



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

ELOA LOPES MAIA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX ASTM
A890/890M, GRAUS 5A E 6A.**

CAMPINAS
2017

ELOA LOPES MAIA

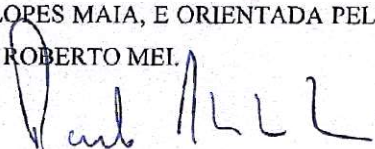
**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX
ASTM A890/890M, GRAUS 5A E 6A.**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Martins

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
ELOA LOPES MAIA, E ORIENTADA PELO PROF. DR.
PAULO ROBERTO MEI.



ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M28a Maia, Eloa Lopes, 1987-
Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aços inoxidáveis superduplex ASTM A890 A890M, graus 5A e 6A / Eloa Lopes Maia. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Paulo Roberto Mei.

Coorientador: Marcelo Martins.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Aço inoxidável. 2. Soldagem. 3. Corrosão. 4. Tratamento térmico. I. Mei, Paulo Roberto, 1953-. II. Martins, Marcelo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of corrosion resistance of welded joints superduplex stainless steel ASTM A890 A890M, grade 5A and 6A

Palavras-chave em inglês:

Stainless steel

Welding

Corrosion

Heat treatment

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestra em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Paulo Roberto Mei [Orientador]

Célia Marina de Alvarenga Freira

Sinara Borborema Gabriel

Data de defesa: 20-07-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MANUFATURA E
MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

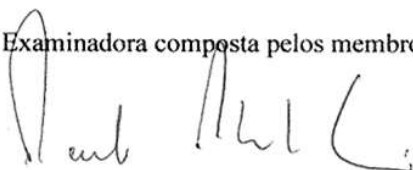
**AValiação DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX
ASTM A890/890M, GRAUS 5A E 6A.**

Autor (a): Eloa Lopes Maia

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Martins

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei - Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Profª. Drª. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Profª. Drª. Sinara Borborema Gabriel
Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ

Campinas, 20 de julho de 2017

A todo esforço e exemplo de meu pai,
A toda dedicação e força de minha mãe
Ao companheirismo de meus irmãos
E a todos os amigos queridos que recebi de
presente durante o desenvolvimento deste
trabalho.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à:

Aos meus pais, Rosângela M. Simonato Maia e Evandro Maia, para quem não terei como expressar a imensa gratidão pela paciência, apoio e exemplo que são as bases para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Aos meus irmãos Eliot Simonato Maia e Ettore Simonato Maia, pelo companheirismo e pela amizade eterna.

Ao Camilo Salvado, pela presença, exemplo, parceria e por aumentar a minha convicção que o amor genuíno é o objetivo final da existência plena.

À Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/Unicamp) pelo suporte ao mestrado.

Ao meu orientador, Paulo Roberto Mei pela oportunidade, confiança, amizade e ao apoio técnico e científico tornando possível a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador Marcelo Martins pelo constante incentivo, pelo exemplo profissional e pessoal e por compartilhar de seu grande conhecimento em aços inoxidáveis.

À Emmanuelle Sa Freitas, à Leticia Lira, ao Raul Figueiredo e ao professor Rodnei Bertazzoli e aos pela imensa paciência, disponibilidade e suporte técnico na área de corrosão.

Ao CPM/LNNano/CNPEM pela disposição dos equipamentos, espaço e materiais e ao LME/LNNano/CNPEM pelo suporte técnico durante os trabalhos de microscopia eletrônica. A todo o grupo CPM, em especial ao Eduardo Bertoni, Thaís Alonso, Joel Alencar pela amizade, parceria, paciência e disponibilidade em ajudar nos ensaios realizados no CNPEM.

À Sulzer pela parceria e disponibilidade dos laboratórios, em especial a Ariane Cardoso e José Ferreira “Rones” e a equipe do setor de usinagem, soldagem e corte.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa Solange Fonseca, Julián Ávila, Maria Wu, Gabriel Shinkawa, Andrei Bavaresco e ao Emilcio Cardoso. Em especial ao Julián Escobar, pelo carinho, amizade, parceria, pela inspiração e incentivo pela busca do meu melhor e a Clélia Oliveira, pela parceria durante o desenvolvimento de todo o trabalho, mas acima de tudo por ser essa pessoa incrivelmente bondosa, amiga e dedicada.

A Capes pelo financiamento da bolsa de mestrado e à Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) pela oportunidade de mestrado.

A todos os familiares e amigos que permearam o período de desenvolvimento desse trabalho, a confiança e incentivo de vocês foi essencial.....**Muito obrigada!**

*“O degrau da escada não foi inventado para repousar,
mas apenas para sustentar o pé o tempo necessário
para que o homem coloque o outro pé um pouco mais alto.”*

(Aldous Huxley)

RESUMO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são materiais de grande aplicação na indústria de óleo e gás, principalmente nas plataformas “*offshore*”, devido ao seu excelente desempenho mecânico e resistência à corrosão por pite em ambientes contendo íons cloreto. Na produção de bombas centrífugas, vários componentes com geometrias complexas, tais como rotores, difusores e carcaças espirais, são feitos por processos de fundição em moldes de areia, ou mesmo de cerâmica, uma vez que não há outro processo de conformação economicamente viável para a produção desses tipos de peças. Entretanto, devido às grandes dimensões dos equipamentos e à necessidade de correção de alguns defeitos provenientes do processo de fundição, a soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido (SMAW – *Shielded Metal Arc Welding*) é muito comum durante o processo de fabricação desses componentes. Atualmente, a norma ASTM A890/A890M possibilita a realização de reparos utilizando-se o processo de soldagem, porém é especificado tratamento térmico após soldagem (TTPS) para adequação das propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão. Dessa forma, este trabalho objetivou mapear a resistência à corrosão de juntas soldadas nos aços inoxidáveis superduplex ASTM A890 graus 5A e 6A, em soluções de água do mar sintética em diferentes temperaturas e concentrações com íons cloretos e, também, verificar a real necessidade do tratamento térmico após soldagem. Neste contexto, a análise da resistência à corrosão foi realizada através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de água do mar sintética com concentração de íons cloretos de 20, 50 e 80 g/L em temperaturas de 25 e 55 °C. Para a total compreensão do comportamento corrosivo, fez-se necessária a caracterização microestrutural por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de energia dispersiva. Com a análise prévia realizada para a determinação da região mais crítica em relação à corrosão, não foram observadas variações significativas de potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e suscetibilidade ao pite (S), quando comparados os resultados obtidos no metal de base (MB), na interface (INT) e na zona fundida (ZF). Porém, na condição sem tratamento térmico após soldagem, ficou evidente um processo de corrosão mais intenso na ferrita do metal de base próximo à zona fundida, característico da presença de nitretos de cromo. A concentração de íons cloretos não causou grande E_{pite} e de E_{prot} para ambos os aços, porém a

S aumentou significativamente. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de 25 para 55 °C reduziu a estabilidade do filme passivo, favorecendo a nucleação dos pites que dificultam o processo de repassivação. Pelas imagens após os ensaios de polarização, verificou-se processos de corrosão mais intensos na temperatura de 55 °C em solução com concentração de íons cloretos de 80 g/L, porém mesmo nessa condição as juntas soldadas ainda apresentaram potencial de pite elevado, indicando que sua aplicação é adequada até estes parâmetros. Em relação ao tratamento térmico após soldagem recomendado pela norma ASTM A890/A890M verificou-se que este é necessário para se garantir a resistência à corrosão das juntas após a soldagem.

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Superduplex, Soldagem, Corrosão, Tratamento térmico após soldagem.

ABSTRACT

Superduplex stainless steels (SDSS) are widely used in the oil and gas industry, especially on offshore platforms, due to their excellent mechanical properties and corrosion resistance in environments containing chloride ions. The manufacturing of pumps and rotating equipment, various components with complex geometries, such as rotors, diffusers and spiral casings, are made by casting processes in sand molds or even ceramic since there is no other economically viable forming process. However, the large dimension of the equipment and the necessity to make some repairs of casting defects, SMAW (Shielded Metal Arc Welding) is a common processing method used during the manufacturing of these components. Currently, ASTM A890 / A890M allows welding repairs, but post welding heat treatment (PWHT) is specified to suit the mechanical properties and corrosion resistance. Thus, this paper aims to map the corrosion resistance of welded joints in superduplex stainless steels of ASTM A890 / A890M, grade 5A and 6A in solutions of synthetic sea water at different temperatures and concentrations with chloride ions and to verify the real need of the treatment thermal after welding. For this purpose, corrosion resistance was evaluated through cyclic potentiodynamic polarization test in 20, 50 and 80g/L chloride ions concentration at temperatures of 25 and 55°C. For a complete understanding of the corrosion behavior, it was necessary the microstructural characterization by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and EDS. With the previous analysis performed for the determination of the most critical region of corrosion, no significant variations of pitting potential, repassivation potential and susceptibility to localized corrosion were observed comparing the results obtained in the base metal (BM), interface (INT) and fusion zone (FZ). However, in the condition without post welding heat treatment, an intense corrosion process was observed in the ferrite of the base metal near the fusion zone, characteristic of the presence of chromium nitrides. The concentration of chloride ions caused low influence on the pitting and repassivation potential of both steels but significantly increased the susceptibility to localized corrosion. The results showed that the increase in temperature from 25 to 55 ° C reduced the stability of the passive film, improving the nucleation of pits that hinder the repassivation process. From the images after the polarization tests, more intense corrosion processes were observed at the temperature of 55 ° C in solution with chloride ions

concentration of 80 g / L, but even in this condition the welded joints still showed a high pitting potential, indicating that its application under these conditions is proper. Finally, post welding heat treatment (PWHT) recommended by ASTM A890/A890M is necessary to ensure corrosion resistance of joints after welding.

Keywords: Superduplex stainless steels; Welding, Corrosion, Postwelding heat treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Variação do preço do níquel e do ferro-cromo de 2007 a 2016.	29
Figura 2.2: Diagrama de Shaeffler (KOU, 2003).	31
Figura 2.3: Diagrama de Schoefer (ASTM A800/A800M, 2014).	32
Figura 2.4: Curvas TTT esquemáticas de precipitação de fases secundárias nos aços inoxidáveis duplex (CHARLES, 1991).	36
Figura 2.5: Diagrama esquemático do efeito da adição de elementos na posição da curva “C” de precipitação de fase sigma (NILSSON, 1994).	38
Figura 2.6: Microestrutura do AISD 2205 envelhecido por 1h a 830 °C, onde é possível identificar ferrita (cinza mais escuro), austenita (cinza escuro), fase sigma (cinza claro) e fase chi (branco). (LLORCA-ISERN, 2016).	39
Figura 2.7: Microestruturas do aço ASTM A890 6A tratadas a 520, 940 e 1060 °C por 2 h. (MARTINS, 2006).	40
Figura 2.8: Imagem de microscopia de transmissão do aço SAF 2205 envelhecido a 800°C por 1h (LEE, 1999).	42
Figura 2.9: Imagens de microscopia de transmissão do aço inoxidável duplex 25 % Cr (a) precipitado de Cr ₂ N com morfologia tetragonal e (b) precipitado CrN com morfologia de folha fina (LIAO, 2001).	43
Figura 2.10: Micrografias obtidas após ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 1M de NaCl a 60°C. (a) passe de raiz e (b) ZTA (ZHANG, 2017).	43
Figura 2.11: Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe (LIPPOLD, 2005).	45
Figura 2.12: Microscopia ótica da zona fundida (VERMA, 2017).	46
Figura 2.13: Variação da concentração de ferrita no aço UNS S31803 (22 % de Cr) nas regiões de metal de base, ZTA e zona fundida. Imagem adaptada de ZHANG, (2012).	46
Figura 2.14: Representação esquemática dos ciclos térmicos em dois pontos genéricos (1 e 2) da ZTA de uma solda de vários passes. A, B, C são, respectivamente, o primeiro, segundo e terceiro passes realizados (MODENESI, 2012).	47
Figura 2.15: Curvas de polarização de solda no aço UNS S31803 em solução de 1M NaCl a 60 °C para diferentes temperaturas de recozimento (BM significa metal de base) (ZHANG, 2012).	48

Figura 2.16: Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão por fresta (CCT) em solução de 6 % FeCl_3 (meio mais severo que a água do mar sintética). Figura adaptada de CHAIL (2016) e GIRALDO (2001).	50
Figura 2.17: Representação esquemática do processo de corrosão eletroquímica (JONES, 1992).	52
Figura 2.18: Curva de polarização esquemática para aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1996).	53
Figura 2.19: Influência da presença de íons cloretos no eletrólito sobre o potencial de pite (SEDRIKS, 1996).	54
Figura 3.1: Fluxograma esquemático do procedimento experimental.	55
Figura 3.2: Projeto de fundição das chapas, sendo (a) a vista frontal e (b) a vista lateral direita. Medidas em milímetro (mm).	56
Figura 3.3: Ciclo térmico de solubilização (TT) do aço 5A realizado após etapa de fundição conforme norma ASTM A890/A890M (2013).	59
Figura 3.4: Ciclo térmico de solubilização (TT) do aço 6A realizado após etapa de fundição conforme norma ASTM A890/A890M (2013).	59
Figura 3.5: Montagem realizada para o monitoramento da temperatura de interpasse.	61
Figura 3.6: Perfil térmico obtido durante o processo de soldagem.	61
Figura 3.7: Tratamento térmico realizado após a soldagem das placas dos aços 6A e 5A.	62
Figura 3.8: Local de retirada das amostras de metalografia. DS = Direção de soldagem.	63
Figura 3.9: Exemplo de quantificação de fases por área realizado conforme norma ASTM E 1245 (2016) obtida por meio do software Axiovision 4.8.2 da Zeiss.	65
Figura 3.10: Diagrama esquemático da célula utilizada para a realização de polarização conforme norma ASTM G61 (2014). Imagem adaptada da norma ASTM G5 (2014).	66
Figura 3.11: Representação esquemática da célula eletroquímica na configuração 1 (CHAVES, 2013).	67
Figura 3.12: Desenho esquemático em corte da célula eletroquímica na configuração 2.	67
Figura 3.13: Curvas de polarização realizadas em duas configurações de células diferentes para o aço 6A com tratamento térmico de solubilização na temperatura de 85°C e concentração de íons cloretos de 50g/L.	68
Figura 3.14: Aspecto macroscópico da região exposta ao eletrólito sendo (a) na configuração 1 com a amostra embutida, (b) na configuração 2 com a área da amostra delimitada por fita adesiva e (c) na configuração 1 com a amostra delimitada por fita adesiva. Aço 6A com tratamento térmico de solubilização na temperatura de 85°C e concentração de íons cloretos de 50g/L.	69

Figura 3.15: Curvas de polarização do aço 6A a 55°C em solução de 50 g/L com diferentes acabamentos superficiais.....	70
Figura 3.16: Sistema utilizado para a verificação do potencial de referência do eletrodo de Ag/AgCl em diferentes temperaturas e concentrações de íons cloretos em relação ao eletrodo de calomelano saturado a 25°C.....	71
Figura 3.17: Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodo de Ag/AgCl nas temperaturas de 25 e 55 °C, nas concentrações de 20, 50 e 80 g/L.....	72
Figura 3.18: Representação esquemática(a) do local de retirada das amostras para os ensaios de corrosão e (b) amostra analisada.....	73
Figura 3.19: Exemplo da obtenção das variáveis analisadas em uma curva de polarização.	74
Figura 3.20: Sistema utilizado para a realização dos ensaios de corrosão.....	75
Figura 4.1: Microestruturas do metal de base 6A sem tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10% NaOH.	78
Figura 4.2: Microestruturas do metal de base 6A sem tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia eletrônica de varredura. Ataque eletrolítico com 10 % NaOH.	79
Figura 4.3: Microestrutura dos aços (a) 5A e (b) 6A com tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10% NaOH.....	80
Figura 4.4: Difrátogramas do metal de base 5A (a) sem tratamento térmico de solubilização e (b) com tratamento térmico de solubilização.....	81
Figura 4.5: Difrátogramas do metal de base 6A(a) sem tratamento térmico de solubilização e (b) com tratamento térmico de solubilização.....	81
Figura 4.6: Microestruturas do metal de base (a) 5A e (b) 6A com tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia eletrônica de varredura. Ataque eletrolítico com 10 % NaOH.	82
Figura 4.7: Caracterização composicional do metal de base 6A (a) sem tratamento térmico de solubilização (TT) e (b) com tratamento térmico de solubilização por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Valores numéricos no Apêndice A.	83
Figura 4.8: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base(MB) do aço 6A sem e com tratamento térmico de solubilização (TT).....	83
Figura 4.9: Fração de fases do aço 5A e 6A nas condições sem e com TTPS.....	84
Figura 4.10: Microestruturas da solda no aço 5A na região (a) de interface e (b) de zona fundida sem TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10 % KOH.	86

Figura 4.11: Microestruturas da solda no aço 6A na região (a) de interface e (b) de zona fundida sem TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10 % NaOH. ...	87
Figura 4.12: Zona fundida sem TTPS das placas soldadas de 6A obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10% NaOH. Em destaque a presença de austenita primária (γ_1) e austenita secundária (γ_2) e ferrita (δ).	88
Figura 4.13: Caracterização composicional da austenita secundária na zona fundida sem TTPS das placas soldadas de 6A obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).	88
Figura 4.14: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio na austenita secundária presente na zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (TTPS) das placas soldadas de 6A.	89
Figura 4.15: Aço 6A na região de interface sem TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10 % NaOH.	90
Figura 4.16: Microestruturas do aço ASTM A890 grau 5A na região de interface e da zona fundida com TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10 % KOH.	91
Figura 4.17: Microestruturas do aço ASTM A890 grau 6A na região de interface e da zona fundida com TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10 % NaOH.	92
Figura 4.18: Difratogramas obtidos da zona fundida (ZF) das placas de 5A soldadas. (a) sem tratamento térmico pós soldagem (TTPS) e (b) com tratamento térmico pós soldagem (TTPS).	93
Figura 4.19: Difratogramas obtidos da zona fundida (ZF) das placas de 6A soldadas. (a) sem tratamento térmico pós soldagem (TTPS) e (b) com tratamento térmico pós soldagem (TTPS).	93
Figura 4.20: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base 5A (MB) com tratamento térmico de solubilização (TT) e na zona fundida de Zeron® 100 (ZF) com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS).	94
Figura 4.21: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base 6A (MB) com tratamento térmico de solubilização (TT) e na zona fundida de Zeron® 100 (ZF) com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS).	95
Figura 4.22: Fração de fases nas zonas fundidas das soldas realizadas nas placas dos aços 5A e 6A nas condições sem e com tratamento térmico após soldagem (TTPS).	96
Figura 4.23: Ensaio de polarização cíclica a 25 °C em solução com concentração de 50 g/L em amostras de metal de base (MB) sem tratamento térmico após solidificação (vermelho) e com tratamento térmico de solubilização (preto).	98

Figura 4.24: Ensaio de polarização cíclica a 55 °C em solução com concentração de 50 g/L em amostras de metal de base (MB) sem tratamento térmico após solidificação (vermelho) e com tratamento térmico de solubilização (preto).....	98
Figura 4.25: Microestrutura MB 6A após ensaio de polarização cíclica a temperatura de 25 °C em água do mar sintética com concentração de 50 g/L de cloretos (a) com e (b) sem tratamento térmico de solubilização. (c) corrosão na interface das fases sigma e ferrita..	100
Figura 4.26: Microestrutura MB 6A após ensaio de polarização cíclica a temperatura de 55 °C em água do mar sintética com concentração de 50 g/L de cloretos (a) com e (b) sem tratamento térmico de solubilização. (c) corrosão na interface das fases sigma e ferrita..	101
Figura 4.27: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 6A sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), a 55 °C e 50 g/L de concentração do eletrólito nas regiões de metal de base (MB), interface (INT) e (ZF).	102
Figura 4.28: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 6A com tratamento térmico após soldagem (TTPS), a 55 °C e 50 g/L de concentração do eletrólito nas regiões de metal de base (MB), interface (INT) e (ZF).	102
Figura 4.29: Variação (a) do potencial de pite (E_{pite}), (b) do potencial de proteção (E_{prot}) e (c) da suscetibilidade ao pite (S) da placa de 6A soldada com Zeron [®] 100 na temperatura de 55 °C e eletrólito com concentração de cloretos de 50 g/L.	104
Figura 4.30: Microestruturas do aço 6A após ensaio de corrosão a 55 °C em água do mar sintética com concentração de 50 g/L de cloretos.	106
Figura 4.31: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas soldadas do aço 5A nas condições com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L e temperatura de 55 °C.	107
Figura 4.32: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas soldadas do aço 6A nas condições com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L e temperatura de 55 °C.	108
Figura 4.33: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A e 6A em função do tratamento térmico após soldagem.....	109
Figura 4.34: Micrografias das amostras após ensaios de polarização a 55 °C em solução de íons cloretos com concentração de 50 g/L nas condições com e sem tratamento térmico	

após soldagem (PWHT), sendo em (a) INT 5A sem TTPS, (b) INT 5A com TTPS, (c) INT 6A sem TTPS e (d) INT 6A com TTPS.....	112
Figura 4.35: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas 5A soldadas na condição sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de cloretos de 20, 50 e 80 g/L e temperatura de 55 °C.....	113
Figura 4.36: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A em função da concentração de íons cloretos no eletrólito.	115
Figura 4.37: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A em função da concentração de íons cloretos no eletrólito.	116
Figura 4.38: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas 5A soldadas na condição sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L e temperatura de 55°C.	117
Figura 4.39: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A em função da temperatura.	119
Figura 4.40: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 6A em função da temperatura.	120
Figura 4.41: Micrografias das amostras de 5A após ensaios de polarização em solução de cloretos com concentração de 20, 50 e 80 g/L e nas temperaturas de 25 e 55 °C.....	123
Figura 4.42: Micrografias das amostras de 6A após ensaios de polarização em solução de cloretos com concentração de 20, 50 e 80 g/L e nas temperaturas de 25 e 55°C.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais grupos dos aços inoxidáveis duplex. Tabela adaptada de IMO A (2012).....	30
Tabela 2.2: Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex. Tabela adaptada de NILSSON (1992) e RAMIREZ (1997).....	37
Tabela 2.3: Estimativa das faixas de taxas de resfriamento em vários processos de solidificação. Tabela adaptada de ELMER (1989).....	44
Tabela 2.4: Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis. Adaptada de NILSSON (1992).....	50
Tabela 3.1: Composição química dos aços 5A e 6A utilizados como metal de base e do eletrodo Zeron [®] 100 com suas respectivas especificações.....	57
Tabela 3.2: Parâmetros de soldagem conforme EPS da empresa SULZER BRASIL S.A.....	60
Tabela 3.3: Parâmetros utilizados para as análises de difração de raios-X.....	64
Tabela 3.4: Diferença de potencial entre o eletrodo de calomelano a 25°C e o eletrodo de Ag/AgCl nas diferentes temperaturas e concentrações de cloreto na solução.	72
Tabela 3.5: Composições químicas, em gramas (g), das soluções estoque utilizadas na preparação da água do mar sintética.	76
Tabela 3.6: Componentes e suas respectivas quantidades utilizadas para a preparação de um litro de água do mar sintética.....	76
Tabela 4.1: Fração volumétrica média das fases. Resultados obtidos via imagem de microscopia ótica.	84
Tabela 4.2: Fração volumétrica média das fases. Resultados obtidos via imagem de microscopia ótica.	96
Tabela 4.3: Valores de E_{pite} do metal de base 6A sem e com tratamento térmico de solubilização nas temperaturas de 25 °C e 55 °C e concentração de eletrólito de 50 g/L...99	99
Tabela 4.4: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios de polarização nas regiões de metal de base (MB), interface (INT) e zona fundida (ZF) da placa do aço 6A soldada com Zeron [®] 100 nas temperaturas de 55 °C e concentração de eletrólito de 50g/L.....	103
Tabela 4.5: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios e polarização na região de interface da placa do aço 6A soldada com Zeron [®] 100 na temperatura de 55°C e concentração de eletrólito de 50 g/L.....	110

Tabela 4.6: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios de polarização na região de interface da placa do aço 5A soldada com Zeron[®] 100 nas temperaturas de 25 e 55 °C e concentração de eletrólito de 20, 50 e 80 g/L.....121

Tabela 4.7: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios de polarização na região de interface da placa do aço 6A soldada com Zeron[®] 100 nas temperaturas de 25 e 55 °C e concentração de eletrólito de 20, 50 e 80 g/L.....121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras Latinas

		Unidades
E	Potencial	[V]
E_{pite}	Potencial de pite	[mV]
E_{prot}	Potencial de proteção	[mV]
E_{ECS}	Diferença de potencial em relação a eletrodo de calomelano saturado em solução de KCl saturado	[mV]
E_{Ag/AgCl}	Diferença de potencial em relação a eletrodo de prata-cloreto de prata em solução de KCl saturado	[mV]
i	Corrente	[A]
I	Densidade de corrente	[A/cm ²]
K	Termopar do tipo K (Cromel-Alumel)	
L	Fase líquida	
LE	Tensão limite de resistência ao escoamento	[MPa]
LR	Tensão limite de resistência à tração	[MPa]
S	Suscetibilidade ao pite	[mV.cm ² /A]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[°C]

Letras Gregas

2θ	Ângulo de difração de raios	[rad]
γ	Austenita. Fase cúbica de faces centradas CFC	
γ₁	Austenita primária (precipitada durante o resfriamento desde a temperatura de ferritização)	
γ₂	Austenita secundária (precipitada durante tratamento de reaquecimento)	
δ	Ferrita delta (proveniente da solidificação). Fase cúbica de corpo centrado - CCC	
σ	Fase sigma (Fe-Cr-Mo)	
χ	Fase Chi(Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀)	

Superescritos ou Sobrescritos

® Marca registrada

Siglas e abreviaturas

ACG	Austenita de contorno de grão	
AIA	Aço inoxidável austenítico	
AID	Aço Inoxidável Duplex	
AIG	Austenita no interior do grão	
AISD	Aço Inoxidável Superduplex	
AL	Alongamento mínimo	
AOD	<i>Argon Oxygen Decarburization</i>	
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>	
AW	Austenita Widmanstätten	
CC+	Corrente contínua e eletrodo polarizado positivamente (polaridade inversa)	
CCC	Cúbica de Corpo Centrado	
CCT	Temperatura de corrosão por fresta (<i>Crevice corrosion temperature</i>)	
CFC	Cúbica de Face Centrada	
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais	
CPT	Temperatura crítica de pites (<i>Critical pitting temperature</i>)	
Cr_{eq}	Cromo equivalente	
DEMM	Departamento de Manufatura e Materiais	
DRX	Difração de Raios X	
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva	
EPS's	Especificações de Procedimento de Soldagem	
LE	Limite de escoamento	[MPa]
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia	
LR	Limite de resistência à tração	[MPa]
Máx.	Máximo	
MB	Metal de Base	
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura	
Mín.	Mínimo	

MO	Microscópio Ótico
Ni_{eq}	Níquel equivalente
PREN	Índice de Resistência à corrosão por pite (<i>PittingResistanceEquivalent</i>)
SMAW	<i>Shielded Metal Arc Welding</i>
TT	Tratamento térmico de solubilização
TTPS	Tratamento térmico após soldagem
TTT	Diagrama tempo-temperatura-transformação
VID	<i>Vacuum Induction Degassing</i>
VOD	<i>Vacuum Oxygen Decarburization</i>
ZF	Zona fundida
ZTA	Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
1.1. Objetivo	28
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. Aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AIDSD).....	29
2.1.1. Metalurgia dos aços inoxidáveis superduplex (AIDSD)	33
2.1.2. Precipitação nos aços inoxidáveis duplex.....	36
2.1.2.1. Fase sigma (σ).....	37
2.1.2.2. Austenita secundária (γ_2)	41
2.1.2.3. Nitretos de cromo (Cr_2N e CrN)	42
2.2. Soldagem em aços inoxidáveis duplex.....	44
2.2.1. Evolução microestrutural nos AIDSD durante a soldagem	44
2.2.2. Soldagem multipasse dos AIDSD.....	47
2.2.3. Tratamento térmico pós-soldagem (TTPS).....	48
2.3. Corrosão localizada	49
2.3.1. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex.....	49
2.3.2. Teoria da passivação e quebra do filme passivo	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1. Materiais	56
3.2. Soldagem	60

3.2.1. Tratamento térmico após soldagem.	62
3.3. Métodos utilizados para a caracterização dos materiais	62
3.3.1. Caracterização microestrutural	63
3.3.2. Análise química por Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS	64
3.3.3. Difração de raios X	64
3.3.4. Quantificação de fases	65
3.3.5. Ensaios eletroquímicos	65
3.3.5.1. Configuração da célula eletrolítica.	66
3.3.5.2. Influência do acabamento superficial da amostra	69
3.3.5.2.1. Variação do potencial de eletrodo em relação à temperatura e à concentração de cloretos do eletrólito.	70
3.3.5.3. Polarização potenciodinâmica cíclica.	73
3.3.5.4. Preparação do eletrólito – Água do mar sintética	75
(ASTM D1141 (2013))	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1. Caracterização microestrutural.	78
4.1.1. Estrutura do metal de base.....	78
4.1.2. Estrutura das soldas	85
4.2. Ensaios de corrosão	97
4.2.1. Teste para determinação da região mais suscetível à corrosão.....	101
4.2.2. Caracterização da resistência à corrosão de juntas soldadas no aço 5A e 6A. .	107
4.2.2.1. Efeito do tratamento térmico após soldagem (TTPS).	107
4.2.2.2. Efeito da concentração de íons cloretos no eletrólito e da temperatura sobre a resistência à corrosão.	112
4.3. Resumo das discussões.....	125
5. CONCLUSÕES	127
6. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES	128
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129

REFERÊNCIAS.....	130
APÊNDICE A – Valores numéricos obtidos via espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	138

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico cada vez mais exige materiais que apresentem características específicas para as diferentes aplicações e segmentos. A exploração de petróleo em plataformas *offshore* propiciou o desenvolvimento de ligas metálicas e revestimentos anticorrosivos para a construção de dutos submarinos, risers, linhas de exportação de gás, entre outros equipamentos resistentes aos elementos corrosivos presentes no petróleo e no gás do pró-sal, como o gás sulfídrico (H_2S) e o dióxido de carbono (CO_2) (MORAIS, 2013).

O surgimento dos aços inoxidáveis, no final do século XIX, possibilitou o início do desenvolvimento de setores industriais como a indústria química e farmacêutica, o setor automobilístico e a indústria de óleo e gás. Porém, dentre estes, os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) têm cada vez mais se destacado nas aplicações industriais, devido a sua boa relação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis duplex (AID) teve início na década de 30, porém, apenas no início da década de 50, com a crise do níquel, este processo foi intensificado. Nas décadas de 50 a 70, muitos estudos foram desenvolvidos, porém, o grande ganho de qualidade só foi possível após o desenvolvimento dos processos de refino (VOD e AOD), nos anos 70. Dessa forma, o maior controle da composição química, incluindo faixas estreitas como a do nitrogênio, e a redução no teor de elementos residuais como carbono, oxigênio e enxofre possibilitou a consolidação desta classe (J. CHARLES, 1991 e NILSSON, 1992).

Atualmente, os aços inoxidáveis duplex são ligas do sistema Fe-Cr-Ni-Mo com até 0,30 % em peso de nitrogênio. Sua microestrutura é composta por uma matriz ferrítica com austenita precipitada com morfologia de ilhas arredondada. Além da composição química, outro fator importante para a boa relação entre suas propriedades é a relação entre quantidade de ferrita e austenita, que deve ser mantida próximo a 50 ± 5 % de cada.

Os aços inoxidáveis duplex podem ser classificados quanto à sua resistência equivalente à corrosão por pite (PREN – Pitting Resistance Equivalent Number), sendo que, quanto maior o valor de PREN, maior a resistência a corrosão localizada. Os aços inoxidáveis superduplex são aqueles que apresentam valores de PREN superiores a 40, sendo destinados a aplicações mais severas como, por exemplo, na fabricação de equipamentos para as indústrias de papel, química, de óleo e gás e na indústria naval. A norma ASTM A890 especifica para

aplicações na indústria de óleo e gás os aços inoxidáveis superduplex 1C, 5A e 6A, devido à sua resistência à corrosão em elevadas temperaturas e elevadas concentrações de íons cloretos (temperatura de trabalho superior a 40 °C e concentração de cloretos acima de 120g/L (MARTINS, 2006)). A diferença fundamental entre os dois aços está na adição de cobre e tungstênio na composição química do aço 6A, com o objetivo principal de aumentar a resistência mecânica e a resistência à abrasão.

De forma geral, a produção de componentes de bombas centrífugas de injeção destinadas para a indústria de extração de petróleo, é feita por processos de fundição em moldes de areia, ou cerâmicos, uma vez que não há outro processo de conformação economicamente viável para a produção desses tipos de peças. A soldagem deste componente é necessária tanto na união de partes, durante o processo de montagem, quanto em operações de pequenos reparos de defeitos provenientes do processo de solidificação das peças. Entretanto, o ciclo térmico que ocorre na zona termicamente afetada (ZTA), após a soldagem, pode alterar o balanço entre as fases (ferrita e austenita) e também promover a precipitação de intermetálicos como a fase sigma, nitretos de cromo (CrN e Cr₂N) e carbonetos complexos dentre outras fases que se precipitam durante a exposição ao calor (GUO, 2016).

A norma ASTM A890/A890M (2013) que especifica o grupo de aços em questão, apresenta a possibilidade de realizar pequenos reparos por soldagem (menores que 65 cm² de área ou menor que 20% da espessura da parede) sem o devido tratamento térmico pós-soldagem. Contudo, para reparos maiores que o especificado, a mencionada norma ASTM determina que seja realizado um tratamento térmico de solubilização, seguido por resfriamento em água, para a adequação das propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Enquanto os componentes fundidos encontram-se nos estágios iniciais de fabricação, a prática do tratamento térmico após soldagem não proporciona nenhuma complicação para o processo como um todo. Porém, quando os componentes fundidos se encontram na condição de usinado final e um defeito maior do que o estipulado pela norma é detectado, o componente deve ser tratado termicamente após a execução do reparo, o que acarreta na perda total das tolerâncias dimensionais e, conseqüentemente, sucateamento da peça.

Portanto, no presente trabalho estudou-se juntas soldadas pelo processo de soldagem a arco elétrico que simulassem reparos maiores que os previstos pela norma ASTM A890. Dessa forma, foi possível avaliar a resistência à corrosão de juntas soldadas em aços inoxidáveis superduplex da norma ASTM A890 graus 5A e 6A e verificar a influência do tratamento térmico após soldagem frente à corrosão.

1.1. Objetivo

O presente trabalho objetivou mapear a resistência à corrosão de juntas soldadas nos aços inoxidáveis superduplex ASTM A890 graus 5A e 6A, em soluções de água do mar sintética de diferentes temperaturas e concentrações com íons cloretos, fazendo uma avaliação da necessidade ou não de se realizar o tratamento térmico após soldagem recomendado pela norma ASTM A890/A890M (2013).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD)

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são ligas Fe-Cr-Ni onde sua microestrutura apresenta uma mistura de ferrita e austenita, com uma relação aproximadamente igual (50/50), e uma quantidade de cromo maior que 13 % (NILSSON, 1992). Esta mistura produz propriedades interessantes para aplicações que exigem elevadas características mecânicas e de resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos, uma vez que a ferrita confere boa resistência mecânica e resistência à corrosão, enquanto a austenita aumenta a ductibilidade e a resistência a corrosão generalizada (LLORCA-ISERN, 2016. e LIOU, 2002).

A microestrutura duplex foi primeiramente descoberta por Bain e Griffiths em 1927, mas apenas na década de 30 passou a ser comercialmente viável (NILSSON, 1992). Atualmente a tendência, no setor industrial, é a busca de materiais alternativos que contenham menor quantidade de níquel (Ni) e desempenho semelhante aos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) convencionais, devido ao elevado preço, 4 vezes maior que o ferro-cromo, e elevada volatilidade do níquel no mercado, conforme ilustrado pela Figura 2.1. (VERMA, 2017 e InvestmentMine, 2017).



Figura 2.1: Variação do preço do níquel e do ferro-cromo de 2007 a 2016.

(INVESTMENTMINE, 2017)

A redução de níquel entre um AIA e um AID, atualmente, chega a 6 pontos percentuais, o que resulta em um custo menor para a aplicação dos AID's. A utilização do nitrogênio como elemento estabilizador de austenita também favoreceu a redução de adição de níquel, promovendo em processos de soldagem a reprecipitação da austenita, aumentando a resistência a corrosão por pite em ambientes contendo grande concentração de cloretos (CHAIL, 2016 ;BOILLOT, 2014 e NILSSON, 1992).

Os aços inoxidáveis duplex, podem ser divididos em cinco grupos, conforme apresentados na Tabela 2.1, sendo o PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) o critério utilizado para sua classificação.

O PREN é uma relação empírica entre a composição química e a resistência à corrosão por pite. Dessa forma, aços com valores de PREN menores que 35 são classificados como “Lean”, entre 35 e 40 são os aços duplex padrão e acima de 40 como superduplex. Na norma ASTM A890/A890M (2013) o PREN é calculado conforme Eq.2.1.

$$*PREN = [\% Cr] + (3,3) [\% Mo] + (16) [\% N] \quad \text{Eq.2.1}$$

* % em peso.

Tabela 2.1: Principais grupos dos aços inoxidáveis duplex. Tabela adaptada de IMO A (2012)

Grupo	UNS	Composição química nominal (% em peso)						PREN
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	
Lean	S32101	21	1,5	0,5	0,16	0,5	---	25
Duplex Standard	S32205	22	5	3,2	0,16	---	---	35
25 Cromo duplex	S32550	25	6	3	0,2	2	---	40
Superduplex	S32750	25	7	3,5	0,27	0,2	---	40- 45
Hiperduplex	S32707	29	9,5	5	0,5	1	---	< 45

Os aços hiperduplex, que estão sendo desenvolvidos sob demanda do setor de óleo e gás, são da classe que apresenta maiores propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão, porém, conforme fica evidente na Tabela 2.1, a quantidade de elementos de liga é muito elevada, o que favorece a precipitação de grande quantidade de fases deletérias, acarretando em um grande desafio na produção de equipamentos de grande porte (CHAIL, 2016).

Além da classificação pelo cálculo do PREN, através da composição química dos AISD também é possível obter uma estimativa da fração volumétrica das fases, o que torna a previsão do desempenho do material muito prática. SCHAEFFLER (1949) foi o primeiro a propor este tipo de relação construindo o diagrama da Figura 2.2. O cromo equivalente (Cr_{eq}) é determinado pelos elementos formadores de ferrita (Cr, Mo, Si e Nb), enquanto o níquel equivalente (Ni_{eq}) é obtido pelos elementos formadores de austenita (Ni, C e Mn) e cada um desses elementos possuem um fator proporcional ao efeito no balanço das respectivas fases (POTGIETER, 1991). Posteriormente, trabalhos como o de LONG e DELONG (1973) refinaram o diagrama de Schaeffler, incluindo o nitrogênio no cálculo do Ni_{eq} , devido sua forte influência na formação de austenita.

Para peças fundidas, a norma ASTM A800/A800M (2014) recomenda a utilização do diagrama de Schoefer (Figura 2.3 e Eq.2.4 e 2.5) para a previsão da fração volumétrica de ferrita, enquanto no caso de depósito de solda é recomendado o diagrama de Schaeffler (Figura 2.2 e Eq. 2.2 e 2.3).

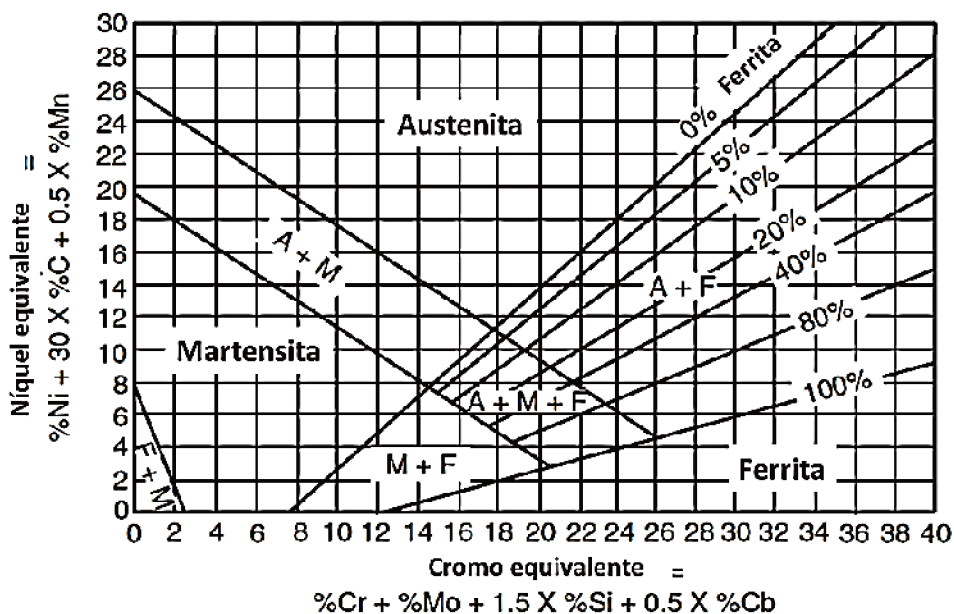


Figura 2.2: Diagrama de Shaeffler (KOU, 2003).

