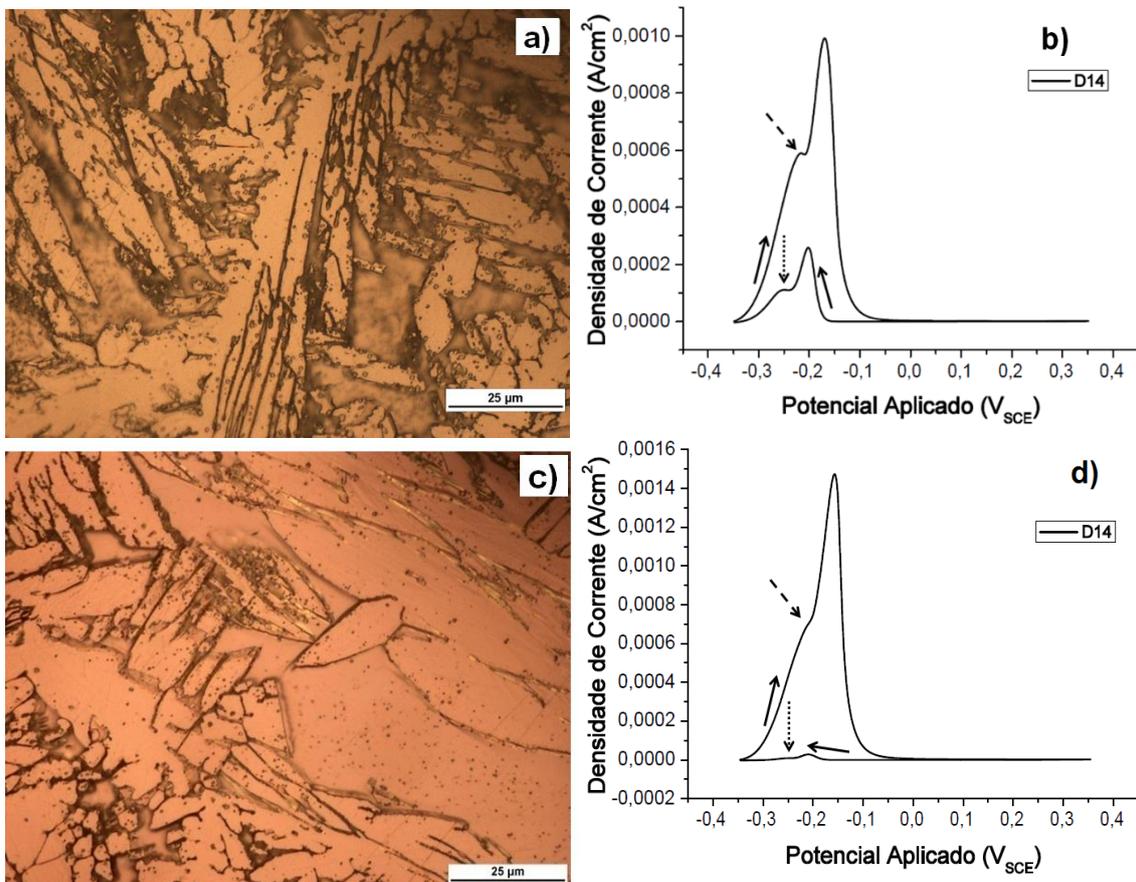


Figura 30 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D14 para 0,7% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.

A Figura 31 mostra os resultados da amostra D23 para taxas de varredura de 0,5 mV/s e 1,5 mV/s para uma concentração de 0,7% de HCl. Observa-se um ataque mais intensivo da ferrita e da austenita para a concentração de 0,7% de HCl, quando comparado com a concentração de 0,5% de HCl. A presença dos picos nas curvas DL-EPR mostradas na Figura 31(b) e (d) correspondem a dissolução da ferrita e da austenita.

