

Sistema FIEB



PELO FUTURO DA INOVAÇÃO

# Avaliação microestrutural e eletroquímica da zona termicamente afetada simuladas termicamente de um aço inoxidável super duplex

Francisco Magalhães dos Santos Júnior

---



CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL

Francisco Magalhães dos Santos Júnior

**Avaliação microestrutural e eletroquímica da zona termicamente afetada simuladas termicamente de um aço inoxidável super duplex**

Dissertação de Mestrado

Salvador, 2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

S237a Santos Júnior, Francisco Magalhães dos

Avaliação microestrutural e eletroquímica da zona termicamente afetada simuladas termicamente de um aço inoxidável super duplex / Francisco Magalhães dos Santos Júnior – Salvador, 2022.

133 f. : il., color.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho.

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Nunes Lima.

Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2022.

Inclui referências.

1. Aço inoxidável super duplex. 2. Soldagem. 3. Zona termicamente afetada. 4. Corrosão por pite. 5. Corrosão por pite. 6. simulação térmica. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Coelho, Rodrigo Santiago. III. Lima, Tiago Nunes. IV. Título.

CDD 541.0421



FRANCISCO MAGALHÃES DOS SANTOS JÚNIOR

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DA ZONA  
TERMICAMENTE AFETADA SIMULADAS TERMICAMENTE DE UM AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em GESTÃO E TECNOLOGIA INDUSTRIAL.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Rodrigo Santiago Coelho

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Nunes Lima

Salvador, 2022





Francisco Magalhães dos Santos Júnior

Avaliação microestrutural e eletroquímica da zona termicamente afetada simuladas termicamente de um aço inoxidável super duplex.

Aprovado em 06 de maio de 2022.

**Banca Examinadora:**

---

**Prof. Dr. -Ing. Rodrigo Santiago Coelho – Orientador**

Doutor em Engenharia de Materiais e Metalúrgica pela Universidade de Ruhr-Universität Bochum, RUB, Alemanha

Vinculado ao Centro Universitário SENAI CIMATEC

---

**Prof. Dr. Tiago Nunes lima – Coorientador**

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Sergipe.

Vinculado ao Centro Universitário SENAI CIMATEC

---

**Prof. Dr. Herman Augusto Lepikson**

Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina

Vinculado ao Centro Universitário SENAI CIMATEC

---

**Prof. Dr. Manoel Carreira Neto**

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade de São Paulo.

Vinculado ao Centro Universitário SENAI CIMATEC

---

**M.Sc. Leonardo Paixão (Petrobras)**

Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras S.A.



*Dedico este trabalho primeiramente a Deus, meu socorro presente na hora da angústia e ansiedade, ao meu pai Francisco Magalhães dos Santos, e a minha mãe Maria do Carmo da Silva Santos, que são minhas referências de vida.*



## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus. Um agradecimento especial ao meu pai Francisco Magalhães e a minha mãe Maria do Carmo, sem eles nada seria possível. A meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Santiago Coelho, pela contribuição para realização deste trabalho e a meu coorientador Dr. Tiago Nunes nas discussões dos resultados. Agradeço a Ygor Tadeu pelo apoio e dicas valiosas nas caracterizações realizadas no SENAI CIMATEC, a Bruna Callegari pela relevante ajuda na identificação das fases microestruturais com auxílio do MEV/EDS e EBSD, a Leonardo Passos pelo apoio, aprendizados e ensinamentos durante esses anos de mestrado e a todos os colegas do projeto do Sistema de Monitoramento da Soldagem, que contribuíram para a finalização deste trabalho. Agradeço ao SENAI CIMATEC pelo apoio e disponibilização da sua infraestrutura e a Petrobras pelo financiamento do material estudado e da bolsa como forma de auxílio aos estudos e pesquisas desempenhadas. Enfim, agradeço profundamente a todos que contribuíram nesta caminhada.