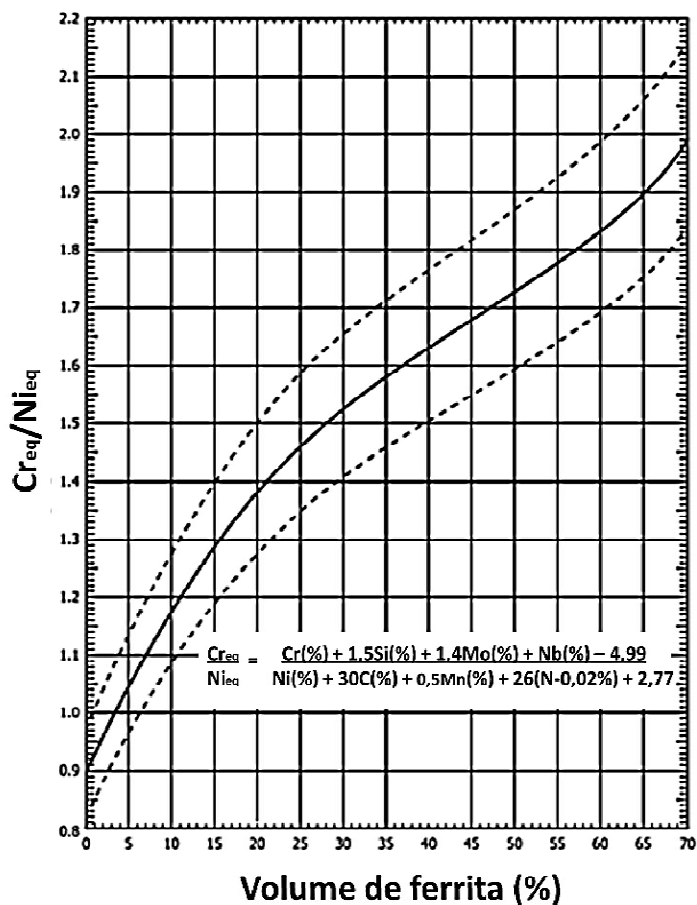


Figura 2.3: Diagrama de Schoefer (ASTM A800/A800M, 2014).

Diagrama de Schaeffler (SCHAEFFLER, 1949)

$$Cr_{eq} = [\% Cr] + [\% Mo] + (1,5) [\% Si] + (0,5) [\% Nb] \quad (\text{Eq.2.2})$$

$$Ni_{eq} = [\% Ni] + (30,0) [\% C] + (0,5) [\% Mn] \quad (\text{Eq.2.3})$$

Diagrama de Schoefer (SCHWARTZENDRUBER, 1974)

$$Cr_{eq} = [\% Cr] + (1,5) [\% Si] + (1,4) [\% Mo] + [\% Nb] - (4,99) \quad (\text{Eq.2.4})$$

$$Ni_{eq} = [\% Ni] + (30,0) [\% C] + (0,5) [\% Mn] + (26,0) \{[\% N] - (0,02)\} + 2,77 \quad (\text{Eq.2.5})$$

Trabalhos como o de HA (2015) apresentam de forma clara a grande influência da fração volumétrica das fases ferrita e austenita e apontam os melhores desempenhos de resistência à corrosão, quando estas fases são iguais. JIANG (2013) avaliou a relação do Cr_{eq}/Ni_{eq} no desempenho corrosivo de juntas soldadas por arco de plasma (“*plasma-arc weld*”). Foi observada uma influência direta do Cr_{eq}/Ni_{eq} na formação das fases (quanto maior

a relação, maior a quantidade de ferrita na zona fundida) e, por consequência, uma redução acentuada da temperatura crítica de pite na condição com maior quantidade de ferrita, ou seja, com um balanço de fases diferente do 50/50. Dessa forma, o entendimento do processo de formação das fases e as condições para se obter microestruturas nestas condições são de extrema importância durante o processo de produção de equipamentos e componentes.

2.1.1. Metalurgia dos aços inoxidáveis superduplex (AISD)

Devido à elevada quantidade de elementos de liga presentes na composição dos AISD's, o processo de solidificação e formação das fases é extremamente complexo, tornando-se um grande desafio para a produção de peças fundidas e para a soldagem. O desempenho de peças produzidas em aços inoxidáveis superduplex será satisfatório, basicamente, se houver um controle da precipitação de fases deletérias durante o processo de resfriamento.

Na condição de equilíbrio, situação onde o material é resfriado lentamente e as fases formadas são estáveis, são previstas as precipitações de fases como a sigma (σ), nitreto de cromo (Cr_2N e CrN) e fase Chi (χ) a partir da decomposição da ferrita, conforme os gráficos calculados pelo TermoCalc apresentados na Figura 2..

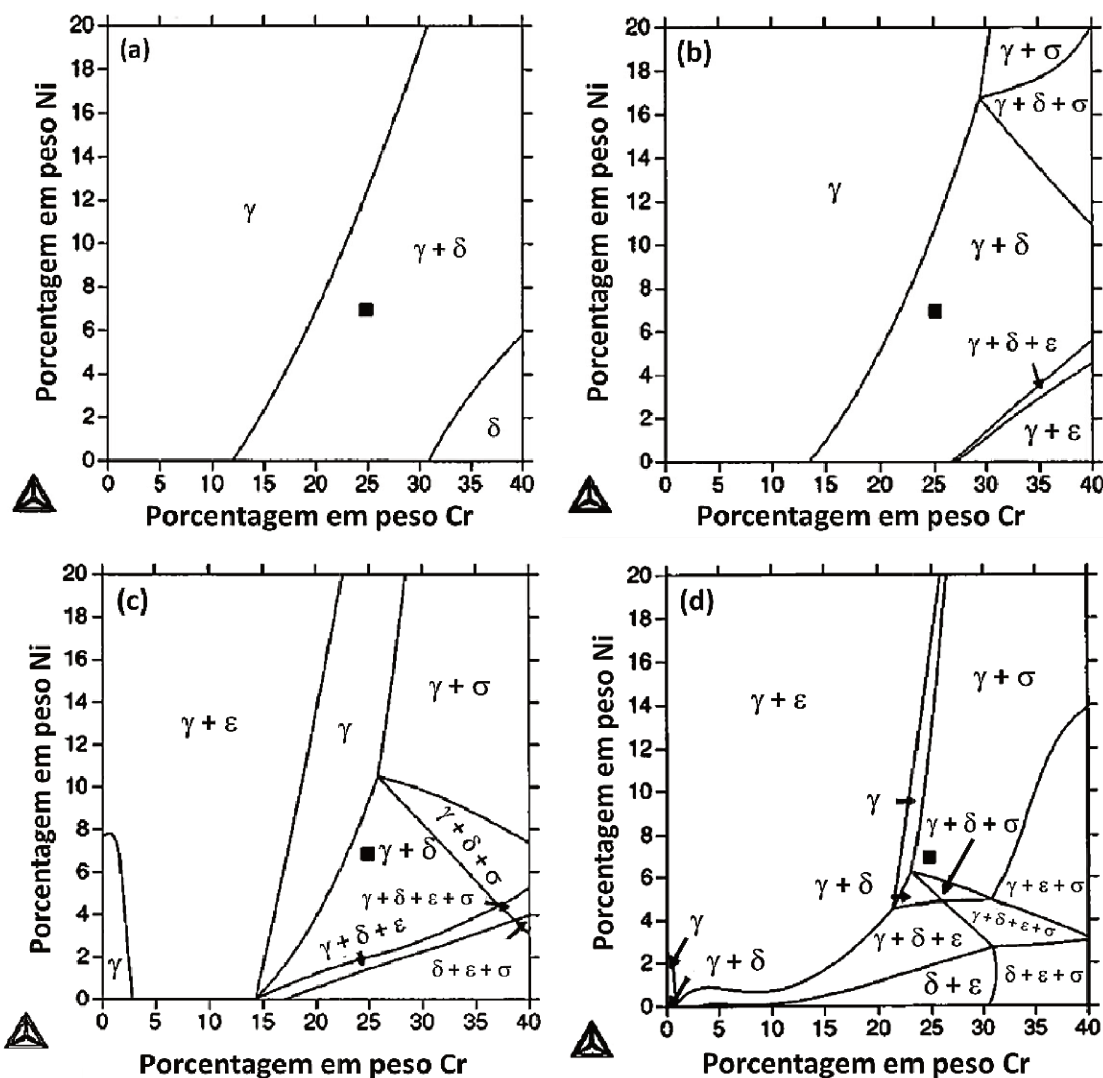


Figura 2.4: Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N a (a) 1200 °C, (b) 1100°C, (c) 1000°C, (d) 900°C e (e) 800°C. Estes diagramas foram calculados usando o software ThermoCalc com as frações de molibdênio e nitrogênio fixadas em 4 e 0,3%, respectivamente. O quadrado indica a composição dos aços superduplex como o caso dos aços ASTM A890 grau 6A e 5A e do Zeron[®]100 (NILSSON, 1992). (Continua)

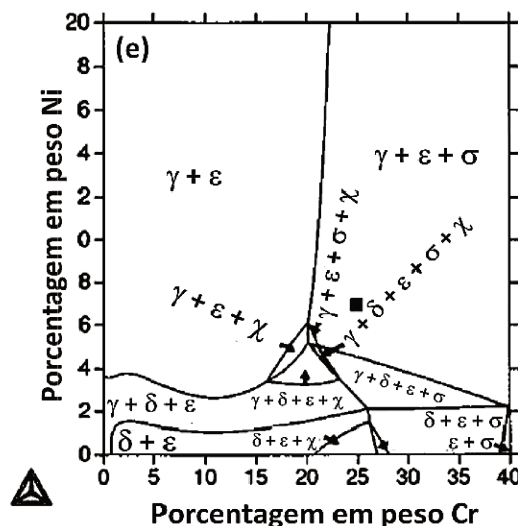


Figura 2.4:(Continuação) Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N a (a) 1200 °C, (b) 1100 °C, (c) 1000°C, (d) 900°C e (e) 800°C. Estes diagramas foram calculados usando o software ThermoCalc com as frações de molibdênio e nitrogênio fixadas em 4 e 0,3%, respectivamente. O quadrado indica a composição dos aços superduplex como o caso dos aços ASTM A890 grau 6A e 5A e do Zeron[®] 100 (NILSSON, 1992).

Estas fases são, de forma geral, extremamente prejudiciais ao desempenho mecânico e de resistência a corrosão. Com isso, um recurso muito utilizado para o controle de formação de fases deletérias é a realização de resfriamentos rápidos, uma vez que grande parte das transformações é regida por difusão. Porém, o sistema nessa condição é definido como metaestável, o que significa que, com a exposição desses materiais ao calor haverá uma forte tendência termodinâmica para retornar à condição de equilíbrio com a precipitação de fases deletérias (NILSSON, 1992 e ANGELINI, 2004). Com isso, o entendimento do processo de formação dessas fases fora do equilíbrio torna-se importante para se eliminar as condições para que estas não ocorram.

2.1.2. Precipitação nos aços inoxidáveis duplex.

Como visto anteriormente, a grande quantidade de elementos de liga favorece a formação de outras fases, além da ferrita e da austenita, na faixa de 300 a 1000 °C. A Figura 2.4 apresenta, de forma esquemática, a curva TTT de precipitação de fases deletérias mais comuns presentes nos aços inoxidáveis, enquanto a Tabela 2.2 resume suas principais características. Pelas curvas TTT verifica-se que para evitar a formação das fases secundárias é necessário que as taxas de resfriamento sejam tais que as linhas de início de precipitação não sejam interceptadas. Dentre as principais fases secundárias a serem evitadas tem-se a fase sigma, que provoca grande redução de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão mesmo quando pequenas quantidades estão presentes na microestrutura. Outras fases a serem evitadas seriam os nitretos, comumente observados nas soldas de AISD e a austenitasecundária, presente em soldagens multipasses devido ao reaquecimento de regiões com ferrita metaestável.

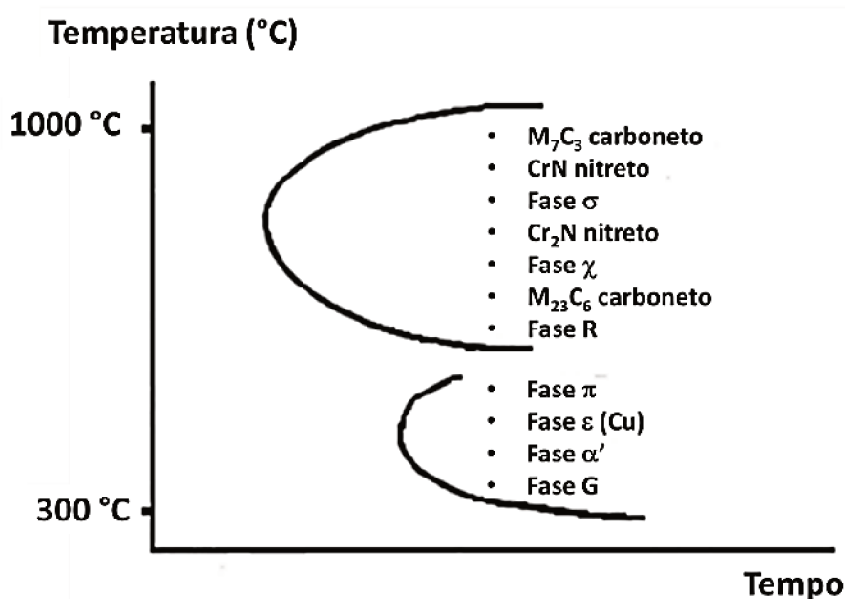


Figura 2.4: Curvas TTT esquemáticas de precipitação de fases secundárias nos aços inoxidáveis duplex (CHARLES, 1991).

Tabela 2.2: Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex. Tabela adaptada de NILSSON (1992) e RAMIREZ (1997).

Tipo de precipitado	Faixa de temperatura nos AID's (°C)	Estrutura	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)
Ferrita (δ)	-	CCC	$Im3m$ (229)	$a = 0,286 - 0,288$
Austenita (γ)	-	CFC	$Fm3m$ (225)	$a = 0,358 - 0,362$
Austenita secundária (γ_2)	600 - 1000	CFC	$Fm3m$ (225)	$a = 0,354$
Sigma (σ)	600-1000	Tetragonal	$P4_2/mnm$	$a = 0,879$ $c = 0,454$
Nitreto de cromo (Cr_2N)	700-900	Hexagonal	$P31m$ (162)	$a = 0,480$ $c = 0,447$
Nitreto de cromo (CrN)	...	CFC	$Fm3m$ (225)	$a = 0,413 - 0,447$
χ	700-900	CCC	$I43m$ (217)	$a = 0,892$
R	550-650	Hexagonal	$R3$ (146:H)	$a = 1,090$ $c = 1,934$
π	500-600	Cubica	$P4_132$ (213)	$a = 0,647$
τ	550-650	Ortorrômbica	$Fmmm$ (69)	$a = 0,405$ $b = 0,484$ $c = 0,286$
M_7C_3	950-1050	Ortorrômbica	$Pnma$	$a = 0,452$ $b = 0,699$ $c = 1,211$

2.1.2.1. Fase sigma (σ)

A fase sigma é um intermetálico com estrutura cristalográfica tetragonal, composição estequiométrica Fe-Cr que precipita na faixa de temperatura entre 600 e 1000 °C, dependendo da composição química na liga. Acima de 20% de adição de cromo, a prevenção da precipitação desta fase torna-se extremamente complexa, pois segundo NILSSON (1992) e ATAMERT (1993), a adição de elementos ferritizantes nos AID's (Cr, Si ou Mo) promovem sua estabilidade a elevadas temperaturas, sendo que a curva “C” deslocada para a esquerda, exigindo taxas de resfriamento mais elevadas para que sua precipitação seja evitada (Figura 2.5). HERTZMAN (1997) também verificou que elementos como cobre e tungstênio nos AISD's aceleravam a cinética de precipitação de fases como a sigma e a fase chi. Segundo o

autor, a adição do tungstênio provoca alteração na morfologia da fase sigma, favorecendo sua precipitação.

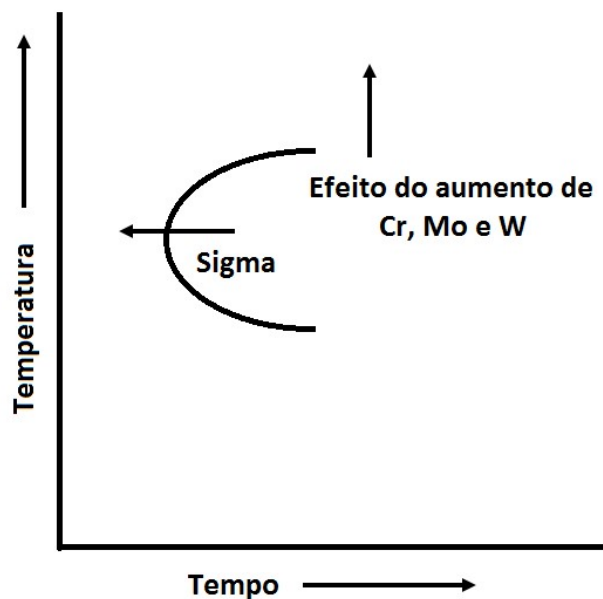


Figura 2.5: Diagrama esquemático do efeito da adição de elementos na posição da curva “C” de precipitação de fase sigma (NILSSON, 1994).

Os sítios ferríticos são os preferenciais para a formação desta fase, devido à elevada concentração de cromo e molibdênio. A precipitação da fase sigma ocorre pela decomposição eutetóide da ferrita, formando austenita e fase sigma. Essa decomposição é dada por nucleação e crescimento, porém seu controle é feito por arranjos atômicos em pequena escala, promovendo o empobrecimento de cromo e molibdênio nas reações adjacentes (RAMIREZ, 2001 e CHEN, 2001).

LLORCA-ISERN (2016) observou que, em aços inoxidáveis duplex (2205 e 2507) a fase sigma apresenta um crescimento combinado com a fase chi. Inicialmente a fase chi precipita nos contornos de grão da matriz ferrítica, devido à supersaturação de elementos ferritizantes nestas regiões, pois a difusão de elementos como cromo e molibdênio é muito baixa na ferrita. Dessa forma, a precipitação de chi forma sítios favoráveis para a nucleação da fase sigma. A Figura 2.6 apresenta a microestrutura do aço AISD 2205 envelhecido por 1h a 830 °C, onde é possível observar a presença de fase sigma e chi. Também foi observado que em elevados tempos de envelhecimentos a ferrita e a fase chi não eram mais detectadas, indicando a substituição total dessas fases pela fase sigma.

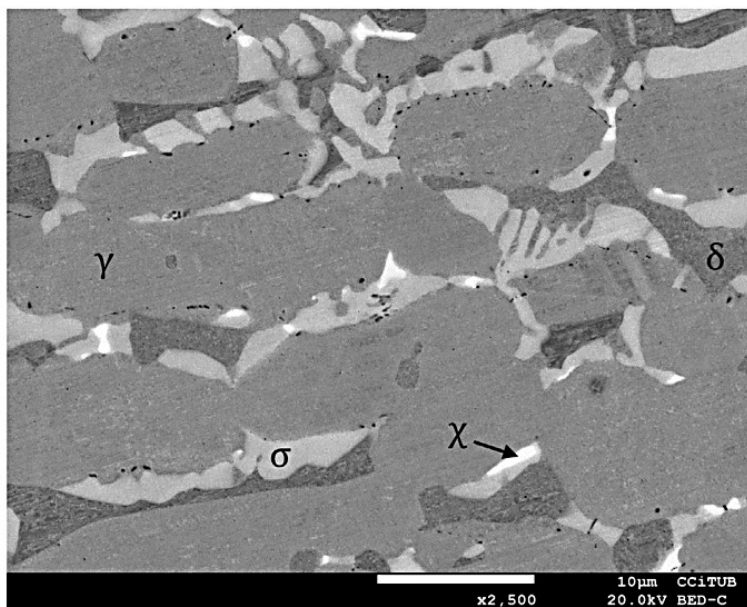


Figura 2.6: Microestrutura do AISD 2205 envelhecido por 1h a 830 °C, onde é possível identificar ferrita (cinza mais escuro), austenita (cinza escuro), fase sigma (cinza claro) e fase chi (branco). (LLORCA-ISERN, 2016)

MARTINS (2006) observou que no aço ASTM A890 grau 6A, a faixa de temperatura de formação de fase sigma neste aço é entre 700 e 1060 °C. As imagens da Figura 2.7 mostram a presença de fase sigma na amostra tratada a 940°C (temperatura dentro da faixa). Este também verificou que a presença de 3 % de fase sigma na microestrutura do aço superduplex ASTM A890/A890M grau 6A foi capaz de reduzir a energia absorvida no ensaio de impacto Charpy, em temperatura ambiente, de 220 para 20 J.

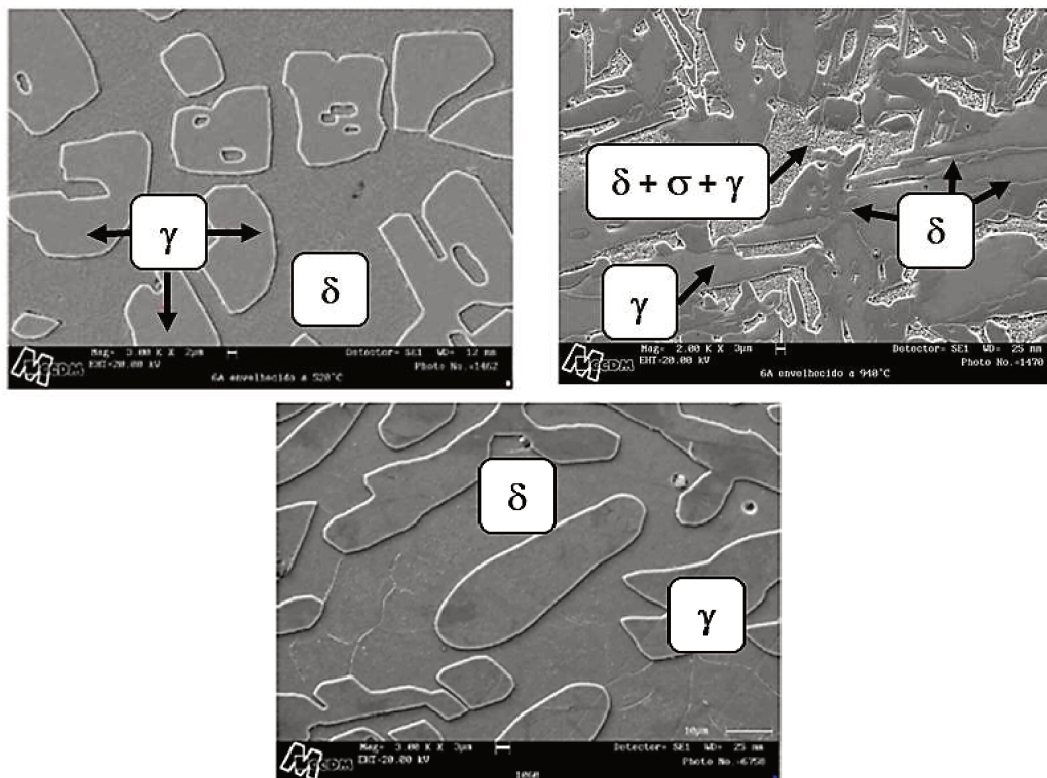


Figura 2.7: Microestruturas do aço ASTM A890 6A tratadas a 520, 940 e 1060 °C por 2 h. (MARTINS, 2006).

Dentre todas as fases deletérias que são formadas nos AID's, a fase sigma, sem dúvida, é a mais crítica, devido à grande influência causada nas propriedades desses materiais. MATHIESEN (2010) observou que amostras de aço duplex 22 % Cr, aquecidas a 850 e 750 °C, em diferentes tempos, apresentaram na redução da temperatura crítica de pite de 48 para 20 °C em 750 °C e de 43 para 23 °C em 850°C. EZUBER (2007) através de ensaios de polarização anódica em solução de água do mar sintética observou que nos aços 3RE60 (18% Cr, 4% Ni e 2,5% Mo) e SAF 2205 (22% Cr, 5,5% Ni e 3% Mo), após tratamento térmico de envelhecimento (10, 60 e 300min), o potencial de pite foi reduzido de 400 para 50 mV devido à presença de fase sigma. BATISTA (2002) verificou, em ensaios de polarização cíclica em solução contendo 20g/L de cloretos a 25 °C, que a presença de fase sigma reduziu o potencial de pite do aço ASTM A890/A890M grau 5A de 1000 mV para 530 mV.

2.1.2.2. Austenita secundária (γ_2)

A principal diferença entre a austenita primária e a secundária é a composição química, já que a austenita secundária apresenta teores de cromo, molibdênio e nitrogênio menores que os da austenita primária (ATAMERT, 1991). Segundo trabalho desenvolvido por YANG (2015) a diferença de composição química entre a austenita secundária e a primária pode ser explicada pela formação cooperativa da austenita secundária com o Cr_2N , uma vez que a precipitação do Cr_2N retira cromo e nitrogênio da austenita primária, posteriormente, esta se transforma em austenita secundária.

Durante o resfriamento, a partir do campo ferrítico, parte da ferrita transforma-se em austenita primária (γ_1). Caso este resfriamento seja muito rápido, a formação da γ_1 pode ser prejudicada, obtendo-se uma microestrutura com elevados teores de ferrita metaestável. O reaquecimento da ferrita pode promover a formação da austenita secundária (γ_2) (RAMIREZ, 2001). Este tipo de ciclo térmico ocorre com frequência durante o processo de soldagem multipasse, promovendo a precipitação de austenita secundária, principalmente na interface entre os passes.

Os campos preferenciais de nucleação da austenita secundária são na interface austenita/ferrita ou no interior do grão ferrítico e esta decomposição pode ocorrer numa ampla faixa de temperaturas, sendo os três mecanismos mais comuns:(LO, 2009)

- Pela reação eutetóide: $\delta \leftrightarrow \sigma + \gamma_2$;
- Como precipitados de Widmanstätten;
- Em um processo similar ao da martensita.

LEE (1999) estudou a precipitação das fases formadas pelo processo de envelhecimento no aço SAF 2205 nas temperaturas de 800 e 900 °C em diferentes tempos. Ele observou que a precipitação prévia de nitretos de cromo e carbonetos criou sítios favoráveis para a precipitação da austenita secundária. A Figura 2.8 exemplifica a precipitação da austenita secundária a partir de precipitados de carbonetos.

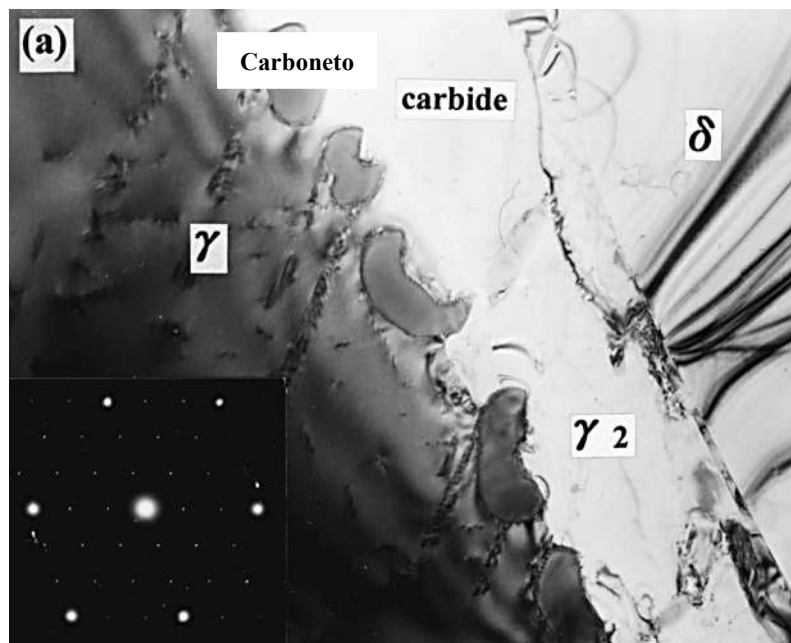


Figura 2.8: Imagem de microscopia de transmissão do aço SAF 2205 envelhecido a 800°C por 1h (LEE, 1999).

2.1.2.3. Nitretos de cromo (Cr_2N e CrN)

Os nitretos de cromo são formados, preferencialmente, em regiões com elevado teor de ferrita que são submetidas a aquecimentos superiores a 600 °C. O aumento sistemático na utilização de nitrogênio como elemento estabilizador de austenita tem aumentado a importância da caracterização e o estudo da precipitação dos nitretos. Em processos de soldagem, a precipitação desse intermetálico é muito comum em zonas termicamente afetadas (ZTA) devido ao reaquecimento ocasionado pelos sucessivos passes.

LIAO (2001) estudou a formação de nitreto de cromo em amostras de aço inoxidável superduplex com 25 % Cr. Ele verificou a presença de nitretos de cromo Cr_2N (hexagonal) e CrN (cúbica) em ZTA simulada, com morfologia tetragonal e de folhas finas, respectivamente nas Figura 2.9 (a) e (b). A precipitação de CrN ocorreu em regiões próximas a Cr_2N em pequenas quantidades.

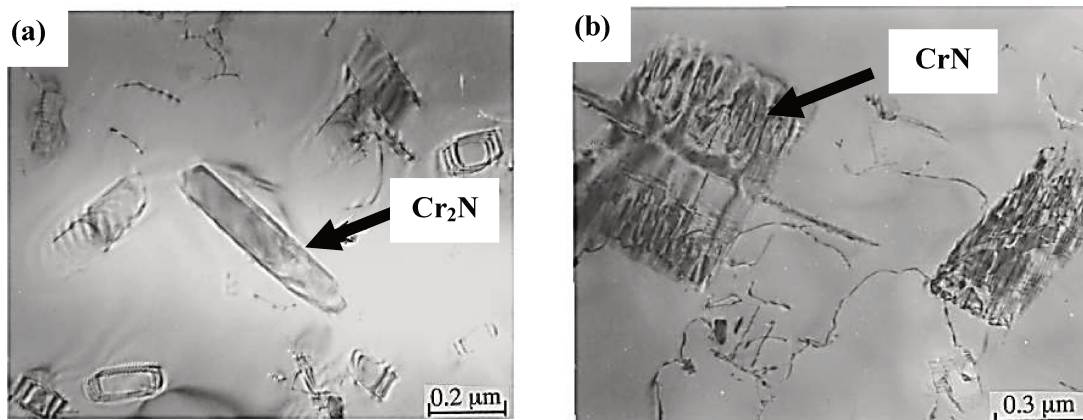


Figura 2.9: Imagens de microscopia de transmissão do aço inoxidável duplex 25 % Cr (a) precipitado de Cr_2N com morfologia tetragonal e (b) precipitado CrN com morfologia de folha fina (LIAO, 2001).

Semelhante ao processo de nucleação da austenita secundária, o nitreto de cromo cria sítios favoráveis para a nucleação de fase chi, que por sua vez favorece a precipitação de fase sigma. (LLORCA-ISERN, 2016)

ZHANG (2017) realizou ensaios de corrosão em juntas soldadas por diferentes processos. As imagens da Figura 2.10 apresentam o aspecto do processo de corrosão que ocorre em regiões contendo nitretos precipitados. Segundo eles e CHARLES (1991), a corrosão ocorre preferencialmente nessas regiões, adjacentes à precipitação dos nitretos de cromo devido ao empobrecimento do cromo.

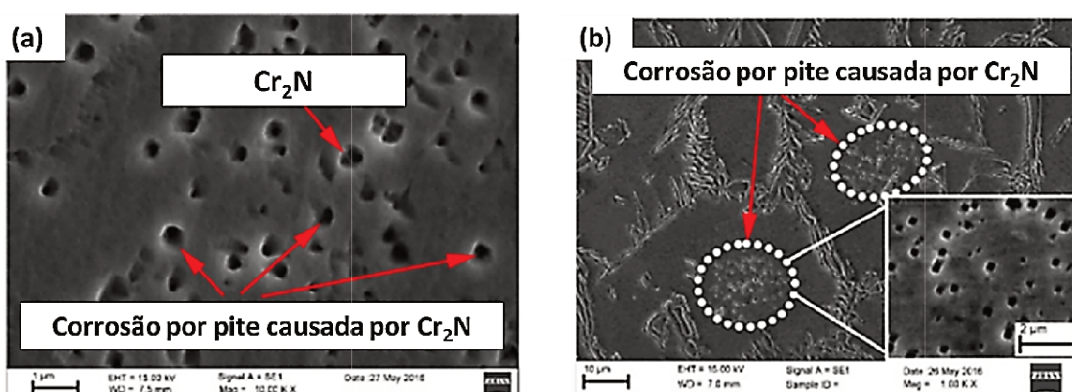


Figura 2.10: Micrografias obtidas após ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 1M de NaCl a 60°C. (a) passe de raiz e (b) ZTA (ZHANG, 2017).

2.2. Soldagem em aços inoxidáveis duplex

De forma geral, a produção de peças em AID envolve processos de soldagem, seja para a união de peças ou para o reparo de defeitos. Os novos aços AID's desenvolvidos recentemente apresentam boa soldabilidade, porém a utilização de parâmetros de soldagem adequando é necessário para garantir boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão na peça acabada (ANGELINI, 2004).

Na soldagem a arco elétrico, o calor é gerado entre a extremidade de um eletrodo e a peça de trabalho, para que o metal de adição se funda e seja depositado na região da junta. Dessa forma, toda a discussão anterior sobre o processo de solidificação e a precipitação de fases deletéria, devido ao reaquecimento, pode ser aplicada para explicar o desenvolvimento microestrutural das juntas soldadas.

2.2.1. Evolução microestrutural nos AIDs durante a soldagem

A microestrutura obtida na zona fundida (ZF) e na zona termicamente afetada (ZTA) é basicamente influenciada pela composição química da liga e pela história térmica a qual cada região é submetida. Dessa forma, os parâmetros de soldagem devem ser controlados, de forma tal, que as propriedades finais da junta seja as melhores possíveis. A taxa de resfriamento é uma variável adequada para se relacionar com a evolução microestrutural, possibilitando simular as diferentes regiões de soldagem. A Tabela 2.3 apresenta as faixas de taxas de resfriamentos típicas de diferentes processos.

Tabela 2.3: Estimativa das faixas de taxas de resfriamento em vários processos de solidificação. Tabela adaptada de ELMER (1989).

Processo	Taxa de resfriamento (K/s)
Solidificação direcional	10^{-1} a 10^1
Fundição	10^0 a 10^2
Soldagem a arco elétrico (SMAW)	10^1 a 10^3

Basicamente, conforme o diagrama pseudobinário apresentado na Figura 2.11, a zona fundida de uma solda em aços inoxidáveis duplex inicia seu processo de solidificação a partir da ferrita, primeira fase formada do líquido. Com a redução da temperatura, abaixo da temperatura *solvus* da ferrita, inicia-se nucleação de austenita (VERMA, 2017).

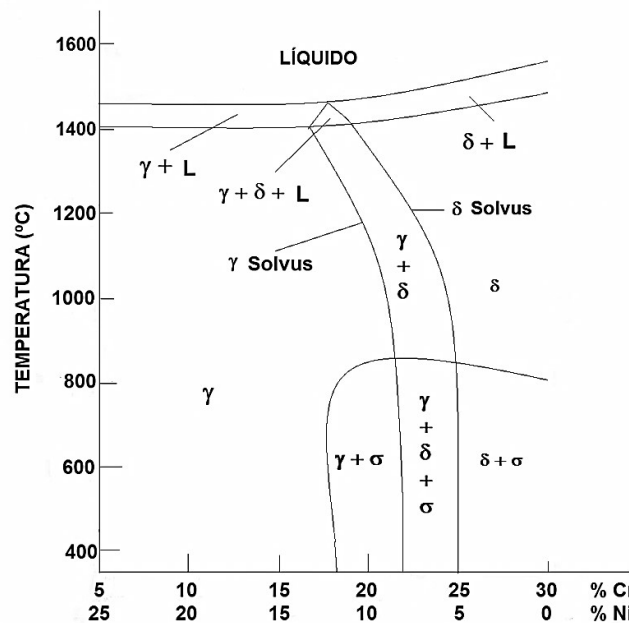


Figura 2.11: Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni com 70% Fe (LIPPOLD, 2005).

Em geral, a austenita precipita em diferentes morfologias durante a solidificação da região fundida. Trabalhos como o desenvolvido por ELMER, (1989) mostram a formação de doze morfologias distintas, influenciadas basicamente pela variação da taxa de resfriamento. A austenita de contorno de grão (ACG) é a morfologia formada diretamente da matriz ferrítica a elevadas temperaturas (800 a 1350 °C). Com o resfriamento, a austenita de *Widmanstätten* (AW) é formada a partir da ACG com teores inferiores de cromo, molibdênio e nitrogênio, em relação a ACG, e teor de níquel mais elevado que a matriz ferrítica. Em seguida, inicia-se a formação de austenita intergranular (AIG), também conhecida como austenita secundária que, conforme discutido anteriormente, é formada pelo reaquecimento, na faixa de 600 a 1000 °C, de áreas de ferrita metaestável. Entretanto seu processo de precipitação é acelerado na faixa entre 850 e 900 °C (VERMA, 2017). A Figura 2.12 exemplifica a microestrutura formada em na zona fundida de um AID com as diferentes morfologias da austenita apresentadas anteriormente.

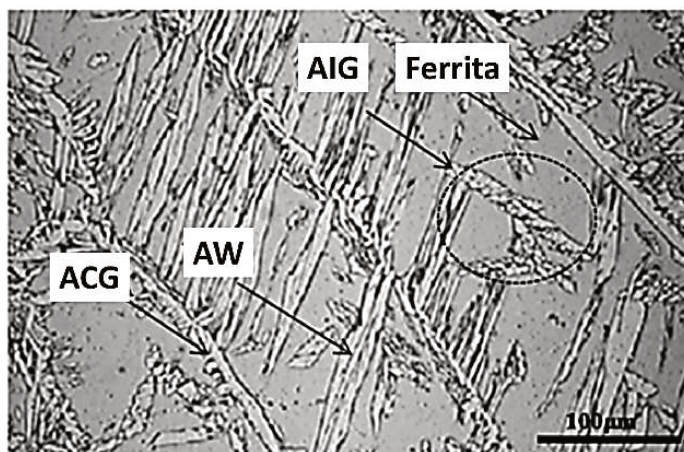


Figura 2.12: Microscopia ótica da zona fundida (VERMA, 2017).

Além da morfologia, a taxa de resfriamento influencia fortemente na concentração de ferrita na microestrutura. Trabalhos como o desenvolvido por ZHANG, (2012) mostram que as regiões submetidas a taxas de resfriamentos mais elevadas, como é o caso da zona fundida e da ZTA, apresentam teores mais elevados de ferrita (Figura 2.13). Segundo o autor, este fato é decorrente da dificuldade de difusão dos elementos formadores de austenita, dificultando assim a sua precipitação.

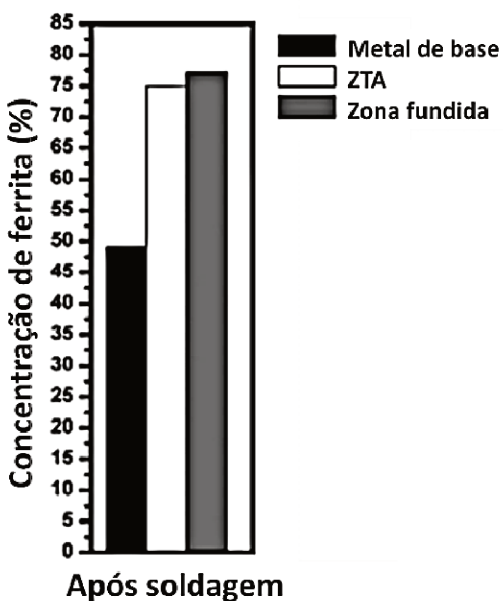


Figura 2.13: Variação da concentração de ferrita no aço UNS S31803 (22 % de Cr) nas regiões de metal de base, ZTA e zona fundida. Imagem adaptada de ZHANG, (2012).