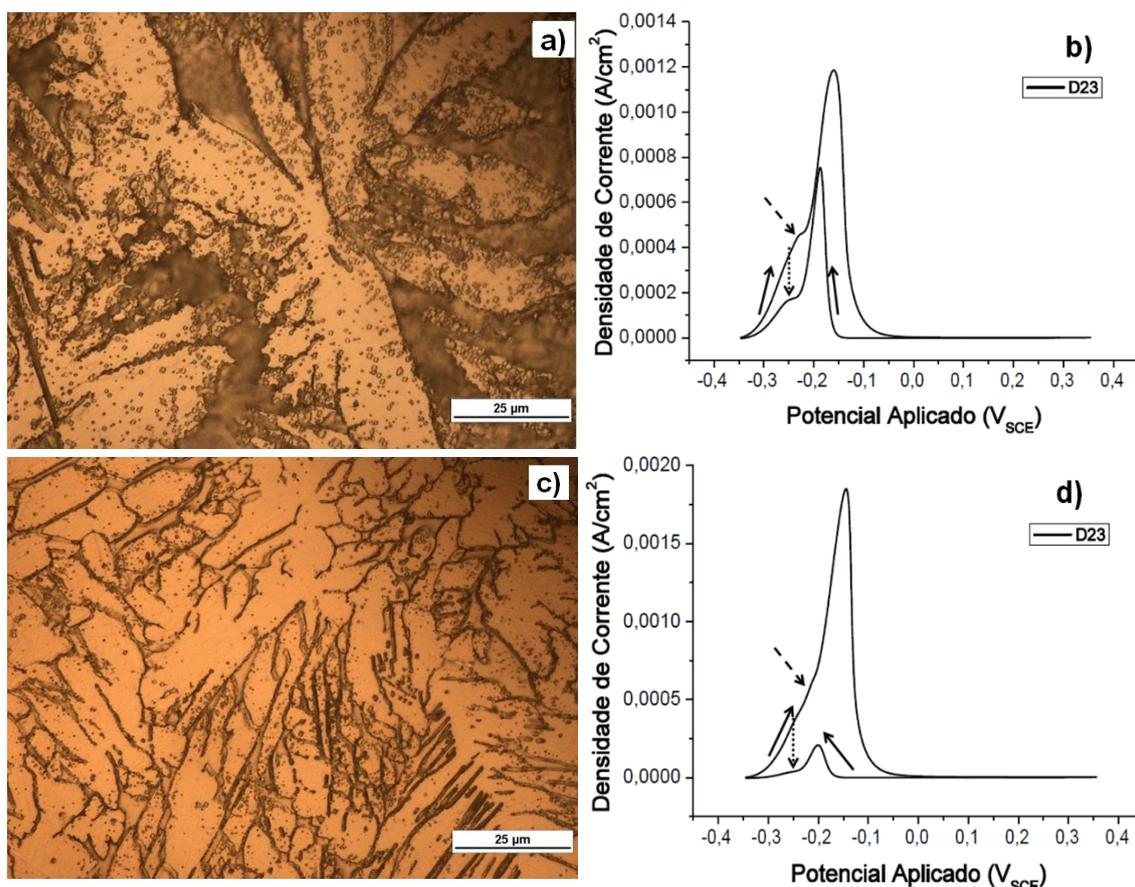


Figura 31 - Micrografia e curva DL-EPR da amostra D23 para 0,7% de HCl: a) e b) $dE/dt = 0,5$ mV/s; c) e d) $dE/dt = 1,5$ mV/s.

A Figura 32 mostra as curvas de reativação das amostras D5, D14 e D23 pra 0,5% de HCl e 1,5 mV/s de taxa de varredura. Nota-se um aumento no valor do pico de corrente da amostra D5 para a amostra D23 e uma notável diferença no valor do pico de corrente para a amostra D23, o que mostra uma menor resistência à corrosão localizada desta amostra, comparada com as demais amostras.

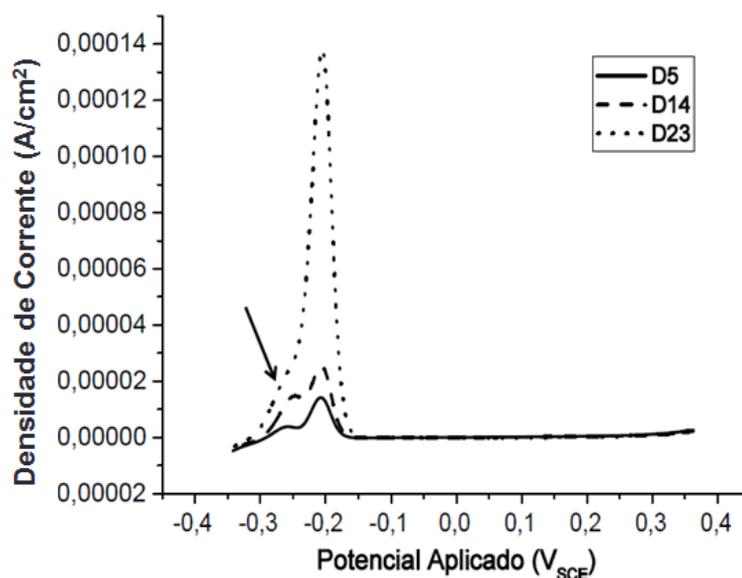


Figura 32 - Curvas de reativação para as amostras D5, D14 e D23 para $dE/dt = 1,5$ mV/s e 0,5% de HCl.

