

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

PANMELA PEREIRA MERLO

**CORRELAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AS TENSÕES
RESIDUAIS DE UM AÇO ANOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304
SUBMETIDO À PROCESSO DE SOLDAGEM TIG E DIFERENTES
CONDIÇÕES DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E RESFRIAMENTO.**

Vitória

2016

PANMELA PEREIRA MERLO

CORRELAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AS TENSÕES RESIDUAIS DE UM AÇO ANOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304 SUBMETIDO À PROCESSO DE SOLDAGEM TIG E DIFERENTES CONDIÇÕES DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E RESFRIAMENTO.

Dissertação 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, na área de concentração de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

Vitória

2016

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

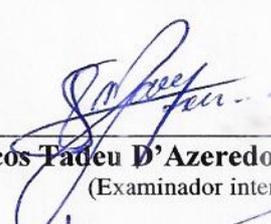
“CORRELAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO E AS
TENSÕES RESIDUAIS DE UM AÇO ANOXIDÁVEL LEAN DUPLEX
UNS S32304 SUBMETIDO À PROCESSO DE SOLDAGEM TIG E
DIFERENTES CONDIÇÕES DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E
RESFRIAMENTO.”

Panmela Pereira Merlo

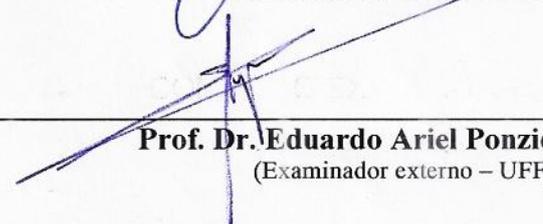
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
(Orientador – UFES)



Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
(Examinador interno – UFES)



Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio
(Examinador externo – UFF)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do
Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 24 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, por guiar-me em minhas escolhas e pelas pessoas que tem colocado em meu caminho.

À minha família pelo apoio e incentivo. Meu pai José Joaquim, minha mãe Regina e meu irmão Felipe.

Aos amigos Paulo, Eduardo, Mariana Bertonceli, Caruline, Mariana Milagre, Rodrigo, Artur, Manoela e todos os outros pelo apoio, conselhos e companhia.

Ao Professor Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo, pela orientação, apoio e paciência neste trabalho.

Ao Professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, às Mestres Caruline Machado e Mariana Milagre pela confiança no prosseguimento de sua pesquisa.

Aos Professores Dr. Sérgio Tavares e Dr. Juan Manuel Pardal e à Engenheira Mariana Bertonceli pelo auxílio, disponibilidade e boa vontade nas etapas experimentais realizadas no Rio de Janeiro.

Ao engenheiro Yukio Nishida.

Ao técnico Carlos Rosa do laboratório Tricormat.

À CAPES – Pró-Estratégia 2224/12 pelo apoio ao projeto.

À FAPES pela bolsa de Mestrado.

RESUMO

Tratamentos térmicos e o processo de soldagem podem promover a precipitação de fases secundárias nos aços inoxidáveis duplex, resultando no fenômeno da sensitização, que é prejudicial à resistência à corrosão do material. Neste trabalho, amostras do aço UNS S32304 foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 475, 600 e 750°C por 8 horas, resfriadas ao ar ou em água do mar e ao processo de soldagem GTAW seguido dos mesmos tratamentos. A fim de avaliar a resistência à corrosão localizada foram realizados ensaios eletroquímicos do tipo PERC. Após os ensaios PERC foi possível calcular o grau de sensitização (GDS) das amostras e foi verificado, em geral, que a elevação da temperatura de tratamento propiciou uma elevação na corrosão localizada. As amostras submetidas ao processo de soldagem e tratamento térmico tiveram uma sensitização superior às amostras apenas tratadas, sendo que as resfriadas ao ar obtiveram GDS maior do que as resfriadas em água do mar. A microtensão residual na ferrita apresentou um comportamento compatível ao GDS nas amostras apenas tratadas.

Palavras-chave: aço inoxidável lean duplex, tensões residuais, tratamentos térmicos, soldagem GTAW, resistência à corrosão.

ABSTRACT

Heat treatment and welding process can promote the precipitation of secondary phases in duplex stainless steels, resulting in the phenomenon of sensitization, which is detrimental to the corrosion resistance of the material. In this work, the UNS S32304 steel samples were subjected to heat treatments at temperatures of 475, 600 and 750 ° C for 8 hours, air or seawater cooled and the GTAW welding process followed by the same treatments. In order to evaluate the resistance to localized corrosion were performed electrochemical tests of the type DL-EPR. After DL-EPR was possible to calculate the degree of sensitization (DOS) of the samples and it was found in general that the elevated heat treatment temperature caused an increase in localized corrosion. The samples subjected to the welding process and heat treatment had a superior sensitization than the samples treated only, and that the cooled air obtained DOS higher than cooled in sea water. The residual microstresses in ferrite introduced a compatible DOS behavior in only treated samples.

Key-words: lean duplex stainless steel, X ray diffraction, residual stress, heat treatment, GTAW welding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curvas de engenharia obtidas através de ensaio de tração para os aços inoxidáveis 304L, SAF 2205 e SAF 2507 (SANDVIK, 2008).	28
Figura 2 – Comparação entre o limite de escoamento dos aços inoxidáveis duplex e tipo 316L entre a temperatura ambiente e 300°C (IMO, 2012).....	29
Figura 3 - Diagrama de fase ternária Fe-Cr-Ni contendo 68% de ferro mostrando as microestruturas de um AID ao longo de seu resfriamento (IMO, 2012).	30
Figura 4 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803: a ferrita é a fase escura e a austenita é a fase clara (HEDIN et al., 1996).....	31
Figura 5 – Diagrama TTT mostrando as fases decorrentes em AID e AISD (LIPPOLD, 2005).....	32
Figura 6 – Curvas TTT de diversos AID e do AISD UNS S32520 (GUNN, 2003).	33
Figura 7 – Esquema das localizações frequentes dos principais precipitados na microestrutura dos AID's (DUARTE et al., 1997).	35
Figura 8 – Precipitados sigma após tratamento de 800°C durante 2 horas. Imagem obtida por MET (LEE et al., 1999).	38
Figura 9 - Escala de atuação dos diferentes tipos de tensões em materiais bifásicos (LINDGREN et al., 2003).....	43
Figura 10 - Distribuição esquemática de tensões residuais em uma junta de topo. (a) Distribuição longitudinal; (b) Distribuição transversal (KOU, 2003)....	45
Figura 11 - Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRICKS, 1996).....	47
Figura 12 - Corrosão em torno do cordão de solda de um aço inoxidável (GENTIL, 1996).	48
Figura 13 - Esquema da curva EPR para um aço AISI 304 sensitizado e não sensitizado (adaptação da norma ASTM G 108 – 94, 2004).....	50
Figura 14 - Esquema da curva de polarização do ensaio PERC em um material sensitizado (adaptação de AYDOĞDU e AYDINOL, 2006).....	51
Figura 15 – Micrografia da amostra como recebida do aço UNS 322304: região clara (austenita), região escura (ferrita). Ataque eletrolítico com KOH 10N (Adaptado de MACHADO, 2015).	53
Figura 16 - Extensão da ZF e ZTA obtidas através do estereoscópio. Ataque Behara. Fonte: MACHADO (2015).	55
Figura 17 – Tensão em um sistema biaxial. (a) definição do sistema de coordenadas; (b) detalhe do sistema para um retículo cristalino. Fonte: Adaptado de SILVA, 2007.....	56
Figura 18 - Tira do aço UNS S32304 na condição como recebida. A seta indica a direção paralela à laminação.....	57

Figura 19 - Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho em conjunto com MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).....	58
Figura 20 -Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.	60
Figura 21 - Desenho esquemático de um ensaio eletroquímico enfatizando a célula eletroquímica (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).	61
Figura 22 – Porta amostra da célula eletrolítica utilizada para os ensaios PERC.	61
Figura 23 – Corpos de prova para o ensaio PERC; (a) amostra embutida com resina e conectada a fio de cobre; (b) Demonstração da delimitação com esmalte da ZF em uma amostra soldada utilizada no porta amostra; (c) Amostra apenas tratada após ensaio PERC; (d) Amostra soldada antes da preparação.	62
Figura 24 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).	64
Figura 25 - Aço UNS S32304 como recebido (CR) ensaiado em solução de 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN pelo método PERC com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹	66
Figura 26 - Curvas do teste PERC do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) 475 AR; (b) 475 ÁGUA.	67
Figura 27 - Curvas do teste PERC do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) 600 AR; (b) 600 ÁGUA.	68
Figura 28 - Curvas do teste PERC do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) 750 AR; (b) 750 ÁGUA.	69
Figura 29 - Grau de sensitização do aço UNS 32304 após Ensaios PERC das amostras tratadas termicamente: (a) Razão entre correntes; (b) Razão entre áreas.	70
Figura 30 - Curvas do teste PERC para a zona fundida das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) AS; (b) 475S AR; (c) 475S ÁGUA.	72
Figura 31 - Curvas do teste PERC para a zona fundida das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) 600S AR; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S AR; (d) 750S ÁGUA.	74
Figura 32 - Grau de sensitização do aço UNS 32304 após Ensaios DL-EPR da zona fundida das amostras soldadas: (a) Razão entre correntes; (b) Razão entre áreas.	75
Figura 33 - Curvas do teste PERC para a zona termicamente afetada das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) AS; (b) S ÁGUA; (c) 750S AR; (d) 750S ÁGUA.	77
Figura 34 - Curvas do teste PERC para a zona termicamente afetada das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ + 0,01M	

KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s ⁻¹ : (a) 600S AR; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S AR; (d) 750S ÁGUA.	78
Figura 35 - Grau de sensitização do aço UNS 32304 após Ensaio PERC da zona termicamente afetada das amostras soldadas: (a) Razão entre correntes; (b) Razão entre áreas.	79
Figura 36 - Material como recebido após ensaio PERC; (a-b) solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN.	80
Figura 37 - Micrografia das amostras apenas tratadas após ensaio PERC com solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN: (a) 475 AR; (b) 600 AR; (c) 750 AR.	82
Figura 38 - Zona fundida das amostras soldadas após ensaio PERC com solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN: (a) AS; (b) 475S AR; (c) 600S AR; (d) 750S AR.	84
Figura 39 - Zona termicamente afetada das amostras soldadas após ensaio PERC com solução 2 M H ₂ SO ₄ + 0,01 M KSCN: (a) AS; (b) 475S AR; (c) 600S AR; (d) 750S AR.	85
Figura 40 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e teor de ferrita das amostras CR e apenas tratadas.	87
Figura 41 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e teor de ferrita da zona fundida das amostras soldadas.	90
Figura 42 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e teor de ferrita da zona termicamente afetada das amostras soldadas.	91
Figura 43 - Correlação entre teor de ferrita e GDS: (a) Amostras apenas tratadas; (b) ZF das amostras soldadas; (c) ZTA das amostras soldadas.	92
Figura 44 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e microdureza das amostras apenas tratadas.	93
Figura 45 - Comparação entre o GDS e a microdureza das fases das amostras soldadas: (a) ZF- GDS calculado por razão entre áreas; (b) ZTA - GDS calculado por razão entre áreas.	96
Figura 46 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras CR, ZF da AS e ZTA da AS.	97
Figura 47 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras tratadas a 475°C por 8 horas.	97
Figura 48 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras tratadas a 600°C por 8 horas.	98
Figura 49 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras tratadas a 750°C por 8 horas.	99
Figura 50 - Comparação entre a razão entre correntes e a tensão residual das amostras tratadas: (a) Macrotensão; (b) Tensão residual média na ferrita; (c) Tensão residual média na ferrita na austenita; (d) Microtensão na ferrita; (e) Microtensão na austenita.	101
Figura 51 - Comparação entre as tensões residuais médias e GDS da ZF das amostras soldadas.	106
Figura 52 - Comparação entre as tensões residuais médias e GDS da ZTA das amostras soldadas.	107

Figura 53 – (a) CR; (b) 475 AR; (c) 475 ÁGUA; (d) 600 AR; (e) 600 ÁGUA; (f) 750 AR; (g) 750 ÁGUA.....	128
Figura 54 - (a) 475 ÁGUA; (b) 600 ÁGUA; (c) 750 ÁGUA.....	129
Figura 55 - (a) 475S ÁGUA; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S ÁGUA.....	130
Figura 56 - (a) 475S ÁGUA; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S ÁGUA.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura de alguns aços inoxidáveis	23
Tabela 2 - Aplicações dos AID's em função do PREN.....	25
Tabela 3 – Valores mínimos das tensões limites de escoamento (σ_e), de resistência e alongamento e valores máximos de dureza para AI's em estado solubilizado.....	28
Tabela 4 – Principais características das fases presentes em AID's (Adaptado de PARDAL, 2009).....	34
Tabela 5 – Tipos de austenita secundária e suas caracterizações (Adaptado de PARDAL, 2009).....	37
Tabela 6 - Composição química fornecida pelo fabricante (% em massa).	57
Tabela 7 - Dimensões das amostras do aço UNS S32304 segundo os procedimentos utilizados neste trabalho.	59
Tabela 8 – Nomenclatura e descrição das condições experimentais.	59
Tabela 9 - Resultados dos ensaios PERC do aço UNS S32304: Amostras tratadas termicamente.....	65
Tabela 10 - Resultados dos ensaios PERC do aço UNS S32304: Zona fundida das amostras soldadas.	71
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de PERC do aço UNS 32304: Zona termicamente afetada das amostras soldadas.	76
Tabela 12 – Teor de ferrita (%) obtido após análise no ferritoscópio das amostras CR e apenas tratadas. Adaptado de MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).....	86
Tabela 13 - Teor de ferrita (%) obtido após análise no ferritoscópio das amostras soldadas e tratadas. Adaptado de MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).....	89

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – difração de raios X

UNS - *Unified Numbering System*

TIG - soldagem a arco com eletrodo de tungstênio e proteção gasosa

GTAW - *gas tungsten arc welding*

AILD – aço inoxidável *lean* duplex

AID – aço inoxidável duplex

ZF – zona fundida

ZTA – zona termicamente afetada

MB – metal base

RD – *rolling direction* – direção paralela à direção de laminação

TD – *transversal direction* – direção transversal à direção de laminação

MO – microscopia ótica

MEV – microscopia eletrônica de varredura

HV₁₀ – *Vickers hardness* – microdureza Vickers com carga de 10 gf

DL-EPR - Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation

PERC-DC - Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica – Duplo ciclo

Mo - Molibdênio

Mn - Manganês

N – Nitrogênio

Nb - Nióbio

Ni - Níquel

OCP - Open Circuit Potencial

P - Fósforo

PREN – Número equivalente de resistência à Corrosão por pite

S - Enxofre

Si - Silício

Ti – Titânio

GDS – Grau de sensitização

EN – Norma europeia

LISTA DE SÍMBOLOS

CrK_α - radiação característica do alvo de cromo produzida pela transição do elétron do nível atômico L para o K.

CuK_α - radiação característica do alvo de cobre produzida pela transição do elétron do nível atômico L para o K.

λ - comprimento de onda

θ - ângulo de Bragg

$\varepsilon_{\phi\phi}$ - componente de deformações normal

$\sigma_{\phi\psi}\sigma_{\phi\psi}$ – vetor tensão normal

ψ - inclinação do plano difratado

ϕ - direção principal da amostra

ν - coeficiente de Poisson

E - módulo de elasticidade

d_{hkl} - espaçamento interplanar

$\langle {}^t\sigma_{ij}^\alpha \rangle$ - tensão média total do tensor de tensões

${}^M\bar{\sigma}_{ij}$ - macrotensão ou tensões do tipo I

${}^\mu\sigma_{ij}^\alpha$ - microtensão ou tensão tipo II

V - fração volumétrica.

β - largura a meia altura do pico de difração amostral

D - tamanho da partícula

ε - microdeformação

γ - fase austenita

δ - fase ferrita

Cr_2N - fase nitreto de cromo

γ_2 - fase austenita secundária

α' - fase alfa linha

I_a – pico da corrente de ativação

I_r – pico da corrente de reativação

A_a – área sob a curva de ativação

A_r – área sob a curva de reativação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVO.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	20
3.1.1	Classificação dos aços inoxidáveis.....	21
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID).....	23
3.2.1	Aços Lean Duplex.....	26
3.2.2	Propriedades Mecânicas dos AID.....	27
3.2.3	Aspectos Metalúrgicos.....	29
3.3	Tensões residuais.....	41
3.3.1	Tensões residuais em tratamentos térmicos e termomecânicos.....	43
3.3.2	Tensões residuais em soldagem.....	44
3.4	corrosão.....	45
3.4.1	Sensitização.....	46
3.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	48
3.5.1	Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR).....	49
4	RESULTADOS ANTERIORES DE SOLDAGEM E CARACTERIZAÇÃO..	53
4.1	caracterização DAS AMOSTRAS.....	53
4.2	CONDIÇÕES DE SOLDAGEM.....	54
4.3	análise de tensões residuais.....	55
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
5.1.1	Preparação das amostras.....	58
5.1.2	Tratamentos térmicos.....	59
5.1.3	Ensaio PERC-DC.....	60
5.1.4	Microscopia óptica.....	63
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	63
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
6.1	ENSAIOS PERC.....	65

6.1.1	Amostra como recebida (CR).....	65
6.1.2	Amostras tratadas termicamente durante 8 horas	67
6.1.3	Amostras soldadas e tratadas termicamente por 8 horas	71
6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	79
6.2.1	Amostras CR e apenas tratadas	79
6.2.2	Amostras soldadas.....	83
6.3	Relação entre gds e teor de ferrita	86
6.3.1	Amostras CR e apenas tratadas	86
6.3.2	Amostras soldadas.....	88
6.4	relação entre gds e microdureza vickers	92
6.4.1	Amostras CR e apenas tratadas	92
6.4.2	Amostras soldadas.....	94
6.5	CORRELAÇÃO ENTRE O GDS E TENSÕES RESIDUAIS	99
6.5.1	Amostras CR e apenas tratadas	100
6.5.2	Amostras soldadas.....	105
7	CONCLUSÃO.....	109
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
	ANEXO 1.....	123
	ANEXO 2.....	124
	ANEXO 3.....	125
	ANEXO 4.....	126
	ANEXO 5.....	127
	APÊNDICE A.....	128
	APÊNDICE B.....	129
	APÊNDICE B.....	130
	APÊNDICE B.....	131

1 INTRODUÇÃO

A resistência à corrosão aliada à resistência mecânica são propriedades de fundamental importância para a aplicação de aços, em especial na indústria petroquímica. O desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex é relevante, pois atende essa demanda devido ao balanço entre as fases austenita e ferrita em sua microestrutura, dentre eles destacam-se os aços inoxidáveis lean duplex. Este material pode apresentar uma ampla faixa de aplicações como: tanques de armazenamento da indústria de celulose, recipientes para transporte, pontes, indústria petroquímica, nuclear, etc.

Os processos de produção, conformação e tratamentos térmicos dos AID's acarretam no surgimento de tensões residuais. Estas, associadas às condições de serviço, podem comprometer não só o desempenho, mas a segurança dos responsáveis pela manutenção, manuseio ou operação do componente. Por conseguinte, conhecer o nível de tensões é uma etapa importante de projeto mecânico, pois influenciam a resistência mecânica e à corrosão.

A soldagem é um dos processos de fabricação mais empregados na indústria e as propriedades do cordão de solda são significativamente inferiores ao metal de base. Tanto este tipo de processamento quanto a aplicação de tratamentos térmicos em AID's podem resultar na precipitação de fases deletérias, com consequente depleção de cromo nas regiões adjacentes a essas fases, promovendo o fenômeno da sensitização, que leva a uma degradação da resistência à corrosão e também das propriedades mecânicas.

Neste estudo será avaliada a resistência à corrosão localizada do aço UNS S32304, submetido a diferentes tratamentos térmicos e ao processo de soldagem TIG seguido de tratamentos térmicos e resfriamento em dois meios distintos. Para isso, uma parcela das amostras foi tratada a 475, 600 e 750°C por 8 horas e a outra foi sujeita à soldagem TIG e tratada nas mesmas faixas de temperatura, em seguida foram resfriadas ao ar ou em água do mar. Os corpos de prova foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios eletroquímicos de corrosão e os resultados foram correlacionados com as tensões residuais, microdureza e teor de ferrita.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a correlação entre o grau de sensitização, obtido através de ensaio PERC, e o nível de tensões residuais em um aço UNS S32304 submetido a diferentes tratamentos térmicos e à soldagem TIG seguida de tratamentos térmicos, com resfriamento ao ar ou em água do mar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o efeito da temperatura de tratamento térmico (475, 600 e 750°C por 8 horas) sobre o grau de sensitização do material;
- Analisar o efeito do processo de soldagem conjunto aos tratamentos térmicos às temperaturas de 475, 600 e 750°C por 8 horas no grau de sensitização do material;
- Avaliar a influência do meio de resfriamento (ar e água do mar) na resistência à corrosão localizada;
- Verificar a relação entre o teor de ferrita e o GDS nas diferentes condições;
- Verificar a relação entre a microdureza e o GDS nas diferentes condições.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços com teores de cromo acima de 12% apresentam grande resistência à corrosão e são designados como inoxidáveis. Juntamente com boas propriedades mecânicas a altas temperaturas e tenacidade (aços inoxidáveis austeníticos) fazem destes materiais importantes para a engenharia. Os aços inoxidáveis apresentam teor de carbono de cerca de 0,05% em massa e adição de outros elementos de liga (Ni, Mo, N, por exemplo), de acordo com as propriedades finais desejadas (COLPAERT, 2008; LO et al., 2009; MODENESI, 2001).

A resistência à corrosão destes aços é graças à oxidação do cromo em contato com o oxigênio do ar resulta na formação de um filme passivo na superfície do material, o qual confere proteção ao aço contra processos corrosivos em diversos meios. Esse filme consiste de uma película muito fina e estável, de óxido de cromo (Cr_2O_3). Tal fenômeno é conhecido na metalurgia como passivação. (WESTIN, 2010).

A estabilidade da película passiva torna-se efetiva quando o teor mínimo de cromo no aço for de aproximadamente 11%. Com o aumento do teor de cromo em solução sólida, a camada de óxido tende a se tornar mais estável e uniforme. Devido a sua pequena espessura, a película interage pouco com a luz permitindo que o material continue a apresentar o seu brilho característico (MODENESI, 2001).

O cromo também eleva ligeiramente a resistência mecânica e a temperabilidade do aço. No que diz respeito a outros elementos de liga, o níquel está relacionado com a resistência ao choque, com a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados ambientes não oxidantes. Acima de 6% em peso, estabiliza a estrutura austenítica à temperatura ambiente. O molibdênio aumenta a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

austeníticos e ferríticos, a resistência mecânica em temperaturas altas e a resistência à corrosão localizada (VILLAMIL, et al. 2002, ZEEMANN, 2013).

O manganês e o nitrogênio podem substituir parcialmente o níquel como elementos estabilizadores de austenita. Nióbio e titânio estabilizam o carbono, evitando dessa forma a precipitação de carboneto de cromo e a corrosão intergranular. O silício pode elevar a resistência à oxidação em altas temperaturas. Enxofre e selênio favorecem a usinabilidade (VILLAMIL, et al. 2002; LOTHONGKUM, 2006).

3.1.1 Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis podem ser classificados segundo sua composição química ou microestrutura à temperatura ambiente. No que diz respeito à composição usa-se quatro algarismos, os dois primeiros mostram o elemento de liga adicionado, enquanto os dois últimos indicam os centésimos por cento de carbono presentes (padrão para SAE e AISI) (GENTIL, 1996).

Tendo em vista suas características microestruturais podem ser divididos em:

1. *Martensíticos*: Ligas com cerca de 12 a 18% de cromo e carbono geralmente superior a 0,1%. Podem apresentar-se também com baixos teores de carbono, como exemplo, os aços “supermartensíticos”, que apresentam extrabaixos teores de elementos residuais. Devido a sua composição, que intercepta o campo austenítico no diagrama de fases, são endurecíveis por tratamento de têmpera. Uma elevada temperatura de têmpera é favorável à resistência à corrosão, pois confere uma maior saturação à matriz martensítica tornando mais difícil a precipitação de carbonetos de cromo (COLPAERT, 2010; GENTIL, 1996).
2. *Ferríticos*: Aços com 11 a 27% de cromo onde a fase ferrita (α) predomina em sua microestrutura. Não são endurecíveis por têmpera, mas por trabalho mecânico a frio. O tratamento térmico empregado nessa liga é o recozimento para alívio de tensões provocadas pelo encruamento. São magnéticos, apresentam boa ductilidade, boa resistência a corrosão sob tensão, por pites, e por frestas

(especialmente em ambientes clorados) (LIPPOLD et al., 2005; CARBÓ, 2001).

3. *Austeníticos*: São ligas de ferro e cromo (16-30%), com níquel (8-35%) e carbono (máximo de 0,15%). São não magnéticos, endurecíveis por trabalho a frio, possuem excelente ductilidade, capacidade de conformação e tenacidade, inclusive em temperaturas criogênicas (não sofrem transição dúctil-frágil). Suas propriedades são também determinadas pela presença de fases como ferrita delta, carbonetos, nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação. Para elevar sua resistência à corrosão pode-se adicionar elementos de liga, tais como o molibdênio, titânio e nióbio, ou reduzir o teor de carbono. (GENTIL, 1996; SILVA e MEI, 2006)
4. *Ferríticos-austeníticos (duplex)*: Sua microestrutura é composta por frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita. Sua composição consta de teores de cromo entre 18 e 27%, níquel entre 4 e 7%, molibdênio na faixa de 1 a 4% e outros elementos, em destaque nitrogênio. Aliam alta resistência à corrosão por pites com elevada resistência mecânica (MUTHUPANDI et al., 2003; GUNN, 2003).
5. *Endurecíveis por precipitação*: Ligas constituídas de ferro, cromo (12 a 17%), níquel (4 a 8%), molibdênio (0 a 2%), nas quais adições de elementos (alumínio, cobre, titânio e nióbio) permitem o endurecimento da martensita de baixo carbono através da precipitação de compostos intermetálicos. São soldáveis, com boa deformação, apresentam alta resistência mecânica - próxima a dos martensíticos - e boa resistência à corrosão, comparável a dos austeníticos (CARBÓ, 2001; COLPAERT, 2010). Na Tabela 1 constam alguns tipos de aços inoxidáveis e suas nomenclaturas.

Tabela 1 - Nomenclatura de alguns aços inoxidáveis

	MATERIAL	EN	ASTM/UNS
AUSTENÍTICOS	304	1.4301	304
	304L	1.4307	304L
	316	1.4401	316
FERRÍTICOS	409	1.4003	S40977
	430	1.4016	430
	444	1.4521	444
DUPLEX	LDX 2101	1.4162	S32101
	2304	1.4362	S32304
	2205	1.4462	S32205

Fonte: Adaptado de WESTIN, 2010.

A resistência à corrosão desses aços pode ser avaliada pelo número equivalente de resistência ao pite (PREN), apresentado na Equação 1. Este critério de classificação indica a resistência à corrosão por pite em ambientes aquosos contendo cloreto e é calculado de acordo com a Equação (1) (DUNN et al., 2003).

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

Apesar de não ser um valor absoluto para a resistência à corrosão e não ser aplicável em todos os ambientes, o PREN fornece uma visão geral da resistência à corrosão por pite em solução aquosa de cloreto. É baseado em uma equação matemática empírica e quanto maior seu valor maior tende a ser a resistência à corrosão (MALIK et al., 1992).

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX (AID)

Destinados à indústria de papel sulfite, os aços inoxidáveis duplex foram introduzidos comercialmente há cerca de 70 anos. Na década de 80, foram desenvolvidos AID's com melhor soldabilidade, devido em especial à maior adição de nitrogênio, o que abriu seu leque de aplicações (ARMAS, 2008; SIEURIN et al., 2006).

O aço UNS S31803, por exemplo, foi desenvolvido na Alemanha e tornou-se popular graças ao balanço de sua composição química (Cr/Ni), além da adição de N, o que aumentou a resistência à corrosão intergranular. A aplicação de AID's em plataformas petrolíferas tornou-se possível devido à elevada resistência mecânica, além da excelente resistência à corrosão, que permitiu a redução de espessura de equipamentos do processamento (GUNN, 2003).

O emprego dos AID's concentra-se na indústria petroquímica, química, nuclear, naval, de papel e celulose (SIEURIN et al., 2006; YOUNG et al., 2007). Com relação à produção mundial total de aços, os aços inoxidáveis duplex correspondiam a cerca de 1% da produção de aços inoxidáveis, entretanto, na última década, o consumo dos AID's teve um crescimento superior a 100% com perspectiva de crescimento para 2020 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AÇO INOX, 2011). A Tabela 2 exhibe a aplicação industrial dos AID's em função de seu PREN.

Tabela 2 - Aplicações dos AID's em função do PREN.

Segmento industrial	25%Cr sem Mo PREN=25	22%Cr + Mo 30<PREN<36	25%Cr 32<PREN<40
Químico	Tubulações.	Bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre, centrifugadores.	Extratores de ureia, reatores agitadores e trocadores de calor.
Petroquímico	Reatores tubulares com revestimento de aço carbono.	Unidades de destilação e dessalinização.	Carcaças de bombas de dessulfuração.
Polpa e papel	Digestores, pré-aquecedores evaporadores.	Digestores contendo sulfatos e sulfitos.	Digestores e pré-aquecedores.
Geração de energia	Reaquecedores, aquecedores de água de realimentação.	Tubo de injeção de alta velocidade em poços geométricos.	
Petróleo e gás	Refrigeradores, tubulações e linhas de distensão.	Estruturas e revestimentos (H ₂ S + CO ₂).	Transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada.

Fonte: Adaptado de REICK et al., 1992.

A combinação entre alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão explica o sucesso da aplicação dessas ligas em diversos meios e condições críticas de operação (WASSERMAN et al., 2010).

Pode-se classificar esses materiais segundo seu PREN: inferior ou igual a 30 são definidos como lean duplex; superior a 30, como duplex; aqueles com PREN a partir de 40 são conhecidos como ligas superduplex (ARMAS, 2008).

3.2.1 Aços Lean Duplex

Os aços inoxidáveis lean duplex apresentam menores teores de Mo, Ni e Mn quando comparados aos AID's o que implica em menor variação dos teores de elementos de liga e em menor custo (especialmente pela substituição do Ni pelo N). O nitrogênio pode apresentar maiores teores nos aços lean devido ao seu baixo custo e sua melhoria na estabilidade da austenita, atuando favoravelmente também na resistência mecânica e na resistência à corrosão por pites (DUNN et al., 2003; MANTEL et al., 2008; PAN et al., 2004).

As aplicações dos AILD's são similares às dos aços inoxidáveis 304L e 316L. Os graus UNS S32304 e UNS S32101 representam, em torno de 10% da produção total de aço duplex. Estão presentes na indústria de celulose e papel (tanques de armazenamento, tanques de licor branco e preto, digestores), tanques de soluções cáusticas e ácidos orgânicos (devido à resistência à corrosão sob tensão), indústria de alimentos, vasos de pressão, muros de proteção em plataformas offshore (ARMAS, 2008; CHARLES et al., 2008; OLSSON et al., 2007).

O aço inoxidável lean duplex 2304 foi produzido a fim de ser um substituto de menor custo do grau S31803 e se distinguem pelo menor teor de elementos de liga, em especial Mo. Apresenta uma menor resistência à corrosão por pites do que os outros AID's, em contrapartida, requer um menor custo de produção. A tensão limite de escoamento das ligas *Lean* é aproximadamente o dobro da classificação AISI 304L e 316L e possui resistência à corrosão por pites compatível à destes aços (BUTTING, 2015).

Este material possui teor de Mn menor que 2%, o que evita a formação de sulfetos de manganês ou oxissulfeto de manganês, melhorando conseqüentemente a resistência à corrosão por pites, e também, a resistência à corrosão uniforme em solução de ácido sulfúrico. No que diz respeito ao

romo, seu teor é maior que 21,5% em massa conferindo boa proteção contra todas as formas de corrosão (DUNN et al., 2003)

As faixas de temperatura de aplicação desta liga podem variar de -50 °C a 300 °C, sendo que temperaturas mais baixas podem ser consideradas. Algumas restrições são válidas para estruturas soldadas (ARMAS, 2008).

3.2.2 Propriedades Mecânicas dos AID

A proporção entre as fases ferrítica e austenítica é de fundamental importância para o comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex. As frações volumétricas devem estar próximas a 50% para cada fase, possibilitando a otimização das propriedades mecânicas (SIEURIN et al., 2006; SENATORE et al., 2006).

A fase austenítica permite alongamentos (mínimo de aproximadamente 25%) maiores do que os dos aços inoxidáveis ferríticos. O elevado limite de escoamento dos AID's, que é aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos, é graças à contribuição da ferrita (LONDON, 1997; SENATORE et al., 2006).

O refinado tamanho de grão da microestrutura e o endurecimento por solução sólida, produzido especialmente pelo nitrogênio, podem explicar a elevada resistência mecânica desta liga, enquanto a boa tenacidade é influenciada pela fração volumétrica e distribuição da ferrita e pela presença de elementos de liga (SIEURIN et al., 2006; FONTES, 2009).

A Tabela 3 compara as principais propriedades mecânicas dos aços austeníticos, ferríticos e duplex enquanto a Figura 1 ilustra as curvas de tensão-deformação obtidas através de ensaio de tração. Pode-se verificar a elevada resistência mecânica dos graus S32205 e S32507 quando comparados ao AISI 304L.

Tabela 3 – Valores mínimos das tensões limites de escoamento (σ_e), de resistência e alongamento e valores máximos de dureza para AIs em estado solubilizado.

Aço Inoxidável	Grau UNS	σ_e [MPa]	σ_{LR} [MPa]	Alongamento [%]	Dureza	
					(HB)	(HRc)
Austenítico	S31603	170	485	40	217	-
Ferrítico	S40900	205	380	20	179	-
Duplex	S32304	400	600	25	290	32
	S31803	450	620	25	293	31
	S32750	550	795	15	310	32

Fonte:GUNN, 2003.