## Resumo

Os aços inoxidáveis super duplex (AISD) são aços com altos teores de elementos de liga. Esses aços foram introduzidos na indústria de óleo e gás em função da sua alta resistência à corrosão por pite. Atualmente, esses aços são utilizados em uma ampla gama de aplicações devido à sua excelente resistência à corrosão combinada com alta resistência mecânica. Eles são frequentemente selecionados para aplicações em ambientes contendo cloretos, como a água marinha, onde a corrosão sob tensão e corrosão por pite podem ocorrer. Nas principais aplicações são utilizados em equipamentos para exploração e produção de petróleo e gás, em oleodutos e gasodutos, tanto *on-shore* quanto *off-shore*. No entanto, quanto maior a concentração de elementos de liga maior será a susceptibilidade a formação de fases intermetálicas fragilizantes, e, portanto, maiores cuidados devem ser tomados durante o processamento desses aços. O processo de soldagem a arco é bastante utilizado na fabricação de equipamentos. Esse processo pode gerar quantidade de calor suficiente para causar um desbalanço da microestrutura ferrita/austenita e, conseqüentemente, a formação de fases não desejáveis (deletérias). Isso porque, durante a soldagem a arco, cada ponto da junta passará por ciclos térmicos diferentes e isso pode resultar em microestruturas não desejáveis, como por exemplo, a formação da fase Sigma ( $\sigma$ ), fase Chi ( $\chi$ ), nitretos de cromo, carbonetos e outros. De maneira geral, essas fases são ricas em cromo e molibdênio, o que conseqüentemente desbalanceia os teores desses elementos químicos ao seu redor, produzindo um ambiente favorável à formação de corrosão, afetando a resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas. O propósito deste trabalho é contribuir para a literatura científica a respeito do comportamento da zona termicamente afetada de temperatura elevada (ZTATE) do AISD UNS S32750, de 10 mm de espessura, simulada termicamente em um equipamento Gleeble 540: Welding Simulator® e por fim avaliar uma metodologia de análises da resistência à corrosão de amostras simuladas termicamente. Após a simulação térmica das amostras, as microestruturas foram caracterizadas utilizando técnicas de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD, de *Electron Back Scatter Diffraction*). A resistência à corrosão por pite foi investigada por técnicas de polarização em solução de cloreto de sódio e a temperatura crítica do pite (CPT) para cada microestrutura foi avaliada. Os resultados das amostras simuladas apresentaram microestruturas com morfologias de grãos da ZTATE e o aumento do % ferrita, o que era esperado, já que as amostras foram submetidas a ciclos térmico que poderiam desbalancear o teor de austenita/ferrita. Além disso, foram identificados pites de corrosão após os ensaios eletroquímicos e a CPT foi determinada a partir da inflexão das curvas do potencial em função da temperatura. A metodologia utilizada na avaliação da suscetibilidade à corrosão apresentou grande potencial quando comparado a metodologia convencional, principalmente quando relacionado ao tempo necessário para fabricação de corpo de prova e execução de ensaio.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável super duplex ; Soldagem; Zona termicamente afetada; Corrosão por pite; simulação térmica; Potenciostato.



## Title and Abstract

### MICROSTRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL EVOLUTION OF THE GLEEBLE-SIMULATED HEAT-AFFECTED ZONE OF WELDING

Super duplex stainless steels (SDSS) are steels with a high content of alloying elements. These steels were introduced in the oil and gas industry due to their high resistance to pitting corrosion. These steels are currently used in a wide range of applications due to their excellent corrosion resistance combined with high mechanical strength. They are often selected for applications in chloride-containing environments, such as seawater, where stress and pitting corrosion can occur. In the main applications they are used in equipment for oil and gas exploration and production, in oil and gas pipelines. However, the higher the concentration of alloying elements, the greater the susceptibility to the formation of embrittled intermetallic phases, and therefore, greater care must be taken during the processing of these steels. The arc welding process is widely used in the manufacture of equipment. This process can generate enough heat to cause an unbalance of the ferrite/austenite microstructure and, consequently, the formation of undesirable (deleterious) phases. During arc welding, each point of the joint will undergo different thermal cycles and this can result in undesirable microstructures, such as the formation of the Sigma phase ( $\sigma$ ), Chi phase ( $\chi$ ), chromium nitrides, carbides and others. In general, these phases are rich in chromium and molybdenum, which consequently unbalances the levels of these chemical elements around them, producing a favorable environment for the formation of corrosion, affecting the corrosion resistance and its mechanical properties. The purpose of this work is to contribute to the scientific literature regarding the behavior of the AISD UNS S32750 high temperature heat affected zone (HAZ), 10 mm thickness, thermally simulated in a Gleeble 540: Welding Simulator<sup>®</sup> equipment and finally to evaluate a methodology of analyze of the corrosion resistance of thermal simulated samples. After the thermal simulation of the samples, the microstructures were characterized using Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and Electron Back Scatter Diffraction (EBSD) techniques. The pitting corrosion resistance was investigated by polarization techniques in sodium chloride solution and the critical pitting temperature (CPT) for each evaluated microstructure. The partial results of the simulated samples showed microstructures with HAZ grain morphologies and an increase in the % ferrite, which was expected, since the samples were submitted to thermal cycles that could unbalance the austenite/ferrite content. Furthermore, corrosion pits were identified after the electrochemical tests and the CPT was determined from the inflection of the potential curves as a function of temperature. The methodology used in the evaluation of the susceptibility to corrosion showed great potential when compared to the conventional method, especially when related to the fabrication time of the specimen and the execution time of the test.