Como vimos anteriormente, a amostra D23 possui maior teor de austenita do que as amostras D5 e D14. O íntimo contato entre essas fases associado ao fato de elas possuírem composição química diferentes pode ocorrer efeito galvânico. Nos aços inoxidáveis duplex as fases austenita e ferrita produzem numerosas células galvânicas quando expostas a solução ácida.

Para a amostra D23 os maiores valores da relação I_r/I_a são resultado do maior teor de austenita. Tan *et al.* (2009) observaram menores valores de PREN para a austenita quando aumenta seu teor na liga para o aço inoxidável UNS S32750 submetido a tratamento térmico. Resultados semelhantes foram encontrados por Ha *et al.* (2014), Hwang e Park (2009) e Garfia-Mesias, Sykes e Tuck (1996). Yang *et al.* (2011) avaliaram a zona afetada pelo calor do aço inoxidável duplex 2205 submetido a soldagem e observaram que a austenita intragranular possui valor de PREN menor do que a austenita Widmanstätten e austenita Alotrimórfica. Isso também pode explicar o maior pico de corrente na curva de reativação da amostra D23, pois nela a austenita intragranular se apresenta em maior teor do que nas demais amostras. Sugere-se ainda que ao atingir o potencial de dissolução da austenita a ferrita se encontra ainda intacta não havendo o efeito de área na dissolução da austenita. Ao se atingir o

potencial de dissolução da ferrita esta fase se torna anódica e surge então o efeito de área sobre a ferrita.

As Figuras 26(b), 27(b) e 28(b) mostram as curvas DL-EPR para as amostras D5, D14 e D23 respectivamente para uma concentração de HCl de 0,5% e $dE/dt = 0,5$ mV/s. Observa-se os significativos valores dos picos das correntes de reativação quando comparado, para as mesmas condições, a $dE/dt = 1,5$ mV/s (Figuras 26(d), 27(d) e 28(d)). Verifica-se que para essa taxa de varredura os picos são mais bem definidos tanto para 0,5% quanto para 0,7% de HCl. Além disso, o pico em aproximadamente -200 mV_{SCE} é mais bem definido na amostra D23 do que nas demais. Nota-se ainda, um segundo pico na curva de reativação em aproximadamente -250 mV_{SCE} de forma notável. Isso pode ser verificado pelas micrografias correspondentes nas Figuras 26(a), 27(a) e 28(a) pelo severo ataque das fases austenita e ferrita. Amadou *et al.* (2004) observou um ataque na austenita para menores taxas de varredura e associou isso à formação de pites, utilizando HCl como depassivador em um aço UNS S31250 submetido a tratamento térmico.

As Figuras 29(b), 30(b) e 31(b) mostram as curvas de DL-EPR para 0,7% de HCl e $dE/dt = 0,5$ mV/s. Os valores dos picos de corrente das curvas de reativação são ainda maiores do que para 0,5% de HCl. Isso é observado pelas micrografias das Figuras 29(a), 30(a) e 31(a) correspondentes mostrando o severo ataque da ferrita e na austenita.

Como foi observado, ocorre a dissolução da ferrita e da austenita durante o ensaio DL-EPR, que está relacionada com os picos de corrente de ativação e de reativação. Observa-se que o potencial associado aos picos de corrente de reativação são diferentes do potencial dos picos de corrente na curva de ativação. O autor sugere que isso se deve ao fato de que durante o ensaio ao se atingir a região passiva, nas regiões empobrecidas de cromo, as camadas passivas das diferentes fases adquirem características diferentes alterando a cinética de dissolução.

Os resultados neste trabalho confirmam a utilidade da técnica DL-EPR na avaliação quantitativa do grau de sensitização de aços austenoferríticos

depositados por soldagem. Esses resultados mostram que a técnica DL-EPR é fortemente dependente do eletrólito e da taxa de varredura utilizados no ensaio. As densidades de corrente das curvas de reativação são significativamente dependentes do tipo e da concentração de depassivador. Durante a varredura anódica o depassivador leva a ruptura do filme passivo onde a camada é mais fraca e a consequente dissolução de regiões empobrecidas de cromo. Isso explica porque a densidade de corrente anódica aumenta substancialmente com a concentração do depassivador HCl. Em todos os casos quando ocorre o aumento na concentração de HCl a relação I_r/I_a estabiliza e inicia-se a depassivação da austenita e da ferrita.