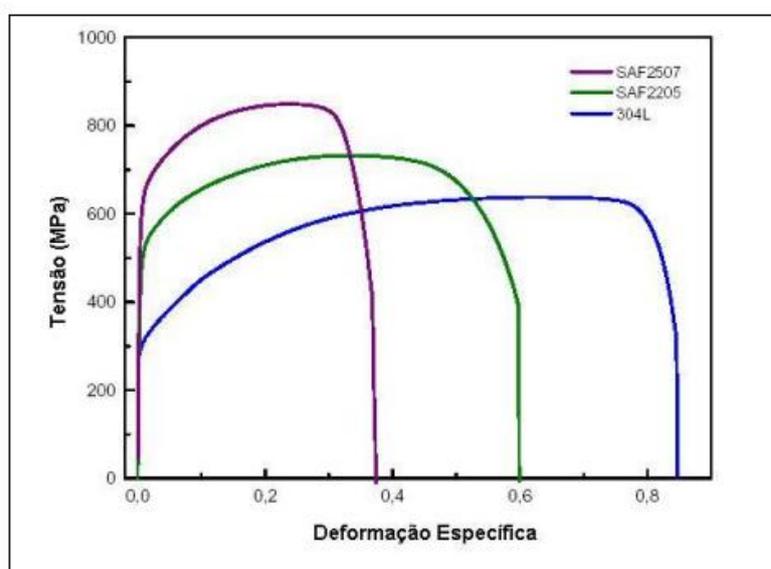


Figura 1 - Curvas de engenharia obtidas através de ensaio de tração para os aços inoxidáveis 304L, SAF 2205 e SAF 2507 (SANDVIK, 2008).

Os AID's não devem ser aplicados em serviços com temperaturas próximas a 475°C devido ao risco de fragilização da fase ferrítica. Os limites de escoamento de alguns AID's são comparados com os do aço inoxidável austenítico 316L entre 25 e 300°C na Figura 2 (IMOA, 2012).

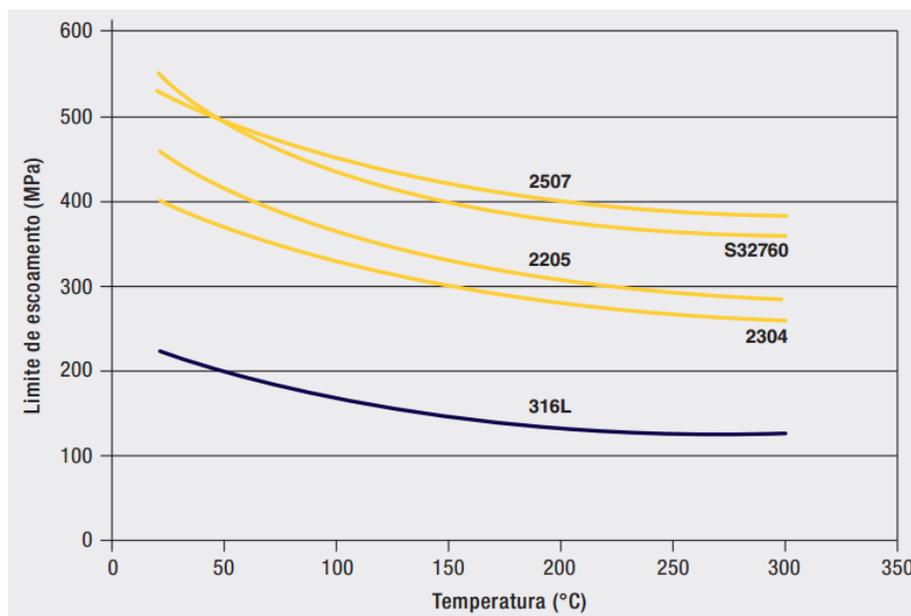


Figura 2 – Comparação entre o limite de escoamento dos aços inoxidáveis duplex e tipo 316L entre a temperatura ambiente e 300°C (IMOA, 2012).

O aço inoxidável lean duplex 2304 é um material novo, por isso tem sido objeto de estudo de alguns autores. WASSERMAN et al. (2010) analisaram como envelhecimentos em baixas temperaturas (475°C) afetavam as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desse material. Verificaram um aumento no limite de resistência com efeitos mínimos sobre a ductilidade e a tenacidade.

3.2.3 Aspectos Metalúrgicos

A microestrutura dos AID's consiste em um equilíbrio entre grãos de ferrita e austenita (razão de 1/1) fornecendo assim uma combinação única de propriedades. O não alcance desse balanço entre as fases pode acarretar em perda de tenacidade e de resistência à corrosão uniforme (pouca austenita), enquanto austenita em excesso pode diminuir a tenacidade e prejudicar a resistência à corrosão sob tensão (CANADIAN WELDING BUREAU).

No processamento, primeiramente forma-se uma microestrutura completamente ferrítica durante a solidificação (1440 a 1490°C). Durante o resfriamento acontece a transformação parcial para austenita, com sua precipitação na matriz de ferrita (1200°C). Pode-se entender a formação da

microestrutura bifásica através de um diagrama de fase ternária Fe-Cr-Ni, como o mostrado na Figura 3 (FEDELE, 1999; SIEURIN et al., 2006).

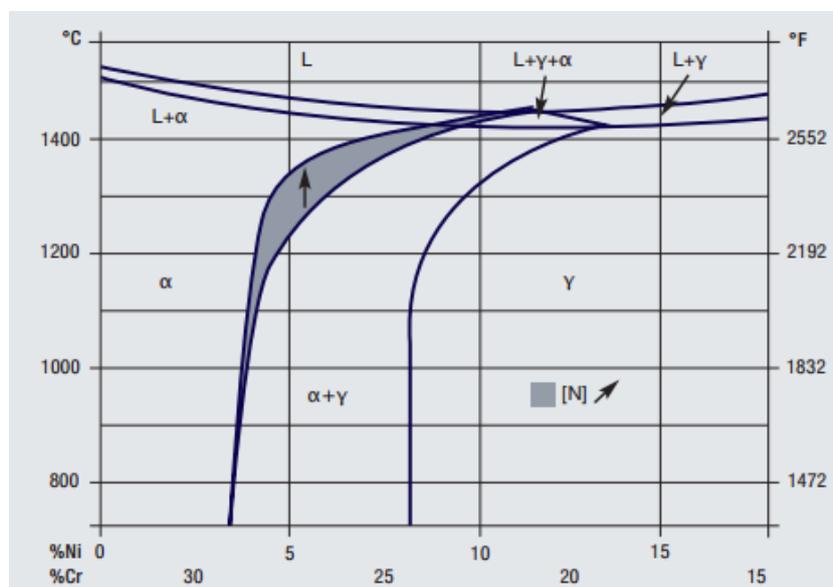


Figura 3 - Diagrama de fase ternária Fe-Cr-Ni contendo 68% de ferro mostrando as microestruturas de um AID ao longo de seu resfriamento (IMOA, 2012).

Em temperaturas mais baixas o equilíbrio ferrita-austenita apresenta pouca mudança. Já que a austenita se forma a partir da ferrita, termodinamicamente, é impossível que a liga ultrapasse o nível de equilíbrio da austenita. Entretanto, em temperaturas mais baixas o surgimento de fases intermetálicas na microestrutura é possível. Na Figura 3 também é demonstrado o efeito do aumento do teor de nitrogênio, que eleva a temperatura na qual a austenita começa a se formar a partir da ferrita e estabiliza a fase γ , como indicado nas setas (IMOA, 2012).

Na laminação a quente e no recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Cr-Ni, resultando em lamelas alternadas de ferrita e austenita. Os aços inoxidáveis duplex podem também ser fabricados por forjamento e laminação a frio, seguidos de recozimento de recristalização conveniente e têmpera, para equalizar a proporção das duas fases (REICK et al., 1998). A Figura 4 apresenta uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex.

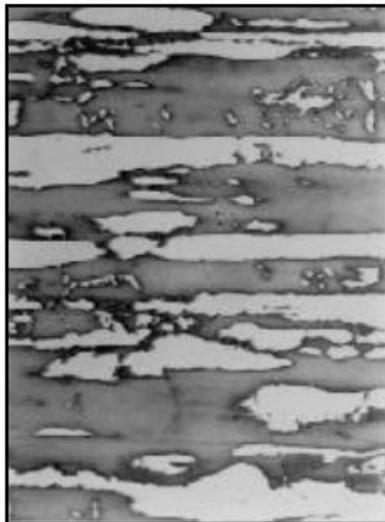


Figura 4 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803: a ferrita é a fase escura e a austenita é a fase clara (HEDIN et al., 1996).

A adição de nitrogênio, como elemento de liga, acelera a formação da fase austenítica e promove sua estabilização, auxilia também na resistência à corrosão por pite. Este atua como soluto intersticial, tendo efeito favorável sobre a resistência mecânica. Adiciona-se molibdênio, tungstênio e/ou cobre em algumas ligas para promover a resistência à corrosão. O aumento dos teores de cromo e molibdênio e nitrogênio controlam, em geral, a microestrutura e as propriedades do aço. (LIPPOLD, 2005; SILVA e MEI, 2006).

3.2.3.1 Tratamentos Térmicos e Soldagem

Após o tratamento de solubilização e resfriamento em água, os aços inoxidáveis duplex e superduplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis, e uma vez que a estrutura passou a ser metaestável a temperatura ambiente, haverá a tendência termodinâmica de diminuição da energia do sistema para que entre em um equilíbrio estável. Tal fato pode explicar a precipitação de fases secundárias (MARTINS e CASTELETTI, 2009). Durante tratamentos isotérmicos numerosas modificações microestruturais podem ocorrer nos AID's. A ferrita apresenta estrutura cristalina CCC, a qual possui menor parâmetro de rede do que a austenita CFC, logo, a taxa de difusão na ferrita é maior (cerca de 100 vezes). Isso explica o fato de a maioria

das transformações ocorrerem na fase ferrítica. Esta última apresenta também maior teor de Cr e Mo, que são responsáveis pela formação das fases intermetálicas. Com a diminuição da temperatura, diminui a solubilidade desses elementos promovendo a precipitação (GUNN, 2003).

Na soldagem, a rápida taxa de resfriamento pode suprimir a transformação da ferrita para austenita no metal de solda, de tal forma que pode conter valores significativamente maiores de ferrita quando comparado ao metal base. A precipitação de fases deletérias, tais como carbonetos e nitretos, influencia também nas propriedades dos aços inoxidáveis duplex após este processo (CANADIAN WELDING BUREAU; IMO, 2012).

Para analisar os graus de fragilização diagramas temperatura-tempo-transformação (TTT) são empregados. A Figura 5 exemplifica esse diagrama para AID e AISD, relacionando os tipos de precipitados que podem ser formados com a temperatura e o tempo. Pode-se observar ainda a influência dos elementos de liga nas curvas. Grande parte desses precipitados deve ser evitada, pois fragiliza a liga, como exemplo, a fase chi (χ), a fase sigma (σ), alfa linha (α') e nitreto de cromo. Cr, Mo, W e Si tendem a acelerar a precipitação, principalmente das fases σ e χ (LIPPOLD, 2005).

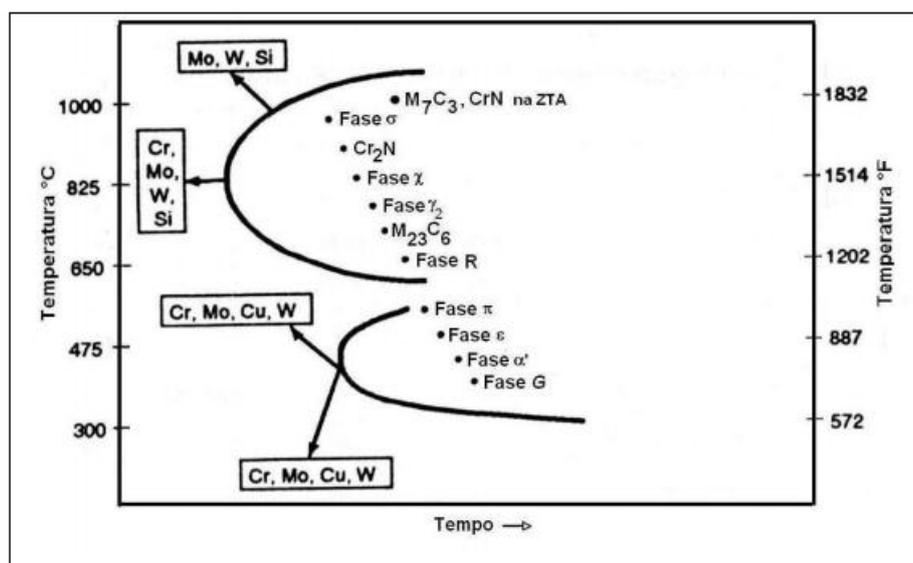


Figura 5 – Diagrama TTT mostrando as fases decorrentes em AID e AISD (LIPPOLD, 2005).

O aço UNS S32304 é pouco propenso à precipitação de fases intermetálicas e para que sejam formadas são necessárias muitas horas de tratamento em temperaturas menores do que 900°C, logo pode-se adotar temperaturas de solubilização inferiores a 1000°C para esse material. Estudos verificaram a não ocorrência de compostos intermetálicos precipitados nesse aço em até 24 horas de tratamento a 850°C (GUNN, 2003; IMO, 2012).

No intervalo de temperatura de 300 a 600°C essa liga é a menos susceptível ao endurecimento e em temperaturas de 400°C não foram encontrados efeitos significantes em até 3 horas de tratamento. Já para os graus UNS S32205 e UNS S31803 em tempos menores já foi observado endurecimento (GUNN, 2003). É o que pode ser verificado na Figura 6.

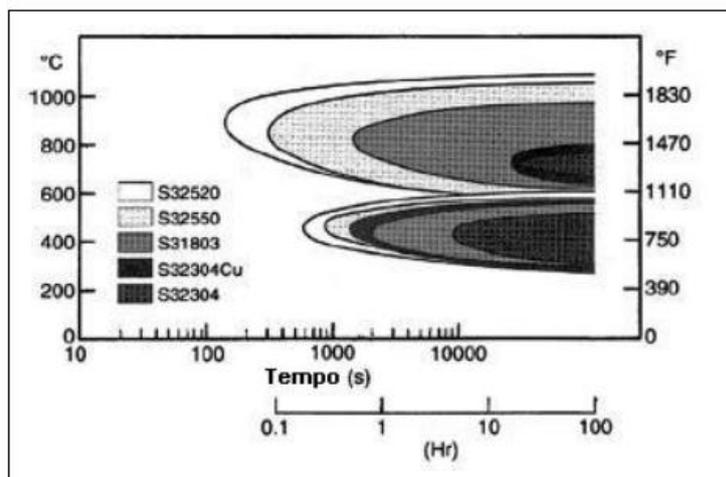


Figura 6 – Curvas TTT de diversos AID e do AISD UNS S32520 (GUNN, 2003).

O nitrogênio é um elemento austenizante, por isso para aumentar o teor de austenita na ZF e manter o seu teor original na ZTA, pode ser adicionado de 1-10% em volume ao gás de proteção durante a soldagem (RAMÍREZ, 2001).

3.2.3.2 Características das Fases Deletérias

Muitas das aplicações dos aços inoxidáveis se dão em elevadas temperaturas. Nesses casos, uma variedade de fases pode precipitar. A precipitação de fases

secundárias é indesejável e deve ser evitada, pois geralmente acarreta em alterações nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do material (FEDELE, 1999; FONTES, 2009; LO et al., 2009).

A precipitação de fases deletérias em AID's é usualmente separada em duas regiões de temperatura, uma delas abaixo de 600° e a outra entre 600°C e 1000°C, conforme mostrado no diagrama TTT da Figura 5. A Tabela 4 explicita as características cristalográficas principais dos precipitados e a Figura 7 esquematiza as localizações de alguns desses compostos na microestrutura (DUARTE et al., 1997).

Tabela 4 – Principais características das fases presentes em AID's (Adaptado de PARDAL, 2009).

Precipitado	Composição Química	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Temperatura de Formação (°C)	Estrutura
Alfa Linha		65	2,5	13	300-525	CCC
G	≥14% de Si	25	25	4	300-400	
Austenita Secundária		25	11	2,4	600-1000	CFC
Sigma	Fe-Cr-Mo	30	4	7	600-1000	Tetragonal
Chi	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	25	3	14	700-900	CCC
R	Fe-Cr-Mo	25	6	35	550-650	Romboédrica
						Hexagonal
Nitretos de Cromo	Cr ₂ N	72	6	15	700-950	
	CrN					Cúbica
Pi	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	35	3	34	550-600	Cúbica
Epsilon	Rica em Cu				Não definida	
Tau					550-650	Ortorrômbica
Carbonetos de Cromo	M ₇ C ₃					
	M ₂₃ C ₆	58	2,5	12	600-950	CFC

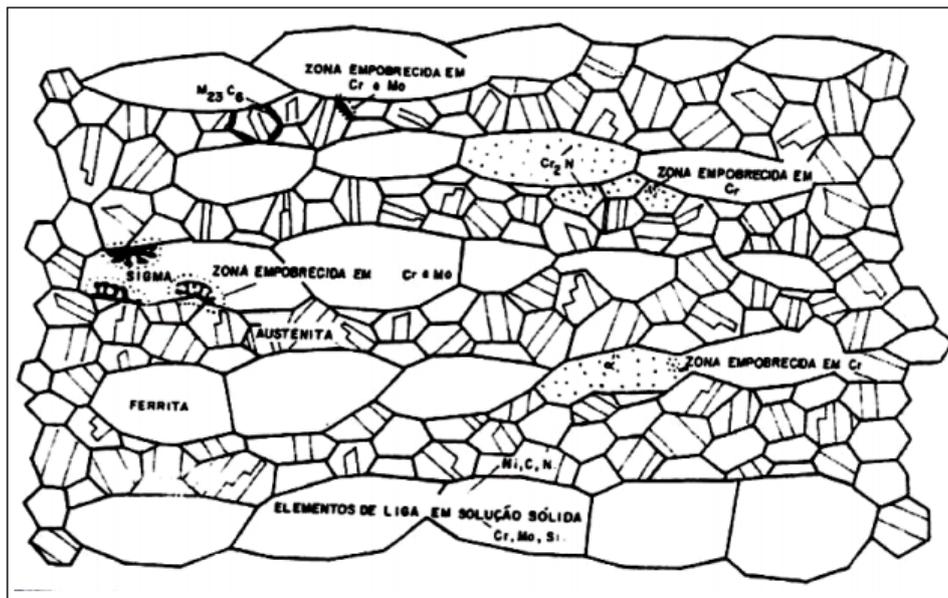


Figura 7 – Esquema das localizações frequentes dos principais precipitados na microestrutura dos AID's (DUARTE et al., 1997).

- Fase Alfa Linha (α')

Ligas de Fe-Cr contendo entre 13 a 90% de Cr podem sofrer fragilização devido à precipitação da fase α' , a qual se forma em uma faixa de temperatura entre 350 e 550 °C. Estudos sugerem que o surgimento desta fase acontece devido à decomposição espinodal da ferrita. Como produtos tem-se a ferrita com menor teor em cromo e a fase α' com um teor de cromo mais elevado deixando regiões ao seu entorno depletadas deste elemento, o que aumenta a susceptibilidade à corrosão (LO et al., 2009; FARIA et al., 2009).

A fase α' fragiliza apenas a ferrita e pode levar à fratura do tipo clivagem. Sua formação pode ocorrer também por nucleação e crescimento, em aços inoxidáveis ferríticos, quando o teor de cromo na ferrita é baixo (<17%) (MAGNABOSCO e BORBA, 2008).

No que diz respeito à influência nas propriedades mecânicas, pode-se citar aumentos na dureza, limite de escoamento e limite de resistência, enquanto o alongamento, a resistência ao impacto e à corrosão são prejudicados. Esta última pela criação de micro cavidades e de regiões empobrecidas em cromo, enquanto as outras propriedades são influenciadas pela menor mobilidade das

discordâncias devido aos precipitados ricos em cromo (PADILHA e PLAUT, 2009).

Em temperaturas próximas a 475°C, o impacto da formação da fase alfa linha sobre as propriedades mecânicas dos AID's é mais agravante, daí surgiu o fenômeno conhecido por "fragilização a 475°C". Nesta temperatura a cinética de precipitação da fase é favorecida (IACOVIELLO et al., 2005).

Segundo URA et al. (1994), o envelhecimento de AID'S a 475°C por 100h resultou na diminuição da resistência à corrosão por pite por influência dessa fase.

- Austenita secundária (γ_2)

A austenita secundária pode ser originada rapidamente através de vários mecanismos de decomposição da ferrita. É uma fase rica em Ni e pobre em Cr, que pode se formar durante o reaquecimento do material, seja por um tratamento isotérmico em temperaturas entre 600 e 800°C, ou por soldagens multipasse (SIEURIN e SANDSTROM, 2006; SMUK, 2004).

Quando há formação das fases sigma e alfa linha, por exemplo, a precipitação da austenita secundária é favorecida, pois é retirado cromo da microestrutura, desestabilizando dessa forma a ferrita que se decompõe (NILSSON, 1992; SIEURIN e SANDSTROM, 2006).

A ferrita pode ser transformada em γ_2 através de três processos:

(a) Processo Martensítico (Tipo I): ocorre em temperaturas inferiores a 650°C com a precipitação da γ_2 isotermicamente, obedecendo a relação de Nishiyama-Wassermann. A γ_2 apresenta composição química próxima à da ferrita, o que indica uma transformação adifusional similar à martensítica.

(b) Processo Widmanstätten (Tipo II): quando a velocidade de difusão é elevada, em temperaturas superiores a 650°C, uma grande quantidade de austenita pode ser formada com morfologia Widmanstätten. Observou-se que a relação de orientação desta austenita com a fase ferrítica obedecia à relação de Kurdjumov-Sachs.

(c) Processo Eutetóide (Tipo III): a reação eutetóide $\gamma_2 + \sigma$ pode ocorrer no intervalo de 700-900°C, sendo favorecida pela alta difusão. Em sua formação, a austenita secundária absorve Ni e rejeita Cr e Mo, o que facilita a formação de fases, como a sigma. Essas reações podem criar áreas susceptíveis à corrosão por pites. A Tabela 5 analisa os tipos de γ_2 e lhes confere algumas características cristalográficas (NILSSON, 1992; GUNN, 2003; SMUK, 2004).

Tabela 5 – Tipos de austenita secundária e suas caracterizações (Adaptado de PARDAL, 2009).

γ_2	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Intervalo de Formação	Estrutura	Localização Preferencial
Tipo I	27,4	8,7	4,0	650	CFC	Intragranular na ferrita.
Tipo II	24,3	11	3,4	>650		Intragranular na ferrita.
Tipo III				700-900		Interfaces austenita/ferrita

Outros estudos apontam que a formação de austenita secundária pode se dar pela nucleação no interior da ferrita, em nitretos de cromo previamente precipitados ou em inclusões presentes. Afirmam também a possibilidade do crescimento a partir da austenita já existente (RAMIREZ, 2001; RAMIREZ et al., 2003).

- Fase sigma (σ)

A fase sigma é extremamente fragilizante e ocorre no intervalo de temperaturas entre 650 a 1000°C. É um composto intermetálico (Fe-Cr-Mo), não magnético e de estrutura tetragonal, apresenta elevados níveis de dureza (900 a 1000 HV). É formada graças à decomposição eutetóide da ferrita em sigma mais austenita secundária (Figura 8). Os elementos que estabilizam a ferrita, como o Cr e o Mo, favorecem a formação desta fase (MENEZES, 2005; GIRALDO, 2001).

A nucleação dessa fase promove-se, geralmente, nas interfaces ferrita/austenita e cresce para o centro dos grãos de ferrita. Isso porque essa

região possui energia interfacial alta e é considerada o local mais favorável para a precipitação deste composto (MARTINS e CASTELETTI, 2009).

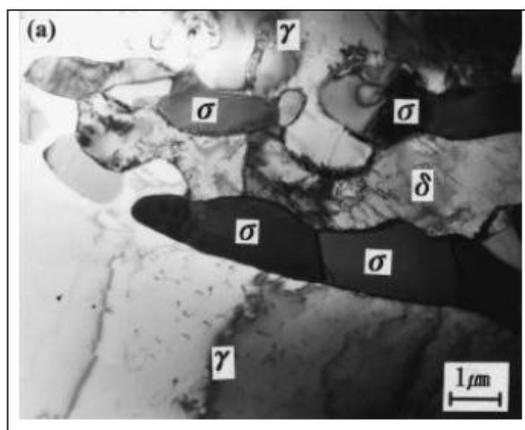


Figura 8 – Precipitados sigma após tratamento de 800°C durante 2 horas. Imagem obtida por MET (LEE et al., 1999).

A presença desse intermetálico ocasiona redução da ductilidade, tenacidade, limite de escoamento e da resistência à corrosão localizada. Para sua dissolução na matriz pode elevar-se a temperatura acima de 1050°. A adição de W entre 0 e 1% favorece a precipitação, em contraponto esta é reprimida com tungstênio na faixa entre 1 a 3% (SEDRICKS, 1996).

Um estudo sobre a cinética de formação da fase sigma no aço duplex UNS S32205 verificou que precipitação da fase foi elevada na temperatura de 850°C. A energia de ativação para nucleação e crescimento foi determinada (185 kJ.mol⁻¹) e seu valor foi equivalente à energia de ativação para a difusão de Cr na ferrita, o que indicou que a difusão de Cr pode ser o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase sigma (MAGNABOSCO et al., 2008). Nos aços lean duplex a precipitação desta fase apresenta cinética muito lenta devido ao baixo teor de molibdênio presente (WEI et al, 2009).

- Fase Chi (χ)

A fase Chi e a fase sigma formam-se geralmente após envelhecimento térmico de aços inoxidáveis e embora muito parecidas nas observações ao microscópio óptico, a primeira é mais rica em Mo. Estudos tem mostrado que a fase Chi

normalmente é anterior à sigma, e localiza-se comumente na interface ferrita/ferrita, podendo aparecer entre grãos de ferrita/austenita (ESCRIBA et al, 2009; LO et al., 2009).

Por ser uma fase rica em molibdênio, as regiões vizinhas a esta ficam empobrecidas deste elemento o que prejudica a resistência à corrosão. A fase χ pode ocorrer tanto em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex e sua precipitação também está associada com efeitos negativos sobre a resistência mecânica (ESCRIBA et al, 2009).

Aços com baixo teor de Mo, como os lean duplex, são menos propensos a formarem fase χ . Tratamentos térmicos acima de 1050°C podem dissolver esse composto intermetálico. Estudos recentes indicam que o tungstênio favorece a formação da fase chi, e suprime a fase sigma em determinadas quantidades (LO et al., 2009).

- Fase R

Precipita em pequenas quantidades entre as temperaturas de 550°C e 700 °C. É uma fase intermetálica rica em molibdênio que pode apresentar estrutura cristalina romboédrica. Pode ser encontrada intra e intergranulamente na ferrita dos AID's, podendo ocasionar uma perda rápida e grave da tenacidade. A dimensão desta fase esta próxima de 0,1 μm (GUNN, 2003; LO et al., 2009).

A fase R diminui a resistência à corrosão devido à criação de regiões com depleção de Mo. Os precipitados intergranulares contém percentual de Mo maior do que 40% o que resulta em maior corrosão por pites no material do que a provocada pelos precipitados intragranulares (<35% de Mo) (GUNN, 2003).

- Fase π

Consiste em um nitreto, de estrutura cúbica que foi encontrado precipitado na fase ferrítica de um aço inoxidável duplex 22%Cr-3%Mo-8%Ni e em uma ço inoxidável austenítico ligado ao Mn (GUNN, 2003; LO ET AL., 2009).

Foi descoberta por NILSSON et al.(1992). Precipita intergranularmente na ferrita, é rica em Cr e Mo (35%Cr, 35%Mo) e diminui a tenacidade e a resistência à corrosão (GUNN, 2003).

- Carbonetos de cromo (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)

Os carbonetos de cromo precipitam em temperaturas entre 950 e 1050°C, geralmente nas interfaces ferrita/austenita, mas podem ser encontrados nas interfaces ferrita/ferrita e austenita/austenita. A sua formação precede a fase sigma. A composição química da liga, tipo de matriz e tamanho dos grãos influenciam a cinética de precipitação dos carbonetos (GIRALDO, 2001).

Localizam-se preferencialmente nos contornos de grão e causam empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes ou até mesmo na própria matriz. O baixo teor em cromo destas regiões resulta em perda de resistência à corrosão e no fenômeno de sensitização.

O $M_{23}C_6$ apresenta estrutura CFC, a adição de nitrogênio retarda a formação desses carbonetos. O tipo MC causa menor impacto na resistência à corrosão do aço do que o $M_{23}C_6$, e quando presente em partículas finas e bem distribuídas pode ser benéfico para as propriedades mecânicas. A adição de V, Nb, Ti, Zr e Ta favorece a formação do carboneto MC (LO et al., 2009).

Partículas com cerca de 0,1 μ m de carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ podem ser encontradas associadas à fase sigma em interfaces ferrita/austenita. A precipitação interfacial de $M_{23}C_6$ está associada com a partição de carbono e cromo nas fases austenita e ferrita. Partículas de fase sigma em forma de bastões podem cercar o carboneto $M_{23}C_6$ (MARTINS e CASTELETTI, 2009).

Pode-se aplicar um tratamento de solubilização entre 1000 a 1150 °C por um determinado tempo para que estes precipitados sejam dissolvidos pela matriz, seguido de resfriamento rápido para evitar a formação indesejada destes carbonetos (LO et al., 2009).

- Nitretos de cromo (Cr_2N)

A precipitação de Cr_2N ocorre na faixa de temperatura entre 700 e 900°C e é favorecida pelo aumento do teor de nitrogênio no AID. A precipitação é ocasionada pelo rápido resfriamento que ocorre no processo de solubilização, como resultado de uma supersaturação de nitrogênio na ferrita (MENEZES, 2005; GIRALDO, 2001).

Em aços inoxidáveis ferríticos e duplex, ao se exceder o limite de solubilidade o Cr_2N é formado na ferrita, devido à solubilidade relativamente baixa do nitrogênio nesta fase. Isso pode ser observado em metais soldados e nas ZTA's dessas ligas, quando não se formar austenita em quantidade significativa durante o resfriamento (CANADIAN WELDING BUREAU).

O nitrogênio pode ser adicionado em alguns aços inoxidáveis austeníticos e quase todos os duplex. Nos últimos age melhorando a resistência à corrosão por pite e por frestas. Alguns AID's contêm até 0,3% em peso de nitrogênio. A precipitação dos nitretos de cromo ocorre preferencialmente nos contornos de grão ferrita/ferrita, mas também pode ocorrer no interior dos grãos e apresenta um efeito maléfico sobre a resistência à corrosão, pois produz o empobrecimento de cromo no grão e nos seus contornos. Esses precipitados diminuem também a resistência mecânica, principalmente a tenacidade (MENEZES, 2005; GIRALDO, 2001).

Na soldagem, com o resfriamento da poça de fusão, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitreto de cromo. Ocorrerá formação de Cr_2N se a quantidade de austenita formada não estiver próxima ao valor de equilíbrio. O nitrogênio, praticamente insolúvel na ferrita, não permanecerá dissolvido nessa fase e haverá significativa precipitação de nitreto (LONDONO, 1997).

3.3 TENSÕES RESIDUAIS

As tensões que permanecem em um corpo que está em repouso e em equilíbrio com sua vizinhança (sem a ação de forças externas) são conhecidas como residuais e tornam-se essenciais para a manutenção deste equilíbrio.

WITHERS et al., 2011; TOTTEN et al., 2002). Elas tendem a surgir quando o corpo é submetido a um desajuste entre diferentes regiões, como no caso de uma deformação plástica não uniforme, ou quando sujeito a elevados gradientes térmicos que causam a expansão não uniforme do material e a sua deformação plástica (SILVA, 2007).

As tensões residuais podem ser classificadas em relação a área de abrangência, como:

- Tipo I – Macroscópicas. Podem ser originadas pelo processo de laminação e soldagem, por exemplo. Quando o desajuste entre as regiões atravessa grandes distâncias, como o causado por uma deformação plástica não uniforme ou devido a acentuado gradiente térmico. Essas macrotensões são balanceadas ao longo da distância das dimensões do componente.
- Tipo II - microtensões homogêneas. Este tipo de tensão residual é mais significativa em microestruturas que contém várias fases ou onde é possível ocorrer transformação de fase (CAMPOS et al., 2006; LINDGREN et al., 2003).
- Tipo III - microtensões não homogêneas. Incluem as tensões devido à coerência das interfaces e os campos de tensão das discordâncias. Apresentam escala submicroscópica abrangendo distâncias interatômicas dentro de uma pequena porção de um grão (WITHERS, et al., 2001; LINDGREN et al., 2003).

A tensão residual total é a soma dos três tipos de tensões. Para materiais multifásicos as tensões obtidas por DRX representam a tensão média total do tensor de tensões, $\langle {}^t\sigma_{ij}^\alpha \rangle$, de cada fase analisada, do qual se extrai o tensor da macro e a microtensão (CAMPOS et al., 2006). A Figura 9 auxilia na compreensão da escala de atuação dos três tipos de tensões.

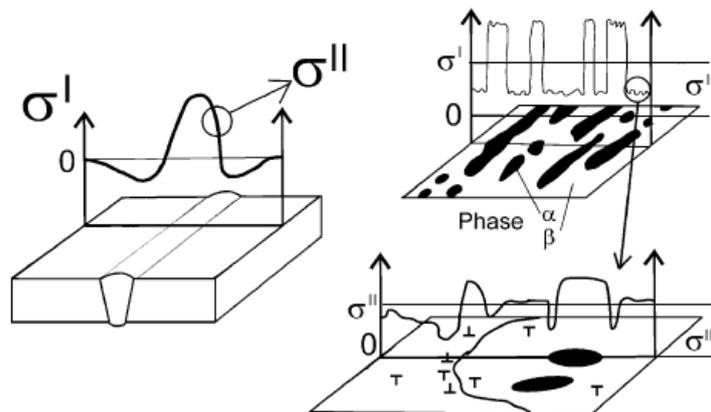


Figura 9 - Escala de atuação dos diferentes tipos de tensões em materiais bifásicos (LINDGREN et al., 2003).

3.3.1 Tensões residuais em tratamentos térmicos e termomecânicos

Os AID's apresentam maior efeito das tensões residuais do que aços que possuem apenas uma fase, devido às diferenças nas propriedades físicas como limites de escoamento, coeficientes de expansão térmica, solubilidade de elementos de liga. Graças a esses fatores tensões internas podem ser geradas após resfriamento e deformação.

Em temperaturas de até 1230°C, os AID's apresentam excelente conformabilidade a quente, no entanto, para baixas temperaturas de conformação, a deformação pode ser acumulada na fase ferrítica, o que pode resultar em acúmulo de tensões com posterior trincamento desta região deformada. A precipitação de fases deletérias em baixas temperaturas de conformação e o aquecimento não uniforme da peça também podem levar ao aparecimento de tensões internas no material (IMOA, 2012).