2.2.2. Soldagem multipasse dos AIDS.

A soldagem multipasses é caracterizada pelo reaquecimento sucessivo da zona fundida (ZF) e da zona termicamente afetada (ZTA). Como apresentado anteriormente, as fases nos AISD apresentam-se na condição metaestável, com isso o reaquecimento dessas pode provocar alterações microestruturais significativas na ZF e na ZTA, como a precipitação de intermetálicos como na fase sigma, nitretos de cromo e austenita secundária (RAMIREZ, 2001 e BRANDI, 1997).

A Figura 2.14 apresenta, de forma esquemática, a influência dos vários passes no ciclo térmico de diferentes regiões. No caso dos aços inoxidáveis superduplex, o controle da temperatura de interpasses em 150 °C é importante para garantir a qualidade da junta, evitando a precipitação de fases intermetálicas. RAMIREZ (2001) mostrou que a presença de γ_2 e de fases intermetálicas pode prejudicar a resistência à corrosão localizada e a tenacidade dos AIDS's.

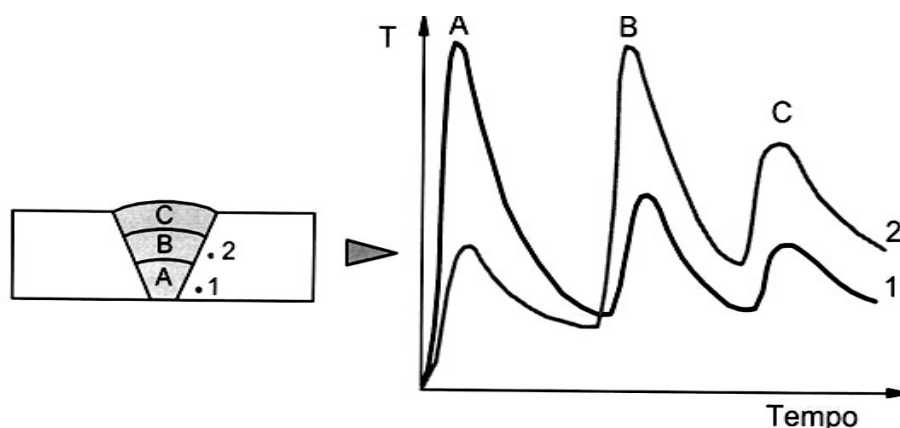


Figura 2.14: Representação esquemática dos ciclos térmicos em dois pontos genéricos (1 e 2) da ZTA de uma solda de vários passes. A, B, C são, respectivamente, o primeiro, segundo e terceiro passes realizados (MODENESI, 2012).

2.2.3. Tratamento térmico pós-soldagem (TTPS)

O principal objetivo para a realização de tratamentos térmicos após a etapa de soldagem (TTPS) de AID'sé, basicamente, o controle microestrutural.

SHRIKRISHNA (2015) mostrou que o balanço entre as fases ferrita/austenita na região da zona fundida proporciona ganhos em propriedades mecânicas (neste caso evidenciado pelo aumento da dureza) com ausência de fases deletérias.

ZHANG (2012) observou que os TTPS's realizados foram capazes de dissolver totalmente os nitretos de cromo presentes na zona fundida e na ZTA, o que influenciou de forma positiva os resultados de resistência à corrosão por pites, conforme observado na Figura 2.15.

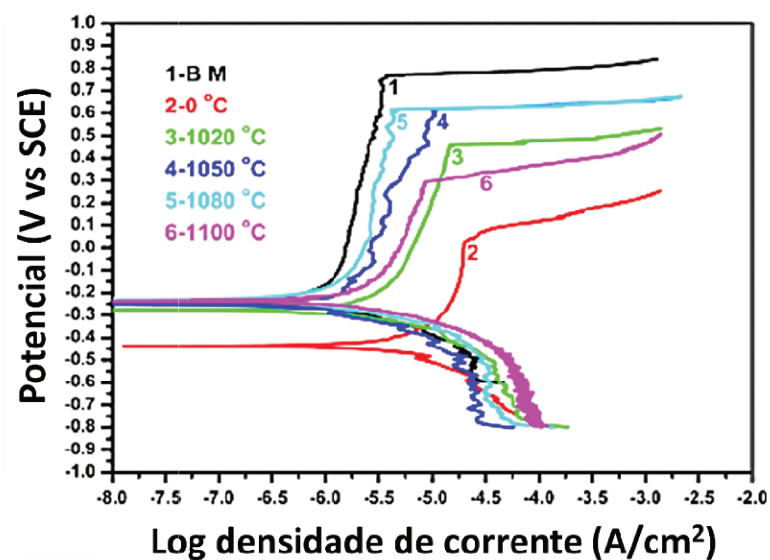


Figura 2.15: Curvas de polarização de solda no aço UNS S31803 em solução de 1M NaCl a 60 °C para diferentes temperaturas de recozimento (BM significa metal de base) (ZHANG, 2012).

A norma ASTM A890/A890M (2013) especifica que para reparos menores que 65 cm² de área ou menores que 20 % da espessura da parede, a etapa de TTPS pode ser suprimida; porém, para regiões maiores, o tratamento térmico é recomendado.

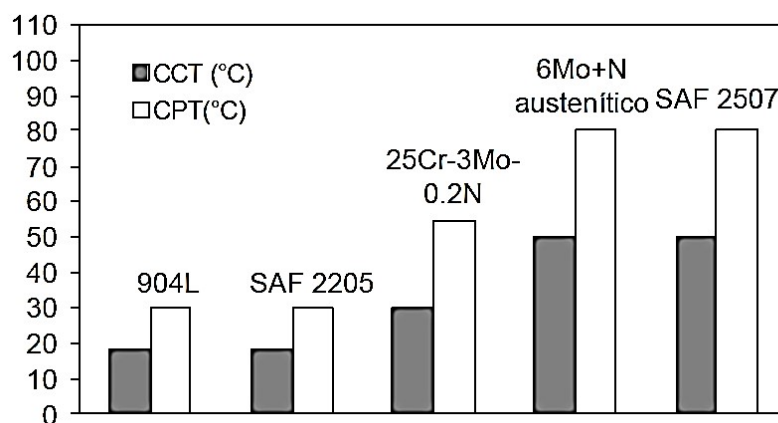
2.3. Corrosão localizada

A corrosão por pite é caracterizada pela formação de pequenas cavidades na superfície do material. Apesar da perda de massa ser pequena, este é um processo de corrosão extremamente prejudicial, pois seu monitoramento é muito complicado, principalmente quando ocorrem no interior de equipamentos em operação. Este tipo de corrosão normalmente apresenta relação íntima com a fratura prematura de equipamentos em operação, devido à formação de sítios propícios para o início de trincas (FRANKEL, 1998).

2.3.1. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD), devido aos elevados teores de elementos de liga, possuem forte tendência a precipitação de intermetálicos, os quais provocam o empobrecimento dos elementos cromo e molibdênio nas regiões adjacentes as fases precipitadas. A diferença de composição química provoca a formação de um filme passivo heterogêneo, reduzindo a resistência à corrosão localizada do material.

Avaliando os aços inoxidáveis duplex (AID), pode-se observar pela Figura 2.16e pela Tabela 2.4 que a resistência à corrosão dos AID's é comparável à de aços inoxidáveis austeníticos, entretanto suas propriedades mecânicas são superiores. O menor percentual de níquel na composição dos AID's torna sua aplicação mais viável economicamente, uma vez que o preço do cromo é quatro vezes menor que o preço do níquel (INVESTMENTMINE, 2017). O nitrogênio, utilizado como estabilizador da austenita, contribui para o aumento da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis duplex, pois promove o aumento do potencial de pite e facilita o processo de repassivação (LIOU, 2002).



Aço	% em peso				
	Cr	Ni	Mo	Cu	N
904 L	19 – 23	23 – 28	4 – 5	1 – 2	Máx. 0,01
SAF 2205	21 – 23	4,5 – 6,5	2,5 – 3,5	-	-
SAF 2507	24 – 26	6 – 8	3 – 5	Máx. 0,05	0,24 – 0,32

Figura 2.16: Temperatura crítica de pite (CPT) e temperatura de corrosão por fresta (CCT) em solução de 6 % FeCl_3 (meio mais severo que a água do mar sintética). Figura adaptada de CHAIL (2016) e GIRALDO (2001).

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis. Adaptada de NILSSON (1992).

Tipo	Aço	LE [MPa]	LR [MPa]	AL [%]	Charpy [J]
Austenítico	304L	210	515-690	45	>300
Ferrítico	403	205	450	20	----
Duplex	SAF 2507	550	800-1000	25	230

LE = Limite de escoamento mínimo; LR = Limite de resistência à tração; AL = Alongamento mínimo; Charpy: Energia mínima absorvida em ensaio Charpy na temperatura ambiente.

2.3.2. Teoria da passivação e quebra do filme passivo

Os metais, de forma geral, são obtidos na natureza pela redução de óxidos. O processo de corrosão, muitas vezes pode ser entendido como o retorno do metal para compostos semelhantes aos quais foram extraídos. Quase todos os metais são reativos na atmosfera, especialmente na presença de umidade, poluição ou calor e também na água, quando salina, ácida ou alcalina. Quando exposto ao ar, a maioria dos metais rapidamente desenvolvem um filme de óxido na superfície que age como uma barreira entre o metal e o meio. Este é o tipo de passivação mais simples. Porém na maioria dos casos, os ambientes de aplicação dos materiais são mais severos, exigindo uma camada de óxido mais resistente, pois caso contrário, a camada de óxido é rompida, dando início ao processo de corrosão do material (WOLYNEC, 2003).

A teoria eletroquímica apresenta as principais teorias para o entendimento dos processos que ocorrem durante o processo de corrosão dos aços inoxidáveis, quando em meio aquoso. Esta basicamente envolve reações de transferência de cargas que ocorrem na interface formada entre o metal e a solução. A corrosão de um metal, de forma simplificada, ocorre pela existência de dois processos distintos, anódico e catódico, descritos pelas Eq. 2.6 e 2.7 indicadas abaixo.



A Figura 2.17 apresenta, de forma esquemática, o processo anódico caracterizado pela dissolução do metal, liberando íons metálicos na solução e elétrons que ficam livres na superfície do metal. Já o processo catódico é caracterizado pelo consumo dos elétrons produzidos pelo processo anódico.

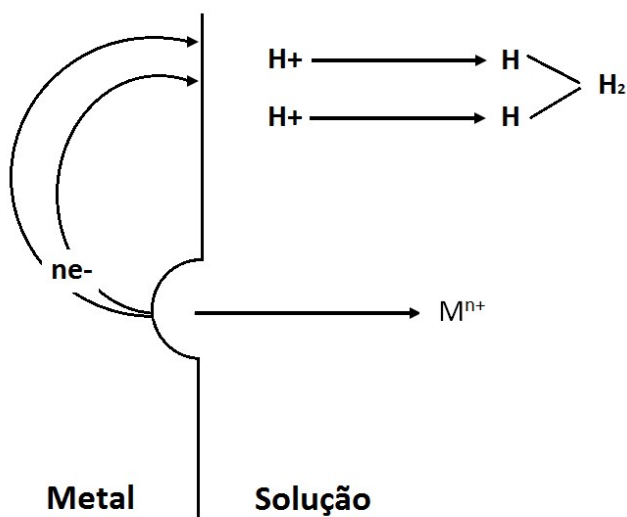


Figura 2.17: Representação esquemática do processo de corrosão eletroquímica (JONES, 1992).

A reação global, obtida pela soma da reação anódica e catódica, é uma reação de transferência de carga e sua espontaneidade pode ser verificada pelas leis da termodinâmica, através da Eq.2.8, que relaciona a variação da energia livre (ΔG), a carga do íon (n), a constante da Faraday (F) e o potencial eletroquímico (E).

$$\Delta \bar{G} = \Delta G - nFE \quad \text{Eq.2.8}$$

No equilíbrio,

$$\Delta \bar{G} = 0$$

Dessa forma, para que um processo ocorra de forma espontânea, a variação de energia livre deve ser negativa. O potencial de equilíbrio das semi reações (E_{rev}) pode ser calculado pela Eq.2.9.

$$E_{rev} = -\Delta G/nF \quad \text{Eq.2.9}$$

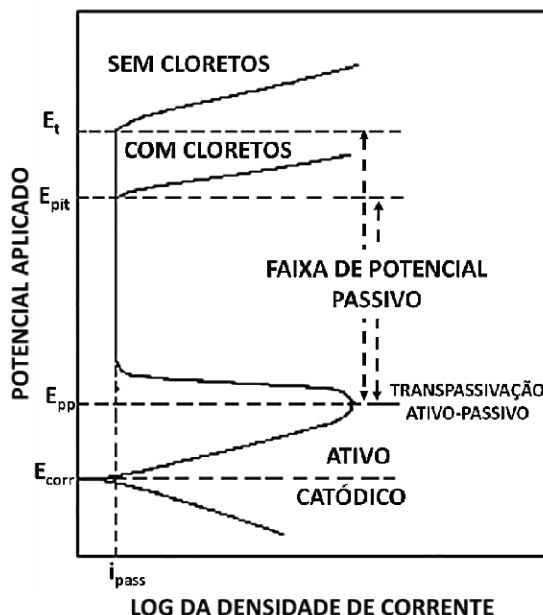


Figura 2.18: Curva de polarização esquemática para aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1996).

Quando o potencial é aumentado acima do potencial de corrosão (E_{corr}) até o potencial de passivação (E_{pp}), a densidade de corrente aumenta até um valor crítico chamado de densidade de corrente de transição ativa-passiva. Neste intervalo é que se dá a formação do filme de óxido proveniente dos produtos de corrosão. Acima do potencial de passivação a densidade de corrente é reduzida bruscamente para um valor conhecido como densidade de corrente passiva (i_{pass}), e permanece com este valor por uma faixa ampla de potencial, conhecido como faixa de potencial passivo. Nesta faixa de potencial o filme óxido permanece inalterado e a corrosão é extremamente lenta.

Acima da faixa de potencial passivo a densidade de corrente voltará a aumentar, basicamente, por três motivos:

- 1) Desprendimento de O_2 devido eletrólise da água, quando o potencial de evolução de oxigênio é atingido. Nesta situação a superfície metálica continua inalterada.
- 2) Decomposição do filme passivo, causando corrosão na superfície do metal, quando é atingido o potencial de transpassivação.
- 3) Degradação do filme passivo em pontos discretos, quando o potencial atinge o valor de potencial de pite (E_{pite}). Este fenômeno é comum nos aços inoxidáveis em ambientes contendo cloretos.

A presença de espécies agressivas, como os halogênios (Cl^- , Br^- e I^-), no eletrólito causa grandes efeitos sobre o processo de passivação. Metais que passivam em ambientes contendo esses elementos apresentam faixas de passivação reduzidas, conforme Figura 2.19.

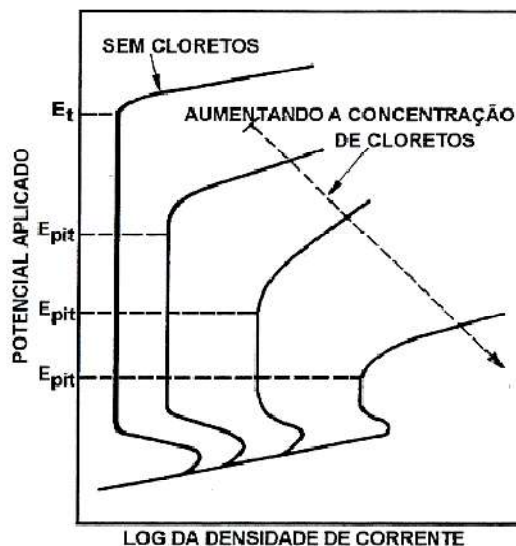


Figura 2.19: Influência da presença de íons cloretos no eletrólito sobre o potencial de pite (SEDRIKS, 1996).

As curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas possibilitam avaliar a capacidade de repassivação do material, ou seja, de inibir o processo de corrosão iniciado. Através destas, outros parâmetros importantes podem ser obtidos, como a suscetibilidade a formação de pites (S) e o potencial de proteção (ou repassivação).

Em potenciais acima de E_{pite} , há o aumento no número de pites bem como seu aprofundamento do sentido do interior da peça. Porém, com a redução do potencial (inversão do sentido de varredura), a nucleação de pites é interrompida, mas os pites estáveis continuam a crescer em profundidade. Este crescimento só é interrompido quando o material atinge novamente a corrente de passivação (i_{pass}), cujo potencial é conhecido como potencial de proteção ou potencial de repassivação (E_{prot}). Logo para potenciais contidos no intervalo entre E_{prot} e E_{pite} não há corrosão localizada.

A suscetibilidade ao pite está relacionada com a área de histerese sobre a curva, indicando que após a reversão do sentido do potencial, o material tem maior dificuldade de repassivação dos pites formados. O material é mais susceptível ao pite quanto maior a área do laço sob a curva (FRANKEL, 1998).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para uma melhor compreensão do procedimento experimental foi elaborado um fluxograma (Figura 3.1) que apresenta as principais etapas de produção das placas, o processo de soldagem e os ensaios realizados.

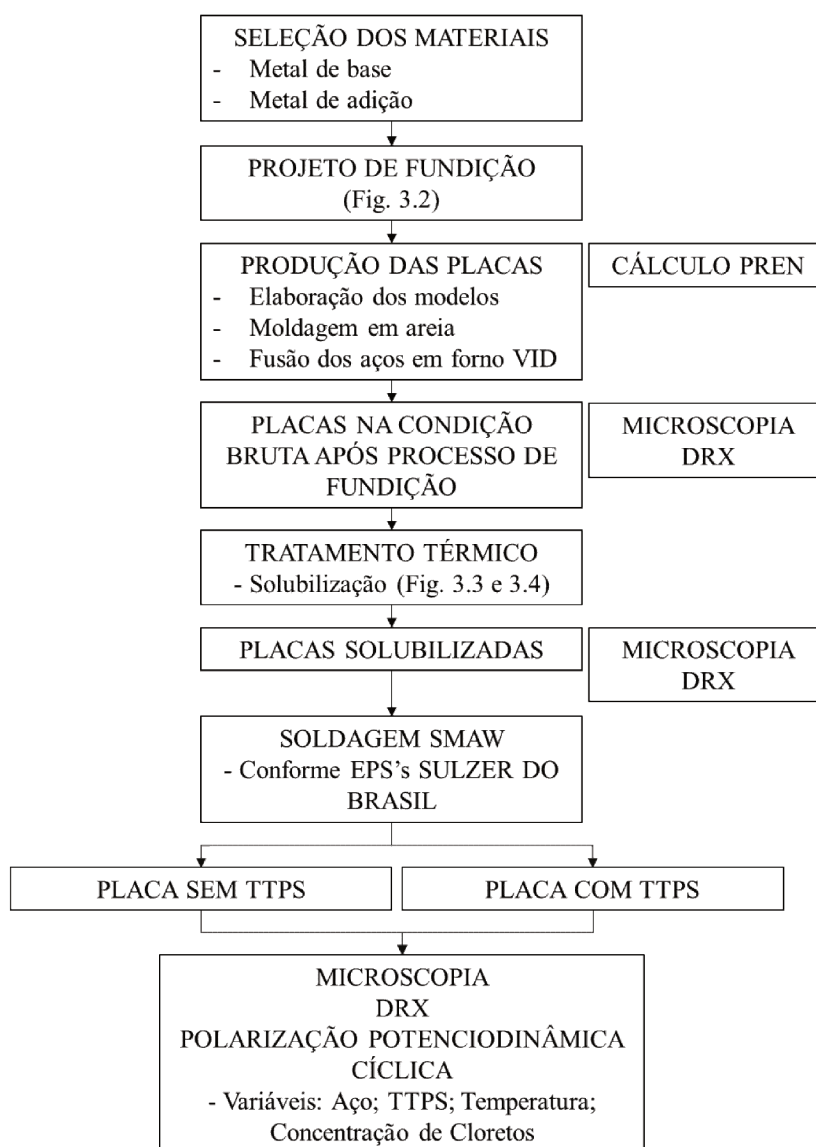


Figura 3.1: Fluxograma esquemático do procedimento experimental.

TTPS = Tratamento térmico após soldagem

3.1. Materiais

As placas para a realização da soldagem foram confeccionadas pela SULZER BRASIL S.A. – DIVISÃO FUNDINOX, localizada em Jundiaí/SP.

Os materiais selecionados para estudo foram os aços 5A e 6A padronizados pela norma ASTM A890/A890M (2013) e o eletrodo consumível utilizado foi Zeron® 100 com diâmetro de 4 mm. A seleção do eletrodo de adição foi baseada na similaridade com a composição química dos metais de base em estudo. Tanto o metal de adição quanto os metais de base são classificados como aços inoxidáveis superduplex, pois apresentam valores de PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) superiores a 40 devido ao alto teor de cromo e molibdênio presentes na composição química.

Para a produção das placas fundidas, inicialmente foi elaborado um projeto de fundição que objetivou a redução de defeitos, como rechupes, inclusões de escória ou de areia, bolhas de gás etc. A Figura 3.2 ilustra o projeto de fundição executado.

Os aços foram produzidos em um forno de indução com sistema de descarburização e degaseificação a vácuo, (Vacuum Induction Degassing - VID), com potência máxima de 400 kW e frequência de 60 Hz. As peças foram desmoldadas ainda a quente a fim de minimizar a precipitação de fases deletérias.

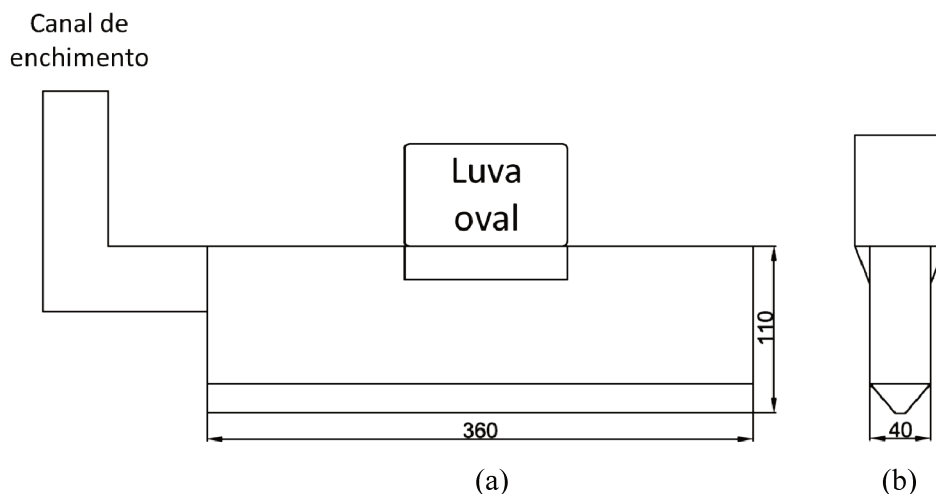


Figura 3.2: Projeto de fundição das chapas, sendo (a) a vista frontal e (b) a vista lateral direita. Medidas em milímetro (mm).

As placas foram produzidas nas dimensões de 360 x 110 x 40 mm. A luva oval exotérmica foi necessária para evitar a presença de rechupes na peça, já que durante o processo de solidificação, o metal chega a sofrer uma contração volumétrica próxima a 8% (MARTINS, 2006).

Os modelos de isopor e os canais de cerâmica foram introduzidos em uma caixa de madeira que posteriormente foi preenchida de areia com granulometria entre 45 e 50 meshes, aglomerada com resina orgânica do tipo fenólica-uretânica.

A composição química foi obtida através de análise de espectroscopia de emissão óptica por amostragem sólida realizadas no laboratório metalúrgico da SULZER BRASIL S.A. utilizando o espectrômetro de marca ARL, modelo 3640, de 43 canais. Os valores obtidos pelas análises dos aços 5A, 6A e do Zeron[®] 100 estão reportados na Tabela 3.1 e devidamente de acordo com as suas respectivas especificações da norma ASTM A890/A890M (2013) e especificações do fabricante do eletrodo Zeron[®] 100.

Tabela 3.1: Composição química dos aços 5A e 6A utilizados como metal de base e do eletrodo Zeron[®] 100 com suas respectivas especificações.

Material Elemento	5A	Especif. 5A	6A	Especif. 6A	Zeron[®] 100	Especif. Zeron[®] 100
Máx. de Carbono	0,020	0,03	0,019	0,03	0,039	0,03
Máx. de Manganês	0,72	1,50	0,85	1,00	1,01	1,00
Máx. de Silício	0,98	1,00	0,98	1,00	0,56	1,00
Máx. de Fósforo	0,023	0,04	0,019	0,03	0,020	0,03
Máx. de Enxofre	0,004	0,04	0,006	0,025	0,006	0,010
Cromo	25,8	24,0 – 26,0	25,1	24,0 – 26,0	25,6	24,0 – 26,0
Níquel	7,5	6,0 – 8,0	8,0	6,5 – 8,5	9,5	9,0 – 10,0
Molibdênio	4,2	4,0 – 5,0	3,4	3,0 – 4,0	3,6	3,5 – 4,0
Cobre	0,06	-----	0,6	0,5 – 1,0	0,7	0,5 – 1,0
Tungstênio	0,02	-----	0,7	0,5 – 1,0	0,7	0,5 – 1,0
Nitrogênio	0,29	0,10 – 0,30	0,25	0,20 – 0,30	0,26	0,20 – 0,30
PREN	44,2	>40	40,4	>40	41,7	>40
Cr_{eq}/Ni_{eq}	1,54		1,47		2,78	

Conforme a especificação da norma ASTM A890/A890M (2013) a principal diferença entre os aços estudados é referente aos elementos cobre e tungstênio no aço 6A. A adição destes elementos, limitada a 2 %, promove o aumento de propriedades mecânicas de resistência a corrosão em diferentes tipos de ambientes (LEE, 1998; OGUZIE, 2010 e WEN, 2001)

Na soldagem de AISD, os eletrodos usados como metal de adição apresentam pelo menos dois pontos percentuais a mais de níquel que o metal de base, pois este sendo um forte estabilizador da austenita, promove a precipitação da austenita mesmo com as elevadas taxas de resfriamento praticadas durante a soldagem (WEN, 2001).

Além da composição química a norma ASTM A890/A890M (2013) especifica que para os aços 5A e 6A o PREN deve ser acima de 40 para serem considerados aços inoxidáveis superduplex. Pela Tabela 3.1 os aços 5A, 6A e o metal de adição Zeron[®] 100 se enquadram nesta categoria.

Pelos cálculos de cromo e níquel equivalente, estimou-se que a fração volumétrica de ferrita nos metais base 5A e 6A seria de 31 % e 25,5 %, respectivamente, enquanto para Zeron[®] 100 a fração volumétrica de ferrita seria de 60 %. No metal de base a quantidade de ferrita é reduzida devido a possibilidade de decomposição desta fase em austenita ou em fases secundárias como a fase sigma. Na zona fundida o valor estimado é maior devido as elevadas taxas de resfriamento. Segundo ELMER, (1989) quando a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} é elevada, a liga solidifica a partir do campo da ferrita e a quantidade de ferrita aumenta com o aumento da taxa de resfriamento, pois a transformação $\delta \rightarrow \gamma$ tem menos tempo para acontecer a taxas de resfriamento elevadas.

Após a produção das placas, estas foram tratadas termicamente na SULZER BRASIL S/A DIVISÃO FUNDINOX em um forno elétrico, tipo câmara, com temperatura máxima de operação de 1200 °C. O tratamento térmico de solubilização, especificado para este tipo de material, tem como finalidade a dissolução de fases deletérias e a equalização das fases austenita e ferrita na estrutura. As Figura 3.3 e 3.4 apresentam as curvas dos tratamentos térmicos de solubilização (TT) realizadas nos aços 5A e 6A, respectivamente, sendo estes realizados conforme parâmetros estabelecidos pela norma ASTM A890/A890M (2013). As placas após tratamento térmico foram rebarbadas e preparadas para o processo de soldagem com um chanfro em duplo “V” com ângulo de abertura de $60^\circ \pm 2^\circ$.

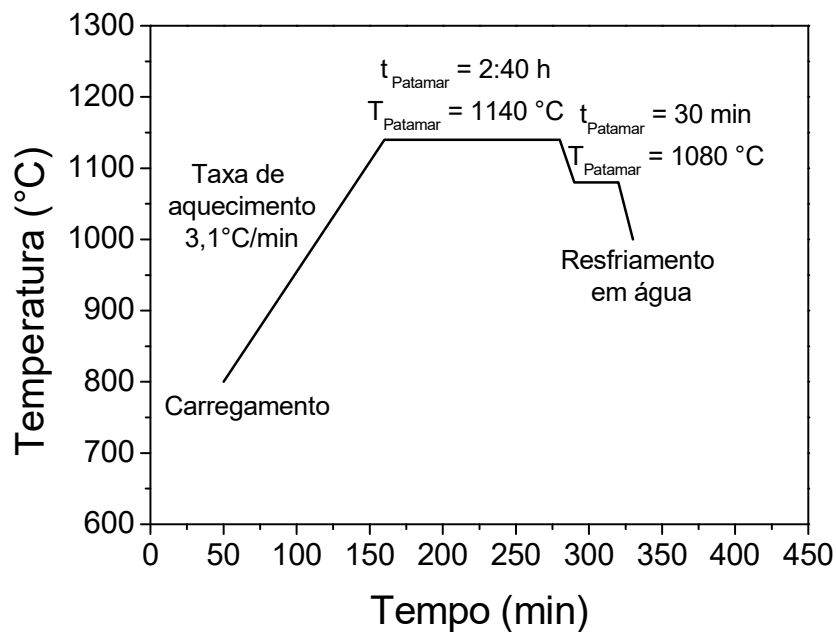


Figura 3.3: Ciclo térmico de solubilização (TT) do aço 5A realizado após etapa de fundição conforme norma ASTM A890/A890M (2013).

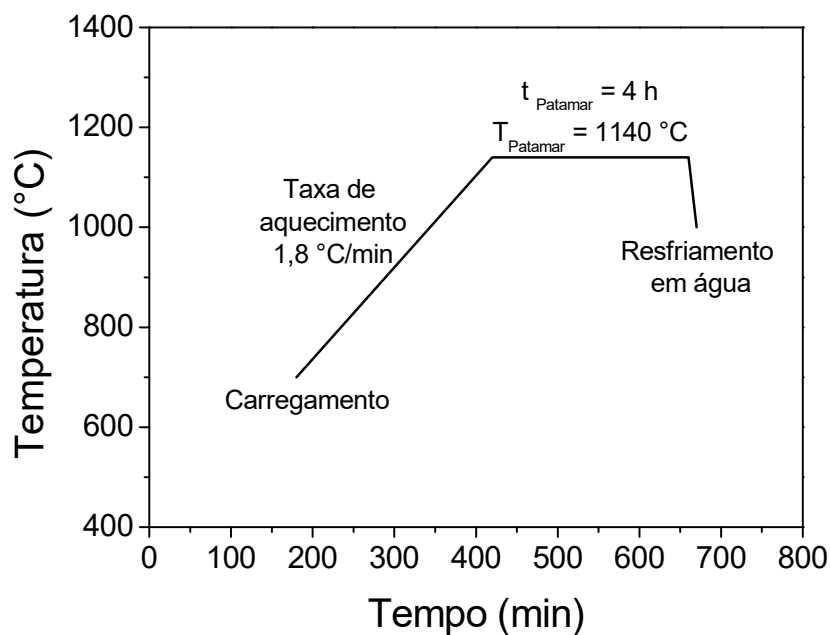


Figura 3.4: Ciclo térmico de solubilização (TT) do aço 6A realizado após etapa de fundição conforme norma ASTM A890/A890M (2013).

3.2. Soldagem

As placas solubilizadas foram soldadas por processo SMAW s (*Shielded Metal ArcWelding*– Soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido)multipasse de forma manual e sem automatização. Esta etapa foi realizada integralmente na SULZER BRASIL S.A. conforme Especificações de Procedimento de Soldagem (EPS's) estabelecida pela empresa. Os parâmetros utilizados para a realização das soldas estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de soldagem conforme EPS da empresa SULZER BRASIL S.A.

Processo	SMAW
Tensão (V)	20 – 25
Tipo de corrente e polaridade	CC+
Corrente (A)	100 – 130
Velocidade de soldagem (mm/s)	0,005
Energia de soldagem (kJ/mm)	1,3
Temperatura de interpasse (°C)	150
Eletrodo (diâmetro - mm)	4
Posição de soldagem	1G

Conforme nomenclatura padrão, a posição de soldagem 1G significa que a placa foi soldada na horizontal e o tipo de corrente e polaridade CC+ indica corrente contínua e eletrodo polarizado positivamente ou polaridade inversa.

O monitoramento da temperatura de interpasse foi feito pela introdução de 6 termopares tipo K nas laterais próximas ao chanfro, conforme ilustrado pela Figura 3.5. O perfil térmico apresentado pela Figura 3.6, mostra que a realização dos sucessivos passes leva a um aumento na temperatura das placas. Dessa forma, para evitar o sobreaquecimento foram realizados resfriamentos com jato de ar comprimido quando a temperatura se aproximava da temperatura de interpasse (150 °C).



Figura 3.5: Montagem realizada para o monitoramento da temperatura de interpasse.

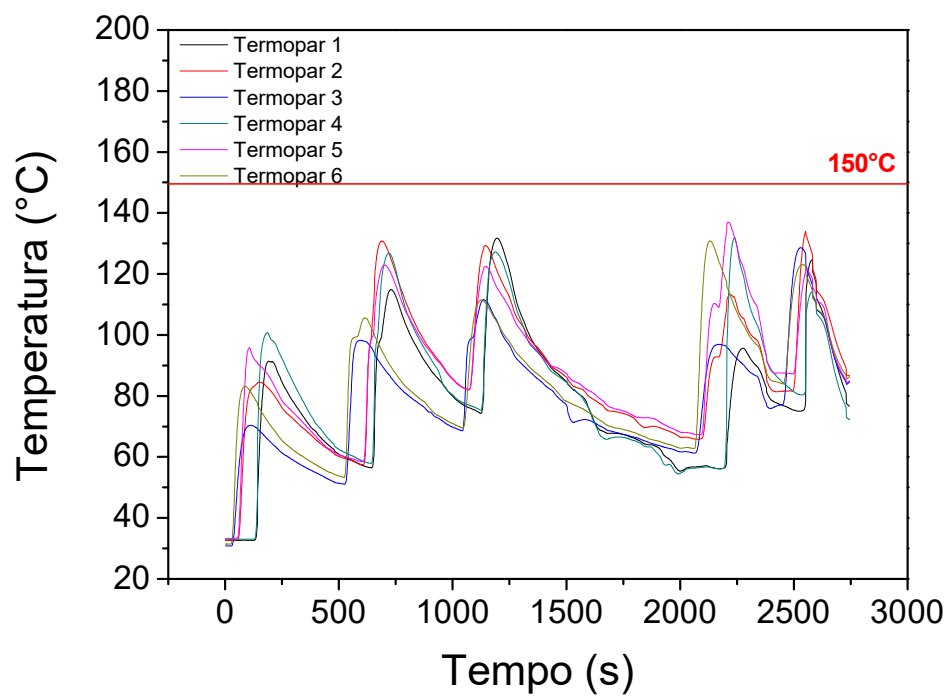


Figura 3.6: Perfil térmico obtido durante o processo de soldagem.

3.2.1. Tratamento térmico após soldagem.

Após a soldagem, as placas soldadas de 5A e 6A foram submetidas ao tratamento térmico conforme especificado pela norma ASTM A890/A890M (2013). Porém para avaliar a condição com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS) fez-se um corte transversal em relação ao cordão de solda, fornecendo assim duas regiões idênticas para análise. Uma das metades foi submetida ao tratamento térmico na temperatura de 1140 °C por 4 h com posterior resfriamento em água (Figura 3.7). A outra metade não foi submetida a nenhum tratamento térmico posterior.

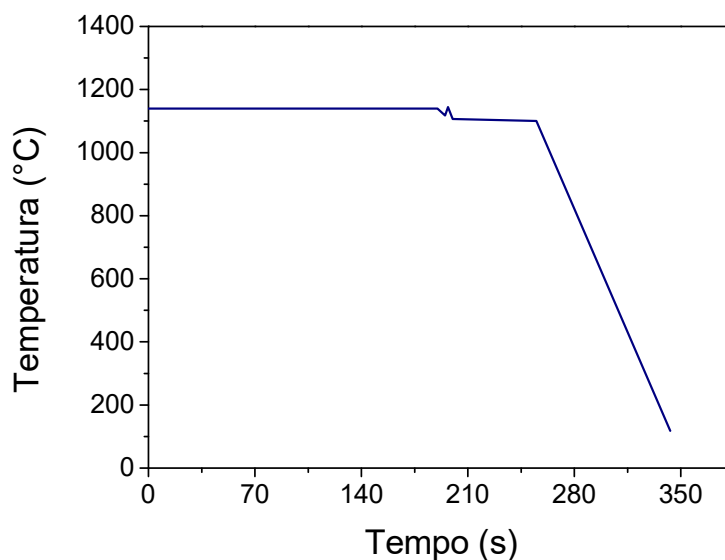


Figura 3.7: Tratamento térmico realizado após a soldagem das placas dos aços 6A e 5A.

3.3. Métodos utilizados para a caracterização dos materiais

Os ensaios para caracterização das juntas soldadas foram realizados em diferentes locais, dentre eles o Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano em Campinas/SP, que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM e nos laboratórios da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM – UNICAMP).

3.3.1. Caracterização microestrutural

Para a observação da microestrutura da peça soldada foi necessária a preparação da superfície a fim de eliminar riscos e imperfeições. As amostras foram retiradas na seção transversal, em relação à direção de soldagem (DS), conforme ilustrado pela Figura 3.8.

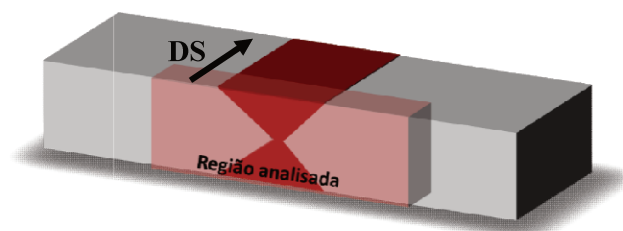


Figura 3.8: Local de retirada das amostras de metalografia. DS = Direção de soldagem.

Inicialmente as amostras foram preparadas utilizando uma sequência de lixas de granulometrias de 180 a 1200 meshes. Posteriormente foram polidas com pasta diamantada de granulometrias: 6; 3 e 1 μm .

O ataque eletroquímico foi realizado utilizando um equipamento da marca Struers, modelo Lectropol-5, usando soluções de 10 % de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio dissolvidas em água destilada, tensão de 3 V. O tempo necessário para o ataque foi de aproximadamente, 15 s por amostra. Em seguida as amostras foram lavadas com água e álcool etílico e secas em ar quente.

As análises microestruturais foram realizadas em um microscópio ótico da marca Axiovert 40 Met, com luz polarizada, pertencente à SULZER BRASIL S.A. DIVISÃO FUNDINOX e pelo microscópio da marca Zeiss, modelo Axio pertencente ao LNNano/CNPEN. O registro das imagens foi feito por meio de uma câmera digital da marca Zeiss, modelo AxioCam ICc 5, conectado ao software Axiovision 4.8.2.

Análises mais detalhadas das estruturas formadas nas amostras soldadas foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas foram realizadas em um microscópio marca Zeiss, modelo EVO-MA15 pertencente ao DEMM/FEM/Unicamp e no microscópio FEI Quanta 650 pertencente ao LNNano/CNPEN.

3.3.2. Análise química por Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS

A técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada para avaliar a composição química das fases presentes nas amostras sem e com tratamento térmico após soldagem. Esta consiste em uma microanálise de difração de raios X, porém é considerada semiquantitativa, uma vez que para partículas pequenas existe uma imprecisão devido a interação feixe/amostra e para elementos com baixo número atômico (CULLITY, 2014), como é o caso do nitrogênio a quantificação não é possível. O detector EDS utilizado é da marca OXFORD, modelo X-Max acoplado ao MEV marca Zeiss, modelo EVO-MA15 pertencente ao DEMM/FEM/Unicamp. A aquisição dos dados foi feita pelo software INCA.

3.3.3. Difração de raios X

Para complementar a caracterização das fases presentes nos materiais foram feitas análises de difração de raios X. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia). O equipamento utilizado foi da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO MRD XL System. As análises foram feitas utilizando fonte de cobalto ($\text{CoK}_{\alpha 1}$) com comprimento de 1,789 Å, fonte de 40 kV, corrente de 45 mA e velocidade de varredura de 1 °/min. Os principais parâmetros estão descritos na Tabela 3.3. A identificação das fases foi feita por comparação dos picos obtidos com as fichas cristalográficas do *International Centre for Diffraction Data*.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados para as análises de difração de raios-X.