A utilização do HCl como depassivador se mostrou sensível na detecção da corrosão localizada. Os resultados mostram que para $dE/dt = 1,5$ mV/s, tanto uma concentração de 0,5% quanto para 0,7% de HCl, não houve ataque na austenita e na ferrita para a amostra D5, porém para as amostras D14 e D23 ocorreu uma dissolução da ferrita e da austenita para ambas as concentrações do depassivador. Para todas as amostras o valor de taxa de varredura de 0,5 mV/s resultou na depassivação da austenita e da ferrita. Desta forma os valores de concentração do depassivador e a taxa de varredura mais apropriada foram 0,5% de HCl e 1,5 mV/s respectivamente.

Não foi observado a presença de fase sigma nas amostras. Apesar de amostra D5 apresentar a presença de austenita secundária e nitretos de cromo a amostra D23 apresentou maior relação I_r/I_a . Sugere-se que o efeito da dissolução da austenita secundária é menor do que o efeito do aumento do teor de austenita na amostra D23 nos resultados do ensaio.

6. CONCLUSÕES

As condições ótimas dos ensaios DL-EPR para a avaliação do grau de sensitização do aço UNS 39209 depositado sobre aço carbono pelo processo TIG baseado na reprodutividade e sensibilidade na detecção de regiões empobrecidas de cromo se mostrou eficiente. Os resultados desta pesquisa sugerem as seguintes conclusões:

- Esta metodologia adotou a solução 33% H_2SO_4 + 0,5% HCl em volume, e uma taxa de varredura de 1,5 mV/s como condições ótimas para avaliação da corrosão localizada do revestimento.
- Para taxas de varredura de 0,5 mV/s foram observados picos de corrente nas curvas de reativação mais bem definidos do que para valores de taxas maiores, tanto para 0,5% quanto para 0,7% de HCl. Além disso, o pico em aproximadamente -200 mV_{SCE} apresenta-se mais definido na amostra de maior diluição do que nas demais amostras para ambas as concentrações do depassivador.
- A técnica DL-EPR se mostrou simples, rápida e econômica sendo recomendada para a avaliação quantitativa da suscetibilidade a corrosão localizada de revestimentos de aços inoxidáveis duplex por soldagem, em especial o aço UNS 39209.
- Foi observado a precipitação de Cr_2N no interior da ferrita (δ) na amostra com menor diluição e diluição intermediária.
- Não houve variação significativa na dureza das fases ferrita (δ) e austenita (γ) entre as amostras nas diferentes diluições.
- Foi observado a formação de austenita secundária (γ_2) a partir da austenita existente (γ_1) na amostra de menor diluição. Esta fase se apresentou em maior teor nas bordas do cordão onde o efeito da variação de temperatura foi maior devido o tecimento do processo de soldagem. Foi observado um ataque preferencial desta fase após o ensaio resultando em uma diminuição da resistência à corrosão localizada da amostra.

- O grau de suscetibilidade a corrosão intergranular, isto é, a deterioração do filme passivo, é causado por regiões empobrecidas de cromo. A presença de Cr_2N na ferrita resultou na dissolução preferencial no contorno do precipitado reduzindo a resistência a corrosão localizada.
- Os parâmetros de soldagem influenciam diretamente na geometria do cordão e no grau de diluição. O maior aporte térmico resulta em um aumento no teor de austenita na amostra de maior diluição, resultando em um possível efeito galvânico e uma redução no PRE da austenita, e uma diminuição mais acentuada na resistência a corrosão localizada.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a resistência à corrosão localizada das amostras por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Realizar uma investigação das fases precipitadas por microscopia eletrônica de varredura.

Determinar os potenciais de dissolução das fases ferrita e austenita utilizando o método de dissolução preferencial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADOU, T., BRAHAM, C., SIDHOM, H. **Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test Optimization in Checking of Duplex Stainless Steel Intergranular Corrosion Susceptibility**. Metallurgical and materials transactions, v.35A, p. 3499-3513, 2004.

ATAMERT, S.; KING, J.E. **Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal**. Acta Metall. Mater. v.39, n. 3, p. 273-285, 1991.

ATAMERT, S.; KING, J.E. **Intragranular nucleation of austenite**. Z. Metallkde. v. 82, n. 3, p. 230-239, 1991.