Durante o resfriamento rápido, ocorre a contração dos metais, a superfície em contato com a água, no caso da laminação a quente, contrai mais que o interior da chapa criando assim, uma pressão contra o centro. As diferentes densidades das fases formadas durante uma transformação de fases podem levar também ao desenvolvimento de tensões internas (SAE INTERNACIONAL, 2003).

No que diz respeito aos tratamentos térmicos, variáveis como velocidade de resfriamento, aquecimento e tempo do tratamento térmico, influenciam o estado de tensões do material. Taxas de resfriamento mais rápidas podem resultar em maiores gradientes de tensões entre o centro e a superfície da peça, devido a maior severidade do choque térmico (COLPAERT, 2010).

As tensões residuais podem estar relacionadas com a contração do aço durante o resfriamento, a expansão associada à transformação de fase e as mudanças bruscas de seção e outros concentradores de tensão. Em contrapartida, um resfriamento muito lento, apesar de favorecer a completa dissolução, pode acarretar em um excessivo crescimento de grão. (CHEN et al., 2012; COLPAERT, 2010).

3.3.2 Tensões residuais em soldagem

A Figura 10 ilustra o comportamento das tensões residuais em uma junta de topo sendo que a distribuição das tensões varia de acordo com a geometria da junta soldada. Para o caso analisado, a tensão longitudinal atinge o limite de escoamento na linha de fusão e gradualmente diminui ao longo dela, atingindo valores nulos nas extremidades da chapa. Na direção transversal o equilíbrio é mantido com zonas de tração e compressão e tendem a diminuir ao se aproximar da borda da chapa. E, ao longo da linha de solda, o equilíbrio na direção transversal também é mantido.

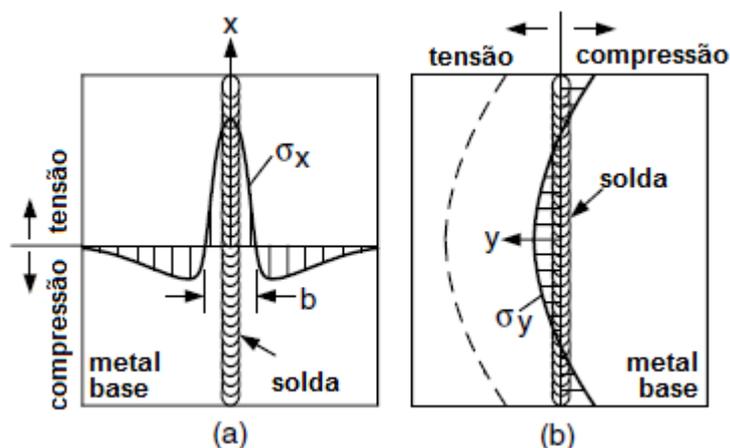


Figura 10 - Distribuição esquemática de tensões residuais em uma junta de topo. (a) Distribuição longitudinal; (b) Distribuição transversal (KOU, 2003).

O processo de soldagem impõe um gradiente térmico no aço, por consequência, as regiões aquecidas sofrem expansão ou contração, porém as regiões de temperaturas mais baixas impõem restrições ao processo. Temperaturas mais elevadas tendem a promover a diminuição no limite de escoamento, dessa forma ocorre o favorecimento do surgimento de tensões residuais com o aparecimento de deformações elásticas seguidas de deformações plásticas, quando o limite de escoamento é atingido.

Controlar o nível de tensões residuais durante o processo de soldagem é um parâmetro importante, pois influenciam o comportamento à fratura das regiões soldadas. Neste caso, a presença de tensões residuais torna o material propenso à formação de trincas, ocorrência de fadiga ou fratura frágil e perda da estabilidade dimensional (OKUMURA et al., 1982; KOU, 2003).

3.4 CORROSÃO

A corrosão é o processo de deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Consiste em um processo espontâneo e afeta a durabilidade e desempenho do componente (GENTIL, 1996).

A corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), frequentemente está relacionada com a exposição do metal a um meio aquoso, aerado e com a presença de íons de hidrogênio em um meio condutor (WOLYNEC, 2003).

A resistência à corrosão por pites em AID's é influenciada principalmente pelos elementos Cr, Mo, W e N, conforme apontado na Equação 1. Apesar de estas ligas apresentarem alta resistência à corrosão quando comparadas com outras famílias de aços inoxidáveis, o alto teor de elementos de liga propicia uma maior tendência à precipitação de fases deletérias, como já citado na seção 3.2.3.2. Tal fato pode implicar na deterioração de suas propriedades mecânicas e corrosivas.

3.4.1 Sensitização

A sensitização em aços inoxidáveis ocorre quando o teor de Cr nas vizinhanças dos precipitados, formados nos contornos de grão, encontra-se em níveis abaixo dos requeridos, o que resulta em diminuição da resistência à corrosão (SEDRIKS, 1996; LO et al, 2009).

O fenômeno é ilustrado na Figura 11, a qual mostra um contorno de grão entre austenita/ferrita. Observa-se que o teor de cromo entre o carboneto $M_{23}C_6$ e a ferrita é reduzido em maior proporção do que entre $M_{23}C_6$ e a austenita. A difusão do Cr é 100 vezes mais rápida na ferrita (CCC) do que na austenita (CFC), e isso resulta em crescimento mais rápido do precipitado dentro da ferrita (SEDRIKS, 1996).

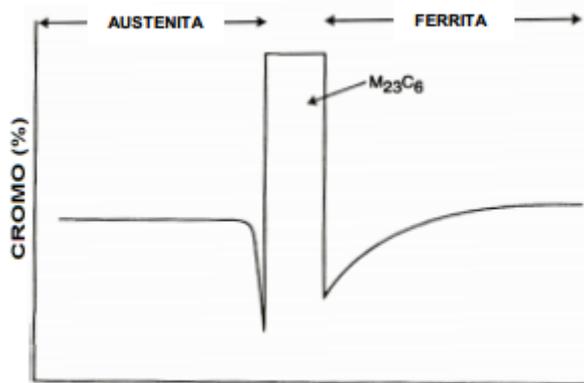


Figura 11 - Esquema da concentração de cromo em uma barreira ferrita/austenita contendo um carboneto $M_{23}C_6$ (SEDRIKS, 1996).

O emprego de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento através da faixa de temperatura de sensitização ou condições de trabalho nesta mesma faixa podem resultar em depleção de Cr localmente (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

3.4.1.1 Corrosão em Juntas Soldadas

Durante o processo de fabricação e na soldagem, o material pode sofrer algumas modificações microestruturais locais. Na soldagem os ciclos térmicos ocasionam mudança na natureza das fases ou na composição química, como a formação das fases deletérias em aços inoxidáveis (GENTIL, 1996).

Um tipo de corrosão que pode ocorrer nas adjacências das soldas é a intergranular. Esta é favorecida quando os ciclos térmicos do processo de soldagem promovem o surgimento de regiões mais susceptíveis à precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão (ZEEMANN, 2013).

Os contornos de grão são, geralmente, as regiões mais reativas em uma microestrutura e por isso são os locais preferenciais de precipitação. A presença de impurezas, enriquecimento ou empobrecimento de algum dos elementos de liga nas áreas dos contornos de grão são exemplos de possíveis causas da corrosão intergranular. A manutenção em faixas de temperatura de 510 a 790°C durante tempos prolongados favorece a sensitização de aços inoxidáveis. Isso porque o carboneto de cromo se torna insolúvel e precipita

nestas temperaturas. O cromo é então removido da solução sólida em que se encontrava, tal fato cria um gradiente de composição química entre a matriz e o contorno do grão. A Figura 12 apresenta essa situação (PONTE, 2003).



Figura 12 - Corrosão em torno do cordão de solda de um aço inoxidável (GENTIL, 1996).

3.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os ensaios de corrosão permitem detectar as causas desta, mesmo sendo, em sua maioria, realizados em meios que tem pouca ou nenhuma relação com o meio em que o equipamento estará em serviço. A aplicação de ensaios de imersão permite detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos, os testes são especificados pela norma ASTM A262 (prática A), através da observação da microestrutura devido ao ataque eletrolítico em ácido oxálico.

Para os aços inoxidáveis ferríticos a norma ASTM A763 é utilizada. Os tempos dos ensaios são diferentes e ambas as normas são importantes para se criar uma norma para os aços inoxidáveis duplex e superduplex.

A norma ASTM A763 (prática Z) é utilizada para avaliação da perda de massa em aços inoxidáveis ferríticos. O grau de sensitização é obtido através da perda de peso devido à dissolução das áreas empobrecidas em cromo, e é expresso como a taxa de penetração (mm/mês). A perda de massa é quase imperceptível, visto que pequenas regiões do material foram atacadas. A Equação (2) mostra como é calculada a perda de massa.

$$M_{pm} = \frac{7290 \times W}{A \times t \times d} \quad (2)$$

Onde: W = perda de massa (g);

t = tempo de imersão (72 h);

A = área da amostra (cm²)

d = densidade do aço (7,7 ou 7,6 g.cm⁻³, dependendo do teor de Cr).

O ensaio de imersão apresenta duração de três dias para cada teste. Logo, as técnicas eletroquímicas vêm sendo empregadas em seu lugar, porque são de fácil aplicação, rápidas e apresentam uma análise quantitativa dos resultados.

3.5.1 Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (EPR)

Os EPR podem ser aplicados em diversos materiais, tais como aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex), aços à base de níquel, aços inoxidáveis de alta liga e aços ao carbono de baixa liga (ČÍHAL et al, 2007).

A técnica obedece à norma ISO 12732 e apresenta duas variações mais utilizadas a saber: ciclo simples (single loop) e a de ciclo duplo (double loop). Será apresentado neste trabalho apenas o método com duplo ciclo (PERC-DC ou DL-EPR) (WOLYNEC, 2003).

O levantamento de curvas de polarização anódica permite distinguir materiais sensibilizados de não sensibilizados, assim como quantificar o grau de sensibilização (GDS), como ilustrado na Figura 13 (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).



Figura 13 - Esquema da curva EPR para um aço AISI 304 sensível e não sensível (adaptação da norma ASTM G 108 – 94, 2004).

Nesse ensaio a amostra e/ou o objeto de campo a ser estudado (eletrodo de trabalho) é testado em soluções ácidas, na maioria das vezes compostas de ácido sulfúrico (0,01-5 M H_2SO_4) e tiocianato de potássio (0,001- 0,1M KSCN). Consiste em uma análise não destrutiva no local do ensaio. Seu emprego serve para medir a resistência dos aços inoxidáveis e ligas à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão e para os estudos de precipitação nos contornos de grão e outras alterações locais da estrutura e composição da liga (ČÍHAL et al, 2007).

3.5.1.1 Método PERC-DC (Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica)

O método PERC é uma alteração do método original EPR com a finalidade de torná-lo mais simples e é comumente utilizado para a determinação do grau de sensibilização (GDS). Esse tipo de ensaio tem aplicações e procedimentos sugeridos pela Norma ISO 12732. Consiste na polarização anódica a partir do potencial de corrosão de um metal até cerca de 700 mV (região passiva) de sobretensão, seguida de polarização reversa (varrimento de reativação), retornando ao potencial de circuito aberto. Após o teste é possível obter um pico de corrente anódica (I_a) e um de corrente de reativação (I_r) em materiais sensibilizados, como representado na Figura 14. No caso de materiais não sensibilizados não há presença de pico de reativação.

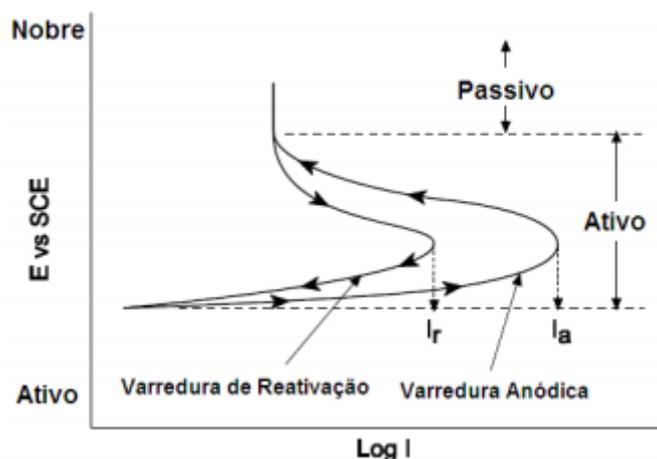


Figura 14 - Esquema da curva de polarização do ensaio PERC em um material sensitizado (adaptação de AYDOĞDU e AYDINOL, 2006).

A solução sugerida para aços austeníticos contém ácido sulfúrico e tiocianato de potássio com concentrações variando entre 0,001M a 0,05M de KSCN. A velocidade de varredura durante a polarização pode variar entre 0,56 mV/s e 4,2 mV/s. Segundo a Norma, devem ser feitos dois ciclos de polarização a fim de minimizar eventuais efeitos do tratamento superficial.

Ainda, da Figura 14, pode-se verificar que durante a polarização anódica, o material passa primeiramente por uma região de ativação, onde sofre dissolução, pois a reação de oxidação está sendo favorecida com o aumento do potencial. O produto desta reação é solúvel, ou seja, o material oxidado não se adere à superfície do metal e, portanto, a corrente cresce.

O potencial aplicado é aumentado até atingir um valor no qual ocorre uma queda da corrente (potencial de Flade), indo da corrente crítica, ou corrente de ativação (máxima corrente atingida na zona de ativação), à corrente de passivação. Isso ocorre devido ao produto da corrosão ser insolúvel recobrendo a superfície do metal, o que origina a película passivadora. Na varredura reversa, quando não há zonas sensitizadas, o filme passivo pode permanecer quase até o potencial de corrosão dependendo da taxa de varredura empregada. No caso de material sensitizado, dependendo da solução de teste e da taxa de varredura utilizada, pode ocorrer um processo de reativação que irá fornecer um pico de corrente catódico (Figura 14).

Zonas sensibilizadas possibilitam uma dissolução mais fácil do filme passivo, resultando num pico mais intenso de corrente de reativação (I_r). A razão do aumento gradual dessa corrente pode ser um reflexo do aumento da atividade associada com o aumento do grau de sensibilização e as variações correspondentes das propriedades do filme passivo presentes nestes locais (gradiente químico, presença de inclusões).

A determinação do grau de sensibilização (GDS) é feita pela razão entre os dois máximos de corrente I_r/I_a . A realização da polarização anódica dispensa um polimento mais fino da amostra, sendo suficiente o polimento até a grana 100, ao passo que em outros métodos seria necessário o polimento até a pasta de diamante com $1\mu\text{m}$. Isto porque, a polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra (MAGRI et al, 1995).

4 RESULTADOS ANTERIORES DE SOLDAGEM E CARACTERIZAÇÃO

Esta pesquisa complementa o trabalho realizado por MACHADO (2015) e MILAGRE (2015), que avaliaram os perfis de tensão residual do aço inoxidável duplex UNS S32304 submetido a processo de soldagem TIG e diferentes condições de tratamento térmico.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O Anexo 2 ilustra um quadro resumo para a fases encontradas em todas as condições após análise por microscopia óptica. Na **Figura 15** está exposta a micrografia da amostra como recebida. Constatase que é característica de um aço inoxidável duplex, composta por ferrita (fase escura) e austenita (região não atacada). Observa-se que os grãos apresentam-se alongados na direção de laminação (DL), devido à deformação a quente da estrutura bifásica do aço.

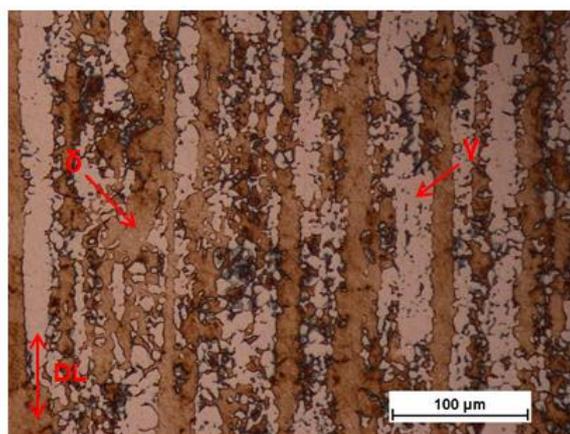


Figura 15 – Micrografia da amostra como recebida do aço UNS 322304: região clara (austenita), região escura (ferrita). Ataque eletrolítico com KOH 10N (Adaptado de MACHADO, 2015).

A determinação da fração volumétrica de ferrita foi realizada utilizando um ferritoscópio Fischer® devidamente calibrado pertencente ao Laboratório de Soldagem – DEM - UFES. Foram realizadas 20 medidas de maneira aleatória.

Nas amostras soldadas, analisaram-se as duas regiões (ZTA e ZF) (MILAGRE, 2015).

A microdureza das amostras soldadas está representada no Anexo 3. Foi empregado um microdurômetro (Pantec modelo HDX-1000TM) e um penetrador tipo Vickers para a realização dos ensaios. A carga aplicada foi de 10gf durante 15 s (MILAGRE, 2015).

4.2 CONDIÇÕES DE SOLDAGEM

Os corpos de prova foram soldados nas dimensões de 36 x 72 x 1,8 mm aos pares (junta de topo) de forma autógena (devido à pequena espessura da chapa) pelo processo TIG no laboratório de Soldagem do DEM da UFES. Foi aplicada corrente pulsada e polaridade direta. A corrente média, tensão e velocidade empregados foram de 143 A, 13 V, 35 cm/min, respectivamente. O gás de proteção utilizado foi o argônio comercial e a vazão de gás foi de 10 L/min. As amostras foram fixadas, a fim de se reproduzir o processo convencional de soldagem.

A Figura 16 apresenta a imagem obtida através do estereoscópio, destacando a ZF e pequena extensão da ZTA. Para alguns ensaios, tais como ferritoscópico e difração de raios X, a área analisada pode ter sido superior ao estimado para a ZTA, resultando em flutuações nestes resultados. Para os ensaios de corrosão foram consideradas essas dimensões.

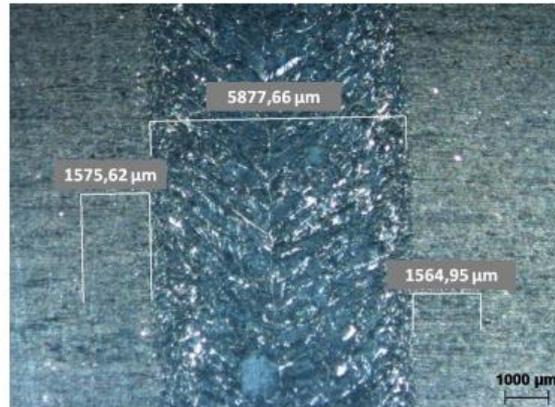


Figura 16 - Extensão da ZF e ZTA obtidas através do estereoscópio. Ataque Behara. Fonte: MACHADO (2015).

4.3 ANÁLISE DE TENSÕES RESIDUAIS

Para as medidas de tensão residual da fase austenita utilizou-se um difratômetro de raios X, da marca Rigaku, numa geometria Bragg-Brentano e radiação CuK_α ($\bar{\lambda} = 0,15419 \text{ nm}$) pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X do DEM da UFES. Para as medidas de tensão residual da fase ferrita utilizou-se um difratômetro de raios X, da marca Rigaku, numa geometria pseudo-paralela e radiação CrK_α ($\bar{\lambda} = 0,2291 \text{ nm}$) pertencente ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - CNEN/SP) (MACHADO, 2015; MILAGRE, 2015).

As tensões residuais foram calculadas pelo método do $\text{sen}^2\psi$, que consiste em medir o espaçamento interplanar para diferentes inclinações de ψ ao longo das direções principais da amostra ($\phi = 0^\circ$ e 90°) e, devido à relação de proporcionalidade entre o $\text{sen}^2\psi$ e a deformação $\varepsilon_{\phi\psi}$, pode-se obter uma curva a partir da qual se pode calcular o valor das tensões. A Figura 17 auxilia a compreensão do que correspondem esses ângulos na amostra. Tal método é recomendado, quando se deseja melhor precisão nas medidas e quando a amostra apresenta certo grau de textura (SAE INTERNACIONAL, 2003). A tensão foi obtida pela Equação 3, enquanto a deformação é função da variação do espaçamento interplanar conforme a Equação 4.

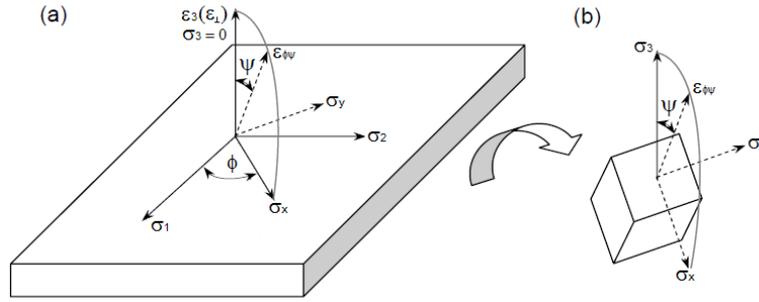


Figura 17 – Tensão em um sistema biaxial. (a) definição do sistema de coordenadas; (b) detalhe do sistema para um retículo cristalino. Fonte: Adaptado de SILVA, 2007.

$$\sigma_{\phi} = \left(\frac{E}{1 + \nu} \right) m \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\phi 0} = \frac{d_{\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} \quad (4)$$

Onde:

$$m = \frac{\delta \varepsilon_{\phi\psi}}{\delta \sin^2 \psi} = \left(\frac{1 + \nu}{E} \right) \sigma_{\phi} \quad (5)$$

E e ν são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do material, respectivamente.

As macro (${}^M\sigma_{ij}$) e microtensões (${}^{\mu}\sigma_{ij}^{\alpha}$) para as amostras CR e apenas tratadas termicamente foram obtidas a partir dos resultados de tensão residual média total com base nas Equações 6 e 7. Os resultados encontrados por MILAGRE (2015) e MACHADO (2015) encontram-se nos Anexos 4 e 5 e serão discutidos posteriormente.

$$\langle {}^t\sigma_{ij}^{\alpha} \rangle = {}^M\sigma_{ij} + \langle {}^{\mu}\sigma_{ij}^{\alpha} \rangle \quad (6)$$

$$V_{\alpha} \langle {}^t\sigma_{ij}^{\alpha} \rangle + V_{\beta} \langle {}^t\sigma_{ij}^{\beta} \rangle = {}^M\sigma_{ij} \quad (7)$$

Onde V é a fração volumétrica das fases.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos utilizados para avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32304 (SAF 2304). A Figura 19 mostra as etapas realizadas neste trabalho em conjunto com os trabalhos anteriores de MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).

Foi utilizado um aço inoxidável lean duplex UNS S32304. O material foi fabricado, pela empresa APERAM, em forma de tiras com dimensões de 72,0 mm de largura por 1,8 mm de espessura, conforme Figura 18.

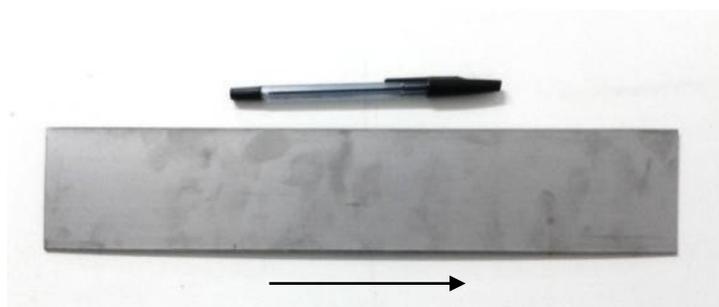


Figura 18 - Tira do aço UNS S32304 na condição como recebida. A seta indica a direção paralela à laminação.

A liga foi produzida segundo processo de laminação a quente seguido de tratamento térmico a 1050°C e resfriamento ao ar. A especificação do material enviada pelo fabricante é mostrada na Tabela 6 e Anexo 1.

Tabela 6 - Composição química fornecida pelo fabricante (% em massa).

C	Mn%	Si%	P%	S%	Cr%	Ni%	Mo%	N _{ppm}	Ti%	Cu%	Co%	PREN
0,016	1,4	0,25	0,023	0,001	22,2	3,52	0,255	1030	0,0041	0,4171	0,09	24,691

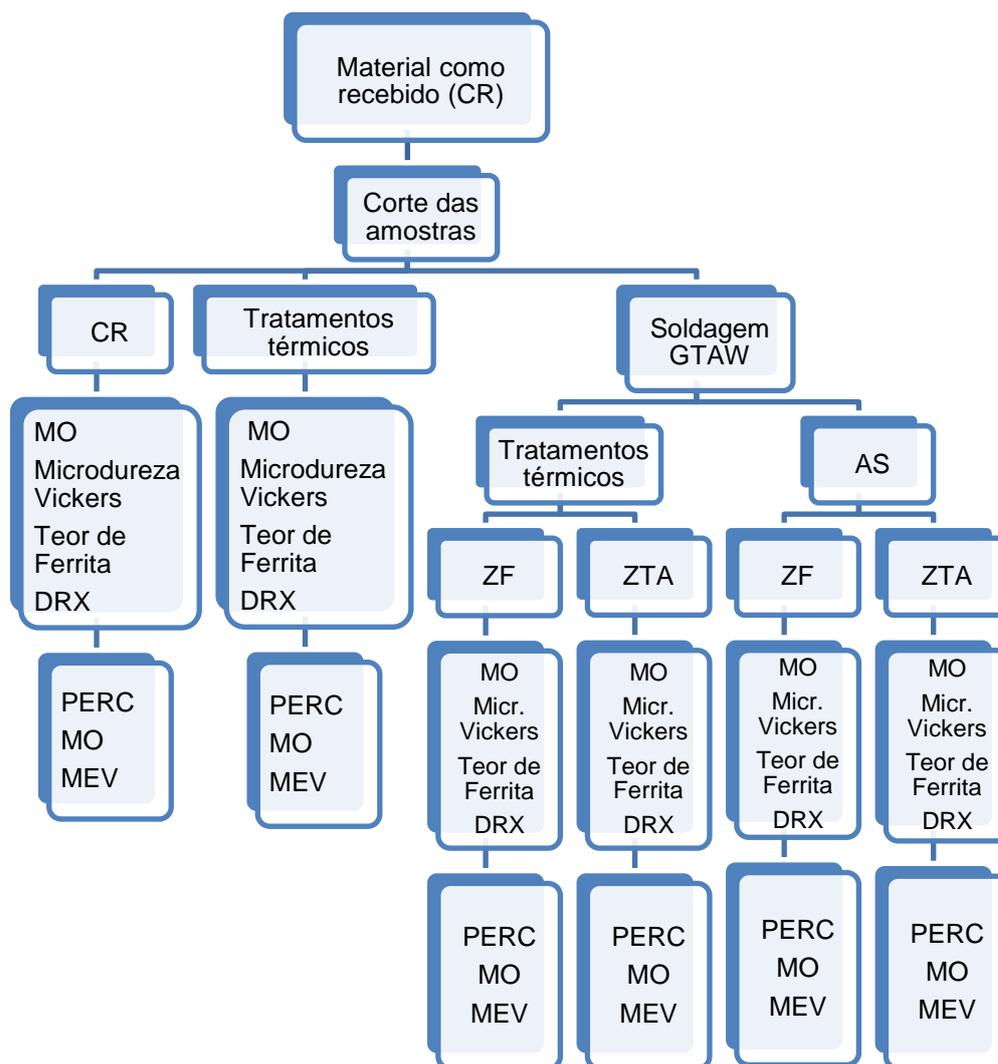


Figura 19 - Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho em conjunto com MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).

5.1.1 Preparação das amostras

As tiras foram cortadas no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (Tricorrmat) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). O corte foi automático e a dimensão das amostras está exposta na Tabela 7.

Tabela 7 - Dimensões das amostras do aço UNS S32304 segundo os procedimentos utilizados neste trabalho.

Procedimento	Dimensões
Caracterização das tiras recebidas e Tratamento Térmico	1,8 x 72 x 72 mm
Soldagem	1,8 x 36 x 72 mm

5.1.2 Tratamentos térmicos

As amostras foram tratadas termicamente em forno tipo mufla programável, às temperaturas de 475°C, 600°C e 750°C sob uma atmosfera ambiente com tempo de tratamento de 8 horas e resfriadas ao ar ou em água do mar convencional, coletada no litoral da região. Foram classificadas conforme a Tabela 8.

Tabela 8 – Nomenclatura e descrição das condições experimentais.

Amostras	Condições experimentais
CR	Como recebida pelo fabricante
475 AR	Apenas tratada termicamente a 475°C e resfriada ao ar
475 ÁGUA	Apenas tratada termicamente a 475°C e resfriada em água do mar
600 AR	Apenas tratada termicamente a 600°C e resfriada ao ar
600 ÁGUA	Apenas tratada termicamente a 600°C e resfriada e em água do mar
750 AR	Apenas tratada termicamente a 750°C e resfriada ao ar
750 ÁGUA	Apenas tratada termicamente a 750°C e resfriada e em água do mar
AS	Apenas soldada
475S AR	Soldada e tratada termicamente a 475°C e resfriada ao ar
475S ÁGUA	Soldada e tratada termicamente a 475°C e resfriada em água do mar
600S AR	Soldada e tratada termicamente a 600°C e resfriada ao ar
600S ÁGUA	Soldada e tratada termicamente a 600°C e resfriada em água do mar
750S AR	Soldada e tratada termicamente a 750°C e resfriada ao ar
750S ÁGUA	Soldada e tratada termicamente a 750°C e resfriada em água do mar

5.1.3 Ensaio PERC-DC

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular foi realizado o ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC). Utilizou-se os potenciostatos dos tipos digital AutolabType II do laboratório de Corrosão da Universidade Federal Fluminense e AUTOLAB PGSTAT 302N do laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Figura 20. A operação do sistema consiste em três eletrodos: o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova), um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado, SCE) e um contra-eletrodo (eletrodo de platina). O esquema de arranjo experimental é mostrado na Figura 21. A corrente imposta pelo potenciostato circula entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina.

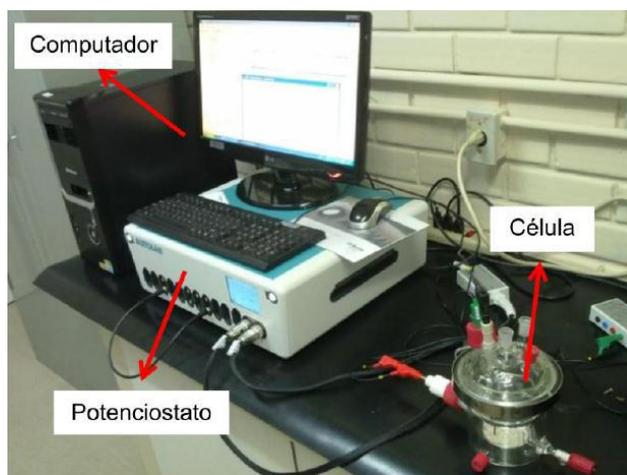


Figura 20 -Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.

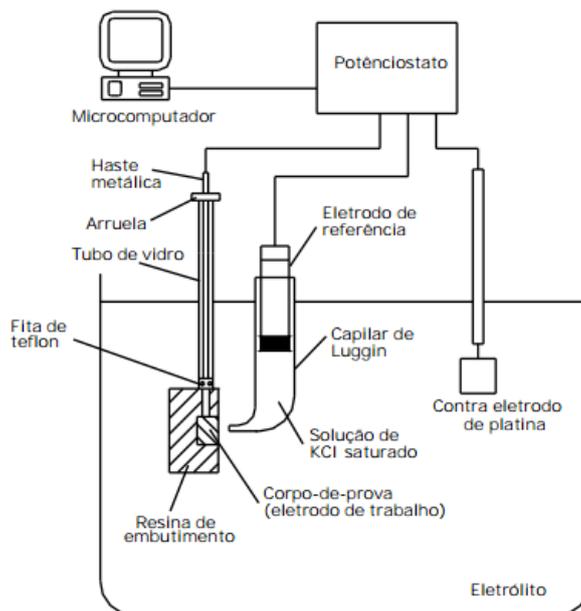


Figura 21 - Desenho esquemático de um ensaio eletroquímico enfatizando a célula eletroquímica (ZANETIC e FALLEIROS, 2001).

Para a realização dos ensaios, utilizou-se o porta amostras, Figura 22, entretanto, devido a limitações dimensionais em alguns CP's, foi necessário realizar o embutimento em resina polimérica e a ligação a um fio de cobre para fechar circuito com o potenciostato. As amostras embutidas foram: 600 AR, AS e 600S AR. Todos os corpos de prova foram lixados até #500.



Figura 22 – Porta amostra da célula eletrolítica utilizada para os ensaios PERC.

A área ensaiada exposta das amostras apenas tratadas inseridas no porta amostra manteve-se próxima de $0,8 \text{ cm}^2$ ($D = 1 \text{ cm}$), no caso da amostra 600

AR esta região foi delimitada com esmalte incolor para manter a mesma área atacada (medição com paquímetro, quadrado de 0,9x0,9 cm) e evitar a corrosão por frestas. Os testes foram repetidos pelo menos três vezes em cada amostra.

A Figura 23(d) ilustra que a medição da ZF e ZTA foi realizada a partir do centro do cordão de solda, foi empregado um paquímetro e a seção transversal foi demarcada com um fino corte seguido por marcação com caneta permanente, um correspondendo à ZF e outro à ZTA. Foi necessário emprego de esmalte incolor até mesmo para as amostras inseridas no porta amostra, pois as dimensões da ZF e ZTA são inferiores ao diâmetro interno, como exposto na Figura 23(b). As áreas ensaiadas foram próximas de $0,5 \text{ cm}^2$ para a ZF e $0,25 \text{ cm}^2$ para a ZTA. A Figura 23(a) mostra o eletrodo de trabalho com embutimento polimérico e a Figura 23(c) o CP após ensaio PERC no porta amostra. Foram realizados no mínimo 3 ensaios em cada zona de cada amostra.