Tipo de radiação	Cobalto
Tensão (kV)	40
Corrente (mA)	45
Ângulo (2θ)	10 - 130
Passo (2θ)	0,02°
$\text{K}\alpha 1$ (Å)	1,78901
Altura e largura do feixe (mm)	6 - 1

3.3.4. Quantificação de fases

Além dos registros das microestruturas dos materiais foram feitas as quantificações de fases presentes. Foram utilizadas, no mínimo, 10 imagens com magnificação de 200x de cada amostra, selecionadas de forma aleatória. Esta análise foi realizada no metal de base (MB) sem e com tratamento térmico de solubilização e na zona fundida (ZF) sem e com tratamento térmico após soldagem (TTPS).

A quantificação foi realizada conforme norma ASTM E1245 (2016) utilizando o software Axiovision 4.8.2 da Zeiss sendo que este utiliza a diferença de contraste entre as fases para calcular a área que cada uma ocupa na imagem. A seguir, a Figura 3.9 exemplifica como o software faz a separação das fases e as quantifica.

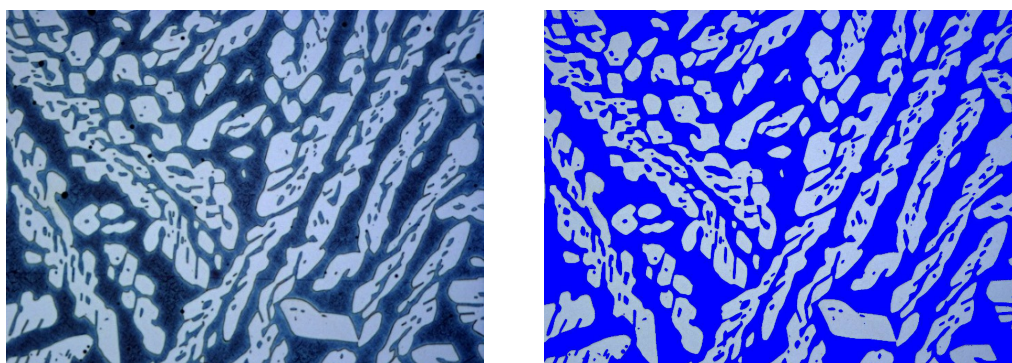


Figura 3.9: Exemplo de quantificação de fases por área realizado conforme norma ASTM E 1245 (2016) obtida por meio do software Axiovision 4.8.2 da Zeiss.

3.3.5. Ensaios eletroquímicos

Um desafio enfrentado neste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia adequada para a realização de ensaios de corrosão em temperaturas elevadas.

Atualmente os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica são padronizados pela norma ASTM G61 (2014). Entretanto neste trabalho não foi possível seguir esta norma devido a diversos fatores, dentre eles a temperatura, a concentração de íons cloretos no eletrólito, o eletrodo de referência, etc. Durante o levantamento bibliográfico também foi verificado uma grande variação de montagens experimentais. Dessa forma foram realizados

testes preliminares para se verificar as melhores condições para a realização dos ensaios de corrosão a quente.

3.3.5.1. Configuração da célula eletrolítica.

A norma ASTM G61 (2014) recomenda a utilização de uma célula eletrolítica conforme especificada pela norma ASTM G5 (2014) (Figura 3.10). Entretanto a norma ASTM G61 permite a utilização de outros tipos de células desde que seja igualmente adequada (Item 4.1 da norma ASTM G61).

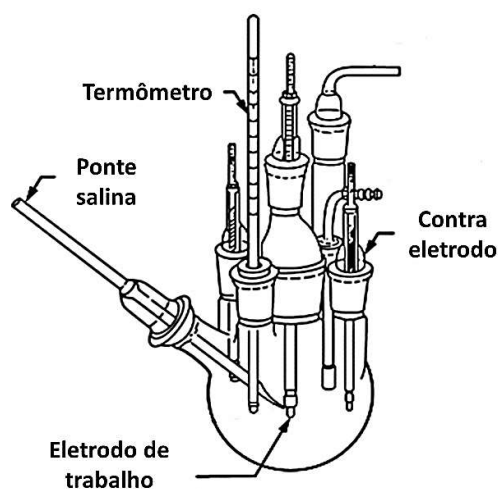


Figura 3.10: Diagrama esquemático da célula utilizada para a realização de polarização conforme norma ASTM G61 (2014). Imagem adaptada da norma ASTM G5 (2014).

Neste trabalho foram realizados testes com duas configurações de célula. A configuração 1 (Figura 3.11) composta de um becker com, aproximadamente, 300 ml de solução onde foram introduzidos o eletrodo de referência, o contra eletrodo, o eletrodo de trabalho e um termômetro. Neste caso o eletrodo de trabalho (amostra) foi conectado a um fio de cobre e embutido a frio em resina. O aquecimento do sistema foi feito em um banho maria.

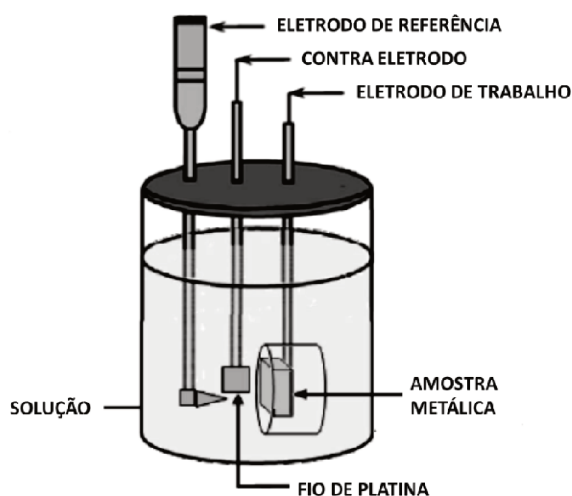


Figura 3.11: Representação esquemática da célula eletroquímica na configuração 1(CHAVES, 2013).

Na configuração 2 (Figura 3.12) o eletrodo de trabalho foi posicionado na parte inferior externa a célula, sendo a área de exposição de $0,25 \text{ cm}^2$ delimitada por uma fita de galvanoplastia da marca 3M, visando evitar processos de corrosão por fresta. O aquecimento da célula foi feito pela circulação (na região encamisada da célula) da água aquecida pelo banho maria utilizando uma bomba submersa.

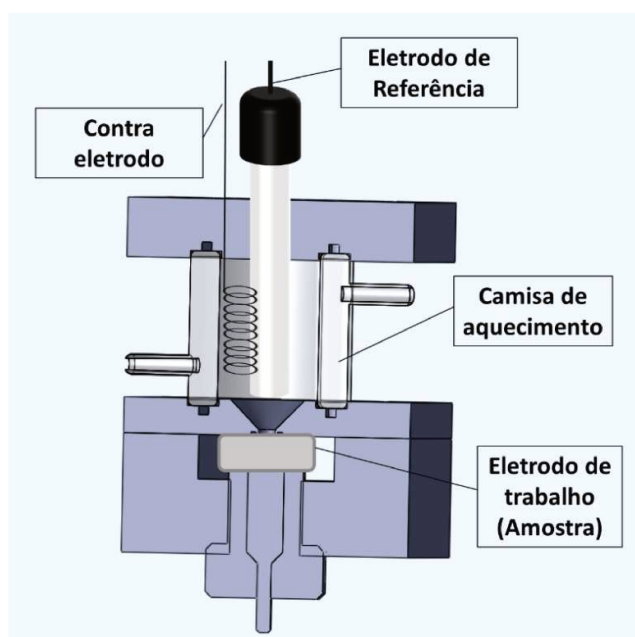


Figura 3.12: Desenho esquemático em corte da célula eletroquímica na configuração 2.

Portanto, tendo em vista as duas configurações possíveis para a realização dos ensaios de polarização, testes foram realizados em amostras de metal de base do aço 6A com tratamento térmico de solubilização a temperatura de 85 °C e solução aerada com concentração de íons cloretos de 50 g/L. Primeiramente, foi feito o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 1h. Em seguida, a polarização potenciodinâmica foi realizada com uma taxa de varredura de 1mV/s, iniciando em -0,6 V em relação ao OCP e potencial de retorno de 1,2 V.

Pela Figura 3.13, fica evidente que as diferentes configurações de células influenciam nos resultados obtidos. Para a configuração 1, com a amostra embutida sem fita, é possível observar grande instabilidade na medida e um potencial de pite de aproximadamente 550 mV, enquanto com a configuração 2 a curva é mais estável e o potencial de pite 960 mV.

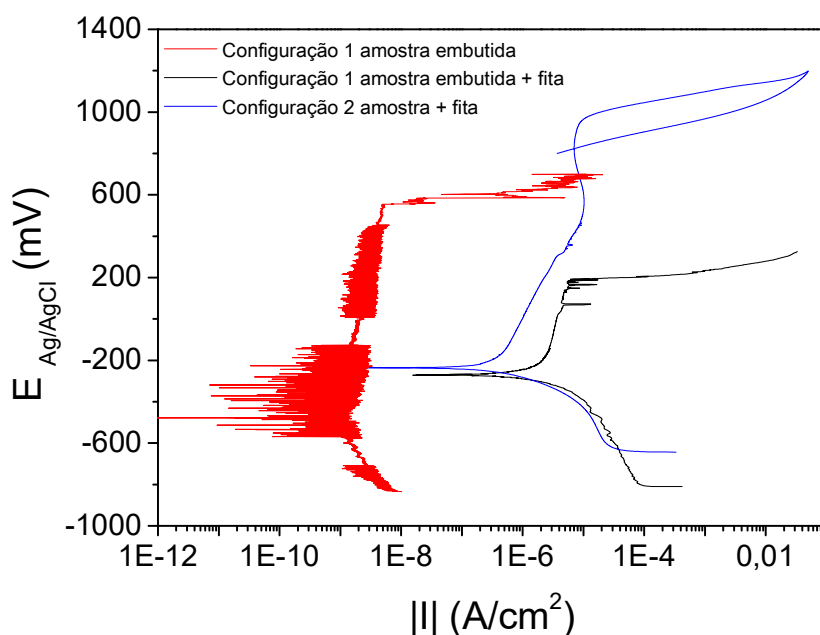


Figura 3.13: Curvas de polarização realizadas em duas configurações de células diferentes para o aço 6A com tratamento térmico de solubilização na temperatura de 85°C e concentração de íons cloretos de 50g/L.

Pelo aspecto macroscópico das amostras após o ensaio de corrosão apresentados na Figura 3.14, observa-se que a amostra ensaiada na configuração 2 apresentou um processo de corrosão mais homogêneo, enquanto a amostra embutida ensaiada na configuração 1 o aspecto do ensaio evidencia um processo de corrosão menos intenso e heterogêneo, indicando

que o aumento da corrente observada a 550 mV, provavelmente, foi devido a frestas existente entre a amostra e a resina.

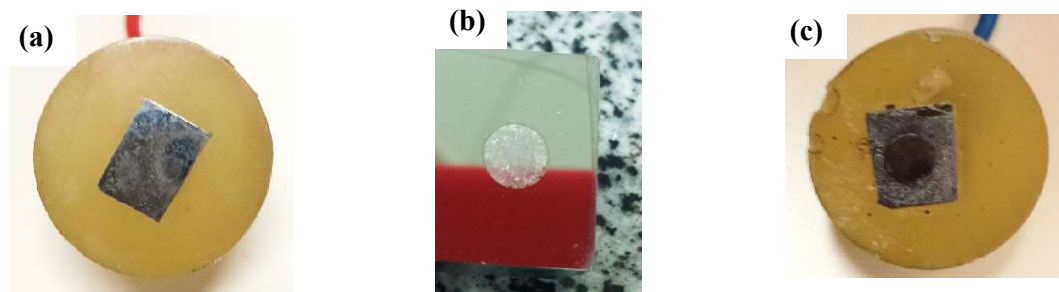


Figura 3.14: Aspecto macroscópico da região exposta ao eletrólito sendo (a) na configuração 1 com a amostra embutida, (b) na configuração 2 com a área da amostra delimitada por fita adesiva e (c) na configuração 1 com a amostra delimitada por fita adesiva. Aço 6A com tratamento térmico de solubilização na temperatura de 85°C e concentração de íons cloretos de 50g/L.

Na tentativa de reduzir o efeito de fresta na amostra embutida, realizou-se outro teste com a configuração 1, porém utilizando a fita de galvanoplastia para delimitar a área de exposição. A curva apresentada na Figura 3.13 mostra que a fita promoveu uma maior estabilidade na curva, porém o rompimento do filme ocorreu a 200 mV. Observando a amostra após o ensaio (Figura 3.14 (c)) fica evidente que a fita não foi capaz de evitar o processo de fresta.

Segundo reportado na literatura por NILSSON(1992) ,CHAIL e KANGAS (2016), a temperatura para formação de pite de aços inoxidáveis com a composição semelhante à dos aços inoxidáveis superduplex ASTM A890/A890M (2013) graus 5A e 6A (SAF 2507) está entre 75 e 85 °C. Dessa forma, os resultados obtidos com a configuração 2 foram os que apresentaram resultados mais próximos da literatura.

3.3.5.2. Influência do acabamento superficial da amostra

O acabamento superficial foi avaliado em amostras de metal de base (MB) grau 6A a 55 °C e concentração de cloretos de 50 g/L. Pelas curvas de polarização apresentadas pela Figura 3.15, observa-se que o acabamento superficial possui pouca influência no

comportamento das curvas. A norma ASTM G61 (2014) atualmente especifica acabamento superficial de lixa com granulometria 600, porém como a influência nos resultados foi pequena, neste trabalho foi utilizado acabamento com polimento de pasta diamantada 3 microns para melhorar a qualidade das imagens de MEV capturadas após os ensaios de corrosão.

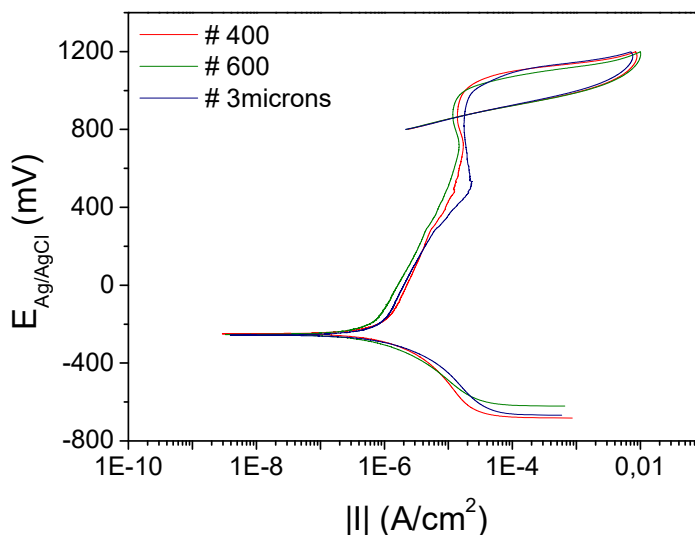


Figura 3.15: Curvas de polarização do aço 6A a 55°C em solução de 50 g/L com diferentes acabamentos superficiais.

3.3.5.2.1. Variação do potencial de eletrodo em relação à temperatura e à concentração de cloretos do eletrólito.

Quando um metal é introduzido numa solução aquosa, rapidamente há um rearranjo de cargas na solução e no eletrólito de forma a se atingir uma condição de equilíbrio, caracterizada pela formação da dupla camada, que é o arranjo de cargas e orientação de dipolos que constituem a interface entre o meio corrosivo e a superfície da amostra. Um metal que apresenta este tipo de comportamento quando introduzido em uma solução é definido como eletrodo.

Porém, para se medir o potencial da dupla camada de um material, é necessária a introdução de um outro terminal metálico no sistema, fato que provoca a formação de um novo eletrodo. Dessa forma, as medidas de potenciais obtidas nos ensaios de polarização são

sempre relativas a um outro eletrodo, denominado eletrodo de referência, que é caracterizado por ser um sistema estável e com potencial conhecido em determinado meio e temperatura em relação ao eletrodo de hidrogênio (potencial “zero”) (WOLYNEC, 2003).

Dessa forma, para os ensaios realizados a 55 °C foi necessário verificar se a temperatura alterava de forma significativa o potencial de referência do eletrodo Ag/AgCl.

Para isso foi montado em um becker um sistema a 25 °C com um eletrodo de calomelano saturado pois, nestas condições sabe-se que o potencial de referência deste eletrodo é de +0,242 V em relação ao eletrodo de hidrogênio. Em outro becker foi introduzido o eletrodo Ag/AgCl, mantido em diferentes temperaturas (25 e 55). Para a conexão dos dois sistemas utilizou-se uma ponte salina contendo a mesma solução dos beckers. A temperatura foi controlada por termômetros (Figura 3.16).

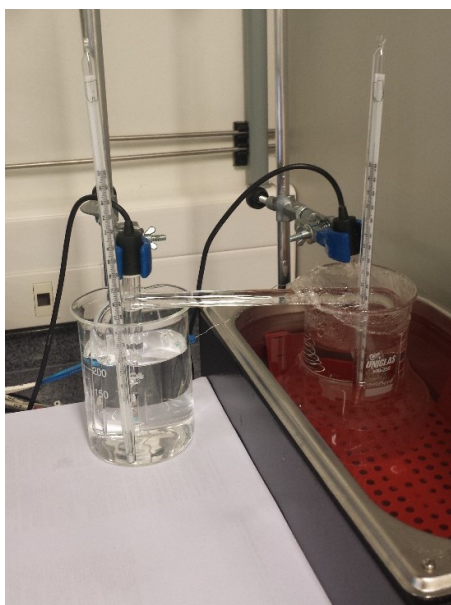


Figura 3.16: Sistema utilizado para a verificação do potencial de referência do eletrodo de Ag/AgCl em diferentes temperaturas e concentrações de íons cloretos em relação ao eletrodo de calomelano saturado a 25°C.

Na Figura 3.17 são apresentadas as curvas experimentais obtidas nas diferentes temperaturas e concentrações, enquanto na Tabela 3.4 são apresentados os valores quantitativos extraídos das curvas experimentais.

Primeiramente, observa-se que o eletrodo de Ag/AgCl apresentou boa estabilidade de medição mesmo nas temperaturas mais elevadas (55°C), mostrando-se adequado para os experimentos propostos. Avaliando as diferentes concentrações de solução observa-se que a

variação média nas diferentes temperaturas foi de, aproximadamente, 1 mV. Porém, considerando que a variação de potencial nos ensaios de polarização é maior que 1,5 V, esta pode ser considerada não significativa.

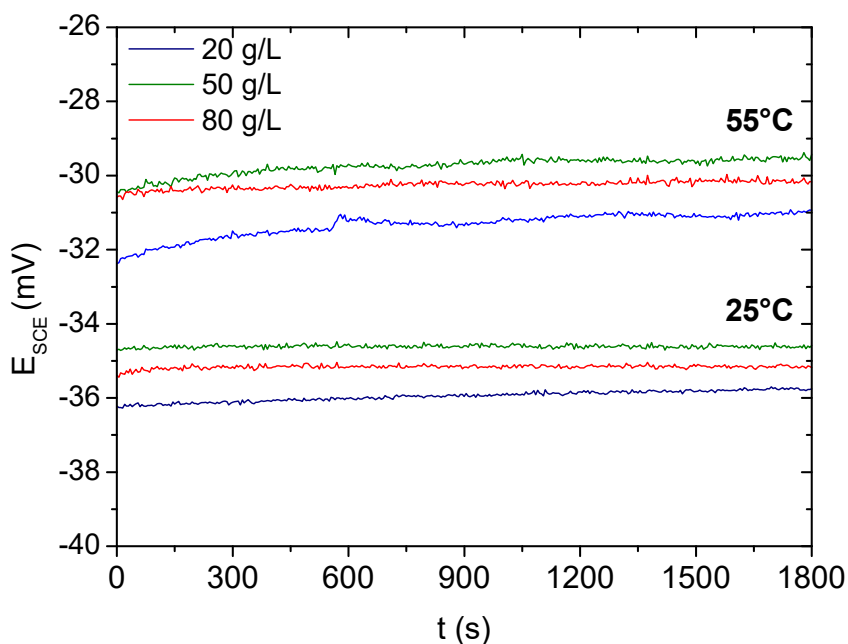


Figura 3.17: Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodo de Ag/AgCl nas temperaturas de 25 e 55 °C, nas concentrações de 20, 50 e 80 g/L.

Tabela 3.4: Diferença de potencial entre o eletrodo de calomelano a 25°C e o eletrodo de Ag/AgCl nas diferentes temperaturas e concentrações de cloreto na solução.

Temperatura (°C)	Concentração de cloretos (g/L)		
	20	50	80
25	-35,76 ± 0,03	-34,62±0,03	-35,15± 0,03
55	-31,02± 0,05	-29,54± 0,05	-30,15± 0,05

Avaliando o aumento da temperatura, a variação média de potencial entre 25 e 55 °C foi de 5 mV. Logo, pelos resultados obtidos pode-se concluir que o eletrodo de Ag/AgCl é um eletrodo de referência adequando para os ensaios propostos, porém para uma comparação mais adequada entre os resultados obtidos nas diferentes temperaturas, foi necessário realizar a correção dos resultados em 5mV para os ensaios a 55 °C.

3.3.5.3. Polarização potenciodinâmica cíclica.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados nas amostras de metal de base (MB) sem e com tratamento térmico de solubilização (TT) e nas amostras soldadas com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS). Utilizou-se como eletrólito soluções de água do mar sintética com diferentes teores de íons cloretos (20, 50 e 80 g/L) e duas temperaturas de ensaio: 25 e 55 °C. Estes parâmetros foram escolhidos para simular as condições de operação a qual os equipamentos, produzidos com os materiais em estudo, são submetidos.

Nas plataformas de petróleo, muitas vezes é necessário a injeção de água nos poços para aumentar a pressão do mesmo e arrastar para a plataforma o óleo contido no poço. Após este processo de injeção, a água é arrastada juntamente com o óleo e que após separação é reinjetada no poço a temperaturas próximas a 60 °C, esta água é denominada de água produzida. Dessa forma a faixa de 25 a 55°C é adequada para simular o processo de injeção e reinjeção da água produzida. Já a variação na concentração de íons cloretos é uma forma de tentar simular as diferentes profundidades onde são encontrados os lençóis petrolíferos, uma vez que a salinidade depende da profundidade onde os poços estão localizados (MARTINS, 2006).

As amostras para os ensaios eletroquímicos foram retiradas no sentido longitudinal (Figura 3.18), em relação à direção de soldagem (DS), de modo que a superfície analisada fosse a mesma que é exposta ao meio corrosivo no caso de um equipamento em operação. Essas amostras foram preparadas até lixa de granulometria 1200 e, posteriormente, polidas com pasta diamantada até 3 µm.

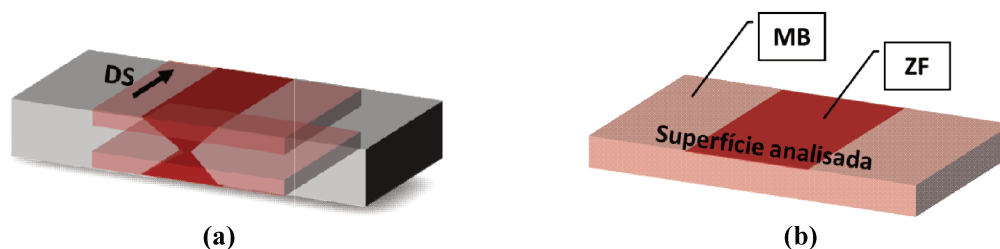


Figura 3.18: Representação esquemática(a) do local de retirada das amostras para os ensaios de corrosão e (b) amostra analisada.

Todas as análises foram realizadas no potenciostato da marca BioLogic, modelo SP-200, em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 3.12). Os eletrodos de Ag/AgCl e fio de platina foram utilizados como eletrodos de referência e contra eletrodo, respectivamente. Tanto o eletrodo de referência, quanto o potenciostato foram avaliados periodicamente para evitar possíveis erros de medição.

O eletrodo de trabalho foi a amostra em análise, sendo sua área de exposição limitada em $0,25 \text{ cm}^2$ por uma fita adesiva para galvanoplastia da marca 3M. Dessa forma, foi possível evitar regiões com defeitos macroscópicos presentes nas amostras e reduzir o efeito de corrosão por fresta.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram realizados com o objetivo de avaliar o processo de passivação do material, o potencial onde há a quebra do filme passivo devido a nucleação de pites (E_{pite}), a tendência de repassivação do material (E_{prot}) e a intensidade do processo corrosivo medida através da área da histerese (S) (Figura 3.19). As curvas foram medidas em solução aerada após 1 h de monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP), a taxa de varredura utilizada foi de 1 mV/s , iniciando em $-0,6 \text{ V}$ em relação ao OCP e potencial de retorno de $1,2 \text{ V}$. O potencial de pite (E_{pite}) foi considerado como a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. Após os ensaios de corrosão as amostras foram analisadas por MEV, marca Zeiss, modelo EVO-MA15 para caracterização do processo de corrosão em cada condição de ensaio. Para todas as condições estudadas foram realizadas pelo menos 3 medidas.

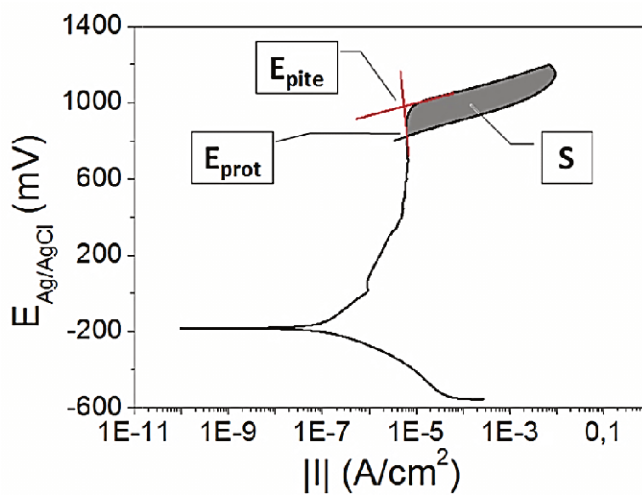


Figura 3.19: Exemplo da obtenção das variáveis analisadas em uma curva de polarização.

A Figura 3.20 apresenta a montagem utilizada nos ensaios de corrosão a quente. Para a realização dos ensaios a quente a água inicialmente foi aquecida em banho-maria e, com auxílio de uma bomba submersa, esta circulava para célula eletroquímica pela região encamisada. Quando a solução do mar sintética atingia a temperatura desejada (com uma margem de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) o monitoramento de OCP era iniciado.

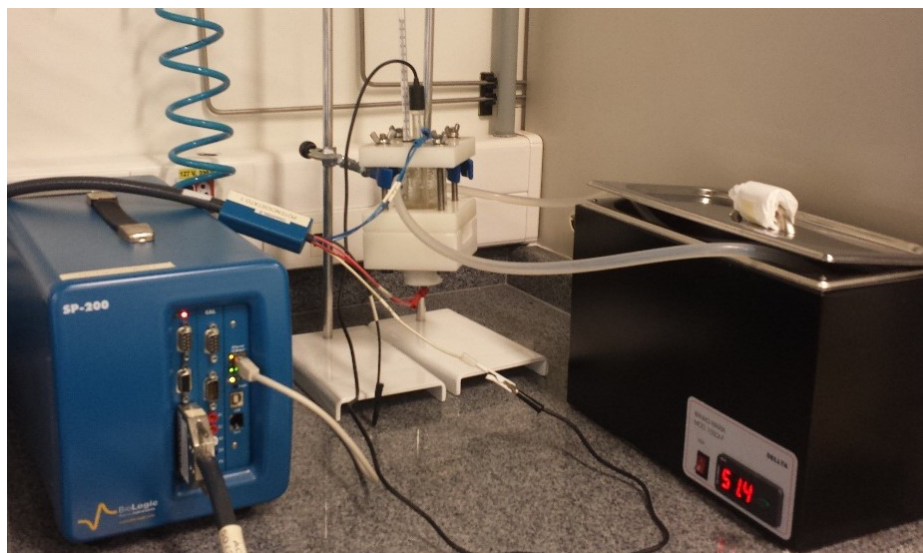


Figura 3.20: Sistema utilizado para a realização dos ensaios de corrosão.

3.3.5.4. Preparação do eletrólito – Água do mar sintética (ASTM D1141 (2013))

A água do mar sintética foi produzida conforme especificado pela norma ASTM D1141 (2013), onde são especificadas duas soluções estoques, conforme apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Composições químicas, em gramas (g), das soluções estoque utilizadas na preparação da água do mar sintética.

Concentração de Cloretos (g/L)	Solução estoque 1 (g)		
	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂
20	555,6	57,9	2,1
50	1389,0	144,8	5,3
80	2222,4	231,6	8,4

Concentração de Cloretos (g/L)	Solução estoque 2 (g)				
	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
20	69,5	20,1	10,0	2,7	0,3
50	173,8	50,3	25,0	6,8	0,8
80	278,0	80,4	40,0	10,8	1,2

Para a preparação de um litro de água do mar sintética, primeiramente dissolve-se em 800 ml de água destilada os componentes NaCl e Na₂SO₄ nas respectivas quantidades para cada concentração de íons cloretos (Tabela 3.6). Em seguida, foram adicionados 20 ml da solução estoque 1 e 10 ml da solução estoque 2. Por fim, a solução é transferida para um balão volumétrico de 1 L onde foi adicionada a água destilada até completar 1 L.

Tabela 3.6: Componentes e suas respectivas quantidades utilizadas para a preparação de um litro de água do mar sintética.

Componente químico	20 g/L	50 g/L	80 g/L
Água destilada	Completa 1 L	Completa 1 L	Completa 1 L
NaCl	30,66 g	61,32 g	122,64 g
Na ₂ SO ₄	5,16 g	10,32 g	20,64 g
Solução estoque 1	20 ml	20 ml	20 ml
Solução estoque 2	10 ml	10 ml	10 ml

Após a preparação das soluções, foi feito o controle de pH no equipamento marca Hanna Instruments, modelo HI 221, do Laboratório de Corrosão e Eletroquímica Aplicada localizado na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/Unicamp). A norma ASTM D1141 (2013) especifica que o pH das soluções estejam próximos de 8,2 podendo ser ajustados com uma solução de NaOH 0,1 M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização microestrutural.

4.1.1. Estrutura do metal de base.

A microestrutura do metal de base 6A sem tratamento térmico de solubilização revelada por meio de ataque eletrolítico com 10% NaOH está representada na Figura 4.1. Nas imagens observa-se as ilhas de austenita (γ) em branco envolvida pela ferrita (δ), com coloração acinzentada, e fase sigma precipitada preferencialmente na interface ferrita/austenita e no interior da ferrita.

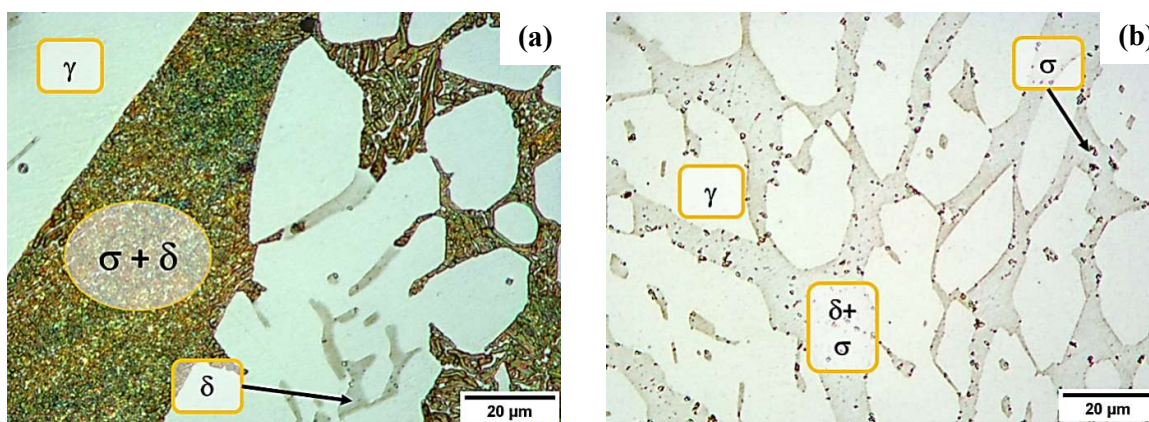


Figura 4.1: Microestruturas do metal de base 6A sem tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10% NaOH.

Na Figura 4.1 (a) é possível observar uma região onde grande parte da ferrita foi transformada em fase sigma. Segundo HSIEH (2012) a precipitação da fase sigma pode ocorrer de três formas, basicamente; nos grãos de austenita, na interface ferrita/austenita e nos grãos de ferrita. Pela Figura 4.1 (b), verifica-se que a região de interface ferrita/austenita e os grãos de ferrita são as regiões preferenciais de precipitação da fase sigma, pois regiões de contorno de grão apresentam maior energia livre e os grãos de ferrita possuem maior

concentração de cromo. Durante resfriamento contínuo, a fase sigma é formada na faixa entre 950 a 600 °C principalmente pela decomposição eutetóide da ferrita em austenita e sigma ($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$)(JIMENEZ, 2000).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.2, mostram mais detalhes da morfologia de bastonetes e rendilhada da fase sigma precipitada no metal de base após a solidificação em molde de areia.

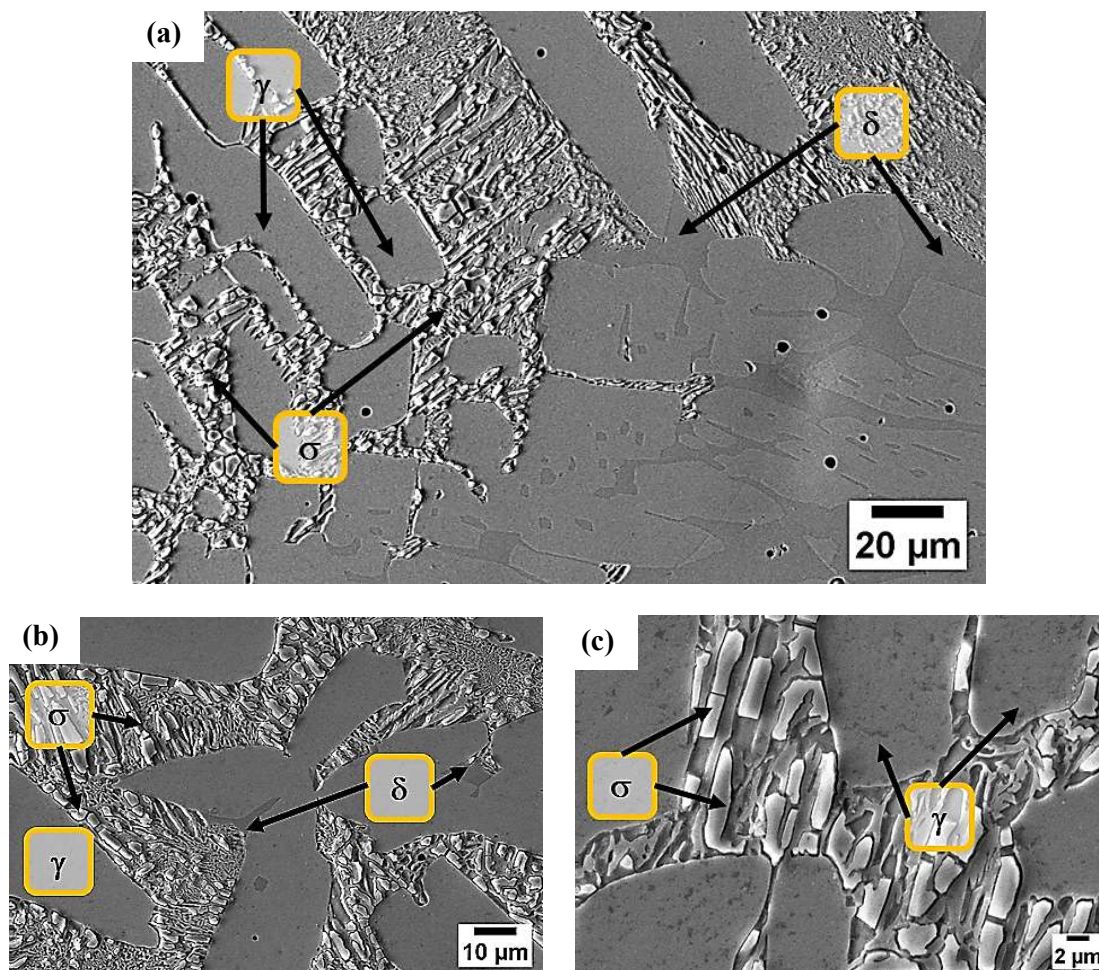


Figura 4.2: Microestruturas do metal de base 6A sem tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia eletrônica de varredura. Ataque eletrolítico com 10 % NaOH.

A remoção de fases deletérias, conforme recomendado pela norma ASTM A890/A890M (2013), é realizada através de um tratamento térmico de solubilização após a etapa de solidificação em molde de areia. As imagens da Figura 4.3 (a) e (b) apresentam as microestruturas dos metais de base 5A e 6A, respectivamente, após a realização do tratamento

térmico de solubilização. Pelas imagens é possível verificar que a austenita secundária foi eliminada observando-se assim apenas a presença da matriz ferrítica, em azul, e a austenita com formato arredondado, em branco.

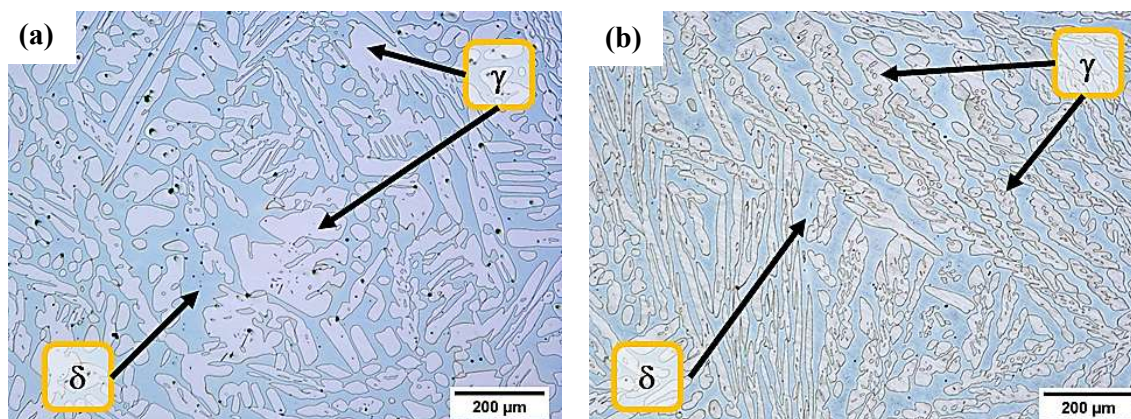


Figura 4.3: Microestrutura dos aços (a) 5A e (b) 6A com tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10% NaOH.

Análises por difração de raios X, realizadas para os metais de base 5A e 6A encontram-se representadas nas Figura 4.4 e Figura 4.5, sendo (a) sem tratamento térmico de solubilização e (b) com tratamento térmico de solubilização. Em ambos os aços na condição sem tratamento térmico de solubilização foi verificada a presença de picos de fase sigma com estrutura cristalina tetragonal(YAKEL, 1983). Após tratamento térmico nos difratogramas dos aços 5A e 6A são detectados apenas picos característicos das fases ferrita e austenita como mostrado nas Figura 4.4(b) e Figura 4.5 (b).

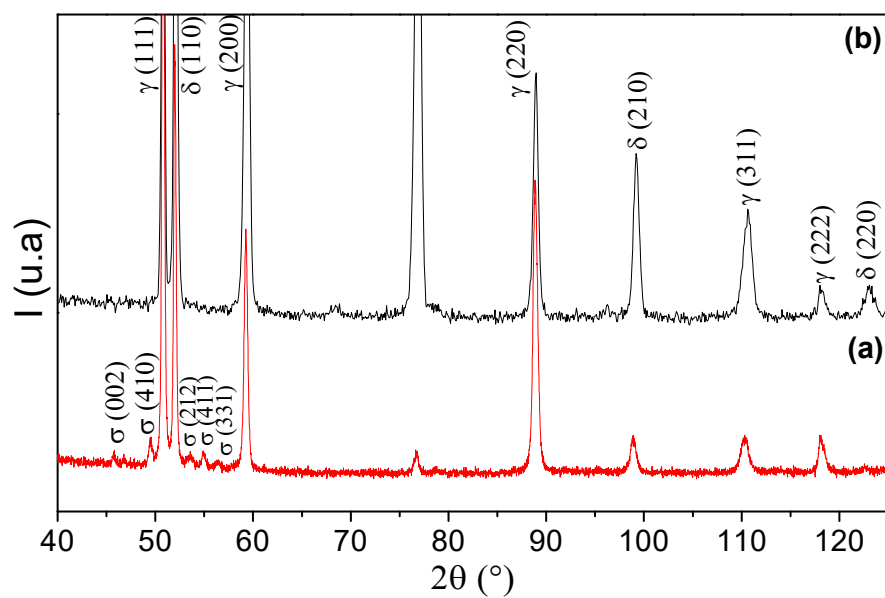


Figura 4.4: Difratoigramas do metal de base 5A (a) sem tratamento térmico de solubilização e (b) com tratamento térmico de solubilização.