ATAMERT, S; KING, J.E. **Sigma phase formation and its prevention in duplex stainless steels**. Journal of Materials Science Letters. v. 12, p. 1144-1147, 1993.

BRANDI, S.; PADILHA, A.F. **Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex**. In: **II Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - Inox-90**, Brasil, 1990. Proceedings. Brasil, 1990, p. 135-152.

BYWATER, K.A.; DYSON, D.J. **The precipitation of Cr₂N in 17% Cr steel**. Metal Science. v. 9, p. 155-162, 1975.

CHARLES, J. **Structure and mechanical properties of duplex stainless steels**. In **Conference Duplex Stainless Steels'94**, Glasgow-Scotland, 1994. Proceedings. England, TWI, 1994, paper K1.

CHEHUAN T.; DREILICH, V.; KIOSHY S.; SOUSA, F.V.V.; OSCAR R. MATTOS. **Influence of multipass pulsed gas metal arc welding on corrosion behaviour of a duplex stainless steel**. Corrosion Science 86 (2014)268–274.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. **Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering A311, 08 Maio 2001. 28-41.

CIHAL V.; J. HUBACKOVA; J. KUBELKA AND K. MAZANEC, **Evaluation of martensiteaustenitic stainless steels from the full and incomplete passivity by potentiokinetic method**ll, Collected Papers of the VSB Ostrava, v. 11, 1965.

CÍHAL, V., e R. STEFEC. **On the development of the electrochemical potentiokinetic method.** *Electrochimica Acta* 46, 2001 p.3867–3877.

D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; VILAR, R.; SILVA, P. S. C. P. **Microstructural features of consecutive layers of Stellite 6 deposited by laser cladding.** *Surface and Coatings Technology*, v. 153, 2002.

DENG B., ZHIYU WANG, YIMING JIANG, HAO WANG, JUAN GAO, JIN LI. **Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 °C with critical pitting temperature measurement.** *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2790–2794.

DENG B.; JIANG Y.; XU J.; SUN T., GAO J.; ZHANG L., ZHANG W., JIN LI. **Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101.** *Corrosion Science* v.52 969–977, 2010.

ERICK *et al.* **Welding Metallurgy of Stainless Steels.** Springer –Verlag Wien New York 988.

FONSECA, C. S.; PINHEIRO, I.P.; SILVA, S.N. **Influência do aporte térmico sobre a morfologia da austenita e na quantidade das fases em chapas soldadas de aço inoxidável duplex SAF2205.** revista *Matéria*, v.21, n.1, pp. 227 – 234, 2016.

GARFIAS-MESIAS L. F.; SYKES J. M.; TUCK C. D. S. **The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 cr duplex stainless steel in chloride solutions.** *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 8, pp. 1319-1330, 1996.

GARZON, C. M.; RAMIREZ, A. J.; SERNA, C. A.; BRANDI, S. D. **The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel.** *J Mater Sci* (2007) 42:9021–9029.

GARZON, C.M.; A.J. RAMIREZ. **Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel.** *Acta Materialia* 54 (2006) 3321–3331.

GIRALDO, S.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor detemperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (Mestrado em metalurgia e materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GOMES, J. H. F. **Análise E Otimização Da Soldagem De Revestimento De Chapas De Aço ABNT 1020 Com Utilização De Arame Tubular Inoxidável Austenítico** - Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção. 2010.

GONG JIA, Y.M. JIANG, B. DENG, J.L. XU, J.P. HU, JIN LI. **Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method.** *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5077–5083

GUNN R. N. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**, 3ª edição. Woodhead Publishing. Cambridge, 2003.

Ha H-Y; Jang M-H; Lee T-H; Moon J. **Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting.** *Corrosion Science* 89 (2014) 154–162.

HONG J., DONG H., HUA TAN, JIN LI, YIMING JIANG. **Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method.** *Corrosion Science* 68 (2013) 249–255.

HWANG H; PARK Y. **Effects of Heat Treatment on the Phase Ratio and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel.** *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 6 (2009) pp. 1548 to 1552.

KAJIMURA, H.; OGAWA, K.; NAGANO, H. **Effects of α/γ phase ratio and N addition on the corrosion resistance of Si-bearing duplex stainless steel in nitric acid.** *ISIJ International*. v. 31, n. 2, p. 216-222, 1991.

KANG D.H., H.W. LEE. **Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds.** *Corrosion Science* 74 (2013) 396–407.