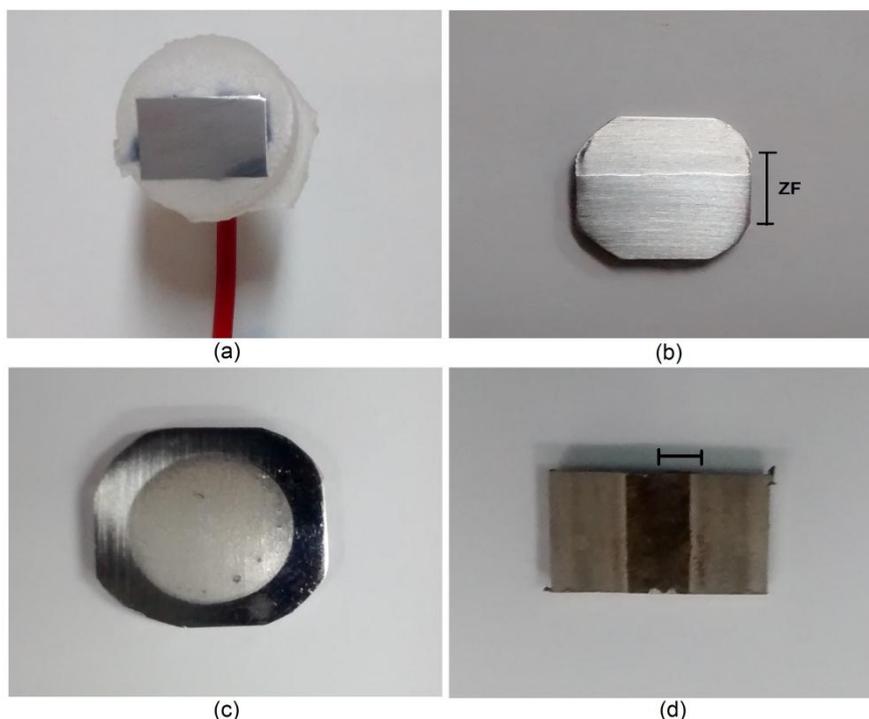


Figura 23 – Corpos de prova para o ensaio PERC; (a) amostra embutida com resina e conectada a fio de cobre; (b) Demonstração da delimitação com esmalte da ZF em uma amostra soldada utilizada no porta amostra; (c) Amostra apenas tratada após ensaio PERC; (d) Amostra soldada antes da preparação.

Os ensaios PERC foram iniciados após o potencial de circuito aberto ter atingido um estado estacionário, próximo ao tempo de 30 min. Após a estabilização do potencial, foi iniciada a varredura na direção anódica a uma taxa de $1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até um potencial $750 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ maior do que o OCP. A varredura foi então invertida na direção catódica, mantendo-se a mesma taxa de varredura, até o potencial de circuito aberto. Utilizou-se uma solução contendo $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (ácido sulfúrico) + $0,01 \text{ M KSCN}$ (tiocianato de potássio) (SILVA, 2010). A resistência à corrosão intergranular foi avaliada a partir da razão I_r/I_a (GDS), onde I_a é a máxima corrente atingida na varredura anódica e I_r é a máxima corrente atingida na varredura no sentido catódico. O GDS foi analisado também pela razão A_r/A_a , onde A_r corresponde à área da curva sob a varredura anódica e A_a à área da curva sob a varredura catódica.

5.1.4 Microscopia óptica

Após os ensaios PERC-DC os corpos de prova sob todas as condições produzidas foram submetidos a polimento com alumina (1μ), a secagem foi realizada por aspersion de álcool na superfície com evaporação do mesmo auxiliado por jato de ar quente. Os CP's foram levados ao microscópio óptico com aumentos de: 50, 200, 500 e 1000x no laboratório TRICORRMAT da UFES.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

No Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV marca ZEISS, modelo EVO 40-UFES, Figura 24) foram analisadas pequenas regiões de todas as amostras após os ensaios de corrosão PERC-DC. A tensão utilizada foi de 20 kV e as imagens foram geradas por elétrons secundários para a observação da superfície de cada corpo-de-prova.



Figura 24 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ENSAIOS PERC

A Tabela 9 mostra os dados coletados e calculados após os ensaios de ciclo duplo para as amostras como recebida (CR) e tratadas termicamente. Foi empregada uma solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN a 25°C em todos os ensaios.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios PERC do aço UNS S32304: Amostras tratadas termicamente.

Amostras	OCP Médio [V]	Desvio Padrão OCP (V)	Ir/Ia Médio	Desvio Padrão Ir/Ia	Ar/Aa Médio	Desvio Padrão Ar/Aa
CR	-0,45	0,007	0,002	0,002	0,001	0,003
475 AR	-0,45	0,008	0,003	0,002	0,001	0,005
475 ÁGUA	-0,45	0,005	0,070	0,037	0,036	0,005
600 AR	-0,45	0,005	0,642	0,063	0,397	0,046
600 ÁGUA	-0,46	0,001	0,536	0,047	0,347	0,076
750 AR	-0,47	0,002	0,203	0,047	0,116	0,038
750 ÁGUA	-0,46	0,010	0,269	0,048	0,140	0,046

6.1.1 Amostra como recebida (CR)

A Figura 25 ilustra o ensaio de ciclo duplo do material como recebido (CR) em solução 2M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN. Os ensaios apresentaram um potencial de circuito aberto (OCP) próximo a -450 mV_{SCE} e um “ombro” em um potencial próximo de -330mV_{SCE}, o qual está indicado pela seta vermelha. As setas em preto indicam o sentido da varredura. O “ombro” observado pode estar relacionado à presença das duas fases originais austenita e ferrita. CIHAL e STEFEC (2001) mostraram que a existência de um ombro e/ou um segundo pico em aços austeno-martensíticos deve estar relacionada com a presença de duas fases de composição diferentes. Posteriormente, WU e TSAI (2003) e WU et al (2001) realizaram a deconvolução da curva de polarização para ligas de níquel e mostraram que esta é a soma de 2 curvas originadas pela ativação de regiões com diferentes composições (matriz e contorno de grão) presentes no material. LO et al (2006) e TSAI e CHEN (2007) fizeram o mesmo para o aço

inoxidável duplex 2205 e mostraram que o pico mais nobre de ativação correspondia a austenita.

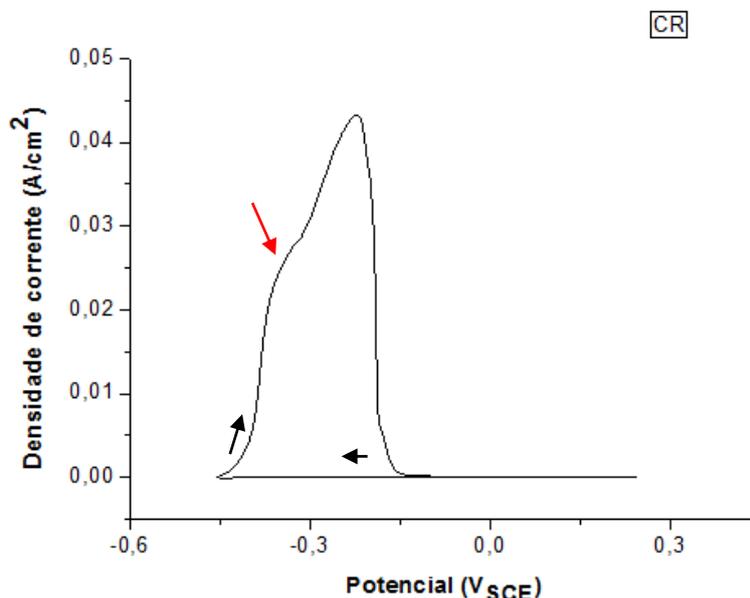


Figura 25 - Aço UNS S32304 como recebido (CR) ensaiado em solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN pelo método PERC com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A corrente de reativação (I_r), assim como a razão I_r/I_a foram da grandeza de 10^{-3} A, esses valores indicam que não houve quebra do filme passivo nessa amostra. LOPEZ et al. (1999) analisaram por DL-EPR a influência da fase sigma (σ) na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S21803 envelhecido a 675°C e 900°C em diversos tempos de tratamento. Estabeleceram uma relação crítica de I_r/I_a de 0,05 para a temperatura de 30°C , logo, para razões menores o material não estaria susceptível à corrosão intergranular.

Um estudo verificou que a razão I_r/I_a para a amostra como recebida do aço UNS S32304 foi próxima de 0,12 após ensaio PERC (WASSERMAN, 2010). SILVA (2010) mediu um GDS de 0,08 para o mesmo material. Uma possível explicação para essa diferença de resultados é a composição química dos aços. Os teores de carbono, enxofre e fósforo deste estudo foram de 0,016, 0,001 e 0,023%, respectivamente. WASSERMAN (2010) utilizou um aço com 0,030%C, 0,04%S e 0,04%P enquanto o de SILVA (2010) apresentava 0,02%C, 0,03%P e 0,001%S. Esses elementos, principalmente o carbono,

podem aumentar a tendência à segregação no aço o que influenciaria de forma negativa a resistência à corrosão intergranular (LO, 2009; COLPAERT, 2010).

GARZÓN et al (2007) realizou ensaio PERC em uma solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01 KSCN em uma amostra como recebida do aço inoxidável lean duplex 2304, a qual não resultou em sensitização.

6.1.2 Amostras tratadas termicamente durante 8 horas

- Tratadas a 475°C

Os resultados dos testes realizados nas amostras tratadas termicamente a temperatura de 475°C/8 horas e resfriadas ao ar e em água do mar são mostrados na Figura 26. A presença do pico de corrente de reativação na amostra 475 ÁGUA corrobora com o resultado de microdureza Vickers, Figura 44, onde a elevação da dureza em relação às amostras CR e 475 AR indica uma maior precipitação de fases deletérias naquela amostra, especialmente na fase ferrítica.

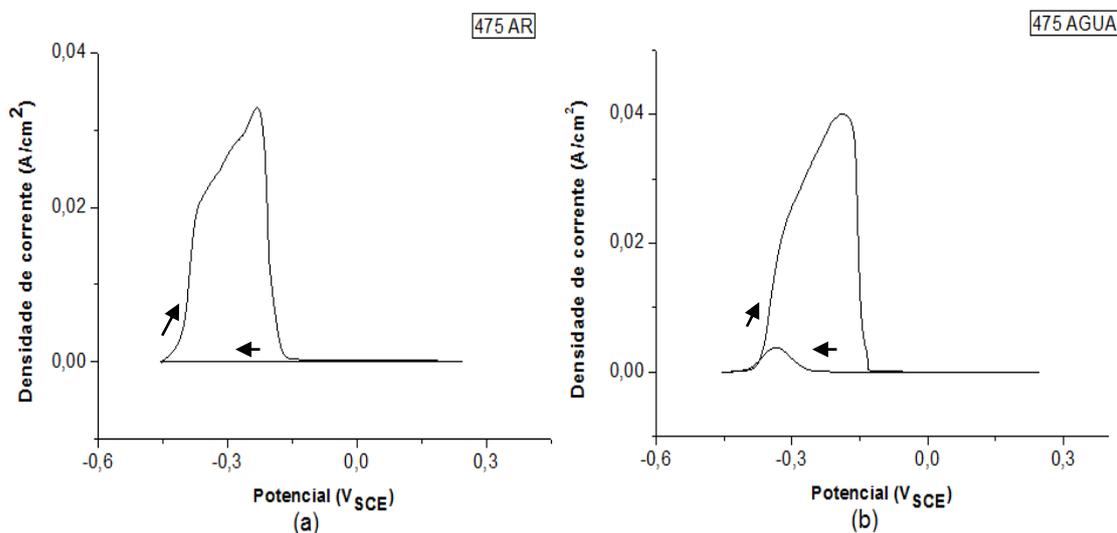


Figura 26 - Curvas do teste PERC do aço UNS S32304 em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹: (a) 475 AR; (b) 475 ÁGUA.

O GDS da amostra 475 AR foi inferior à razão crítica de 0,05 enquanto o da 475 ÁGUA indicou uma sensitização de aproximadamente 7% na razão entre correntes. WASSERMAN et al (2010), analisaram o GDS do UNS S32304 pelo ensaio PERC, tratado a 475°C por um período de 8 horas e encontraram uma sensitização próxima a 30%.

- Tratadas a 600°C

A Figura 27 ilustra as curvas PERC das amostras 600 AR e 600 ÁGUA. É possível observar a presença dos picos de reativação (indicados pelas setas vermelhas) mais pronunciados do que para as amostras CR e 475 AR e ÁGUA (Figura 25 e Figura 26). A magnitude do pico na varredura anódica tende a ser independente do grau de empobrecimento de Cr, enquanto o pico da corrente de reativação pode aumentar significativamente com o grau de empobrecimento de Cr, o que é consistente com resultados publicados anteriormente (DENG, 2010; PARK, 2002).

O pico na varredura catódica pode ser atribuído ao ataque preferencial de regiões empobrecidas em Cr (ao redor de nitretos de Cr, α' e outras fases ricas em Cr se presentes) em um aço inoxidável duplex (DENG, 2010; IACOVIELLO, 2005; PARK, 2002; TAVARES, 2005).

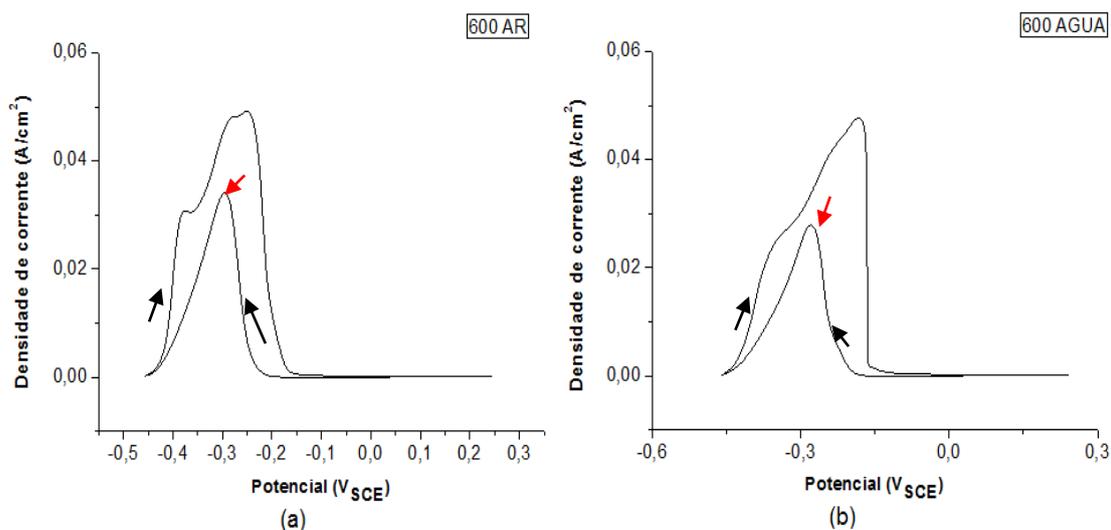


Figura 27 - Curvas do teste PERC do aço UNS S32304 em solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN com taxa de varredura de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) 600 AR; (b) 600 ÁGUA.

Associando o GDS das amostras com os resultados encontrados por MACHADO (2015) e MILAGRE (2015) após microscopia óptica, ilustrados no Anexo 2, verifica-se um maior desequilíbrio entre as fases e a presença de nitretos de cromo mais pronunciada do que para as amostras CR e tratadas a 475°C. Isso pode ser explicado pelo fato de que envelhecimentos na faixa de 600-700°C produzem uma série de complexas transformações na fase ferrítica (DAVIS, 1994).

- Tratadas a 750°C

Os ensaios PERC das amostras tratadas a 750°C/8 horas são mostrados na Figura 28. Dois picos de ativação são exibidos na amostra 750 AR. Percebe-se então que a passivação não foi abrupta devido à formação deste segundo pico.

Os dois picos formados na curva de polarização anódica podem estar associados com a dissolução da ferrita e da austenita (HAN et al, 2011; TAVARES et al, 2005). LASEK et al. (2010) e ČÍHAL et al. (2007) sugeriram que o segundo pico, em um potencial mais nobre, corresponderia à fase austenítica. Esta apresenta maior teor de níquel e seu pico correspondente encontra-se em um potencial mais nobre.

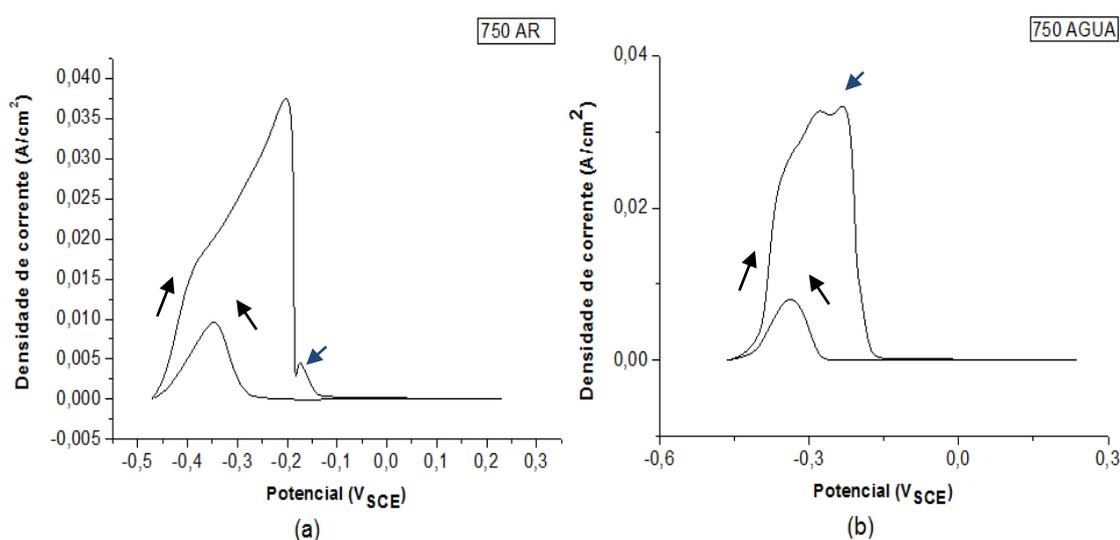


Figura 28 - Curvas do teste PERC do aço UNS S32304 em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹: (a) 750 AR; (b) 750 ÁGUA.

BERNER et al (2008) e STRAFFELINI et al (2009) reportaram a formação de carbonetos e nitretos de cromo nos contornos de grão de ferrita e austenita, além de austenita secundária, em aços inoxidáveis lean duplex 2304 e 2101, tratados em faixas de temperatura de 650-950°C. Essa precipitação pode acarretar em queda na resistência à corrosão.

A Figura 29 ilustra os GDS das amostras CR e tratadas após os ensaios PERC. Foram calculadas as razões entre as alturas dos picos de reativação e ativação (I_r/I_a), Figura 29(a), e entre as áreas de reativação e ativação de cada amostra, Figura 29(b). As razões entre as áreas apresentam valores menores do GDS quando comparadas com as razões entre as correntes. As diferenças mais notórias entre os resultados foram apresentadas pelos materiais tratados a 600 e 750°C, cujos valores dos GDS são bem inferiores quando medidos pela razão entre áreas.

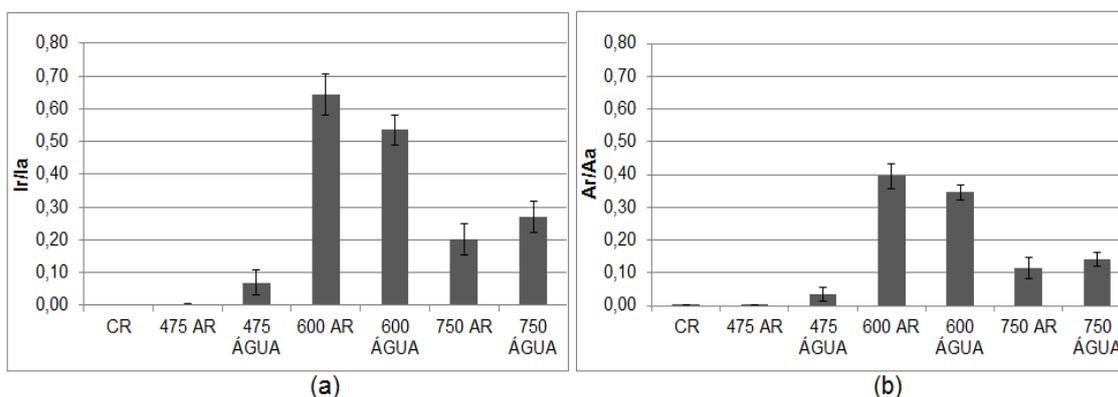


Figura 29 - Grau de sensitização do aço UNS 32304 após Ensaios PERC das amostras tratadas termicamente: (a) Razão entre correntes; (b) Razão entre áreas.

Conforme citado por TSUNG et al (2001), o Annual Book of JIS Standards (1993) indica que, para o ensaio PERC, a razão entre os picos de corrente (I_r/I_a) é usada como critério de avaliação do grau de sensitização. Porém esse método é ideal para quando as curvas de ativação e reativação se apresentam com formatos semelhantes, isto é, os valores dos picos são proporcionais respectivamente às áreas das curvas, que representam a energia liberada.

Como foram observados diferentes picos de ativação e reativação após os ensaios PERC no presente estudo, será adotado o GDS entre áreas.

FARNEZE et al (2014) utilizou também este parâmetro de avaliação, para analisar a resistência à corrosão de um aço AISI 317L, devido ao formato das curvas.

6.1.3 Amostras soldadas e tratadas termicamente por 8 horas

- Zona Fundida

Segue abaixo a Tabela 10, com os resultados de GDS para razões entre correntes e áreas após o ensaio PERC na zona fundida das amostras soldadas do aço UNS S32304.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios PERC do aço UNS S32304: Zona fundida das amostras soldadas.

Amostras (ZF)	OCP Médio [V]	Desvio Padrão OCP (V)	Ir / Ia Médio	Desvio Padrão Ir/Ia	Ar / Aa Médio	Desvio Padrão Ar/Aa
AS	-0,44	0,006	0,10	0,02	0,08	0,02
475S AR	-0,46	0,006	0,33	0,02	0,17	0,04
475S ÁGUA	-0,44	0,009	0,20	0,05	0,23	0,06
600S AR	-0,45	0,019	0,46	0,04	0,47	0,04
600S ÁGUA	-0,46	0,016	0,36	0,01	0,38	0,01
750S AR	-0,46	0,003	0,89	0,04	0,51	0,06
750S ÁGUA	-0,45	0,002	0,72	0,05	0,46	0,06

A Figura 30 apresenta as curvas do ensaio PERC das amostras AS, 475S AR e 475S ÁGUA, as quais apresentaram GDS's mais elevados do que as amostras CR e apenas tratadas a 475°C (Tabela 9). A zona fundida em geral exhibe maior teor de ferrita e grãos mais grosseiros do que o metal base, o que pode resultar em um aumento da sensitização (SIEURIN, 2006). A formação de ferrita δ é outro parâmetro que também pode aumentar a susceptibilidade ao ataque em ambientes corrosivos (CHEN et al, 2012). SILVA (2010) encontrou um GDS de

0,06 para a zona fundida de um aço UNS S32304 soldado pelo processo TIG semiautomático, utilizando argônio como gás de proteção contendo 2% de nitrogênio.

Pode-se também notar que os picos das correntes de ativação das amostras soldadas, Figura 30, são superiores aos das amostras CR e apenas tratadas (Figura 25, Figura 26). Isso indica que é necessária uma maior energia para a formação da película de óxido nas amostras que sofreram processo de soldagem.

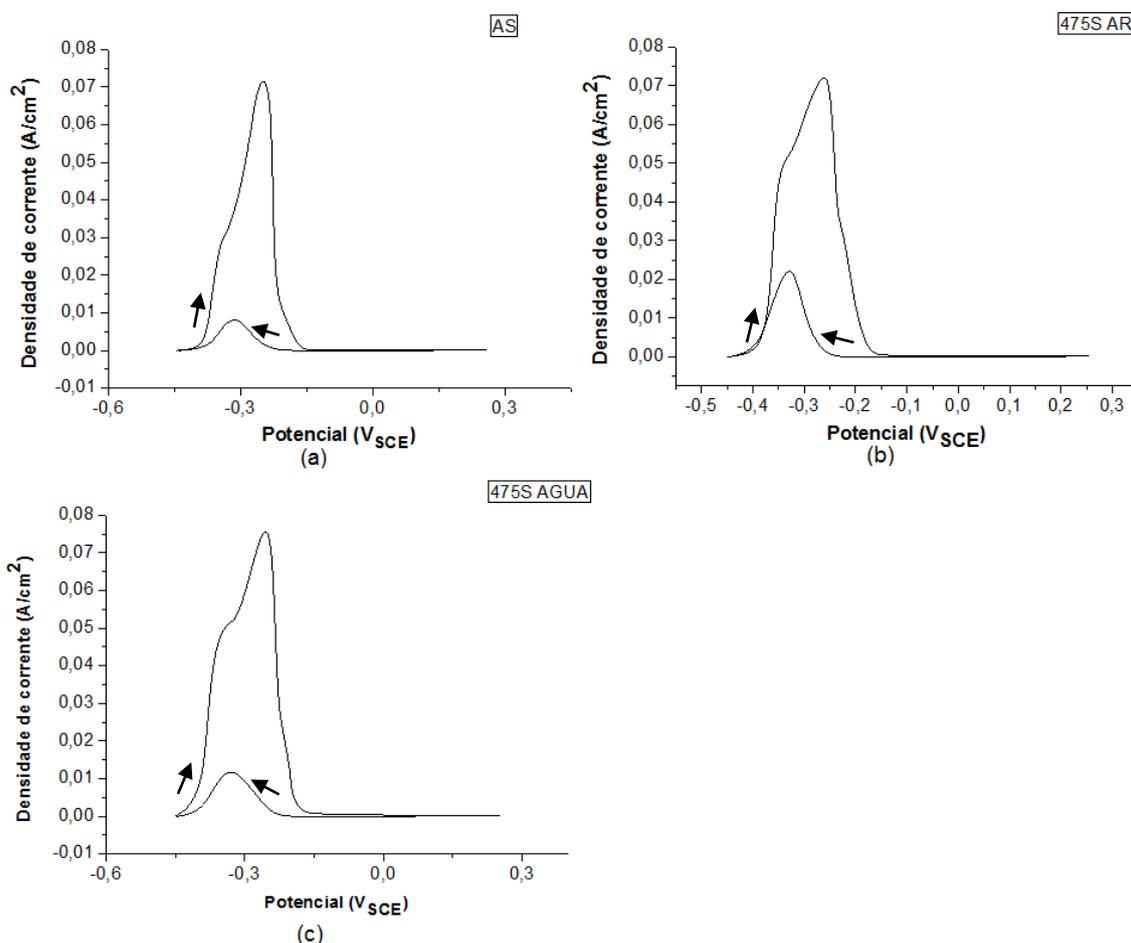


Figura 30 - Curvas do teste PERC para a zona fundida das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de $2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN$ com taxa de varredura de $1 mV.s^{-1}$: (a) AS; (b) 475S AR; (c) 475S ÁGUA.

O aumento de temperatura promoveu uma elevação nos picos de reativação como observado na Figura 31 e para todas as amostras soldadas e tratadas termicamente, o resfriamento ao ar foi mais agressivo para a resistência à corrosão intergranular. O processo de soldagem de AID's pode resultar na

formação de ferrita alotriomórfica, austenita de Widmanstätten e em extensiva precipitação de nitretos de cromo dentro dos grãos ferríticos na ZF e ZTA (RAMIREZ et al, 2003).

A presença de γ_2 pode também ser verificada após o processo da soldagem nesse tipo de material, a qual tende a crescer a partir de partículas de austenita pré-existentes (chamada de austenita primária) ou dentro de colônias de nitretos por nucleação e crescimento. A distribuição dos nitretos pode também ser modificada no processamento, com alguns dissolvidos intragranularmente e/ou com uma nova precipitação nas interfaces ferrita/austenita (RAMIREZ, 2001).

O efeito prejudicial da precipitação da γ_2 na resistência à corrosão localizada das juntas soldadas dos AIDs foi avaliado por alguns autores e essa diminuição de resistência foi associada aos baixos teores de N, Cr e Mo contidos na austenita secundária quando comparada à primária (NILSSON et al, 1992; HERTZMAN et al, 1997).

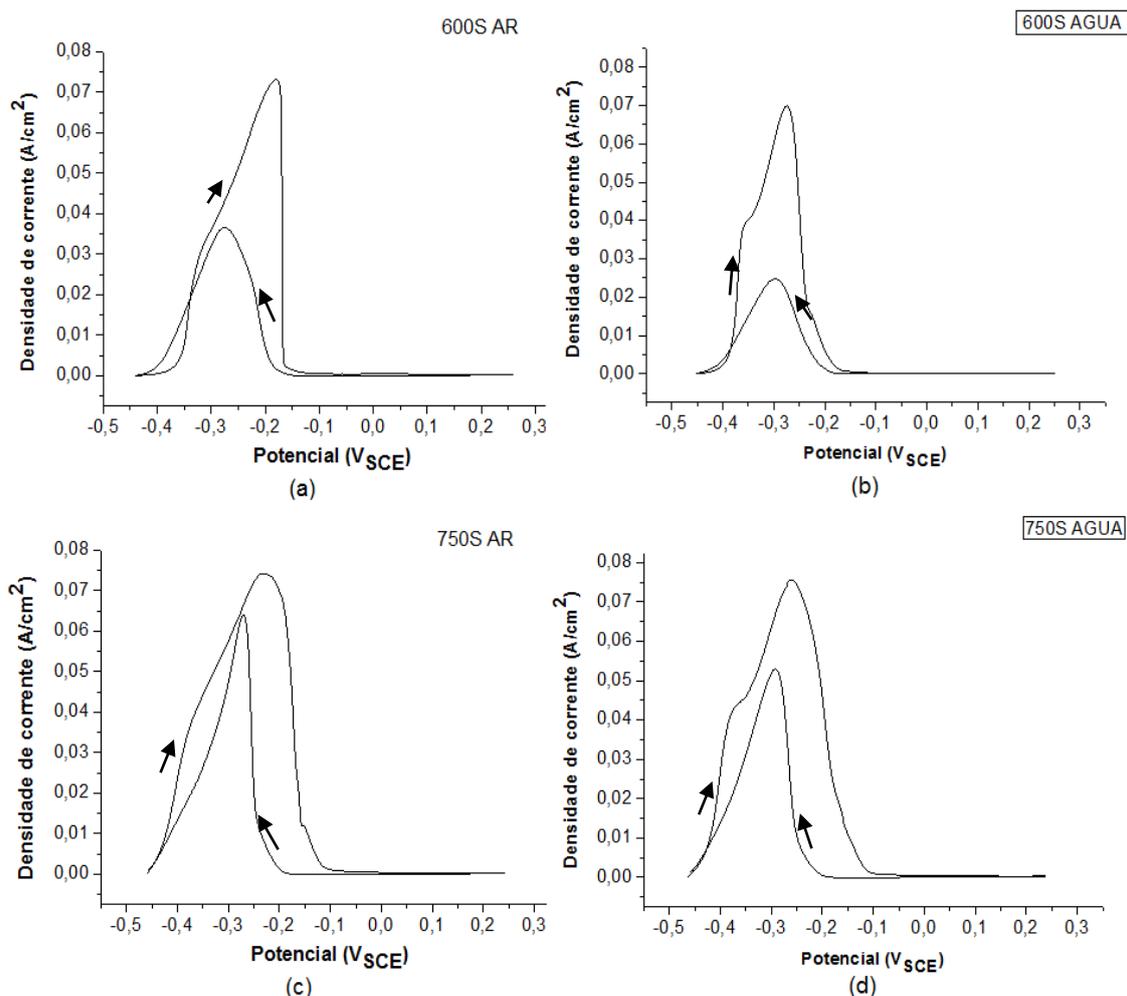


Figura 31 - Curvas do teste PERC para a zona fundida das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN com taxa de varredura de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: (a) 600S AR; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S AR; (d) 750S ÁGUA.

Da Figura 32 pode-se analisar que ocorreu uma diferença significativa entre os GDS's das razões entre áreas e entre correntes, destaque para a amostra 750S AR. Pela observação das curvas dos ensaios PERC (Figura 30 e Figura 31), tem-se que, apesar de algumas apresentarem elevados picos de reativação, a área delimitada por elas pode ser menor, como o caso das amostras 475S AR e 475S ÁGUA. A amostra 475S AR apresenta maior sensitização do que a 475S ÁGUA na razão entre correntes, entretanto, isso é invertido na razão entre áreas.

Em relação ao meio de resfriamento as amostras resfriadas ao ar apresentaram, em geral, maior GDS. Menores taxas de resfriamento favorecem o aumento da fração de austenita, entretanto podem promover maior tempo

para precipitação de fases intermetálicas fragilizantes em AID's soldados (TAN et al, 2011; MUTHUPANDI et al, 2005).

As amostras resfriadas ao ar, na mesma temperatura, resultaram em maiores I_r/I_a do que as resfriadas em água do mar, como exposto na Figura 32(a). CHEN et al (2012) avaliaram a influência da taxa de resfriamento na microestrutura de um aço inoxidável lean duplex 2304. Foi realizada uma simulação da ZTA, com elevação da temperatura a 1350°C e resfriamento sob diferentes taxas. Ao final, foi possível concluir que a taxa de resfriamento mais lenta resultou em maior teor de austenita secundária. Entretanto, as amostras tratadas a 475°C apresentaram uma razão A_r/A_a , Figura 32(b), que contraria esse raciocínio. Seria necessária uma quantificação de fases mais sensível para certificar o resultado.

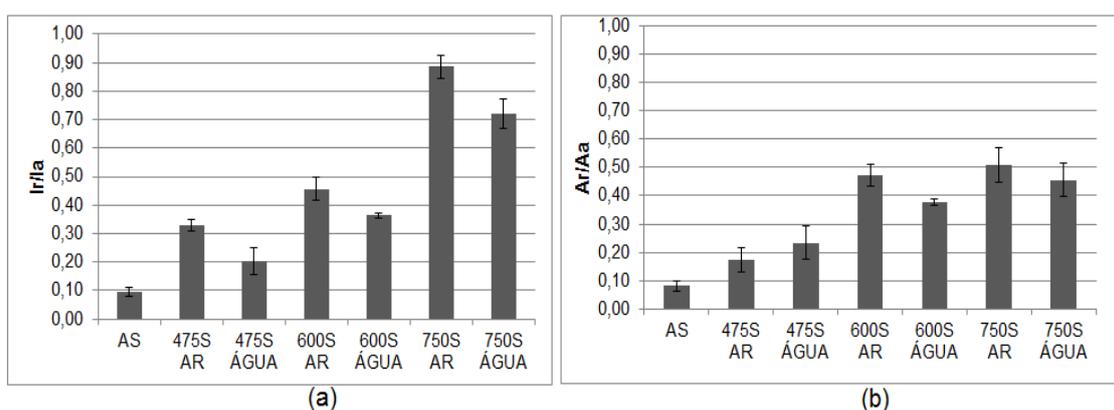


Figura 32 - Grau de sensitização do aço UNS 32304 após Ensaio DL-EPR da zona fundida das amostras soldadas: (a) Razão entre correntes; (b) Razão entre áreas.