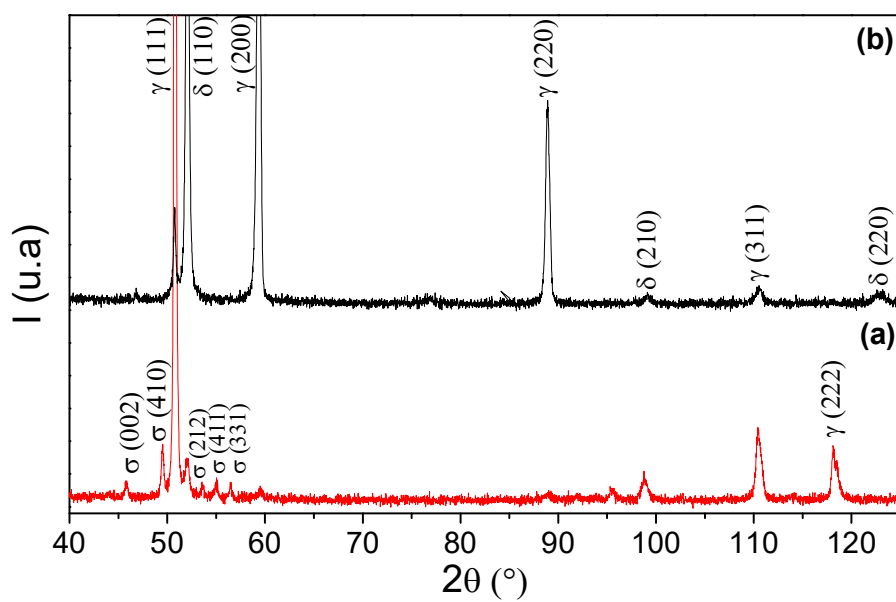


Figura 4.5: Difratoigramas do metal de base 6A(a) sem tratamento térmico de solubilização e (b) com tratamento térmico de solubilização.

Apesar da eliminação dos picos característicos da fase sigma, apenas a análise de difração de raios X não é suficiente para afirmar que o tratamento térmico foi de fato eficiente, uma vez que esta técnica possui limitações na detecção de fases em até 3% em volume. Contudo, as imagens da Figura 4.6 mostram que a eliminação da fase sigma foi efetiva em ambos os aços, uma vez que foram apenas observadas a presença das ilhas de austenita e a matriz ferrítica.

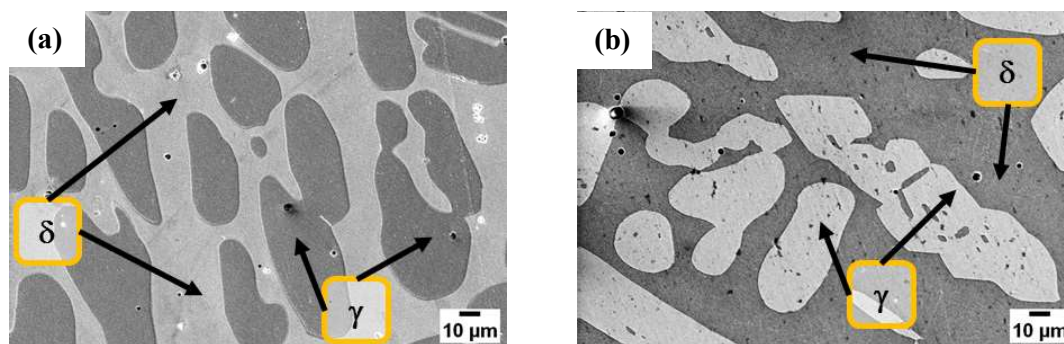


Figura 4.6: Microestruturas do metal de base (a) 5A e (b) 6A com tratamento térmico de solubilização obtida por microscopia eletrônica de varredura. Ataque eletrolítico com 10 % NaOH.

Por análise de EDS foi possível observar, conforme já é reportado na literatura (CHARLES, (1991) e CHEN, (2001)), uma maior concentração de cromo e molibdênio presentes na fase sigma, quando comparada com a ferrita e a austenita. Na Figura 4.7 tem-se identificado os locais onde foram feitas as análises composicionais do metal de base 6A, sendo (a) sem o tratamento térmico de solubilização (TT) e (b) com o tratamento térmico de solubilização. A variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base 6A estão apresentados na Figura 4.8. Os valores numéricos estão apresentados no Apêndice A.

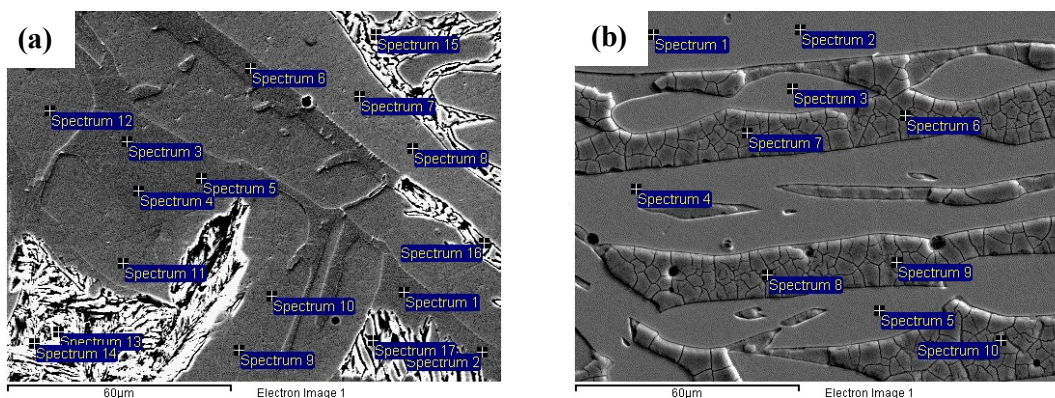


Figura 4.7: Caracterização composicional do metal de base 6A (a) sem tratamento térmico de solubilização (TT) e (b) com tratamento térmico de solubilização por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Valores numéricos no Apêndice A.

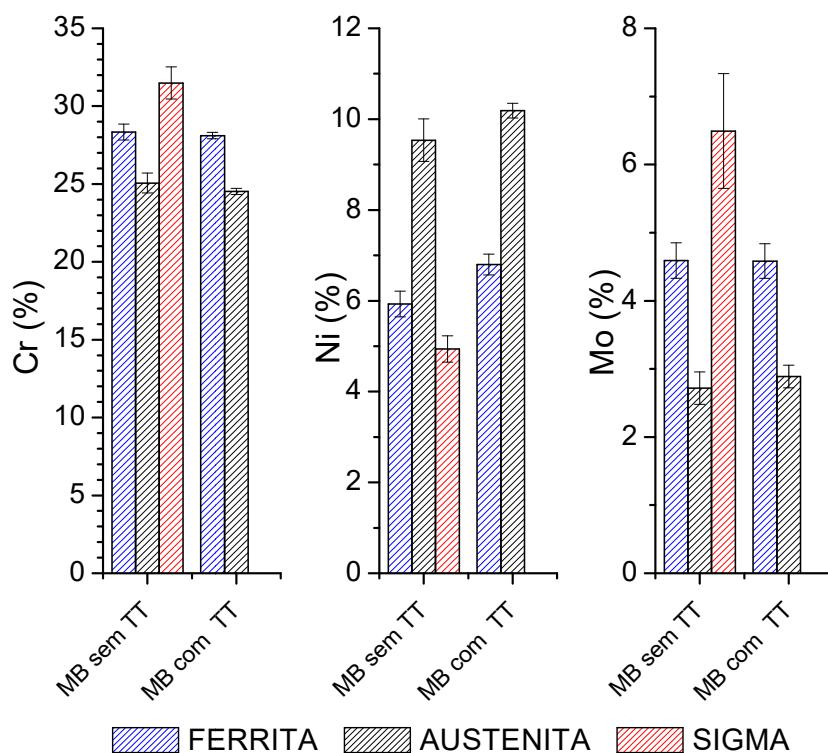


Figura 4.8: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base(MB) do aço 6A sem e com tratamento térmico de solubilização (TT).

A maior concentração de cromo e molibdênio na fase sigma causa um empobrecimento localizado desses elementos na matriz ferrítica, reduzindo a resistência a corrosão nestes locais como também observado por LOPEZ (1999) e DUNDAS (1985). Na imagem (a) da Figura 4.7 fica evidente que o ataque ocorreu mais intensamente na interface

entre a fase sigma e a ferrita, do que da interface entre a ferrita e a austenita, fato que pode indicar uma heterogeneidade no filme passivo devido a presença de regiões empobrecidas em cromo.

Além da presença de fases deletérias, outro parâmetro importante para garantir uma boa performance dos aços inoxidáveis é o balanço entre as fases ferrita e austenita, conforme discutido anteriormente. Trabalhos como o realizado por GUO, (2016), DENG, (2010) e HA, (2014) indicam que melhores propriedades de corrosão são obtidas quando a relação ferrita e austenita está próxima a 50/50. Na Figura 4.9 são apresentados graficamente a fração volumétrica das fases nos metais de base 5A e 6A sem e com tratamento térmico de solubilização. Os valores obtidos estão listados na Tabela 4.1.

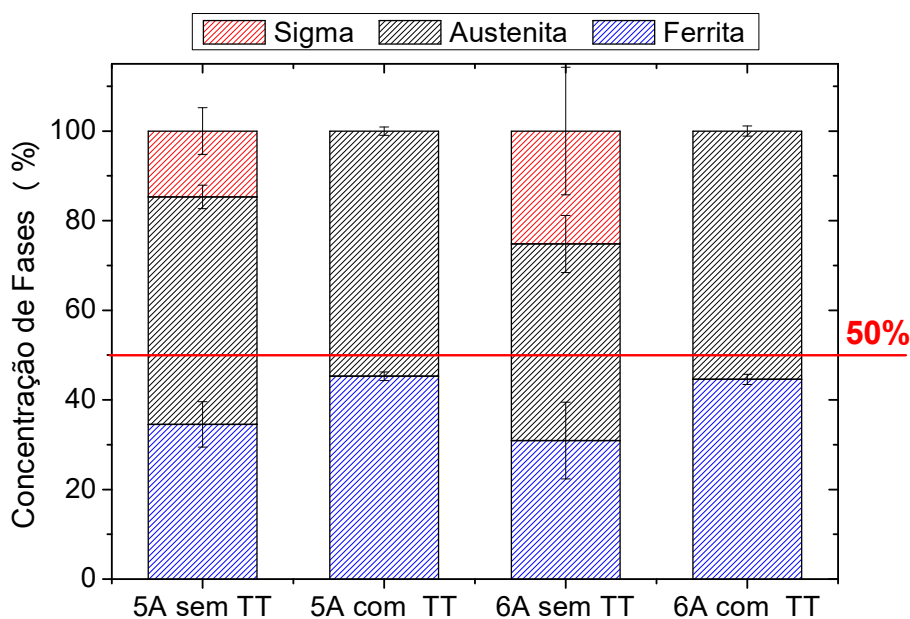


Figura 4.9: Fração de fases do aço 5A e 6A nas condições sem e com TTPS.

Tabela 4.1: Fração volumétrica média das fases. Resultados obtidos via imagem de microscopia ótica.

	5A			6A		
	Ferrita	Austenita	Sigma	Ferrita	Austenita	Sigma
STT	35 ± 5	51 ± 3	15 ± 5	31 ± 9	44 ± 6	25 ± 14
CTT	45 ± 1	55 ± 1	-	45 ± 1	55 ± 1	-

Nos metais de base sem tratamento térmico observou-se uma grande quantidade de fase sigma em ambos os aços. O grande desvio padrão obtido nesta é devido a distribuição heterogênea da fase sigma na estrutura. Pela relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , a fração volumétrica de ferrita calculado para o aço 5A foi de 31%, enquanto para o aço 6A foi de 25,5%, ficou próxima da obtida pela análise de imagens. O aço 5A apresentou maior teor médio de ferrita que o aço 6A, este comportamento é coerente com a estimativa obtida pela relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , pois a relação calculada pela composição química do 5A foi maior que a do 6A, indicando que o 5A tem maior tendência a estabilização de ferrita que o aço 6A. Após o tratamento térmico do metal de base as frações de ferrita e austenita atingiram valores próximos a 50 % em ambos os aços.

4.1.2. Estrutura das soldas

As Figura 4.10 e 4.11 apresentam os aspectos macroscópicos das soldas dos aços 5A e 6A, respectivamente, sem tratamento térmico após a soldagem (TTPS) e duas micrografias, sendo (a) a região de interface (INT) entre metal de base e zona fundida e (b) uma região de zona fundida (ZF).

Pelas micrografias das Figuras 4.10 e 4.11 (a) é possível observar a diferença na morfologia da austenita precipitada no metal de base e na zona fundida, sendo esta causada principalmente pela influência das taxas de resfriamento. Diferentemente do metal de base, que o processo de solidificação ocorre dentro do molde (resfriamento mais lento), na zona fundida (ZF) as taxas de resfriamento são muito elevadas, promovendo a precipitação de austenita primária com morfologia de *Widmanstätten* e austenita intragranular. Na ZF de ambos os aços (Figuras 4.10 e 4.11 (b)) além da ferrita e da austenita primária, observa-se a presença de austenita secundária (γ_2), que segundo RAMIREZ(2001), esta é formada no reaquecimento de uma ferrita metaestável, que foi gerada anteriormente, por um resfriamento rápido. Em soldagem multipasses este tipo de ciclo térmico ocorre principalmente na deposição de um passe sobre o outro, por isso nas Figuras 4.10 e 4.11 (b) é possível observar a austenita secundária concentrada e em regiões que, provavelmente, são regiões de interpasses.

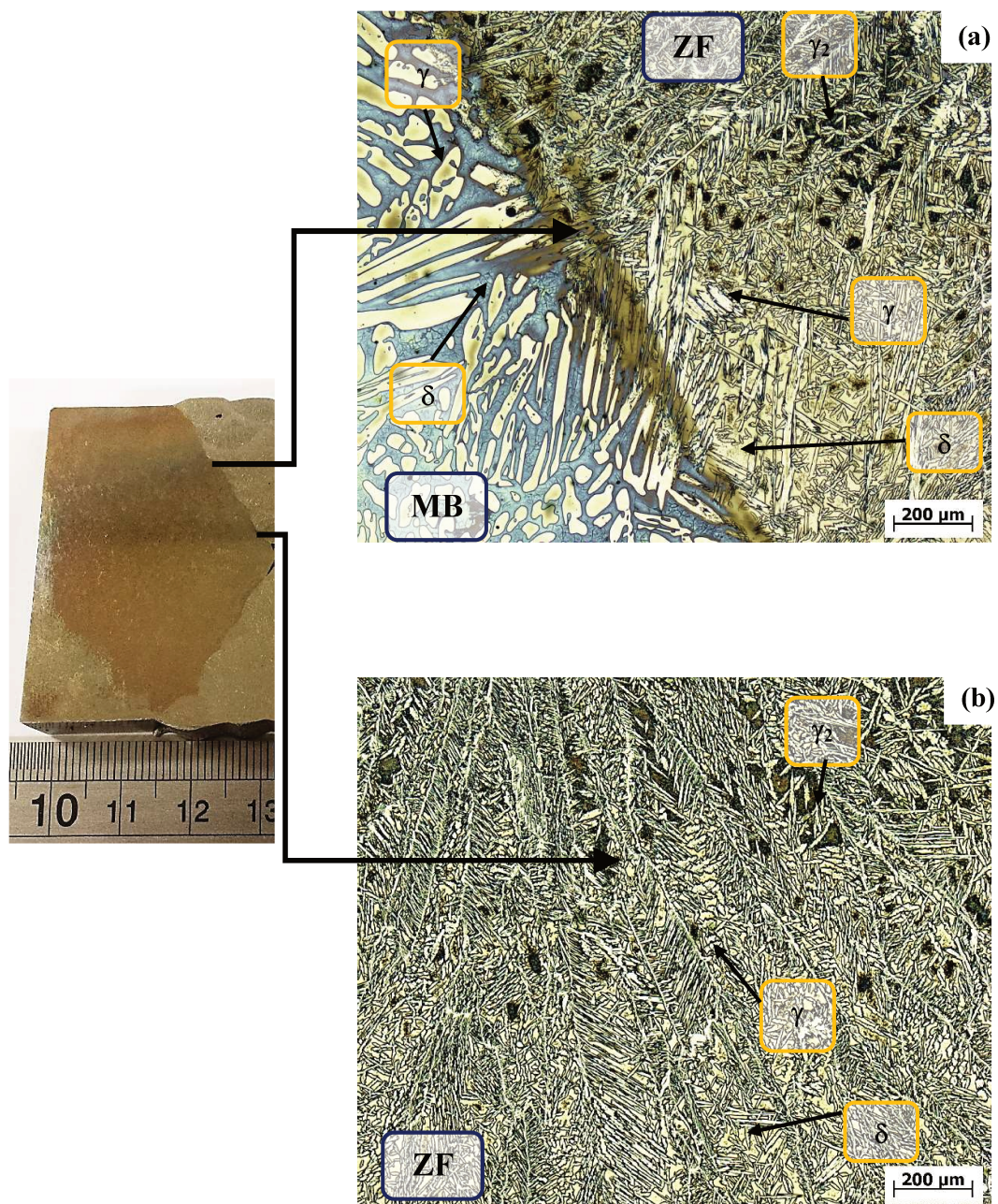


Figura 4.10: Microestruturas da solda no aço 5A na região (a) de interface e (b) de zona fundida sem TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10 % KOH.

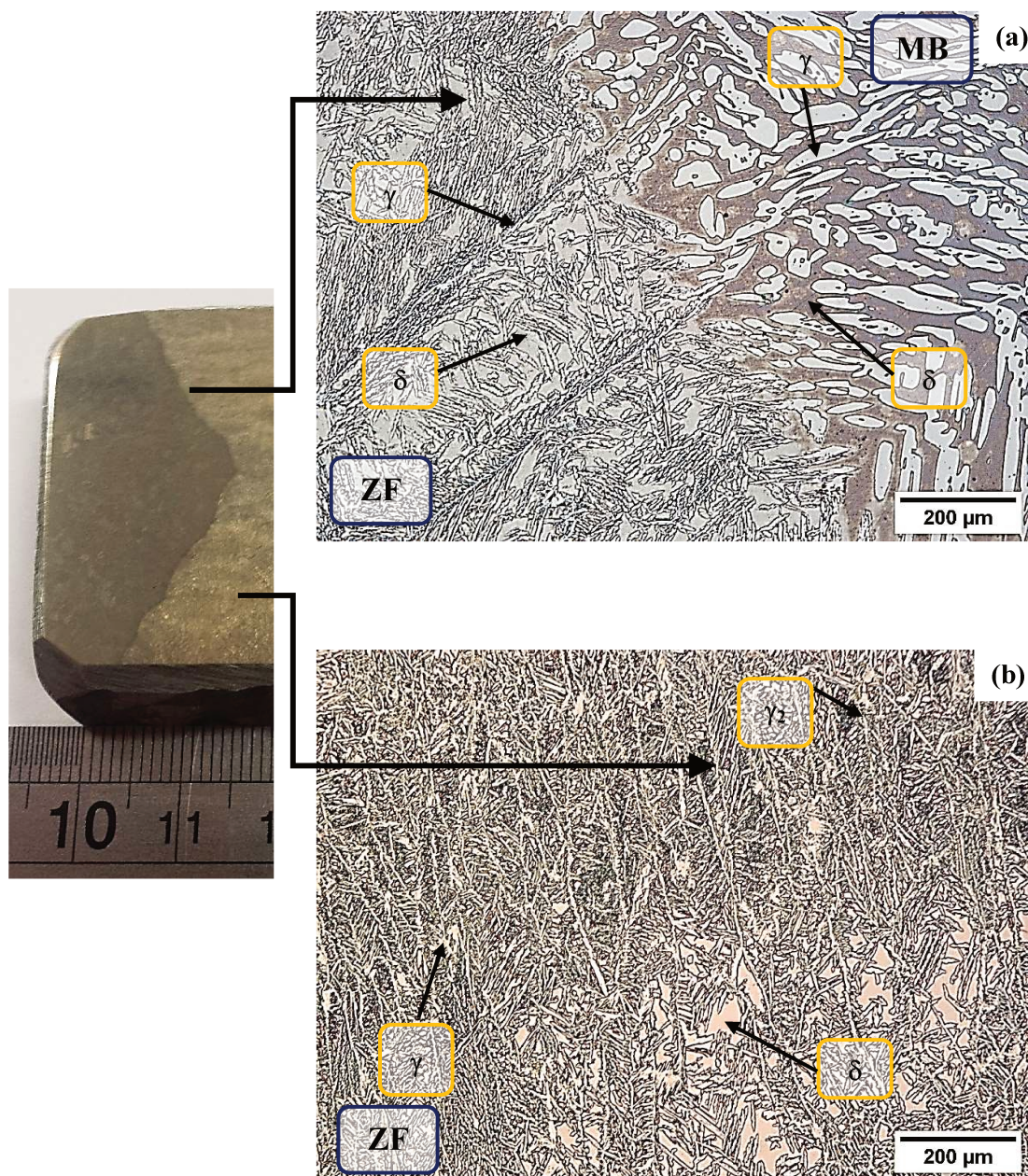


Figura 4.11: Microestruturas da solda no aço 6A na região (a) de interface e (b) de zona fundida sem TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico com 10 % NaOH.

A Figura 4.12 apresenta com maior detalhe a morfologia da austenita secundária em finas partículas localizadas no interior dos grãos de ferrita.

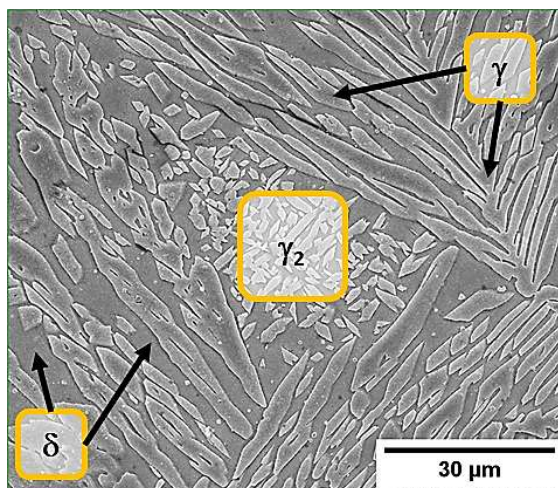


Figura 4.12: Zona fundida sem TTPS das placas soldadas de 6A obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10% NaOH. Em destaque a presença de austenita primária (γ_1) e austenita secundária (γ_2) e ferrita (δ).

A austenita secundária, segundo NILSSON, (1993), apresenta composição química com maiores teores de níquel e menor teor de cromo, molibdênio e nitrogênio. Para complementar a caracterização da austenita secundária (γ_2) na microestrutura da zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), foram feitas análises de EDS na zona fundida (ZF) das placas de 6A soldadas pelo eletrodo Zeron[®] 100 (Figura 4.13)

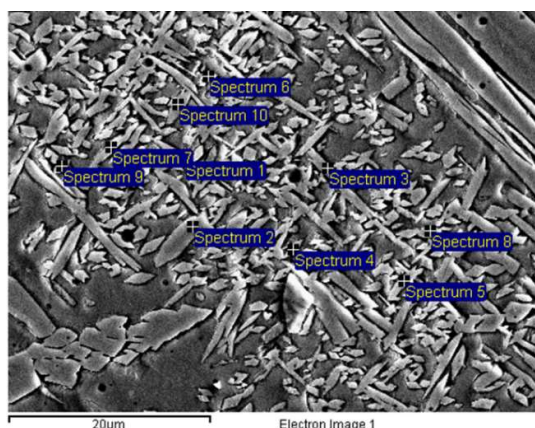


Figura 4.13: Caracterização composicional da austenita secundária na zona fundida sem TTPS das placas soldadas de 6A obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Na Figura 4.14 é possível observar graficamente a variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio na austenita secundária. Os valores numéricos estão apresentados no Apêndice A.

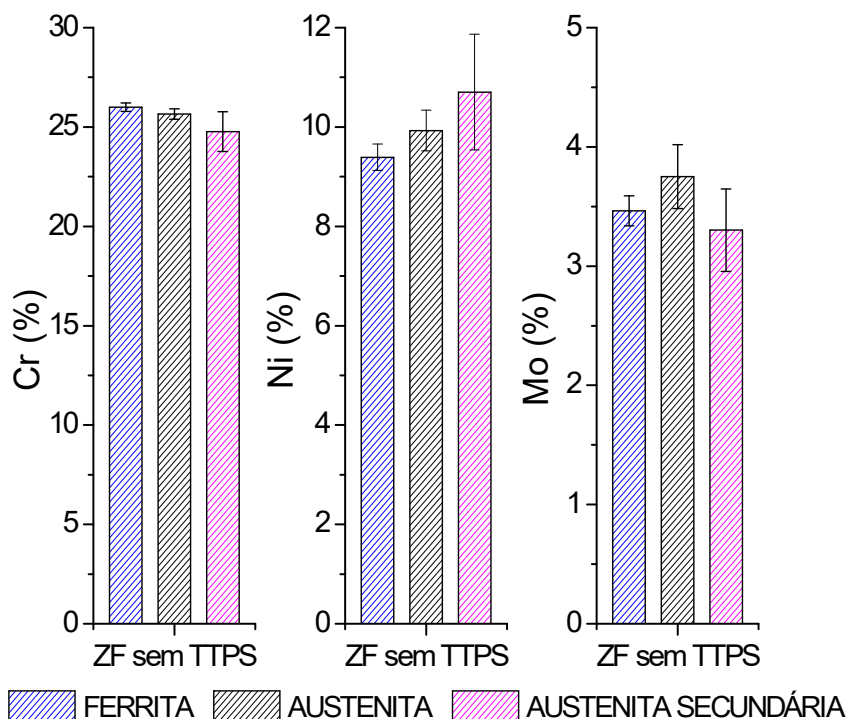


Figura 4.14: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio na austenita secundária presente na zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (TTPS) das placas soldadas de 6A.

Devido ao pequeno tamanho das partículas da austenita secundária, as análises de EDS desta fase são menos precisas que as da ferrita e austenita, porém os valores médios indicam uma tendência da austenita secundária apresentar menores teores de cromo e molibdênio e maior teor de níquel. O nitrogênio não foi medido, pois a técnica de EDS não é recomendada para a quantificação de elementos com baixo peso atômico. Estes resultados em conjunto com as análises microestruturais confirmam a presença da austenita secundária na estrutura.

O trabalho desenvolvido por NILSSON, (1993) mostrou que em amostras contendo austenita secundária apresentaram uma redução de 12 °C na temperatura crítica de pite, quando comparada com uma amostra sem esta fase. GENG, (2015), mostrou que a ZTA foi a região mais crítica para a corrosão por pite, devido a alteração no balanceamento entre a

quantidade de ferrita e austenita e a tendência a formação de fases deletérias, como a austenita secundária e nitretos de cromo.

A Figura 4.15 apresentaem detalhe a região de interface do aço 6A, onde é possível observar apenas austenita secundária, sendo esta a única fase deletéria identificada na interface MB/ZF e zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (TTPS) de ambos os aços.

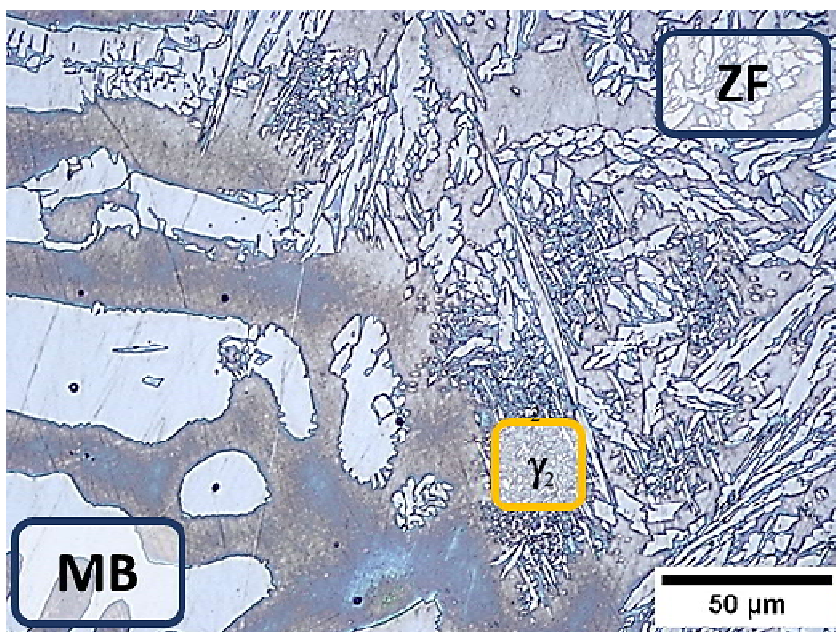


Figura 4.15: Aço 6A na região de interface sem TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10 % NaOH.

As Figura 4.16 e 4.17 apresentam os aspectos macroscópicos das amostras dos aços 5A e 6A, respectivamente, com tratamento térmico após a soldagem (TTPS) e duas micrografias, sendo (a) a região de interface (INT) entre metal de base e zona fundida e (b) uma região de zona fundida (ZF). Pelas micrografias fica evidente que o tratamento térmico foi eficiente na dissolução da austenita secundária e tornou a morfologia das fases mais homogênea. A austenita da zona fundida (ZF) se apresenta mais refinada que austenita do metal de base.

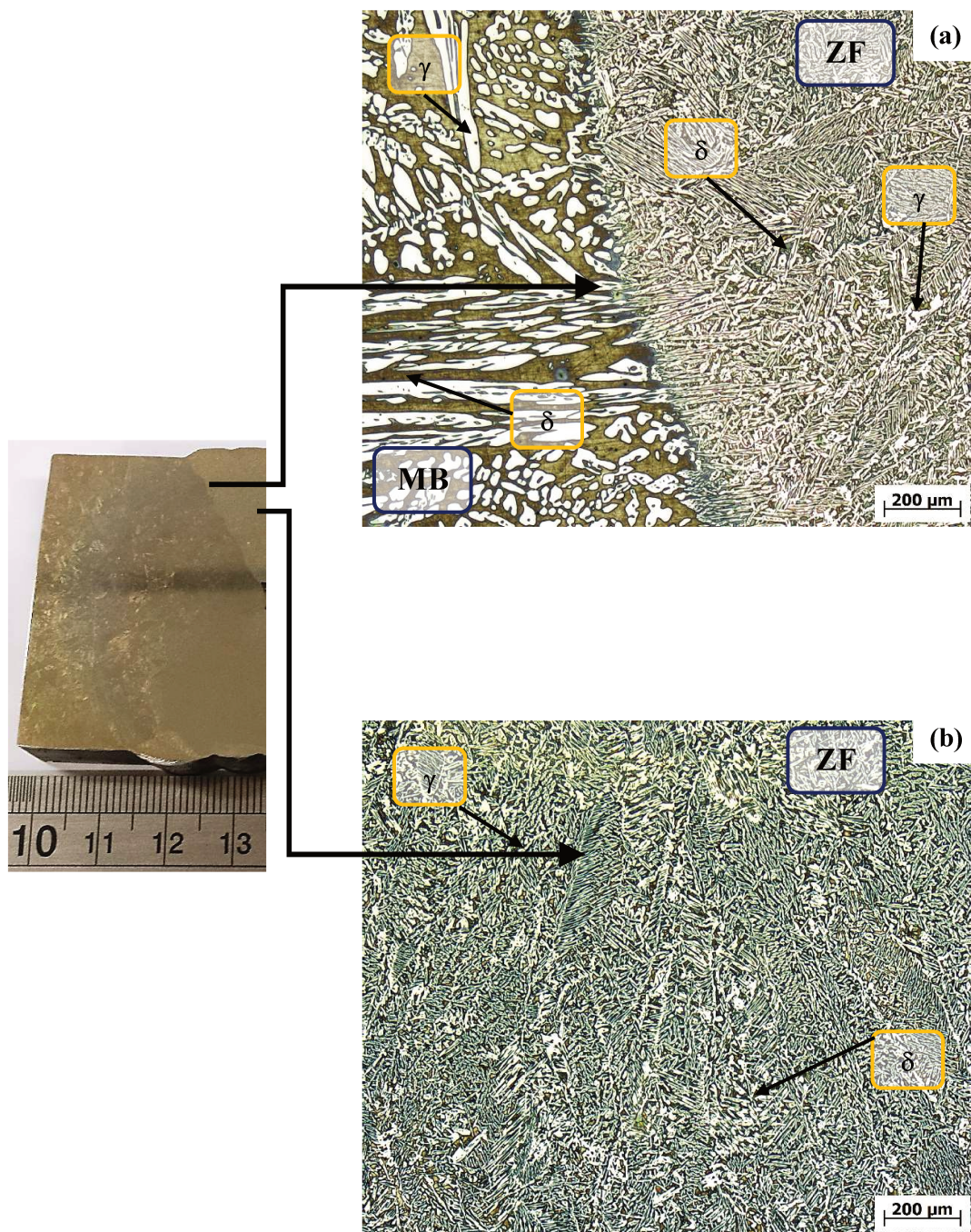


Figura 4.16: Microestruturas do aço ASTM A890 grau 5A na região de interface e da zona fundida com TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10 % KOH.

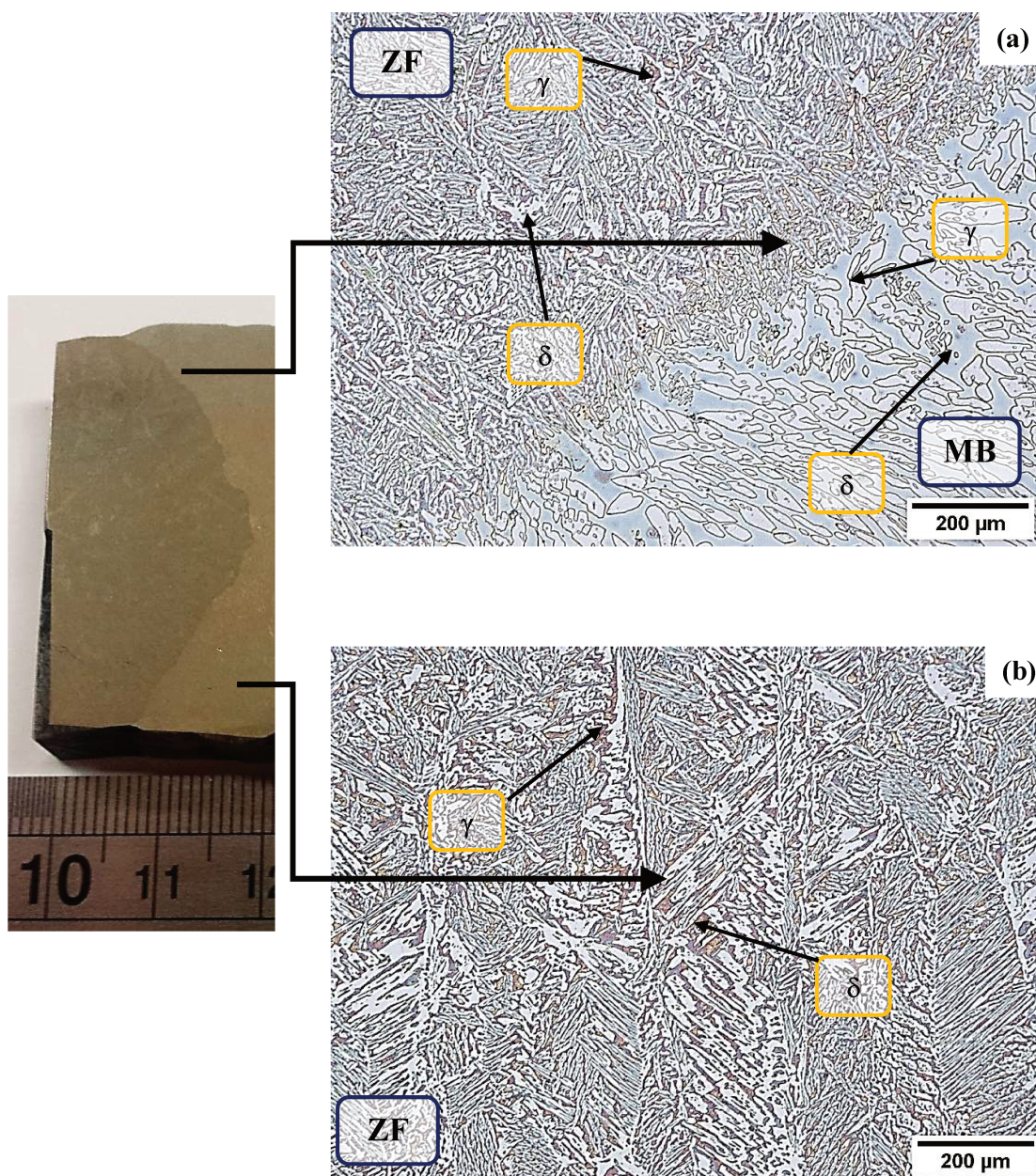


Figura 4.17: Microestruturas do aço ASTM A890 grau 6A na região de interface e da zona fundida com TTPS obtida por microscopia ótica. Ataque eletrolítico 10 % NaOH.

As análises por difração de raios X das zonas fundidas das chapas de 5A e 6A são apresentadas nas Figura 4.18 e 4.19, respectivamente, sendo a condição (a) sem tratamento térmico após soldagem e (b) com tratamento térmico após soldagem. Os espectros de difração mostram picos característicos das fases ferrita e austenita, onde a família de planos da ferrita são $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, $\{220\}$ com estrutura CCC e a fase austenita são $\{111\}$, $\{200\}$,

{220}, {311}, {222} com estrutura CFC. A austenita secundária não pode ser identificada pela difração de raios X, pois seus parâmetros de rede são muito semelhantes aos da austenita primária (REDJAIMIA, 1991).

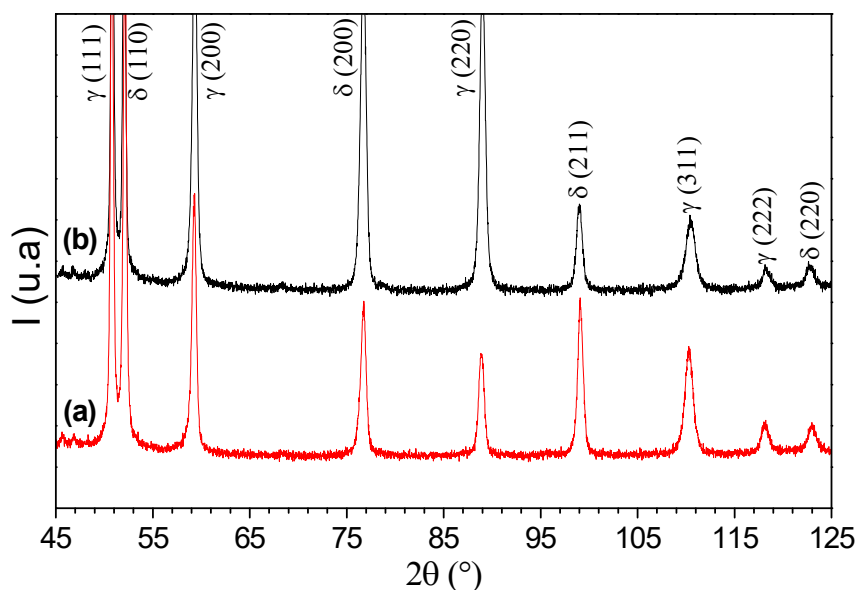


Figura 4.18: Difratomogramas obtidos da zona fundida (ZF) das placas de 5A soldadas. (a) sem tratamento térmico pós soldagem (TPPS) e (b) com tratamento térmico pós soldagem (TPPS).