KOVACH, C. W. **High Performance Stainless Steels. v 11. ed. Canada: Nickel Development Institute, 2000.**

LEE J-S; JEON S-H; PARK Y-S. **Effects of Solution Annealing Temperature on the Galvanic Corrosion Behavior of the Super Duplex Stainless Steels.** *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 22(2) February 2013-557.

LIM, Y. S. **Influence of laser surface melting on the susceptibility to intergranular corrosion of sensitized Alloy 600.** *Corrosion Science*, v. 43, 2001.

LIMA G.F.N; CORTELLETI R.T **Parametrização de soldagem de aço Duplex para Revestimento com TIG alimentado.** Projeto de Graduação. UFES. 2015.

LINTON, V.M.; LAYCOCK, N.J.; THOMSEN, S.J.; KLUMPERS, A. **Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel.** *Engineering Failure Analysis*. v.11, p.243-256, 2004.

LIOU H.Y., R.-I. HSIEH, W.-T. TSAI. **Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels.** Materials Chemistry and Physics v.74, p.33-42, 2002.

LIPPOLD, J.C.,KOTECKI, D.J. **Welding Metallurgy and weldability of stainless steels.** John Wiley& Sons, Inc, 2005.

LO I-H; FU Y; LIN C-J; TSAI W-T. **Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions.** Corrosion Science 48 (2006) 696–708.

LONDOÑO, A, J, R. (1997) **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (mestrado) – Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil.

LONDOÑO, A. J. R. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Tese (Doutorado) - Departamento de Eng. Metalúrgica, Escola Politécnica, U. de São Paulo, São Paulo, 2001.

LOPEZ, N. CID M. PUIGGALI M. AZCARATE I. PELAYO A. **Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels.** Materials Science and Engineering: A, v. 229, n. 1-2, p. 123–128, 1997.

MARQUES P.V., MODENESI P.J. **Algumas Equações Úteis em Soldagem.** Soldag. Insp. São Paulo, Vol. 19, N^o. 01, p.091-102, Jan/Mar 2014

MARQUES, P.V. MODENESI; PAULO J. BRACARENCE, Alexandre Q. **Soldagem: fundamentos e tecnologia.** 3^a edição. Editora UFMG. Belo Horizonte, 2011.

MENEZES, J.W.A.; REIS, F.E.U.; ABREU, H.F.G; MIRANDA, H.C.; RIBEIRO, J.E.M.; OLIVEIRA, H.R. **Efeito da energia de soldagem sobre a fração volumétrica da fase ferrítica no aço inoxidável duplex uns s 31803.** 3^o congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, 2005.

MURUGAN, N e PARMAR, R. S. **Effects of MIG process parameters on the geometry of the bead in the automatic surfacing of stainless steel.** Journal of Materials Processing Technology, v.41, n.4, p.381-398, 1994.

MUTHUPANDI, V. *et al.* **Effect of nitrogen addition on formation of secondary austenite in duplex stainless steel weld metals and resultant properties.** Science and Technology of Welding and Joining, v. 9, p. 47-52, 2004.

MUTHUPANDI, V. *et al.* **Effect of nitrogen addition on on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals.** *Materials Letters*, v. 59, p. 2305 – 2309, 2005.

MUTHUPANDI, V., *et al.* **“Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals”**, *Materials Letters*, v. 59, pp. 2305–2309, 2005.

NELSON, T.; LIPPOLD, J.; MILLS, M. **Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Metal Welds—Part 2: On-Cooling Transformations.** [S.l.]: Weld Res Suppl, 2000.

NILSSON, J.O.; JONSSON, P.; WILSON, A. **Formation of secondary austenite in superduplex stainless steel weld metal and its dependence on chemical composition.** In: Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. Proceedings. England, TWI, 1994, paper 39.

NILSSON, J.O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.O. **Formazione ed effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex.** *L' acciaio Inossidabile*. n. 1, p. 18-22, 1994.

NILSSON, J.O.; WILSON, A. **Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507.** *Materials Science and Technology*. v. 9, n. 7, p. 545-554, 1993.

NOWACKI, J.; ALEKSANDER ŁUKOJC. **Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints.** *Materials Characterization* 56 (2006) 436 - 441.

OKUMURA, T.; TANIGUCHI, C. **Engenharia de Soldagem e aplicações**, LTC. Rio de Janeiro, 1982.

PALANI, P. K.; MURUGAN, N. **Optimization of weld bead geometry for stainless steel claddings deposited by FCAW.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 190, n. 1-3, p. 291-299, 2007.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas.** São Paulo: IPT, v. 2, 1993.