- Zona termicamente afetada

A Tabela 11 ilustra os resultados após ensaio PERC na ZTA das amostras soldadas. A amostra AS apresentou GDS superior a CR, entretanto, a razão I_r/I_a foi inferior a 0,05, logo não sofreu sensitização. O mesmo raciocínio também é válido para a amostra 475S ÁGUA. GIRALDO (2001) não observou sensitização na zona afetada pelo calor de temperatura baixa do aço UNS S32304 submetido à soldagem TIG devido a não precipitação de fases intermetálicas.

Tabela 11 - Resultados dos ensaios de PERC do aço UNS 32304: Zona termicamente afetada das amostras soldadas.

Amostras (ZTA)	OCP Médio [V]	Desvio Padrão OCP (V)	Ir / Ia Médio	Desvio Padrão Ir/Ia	Ar / Aa Médio	Desvio Padrão Ar/Aa
AS	-0,45	0,002	0,02	0,01	0,01	0,01
475S AR	-0,44	0,013	0,09	0,01	0,07	0,01
475S ÁGUA	-0,43	0,017	0,03	0,01	0,02	0,00
600S AR	-0,45	0,002	0,35	0,06	0,26	0,00
600S ÁGUA	-0,45	0,004	0,30	0,03	0,21	0,02
750S AR	-0,45	0,015	0,63	0,03	0,39	0,03
750S ÁGUA	-0,45	0,008	0,47	0,04	0,34	0,04

GARZÓN et al (2007) comparou o grau de sensitização da ZTA de amostras do aço UNS S32304, nas quais foi simulado um processo de soldagem multipasse, com a amostra como recebida através de ensaios PERC. Concluiu que as amostras ferritizadas a 1350°C e ferritizada a 1350°C seguida de reaquecimento a 900°C apresentaram maior GDS do que a como recebida.

Segundo OGAWA e KOSEKI (1989), a menor resistência à corrosão da ZTA é devido à depleção de Cr em torno dos nitretos de cromo no interior dos grãos ferríticos. A Figura 34 mostra as curvas PERC da ZTA das amostras AS, 475S AR e 475S ÁGUA, onde nota-se que apenas a amostra resfriada ao ar apresentou pico de reativação significativa.

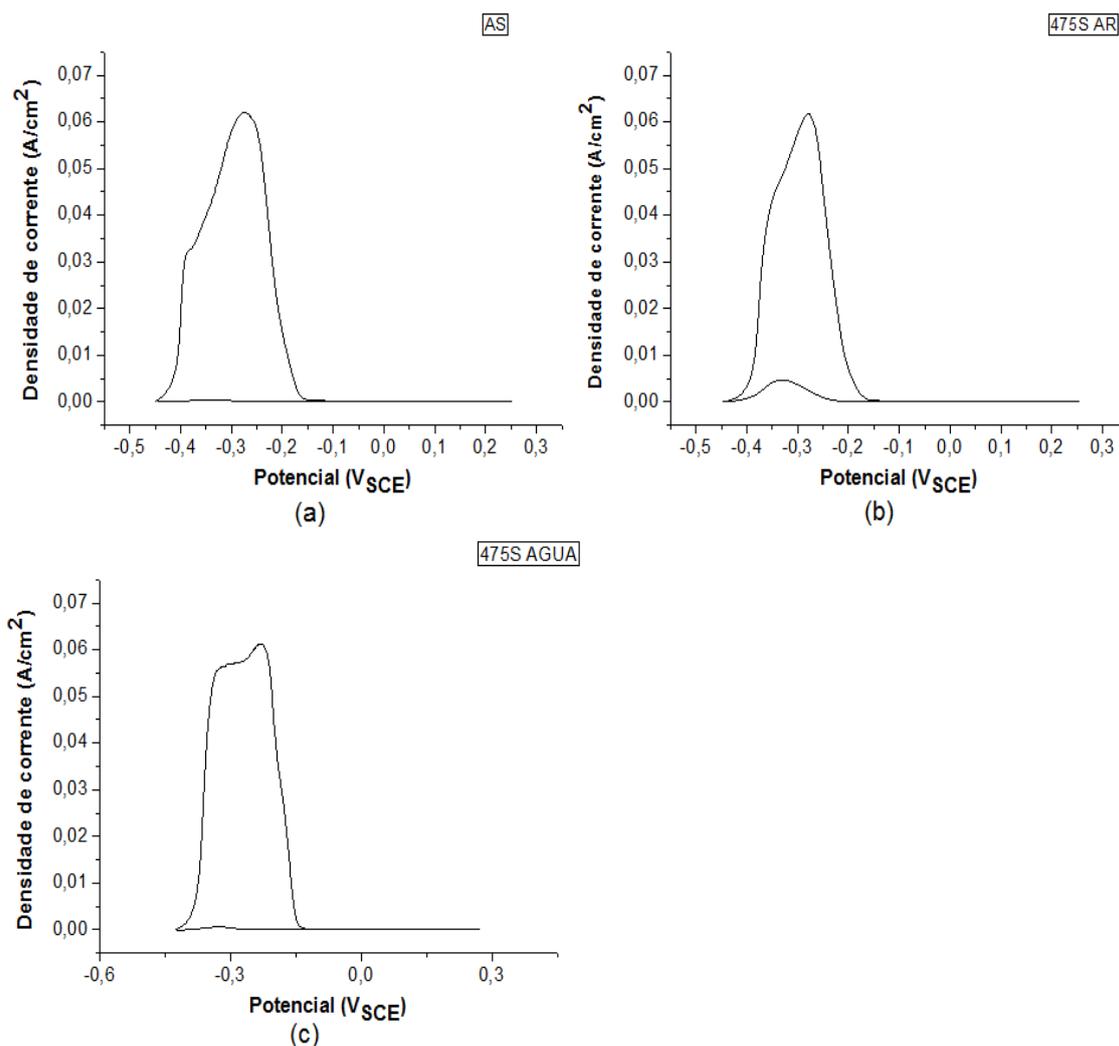


Figura 33 - Curvas do teste PERC para a zona termicamente afetada das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN com taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹: (a) AS; (b) S ÁGUA; (c) 750S AR; (d) 750S ÁGUA.

RAMIREZ (2001) submeteu o aço inoxidável lean duplex 2304 a um tratamento térmico a 1350 °C por 5 e 10s, o que é equivalente à ZACTE (Zona Afetada pelo Calor Submetida a Temperatura Elevada) de uma soldagem executada com um baixo insumo de energia. Notou uma queda importante no potencial de pite após os tratamentos (de 535 ±52 para 332 ±30 mV). Acreditou ser a principal responsável pela queda no potencial de pite, a γ_2 intragranular, local onde os pites se formaram preferencialmente.

Na Figura 34 e na Figura 35 nota-se que a elevação da temperatura resultou em maiores picos de reativação, consequentemente maiores GDS's, seguindo o que foi verificado nos resultados da ZF. Nas seções posteriores serão

discutidos os possíveis motivos para este comportamento, relacionando o GDS ao teor de ferrita, à microdureza, tensões residuais e análise no MEV.

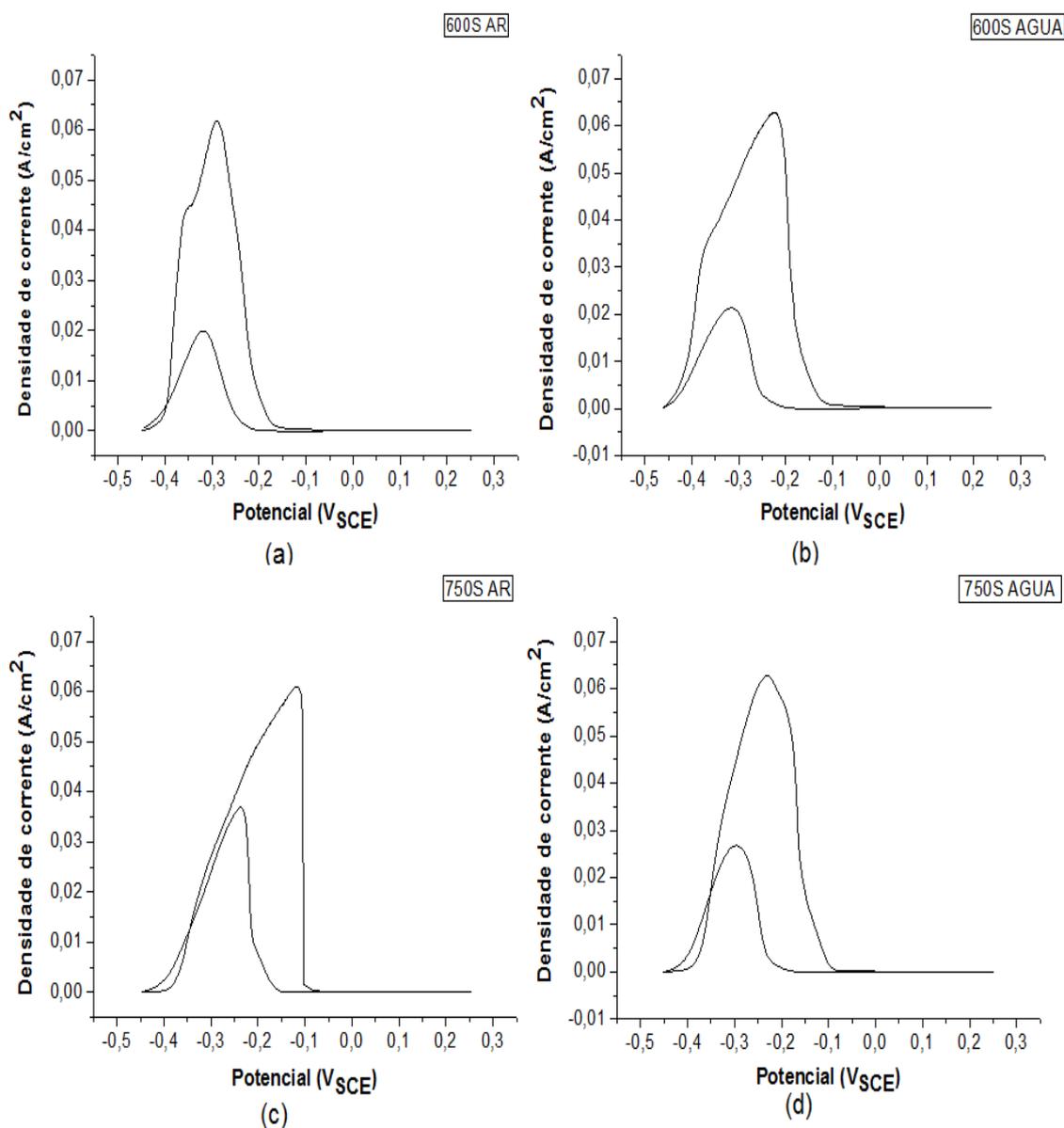


Figura 34 - Curvas do teste PERC para a zona termicamente afetada das amostras soldadas do aço UNS S32304 em solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN com taxa de varredura de $1 mV.s^{-1}$: (a) 600S AR; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S AR; (d) 750S ÁGUA.

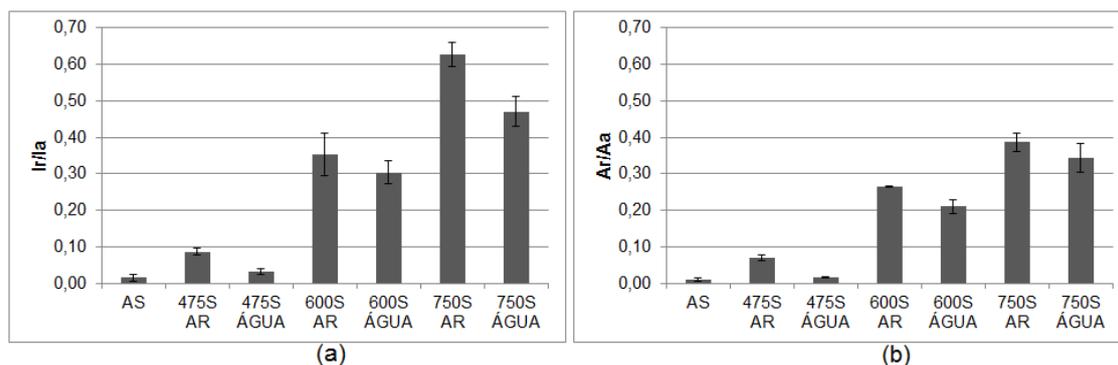


Figura 35 - Grau de sensibilização do aço UNS 32304 após Ensaios PERC da zona termicamente afetada das amostras soldadas: (a) Razão entre correntes; (b) Razão entre áreas.

6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada após os ensaios PERC a fim de validar os resultados obtidos em todas as amostras.

6.2.1 Amostras CR e apenas tratadas

- Amostra como recebida

A Figura 36 mostra parte da superfície do material como recebido (CR) após ensaios de corrosão pelo método PERC. É provável que tenha ocorrido formação de Cr_2N nos contornos de grão, indicado pela seta vermelha, assim como já verificado por microscopia óptica, devido ao processo de fabricação do material.

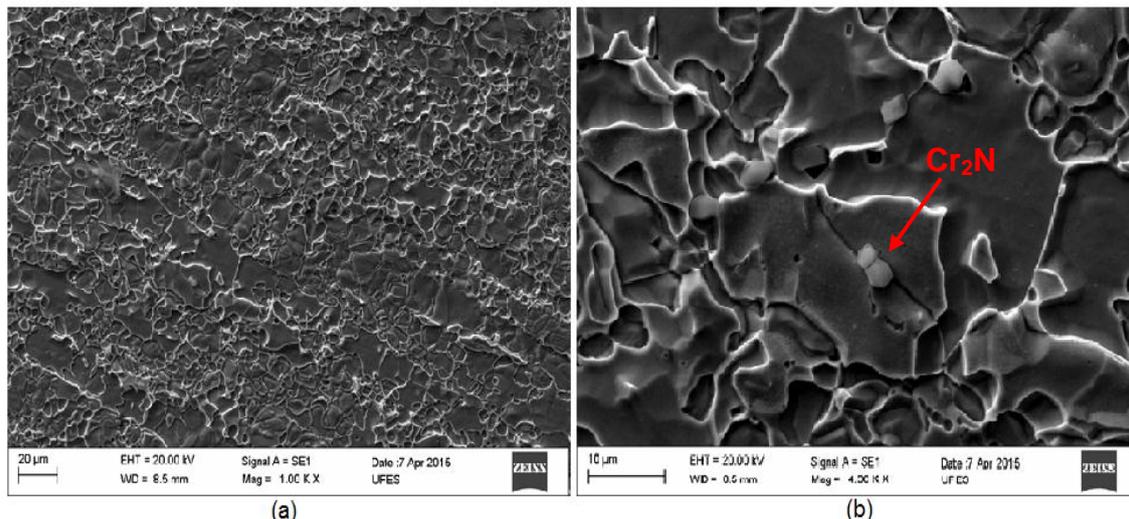


Figura 36 - Material como recebido após ensaio PERC; (a-b) solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN.

- Amostras apenas tratadas termicamente

As micrografias das amostras apenas tratadas e resfriadas ao ar estão apresentadas na Figura 37. Pode-se notar a presença de Cr_2N na amostra 475 AR. É provável que tenha ocorrido um desprendimento dos precipitados no contorno de grão (indicado pela seta amarela) observados na Figura 37(a) após o ensaio de corrosão.

Observa-se que o interior e os contornos de grão da ferrita e os contornos de fase são corroídos, enquanto a austenita não apresenta nenhuma dissolução significativa. Isto está em bom acordo com a literatura, que verificou que a austenita não sofre nenhuma modificação em resposta ao envelhecimento térmico em baixas temperaturas, mas a ferrita se decompõe espinoidalmente (AUGER, 1990).

TSAI e CHEN (2007) verificaram que o potencial de circuito aberto para a fase austenítica foi superior ao da fase ferrítica (cerca de 25 mV), em um aço inoxidável duplex 2205, o que implicou que a ferrita foi mais ativa em solução ácida 2M H_2SO_4 + HCl. A partição dos elementos de liga nos AID's assume um importante papel no comportamento eletroquímico em diferentes soluções. Foi medida também a corrente galvânica entre as fases na solução citada e constatou-se que, a austenita foi o catodo em relação à ferrita.

No que diz respeito às amostras tratadas a 600 e 750°C, Figura 37(b-c), nota-se uma corrosão intergranular mais acentuada do que a amostra 475 AR, o que condiz com o resultado do ensaio DL-EPR. Pode-se notar o ataque preferencial da ferrita, empobrecida de Cr.

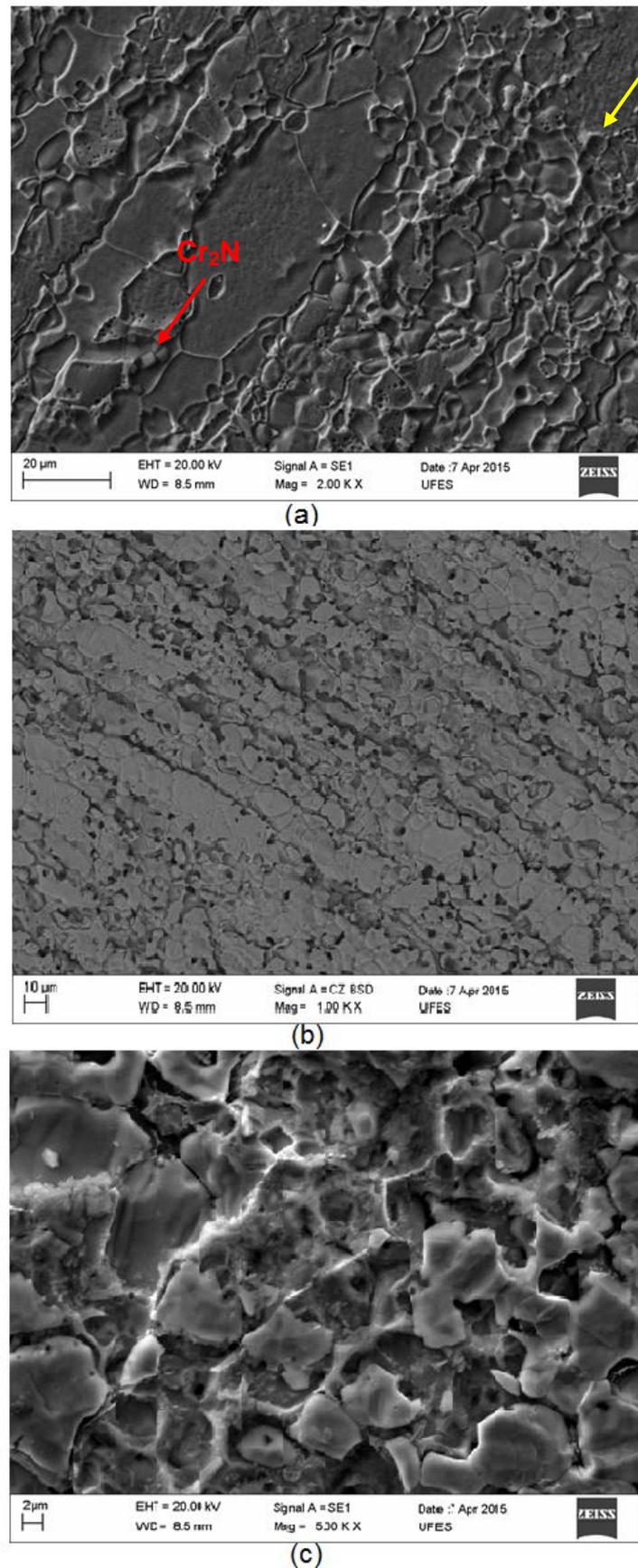


Figura 37 – Micrografia das amostras apenas tratadas após ensaio PERC com solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN: (a) 475 AR; (b) 600 AR; (c) 750 AR.

6.2.2 Amostras soldadas

- Zona fundida

A Figura 38 apresenta a micrografia das amostras soldadas na região correspondente à zona fundida. É possível notar a presença de austenita alotriomórfica, nos contornos de grão da ferrita, austenita intragranular, Figura 38(c), no interior do grão ferrítico, austenita de Widmanstätten e nitreto de cromo, Figura 38(b).

RAMIREZ (2001) verificou a precipitação da austenita com as morfologias alotriomórfica, placas laterais do tipo Widmanstätten e intragranulares em um aço UNS S32304 tratado termicamente a 1350 °C por 5 e 10 s. Observou também uma extensa precipitação de bastonetes de nitreto de cromo no interior da ferrita e esporádica precipitação de Cr_2N nas interfaces α/γ .

A formação de Cr_2N na ZF pode ser explicada pelo fato de que, devido ao resfriamento relativamente rápido desta região, pode não haver tempo suficiente para a migração do nitrogênio para a austenita (a qual não está no valor de equilíbrio), precipitando assim na fase ferrítica como nitreto de cromo (RAMIREZ, 2001; LIPPOLD et al., 2005). É importante notar que a presença de austenita intragranular não favorece a precipitação, pois facilita a difusão do nitrogênio, já que encurta a distância a ser percorrida pelo elemento. As regiões do grão de ferrita mais próximas da austenita tendem a ser livres de nitretos, pois o nitrogênio dessas regiões possui tempo suficiente para se difundir para a austenita.

Os nitretos de cromo podem precipitar no interior da ferrita, a partir de discordâncias, inclusões, e sub-contornos de grão (BYWATER et al., 1975). Além da precipitação de bastonetes de Cr_2N no interior da ferrita, a precipitação de nitretos também foi verificada nas interfaces α/γ para a liga UNS S32304 (RAMIREZ, 2001).

A formação das austenitas alotriomórficas e de Widmanstätten pode ocorrer por dois mecanismos, transformação reconstrutiva e displaciva, respectivamente. O primeiro é característico de temperaturas de transformação

elevadas (difusão) enquanto as transformações displacivas ocorrem, em geral, em temperaturas menores. Ambas as fases são favorecidas por altas taxas de resfriamento. A microestrutura de soldagem é fortemente dependente da temperatura de pico, energia de soldagem e taxa de resfriamento (RAMKUMAR *et al.*, 2015; SATHIYA *et al.*, 2009, MENEZES *et al.*, 2009).

Altas energias de soldagem e pequenas espessuras da chapa resultam em baixa taxa de resfriamento, o que favorece o balanço γ/δ , mas também favorece a precipitação de fases intermetálicas (CHEN, 2012). A austenita, nas amostras soldadas, sofreu um maior ataque em torno dos grãos do que as amostras apenas tratadas (Figura 37).

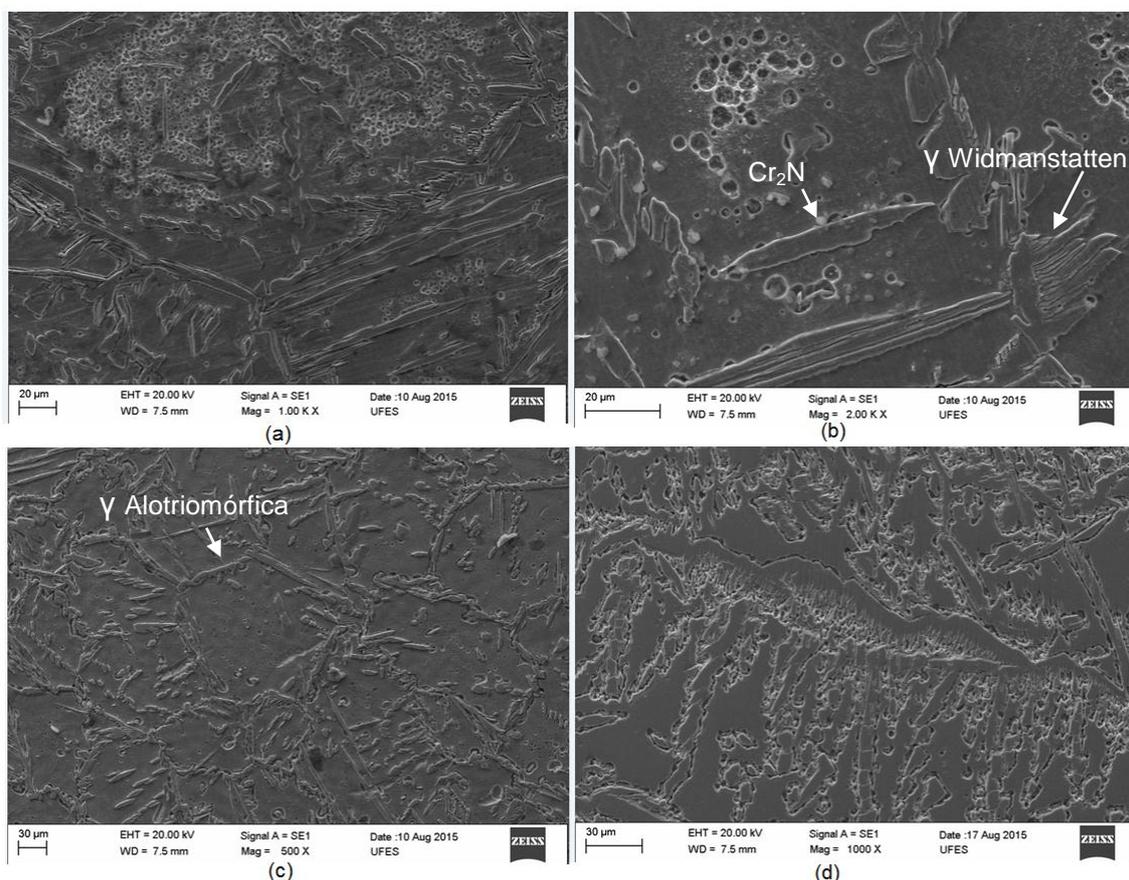


Figura 38 – Zona fundida das amostras soldadas após ensaio PERC com solução 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN: (a) AS; (b) 475S AR; (c) 600S AR; (d) 750S AR.

- Zona termicamente afetada

A microestrutura da ZTA, após ensaio PERC, está ilustrada na Figura 39. Pode-se observar que esta é uma zona de transição entre as microestruturas das amostras apenas tratadas (Item 6.2.1) e da ZF (6.2.2). O aumento na temperatura de tratamento propiciou uma maior recristalização (grãos mais bem definidos a partir de 600°C). O ataque corrosivo também foi maior a partir de 600°C.

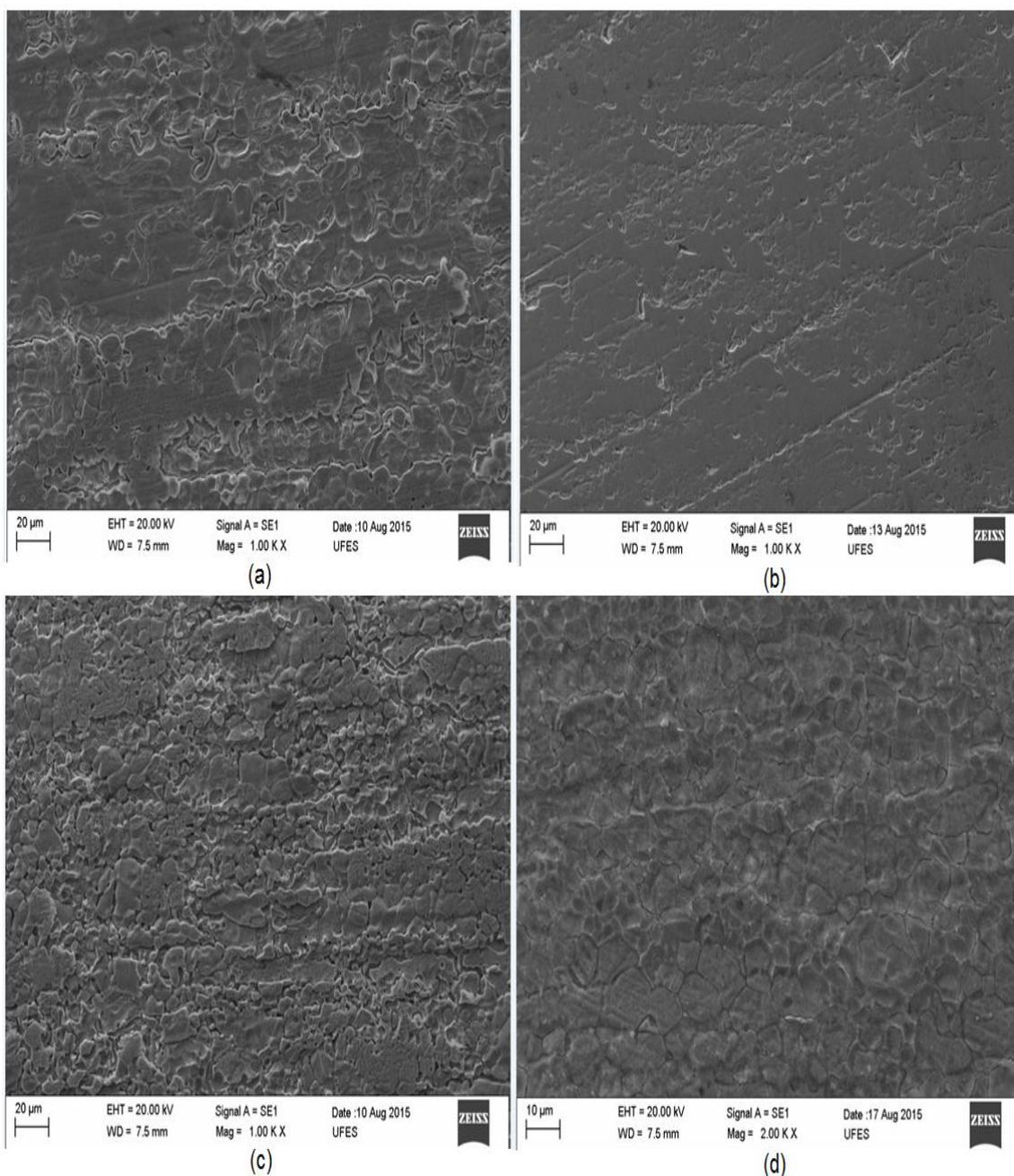


Figura 39 - Zona termicamente afetada das amostras soldadas após ensaio PERC com solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN: (a) AS; (b) 475S AR; (c) 600S AR; (d) 750S AR.

6.3 RELAÇÃO ENTRE GDS E TEOR DE FERRITA

6.3.1 Amostras CR e apenas tratadas

O resultado determinado por MACHADO (2015) e MILAGRE (2015) para o teor de ferrita das amostras CR e apenas tratadas após análise no ferritoscópio é demonstrado na Tabela 12. A relação entre o grau de sensitização calculado por razão entre correntes e áreas e o teor de ferrita, para cada condição está explicitada na Figura 40. O aumento de temperatura, em geral, resultou na redução do teor de ferrita e em uma diminuição significativa na resistência à corrosão localizada. No entanto, não se pode concluir uma correlação direta entre esses dois parâmetros, pois as amostras tratadas a 600°C apresentaram teor de ferrita similar às tratadas a 750°C e GDS significativamente superior.

Tabela 12 – Teor de ferrita (%) obtido após análise no ferritoscópio das amostras CR e apenas tratadas. Adaptado de MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).

Amostras	CR	475 AR	475 ÁGUA	600 AR	600 ÁGUA	750 AR	750 ÁGUA
Teor de Ferrita (%)	48,3	44,2	45,3	38,7	36,4	37,0	35,3
Erro (%)	1	2	3	2	1	3	2

A redução do teor de ferrita com aumento da temperatura foi também observado por CALLIARI et al. (2010) para tratamentos térmicos realizados no intervalo de 600 a 850°C e por STRAFFELINI et al. (2009) em temperaturas de 750°C. REIS (2013) verificou a não ocorrência de alteração significativa nas frações volumétricas de amostras do aço inoxidável lean duplex 2304 tratadas a 475°C. É importante ressaltar que a elevação de temperatura no tratamento térmico propicia a formação de fases deletérias, que, em geral surgem da decomposição da ferrita.

A decomposição da ferrita em γ_2 pode ser o fator responsável pela redução da fração volumétrica de ferrita nas amostras tratadas a 600 e 750°C (SOUTHWICK et al, 1980; REDJAIMIA et al, 2001; NILSSON et al, 1995;

CALLIARI et al, 2015; ZANOTTO et al, 2015). SOUTHWICK et al (1980), analisou que tratamentos isotérmicos entre 300 °C a 650 °C conduziram à decomposição da ferrita em austenita por reação martensítica, já para temperaturas entre 650 °C a 1200 °C o mecanismo observado foi de nucleação e crescimento.

O aço UNS S32304, após tratamentos térmicos de 12 e 24 horas a 850°C, não mostrou nenhuma variação no difratograma quando comprado com o material solubilizado. A ausência de precipitação, mesmo nos tratamentos térmicos mais longos ajudou a evidenciar a forte influência que tem o molibdênio na formação de intermetálicos, em especial fase sigma (GIRALDO, 2001).

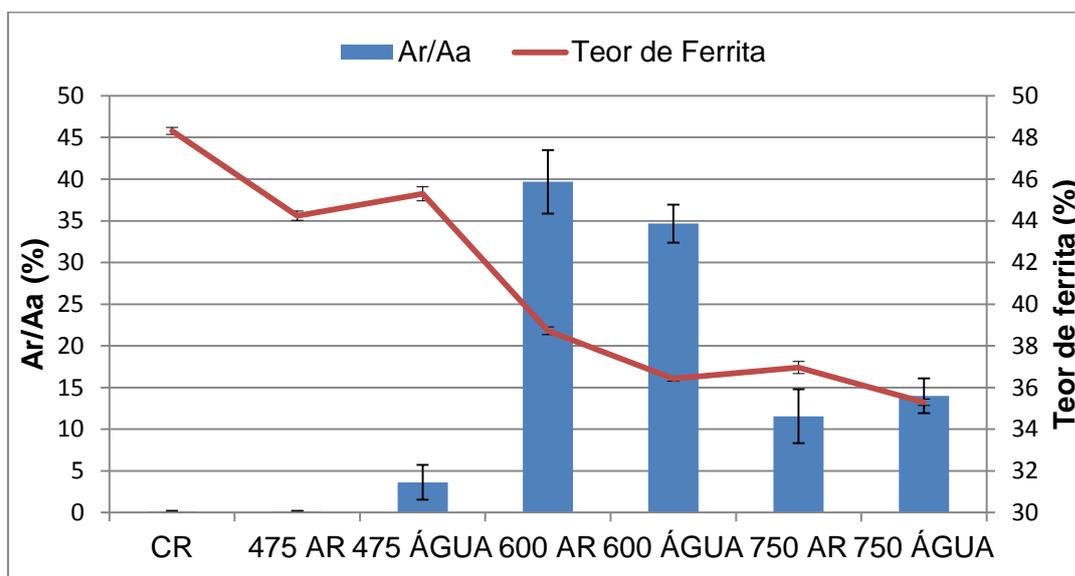


Figura 40 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e teor de ferrita das amostras CR e apenas tratadas.