**Keywords:** Super duplex stainless steel; Welding; Heat affected zone; pitting corrosion; thermal simulation; potentiostat.

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Palavras-chaves utilizadas nas pesquisas no Sciencedirect no dia 30/09/2021.</i>	26
<i>Tabela 2. Composição Química (% em peso) dos principais AID.</i>	35
<i>Tabela 3. Diversas aplicações para os AISD.</i>	38
<i>Tabela 4. Principais características cristalográficas de algumas das fases que podem surgir em AISD</i>	40
<i>Tabela 5. Composição química (% massa) do AISD UNS S32750 de 10 mm de espessura.</i>	66
<i>Tabela 6. Taxas de resfriamento e aportes térmicos calculados para simulação térmica.</i>	67
<i>Tabela 7. Taxas de resfriamento simulados termicamente na Gleeble®</i>	75
<i>Tabela 8. Pesos (% de massa) dos espectros realizados por EDS na ferrita e na austenita.</i>	81
<i>Tabela 9. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras do material como recebido.</i>	85
<i>Tabela 10. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras da Condição 1.</i>	89
<i>Tabela 11. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras da Condição 2</i>	91
<i>Tabela 12. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras da Condição 3</i>	92
<i>Tabela 13. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras do material como recebido.</i>	97
<i>Tabela 14. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras da condição 1.</i>	98
<i>Tabela 15. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras da condição 2.</i>	99
<i>Tabela 16. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras da condição 3.</i>	101
<i>Tabela 17. Comparativo de custos e tempo entre os ensaios de imersão de amostras soldadas e os ensaios eletroquímicos após simulação térmica. O símbolo “+” significa maiores custos ou tempo envolvidos.</i>	104

## Lista de Figuras

Figura 1. Comparação entre o número de publicação utilizando três conjuntos de palavras-chaves pesquisadas no Sciencedirect no dia 30/09/2021. _____	26
Figura 2. Gráfico do acumulado de publicações (a) e o gráfico da curva "S" de maturidade tecnológica (b). ____	27
Figura 3. Principais revistas científicas que publicam trabalhos sobre o tema (a). Classificação Qualis das editoras (b). _____	28
Figura 4. Rede semântica para co-ocorrência de palavras-chave feita no software VOSviewer. Palavras-chave de um mesmo cluster costumam aparecer juntas nos documentos mais do que termos de clusters diferentes. ____	29
Figura 5. Rede de co-ocorrências a partir dos metadados das publicações no Sciencedirect, com o auxílio do VosViewer apresentado as palavras ligadas ao termo "corrosion". _____	30
Figura 6. Fluxograma da classificação dos aços inoxidáveis em relação a microestrutura. _____	32
Figura 7. Microestrutura típica de um AISD apresentando as fases austenita (região clara) e ferrita (região escura). _____	36
Figura 8. Distribuição do consumo (%) de aços inoxidáveis por aplicação. _____	36
Figura 9. Diagrama de transformações isotérmicas para a precipitação de intermetálicos com influência dos elementos de liga _____	39
Figura 10. Diagrama de equilíbrio de fases do AISD UNS S32750 obtida pelo software JMatPro®. _____	40
Figura 11. Diagrama de tempo, temperatura e transformação (curva TTT) obtida pelo software JMatPro® para o aço AISD UNS S32750. _____	41
Figura 12. Curva de Transformação de Resfriamento Contínuo (CCT) obtida pelo software JMatPro® para o aço AISD UNS S32750. _____	41
Figura 13. Microestrutura do aço UNS S32750 (a) no estado como-recebido revelada com ataque eletrolítico com solução de 40%vol de HNO <sub>3</sub> , ferritizado (b) em 1350 °C por 5 s, (c) em 1350 °C por 10 s e (d) em 1380 °C por 5 s _____	42
Figura 14. Desenho esquemático do mecanismo d enucleação e propagação da fase $\sigma$ nos AISD/AID mostrando os caminhos de difusão do Cr e Mo. (a) Tempo inicial ( $t_0$ ) nenhuma nucleação da fase $\sigma$ , (b) início da nucleação da fase $\sigma$ ( $t_1$ ) na interface da fase $\gamma$ e $\alpha$ mostrando a migração de Mo e Cr da fase $\alpha$ para $\sigma$ , (c) propagação da fase $\sigma$ ( $t_2$ ) e (d) propagação adicional da fase $\sigma$ , juntando várias fases $\sigma$ , promovendo a $\gamma_2$ e criando uma região empobrecida de Cr. _____	43
Figura 15. Imagens de MEV das fases $\sigma$ e $\chi$ _____	44
Figura 16. Microestrutura de um aço duplex contendo precipitação da fase intermetálica austenita secundária na matriz ferrítica e ilhas de austenita _____	45
Figura 17. Imagens de MEV mostrando partículas de $\gamma$ intragranular com precipitados de nitretos de cromo (a) na sua interface e (b) no seu interior . _____	45
Figura 18. Micrografias ópticas de amostras após tratamento térmico de 1250°C com precipitados de Cr <sub>2</sub> N dentro de grão ferríticos de um AID. _____	46
Figura 19. Ciclos térmicos de diferentes pontos de uma junta soldada. _____	47
Figura 20. Diagrama de alterações microestruturais na soldagem de aços inoxidáveis duplex em relação ao diagrama de fase pseudo-binário de um aço inoxidável. _____	48
Figura 21. Estágios do ciclo térmico de soldagem da ZTATE (a) e ZTATB (b). _____	49
Figura 22. Dois metais A e B imersos em solução. _____	51
Figura 23. Classificação dos tipos de corrosão de acordo com a morfologia. _____	52
Figura 24. Principais falhas por corrosão em aços inoxidáveis detectadas em processos industriais. _____	52
Figura 25. Possível reação de quebra do filme passivo e formação de óxidos. _____	54
Figura 26. Reação durante o processo de nucleação do Pite. _____	55
Figura 27. Classificação dos pites de acordo com a norma ASTM G 46. _____	57