SILVA C. C., MIRANDA E.C., MOTTA M.F., MIRANDA H.C., FARIAS J.P. **Minimização de Defeitos em Revestimentos de Superligas de Níquel Depositada Pelo Processo TIG com Alimentação de Arame Frio.** *Soldag. Insp.* São Paulo, Vol. 19, Nº. 04, p.323-332, Out/Dez 2014.

SILVA, R. H. G.; DUTRA, J. C. **Processo PTA-P - Uma revisão da literatura como base para inovações: parte 2 de 2: comportamento térmico e cinemático do pó, parâmetros e consumíveis do processo.** 2012.

SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M. **A tale of two phases.** In: **Conference Duplex Stainless Steels' 82**, St. Louis-USA, 1982. Proceedings. Ohio, American Society of Metals, 1983, p. 693-756.

TAN H; JIANG Y; DENG B; SUN T; XU J, JIN LI. **Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750.** Materials characterization 60 (2009) 1049 – 1054.

TAVARES S.S.M., PARDAL J.M., LIMA L.D., I.N. BASTOS, A.M. NASCIMENTO, J.A. DE SOUZA. **Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750.** Materials Characterization 58 (2007) 610–616.

TSAI W.T.; CHEN J.R. **Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel.** Corrosion Science 49 (2007) 3659–3668.

UREÑA, A.; OTERO, E.; UTRILLA, M. V.; MÚNEZ, C. J. **Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding.** Journal of Materials Processing Technology 182 p. 624–631, 2007.

WU, T.; TSAI, W. **Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution.** Corrosion Science. 45(2) p.267-280, 2003.

YANG, Y.; YAN, B.; LI, J.; WANG, J. **The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel.** Corrosion Science v.53 p.3756–3763, 2011.

9. APÊNDICE A

Resultados dos ensaios de DL-EPR das amostras

Amostra D23											
Taxa de varredura (mV/s)	Concentração HCl (%)	Área					Pico				
		(Ar/Aa)		Média (Ar/Aa)	Desvio (Ar/Aa)	(Ir/Ia)		Média (Ir/Ia)	Desvio (Ir/Ia)		
0,5	0,3	0,016	0,011	0,018	0,015	0,004	0,016	0,016	0,021	0,018	0,003
	0,5	0,238	0,310	0,238	0,262	0,041	0,463	0,531	0,474	0,489	0,036
	0,7	0,332	0,215	0,214	0,254	0,068	0,599	0,521	0,635	0,585	0,058
1,5	0,3	0,005	0,007	0,010	0,007	0,002	0,005	0,007	0,007	0,006	0,001
	0,5	0,050	0,057	0,036	0,048	0,011	0,089	0,094	0,051	0,078	0,024
	0,7	0,068	0,080	0,076	0,075	0,006	0,112	0,129	0,074	0,105	0,028
2,5	0,3	0,004	0,003	0,006	0,004	0,001	0,005	0,006	0,008	0,006	0,002
	0,5	0,009	0,009	0,010	0,009	0,001	0,005	0,007	0,004	0,006	0,001
	0,7	0,006	0,004	0,006	0,005	0,001	0,005	0,004	0,006	0,005	0,001
4,0	0,3	0,005	0,011	0,005	0,007	0,003	0,010	0,012	0,006	0,010	0,003
	0,5	0,001	0,004	0,008	0,004	0,004	0,006	0,004	0,003	0,004	0,001
	0,7	0,004	0,007	0,006	0,006	0,002	0,007	0,005	0,003	0,005	0,002

Amostra D14											
Taxa de varredura (mV/s)	Concentração HCl (%)	Área					Pico				
		(Ar/Aa)		Média (Ar/Aa)	Desvio (Ar/Aa)	(Ir/Ia)		Média (Ir/Ia)	Desvio (Ir/Ia)		
0,5	0,3	0,012	0,012	0,013	0,012	0,000	0,012	0,018	0,022	0,017	0,005
	0,5	0,152	0,177	0,215	0,181	0,032	0,192	0,304	0,280	0,259	0,059
	0,7	0,171	0,111	0,170	0,151	0,035	0,407	0,351	0,261	0,340	0,074
1,5	0,3	0,004	0,003	0,005	0,004	0,001	0,005	0,006	0,009	0,006	0,002
	0,5	0,014	0,021	0,012	0,016	0,005	0,018	0,019	0,013	0,017	0,003
	0,7	0,026	0,024	0,012	0,021	0,008	0,036	0,035	0,019	0,030	0,009
2,5	0,3	0,004	0,002	0,004	0,003	0,001	0,006	0,007	0,008	0,007	0,001
	0,5	0,009	0,007	0,023	0,013	0,009	0,007	0,008	0,010	0,009	0,001
	0,7	0,004	0,005	0,007	0,005	0,001	0,003	0,004	0,005	0,004	0,001
4,0	0,3	0,004	0,005	0,007	0,005	0,002	0,008	0,010	0,008	0,009	0,001
	0,5	0,010	0,011	0,003	0,008	0,004	0,005	0,007	0,004	0,006	0,002
	0,7	0,007	0,005	0,008	0,007	0,001	0,005	0,004	0,005	0,005	0,001