Segundo DEVINE (1981), a alta resistência a sensitização dos AID's é devido especialmente ao maior teor de cromo na ferrita, em consequência, a diminuição da fração desta fase pode aumentar a corrosão intergranular do aço em função da precipitação de fases deletérias (nitretos, austenita secundária).

O aumento da taxa de resfriamento pode ser favorável a uma maior precipitação de Cr_2N na ferrita, devido à baixa solubilidade do nitrogênio nesta

fase quando comparada a austenita. A corrosão por pites pode ser induzida pela precipitação de nitretos a partir da fase ferrítica (LIOU et al, 2002).

Estudos notaram que a maior resistência à corrosão por pites em AID foi alcançada quando o balanço entre fases foi de aproximadamente 50%, e que a resistência à corrosão diminuiu com o desequilíbrio entre fases (ZHANG et al, 2012; YANG et al, 2009). HA et al (2014) avaliaram a relação entre a fração das fases α e γ com a resistência à corrosão por pites no aço UNS S32205. O teor de ferrita foi controlado entre 44-63%vol e foi observado que a amostra com 57% de ferrita apresentou o maior potencial de pite, a partir deste valor o potencial de pite decresceu com o aumento ou diminuição da fração de ferrita.

6.3.2 Amostras soldadas

A Tabela 13 ilustra os teores de ferrita obtidos por meio do ferritoscópio por MACHADO (2015) e MILAGRE (2015), nas zonas fundida e termicamente afetada, respectivamente, das diferentes amostras soldadas. Importante salientar que os teores de ferrita no MB apresentaram valores próximos aos das amostras apenas tratadas, indicando ser essa região pouco influenciada pelo processo de soldagem, sendo assim não avaliada neste estudo.

É possível analisar que a soldagem altera o balanço de fases, aumentando o teor de ferrita na ZF em relação à ZTA. Em comparação às amostras CR e apenas tratadas, Tabela 12, constatou-se uma queda na fração de ferrita na ZTA e um aumento do teor de ferrita na zona fundida das diferentes amostras soldadas. Um aumento no teor de austenita (e conseqüente redução de ferrita) poderia ser alcançado através da adição de elementos austenitizantes (seja no gás de proteção ou no metal de adição) (LONDOÑO, 2001).

Tabela 13 - Teor de ferrita (%) obtido após análise no ferritoscópio das amostras soldadas e tratadas. Adaptado de MACHADO (2015) e MILAGRE (2015).

Amostra	Zona	Teor de Ferrita (%)	Erro (%)
AS	ZTA	42,9	1
	ZF	56,0	9
475S AR	ZTA	43,8	7
	ZF	59,3	5
475S ÁGUA	ZTA	40,7	2
	ZF	57,3	8
600S AR	ZTA	38,9	4
	ZF	59,2	6
600S ÁGUA	ZTA	38,6	3
	ZF	62,3	6
750S AR	ZTA	33,3	4
	ZF	48,8	6
750S ÁGUA	ZTA	35,0	2
	ZF	55,2	1

A redução do teor de ferrita na ZTA pode estar associada à precipitação do Cr_2N que é uma fase não magnética. O ferritoscópio realiza a medição por indução eletromagnética. Além disso, vale ressaltar que a medida da fração volumétrica é influenciada pela geometria da amostra e a alteração da superfície devido à presença do cordão de solda. A sonda do ferritoscópio utilizado nesse estudo mede extensões de até 2000 μm , logo, devido a dimensão da ZTA ser inferior a esse valor, os resultados podem ter sido mascarados para esta região.

Na Figura 41 é exibida a comparação entre o teor de ferrita e o grau de sensitização da ZF. Nota-se que há um decaimento no teor de ferrita nas amostras tratadas a 750°C acompanhado por um aumento na corrosão. Temperaturas mais elevadas de tratamento podem favorecer o mecanismo de difusão do nitrogênio pela fase ferrítica tornando possível a formação de fases como a austenita secundária. Em consequência, pode ocorrer o consumo da ferrita e também uma diminuição do teor de nitretos de cromo devido a sua dissolução (RAMIREZ, 2001).

SILVA (2010) analisou o grau de sensitização da ZF do aço UNS S32304 após soldagem TIG. A amostra sem tratamento térmico apresentou maior teor de

ferrita ($62,5 \pm 2,7$) e resultou em um GDS maior, quando comparada às amostras tratadas a 950 e 1150°C.

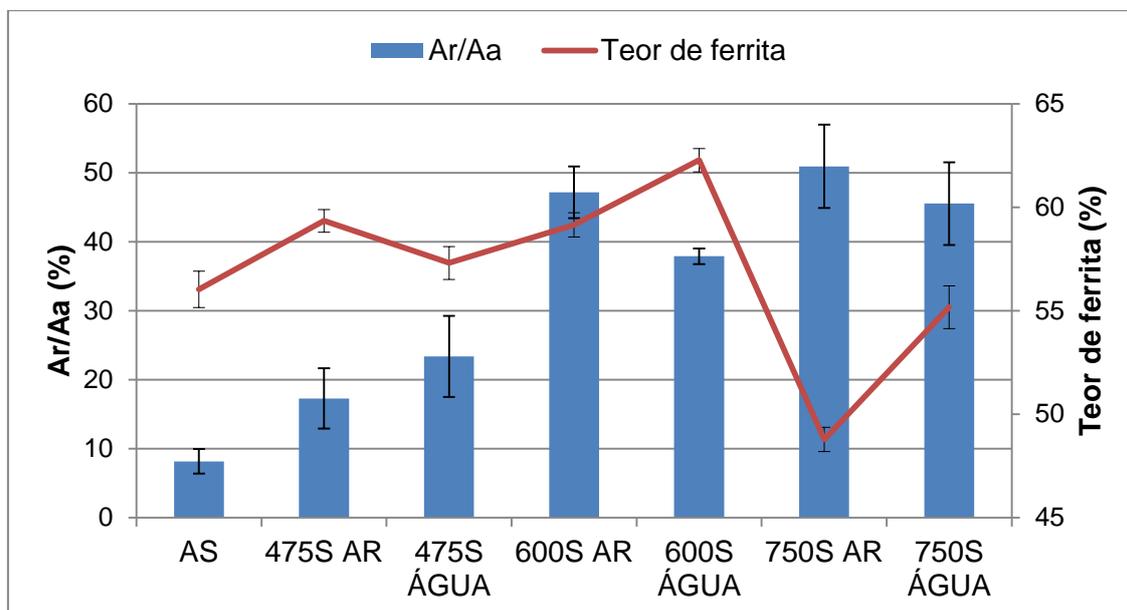


Figura 41 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e teor de ferrita da zona fundida das amostras soldadas.

Conclui-se da Figura 42 que, em geral, a sensibilização foi favorecida pelo desbalanceamento entre as fases austenita e ferrita. Isto pode elevar a corrosão galvânica da ferrita. Ha et al (2014) reportaram que este tipo de corrosão, entre α e γ em um aço inoxidável 2205, atingiu seu maior nível para a amostra com maior teor de ferrita (67%).

A diferença na composição química das duas fases pode produzir numerosas células microgalvânicas quando expostas a uma solução ácida. Geralmente, a ferrita é mais ativa do que a austenita, devido em especial, ao menor teor de Ni presente. É então dissolvida em solução preferencialmente, sendo a austenita protegida galvanicamente. Na presença de fases deletérias (alfa linha, por exemplo), este efeito também deve ser considerado, entre α' e a fase vizinha rica em ferro (γ), conduzindo, deste modo, a uma corrosão da fase ferrita (PARK et al, 2002).

JIANG et al (2013) investigaram o comportamento de diferentes amostras do aço UNS S32304 soldadas a plasma. A proporção de ferrita da ZF aumentou em até 37% em relação ao MB para um dos CP's (de 50,9 para 70%). Foi verificado que a resistência à corrosão por pites na ZTA foi maior para as

amostras de microestrutura mais balanceada, ou seja, proporção entre as fases ferrita e austenita próximas a 50%.

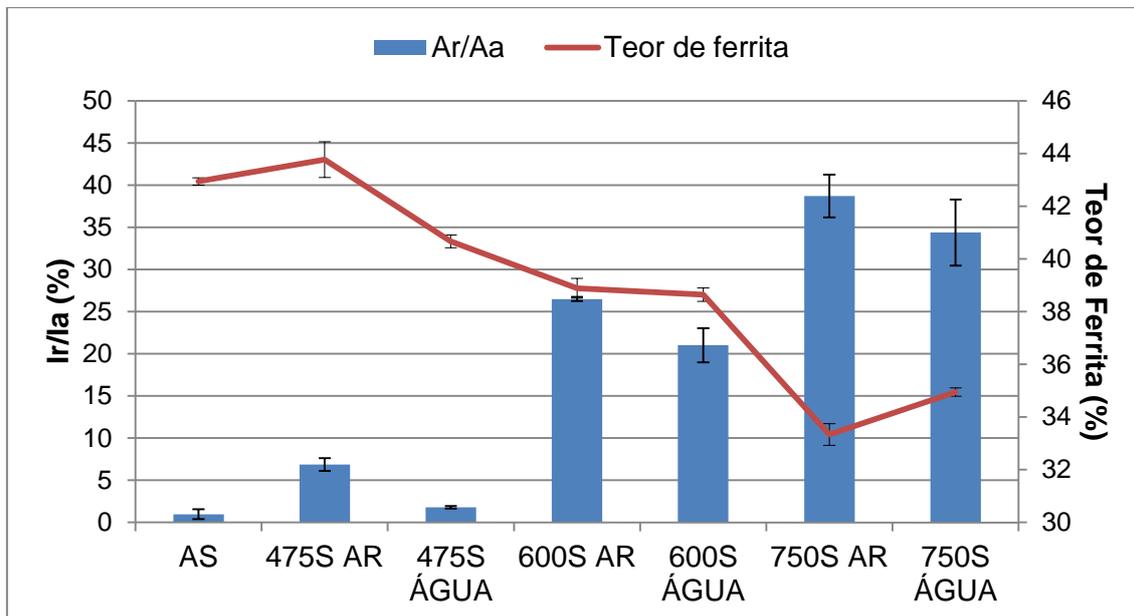


Figura 42 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e teor de ferrita da zona termicamente afetada das amostras soldadas.

Após a análise da Figura 41 e da Figura 42 é interessante notar que maiores temperaturas no tratamento térmico proporcionaram um aumento no GDS das amostras soldadas. A relação entre o teor de ferrita e o GDS na ZTA ficou evidente, maiores temperaturas de tratamento resultaram em maior decomposição da ferrita em possíveis fases deletérias, diminuindo assim a resistência à corrosão localizada do aço em estudo. No caso da ZF, a influência não ficou clara até tratamentos térmicos a 600°C, entretanto, para os tratamentos a 750°C, pode-se observar o mesmo comportamento da ZTA. Os gráficos da Figura 43 exibem a correlação entre GDS e teor de ferrita, sendo que o correspondente à ZTA, Figura 43(c), foi o que melhor se adequou à linha de tendência.

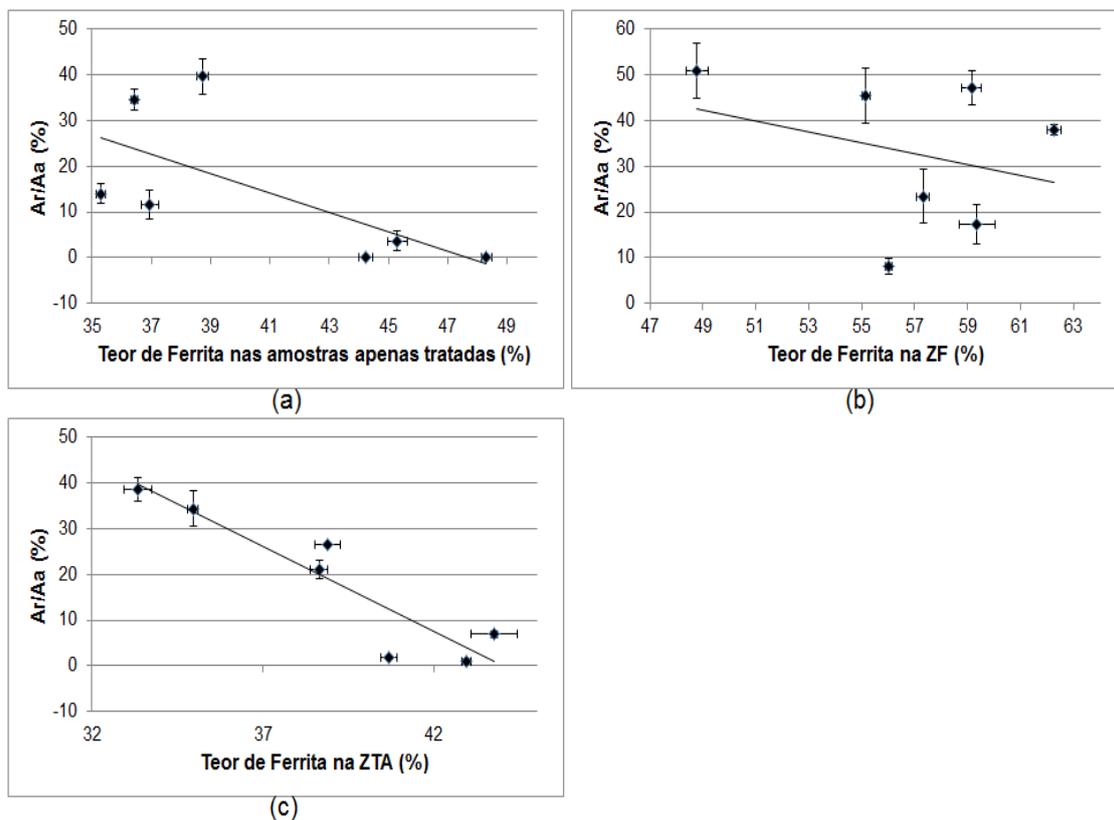


Figura 43 – Correlação entre teor de ferrita e GDS: (a) Amostras apenas tratadas; (b) ZF das amostras soldadas; (c) ZTA das amostras soldadas.

6.4 RELAÇÃO ENTRE GDS E MICRODUREZA VICKERS

6.4.1 Amostras CR e apenas tratadas

A Figura 44 expõe a relação entre a microdureza e o GDS das amostras apenas tratadas termicamente. Não houve correlação direta entre os dois parâmetros, no entanto, pode-se observar que para as amostras tratadas a mesma temperatura e resfriadas em diferentes meios as que apresentaram maior microdureza sensitizaram mais.

A elevação de dureza em uma mesma temperatura, para diferentes tempos de tratamento, é indicativo de uma precipitação mais acentuada de fases deletérias, fator responsável por maior susceptibilidade à corrosão. A variação da dureza na ferrita pode estar associada a um possível crescimento e/ou a

perda de coerência dos precipitados (TAVARES, 2005). Esses fatores podem também explicar os diferentes GDS's e microdurezas entre taxas de resfriamento variadas.

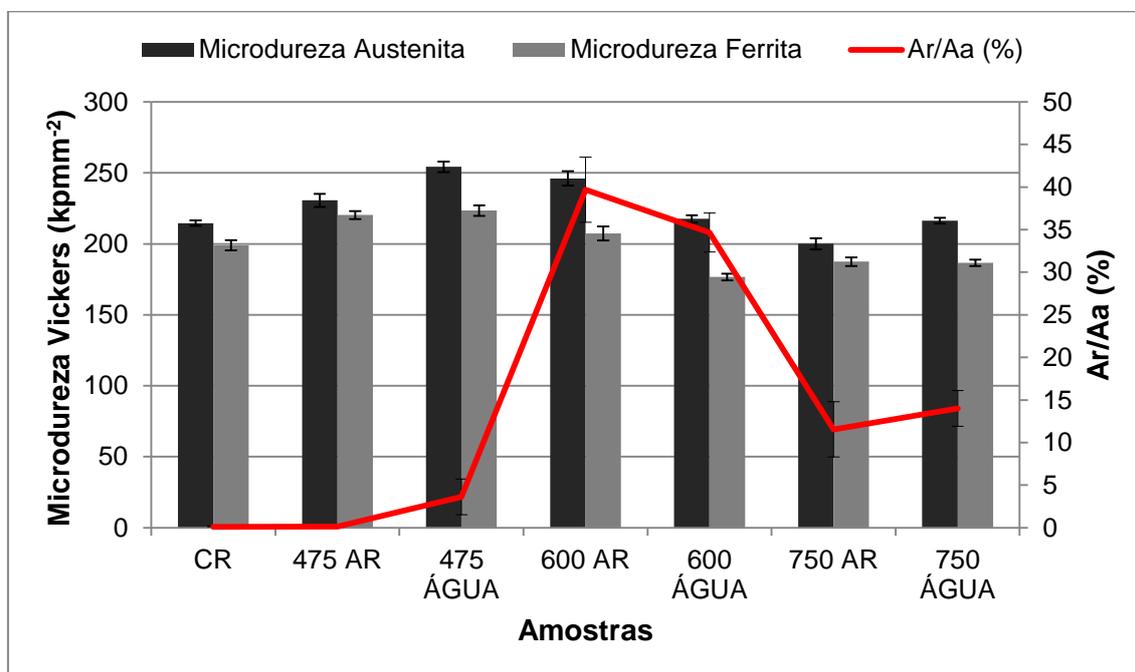


Figura 44 - Relação entre GDS (razão entre áreas) e microdureza das amostras apenas tratadas.

Comparando-se as amostras tratadas a 475°C com a CR, ocorreu um aumento na dureza da ferrita, o qual pode ser indicativo da presença da fase α' . Esta fase é fragilizante e endurecedora e precipita no intervalo de temperaturas entre 300°C a 550°C. A cinética da reação é acelerada em 475°C, por isso essa faixa é conhecida como temperatura de fragilização. Alfa linha pode ocorrer pelo mecanismo de decomposição espinoidal da ferrita e o endurecimento é devido à mudança no parâmetro de rede, que introduz tensões internas reduzindo a movimentação das discordâncias, além disso, as fases α/α' apresentam módulos de elasticidade diferentes (NILSSON *et al.*, 1991; HÄTTESTRAND *et al.*, 2009; VRINAT *et al.*, 1986; NYSTROM *et al.*, 1996; BACZMANSKI, 2008, LO; 2009).

Na amostra 600 AR é possível notar que a austenita sofreu elevado endurecimento enquanto a ferrita não sofreu variação significativa de sua dureza, comparado à amostra CR. Geralmente as fases deletérias são formadas na fase ferrítica, devido à elevada difusão dos elementos de liga e a

baixa solubilidade do nitrogênio nesta fase, no entanto, foi verificada a precipitação de nitretos de cromo entre temperaturas de 600 e 1050°C em aços inoxidáveis austeníticos de alto teor de nitrogênio (SIMMONS,1996). Na amostra 600 ÁGUA observa-se uma diminuição na dureza da fase ferrítica, que pode estar conectada com a diminuição da concentração de nitrogênio em solução sólida na ferrita para a formação do Cr₂N. Além disso, nesta faixa de temperatura processos como recuperação, recristalização e crescimento de grão também podem contribuir com a redução da microdureza da ferrita (HORVATH *et al.*, 1998).

As amostras submetidas à temperatura de 750°C apresentaram redução da dureza das fases quando comparadas às demais amostras (exceção 600 ÁGUA), enquanto que, quando comparadas com a CR não resultaram em alteração significativa. A difusão de elementos de liga para a interface é favorecida pela elevação de temperatura, o que resulta, por exemplo, na precipitação de nitretos nos contornos de grão. A austenita reduz a dureza pela perda de nitrogênio e a ferrita pela redução da precipitação no interior de sua matriz. A redução na dureza também pode ser associada ao tamanho de grão. Segundo MACHADO (2015) e MILAGRE (2015) foi verificado um crescimento do grão austenítico para as amostra tratadas a 750°C. O aumento do tamanho de grão de um material pode resultar em menores valores de dureza, uma vez que o número de contornos diminui, reduzindo o número de barreiras para a movimentação das discordâncias (CALLISTER, 2007; HORVATH *et al.*, 1998).

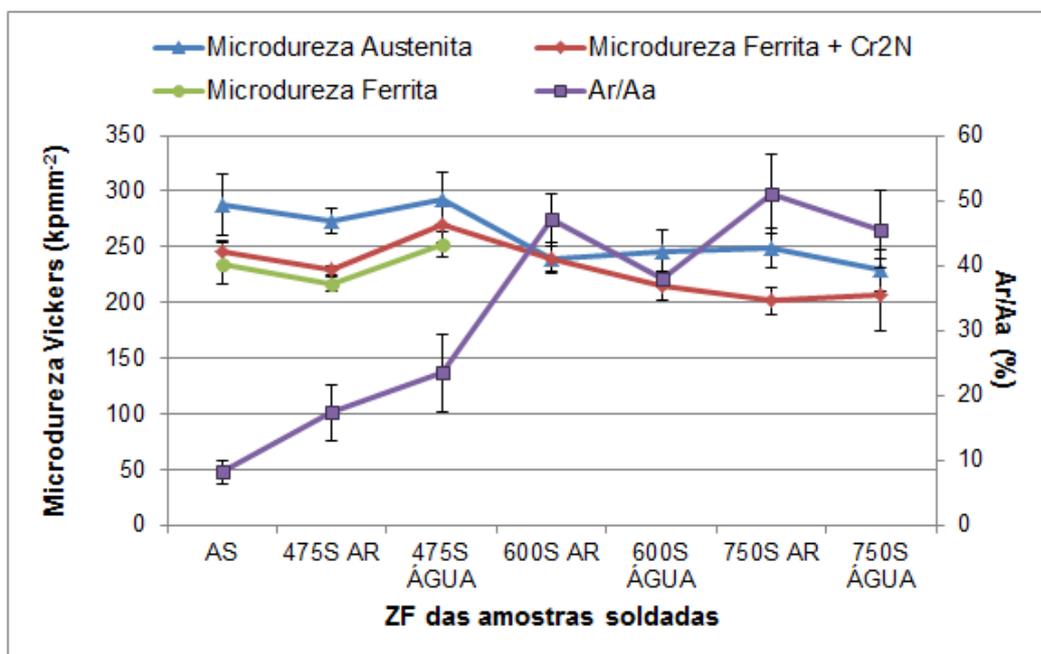
6.4.2 Amostras soldadas

A Figura 45 compara a microdureza das amostras soldadas das diferentes fases com o GDS calculado após o ensaio PERC. Na ZF e ZTA, devido a intensa precipitação de nitretos na matriz ferrítica, como citado no Anexo 2, a microdureza foi contabilizada a parte. Observa-se que o tratamento térmico reduziu a dureza de praticamente todas as fases (exceção para a amostra 475S ÁGUA). Isso pode ser explicado pelo fato de que ao se elevar a temperatura o mecanismo de difusão é favorecido, o qual pode promover um

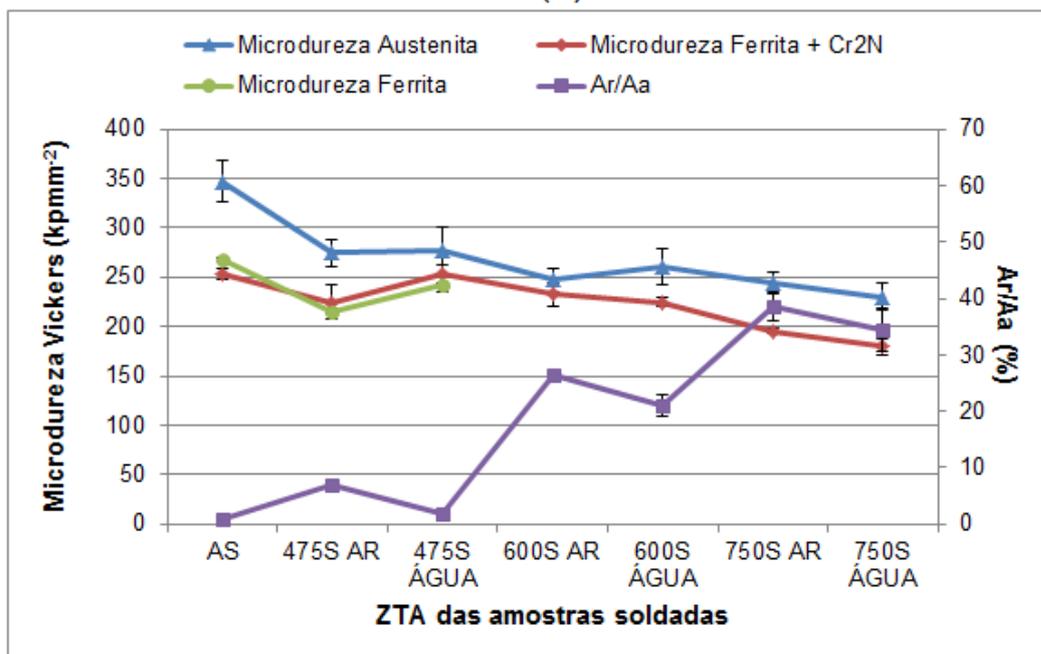
alívio de tensões da soldagem no início do tratamento térmico, diminuindo a dureza.

Relacionando as diferentes fases observa-se um endurecimento na seguinte ordem: região da matriz ferrítica livre de nitretos < matriz ferrítica com nitretos < austenita. A microdureza das amostras tratadas termicamente foi inferior à da amostra AS (exceção amostra 475S AR que apresentou um valor ligeiramente superior), o que é indicativo de que o endurecimento provocado pelo processo de soldagem foi maior que o do tratamento térmico.

Temperaturas mais elevadas tendem a gerar maior grau de transformações na microestrutura, aumentando a influência do tratamento térmico na dureza. Pode-se citar como fatores responsáveis por esta redução a diminuição do teor de nitrogênio devido à formação de Cr_2N , a diminuição da densidade de discordâncias e o favorecimento da cinética de recristalização/crescimento de grão.



(a)



(b)

Figura 45 – Comparação entre o GDS e a microdureza das fases das amostras soldadas: (a) ZF- GDS calculado por razão entre áreas; (b) ZTA - GDS calculado por razão entre áreas.

Da Figura 46 observa-se que, para ambas as regiões da amostra AS, a soldagem exerceu um efeito endurecedor sobre as fases quando comparada à amostra CR e a resistência à corrosão localizada das amostras soldadas foi inferior. A elevação da microdureza da austenita pode estar relacionada com a difusão do átomo de nitrogênio que atua como endurecedor por solução sólida intersticial desta fase (GENG *et al.*, 2015; GUNN, 2003; SATHIYA *et al.*, 2009,

HOVARTH *et al.*, 1998). O aumento de dureza da ferrita pode estar associado à precipitação e interações entre partícula-discordância ou entre discordância-discordância (HOVARTH *et al.*, 1998).

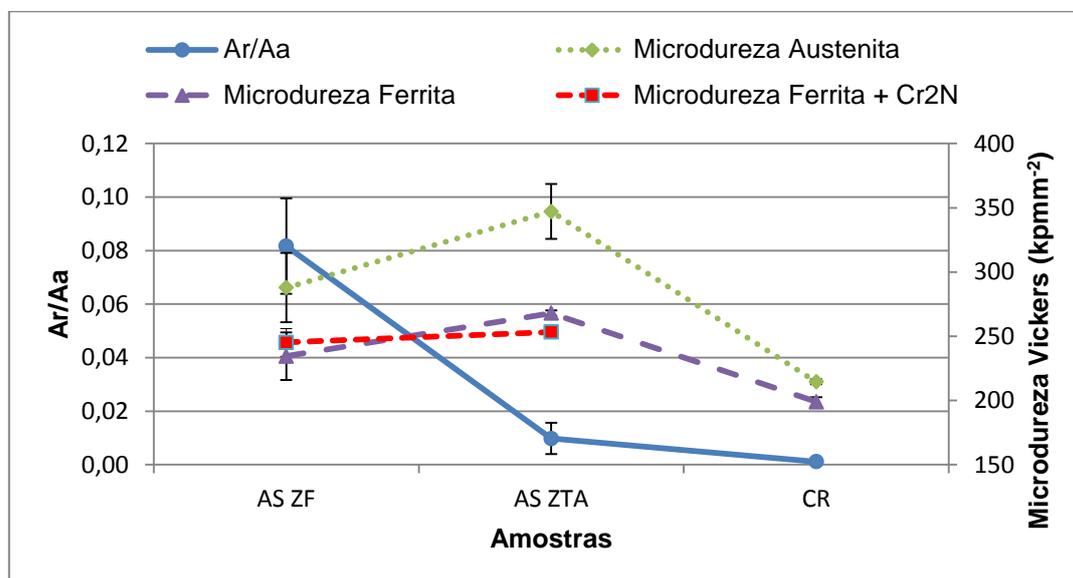


Figura 46 – Relação entre GDS e Microdureza das amostras CR, ZF da AS e ZTA da AS.

A Figura 47 ilustra a comparação entre todas as amostras tratadas a 475°C. A formação da fase α' é favorecida nessa faixa de temperatura e caracteriza-se por um aumento na dureza da ferrita (GUNN, 1997; BACZMANSKI *et al.*, 2008; REIS, 2013). A austenita é estável a 475 °C, portanto não era esperada variações de dureza significativas para esta fase (BACZMANSKY *et al.*, 2008).

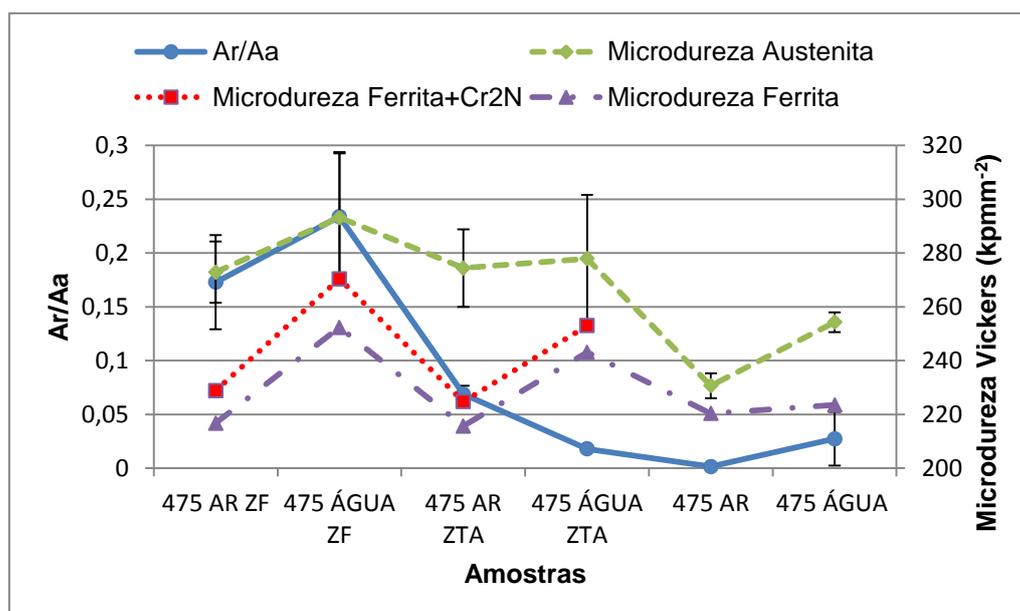


Figura 47 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras tratadas a 475°C por 8 horas.

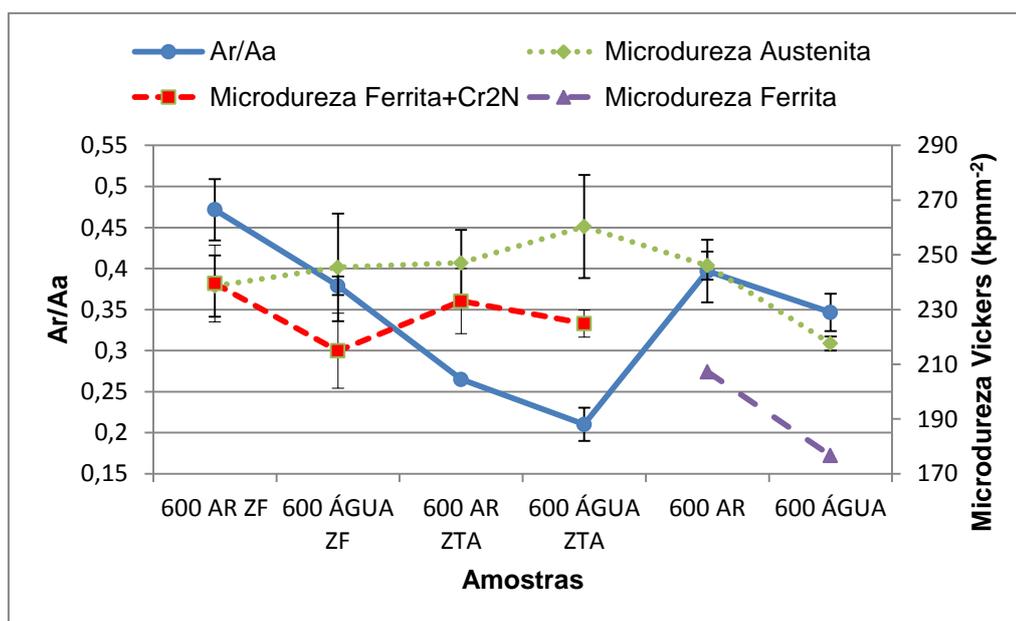


Figura 48 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras tratadas a 600°C por 8 horas.

A comparação do GDS e microdureza das amostras tratadas a 600°C está exposta na Figura 48. No que diz respeito às amostras soldadas, a temperaturas a partir de 500°C pode-se observar o processo de recuperação da austenita, que diminui a densidade de discordâncias e, portanto o efeito do endurecimento por interação discordância-discordância ou mesmo entre partículas de Cr₂N e discordâncias que podem se precipitar nesta fase (HOVARTH *et al*, 1998). Logo esses processos podem ser mais significativos na redução da dureza do que a precipitação de outras fases, por exemplo.