Figura 28. Morfologia dos pites formados em função da concentração da solução NaCl e da temperatura para um AID.	58
Figura 29. Curva de polarização anódica característica de metais passiváveis.	59
Figura 30. Curva de polarização de um aço inoxidável em NaOH em 90° C com regiões potenciais que descrevem o comportamento do material nesse ambiente.	59
Figura 31. Curva de polarização demonstrando a extrapolação de Tafel.	60
Figura 32. Corrente em relação a temperatura para determinação da CPT	61
Figura 33. Curva de polarização potenciodinâmica para determinação do potencial de pite.	61
Figura 34. Curvas de polarização típicas em diferentes temperaturas.	62
Figura 35. Curva de potencial em função da temperatura para determinação da CPT de um AID.	62
Figura 36. Fluxograma das etapas utilizadas para obtenção dos resultados, com destaque as entradas, objetivos, justificativas e a infraestrutura necessária para cada etapa desenvolvida.	63
Figura 37. Fluxograma de etapas da metodologia utilizada.	64
Figura 38. Fluxograma dos ensaios e quantidade de corpos de provas (CPs) para cada etapa.	65
Figura 39. Dimensões do corpo de prova destinados as simulações térmicas.	67
Figura 40. Representação do arranjo experimental dos ensaios térmicos executados no simulador termomecânico Gleeble®.	68
Figura 41. Ciclos térmicos calculados para cada condição.	69
Figura 42. Corpo de prova ilustrando o local de corte (a) e amostra depois da preparação metalográfica para análises microestrutural e eletroquímico (b).	70
Figura 43. Microscopias demonstrando as etapas para contagem de fases pelo software ImageJ. a) Microscopia ótica com apenas tratamento de contraste e balanço de cores, b) Microscopia ótica convertida em tons de cinza e vermelho para contagem das fases pelo software ImageJ.	70
Figura 44. Esquemático da célula de corrosão utilizada para os ensaios eletroquímicos.	72
Figura 45. Curva de polarização ou curva de Tafel	73
Figura 46. Curva de polarização típica com setas indicando os locais do potencial de pite e o potencial de corrosão	74
Figura 47. Determinação da CPT de um AID por meio da inflexão da curva $E_{\text{pite}}$ em relação a temperatura em diferentes soluções.	74
Figura 48. Ciclos térmicos da simulação física (linhas vermelha, rosa e lilás) e do ciclo calculado (linha azul) da condição 1.	76
Figura 49. Ciclos térmicos da simulação física (linhas vermelha, rosa e lilás) e do ciclo calculado (linha azul) da condição 2.	76
Figura 50. Ciclos térmicos da simulação física (linhas vermelha, rosa e lilás) e do ciclo calculado (linha azul) da condição 3.	77
Figura 51. Gráfico com os resfriamentos dos ciclos térmicos vs CCT	78
Figura 52. Fração volumétrica de ferrita do material como recebido e das condições 1, 2 e 3.	79
Figura 53. Microestruturas do material como recebido e das diferentes condições simuladas termicamente.	79
Figura 54. Resultado do PREN calculado nas regiões da austenita e ferrita do material como recebido e das condições 1, 2 e 3.	80
Figura 55. Média dos tamanhos de grãos de todas as fases, da ferrita e da austenita obtidos pelo EBSD em $\mu\text{m}$ .	83
Figura 57. Microestrutura destacando os contornos e tamanhos de grãos da austenita e da ferrita para o material como recebido e para as condições 1,2 e 3	84
Figura 58. Imagens metalográficas nas três faces da chapa do AISD UNS S32750 de 10 mm. Ampliação de 200x com ataque eletrolítico KOH 30%. DL – Direção de laminação.	84
Figura 59. Microscopia mostrando a morfologia típica da Material como recebido (MR_CP1) na face perpendicular à direção de laminação, com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara.	85
Figura 59. Imagem com magnificação de 1000x do MEV por elétrons secundários indicando os dez pontos selecionados para análise de composição química por EDS. Amostra MR_CP3.	86