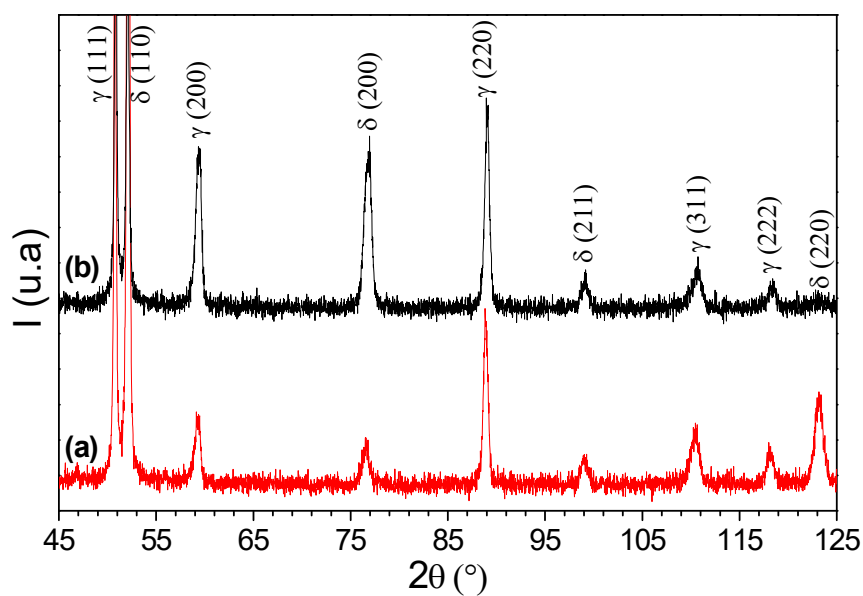


Figura 4.19: Difratomogramas obtidos da zona fundida (ZF) das placas de 6A soldadas. (a) sem tratamento térmico pós soldagem (TPPS) e (b) com tratamento térmico pós soldagem (TPPS).

A distribuição dos elementos na microestrutura pode influenciar a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis, pois esta influência na formação do filme passivo. Dessa forma, para avaliar o efeito do tratamento térmico após soldagem na distribuição dos elementos, foram feitas análises de EDS nas placas soldadas nos aços 5A e 6A nas regiões de metal de base (MB) com tratamento térmico de solubilização (TT) e nas zonas fundidas de Zeron[®] 100 (ZF) sem e com tratamento térmico após soldagem (TTPS). As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam graficamente a relação da composição e nas diferentes regiões. Os valores numéricos estão apresentados no Apêndice A com os respectivos desvios padrões.

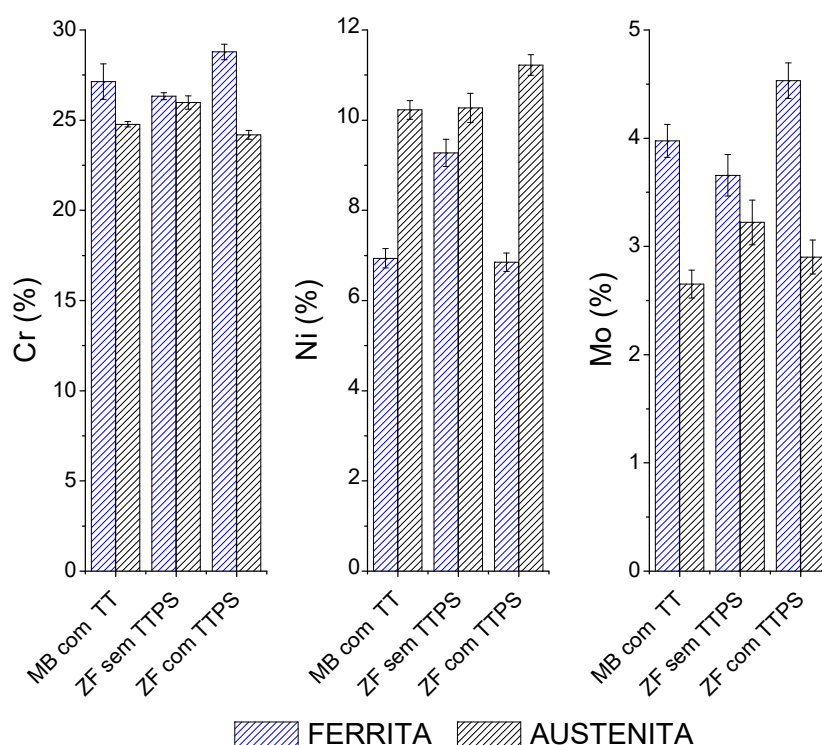


Figura 4.20: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base 5A (MB) com tratamento térmico de solubilização (TT) e na zona fundida de Zeron[®] 100 (ZF) com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS).

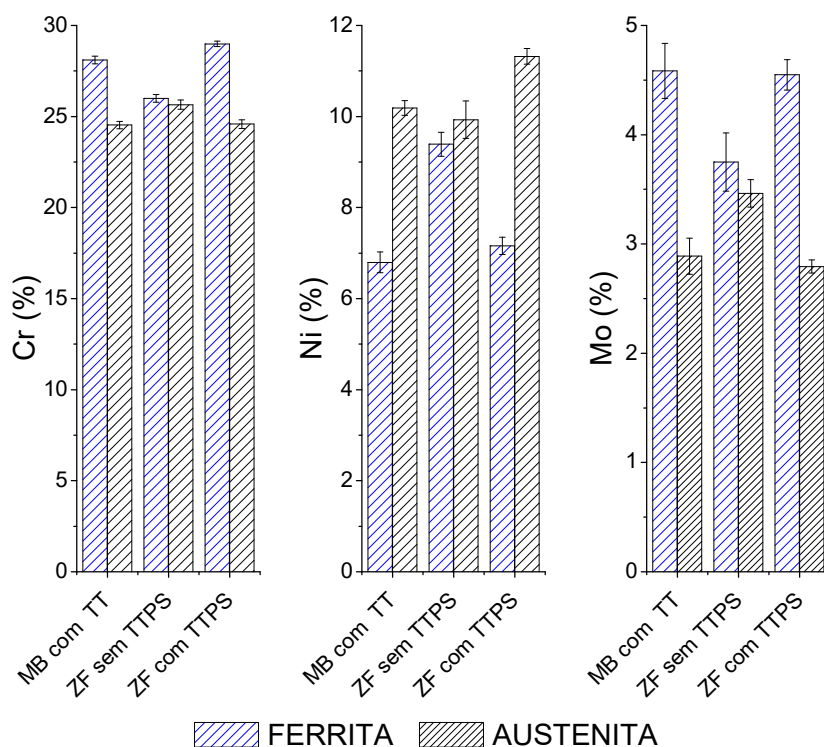


Figura 4.21: Variação dos teores de cromo, níquel e molibdênio nas fases do metal de base 6A (MB) com tratamento térmico de solubilização (TT) e na zona fundida de Zeron[®] 100 (ZF) com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS).

Analisando o metal de base (MB) com tratamento térmico de solubilização (TT) fica evidente o processo de partição dos elementos nas diferentes fases, sendo a ferrita com maiores teores de cromo e molibdênio, enquanto a austenita apresenta grandes quantidades de níquel e manganês. As análises realizadas na zona fundida (ZF) mostraram que o tratamento térmico após soldagem (TTPS) alterou de forma significativa a composição química das fases, pois na condição sem TTPS as quantidades dos elementos em ambas as fases ficaram muito próximas em todos os elementos, enquanto na condição tratada observa-se que a partição dos elementos nas fases foi mais efetiva. Estudos realizados por ATAMERT, (1991) e WEBER, (1998) também evidenciam este comportamento de variação da composição química gerada pela influência dos ciclos térmicos que ocorrem durante a soldagem.

Por fim, avaliando a concentração das fases na zona fundida das soldas realizadas nas placas dos aços 5A e 6A (Figura 4.22 e Tabela 4.2), observou-se que para ambas as soldas sem tratamento térmico após soldagem (TTPS) a fração de ferrita na microestrutura apresentou um percentual muito elevado, sendo para o aço 5A em torno de 65 % e para o aço

6A 70 %. Segundo trabalho de simulação de ZTA desenvolvido por GUO (2016), as temperaturas que os aços inoxidáveis duplex são submetido durante o processo de soldagem são capazes de promover a dissolução total da austenita na matriz ferrítica, porém como este processo ocorre no estado sólido e é controlado por difusão, as elevadas taxas de resfriamento inibem o processo de reprecipitação da austenita.

As zonas fundidas após a realização do tratamento térmico após soldagem (TTPS) apresentaram fração de fases muito próximas a 50 %, evidenciando que o tratamento térmico foi eficiente no desenvolvimento de uma microestrutura mais adequada.

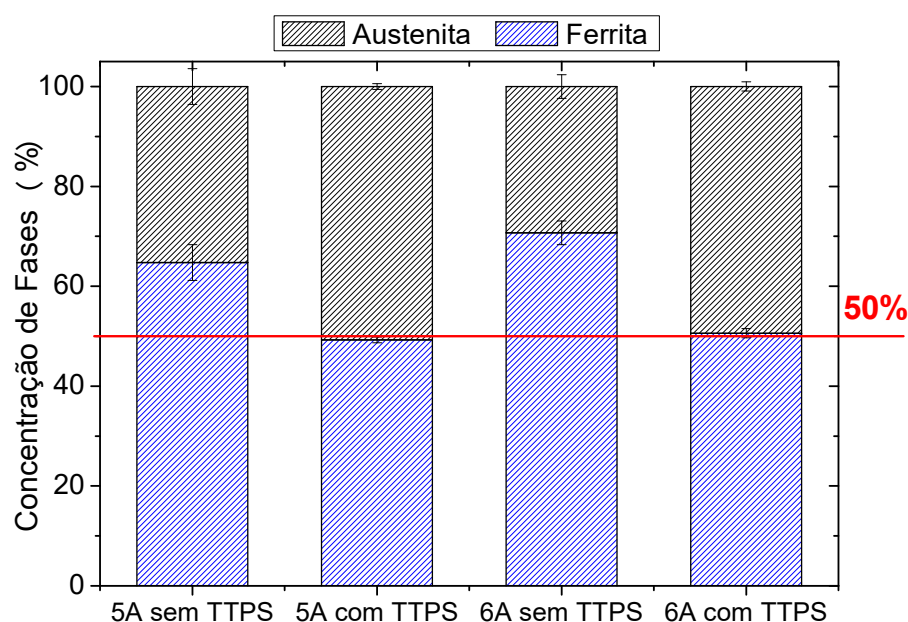


Figura 4.22: Fração de fases nas zonas fundidas das soldas realizadas nas placas dos aços 5A e 6A nas condições sem e com tratamento térmico após soldagem (TTPS).

Tabela 4.2: Fração volumétrica média das fases. Resultados obtidos via imagem de microscopia ótica.

		5A		6A	
		Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita
ZF	STT	65 ± 4	35 ± 4	71 ± 2	29 ± 2
	CTT	49 ± 1	51 ± 1	51 ± 1	49 ± 1

4.2. Ensaios de corrosão

Inicialmente foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em amostras de metal de base 6A (MB) na condição sem tratamento térmico de solubilização (sem TT) e com tratamento térmico de solubilização para verificar o efeito da presença de fase sigma no processo de corrosão dos aços inoxidáveis superduplex. A Figura 4.23 apresenta as curvas experimentais de polarização obtidas nas condições citadas anteriormente.

As curvas de polarização da amostra submetida ao tratamento térmico de solubilização (Figura 4.23 e 4.24 – curvas pretas) apresentam um padrão típico de curvas de polarização de aços inoxidáveis obtidas em ambientes contendo cloretos. Inicialmente observou-se uma região anódica ativa onde ocorre a formação, crescimento e estabilização do filme passivo, em seguida, verificou-se uma região de passivação onde o filme é estável e protetor (região com baixa variação de corrente) e por fim uma região de nucleação e crescimento de pites onde o filme passivo é quebrado e o metal torna-se ativo ao ambiente corrosivo, voltando a sofrer dissolução ativa. Nos potenciais de 330 e 300 mV, para 25 e 55 °C, respectivamente, e observou-se uma pequena redução na capacidade de proteção do filme passivo, porém segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA, (2002) este comportamento pode ser atribuído a uma queda na resistência elétrica do filme passivo, permitindo uma lenta difusão iônica. A condição de 55 °C se mostrou mais agressiva, pois a estabilização do filme passivo a 25 °C ocorreu em densidades de corrente na ordem de 10^{-6} A/cm², enquanto a 55 °C este estabilizou a 10^{-5} A/cm², indicando que o filme passivo se tornou mais instável sob altas temperaturas levando a degradação da superfície.

Nas curvas obtidas pelas asamostrassem tratamento térmico de solubilização (Figura 4.23 e 4.24 – curvas vermelhas) verificou-se uma queda significativa no potencial de quebra do filme passivo quando comparada com a condição com tratamento térmico de solubilização, os valores quantitativos de potencial de pite (E_{pite}) extraídos das curvas experimentais de polarização cíclica são apresentados na Tabela 4.3. Esta redução é atribuída a presença da fase sigma, pois devido ao elevado teor de cromo e molibdênio, conforme apresentado anteriormente nas análises de EDS, o processo de precipitação provocou o empobrecimento destes elementos nas regiões adjacentes, prejudicando a formação do filme passivo nestas regiões. Este efeito também foi evidenciado por SATHIRACHINDA, (2009), onde através de ensaios de corrosão por imersão, análises de EDS e da técnica de microscopia de força atômica verificou que a região próxima ao precipitados de fase sigma são locais

preferenciais para corrosão. Além disso, a grande variação de composição química observada entre a fase sigma a matriz ferrítica e a austenita promove a formação de um par galvânico intensificando o processo de corrosão seletiva nas regiões de contorno entre estas fases.

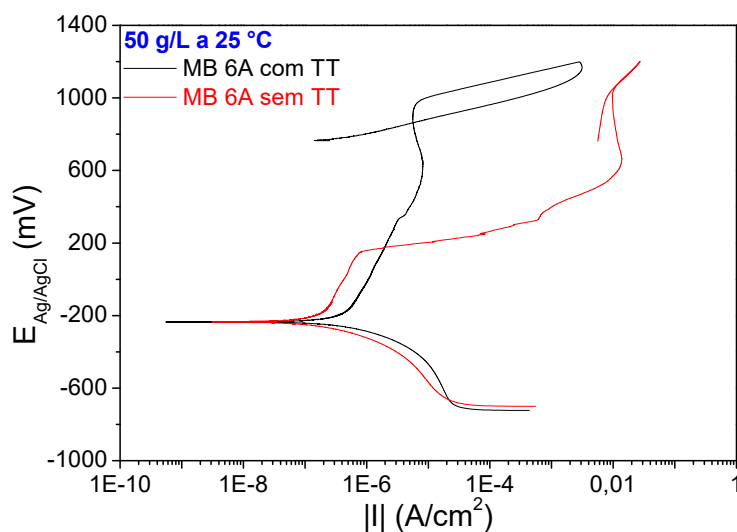


Figura 4.23: Ensaio de polarização cíclica a 25 °C em solução com concentração de 50 g/L em amostras de metal de base (MB) sem tratamento térmico após solidificação (vermelho) e com tratamento térmico de solubilização (preto).

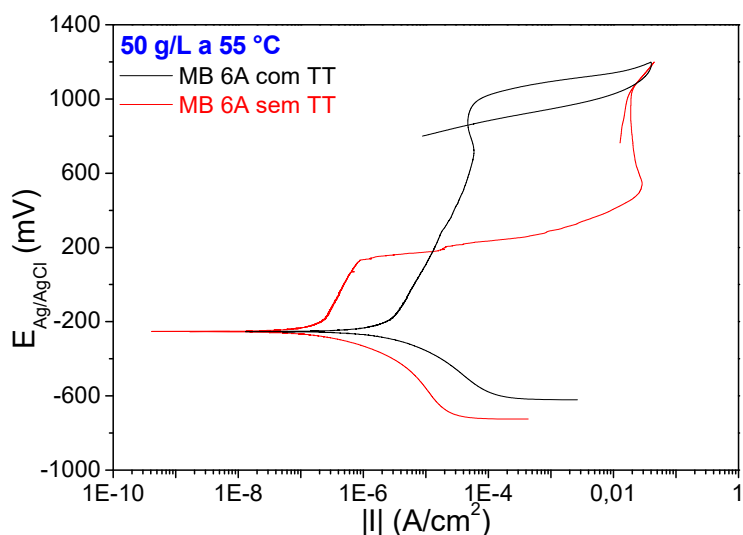


Figura 4.24: Ensaio de polarização cíclica a 55 °C em solução com concentração de 50 g/L em amostras de metal de base (MB) sem tratamento térmico após solidificação (vermelho) e com tratamento térmico de solubilização (preto).

Tabela 4.3: Valores de E_{pite} do metal de base 6A sem e com tratamento térmico de solubilização nas temperaturas de 25 °C e 55 °C e concentração de eletrólito de 50 g/L.

	E_{pite} (mV) do MB 6A	
	Sem TT	Com TT
25°C	204 ± 20	1010 ± 7
55°C	130 ± 7	989 ± 7

Nas Figura 4.25 (a) e 4.26 (a) pode-se observar que no metal de base após tratamento térmico de solubilização, a 25 °C e a 55 °C, respectivamente, o processo de corrosão ocorreu de forma uniforme. Entretanto fica evidente que a condição de 55 °C é mais agressiva, pois a corrosão na interface ferrita/austenita foi mais intensa. Pelas Figura 4.25 (b) e 4.26 (b) fica claro o efeito da presença de fase sigma no processo de corrosão uma vez que a corrosão ocorre preferencialmente na interface entre a fase sigma e a ferrita, gerando grandes descontinuidades na superfície no material, que podem ser observadas em mais detalhes nas Figura 4.25 (c) e 4.26 (c).

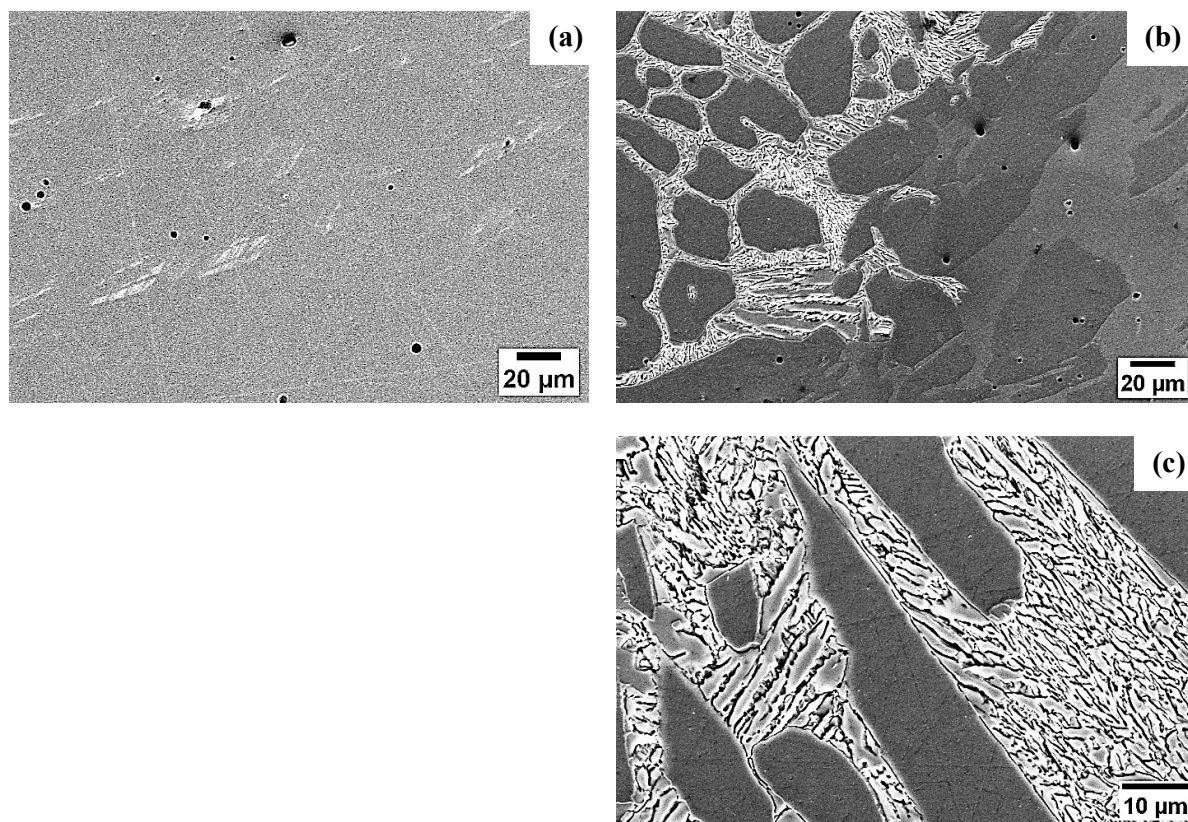


Figura 4.25: Microestrutura MB 6A após ensaio de polarização cíclica a temperatura de 25 °C em água do mar sintética com concentração de 50 g/L de cloretos (a) com e (b) sem tratamento térmico de solubilização. (c) corrosão na interface das fases sigma e ferrita.

Na literatura alguns trabalhos evidenciam a degeneração das propriedades de corrosão devido a presença de fase sigma em sua microestrutura. BATISTA, (2002) observou que para, aproximadamente, 3 % de fase sigma, o aço inoxidável superduplex ASTM A890/A890M (2013) grau 5A a 25 °C em solução de água do mar sintética com concentração de 40 g/L, o potencial de pite reduziu de 1000 mV para 501 mV. MATHIESEN, (2010) observou, para o aço UNS S31803 (22% de Cr), que a temperatura crítica de pite do aço era reduzida de 48 °C para até 18 °C a medida que a concentração de fase sigma aumentava.

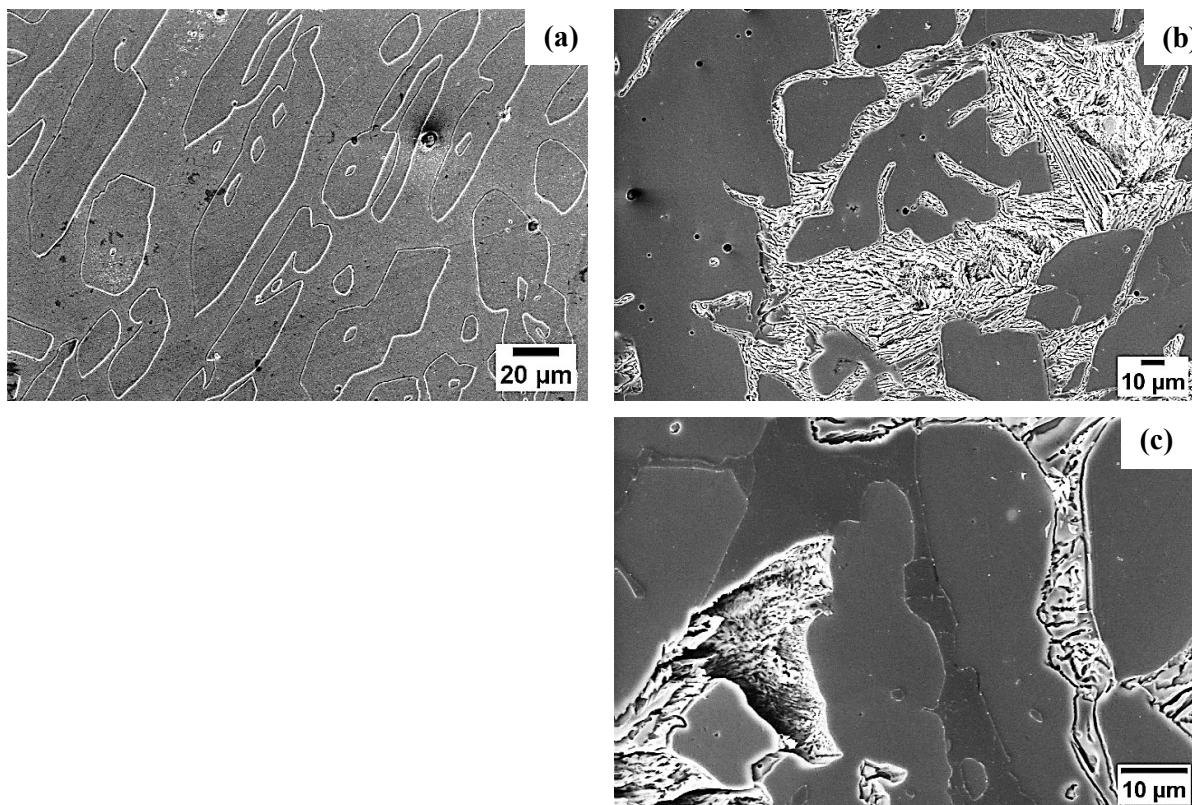


Figura 4.26: Microestrutura MB 6A após ensaio de polarização cíclica a temperatura de 55 °C em água do mar sintética com concentração de 50 g/L de cloretos (a) com e (b) sem tratamento térmico de solubilização. (c) corrosão na interface das fases sigma e ferrita.

4.2.1. Teste para determinação da região mais suscetível à corrosão.

Em peças soldadas, geralmente o desempenho das juntas é determinado pela região que apresentam piores resultados. Portanto, para iniciar a investigação sobre o comportamento corrosivo das juntas soldadas nos aços superduplex, foram realizados teste de polarização potenciodinâmica cíclica nas regiões de metal de base (MB), interface entre metal de base e zona fundida (INT) e na zona fundida (ZF) do aço 6A, na temperatura de 55 °C e solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L.

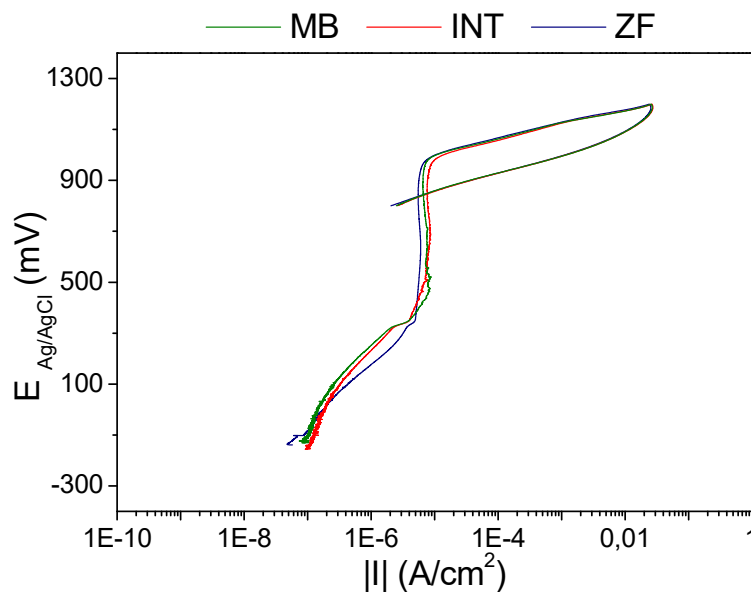


Figura 4.27: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 6A sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), a 55 °C e 50 g/L de concentração do eletrólito nas regiões de metal de base (MB), interface (INT) e (ZF).

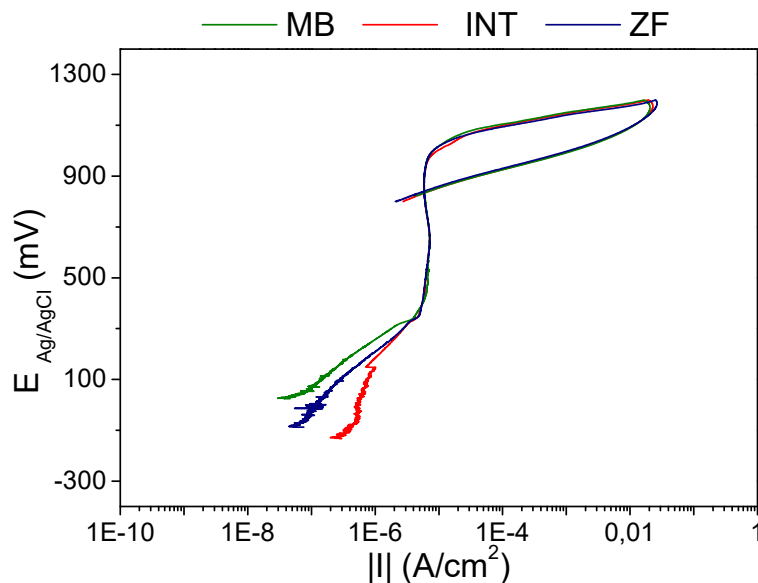


Figura 4.28: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço 6A com tratamento térmico após soldagem (TTPS), a 55 °C e 50 g/L de concentração do eletrólito nas regiões de metal de base (MB), interface (INT) e (ZF).

As Figura 4.27 e Figura 4.28 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas a 55 °C em solução com concentração de íons de 50g/L nas

regiões de metal de base (MB), interface entre metal de base e zona fundida (INT) e na zona fundida (ZF) das placas soldadas sem e com TTPS, respectivamente. Todas as curvas apresentaram comportamentos semelhantes, com variações irrelevantes no potencial de pite (E_{pite}), no potencial de proteção (E_{prot}) e na suscetibilidade ao pite (S). Na Tabela 4.4 são apresentados os valores quantitativos de E_{pite} , E_{prot} e S extraídos das curvas experimentais de polarização cíclica e a Figura 4.29 apresenta, graficamente as respectivas variáveis em relação às diferentes regiões analisadas nas amostras sem e com TTPS, na temperatura de 55 °C e em eletrólito de concentração de íons cloretos de 50 g/L.

Tabela 4.4: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios de polarização nas regiões de metal de base (MB), interface (INT) e zona fundida (ZF) da placa do aço 6A soldada com Zeron[®] 100 nas temperaturas de 55 °C e concentração de eletrólito de 50g/L.

	Sem TTPS			Com TTPS		
	55 °C					
	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)
MB	991 ± 6	843 ± 7	1,51 ± 0,53	985 ± 9	839 ± 2	1,65 ± 0,08
INT	990 ± 1	840 ± 10	1,75 ± 0,23	991 ± 3	842 ± 4	1,86 ± 0,06
ZF	985 ± 1	836 ± 1	1,86 ± 0,01	988 ± 10	845 ± 1	1,80 ± 0,19

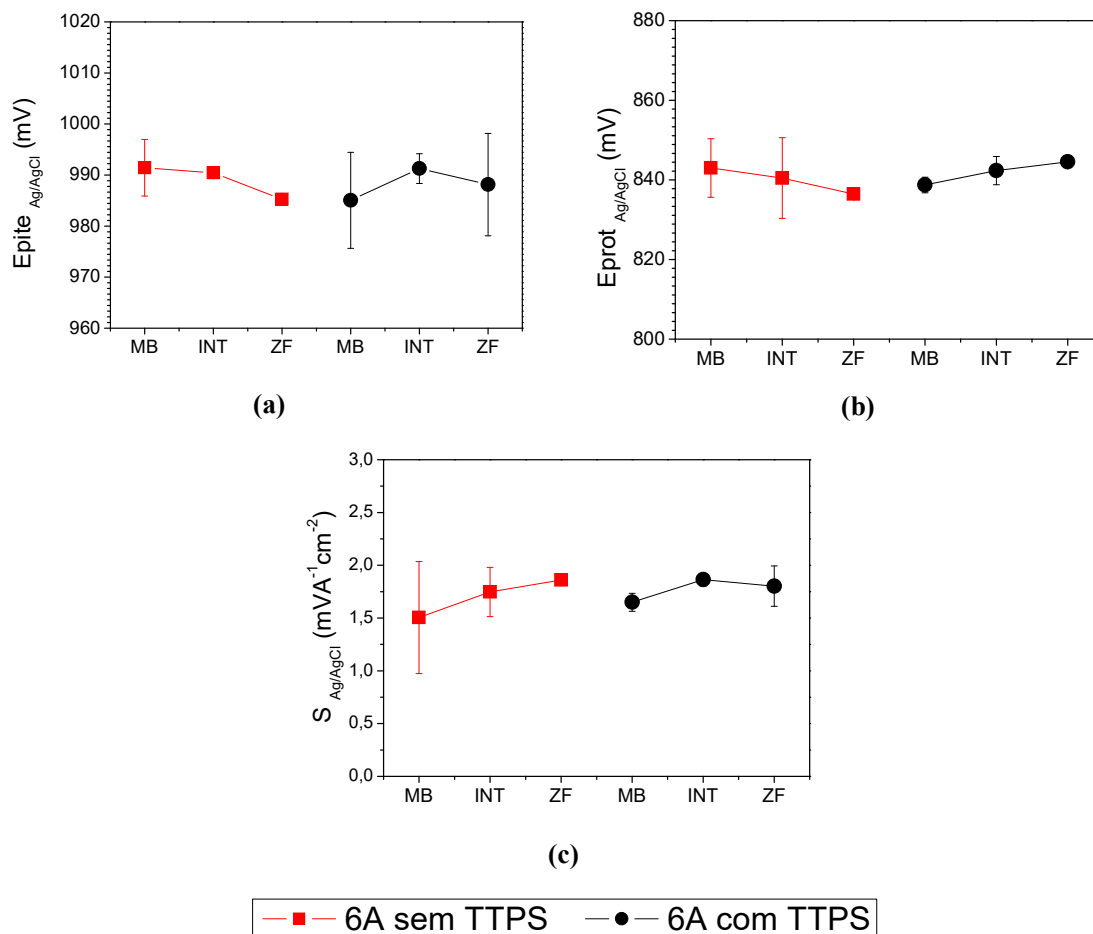


Figura 4.29: Variação (a) do potencial de pite (E_{pite}), (b) do potencial de proteção (E_{prot}) e (c) da suscetibilidade ao pite (S) da placa de 6A soldada com Zeron[®] 100 na temperatura de 55 °C e eletrólito com concentração de cloretos de 50 g/L.

Diferentemente das grandes variações de potencial de pite, observadas anteriormente no metal de base devido a presença da fase sigma (aproximadamente 800 mV), com a análise das diferentes regiões na placa soldada foram verificadas variações máximas de 20 mV, sendo pouco consistente indicar a região mais suscetível ao pite apenas com os valores quantitativos obtidos no presente estudo.

Além dos valores quantitativos, foram observados o aspecto da região de ensaio após a polarização para verificação o processo de corrosão ocorrido nas diferentes regiões. Pelas imagens apresentadas na Figura 4.30 verificou-se que no metal de base e na zona fundida das amostras sem e com TTPS, o processo de corrosão ocorreu preferencialmente na interface ferrita/austenita e de forma homogênea em toda a região de ensaio. Entretanto, na região de interface foi evidenciado grande diferença entre o comportamento corrosivo da

amostra sem TTPS e a amostra com TTPS, pois, na primeira o processo de corrosão ocorreu mais intensamente na ferrita do metal de base localizado próximo a zona fundida e na interface ferrita/austenita, enquanto na segunda o processo de corrosão se assemelha ao observado nas regiões de metal de base e na zona fundida.

O processo de corrosão por pites apresenta uma criticidade elevada devido a sua penetração no interior do metal, fato que pode provocar falhas em serviço prematura, pois estes agem como locais de concentração de tensões, favorecendo o surgimento de trincas (FRANKEL, 1998). O trabalho desenvolvido GENG et al., (2015) com o estudo de soldagem simulada, concluiu que para o aço 2205 as regiões mais próximas a interface apresentou menor valor de potencial de corrosão, indicando ser a região mais crítica.

Dessa forma, considerando as evidências apresentadas pelas micrografias após a polarização na região de interface, optou-se em avaliar o efeito do TTPS na região de interface das placas soldadas e verificar o comportamento desta região nas condições de temperaturas e concentração de íons cloretos selecionados para este trabalho.

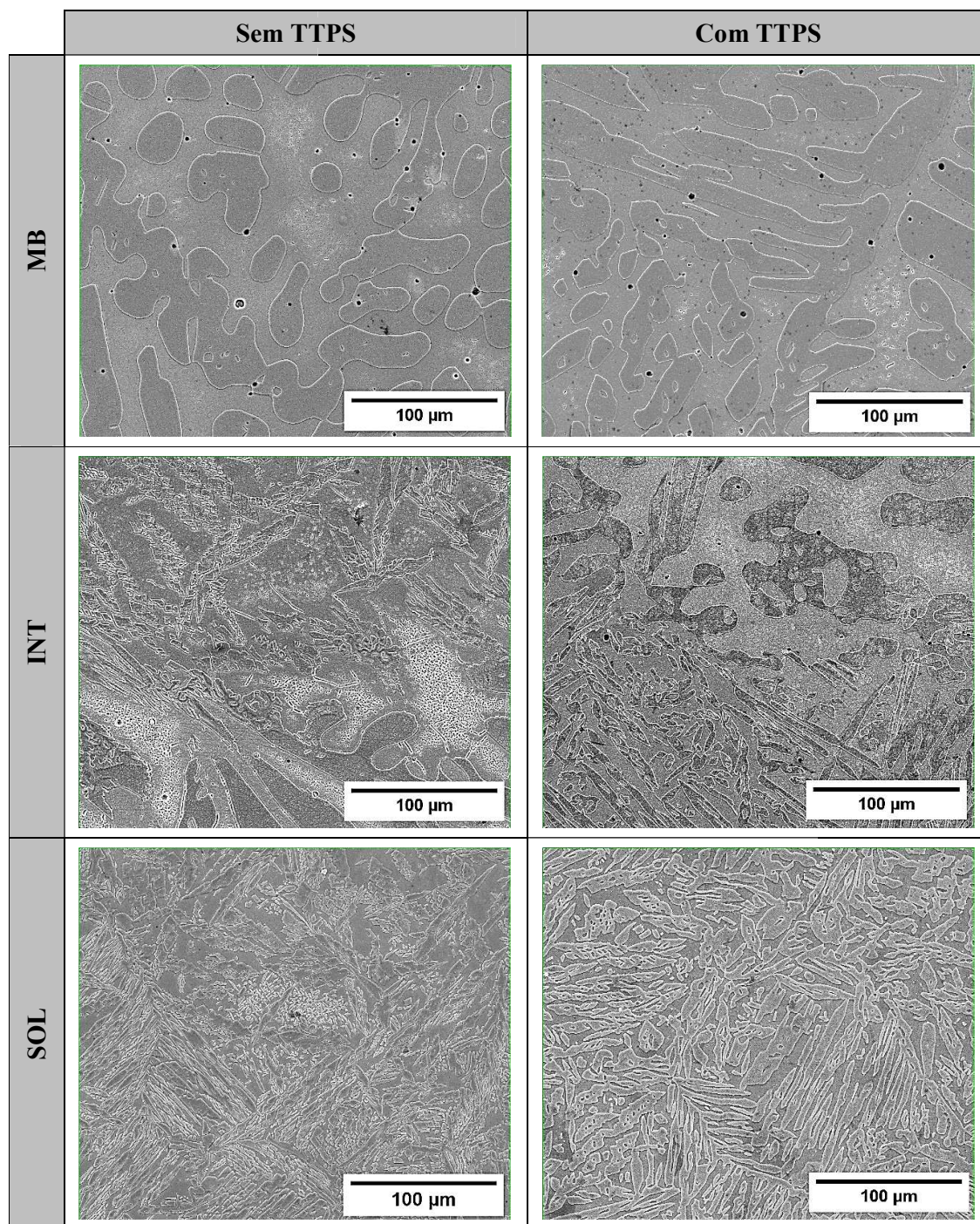


Figura 4.30: Microestruturas do aço 6A após ensaio de corrosão a 55 °C em água do mar sintética com concentração de 50 g/L de cloretos.

4.2.2. Caracterização da resistência à corrosão de juntas soldadas no aço 5A e 6A.

4.2.2.1. Efeito do tratamento térmico após soldagem (TTPS).

Para verificar a influência do tratamento térmico após soldagem (TTPS) no processo de corrosão são apresentados, na Figura 4.31 e Figura 4.32, as curvas de polarização potenciodinâmicas na região de interface das placas soldadas de 5A e 6A, respectivamente, a 55 °C e concentração de íons cloretos no eletrólito de 50 g/L, na condição com e sem TTPS.

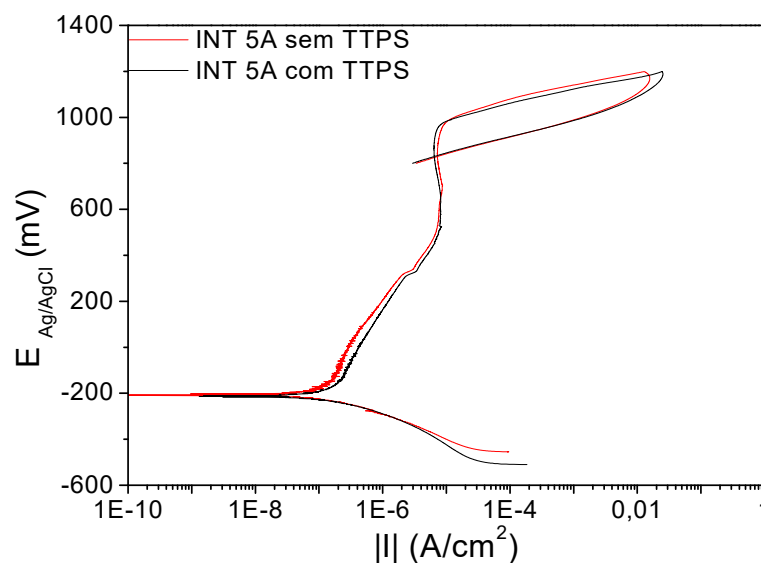


Figura 4.31: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas soldadas do aço 5A nas condições com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L e temperatura de 55 °C.