Amostra D5											
Taxa de varredura (mV/s)	Concentração HCl (%)	Área					Pico				
		(Ar/Aa)			Média (Ar/Aa)	Desvio (Ar/Aa)	(Ir/Ia)			Média (Ir/Ia)	Desvio (Ir/Ia)
0,5	0,3	0,005	0,002	0,004	0,004	0,002	0,006	0,007	0,006	0,006	0,000
	0,5	0,075	0,129	0,090	0,098	0,028	0,174	0,218	0,161	0,185	0,030
	0,7	0,230	0,105	0,200	0,179	0,065	0,261	0,153	0,190	0,201	0,054
1,5	0,3	0,006	0,006	0,004	0,005	0,001	0,007	0,007	0,005	0,006	0,001
	0,5	0,007	0,012	0,017	0,012	0,005	0,013	0,014	0,019	0,015	0,003
	0,7	0,024	0,023	0,013	0,020	0,006	0,037	0,029	0,016	0,027	0,011
2,5	0,3	0,005	0,005	0,004	0,005	0,000	0,008	0,006	0,006	0,007	0,001
	0,5	0,005	0,006	0,004	0,005	0,001	0,006	0,006	0,003	0,005	0,001
	0,7	0,008	0,020	0,013	0,014	0,006	0,008	0,017	0,013	0,012	0,004
4,0	0,3	0,008	0,005	0,008	0,007	0,002	0,010	0,009	0,010	0,009	0,000
	0,5	0,003	0,006	0,004	0,004	0,002	0,006	0,005	0,005	0,005	0,001
	0,7	0,007	0,007	0,005	0,006	0,002	0,005	0,005	0,003	0,004	0,001

10. APÊNDICE B

Resultados dos ensaios de dureza Vickers

Microdureza Vickers					
Ferrita			Austenita		
D5	D14	D23	D5	D14	D23
235,81	226,09	204,25	216,95	226,09	172,20
226,09	185,44	204,25	226,09	208,36	188,99
230,87	212,59	192,64	226,09	181,99	172,20
230,87	235,81	226,09	221,45	208,36	192,64
230,87	216,95	221,45	204,25	208,36	196,40
221,45	212,59	188,99	230,87	230,87	172,20
187,55	206,57	202,54	216,95	208,36	181,99
188,99	212,59	204,25	188,99	226,09	172,20
208,36	200,27	208,36	196,40	212,59	154,85
175,37	221,45	178,64	192,64	212,59	185,44
185,44	204,25	204,25	200,27	196,40	196,40
169,11	204,25	221,45	246,17	181,99	208,36
216,95	221,45	200,27	216,95	192,64	192,64
216,95	226,09	200,27	221,45	196,40	181,99
235,81	226,09	216,95	226,09	185,44	181,99
230,87	204,25	196,40	226,09	200,27	181,99
235,81	216,95	185,44	226,09	196,40	196,40
208,36	221,45	188,99	226,09	185,44	200,27
221,45	208,36	185,44	192,64	192,64	208,36
204,25	235,81	192,64	230,87	221,45	185,44
185,44	192,64	181,99	226,09	226,09	196,40
192,64	208,36	181,99	188,99	221,45	188,99
178,64	208,36	192,64	221,45	178,64	208,36
216,95	196,40	208,36	230,87	204,25	185,44
246,17	204,25	181,99	200,27	185,44	188,99
221,45	226,09	196,40	192,64	212,59	208,36
216,95	221,45	208,36	226,09	221,45	192,64
235,81	221,45	188,99	235,81	216,95	185,44
221,45	216,95	226,09	226,09	216,95	200,27
208,36	226,09	221,45	226,09	213,63	196,40