Figura 61. Mapa de composição química por contraste de cor dos elementos químicos Cr, Ni e Mo. Amostra MR_CP3. _____	87
Figura 62. Resultados obtidos pelo EBSD para o material como recebido, amostra MR_CP1. a) imagem mostrando os contornos e tamanhos de grãos da ferrita e austenita. B) Imagem utilizada para calcular o % de ferrita. _____	88
Figura 63. Microscopia mostrando a morfologia típica da Condição 1 (ST_C1_CP1) com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara. _____	89
Figura 64. Imagem com magnificação de 1000x do MEV por elétrons secundários indicando os dez pontos selecionados para análise de composição química por EDS. Amostra ST_C1_CP3. _____	90
Figura 65 Mapa de composição química por contraste de cor dos elementos químicos Cr, Ni e Mo. Amostra ST_C1_CP3. _____	90
Figura 66. Microscopia mostrando a morfologia típica da condição 1, amostra ST_C2_CP1, com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara. _____	91
Figura 67. Microscopia mostrando a morfologia típica da Condição 3, amostra ST_C3_CP1 com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara. _____	92
Figura 68. Microscopia da condição 3, amostra ST_C3_CP1 com ampliação de 1000x, ataque behara, destacando uma possível colônia de nitretos de cromo ou carbonetos. _____	93
Figura 69. Resultados obtidos pelo EBSD da amostra ST_C3_CP3. A) imagens mostrando os contornos e tamanhos de grãos da ferrita e austenita. b) Imagem utilizada para definição do teor de ferrita. _____	94
Figura 70. Esquemático mostrando regiões com diferentes magnificações. _____	94
Figura 71. Gráfico com as temperaturas críticas de pite (CPT) para o material como recebido, condição 1, 2 e 3. _____	95
Figura 72. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT do material como recebido. _____	96
Figura 73. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT do material como recebido. _____	97
Figura 74. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT da condição 1 _____	98
Figura 75. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT da Condição 1. _____	98
Figura 76. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT da condição 2 _____	99
Figura 77. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT da Condição 2. _____	100
Figura 78. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT da condição 3 _____	100
Figura 79. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT da Condição 3. _____	101
Figura 80. Morfologias das corrosões encontradas na amostra MR_CP1 após ensaios de polarização a 70°C. _____	102
Figura 81. Morfologias das corrosões encontradas na amostra ST_C1_CP3 após ensaios de polarização a 50°C. _____	103
Figura 82. Gráfico relacionando % ferrita com a CPT do material como recebido e das condições simuladas termicamente. _____	103
Figura 83. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra MR_CP1 do material como recebido. _____	117
Figura 84. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra MR_CP2 do material como recebido. _____	117
Figura 85. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra MR_CP3 do material como recebido. _____	118
Figura 86. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C1_CP1. _____	119
Figura 87. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C1_CP2. _____	119