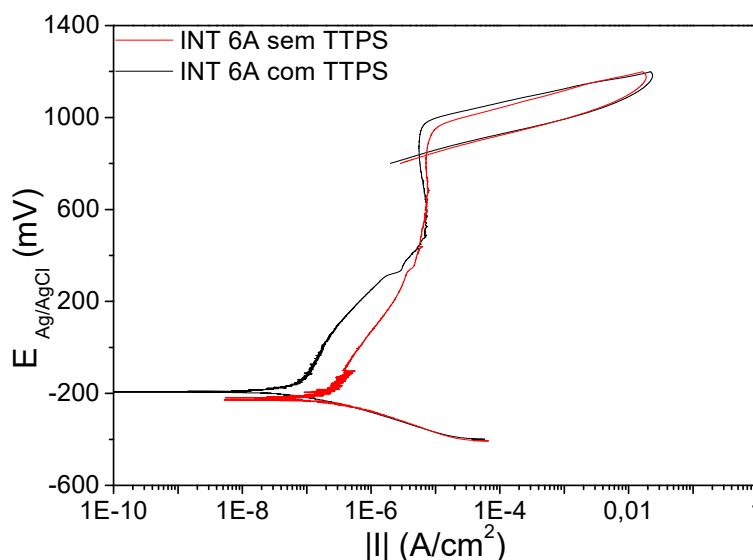
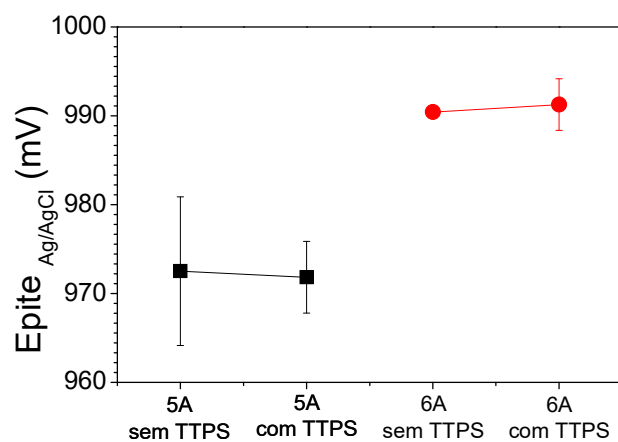


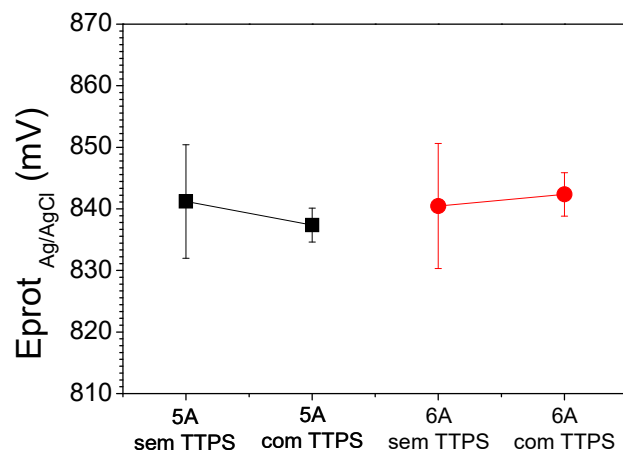
Figura 4.32: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas soldadas do aço 6A nas condições com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L e temperatura de 55 °C.

As curvas apresentam comportamento semelhantes, tanto para o aço 5A quanto para o 6A. Comparando com a condição sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), no aço 6A com TTPS é possível observar que o processo de passivação se inicia a densidade de corrente inferior quando comparada com a condição sem TTPS, porém na região passiva a densidade de corrente se iguala em ambas as condições. Para a região de interface do aço 5A esta diferença não é observada. Havendo, portanto, grande similaridade nos comportamentos eletroquímicos apresentados por ambos aços estudados.

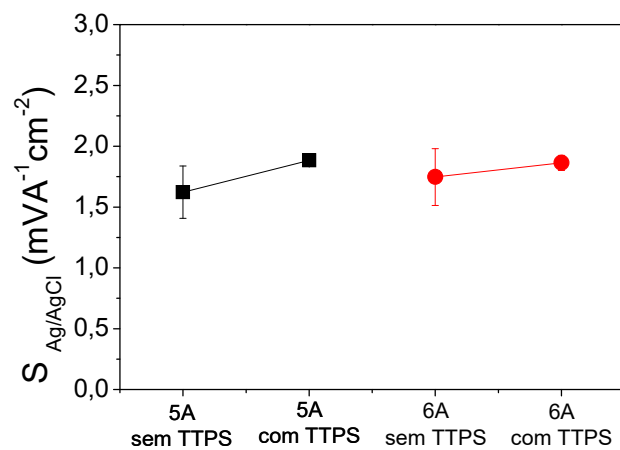
Na Figura 4.33 são apresentados graficamente, para melhor comparação dos resultados na condição sem e com TTPS, os resultados de potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e suscetibilidade ao pite (S) extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas dos aços 5A (preto) e 6A (vermelho). Os valores das respectivas variáveis em função do tratamento térmico estão apresentados na Tabela 4.5.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.33: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A e 6A em função do tratamento térmico após soldagem.

Tabela 4.5: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios e polarização na região de interface da placa do aço 6A soldada com Zeron[®] 100 na temperatura de 55°C e concentração de eletrólito de 50 g/L.

	55 °C			
	5A		6A	
	Sem TTPS	Com TTPS	Sem TTPS	Com TTPS
E_{pite} (mV)	973 ± 8	972 ± 4	990 ± 1	991 ± 3
E_{prot} (mV)	841 ± 9	837 ± 3	840 ± 10	842 ± 4
S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)	1,62 ± 0,22	1,88 ± 0,03	1,75 ± 0,23	1,86 ± 0,06

Comparando os aços, verifica-se que o potencial de pite e a suscetibilidade ao pite foram muito semelhantes, porém, a interface do aço 6A apresentou potencial de pite, de aproximadamente, 20 mV maior que a interface do aço 5A. Trabalhos como o desenvolvido por OGUZIE, (2010) mostraram que a adição de cobre reduziu o processo de dissolução ativa do material, aumentando a resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex. Logo esta pequena diferença verificada entre os aços pode ser devido a presença de cobre na composição do aço 6A, porém seria necessário a realização de outras análises eletroquímicas para comprovar este efeito.

Observando os aços de forma individual, verificou-se que o tratamento térmico após soldagem não promoveu alterações significativas em nenhuma das variáveis avaliadas. Isso pode ser justificado pela ausência de fases deletérias precipitadas nas superfícies analisadas, conforme é possível observar nas imagens da Figura 4.34. Apesar de ser observada a presença de austenita secundária nas amostras sem TTPS, na região analisada (superfície dos passes de acabamento) esta não é formada, pois a austenita secundária é formada preferencialmente em regiões entre passes.

Apesar da ausência da austenita secundária nas regiões analisadas das amostras sem TTPS (Figura 4.34), ficou evidente uma diferença significativa do processo de corrosão das amostras sem TTPS, quando comparadas com as amostras com TTPS. Em ambos os aços, as amostras sem TTPS apresentaram uma corrosão mais localizada na ferrita próxima a interface MB e ZF, enquanto nas amostras com TTPS a corrosão aconteceu mais homogeneamente e preferencial na interface ferrita/austenita.

Uma possível explicação para este comportamento seria a presença de nitretos de cromo precipitado na interface, pois conforme apresentado anteriormente, o processo de

soldagem submete as regiões de interface e zona fundida a elevadas taxas de resfriamento. Devido à baixa solubilidade do nitrogênio na ferrita e a menor quantidade de austenita nestas regiões, a precipitação de nitreto de cromo é favorecida, resultando no empobrecimento localizado de cromo na ferrita, o que pode facilitar o início de corrosão por pite nestas regiões.

Entretanto, devido ao seu tamanho e quantidade, técnicas como microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X não são capazes de detectar este precipitado. Porém, diversos trabalhos em soldagem de aços inoxidáveis duplex evidenciam, que o aspecto do processo de corrosão devido a presença de nitretos de cromo são similares aos observados nas imagens da Figura 4.34. ZHANG, (2012) estudando soldagens multipasses no aço 2205 (22% Cr), confirmou, através de microscopia de transmissão, a presença de nitretos de cromo na ferrita da zona fundida, com ensaios de polarização, a 60 °C foi observada a queda do potencial de mais de 800 mV e com os ensaios de temperatura crítica de pite verificou-se a queda de 10 °C na temperatura crítica. Em outro trabalho, com soldagem GTAW (*“Gas tungsten arc welding”*) e FCAW (*“Flux-cored arc welding”*), ZHANG, (2016) verificou que na ZTA (zona termicamente afetada) o processo de corrosão localizada é mais intenso que nas demais regiões. Pela técnica de microscopia de transmissão este confirmou a presença nitretos de cromo, concluindo que a resistência à corrosão nesta região é inferior devido ao empobrecimento localizado do cromo.

Dessa forma, apesar dos resultados obtidos pelos ensaios de polarização não apresentarem variações significativas nas amostras sem e com TTPS, a avaliação microestrutural após o ensaio de corrosão evidencia que o tratamento térmico após soldagem promove alterações significativas no mecanismo de corrosão, sendo que a suposta presença de nitretos de cromo é a mais provável causa para a redução da resistência à corrosão da ferrita da interface das amostras sem tratamento térmico após soldagem.

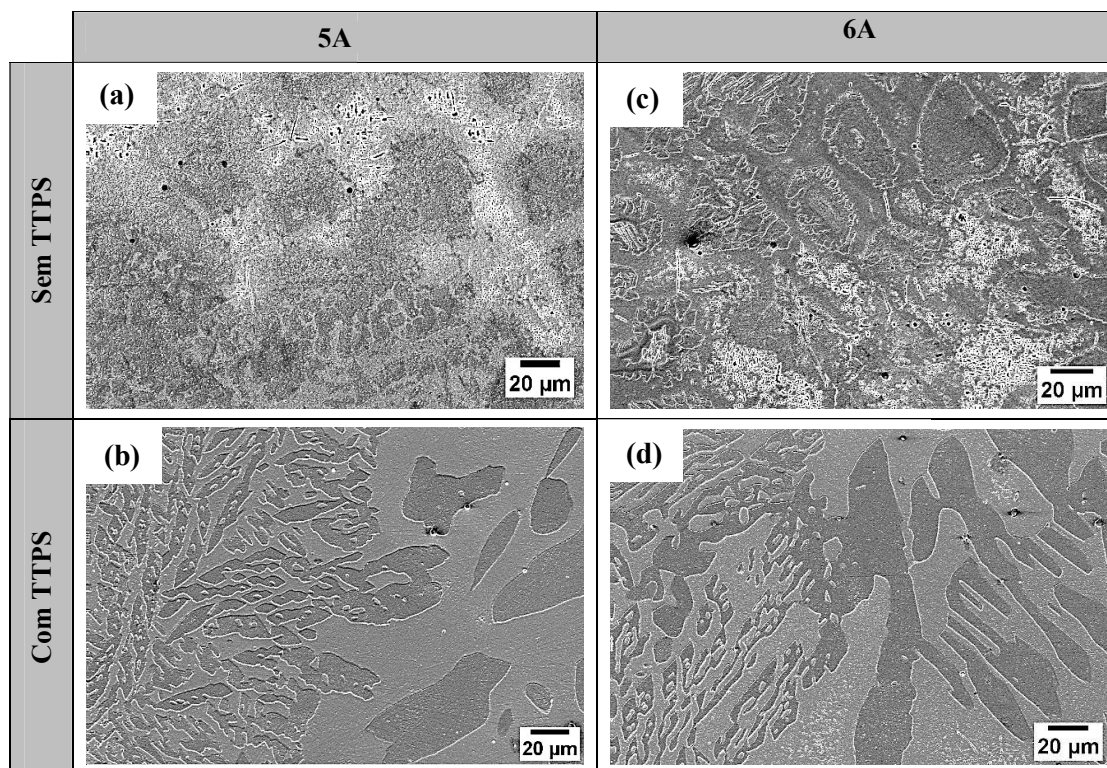


Figura 4.34: Micrografias das amostras após ensaios de polarização a 55 °C em solução de íons cloretos com concentração de 50 g/L nas condições com e sem tratamento térmico após soldagem (PWHT), sendo em (a) INT 5A sem TTPS, (b) INT 5A com TTPS, (c) INT 6A sem TTPS e (d) INT 6A com TTPS

4.2.2.2. Efeito da concentração de íons cloretos no eletrólito e da temperatura sobre a resistência à corrosão.

A influência da temperatura e da concentração de cloretos foi verificada pelos ensaios de polarização potenciodinâmicas nas amostras de 5A e 6A com e sem TTPS. Sendo as temperaturas de 25 e 55 °C e nas concentrações de íons cloretos de 20, 50 e 80 g/L.

Segundo FRANKEL, (1998), a temperatura e o ambiente corrosivo são dois fatores críticos para iniciar o processo de corrosão por pite, pois conforme discutido anteriormente, a temperatura influencia na estabilidade do filme passivo, enquanto os cloretos, por serem ânions de ácidos fortes, promovem a redução do pH no interior do pite, promovendo seu crescimento. Porém apesar de existir um efeito combinado entre estes dois

fatores, para facilitar a discussão, primeiramente serão avaliados os efeitos de cada condição de forma individual.

As curvas apresentadas na Figura 4.35, são referentes a amostra da placa soldada do aço 5A sem tratamento após soldagem (TTPS) nas concentrações de 20, 50 e 80 g/L de cloretos e temperatura de 55 °C. Avaliando as curvas observou-se que o aumento na concentração não provocou alterações significativas nas variáveis: potencial de pite (E_{pite}) e potencial de proteção (E_{prot}), porém ficou evidente que a área da histerese formada após a reversão do potencial, denominada suscetibilidade ao pite (S), aumentou de forma significativa na concentração de 50 g/L.

Com o aumento da concentração de íons cloretos verificou-se pequenas instabilidades no início do processo de passivação e que este processo se inicia a correntes menores, quando comparada a condição de 20 g/L. Entretanto, aproximadamente, no potencial de 320 mV e 350 mV, para as condições de 50 e 80 g/L, foi observada uma quebra parcial do filme passivo decorrente da redução da resistência elétrica do filme passivo, como observado também em estudo realizado por FRANKEL, (1998). Porém as correntes da região passiva, em todas as condições, são muito próximas.

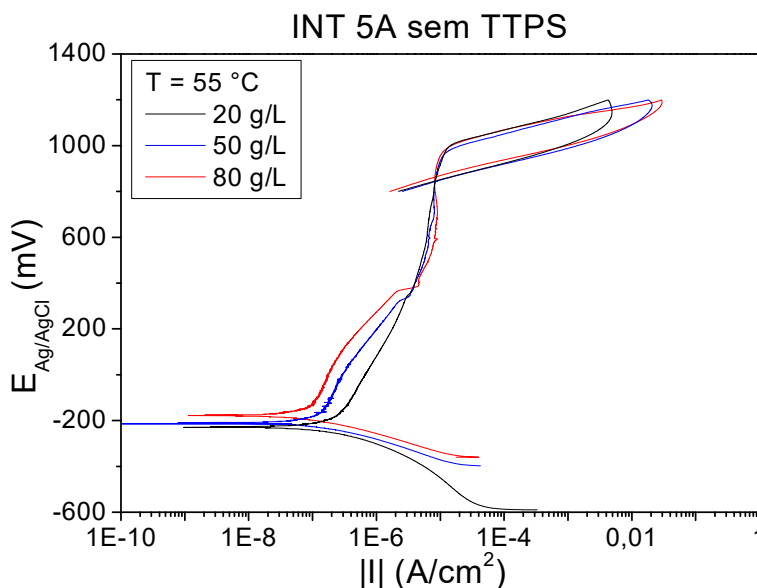
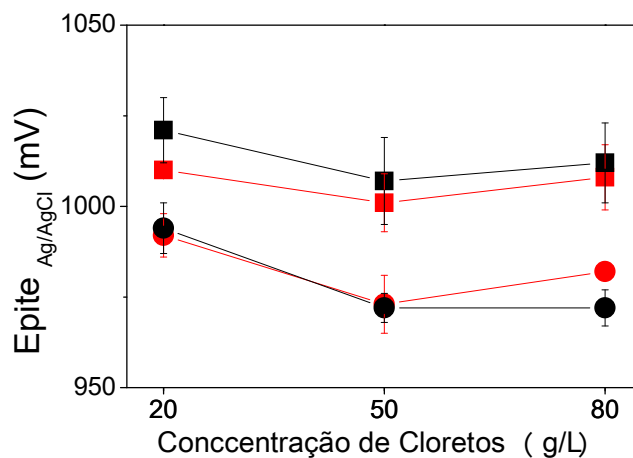


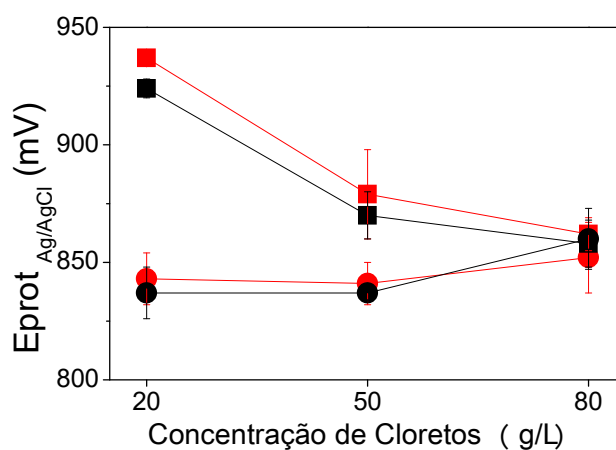
Figura 4.35: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas 5A soldadas na condição sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de cloretos de 20, 50 e 80 g/L e temperatura de 55 °C.

Nas Figura 4.36 e 4.37 são apresentadas, graficamente, a variação do potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e da suscetibilidade ao pite (S) em função da variação de íons cloretos, nas condições com e sem TTPS, as temperaturas de 25 e 55 °C, nas placas soldadas do aço 5A e 6A, respectivamente.

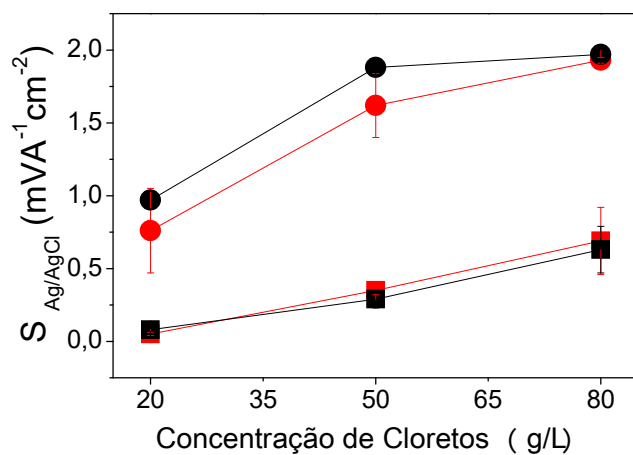
As variações observadas em ambos os aços são muito semelhantes. Em relação ao potencial de pite as variações observadas não são significativas, porém em relação ao potencial de proteção, a 25 °C, observa-se uma redução de aproximadamente 70 mV para ambos os aços, enquanto para 55 °C, o potencial de proteção não varia de forma significativa. Uma possível justificativa seria que, a 25 °C, a quantidade de pites nucleados é influenciada pela concentração de íons cloretos, logo maior quantidade de pites, maior a dificuldade do material repassivar. Porém o efeito causado pelo aumento da temperatura no processo de nucleação de pites seria muito mais significativo, suprimindo o efeito da concentração de íons cloretos.



(a)



(b)



(c)

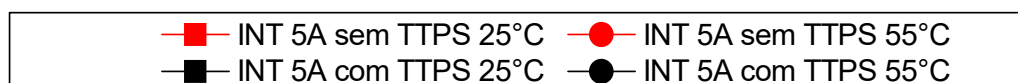
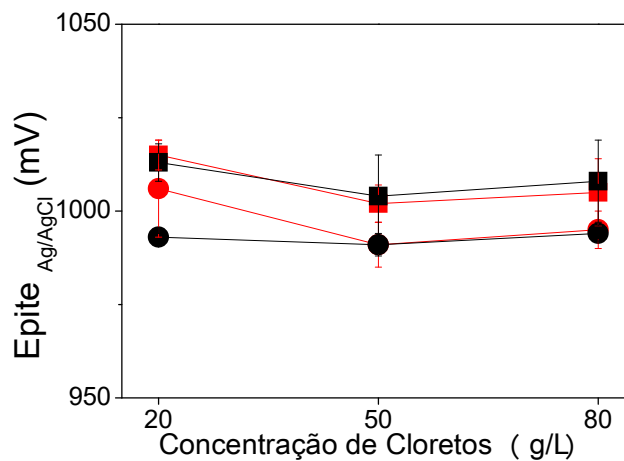
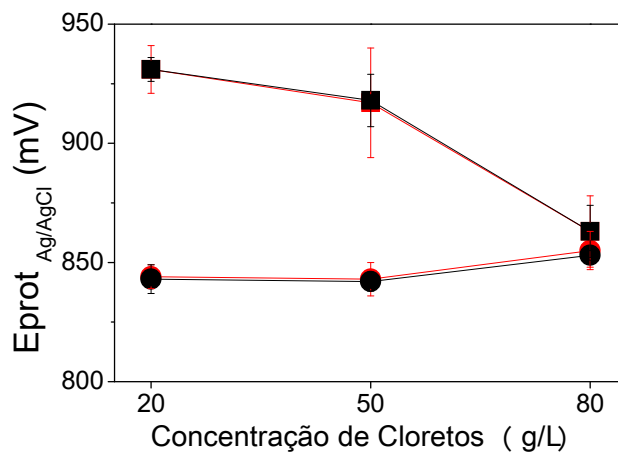


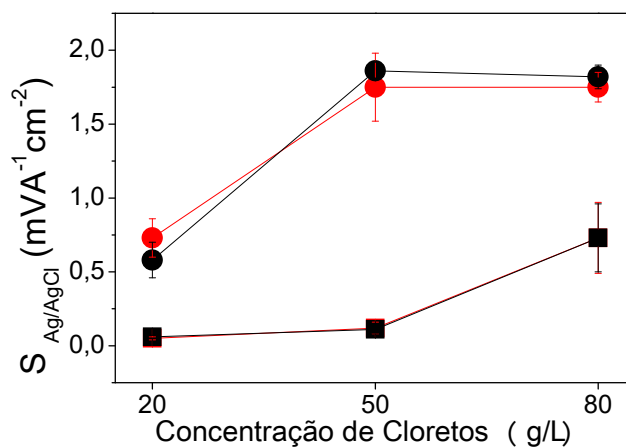
Figura 4.36: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A em função da concentração de íon cloretos no eletrólito.



(a)



(b)



(c)

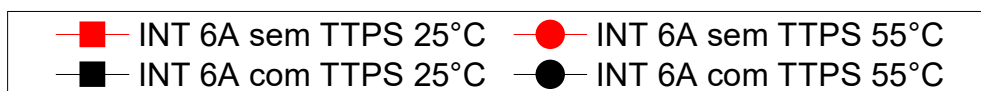


Figura 4.37: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A em função da concentração de íons cloretos no eletrólito.

A suscetibilidade ao pite (S), conforme já evidenciado pelas curvas de polarização, aumentou significativamente com o aumento da concentração de íons cloretos em ambos os aços. Na temperatura de 25 °C a variação média ocasionada pela concentração de íons cloretos é de um aumento de 10 vezes, enquanto para a temperatura de 55 °C a variação média é de duas vezes, quando comparados os valores de 20 g/L com os de 80 g/L.

Dessa forma, apesar das pequenas variações do potencial de pite e de proteção serem pequenas, pode-se concluir, como esperado, que soluções com maiores concentrações de íons cloretos promovem processos de corrosão mais severos.

Para a avaliação da influência da temperatura, são apresentadas na Figura 4.38 as curvas referentes a amostra da placa soldada de 5A sem tratamento após soldagem (TTPS), ensaiada a 25 e 55 °C e concentração de cloretos de 50 g/L. Pela figura observou-se que as curvas apresentaram comportamentos semelhantes, porém verificou-se um efeito no potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e na suscetibilidade ao pite (S). Observou-se que com o aumento da temperatura o início da região anódica as correntes registradas são menores, quando comparado com os ensaios a 25 °C, porém a instabilidade do filme é mais acentuada.

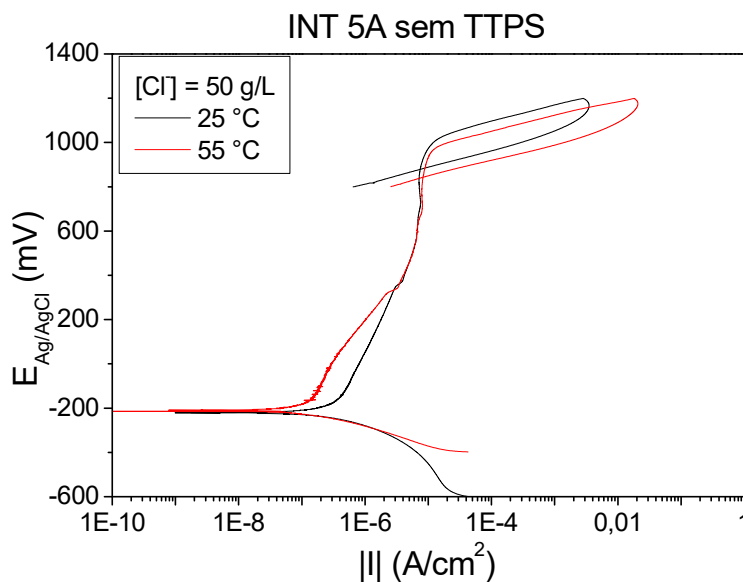


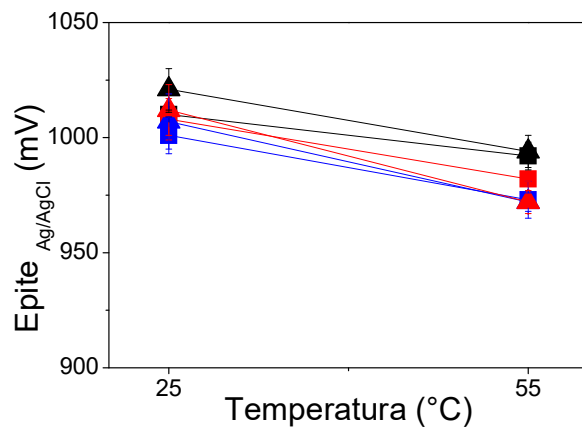
Figura 4.38: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica das placas 5A soldadas na condição sem tratamento térmico após soldagem (TTPS), obtidas na região de interface (INT) em solução com concentração de íons cloretos de 50 g/L e temperatura de 55°C.

Nas Figuras 4.39 e 4.40 são apresentadas, graficamente, a variação do potencial de pite (E_{pite}), potencial de proteção (E_{prot}) e da suscetibilidade ao pite (S) em função da variação de temperatura, nas condições com e sem TTPS, em soluções com concentrações de cloretos de 20, 50 e 80 g/L, nas placas soldadas do aço 5A e 6A, respectivamente.

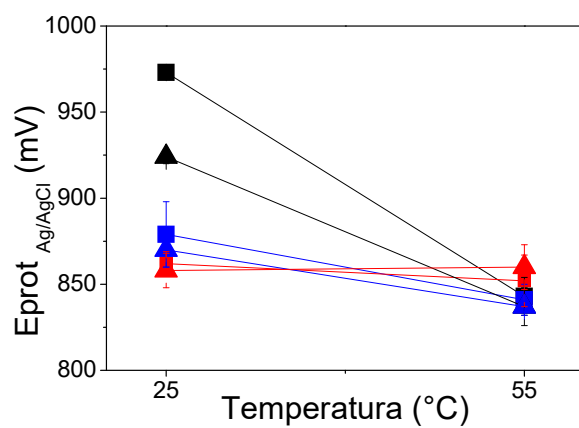
Pelos resultados observou-se uma redução média no potencial de pite, devido ao aumento da temperatura, de 30 mV para o aço 5A e de 13 mV para o aço 6A, quando comparado com os resultados dos ensaios realizados a 25 °C. Dessa forma, o aço 5A se mostra mais suscetível ao processo de corrosão por pite a temperaturas mais elevadas que o aço 6A.

No potencial de proteção (E_{prot}) em ambos os aços existe a tendência a redução com o aumento da temperatura, sendo as maiores variações observadas para a concentração de 20 g/L, para o aço 5A uma redução média de 80 mV e para o aço 6A de 87 mV, e a 80 g/L a variação não é significativa. Dessa forma, conforme discutido anteriormente, o efeito causado pelo efeito da temperatura sobrepõe o efeito causado pelo aumento da concentração, sendo assim, a 55 °C o processo de repassivação é determinado pela influência da temperatura na estabilidade do filme passivo.

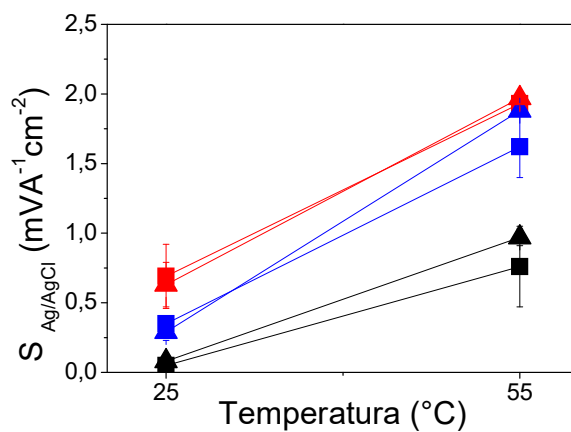
A suscetibilidade ao pite (S) apresenta uma tendência de aumento acentuada em ambos os aços. Pelos valores obtidos fica evidente que a condição mais severa é a combinação de temperatura e concentração elevada. Todos os valores discutidos estão apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7.



(a)



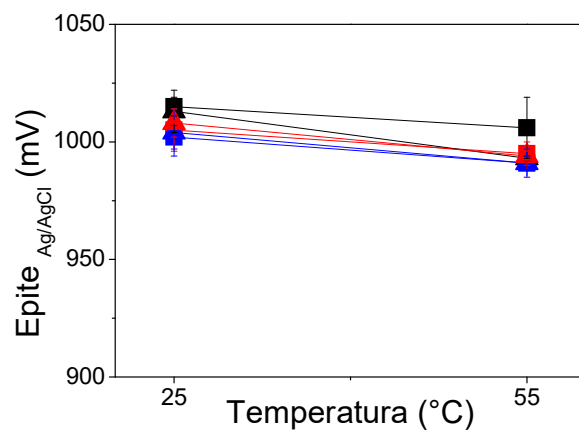
(b)



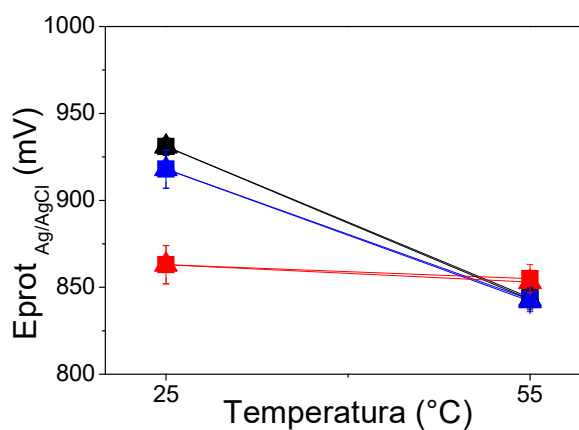
(c)

—■— INT 5A sem 20 g/L —■— INT 5A sem 50 g/L —■— INT 5A sem 80 g/L
 —▲— INT 5A com 20 g/L —▲— INT 5A com 50 g/L —▲— INT 5A com 80 g/L

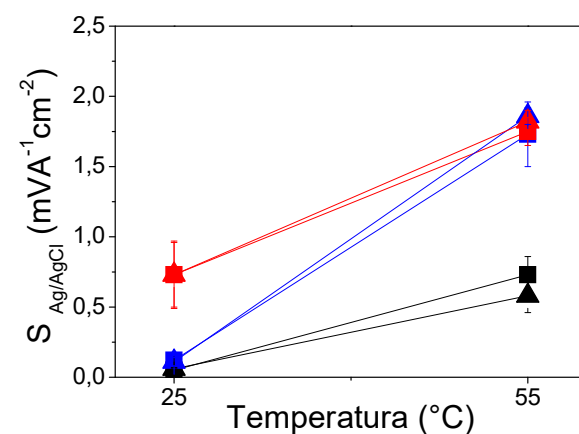
Figura 4.39: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 5A em função da temperatura.



(a)



(b)



(c)

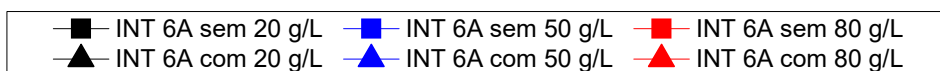


Figura 4.40: Variação (a) do potencial de pite, (b) potencial de proteção e (c) suscetibilidade ao pite nas placas soldadas de 6A em função da temperatura.

Tabela 4.6: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios de polarização na região de interface da placa do aço 5A soldada com Zeron[®] 100 nas temperaturas de 25 e 55 °C e concentração de eletrólito de 20, 50 e 80 g/L.

	5A					
	Sem TTPS			Com TTPS		
	25°C					
	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)
20 g/L	1010 ± 1	937 ± 3	0,05 ± 0,01	1021 ± 9	924 ± 4	0,08 ± 0,01
50 g/L	1001 ± 8	879 ± 19	0,35 ± 0,03	1007 ± 12	870 ± 10	0,29 ± 0,06
80 g/L	1008 ± 9	862 ± 7	0,69 ± 0,23	1012 ± 11	858 ± 10	0,63 ± 0,16
	55°C					
	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)
	20 g/L	992 ± 6	843 ± 11	0,76 ± 0,29	994 ± 7	837± 11
50 g/L	973 ± 8	841 ± 9	1,62 ± 0,22	972 ± 4	837 ± 3	1,88 ± 0,03
80 g/L	982 ± 1	852 ± 15	1,93 ± 0,02	972 ± 5	860 ± 13	1,97 ± 0,04

Tabela 4.7: Valores de E_{pite} , E_{prot} e S obtidos pelos ensaios de polarização na região de interface da placa do aço 6A soldada com Zeron[®] 100 nas temperaturas de 25 e 55 °C e concentração de eletrólito de 20, 50 e 80 g/L.

	6A					
	Sem TTPS			Com TTPS		
	25°C					
	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)
	20 g/L	1015± 4	931± 10	0,05 ± 0,01	1013± 9	931± 5
50 g/L	1002 ± 5	917 ± 23	0,12 ± 0,04	1004 ± 10	918 ± 11	0,11 ± 0,03
80 g/L	1005± 9	863± 15	0,73 ±0,24	1008 ± 6	863 ± 11	0,73 ± 0,23
	55°C					
	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)	E _{pite} (mV)	E _{prot} (mV)	S (mV.A ⁻¹ .cm ⁻²)
	20 g/L	1006± 13	844± 5	0,73± 0,13	993 ± 1	843 ± 6
50 g/L	991 ± 6	843 ± 7	1,75 ± 0,23	991 ± 3	842 ± 4	1,86 ± 0,06
80 g/L	995 ± 5	855 ± 8	1,75 ± 0,10	994 ± 2	853 ± 2	1,82 ± 0,08

Investigações da influência da concentração de íons cloretos e temperatura, como a realizada neste trabalho, também foram realizadas por outros autores em aços semelhantes. Como SOUZA, (2010), BATISTA, (2002), MARTINS, (2006) e MARTINS, (2014), desenvolveram trabalhos semelhantes nos aços 5A e 6A na condição de fundida após tratamento térmico de solubilização e todos observaram que a temperatura de, aproximadamente, 60 °C o potencial de pite já apresentava reduções significativas. Entretanto, outros trabalhos como o desenvolvido por DENG, (2008) e CUI, (2017) apontaram temperaturas de redução do potencial de pite mais elevadas, próximas a 80 °C.

Esta divergência nos resultados pode ser justificada pelos métodos utilizados nas análises de cada um dos trabalhos citados, pois conforme verificado no desenvolvimento da metodologia, a configuração da célula pode influenciar de forma significativa nos resultados obtidos. Porém, segundo a literatura, a temperatura crítica de formação de pites para aços com a composição química semelhantes a do ASTM A890/A890M (2013) grau 5A e 6A (SAF 2507) está entre 75 e 85°C (NILSSON, 1992 e CHAIL, 2016).

As imagens apresentadas nas Figura 4.4141 e 4.42 mostram o aspecto superficial das amostras após os ensaios nas diferentes condições analisadas. Através da análise destas em conjuntos com as análises realizadas anteriormente, é possível concluir que apesar da pequena influência nas variáveis de potencial de pite e potencial de proteção, é evidente que o aumento da temperatura e da concentração de íons cloretos compõem condições para iniciar o processo de corrosão por pite mais severas e que em ambos os aços a condição sem TTPS apresenta uma condição de corrosão localizada mais acentuada na ferrita próxima a interface.

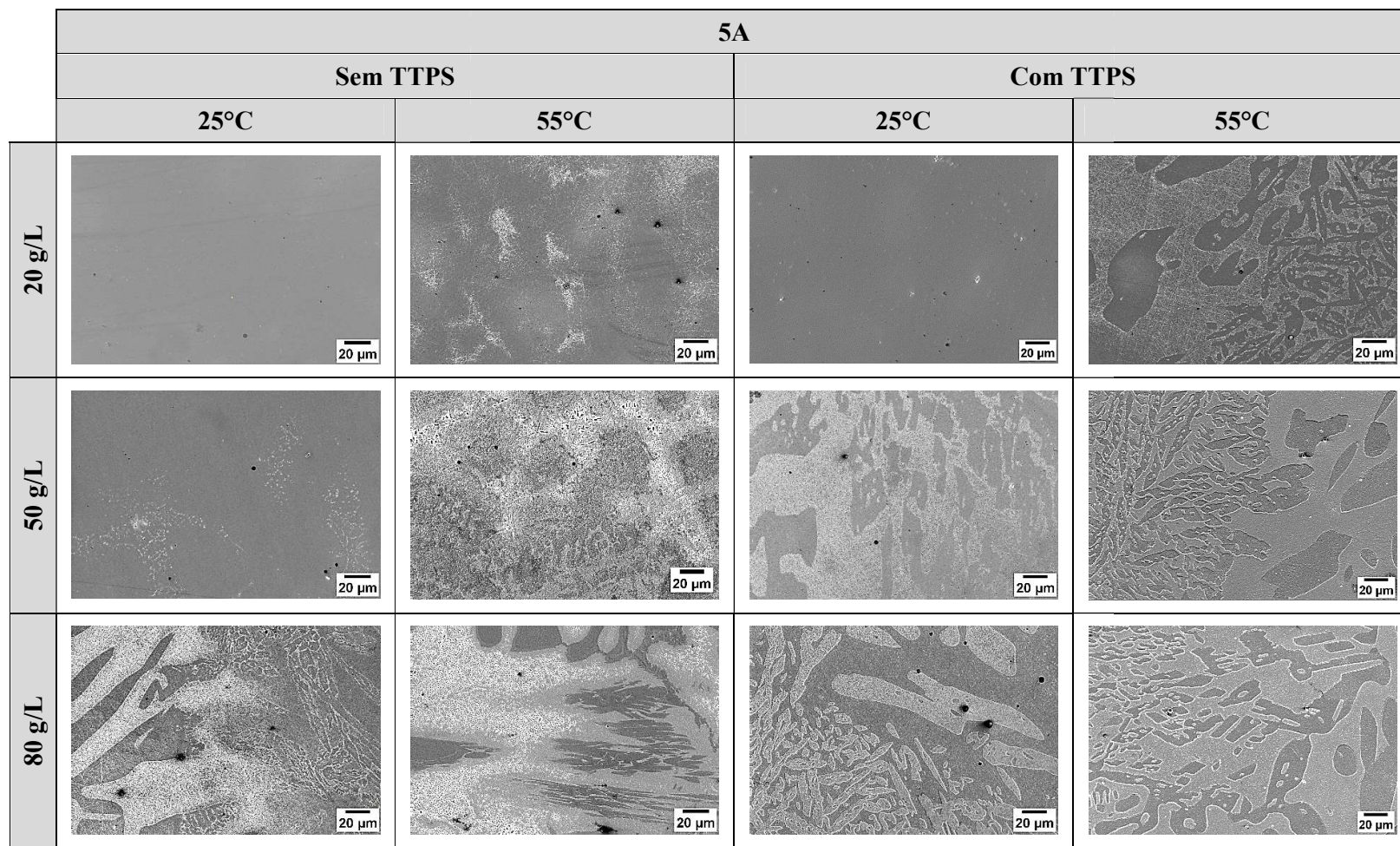


Figura 4.41: Micrografias das amostras de 5A após ensaios de polarização em solução de cloretos com concentração de 20, 50 e 80 g/L e nas temperaturas de 25 e 55 °C.