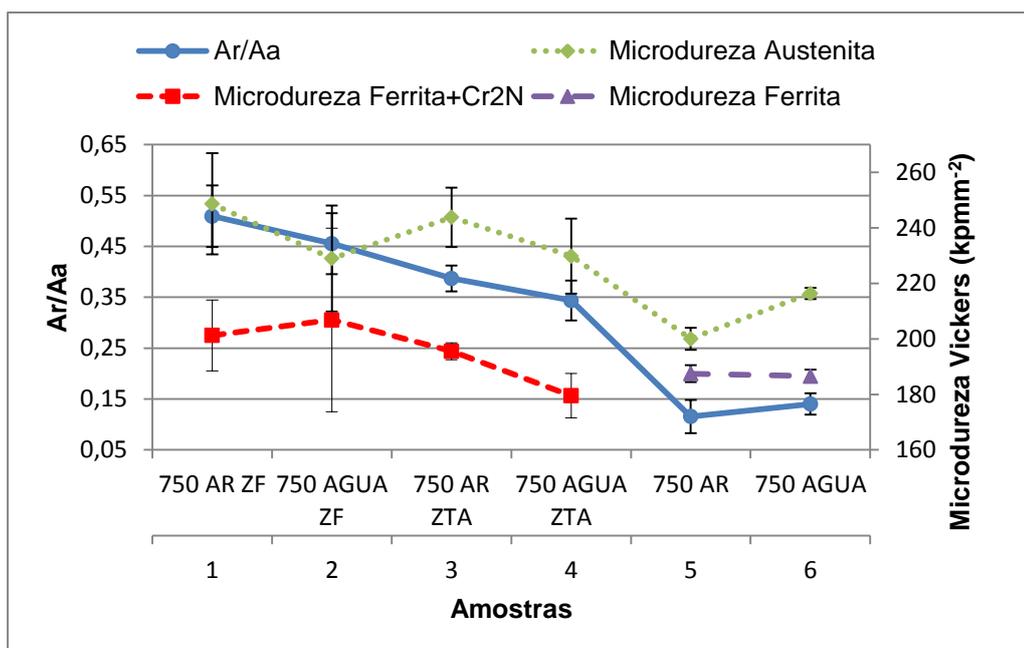


Figura 49 - Relação entre GDS e Microdureza das amostras tratadas a 750°C por 8 horas.

Para as amostras tratadas a 750°C, Figura 49, tem-se uma elevação no GDS acompanhada do aumento de nitretos nas amostras soldadas. A ZF e ZTA são regiões que apresentam grãos grosseiros, o que está relacionado com a recristalização e posterior crescimento de grão próximo à fonte de calor. Foi verificado que este efeito foi mais crítico na fase ferrita, assim o aumento do grão ferrítico contribui para a diferença de microdureza das fases principalmente nas regiões próximas a fonte de calor (HSIEH *et al*, 2008).

Da comparação entre as amostras apenas tratadas e soldadas pode-se concluir que a combinação entre maior teor de Cr₂N e de austenita secundária devido ao processo de soldagem, foi de significativo impacto na resistência à corrosão localizada. Entretanto, as amostras apenas tratadas a 600°C apresentaram um comportamento contrário às demais amostras, seria necessária uma investigação mais aprofundada para verificar as fases precipitadas, com aplicação do MET (microscópio eletrônico de transmissão), por exemplo.

6.5 CORRELAÇÃO ENTRE O GDS E TENSÕES RESIDUAIS

6.5.1 Amostras CR e apenas tratadas

A Figura 50 ilustra a comparação entre as tensões residuais e o GDS, calculado por razão entre áreas. Não houve correlação entre a sensitização e a macrotensão/tensão média residual. No que diz respeito à microtensão na ferrita, Figura 50(c), nota-se que a microtensão aumenta até as amostras tratadas a 600°C e decresce para as amostras tratadas a 750°C, assim como o GDS. A realização de tratamentos térmicos tende a promover mudanças microestruturais, subgrãos, mudanças cristalográficas e variações nos espectros de difração do material. Estas variações influenciam, não só a microdureza e a fração das fases, como constatado na Figura 40 e Figura 44, mas também o nível de tensões macroscópicas e microscópicas dos materiais.

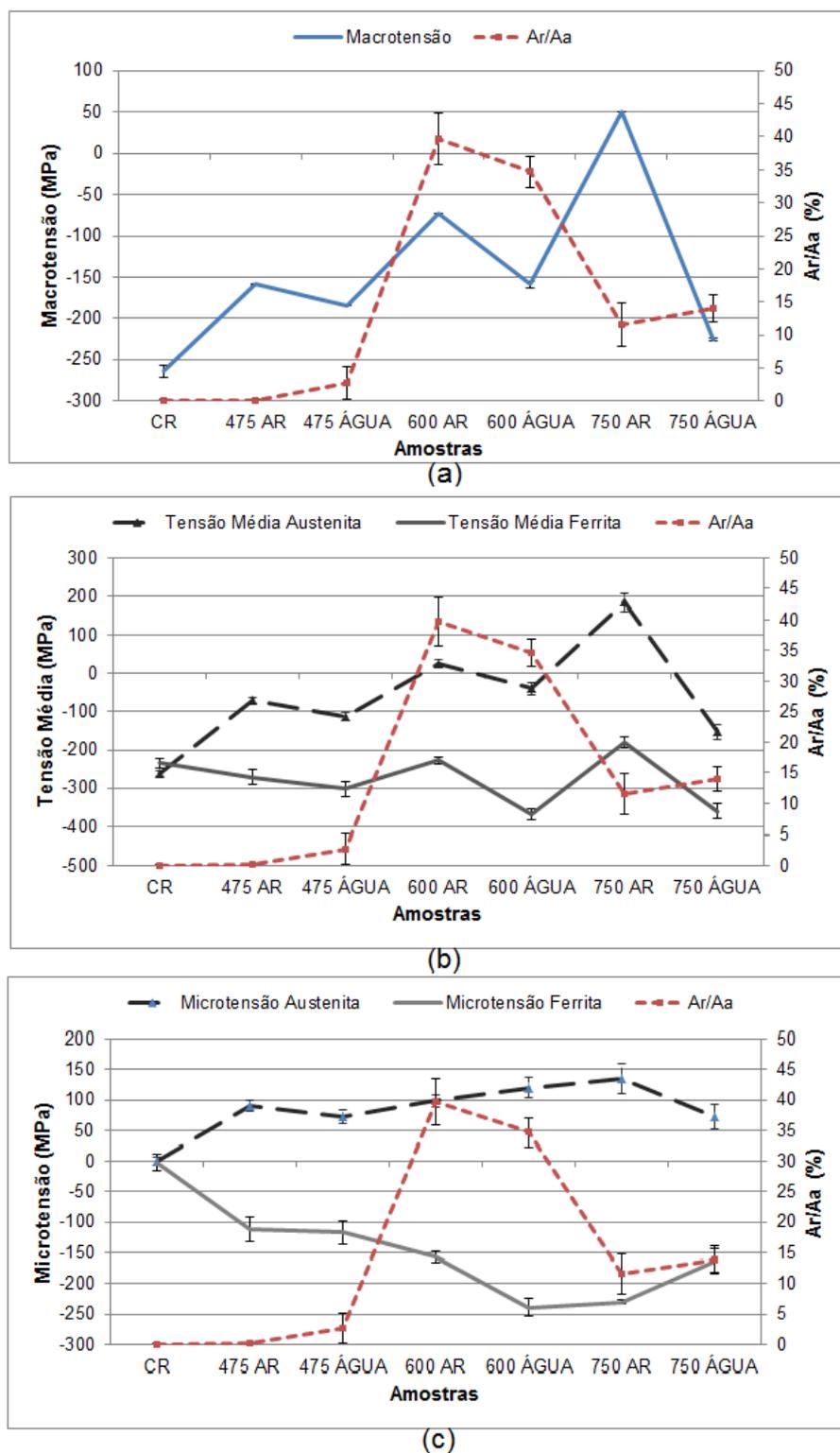


Figura 50 – Comparação entre GDS e a tensão residual das amostras apenas tratadas: (a) Macrotensão; (b) Tensão residual média; (c) Microtensão.

O fato de a macrotensão apresentar-se em média compressiva, Figura 50(a) é devido ao processo de laminação e resfriamento durante a fabricação do material, o que refletiu nos valores de tensão média nas duas fases, Figura 50(b).

A tensão residual macro, em geral, está relacionada ao material como um todo, isto é, introdução de tensões ou ao alívio destas devidas, por exemplo, a deformação e temperatura. Já as microtensões apresentam a resposta de cada fase às variações a que estão submetidas, sejam elas microestruturais (precipitação de fases), térmicas (diferença no coeficiente térmico) ou ainda de resistência (diferença no módulo de elasticidade das fases).

Comparando-se as amostras tratadas com a CR é possível perceber que as duas fases sofreram alterações significativas nos resultados de tensão. A austenita tende a relaxar, tornando-se “mais trativa” com o tratamento térmico. Já a ferrita inicialmente menos comprimida aumenta seu estado de tensões compressivo. A difusividade dos elementos de liga é da ordem de 100x maior na ferrita, logo, a precipitação de segundas fases ocorre a partir da decomposição da ferrita (GUNN, 2003). Esse fato pode explicar a maior compressão na fase ferrítica, uma vez que uma redução do teor de ferrita deve ser compensada com um aumento de sua tensão para a manutenção do equilíbrio.

Analisando as amostras separadamente por temperatura de tratamento teremos que:

- 475°C/8 horas – Nessa faixa de temperatura é provável a ocorrência da precipitação de alfa linha, a qual pode explicar o aumento da tensão média e microtensão compressivas na ferrita acompanhado pelo aumento das tensões trativas na austenita quando comparadas a amostra CR. Alfa linha como já discutido é prejudicial à resistência à corrosão. O crescimento dessa fase deletéria leva a compressão da ferrita e ainda a alteração no parâmetro de rede de δ e α' promovendo a introdução de tensões internas, reduzindo assim, a mobilidade das discordâncias (BACZMANSKI et al., 2008). Este precipitado é também coerente em relação a ferrita, logo, não se espera as maiores variações de tensão residual nesta faixa de temperatura.
- 600°C/8 horas – As amostras tratadas a 600°C apresentaram o maior GDS. Na amostra 600 ÁGUA é observada a maior variação de tensão média e microtensão na ferrita, Figura 50 (b-d), a fase tornou-se mais

comprimida e esse efeito foi acompanhado por um relaxamento da austenita, em relação à amostra CR. O diagrama de fases deste aço não prevê a formação de fases deletérias nessa faixa de temperatura. Entretanto, a elevação da microdureza (Figura 44) e a variação no teor de ferrita (Figura 40) indicam a presença de segundas fases. A análise da micrografia óptica realizada por MACHADO (2015) e MILAGRE (2015) verificou a presença de austenita secundária e nitretos de cromo nos contornos de grão (Anexo 2) . Logo, além da compressão sofrida pela presença da austenita devido aos processos de recristalização e crescimento de grão, a formação dessas fases pode estar contribuindo para o aumento do estado compressivo na ferrita.

- 750°C/8 horas – As possíveis fases nessa faixa de temperatura são a austenita secundária e nitretos de cromo. Da Figura 50(b-c) tem-se que ambas as fases da amostra 750 AR foram menos compressivas do que a amostra 750 ÁGUA, isso pode indicar que ocorreu uma menor precipitação o que foi corroborado pelo menor GDS da 750 AR. No que diz respeito à microtensão, a Figura 50(d-e) mostra um comportamento arbitrário, devido ao grande tamanho da barra de erros os resultados podem ter sido mascarados, tanto para a tensão média quanto para a microtensão. Cr_2N pode precipitar nos contornos de grão por precipitação celular e pode ser formado internamente à matriz em algumas ligas (SIMMONS, 1996). A austenita apresenta coeficiente de expansão térmica superior à ferrita (HARJO et al., 2002). O efeito de contração da austenita na superfície devido ao choque térmico em água do mar a essa temperatura pode ter sido mais brusco do que para a amostra 750 AR.

O maior nível de tensões residuais nas amostras tratadas a 600°C em relação às tratadas à 750°C pode ser explicado pelo mecanismo de precipitação da austenita secundária, explicitado na seção 3.2.3.1. Tem-se que em temperaturas de 600°C a transformação da ferrita em γ_2 tende a ser martensítica, o que resulta em maior distorção da rede, logo implica em

maiores tensões residuais e dureza do que a transformação difusional, a qual é favorecida na temperatura de 750°C.

O aumento da temperatura tende a promover uma maior precipitação de austenita secundária, sendo assim o efeito galvânico no material é elevado, o que pode explicar os maiores valores de GDS nas temperaturas de 600 e 750°C.

A microtensão na ferrita, Figura 51(c), foi a que expressou uma tendência mais próxima ao comportamento do GDS. Este tipo de tensão residual é sensível a transformações de fase e tratamentos térmicos, como explicado anteriormente, e é na ferrita, onde ocorre preferencialmente, a precipitação das segundas fases. Para as amostras tratadas a 600 e 750°C, quando comparadas dentro das temperaturas, ou seja, só variando o meio de resfriamento, há relação entre microtensão residual e GDS, Figura 50(c). É importante ressaltar que o I_r/I_a é um reflexo das fases e por consequência da tensão residual, mas ao mesmo tempo, da corrosão galvânica (ou seja, do teor de ferrita). A remoção de camadas tensionadas pode influenciar o estado de tensões sub-superficiais, como por exemplo, na preparação das amostras para os ensaios de corrosão (polimento).

Um maior nível de tensões compressivas na liga pode ser benéfico para a estabilidade do filme passivo. A razão entre Cr/Fe na camada de óxido tende a aumentar com a elevação das tensões compressivas. Isso condiz com o resultado encontrado para a amostra CR (BACZMANSKI et al, 2008).

BOVEN et al (2007), avaliaram a distribuição de pites em função das tensões residuais do Tipo I (macrotensão) em um aço para oleoduto. Observaram que a área da amostra que apresentou maior nível de tensões compressivas teve menor incidência de pites e que, no geral, a ocorrência de pites cresceu com a elevação da macrotensão. Sugeriram que as áreas com tensões compressivas tornaram-se catódicas em relação às áreas tracionadas.

TAKAKUWA e SOYAMA (2015) investigaram o efeito das tensões residuais sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 316L. Para tal,

foram induzidas tensões residuais no material e realizados ensaios de polarização anódica. As amostras que apresentaram maiores tensões compressivas superficiais obtiveram menor densidade de corrente crítica para passivação. A introdução de tensões residuais compressivas facilitou a formação do filme passivo devido à redução do espaçamento interatômico.

6.5.2 Amostras soldadas

Os resultados de tensão residual média da ZF e ZTA apresentaram altos valores de incerteza para algumas amostras, isso porque, quanto mais próximo da ZF menos preciso é o valor de tensão encontrado devido à irregularidade da superfície a ser difratada e às variações microestruturais bruscas a pequenas distâncias. Mesmo assim será realizada uma análise em conjunto ao grau de sensitização.

- Zona fundida

Na Figura 51 nota-se que as tensões tornaram-se mais trativas na ZF da amostra AS (181 ± 47 Mpa na austenita e 16 ± 169 MPa na ferrita) quando comparada à CR (-262 ± 7 MPa na austenita e -235 ± 13 MPa na ferrita), Figura 50. Esse aumento pode ser atribuído à recristalização/crescimento de grão da fase nesta região, que está próxima à fonte de calor (HSIEH *et al.*, 2008).

A tensão trativa na ZF está relacionada à contração durante o resfriamento da amostra (OKUMURA *et al.*, 1982; KOU, 2003; MONIN *et al.*, 2014). A diferença entre as fases pode estar relacionada com a diferença entre os coeficientes de expansão térmica, a austenita apresenta maior coeficiente por isso expande-se primeiro contraindo a ferrita (MONIN, 2014). A precipitação de nitretos também pode atuar comprimindo a matriz ferrítica.

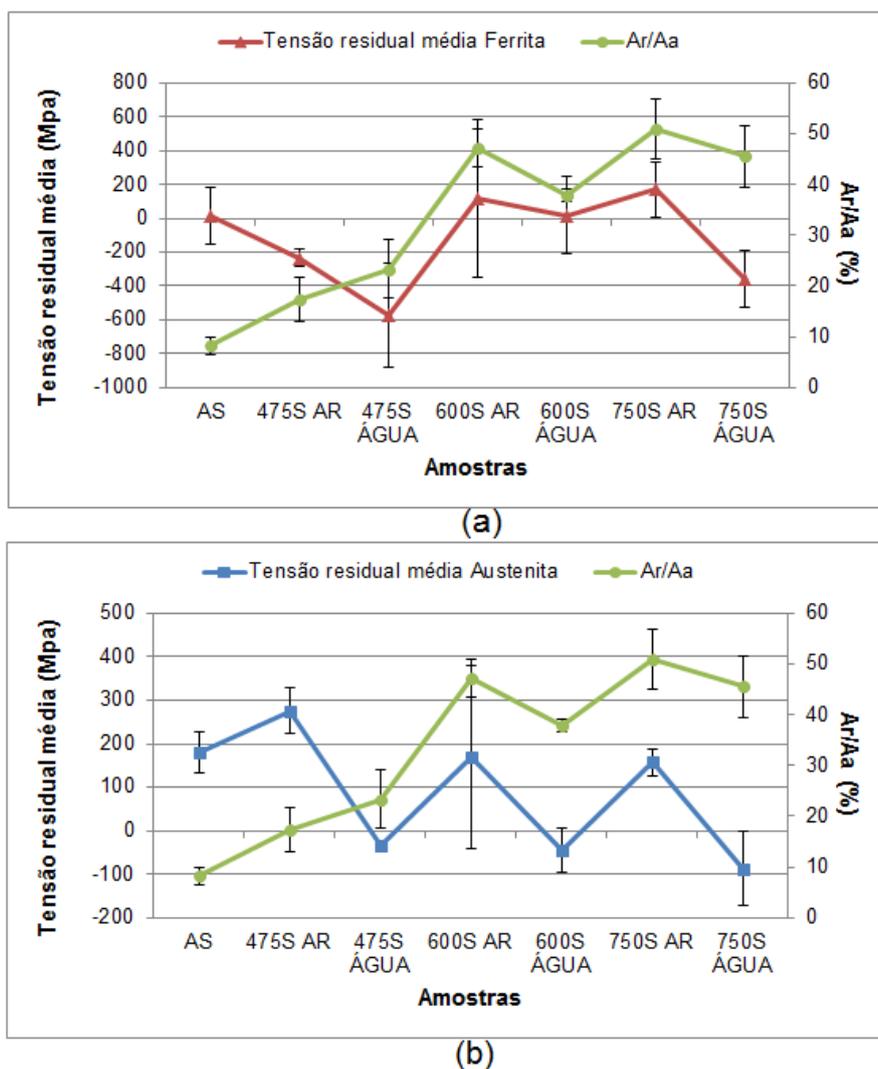


Figura 51 – Comparação entre as tensões residuais médias e GDS da ZF das amostras soldadas.

Quanto às amostras soldadas e tratadas a 475°C o comportamento em relação a amostra AS não pode ser conclusivo para a fase ferrítica devido a grande barra de erros. A formação de α' , que se precipita a partir da ferrita, comprime esta última e a austenita tende a relaxar para que o equilíbrio seja mantido. A amostra 475S AR teve maior contração na ferrita, maior tração na austenita acompanhado de maior GDS comparada à 475S ÁGUA, o que pode apontar para maior precipitação de alfa linha.

Os resultados para as amostras soldadas e tratadas a 600 e 750°C são inconclusivos no que diz respeito à fase ferrítica, e também para a fase austenítica no caso da amostra 600S AR. Já para as outras amostras nota-se

que para a mesma temperatura as amostras com maiores GDS's tiveram maiores tensões trativas na austenita, o que pode ser resultado de uma precipitação de nitretos e austenita secundária mais intensa na ferrita, comprimindo-a e para atingir equilíbrio a austenita é tracionada.

- Zona termicamente afetada

A relação entre o GDS e as tensões residuais médias na fase austenita da ZTA foi similar à da ZF e está ilustrada na Figura 52. Para as mesmas temperaturas de tratamento as amostras resfriadas ao ar resultaram em valores mais trativos e sofreram maior corrosão. A amostra AS apresentou valores de 447 ± 21 MPa para a austenita e $-325,7 \pm 138$ MPa. A ZTA apresentou uma maior compressão em geral na ferrita quando comparada à ZF.

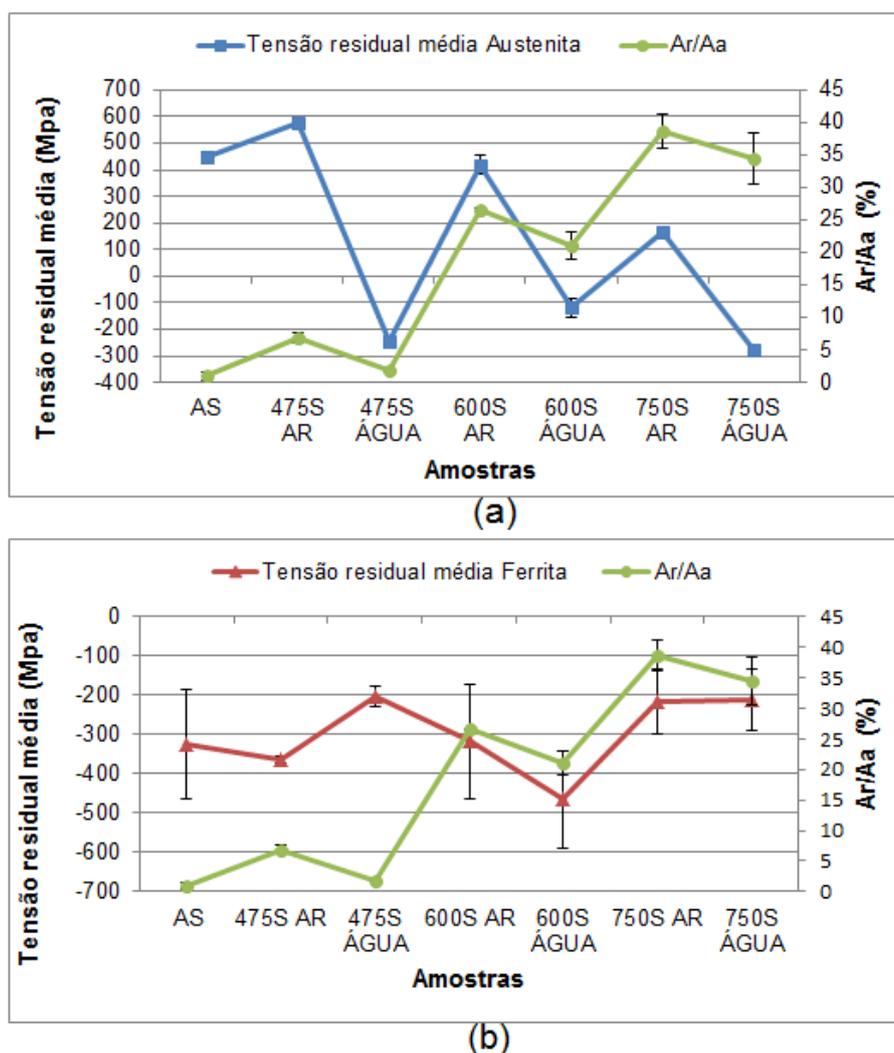


Figura 52 - Comparação entre as tensões residuais médias e GDS da ZTA das amostras soldadas.

As tensões residuais podem afetar significativamente a vida em fadiga, a estabilidade dimensional e a resistência à corrosão e fragilização do material. UNNIKRISHNAN et al (2014) verificaram o efeito da energia de soldagem sobre as tensões residuais e a resistência a corrosão em um aço inoxidável austenítico 304L. A densidade dos pites aumentou com o aumento da energia de soldagem e esta, provocou aumento das tensões trativas próximas ao cordão de solda. Para a maior energia de soldagem, tensões trativas foram desenvolvidas na ZTA, o que foi prejudicial devido à precipitação e crescimento de grão que ocorreram nessa região.

7 CONCLUSÃO

O grau de sensitização, em geral, foi aumentado com a elevação da temperatura de tratamento e com a proximidade ao cordão de solda nesta ordem: GDS da ZF > GDS da ZTA > GDS da CR e apenas tratadas. As amostras apenas tratadas a 600°C necessitam de um estudo mais minucioso, pois apresentaram maior GDS do que as tratadas a 750°C e do que os da ZF e ZTA das amostras tratadas a 600°C.

Quanto ao meio de resfriamento, para as amostras apenas tratadas a 475°C e 750°C o resfriamento em água do mar foi mais agressivo, enquanto que as amostras tratadas a 600°C e resfriadas ao ar apresentaram maior sensitização. Isso foi corroborado pelos valores de microdureza, o que é indicativo de maior precipitação de fases deletérias e refletiu nos maiores valores de GDS. No que diz respeito às amostras soldadas, todas resfriadas ao ar apresentaram o maior Ir/Ia.

Com relação ao teor de ferrita, especialmente para a ZTA das amostras soldadas, foi observada uma correspondência com o grau de sensitização, quanto menor o teor de ferrita maior foi o GDS.

A análise no MEV mostrou a presença de Cr₂N desde a amostra como recebida, e maior ataque após ensaio PERC nas amostras tratadas a 600 e 750°C. Nas micrografias das ZF das amostras soldadas notou-se a presença de austenita alotriomórfica, austenita intragranular, austenita de Widmanstätten e nitretos de cromo.

Finalmente, da análise das tensões residuais no material, foi verificado que a microtensão residual na ferrita apresentou um comportamento análogo ao GDS das amostras tratadas e, na maior parte, maiores microtensões compressivas na fase ferrítica foram acompanhadas de maiores graus de sensitização. Apesar da grande barra de erros nos resultados de tensão residual média nas amostras soldadas foi possível notar que, para a mesma temperatura de

tratamento, as amostras com maior tensão trativa na austenita resultaram em maior GDS.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se, um trabalho de investigação das fases precipitadas por microscopia eletrônica de transmissão. Indica-se aqui verificar a existência da fase α' nas condições avaliadas (tratamentos a 475°C) e identificar o mecanismo que proporciona um aumento de dureza significativo nas regiões soldadas que apresentam colônias de Cr_2N .

Indica-se, também, realizar um estudo sobre o perfil de tensões residuais na direção transversal das amostras soldadas e, em profundidade em ambas as direções, para um trabalho mais completo sobre o estado de tensões nas condições avaliadas.

A realização de outros ensaios de corrosão, como o de temperatura crítica de pite e impedância e analisar outro tipo de aço inoxidável duplex em que o tratamento térmico proporcione a precipitação de fase sigma.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A763-15. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels.** G 108 – 94, p.1-9, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels;** A 262-02a. Philadelphia. p. 1-16, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard practices for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron, nickel or cobalt-based alloys.;** G 61-86. p. 1-5, 1998.

ARMAS, I. **Duplex Stainless Steel: Brief History and Some Recent Alloys.** Recent Patents on Mechanical Engineering. v.1, p. 51-57, 2008.

AUGER, P. et al. **Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels.** Materials Science and Technology, v. 6, p. 301–313, 1990.

AYDOĞDU, G.H.; AYDINOL, M.K. **Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel.** Corrosion Science, 48, p. 3565–3583, 2006.

BACZMANSKI, A; et al. **Examination of mechanical behavior of aged duplex steel using X-ray and neutron diffraction methods.** Archives of metallurgy and materials.V.53.2008.

BOVEN, G.V., CHEN, W., ROGGE, R. **The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part I: Pitting and cracking occurrence.** Acta Materialia 55, 29–42, 2007.

BUTTING. **Processing duplex/superduplex.** Alemanha. Catálogo de produtos.
Disponível em <http://www.butting.com.cn/download/brochures/14DuplexGB-eg.pdf>. Acesso em: 14 de Abril de 2015.

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

CALLIARI, I.; RAMOUS, E.; BASSANI, P. **Phase transformation in duplex stainless steels after isothermal treatments, continuous cooling and cold working.** Materials Science Forum. p 2986-2991, 2010.

CALLIARI, I. RAMOUS, E. PELLIZZARI, M. **Thermal and mechanical treatments effects on phase transformation in duplex stainless steels.** http://www.stainless-steelworld.net/pdf/sswNNB_duplex_padova.pdf?resourceId=105. Acessado em: 05/07/2015.

CAMPOS, M.F., MACHADO, R., HIRSCH, T. **Tensões residuais em aços avaliadas por difração de raios-x: diferença entre micro e macro tensões residuais.** III Workshop sobre textura. São Paulo, p 115- 131, 2006.

CANADIAN WELDING BUREAU. **Welding Metallurgy of Stainless Steel.** Módulo 22, p 42-43.

CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificações.** Acesita, 2001.

CHARLES, J.; FARIA, R. **Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: Uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelormittal.** Seminário Brasileiro Inox, 2008. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_247-254.pdf> Acesso em 15 de Abril de 2015.

CHEN, L., TAN, H., WANG, Z., LI, J., JIANG, Y. **Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels.** Corrosion Science, 58 (2012), pp. 168s–174s.

CÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M.; KALABISOVÁ, E.; KRHUTOVÁ, Z.; LASEK, S. **Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test.** Journal of nuclear materials, 2007.

CÍHAL, V.; RUDOLF, S. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. Electrochimica Acta, v. 46, p. 3867–3877, 2001.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns.** 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.

DAVIS, J.R. **Handbook of Stainless Steels.** ASM International, 1994.

DENG, B. **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, p. 969–977, 2010.

DEVINE, T.M.; DRUMMOND, B.J. **Use of accelerated intergranular corrosion tests and pitting corrosion tests to detect sensitization and susceptibility to intergranular stress corrosion cracking in high**

temperature water of duplex 308 stainless steel. Corrosion, 37(2): 104-15, 1981.

DUARTE, S., LIPPOLD, C. **Considerações sobre a Metalurgia da Soldagem de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.** Metalurgia & Materiais. 141-146, 1997.

DUNN, J.; BERGSTROM, S. **Development of a new “lean” duplex stainless steel AL 2003™ Alloy (UNS S32003).** Stainless steel world. p. 44-49. Dezembro 2003.

ESCRIBA, D.; MORRIS E.; PLAUT R.L.; PADILHA, A. **Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel.** Materials Characterization, 60, p. 1214-1219, 2009.

FARIA, R. A.; FOURMENTIN, R.; JUNIOR, O. C. P.; CASTRO, G. M. **Produção de aços inoxidáveis duplex na Arcelormittal Inox Brasil.** Artigo Publicado nos Anais do X Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2010.

FARNEZE, H., TAVARES, S., PARDAL, J., SOUZA, G., **Efeitos do Envelhecimento Térmico na Microestrutura e na Resistência à Corrosão do Metal de Solda de Aço AISI 317L.** Soldag. Insp. São Paulo, Vol. 19, Nº. 03, p.231-237, Jul/Set 2014.

FEDELE, R. **Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido.** Artigo publicado na Revista Soldagem & Inspeção – Ano 6. Nº 1– Suplemento Técnico BR - Trabalho apresentado no XXV CONSOLDA Congresso Nacional de Soldagem Belo Horizonte, 1999.

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52 N+.** 93f. Dissertação (Mestrado em ciências na área de tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

GARZÓN, C.; SERNA, C.; BRANDI, S.; RAMIREZ, A. **The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel.** Materials Science, v.42, p. 9021-9029, 2007.

GENET, M.; ORBAN, C. Steel, **Alloys and Stainless.** Laplace Conseil and COMC 2010.

GENTIL, V. **Corrosão,** Editora LTC, 3ª Edição, 1996.

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,

GUNN, R.N. **Duplex stainless steels: Microstructure, properties, and applications.** Cambridge – England: AbingtonPublishing, 204 p., 2003.

HA, Y.; JANG, H.; LEE, H.; MOON, J. **Interpretation of the relation between ferrite fraction and pitting corrosion resistance of commercial 2205 duplex stainless steel.** Corrosion Science, v.89, p.154-162, 2014.

HAN, D.; et al. **Influence of the microstructure and alloying element on the polarization behaviour within the crevice of UNS S32304 duplex stainless steel.** Corrosion Science, 53, p. 3796–3804, 2011.

HÄTTESTRAND, M. *et al.* **Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450 - 500 °C.** Materials Science and Engineering, v. 499, p.489 - 492, 2009.

HEDIN, M.; MASSOUD, J.; DANOIX, F. **Influence of the Quenching Rate on the Spinodal Decomposition in a Duplex stainless steel.** Journal de Physique IV vol. 6, Coloque C5, supplément au Journal de Physique III, pp C5 235-240, Set 1996.

HERTZMAN, S.; HUHTALA, T.; KARLSSON, L.; NILSSON, J-O.; NILSSON, M.; JARGELIUS-PETTERSSON, R.; WILSON, A. **Micro-structure-property relations of Mo- and W-alloyed super duplex stainless weld metals.** Materials Science and Technology. v. 13, no. 7, p. 604-613, 1997.

HSIEH, C. et al. Precipitation and strengthening behavior of massive δ -ferrite in dissimilar stainless steels during massive phase transformation. **Materials Science and Engineering**, A 477, p. 328–333, 2008.

HITCHCOCK, G. R.; DEANS, W. F.; THOMPSON, D. S.; COATS, A. **Pin-hole and crack formation in a duplex stainless steel downhole tool.** Engineering Failures Analysis, v. 8, p. 213-226, 2001.

HORVATH, W. *et al.* Microhardness and microstructure of austenite and ferrite in nitrogen alloyed duplex steels between 20 and 500°C. **Materials Science and Engineering**, p. 227–236, 1998.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. **Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance.** Corrosion Science, v. 47, p. 909–922, 2005.

IMOA. **Orientações Práticas para Processamento dos Aços Inoxidáveis Duplex.** Associação Internacional do Molibdênio, 2ª edição, 2012.

JIANG, Y.;TAN, H.;WANG, Z.;HONG, J.; JIANG, L; LI, J. **Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints.** Corrosion Science, v. 70, p. 252–259, 2013.

KIM, Y.L.; CHUMBLEY,S.; GLEESON, B. **Continuous Cooling Transformation in Cast DuplexStainless Steels CD3MN and CD3MWCuN.** ASM International, 2007.

KNYAZEVA, M; POHL, M. **Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides.** Metallogr. Microstruct. Anal. p. 343–351, 2013.

KOBAYASHI, S. NAKAI, K. OHMORI, Y. **ISOTHERMAL DECOMPOSITION OF δ -FERRITE IN A 25Cr–7Ni–0.14N STAINLESS STEEL**. Acta materialia, v. 49, p. 1891–1902, 2001.

KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2ª edição. John Wiley and Sons. Hoboken. 2003.

La VECCHIA, G. M. BERTANZI, R.. ROBERTI, R. **Infragilimento a 450°C in un acciaio inossidabile austenitico ferritico**. L'acciaio inossidabile, v., p. 16-21, 1994.

LASEK, S.; STRÍLKOVÁ, L.; ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M. **Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of Supermartensitic Stainless Steels**. METABK, 49(1), p. 23-27, 2010.

LEE, K.M.; CHO, H.S.; CHOI, D.C. **Effect of Isothermal Treatment of SAF 2205 Duplex Stainless Steel on Migration of δ/γ Interface Boundary and Growth of Austenite**. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 285 (1999). 156-161, 1999.

LINTON, V., LAYCOCK, N., THOMSEN, S., KUMPERS, A. **Failure of a superduplex stainless steel vessel**. Engineering Failure Analysis, v. 11, p. 243-256, 2004.

LIU, Y.; HSIEH, I.; TSAI, T. **Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels**. Materials Chemistry and Physics. v. 74, p. 33-42, 2002.

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

LO, H.; SHEK, H.; LAI, L. **Recent developments in stainless steel**. Materials Science and Engineering, p. 39-104, 2009.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; **Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels**. Corrosion Science, Volume 41, Issue 8, 1 August 1999, Pages 1615-1631, ISSN 0010-938X, [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00009-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00009-8).

LOTHONGKUM, G.; et al. **Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5wt% NaCl solution**. Corrosion Science. v.48, p. 137–153, 2006.

MACHADO, C. **Perfis de tensão residual do aço duplex uns 32304 submetido a diferentes processos de soldagem tig e condições de tratamento térmico**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

MALIK, U.; ANDIJANI, N.; SIDDIQI, A. **Corrosion behavior of some conventional and high alloy stainless steels In gulf seawater**. Issued as a Technical Report No. SWCC RDC)-20 in September, 1992.

MANTEL, M.; et al. **Desenvolvimento de uma nova linha de aços inoxidáveis Duplex ou como o nitrogênio pode reduzir o teor de Níquel**,

melhorando simultaneamente a resistência à Corrosão e propriedades mecânicas dos aços Inoxidáveis. In: INOX 2008: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇOS INOXIDÁVEIS, II., São Paulo: NUCLEOINOX, 2008.

MAGNABOSBO, R.; BORBA, R. **Alterações Microestruturais Entre 550°C e 650°C Para o Aço Uns S31803 (Saf 2205).** In: INOX 2008: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇOS INOXIDÁVEIS, II., São Paulo: NUCLEOINOX, p. 22, 2008.

MAGRI, M.; ALONSO, N. **Métodos eletroquímicos para a avaliação de sensitização em aços inoxidáveis martensíticos.** In: 50 O CONGRESSO ABM- Corrosão e tratamento de superfície. São Paulo-1995.p.136.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. **Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel.** Materials Characterization, 60, p. 792-795, 2009.

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.** 3º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, 2005.

MENEZES, J. *et al.* **Crystallography of Widmanstätten austenite in duplex stainless steel weld metal.** Science and Technology of Welding and Joining, v. 14, p. 3 - 10, 2009.

MILAGRE, M. **Perfis de tensão residual do aço duplex uns 32304 submetido à processo de soldagem tig e diferentes condições de tratamento térmico de tempera.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis Austeníticos.** Coleção tecnologia da Soldagem, Osasco-Sp, Editora SENAI, v 1, 2001.

MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. **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, p. 2305–2309, 2005.

MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P.; SESHADRI, S., SUNDARESAN S. **Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds.** Materials Science and Engineering. Vol. A358 (2003). 9-16, 2003.

NILSSON, J.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. **Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal.** Materials Science and Technology, v. 11, p. 276-283, 1995.

NILSSON, J. **Super duplex stainless steels.** Materials Science and Technology, v.8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J. LIU, P. **Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure.** Materials Science and Technology, v. 7, p. 853-862, 1991.

NORMA ISO 12732 - **Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal's method).**

NYSTROM, M. KARLSSON, B. **Fatigue of duplex stainless steel influence of discontinuous spinodally decomposed ferrite.** Materials Science and Engineering, v. 215, p. 26-38, 1996.

OGAWA, T.; KOSEKI, T. **Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals.** Weld Journal. V. 68, p.181, 1989.

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

OLSSON, J.; SNIS, M. **Duplex – A new generation of stainless steels for desalination plants.** Desalination 205, p. 104-113, 2007.

PADILHA, A.; PLAUT, R. **Chapter 3: Phase transformation and microstructure.** In: ALVARES-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREULI, S. Duplex Stainless Steels. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, v. 1, 2009. Cap. 3, p. 115-139.

PAN, J.; ULFVIN, C.; RIBEIRO, L. O. **Estudo eletroquímico de resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis para aplicações como biomateriais.** VII Seminário Brasileiro do aço inoxidável. São Paulo. 2004.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M. **Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.** Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 658-677. Data de publicação na Web: 18 de agosto de 2013. Acesso em: 12 de Abril de 2015. Disponível em: www.stainless-steel-world.net.

PARDAL, J.M. **Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense, 2009.

PARK, C.J.; KWON, H.S. **Effects of aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels.** Corrosion Science, v. 44, p. 2817–2830, 2002.

PONTE, H. **Fundamento da corrosão.** Apostila. Disciplina: Eletroquímica aplicada e Corrosão. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. 18p. 2003.

RAMIREZ, A.J., LIPPOLD, J.C., BRANDI, S.D. **The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex**

stainless steels. Metallurgical and Materials Transactions. 2003, Volume 34, p. 1575-1597, 2003.

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Tese de Doutorado, Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

RAMKUMAR, K. *et al.* **Investigations on structure–property relationships of activated flux TIG weldments of super-duplex/austenitic stainless steels.** Materials Science and Engineering, A 638, p.60–68, 2015.

REDJAIMIA, A. METAUER, G. **Diffusion controlled precipitation of austenitic bi-crystals possessing twin related orientation in the ferrite of a duplex stainless steel.** Journal of Materials Science, v. 36, p.1717-1725, 2001.

REICK, W., POHL, M., PADILHA, F. **Recrystalization-Transformation Combined Reactions during Annealing of a Cold Rolled Ferritic- Austenitic Dúplex Stainless steel.** ISIJ International, v. 38, nº 6, p 567-571, Fev. 1998.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, F. **O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.** In: Congresso anual da associação brasileira de metalurgia e materiais, Belo Horizonte. ABM, v. 48, 1992.

REIS, T.J.A. **Efeito de tratamentos isotérmicos às temperaturas de 475°C e 850°C na microestrutura e na resistência à fadiga de um aço inoxidável duplex UNS 32304.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

SAE HS-784. **Residual stress measurement by x-ray diffraction.** SAE Internacional. 2003.

SANDVIK. Workshop: **Fabricação de equipamentos e sistemas em aços inoxidáveis super-duplex. Como garantir o desempenho em serviço.** CENPES, Petrobras, 28/10/2008.

SATHIYA, P. *et al.* **Effect of shielding gases on mechanical and metallurgical properties of duplex stainless-steel welds.** Journal of Materials Science, v. 44, p. 114–121, 2009.

SEDRIKS, A. **Corrosion of Stainless Steel.** Second Edition, Princeton. New Jersey. p. 51-52. 240-241, 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304I/316L.** Artigo Publicado nos Anais do VIII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2006.

SIEURIN, H.; SANDSTROM, R. **Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205.** Materials Science and Engineering A 418 250–256, 2006.

SILVA, S.D. **Efeito do tratamento térmico pós-soldagem no comportamento em corrosão e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S32304.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.

SILVA, C. **Avaliação das tensões residuais de soldagem em tubulações de pequeno diâmetro usadas em refinaria de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Ceará. Fortaleza, 2007.

SILVA, A.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais.** 2ª edição, Editora Blucher, 2006.

SIMMONS, J. W. **Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels.** Materials Science and Engineering, v. 207, p. 159-169, 1996.

SMUK, O. **Microstructure and properties of modern P/M super duplex stainless steels.** Tese de doutorado, Royal Institute of Technology, Estocolmo-Suécia, 2004.

SOUTHWICK, P. HONEYCOMBE, R. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metal Science**, p. 253-261, 1980.

STRAFFELINI, G; BALDO, S; CALLIARI, I; RAMOUS, E. **Effect of Aging on the fracture behavior of lean duplex stainless steel.** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 40 A, 2009, p. 2616-2621.

TAKAKUWA, O; SOYAMA, H. **Effect of Residual Stress on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel.** Advances in Chemical Engineering and Science, v. 5, p. 62-71, 2015.

TAN, H.; WANG, Y.; JIANG, Y; LI, J. **Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl.** Corrosion Science, v. 53, p. 2191–2200, 2011.

TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, T.; XU, J.; LI, J. **Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750.** Mater. Charact., 61, pp. 1049–1054, 2009.

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

TOTTEN, G., HOWES, M., INOUE, T. **Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel.** ASM International, p.11, 2002.

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

TSENG, C.M., LIOU, H.Y., TSAI W.T. **The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steel.** Materials Science and Engineering, A344, p. 190/200, 2003.

TUTHILL, A.H. **Corrosion Testing of Austenitic Stainless Steel Weldments.** WeldingJournal, número 84, 5 de maio de 2005.

UNNIKRISHNAN, R.; IDURY, S.; ISMAIL, T.; BHADAURIA, A.; SHEKHAWAT, S.; KHATIRKAR, R.; SAPATE, S. **Effect of heat input on the microstructure, residual stresses and corrosion resistance of 304L austenitic stainless steel weldments.** Materials characterization, v. 93, p. 10–23, 2014.

URA, M.; PADILHA, A.; ALONSO, N. **Influência da fase alfa linha (α') sobre a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis duplex.** In: Congresso Anual da ABM, 49, São Paulo, 1994.

VILLAMIL, F.; ARANHA, H.; AFONSO, M.; MERCADANTE, M.; AGOSTINHO, S. **Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão.** Rev Bras Ortop., v. 37, p. 471-476 N, 2002.

VRINAT, M. COZAR, R. MEYZAUD, Y. **Precipitated phases in the ferrite of aged cast duplex stainless steels.** Scripta Metallurgica, v. 20, p. 1101-1106, 1986.

WASSERMAN, G.; MOREIRA, D. C.; TAVARES, S.; PARDAL, J.; FARIA, R.; NUNES, C. **Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304.** Artigos Publicados nos Anais do X Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2010.

WEI, Z., LAIZHU, J., JINCHENG, H., HONGMEI, S. **Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel.** Mater. Charact. 60(2009) 50–55.

WESTIN, M. **Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101.** 2010. 140f. Thesis (Doctoral in material science).Stockholm, Suécia, 2010.

WITHERS, P. J. BHADSHIA, H. K. D. H. **Residual stress part 2: Nature and origins,** Materials Science and Technology, v. 17, p. 366-375, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica de São Paulo, 2003.

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):267-280, 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00100-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00100-2).

WU, T.; CHENG, T.; TSAI, W. **Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600.** Journal of Nuclear Materials, v.295, p. 233-243, 2001.

YOUNG, C.; TSAY, W.; SHIN, S.; CHAN, I. **The effect of short time post-weld heat treatment on the fatigue crack growth of 2205 duplex stainless steel welds.** International Journal of Fatigue 29, 2155–2162, 2007.

ZANETIC, S.; FALLEIROS N. **Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR.** FATEC-SP, 2001.

KAWAGUCHI, S. et al. **Microstructural changes and fracture behavior of CF8M duplex stainless steels after long-term aging.** Nuclear Engineering and Design, v. 174, n. 3, p. 273–285, 1997.

ZANOTTO, F., *et al.* **Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850 °C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel.** Corrosion Science. v. 94, p. 38–47, 2015.

ZEEMANN, A. **Corrosão em juntas soldadas.** Infosolda. 03/2013. Acesso em: 10 de Abril de 2013. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/metsol08.pdf>.

ZHANG, Z.; WANG, Z.; JIANG, Y.; TAN, H.; HAN, D.; GUO, Y. **Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds.** Corros. Sci., 62, pp. 42–50, 2012.

ANEXO 1

Ficha do material fornecida pelo fabricante

Fig. 1/1

Aperam Inox América do Sul S.A.

1078



Head Office: Av. Carandai, nº 1115, 23º Andar - Centro - Belo Horizonte - MG - 30130-915 - Brazil
 Plant: Praça 1ª de Maio, nº 9 - Centro - Tiradentes - MG - 35160-018 - Brazil
 Branches: Av. Mercedes Benz, nº 1.420 - Distrito Industrial - Campinas - SP - 13054-750 - Brazil
 Rodovia RSC 453, Km 2,2 - S/N - Distrito Industrial - Caxias do Sul - RS - 95110-690 - Brazil

QUALITY CERTIFICATE

Number:
 APERAM Order:
 Date:
 Invoice:

1495807
 73258501
 28/05/2013
 342791

Customer:
 FLEXIBRAS TUBOS FLEXIVEIS LTDA
 R ERWIN BALLE 1323, ST A GALP2
 29135000 - VIANA - ES
 BRASIL
 P.O.NR.: PO 245683

IN ACCORDANCE WITH

MP887N

Steel grade: UNS S32304 Finish: 2B Product: COIL
 Dimensions: 1,80 mm x 72 mm
 Marks:

Chemical composition

Heat nr.	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	N PPM	Ti %	Cu %	Co %	PREN.
302123E	0,018	1,36	0,310	0,020	0,001	22,36	3,59	0,229	1073	0,0043	0,4257	0,097	24,841
302122G	0,016	1,40	0,250	0,023	0,001	22,20	3,52	0,255	1030	0,0041	0,4171	0,090	24,691

Results

Test/Variable	Unit	302123E5082B		302122G3084B		302122G3085B		H	T	H	T	H	T
		H	T	H	T	H	T						
Tensile Strength	MPA	728,00	723,00	735,00	729,00	735,00	729,00						
Yield Strength 0.2%	MPA	560,00	555,00	577,00	571,00	577,00	571,00						
Elongation 2"	%	33,00	34,00	28,00	24,00	28,00	24,00						
Bend Test (180) L.	S	S	S	S	S	S	S						
Hardness RC	HRC	16,66	16,66	16,00	16,00	16,00	16,00						
Ferrite	%	50,7	50,7	50,9	50,7	50,9	50,7						
Net Weight	Kg	2.259		1.602		1.602							
Gross Weight	Kg	2.339		1.662		1.692							

Heat & Lot identification (U.M.):

Surface quality / dimensions:

Heat treatment: Minimum Solution anneal temp. 1900 F

Standards:

ASTM A480/A480M 11B
 FLEXIBRA FE04FE0801AS 100
 DIN EN ISO9445-2 10

ASTM A240/A240M 12A
 DIN EN 10088-2 05

FLEXIBRA FE08-REV.04 09
 DIN EN ISO 6892-1 09E

Remarks:

- a) Free from mercury contamination.
- b) Material free of contamination from radioactivity. (Guarantee while stored under responsibility of Aperam Inox América do Sul S.A.).
- c) Certify that the results above are correct and in acc. with the specifications or accepted concession.
- d) Quality management system certified acc to standard ISO 9001 - Certificate ABS QE Nº 30071.
- e) Quality management system certified acc to standard ISO/TS 16949 - Certificate ABS QE Nº 38324.
- f) Environmental management system certified acc to standard ISO 14001 - Certificate ABS QE Nº 65989.
- g) Country of Melt: Brazil. Country of manufacture: Brazil.

Julio Cesar Sartório da Trindade
 BUREAU CHIEF
 19/07/13

Paulo Sérgio Ribeiro
 Qualified Inspector
 -Aperam South America-

Technip INSPECTION
 REVIEW

21 JUN. 2013

Valdir Pereira
 IDF

ANEXO 2

Tabela resumo das fases e morfologias encontradas na microscopia óptica por MACHADO (2015) E MILAGRE (2015) para as diferentes condições analisadas.

	γ	δ	Cr_2N	γ_2	α'
CR	Presente	Presente	Pouco	Não	Não
475 AR/ÁGUA	Presente	Presente	Pouco	Pouco	Não*
600 AR/ÁGUA	Presente	Presente	↑↑	↑↑	Pouco provável
750 AR/ÁGUA	Presente	Presente	↑↑↑	↑↑↑	Ausente
AS ZF	Widmanstätten Alotriomórfica Intragranular	Presente	Presente	Provável	Não
475S AR/ÁGUA ZF	Widmanstätten Alotriomórfica Intragranular	Presente	Pouco	Pouco	Não*
600S AR/ÁGUA ZF	Widmanstätten Alotriomórfica Intragranular	Presente	↑↑	↑↑	Pouco provável
750S AR/ÁGUA ZF	Widmanstätten Alotriomórfica Intragranular	Presente	↑↑↑ Finamente disperso	↑↑↑	Ausente

* A determinação da fase α' é feita através de medida de dureza.

ANEXO 3

Resultados de microdureza Vickers das amostras soldadas obtidos por MACHADO (2015) E MILAGRE (2015).

Amostra	Zona	Microdureza (kpmm ⁻²)					
		Ferrita	Desvio	Ferrita + Cr ₂ N	Desvio	Austenita	Desvio
AS	ZTA	268	2	253	5	347	21
	ZF	234	19	245	11	288	27
475S AR	ZTA	216	3	225	18	274	14
	ZF	217	7	229	4	273	11
475S ÁGUA	ZTA	243	8	253	9	278	24
	ZF	252	11	270	16	293	24
600S AR	ZTA			233	12	247	12
	ZF			240	14	239	11
600S ÁGUA	ZTA			225	5	260	19
	ZF			215	14	245	20
750S AR	ZTA			196	3	244	11
	ZF			201	13	249	18
750S ÁGUA	ZTA			180	8	230	13
	ZF			207	33	229	19

ANEXO 4

Resultados de tensão residual das amostras apenas tratadas obtidos por MACHADO (2015) E MILAGRE (2015).

Tensão Média (MPa)				
Amostra	Austenita	Desvio	Ferrita	Desvio
CR	-262	7	-235,152	13
475 AR	-70	8	-271	20
475 ÁGUA	-112	10	-302	19
600 AR	26	10	-228	9
600 ÁGUA	-39	16	-368	14
750 AR	185	24	-180	13
750 ÁGUA	-153	19	-360	19

Microtensão (MPa)				
Amostra	Austenita	Desvio	Ferrita	Desvio
CR	1	7	-2	13
475 AR	89	9	-112	20
475 ÁGUA	72	11	-117	19
600 AR	98	11	-156	9
600 ÁGUA	120	17	-239	15
750 AR	135	24	-230	3
750 ÁGUA	73	20	-164	20

Amostra	Macrotensão (MPa)	Desvio
CR	-264	7
475 AR	-159	0,2
475 ÁGUA	-184	1
600 AR	-72,5	0,4
600 ÁGUA	-159	4
750 AR	50,4	0,1
750 ÁGUA	-226	2

ANEXO 5

**Resultados de tensão residual das amostras soldadas obtidos por
MACHADO (2015) E MILAGRE (2015).**

Amostras	Tensão Residual média na ZF (MPa)			
	Austenita	Desvio	Ferrita	Desvio
AS	181	47	16	169
475S AR	276	51	-234	50
475S ÁGUA	-34	12	-572	307
600S AR	169	210	115	467
600S ÁGUA	-46	51	18	231
750S AR	157	32	171	162
750S ÁGUA	-87	84	-360	171

	Tensão Residual média na ZTA (MPa)			
	Austenita	Desvio	Ferrita	Desvio
AS	447	21	-326	138
475S AR	580	15	-363	9
475S ÁGUA	-243	9	-204	27
600S AR	420	38	-317	146
600S ÁGUA	-118	34	-466	123
750S AR	164	15	-217	82
750S ÁGUA	-275	15	-214	78

APÊNDICE A

Micrografias das amostras apenas tratadas após ensaios PERC obtidas por meio de microscopia óptica.

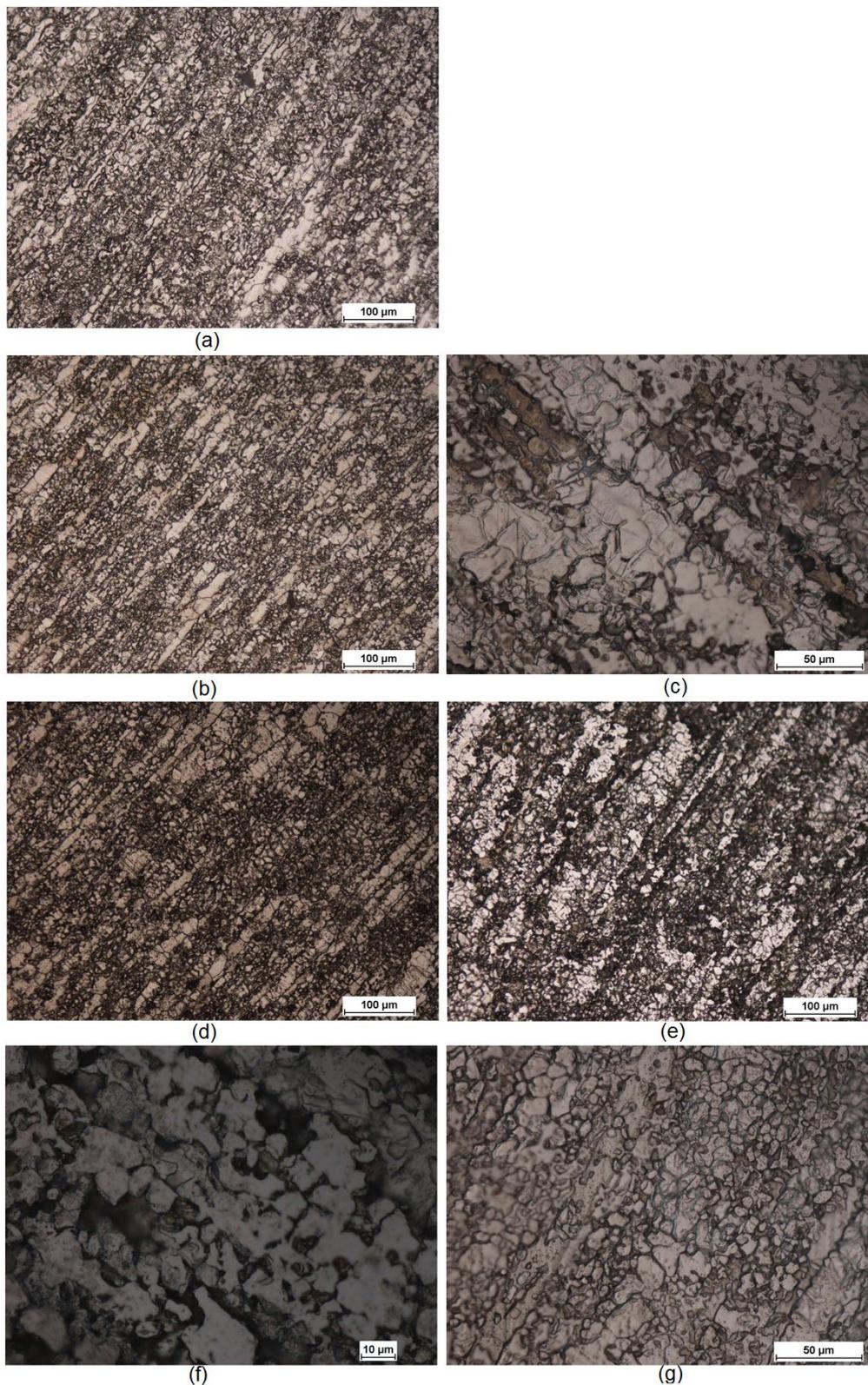
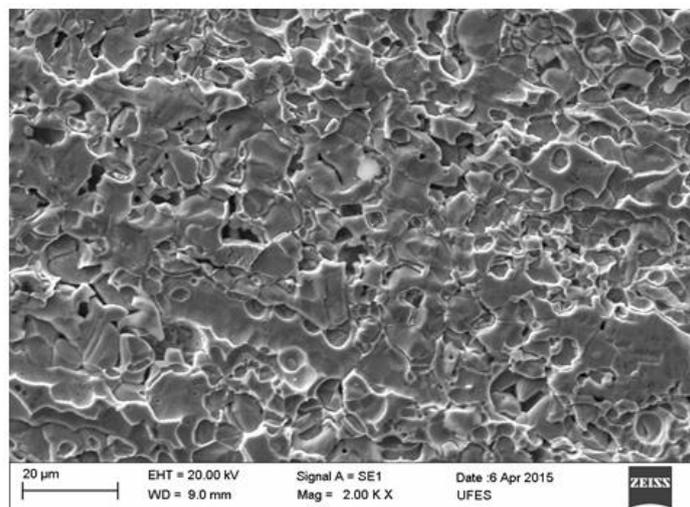


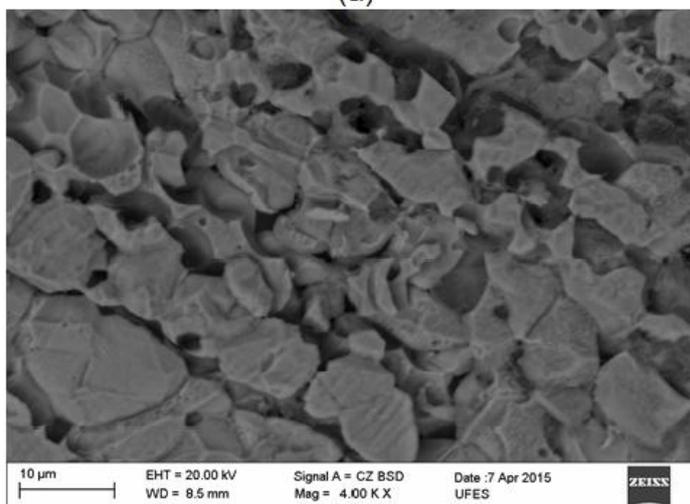
Figura 53 – (a) CR; (b) 475 AR; (c) 475 ÁGUA; (d) 600 AR; (e) 600 ÁGUA; (f) 750 AR; (g) 750 ÁGUA

APÊNDICE B

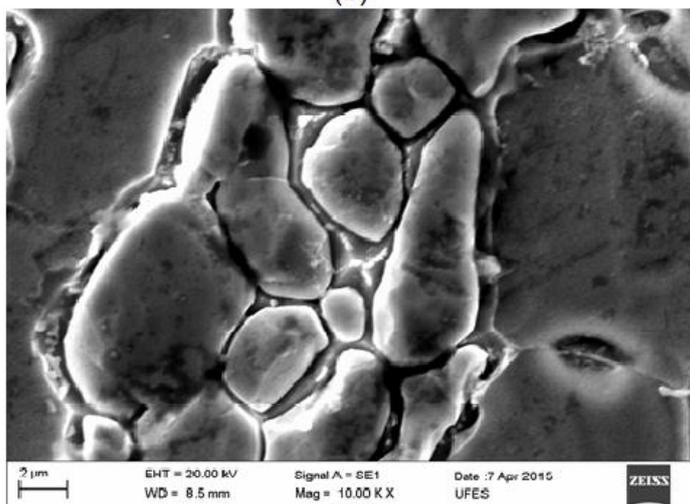
Micrografias das amostras apenas tratadas e resfriadas em água do mar após ensaios PERC obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura.



(a)



(b)



(c)

Figura 54 - (a) 475 ÁGUA; (b) 600 ÁGUA; (c) 750 ÁGUA.

APÊNDICE B

Micrografias da ZF das amostras soldadas após ensaios PERC obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

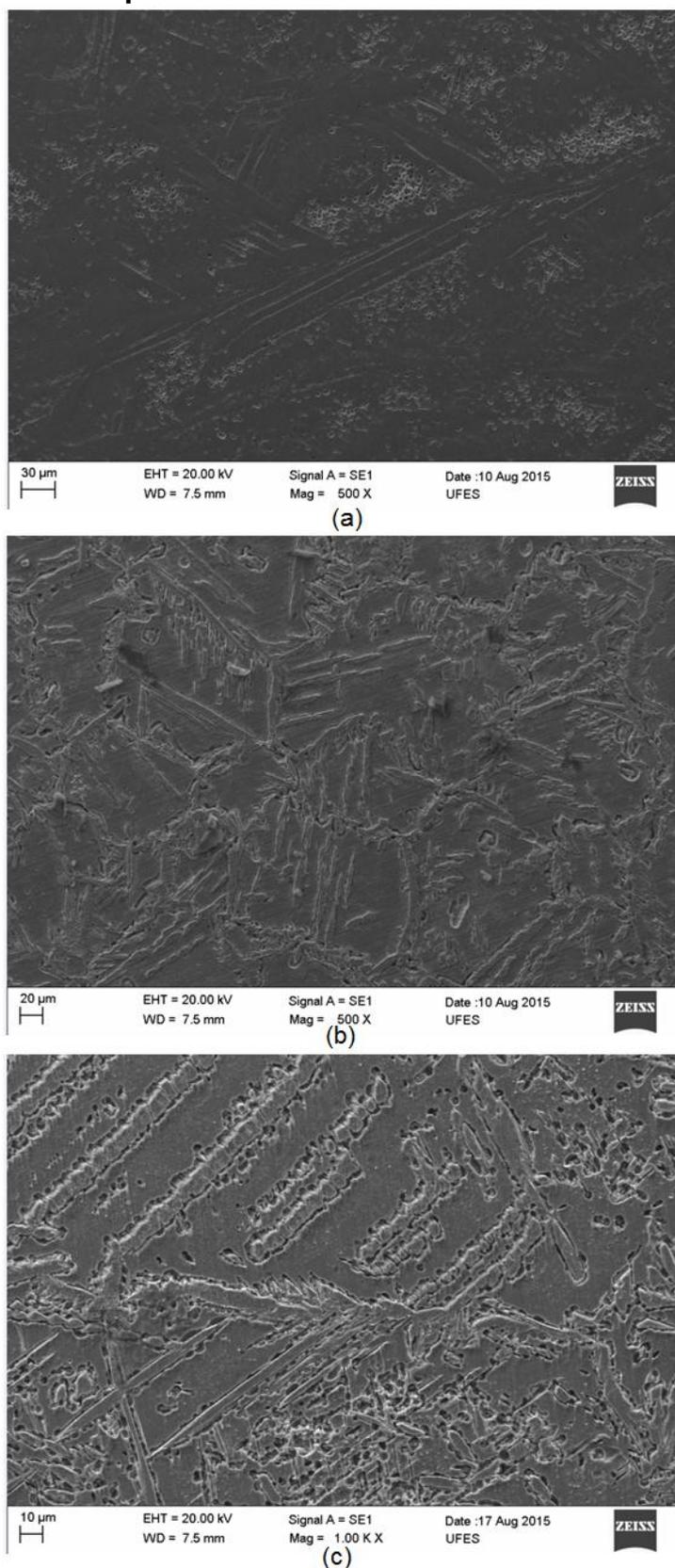


Figura 55 - (a) 475S ÁGUA; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S ÁGUA.

APÊNDICE B

Micrografias da ZTA das amostras soldadas após ensaios PERC obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

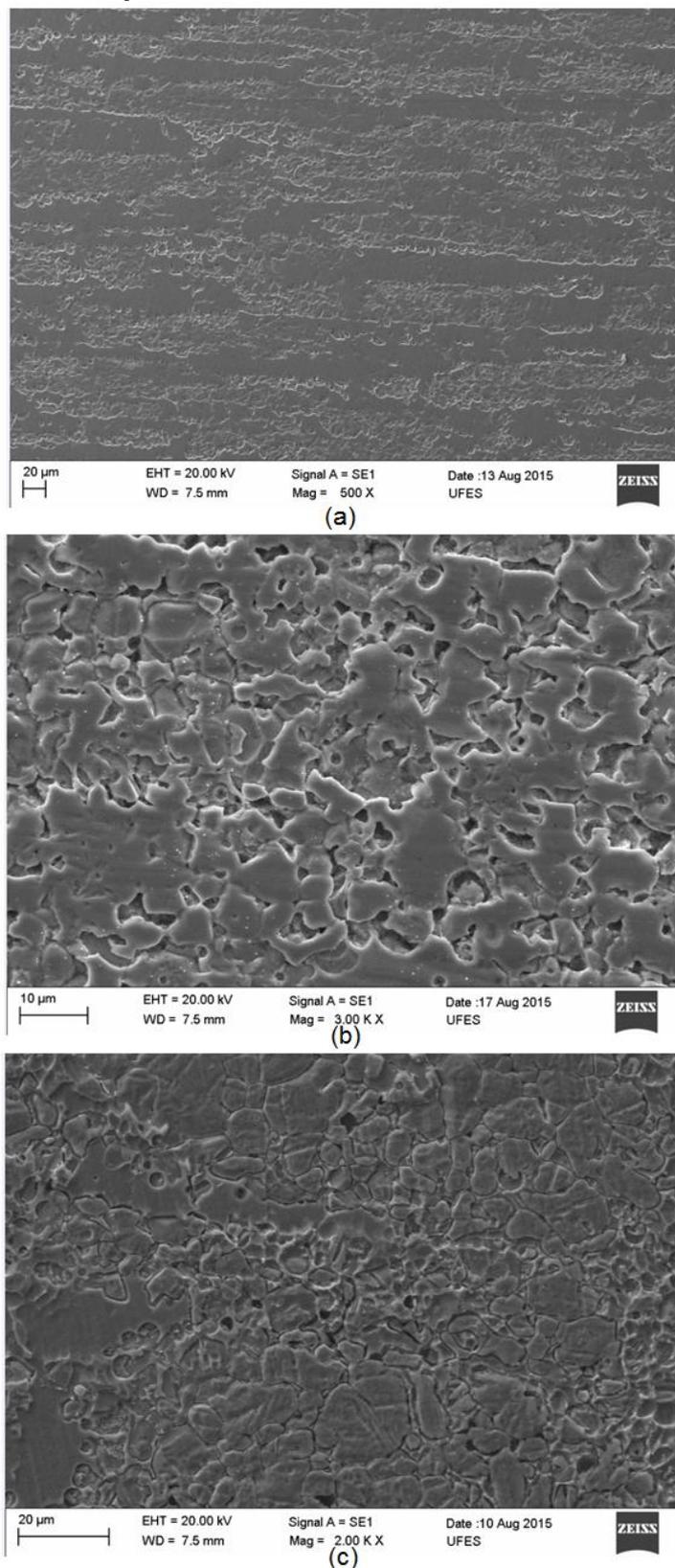


Figura 56 - (a) 475S ÁGUA; (b) 600S ÁGUA; (c) 750S ÁGUA.