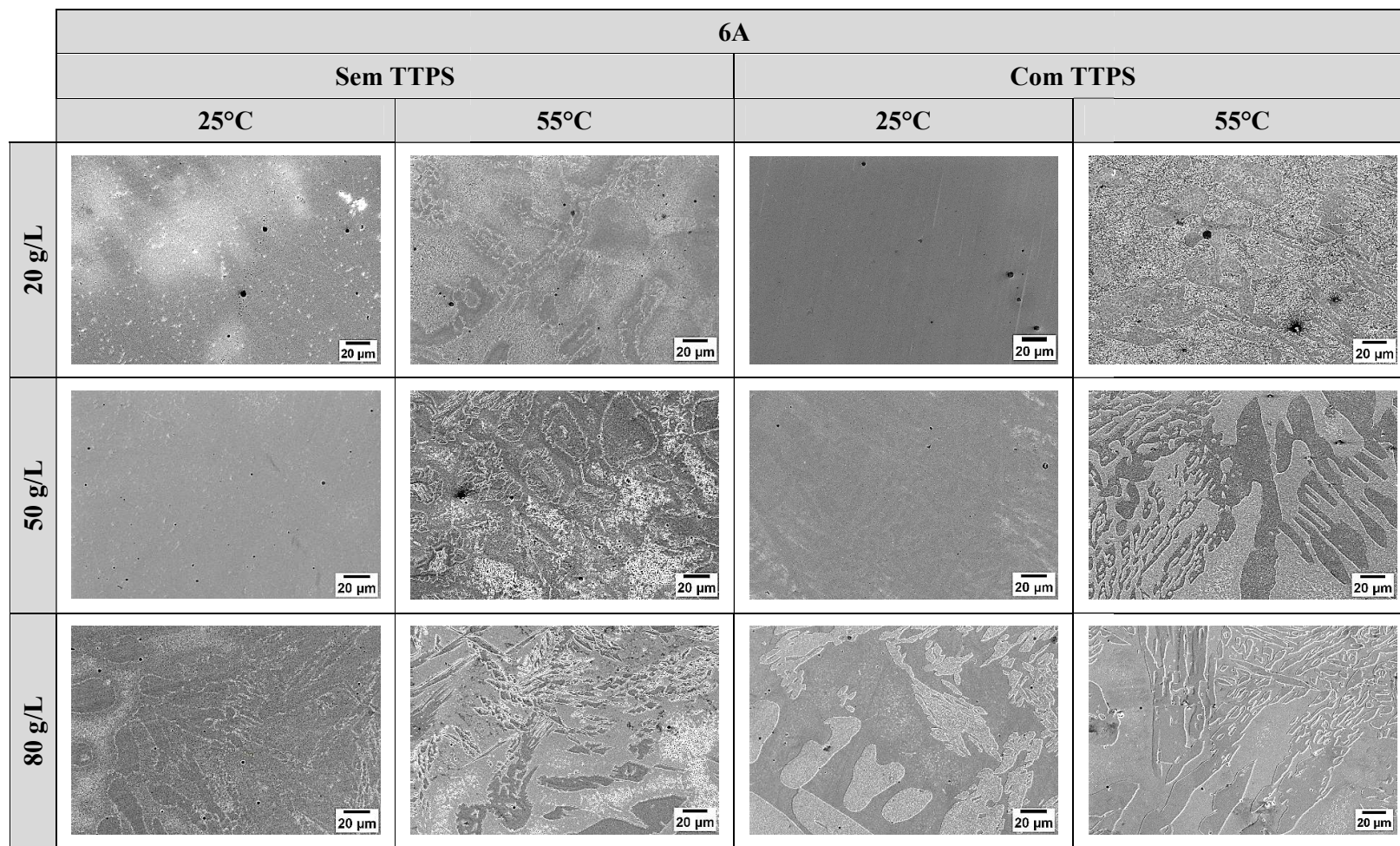


Figura 4.42: Micrografias das amostras de 6A após ensaios de polarização em solução de cloretos com concentração de 20, 50 e 80 g/L e nas temperaturas de 25 e 55°C.

4.3. Resumo das discussões.

Os aços inoxidáveis superduplex ASTM A890/A890M graus 5A e 6A, que basicamente diferem pela adição de cobre e tungstênio no aço 6A, produzidos em forno de indução a vácuo (VID) foram utilizados para a produção, por fundição em molde de areia, de placas de dimensões 110 x 360 x 40 mm. Estas apresentaram na condição sem tratamento térmico de solubilização (TT), 35 % de ferrita, 51 % de austenita e 15 % de fase sigma para o aço 5A e 31 % de ferrita, 44 % de austenita e 25 % de fase sigma para o aço 6A, sendo a presença dessas fases observadas por microscopia ótica e confirmadas por difração de raios X. A técnica de EDS, realizada em amostras do aço 6A sem tratamento térmico de solubilização (TT), evidenciou um teor de cromo e molibdênio mais elevado na fase sigma, quando comparado com a ferrita e a austenita.

Após a realização do tratamento térmico de solubilização a 1140 °C por tempos definidos pela norma ASTM A890/A890M a microestrutura das placas foi alterada para 45 % de ferrita e 55 % de austenita para os aços 5A e 6A. A microscopia ótica e a difração de raios X confirmam a eliminação da fase sigma. Os ensaios de polarização potenciodinâmicas realizados em solução de 50g/L a 25 e 55 °C mostraram grande redução no percentual de pite das amostras de 6A sem TT, em comparação com as amostras de 6A com TT, 800 mV para a temperatura de 25 °C e de 860 mV a 55 °C. As micrografias após os ensaios de corrosão mostram que a interface fase sigma/ferrita foram as regiões mais atacadas, indicando uma heterogeneidade no filme passivo devido empobrecimento do cromo e molibdênio ocasionado pela precipitação da fase sigma.

Placas de 5A/5A e 6A/6A foram soldadas por arco elétrico com eletrodo revestido de Zeron[®] 100, o qual apresenta composição química bastante semelhante aos aços 5A e 6A. Após a soldagem, em ambos os aços, a zona fundida (ZF) e a zona termicamente afetada (ZTA), foi observada a morfologia da austenita *Widmanstätten* e austenita secundária (γ_2), sendo que a austenita secundária apresentou teores de níquel ligeiramente elevados e teores de cromo e molibdênio reduzidos em relação a austenita primária. A ZF sem tratamento térmico após soldagem (TTPS) nas placas soldadas de 5A apresentou 65 % de ferrita e 35 % de austenita, enquanto as placas soldadas de 6A apresentou 71 % de ferrita e 29 % de austenita.

Após o tratamento térmico após soldagem (TTPS) realizado conforme recomendado pela norma ASTM A890/A890M a estrutura da ZF e da ZTA tornou-se mais homogênea e livre de austenita secundária. O TTPS mostrou-se eficiente no balanceamento

das fases ferrita e austenita, pois as ZFs das placas soldadas 5A e 6A apresentaram 49 % de ferrita e 51 % de austenita.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmicas realizados nas amostras soldadas sem e com TTPS foi possível definir a região de interface como a mais suscetível a corrosão localizada, devido ao processo de corrosão localizada intenso na ferrita próxima à zona fundida nas amostras sem TTPS nas placas soldadas de 6A. Dessa forma, todos os ensaios de corrosão realizados posteriormente foram na região de interface.

Avaliando o efeito do TTPS, não foram observadas variações significativas até 55 °C no E_{pite} , E_{prot} e S , porém a corrosão localizada na interface das amostras sem TTPS indicam uma fragilização desta região devido aos ciclos térmicos. Pela literatura, este tipo de corrosão é característico de regiões contendo nitretos de cromo, porém devido a seu tamanho, na ordem de 0,5 μm , as técnicas utilizadas no presente trabalho não foram capazes de identificar estes precipitados.

De forma geral, o aumento da concentração de íons cloretos não provocou alterações significativas no E_{pite} e E_{prot} , porém o aumento da suscetibilidade ao pite indica que o aumento da concentração de íons cloretos potencializa a nucleação de pites em potenciais elevados. O aumento da temperatura provocou reduções no E_{pite} e E_{prot} e um aumento da S em ambos os aços, porém ao comparar os aços observa-se que a redução do E_{pite} do 5A foi mais acentuada (30 mV).

A metodologia desenvolvida para a realização dos ensaios de corrosão possibilitou a obtenção de ensaios reprodutíveis e quando comparados com outros trabalhos publicados, os resultados foram coerentes.

Apesar dos resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica não apresentarem grandes variações E_{pite} , E_{prot} e S , a corrosão localizada observada na interface das amostras sem TTPS evidenciou a necessidade do tratamento térmico após soldagem recomendado pela norma ASTM A890/A890M.

5. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pelas análises microestruturais e pelos ensaios de resistência à corrosão localizada nas juntas soldadas pelo processo SMAW multipasses (*Shielded Metal ArcWelding*– Soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido) realizadas em placas dos aços inoxidáveis superduplex ASTM A890 graus 5A e 6A solubilizadas conforme a norma ASTM A890/A890M concluiu-se que:

- 1) A resistência à corrosão das placas dos aços 5A e 6A soldadas sem e com TTPS não apresentam reduções significativas nas temperaturas de 25 e 55 °C e soluções com concentrações de íons cloretos de 20 50 e 80 g/L, mostrando-se adequados para as aplicações nestas condições.
- 2) Os ensaios de polarização potenciodinâmicas cíclicas não evidenciaram diferenças significativas nas variáveis E_{pite} , E_{prot} e S entre a condição com e sem tratamento térmico após soldagem (TTPS). Porém as imagens metalográficas realizadas após os ensaios de corrosão mostraram um processo de corrosão localizada mais intenso na interface entre o metal de base (MB) e a zona fundida (ZF) das juntas, mostrando que o TTPS previsto pela norma ASTM A890/A890M é necessário para se garantir a resistência à corrosão das juntas após a soldagem.

6. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E PUBLICAÇÕES

Parte dos resultados desta dissertação foram apresentados nos congressos:

XV Brazilian MRS meeting (SBPMat) realizado nos dias 25 a 29 de setembro de 2016, em Campinas – SP. MAIA, E.L.; FONSECA, E.B.; MARTINS, M.; MEI, P.R. Corrosion behavior in welded joints of superduplex stainless steel ASTM A890/890M grade 6A (poster).

IX Congresso brasileiro de engenharia de fabricação (COBEF) realizado nos dias 26 a 29 de junho de 2017, em Joinville – SC. MAIA, E.L.; OLIVEIRA, C.R.; FONSECA, E.B.; FREITAS, E.S.; MARTINS, M.; MEI, P.R. Caracterização microestrutural e resistência à corrosão de juntas soldadas em aços inoxidáveis Superduplex ASTM A890/A890M, p.9. (Trabalho completo).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer ensaios de temperatura crítica de pite (TCP) para verificar o efeito da concentração de íons cloretos da solução e avaliar o efeito do TTPS nesta variável.
- Confirmar a presença e caracterizar os nitretos de cromo, observados na ferrita da interface, através da técnica de microscopia de transmissão (MET).
- Realizar análises de microscopia de força atômica (MFA) no metal de base, na zona fundida e na interface. Relacionar os resultados de diferença de potencial entre as fases com a resistência a corrosão.
- Através de simulação termo-mecânica, simular a região de ZTA de forma a produzir uma área maior para análise. Realizar ensaios de corrosão nas condições mais críticas para verificar o efeito do TTPS.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM A800/A800M. **Standards practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof.** . West Conshohocken: ASTM International, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM A890/A890M. **Standard Specification for Castings, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion - Resistant, Duplex (Austenitic/Ferritic) for General Application.** West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D1141. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.** West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM E1245. **Standard Practice for determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by Automatic Image Analysis.** West Conshohocken: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM G5. **Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements.** West Conshohocken: ASTM International, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM G61. **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant.** West Conshohocken: ASTM International, 2014.

ANGELINI, E.; DE BENEDETTI, B.; ROSALBINO, F. **Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel.** Corrosion Science, v. 46, n. 6, p. 1351–1367, 2004.

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

ATAMERT, S.; KING, J. E. **Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels.** Journal of Materials Science Letters, v. 12, n. 14, p. 1144–1147, 1993.

BATISTA, S. R. de F. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex fundidos, em ambientes contendo íons cloretos e CO₂**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. 2002, São Carlos, p. 171.

BRANDI, S. D.; LIPPOLD, J.C.; LIN, W. **Effect of interpass temperature on multipass HAZ performance of duplex and superduplex stainless steels**. EWI Sumary Report No SR 9707. Edison Welding Institute, Columbus-Ohio, November, 1997.

BOILLOT, P.; PEULTIER, J. **Use of Stainless Steels in the Industry: Recent and Future Developments**. Procedia Engineering, v. 83, n.13, p. 309–321, 2014.

CHARLES, J. **Super duplex stainless steels: structure and properties**. In Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourgogne-France, Proceedings. 1991. Ed: Charles, J: Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, Vol. 1, pag. 151 – 168.

CHAIL, G.; KANGAS, P. **Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications**. Procedia Structural Integrity, v. 2, n.8, p. 1755–1762, 2016.

CHAVES, S. DE J. **Estudo eletroquímico da influência da energia de soldagem na resistência a corrosão de soldas do aço inoxidável superduplex UNS S322760**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal do Ceará, 2013, Fortaleza, p. 117.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. **Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering, v. 311, n. 1–2, p. 28–41, 2001.

CUI, Z., WANG, L., HONGTAO, NI, H., HAO, W., MAN, C., CHEN, S., WANG, X., LIO, Z., LI, X. **Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates**. Corrosion Science, p. 1–18, 2017.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**, 3rd edition, 2014, p. 649.

DENG, B. et al. **Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions**. Electrochimica Acta, v. 53, p. 5220–5225, 2008.

DENG, B. et al. **Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel**. Journal of Alloys and Compounds, v. 493, n. 1–2, p. 461–464, 2010.

DUNDAS, J.J.; BOND, A.P. **Corrosion resistance of stainless steels in seawater**. Materials Performance, presented during Corrosion/85, paper nº 206, p. 54-59, 1985.

ELMER, J. W.; ALLEN, S. M.; EAGAR, T. W. **Microstructural development during solidification of stainless steel alloys**. Metallurgical Transactions A, v. 20, n. 10, p. 2117–2131, 1989.

EZUBER, H. M.; EL-HOUD, A.; EL-SHAWESH, F. **Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering, v. 53, n. 1–2, p. 268–275, 2007.

FRANKEL, G. S. **Pitting corrosion of metals: A review of critical factors**. Journal of the Electrochemical Society, v. 145, n. 6, p. 2186–2198, 1998.

GENG, S. et al. **Evolution of microstructure and corrosion behavior in 2205 duplex stainless steel GTA-welding joint**. Journal of Manufacturing Processes, v. 19, p. 32–37, 2015.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, 2001, São Paulo, p. 127

GUO, Y. et al. **Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002**. Journal of Alloys and Compounds, v. 658, p. 1031–1040, 2016.

HA, H.Y. JANG, M. H. LEE, T.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.

HA, H. Y. et al. **Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel**. Materials Characterization, v. 106, p. 338–345, 2015.

HERTZMAN, S. HUHTALA, T. KARLSSON, L. NILSSON, J.O. NILSSON, M. JARGELIUS - PETTERSSON, R. WILSON, A. **Microstructure–property relations of Mo- and W-alloyed super duplex stainless weld metals**. Materials Science and Technology, v. 13, n. 7, p. 604–613, 1997.

HSIEH, C.-C.; WU, W. **Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels**. ISRN Metallurgy, v. 2012, n. 4, p. 1–16, 2012.

IMOA. **Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis duplex**. 2ª edição, 2009, atualização 2012, p. 64.

INVESTMENTMINE. Disponível em: <<http://www.infomine.com>>. Acesso em 03 de maio de 2017

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.

JIMENEZ, J. A. CARSI, M. RUANO, O. A. PEÑALBA, F. **Characterization of a δ/γ duplex stainless steel**. Journal of Materials Science, v. 35, n. 4, p. 907–915, 2000.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. Macmillan Publ Co, New York, 1992.

KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2nd edition, John Wiley & Sons, 2003, p. 466.

LEE, K. M.; CHO, H.; 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, v. 285, p. 156–161, 1999.

LEE, Y. et al. **Effects of W substitution on ς and χ phase precipitation and toughness in duplex stainless steels**. Materials science and technology, v. 14, p. 757-764, 1998.

LIAO, J. **Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel**. ISIJ International, v. 41, n. 5, p. 460–467, 2001.

LIYOU, H. Y.; HSIEH, R. I.; TSAI, W. T. **Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels**. Corrosion Science, v. 44, n. 12, p. 2841–2856, 2002.

LIPPOLD, J. C., KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steel**. John Wiley and Sons, 2005, p. 357.

LLORCA-ISERN, N. et al. **Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels.** Materials Characterization, v. 112, p. 20–29, 2016.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. **Recent developments in stainless steels.** Materials Science and Engineering R: Reports, v. 65, n. 4-6, p. 39–104, 2009.

LONG, C.; DELONG, W. T. **The Ferrite Content of Austenitic Stainless Steel Weld Metal.** Welding Research, p. 281–297, 1973.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. **Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels.** Corrosion Science, vol. 41, p. 1615-1631, 1999.

ASIF.M, M.; SHRIKRISHNA, K. A.; SATHIYA, P. **Effects of post weld heat treatment on friction welded duplex stainless steel joints.** Journal of Manufacturing Processes, vol. 21, p. 196-200, 2015.

MARTINS, A. S. **Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex ASTM A 890 / A 890M grau 5A E 6A.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Ceará. 2014, Fortaleza, p. 71

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. 2006, São Paulo, p. 284

MATHIESEN, T.; HANSEN, J. V. **Consequences of sigma phase on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel.** 8th Duplex Stainless Steels conference, Beaune Bourcogne-France , October 2010.

MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B. **Introdução à Metalurgia da Soldagem.** UFMG. 2012, Belo Horizonte, Cap. 3. p. 32

MORAIS, J. M. DE. **Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore.** Ipea, Brasília, 2013.

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

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

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

OGUZIE, E. E. et al. **The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels.** Electrochimica Acta, v. 55, n. 17, p. 5028–5035, 2010.

POTGIETER, J. H.; CORTIE, M. B. **Determination of the Microstructure and Alloy Element Distribution in Experimental Duplex Stainless Steels.** Materials Characterization, v. 65, p. 155–165, 1991.

RAMIREZ, A. J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** 1997. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1997. p. 151.

RAMIREZ, A. J. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** 2001. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2001. São Paulo. p. 241.

REDJAIMIA, A.; METAEUR, G.; GANTOIS, M. **Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0,03 duplex stainless steel. A morphological and structural study.** In: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991. Proceedings. France, 1991, p. 119-126.

SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; PAN, J. **Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS.** Corrosion Science, v. 51, n. 8, p. 1850–1860, 2009.

SCHAEFFLER, A. **Constitution diagram for stainless steel weld metal.** Metal Progress, v. 56, p. 680–680B, 1949.

SCHWARTZENDRUBER, L. J. et al. **Mössbauer - Effect Examination of Ferrite in Stainless Steel Welds and Castings.** Welding Research, n. January, p. 1–12, 1974.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2nd edition, A. Wiley, Interscience Publication, 1996.

SOUZA, E. C.; ROSSITTI, S. M.; ROLLO, J. M. D. A. **Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel**. *Materials Characterization*, v. 61, n. 2, p. 240–244, 2010.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film**. *Corrosion Science*, v. 44, n. 5, p. 1143–1149, 2002.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting Corrosion of Metals**. National Association of Corrosion Engineers, Houston. p. 143-200, 1986

VERMA, J.; TAIWADE, R. V. **Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments—A review**. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 25, p. 134–152, 2017.

WEBER, L.; UGGOWITZER, P. J. **Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 242, n. 1, p. 222–229, 1998.

WEN, S. **Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments**. Master Thesis. University of Tennessee, Knoxville, USA, 2001, p.221.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1^a edição. São Paulo, EDUSP, 2002.

YAKEL, H. L. **Atom distributions in sigma phases. I. Fe and Cr atom distributions in a binary sigma phase equilibrated at 1063, 1013 and 923 K**. *Acta Crystallographica Section B*, v. 39, n. 1, p. 20–28, 1983.

YANG, S.-M. CHEN, Y. C. CHEN, C. H. HUANG, W. P. LIN, D. Y. **Microstructural characterization of $\delta/\gamma/\sigma/\gamma_2/\chi$ phases in silver-doped 2205 duplex stainless steel under 800°C aging**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 633, p. 48–53, 2015.

ZHANG, Z. et al. **Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds**. *Corrosion Science*, v. 62, p. 42–50, 2012.

ZHANG, Z. et al. **Investigation on microstructure evolution and properties of duplex stainless steel joint multi-pass welded by using different methods.** Materials and Design, v. 109, p. 670–685, 2016.

ZHANG, Z. et al. **Applied Surface Science Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints.** Applied Surface Science, v. 394, p. 297–314, 20

APÊNDICE A – Valores numéricos obtidos via espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Metal de base 6A sem tratamento térmico de solubilização

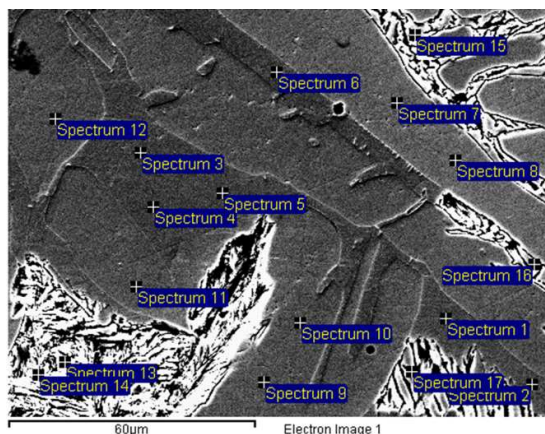


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	1,37	28,63	0,39	57,21	5,85	0,59	4,80	1,17
Spectrum 2	1,37	28,71	0,48	58,21	5,75	0,39	4,14	0,95
Spectrum 3	1,45	27,86	0,44	57,44	6,22	0,63	4,49	1,48
Spectrum 4	1,44	28,26	0,47	57,58	5,86	0,48	4,68	1,23
Spectrum 5	1,30	27,62	0,65	57,86	6,31	0,56	4,58	1,12
Spectrum 6	1,55	28,91	0,53	56,63	5,58	0,66	4,86	1,28
Spectrum 7	1,18	25,83	0,73	58,60	9,15	0,66	3,02	0,83
Spectrum 8	1,17	25,63	0,56	58,76	8,95	0,93	2,81	1,18
Spectrum 9	1,18	24,92	0,85	59,63	10,04	1,02	2,36	0,00
Spectrum 10	1,19	24,71	0,94	59,32	9,37	0,86	2,74	0,87
Spectrum 11	1,11	24,08	1,03	59,22	10,11	0,82	2,53	1,09
Spectrum 12	1,08	25,19	0,61	58,76	9,60	0,91	2,85	1,00
Spectrum 13	2,14	30,99	0,56	50,66	5,28	0,31	7,92	2,14
Spectrum 14	1,59	33,28	0,58	52,13	4,63	0,00	6,26	1,52
Spectrum 16	1,66	29,52	0,46	54,80	5,72	0,38	5,98	1,48

Metal de base 6A com tratamento térmico de solubilização

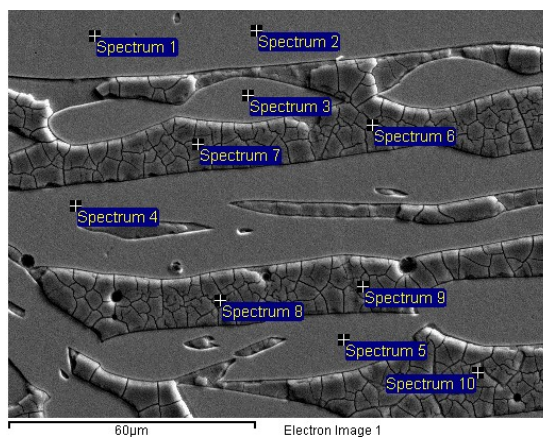


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0,85	24,80	0,48	59,37	10,29	1,20	3,00	0,00
Spectrum 2	0,68	24,47	0,98	59,39	9,85	0,53	3,12	0,99
Spectrum 3	0,83	24,55	0,92	59,11	10,05	0,88	2,80	0,85
Spectrum 4	0,83	24,65	0,47	59,31	10,12	0,70	3,00	0,93
Spectrum 5	0,84	24,21	0,76	59,30	10,08	1,21	2,84	0,76
Spectrum 6	0,65	25,69	0,60	61,11	6,93	0,56	3,64	0,82
Spectrum 7	0,45	26,38	0,51	61,05	6,79	0,46	3,73	0,63
Spectrum 8	1,05	18,77	0,88	66,64	8,40	0,75	3,51	0,00
Spectrum 9	0,73	23,14	0,41	64,01	7,85	0,52	3,35	0,00
Spectrum 10	1,03	18,43	0,64	66,68	8,44	0,79	2,99	1,01

Tabela: Composição química das fases do MB 6A sem TT e com TT.

Elemento químico	Sem TT (%)			Com TT (%)	
	Ferrita	Austenita	Sigma	Ferrita	Austenita
Cr	28,3 ± 0,5	25,1 ± 0,6	31,3 ± 1,9	25,7 ± 0,6	24,5 ± 0,2
Ni	5,9 ± 0,3	9,5 ± 0,5	5,2 ± 0,5	7,2 ± 0,6	10,1 ± 0,2
Mo	4,6 ± 0,3	2,7 ± 0,2	6,7 ± 1,0	3,6 ± 0,2	3,0 ± 0,1

Zona fundida sem tratamento térmico após soldagem.

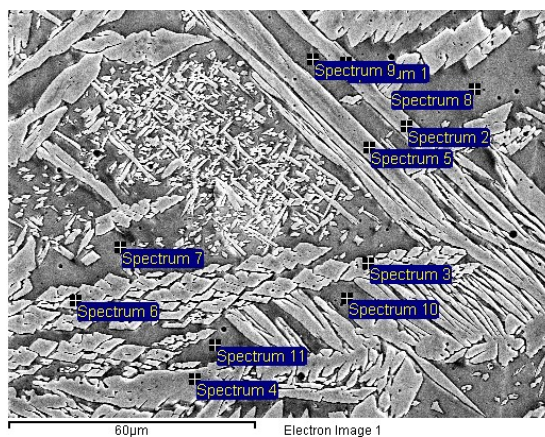


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0,60	25,45	0,82	57,92	10,01	0,67	3,64	0,88
Spectrum 2	0,52	26,10	0,82	57,60	9,41	0,90	3,56	1,09
Spectrum 3	0,48	25,41	0,81	57,74	10,47	0,85	3,37	0,87
Spectrum 4	0,62	25,57	0,71	58,66	9,47	0,77	3,50	0,71
Spectrum 5	0,57	25,80	0,63	58,12	10,09	0,71	3,31	0,78
Spectrum 6	0,45	25,57	0,58	58,27	10,13	0,61	3,40	1,00
Spectrum 7	0,56	25,90	0,79	57,68	9,57	0,57	4,10	0,83
Spectrum 8	0,64	25,87	0,90	57,60	9,77	0,90	3,42	0,90
Spectrum 9	0,52	25,78	0,80	58,04	9,21	0,78	3,91	0,95
Spectrum 10	0,62	26,15	0,82	58,19	9,23	0,61	3,58	0,81
Spectrum 11	0,58	26,28	0,85	57,96	9,17	0,40	3,74	1,02

Zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (austenita secundária)

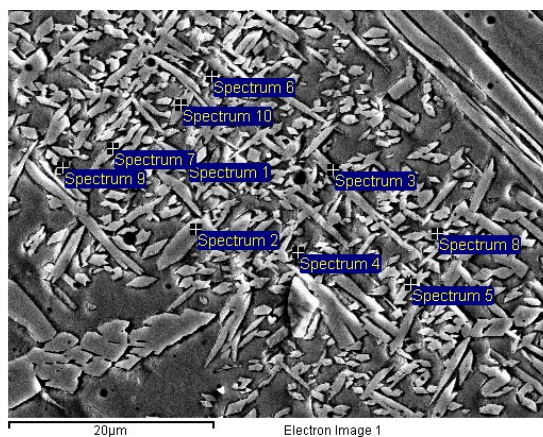


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0,50	24,08	0,75	58,23	11,48	0,86	3,29	0,82
Spectrum 2	0,48	24,93	0,85	57,88	11,22	0,83	2,99	0,83
Spectrum 3	0,51	26,71	0,76	57,71	8,29	0,54	4,30	1,17
Spectrum 4	0,73	23,90	0,88	58,69	10,94	0,79	3,34	0,73
Spectrum 5	0,63	23,64	1,31	57,68	12,21	0,92	2,90	0,72
Spectrum 6	0,66	25,26	0,86	59,16	9,12	0,64	3,53	0,77
Spectrum 7	0,63	25,86	0,57	58,33	8,99	0,76	3,72	1,14
Spectrum 8	0,78	25,78	0,66	58,44	8,79	0,77	4,03	0,75
Spectrum 9	0,59	26,57	0,63	57,65	9,14	0,49	3,92	1,02
Spectrum 10	0,49	25,01	0,86	58,50	10,81	0,56	3,14	0,62

Tabela: Composição química das fases da ZF 6A sem TTPS.

Elemento químico	ZF sem TTPS		
	Ferrita (%)	Austenita (%)	Austenita secundária (%)
Cr	26,0 ± 0,2	25,6 ± 0,3	24,8 ± 1,0
Ni	9,4 ± 0,3	9,9 ± 0,4	10,7 ± 1,2
Mo	3,7 ± 0,3	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,3

Metal de base 5A com tratamento térmico de solubilização

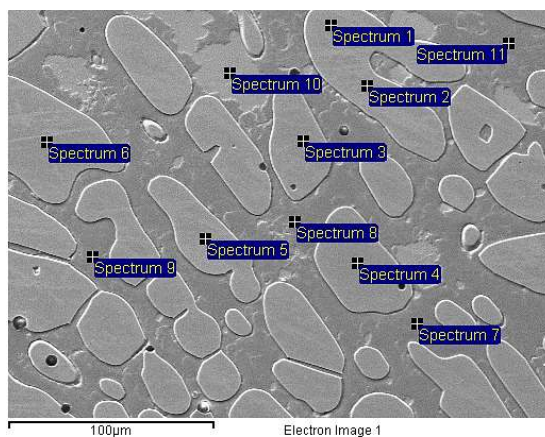


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0.90	24.60	0.76	58.84	10.40	0.87	2.54	1.08
Spectrum 2	0.98	24.83	0.71	59.00	9.85	1.05	2.57	1.03
Spectrum 3	0.89	25.03	0.62	58.13	10.24	1.04	2.89	1.17
Spectrum 4	0.97	24.65	0.71	58.53	10.36	1.16	2.65	0.97
Spectrum 5	0.95	24.73	0.75	58.82	10.37	1.01	2.68	0.68
Spectrum 6	1.01	24.80	0.67	59.16	10.14	0.82	2.58	0.82
Spectrum 7	1.32	26.61	0.62	58.66	7.09	0.59	3.98	1.14
Spectrum 8	1.15	26.68	0.43	58.58	7.09	0.62	3.88	1.57
Spectrum 9	1.20	27.02	0.64	58.98	6.94	0.44	3.78	1.00
Spectrum 10	1.17	28.87	0.36	57.25	6.57	0.76	4.08	0.95
Spectrum 11	1.25	26.52	0.55	58.52	6.99	0.89	4.16	1.11

Zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (soldagem nas placas de 5A)

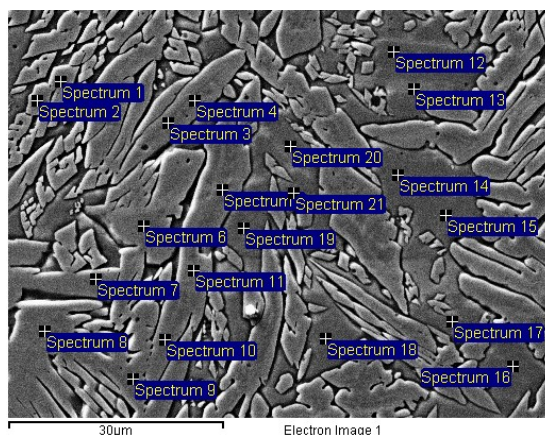


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0.48	26.00	0.91	57.69	9.79	0.68	3.37	1.08
Spectrum 2	0.50	25.63	0.57	58.26	10.21	0.86	2.97	1.01
Spectrum 3	0.46	26.25	0.64	57.30	10.42	0.82	3.42	0.69
Spectrum 4	0.51	25.96	0.79	57.20	10.64	0.73	3.26	0.91
Spectrum 5	0.57	26.17	0.73	57.36	10.30	0.99	3.27	0.62
Spectrum 6	0.61	25.68	1.00	57.55	10.17	0.84	3.37	0.78
Spectrum 7	0.56	25.13	1.15	57.61	10.71	0.75	3.36	0.73
Spectrum 8	0.54	26.16	1.05	57.78	10.75	0.82	2.89	0.00
Spectrum 9	0.62	26.08	0.82	57.56	10.09	0.83	3.07	0.93
Spectrum 10	0.61	26.24	0.76	58.36	9.95	0.50	2.98	0.61
Spectrum 11	0.59	26.47	0.54	57.33	9.96	0.85	3.48	0.79
Spectrum 12	0.52	26.28	0.90	57.97	9.14	0.84	3.43	0.93
Spectrum 13	0.52	26.06	0.88	58.47	9.02	0.50	3.68	0.87
Spectrum 14	0.66	26.35	0.67	57.92	9.78	0.61	3.30	0.71
Spectrum 15	0.54	26.08	0.62	58.05	9.12	0.76	3.82	1.00
Spectrum 16	0.47	26.49	0.85	57.65	8.68	0.80	3.80	1.26
Spectrum 17	0.62	26.58	0.71	57.75	9.30	0.71	3.59	0.74
Spectrum 18	0.57	26.22	0.77	57.78	9.43	0.58	3.59	1.07
Spectrum 19	0.72	26.34	0.85	58.25	9.40	0.66	3.78	0.00
Spectrum 20	0.75	26.65	0.72	57.98	9.52	0.74	3.64	0.00
Spectrum 21	0.56	26.26	0.66	57.60	9.36	0.65	3.94	0.97

Zona fundida sem tratamento térmico após soldagem (soldagem nas placas de 5A)

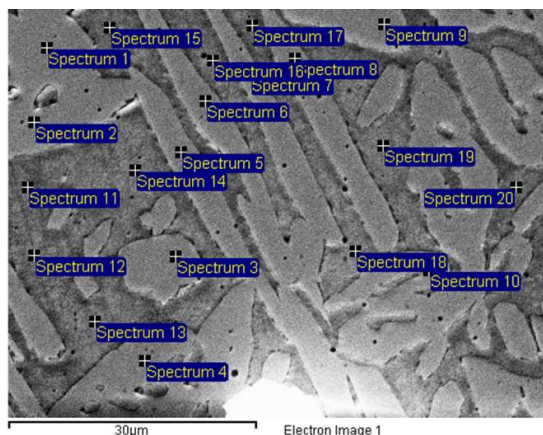


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0.53	23.74	0.83	58.65	11.70	0.81	2.92	0.82
Spectrum 2	0.49	24.56	0.50	59.18	11.09	0.43	2.95	0.81
Spectrum 3	0.55	24.10	0.95	59.58	11.39	0.72	2.70	0.00
Spectrum 4	0.61	24.17	0.88	58.65	11.08	0.84	2.88	0.89
Spectrum 5	0.48	24.44	0.97	59.21	11.25	0.78	2.87	0.00
Spectrum 6	0.46	24.22	0.57	59.28	11.03	0.78	2.98	0.67
Spectrum 7	0.57	24.27	0.74	59.82	10.96	0.93	2.71	0.00
Spectrum 8	0.46	24.38	0.84	58.79	11.04	0.77	2.92	0.81
Spectrum 9	0.55	23.89	0.73	59.09	11.29	1.03	2.83	0.59
Spectrum 10	0.60	24.06	0.84	58.77	11.40	1.08	3.26	0.00
Spectrum 11	0.58	28.85	0.39	57.37	6.70	0.43	4.73	0.96
Spectrum 12	0.76	28.72	0.50	56.87	7.21	0.69	4.49	0.75
Spectrum 13	0.51	28.60	0.64	56.82	6.90	0.76	4.46	1.31
Spectrum 14	0.58	29.02	0.67	57.42	6.81	0.00	4.43	1.07
Spectrum 15	0.64	28.32	0.54	57.30	6.95	0.60	4.66	1.00
Spectrum 16	0.80	29.64	2.88	54.61	6.57	0.47	4.28	0.75
Spectrum 17	0.66	28.28	0.84	57.12	7.10	0.54	4.41	1.06
Spectrum 18	0.69	29.26	1.39	55.88	6.67	0.58	4.66	0.88
Spectrum 19	0.69	28.70	0.66	57.28	6.68	0.44	4.42	1.13
Spectrum 20	0.65	28.44	0.43	57.32	6.91	0.51	4.78	0.98

Tabela: Composição química das fases do MB 5A e das ZFs com e sem TTPS.

Elemento químico	MB com TT		ZF sem TTPS		ZF com TTPS	
	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita
Cr	27,1 ± 1,0	24,8 ± 0,2	26,3 ± 0,2	26,0 ± 0,4	28,8 ± 0,4	24,2 ± 0,2
Ni	6,9 ± 0,2	10,2 ± 0,2	9,3 ± 0,3	10,3 ± 0,3	6,9 ± 0,2	11,02 ± 0,2
Mo	4,0 ± 0,2	2,7 ± 0,1	3,7 ± 0,2	3,2 ± 0,2	4,5 ± 0,2	2,9 ± 0,2

Zona fundida com tratamento térmico após soldagem (soldagem nas placas de 6A)

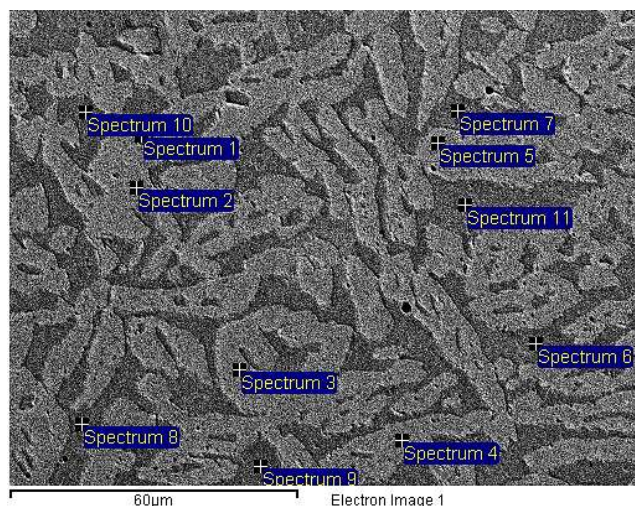


Tabela: Composição química medida em cada ponto.

Spectrum	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W
Spectrum 1	0,49	24,86	0,80	57,75	11,56	0,81	2,89	0,84
Spectrum 2	0,69	24,43	0,93	58,18	11,29	0,80	2,79	0,89
Spectrum 3	0,60	24,80	1,08	57,80	11,14	0,98	2,80	0,81
Spectrum 4	0,56	24,46	0,94	58,35	11,42	0,88	2,75	0,65
Spectrum 5	0,60	24,36	1,19	58,15	11,19	0,87	2,74	0,89
Spectrum 6	0,74	29,12	0,79	55,73	7,43	0,60	4,68	0,90
Spectrum 7	0,71	28,86	0,98	56,00	7,23	0,66	4,43	1,14
Spectrum 8	0,66	28,78	1,18	55,99	6,94	0,55	4,67	1,23
Spectrum 9	0,70	29,04	0,79	56,14	7,22	0,65	4,46	0,99
Spectrum 10	0,78	28,94	1,06	55,57	7,20	0,71	4,38	1,38
Spectrum 11	0,76	29,18	1,09	55,73	6,94	0,74	4,67	0,89

Tabela: Composição química das fases do MB 6A e das ZFs com e sem TTPS.

Elemento químico	MB com TT		ZF sem TTPS		ZF com TTPS	
	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita	Ferrita	Austenita
Cr	28,1 ± 0,2	24,5 ± 0,2	26,0 ± 0,2	25,6 ± 0,3	29,0 ± 0,1	24,6 ± 0,2
Ni	6,8 ± 0,2	10,2 ± 0,2	9,4 ± 0,3	9,9 ± 0,4	7,2 ± 0,2	11,3 ± 0,2
Mo	4,6 ± 0,2	2,9 ± 0,2	3,7 ± 0,3	3,5 ± 0,12	4,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1