<i>Figura 88. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C1_CP3.</i>	120
<i>Figura 89. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C2_CP1.</i>	120
<i>Figura 90. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C2_CP2.</i>	121
<i>Figura 91. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C2_CP3.</i>	121
<i>Figura 92. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C3_CP1.</i>	122
<i>Figura 93. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C3_CP2.</i>	122
<i>Figura 94. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST_C3_CP3.</i>	123
<i>Figura 95. Resultados obtidos pela técnica de EBSD para o material como recebido.</i>	129
<i>Figura 96. Resultados obtidos pela técnica de EBSD para condição 3.</i>	129

## Lista de Siglas e Abreviaturas

AID - Aço Inoxidável Duplex

AISD - Aço Inoxidável Super Duplex

ASTM - *American Society for Testing and Materials*, Sociedade Americana para Testes e Materiais

CPT - *Critical Pitting Temperature*, Temperatura Crítica do Pite

Cr<sub>2</sub>N - Nitreto de Cromo

Cr<sub>Eq</sub> - Cromo equivalente

EBSA - *Electron Back Scatter Diffraction*, Difração de Elétrons Retroespalhados

EDS - *Energy Dispersive Spectrometer*, Espectroscopia por Dispersão de Energia

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Ótica

NaCl - Cloreto de sódio

Ni<sub>eq</sub> - Níquel equivalente

ZF - Zona de Fusão

ZTA - Zona Termicamente Afetada

ZTATB - Zona Termicamente Afetada de Temperatura Baixa

ZTATE - Zona Termicamente Afetada de Temperatura Elevada

Cr - Cromo

Ni - Níquel

Mo - Molibdênio

Ti - Titânio

C - Carbono

N - Nitrogênio

W - Tungstênio

Si - Silício

Fe - Ferro

PREN - *Pitting Resistance Equivalent Number*, Número Equivalente da Resistência do Pite

Cl<sup>-</sup> - Cloreto

$\sigma$  - Fase Sigma

$\chi$  - Fase Chi

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

CFC - Cúbica de Face Centrada

DL - Direção de Laminação

$\alpha$  - Ferrita

$\gamma$  - Austenita

TTT - Diagrama de tempo, temperatura e transformação

CCT - *Continuous Cooling Transformation*, curva de transformação de resfriamento contínuo.

$E_p$  - Potencial de Pite

$\tau$  - Tempo de indução

RSL - Revisão Sistemática da Literatura

StArt – State of the Art Through Systematic Review

$E_{ca}$  - Potencias de Circuito aberto

$E_{pite}$  - Potencial de Corrosão por Pite

RQPS – Registro de Qualificação de Procedimento de Soldagem

AWS – American Welding Society, Sociedade Americana de Solda

# Sumário

Resumo	xi
Title and Abstract	xiii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xv
Lista de Siglas e Abreviaturas	xix
1 Introdução	23
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	24
1.2 OBJETIVO	25
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
1.4 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	25
1.5 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	31
2 Revisão da Literatura	32
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	32
2.2 APLICAÇÕES DOS AISD	36
2.3 METALURGIA DOS AÇOS SUPER DUPLEX	38
2.3.1 FRAGILIZAÇÃO A 475°C	42
2.3.2 FASE SIGMA ( $\bar{\sigma}$ )	42
2.3.3 FASE CHI ( $\chi$ )	43
2.3.4 AUSTENITA SECUNDARIA ( $f_2$ )	44
2.3.5 CARBONETOS	45
2.3.6 NITRETOS	46
2.4 METALURGIA DE JUNTAS SOLDADAS DOS AÇOS AISD	47
2.5 CORROSÃO	50
2.5.1 METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	55
2.5.1.1 Ensaios de imersão em cloreto de ferro	55
2.5.1.2 Técnicas eletroquímicas em corrosão	58
2.5.1.3 Temperatura crítica do Pite (CPT)	60
3 Materiais e Métodos	63
3.1 MATERIAL	65
3.2 SIMULAÇÃO TÉRMICA NO SIMULADOR TERMOMECAÂNICO GLEELE®	66
3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	69
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	71
4 Resultados	75
4.1 SIMULAÇÃO TÉRMICA NA GLEELE®	75
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	78
4.2.1 MATERIAL COMO RECEBIDO	84
4.2.2 AMOSTRAS SIMULADAS TERMICAMENTE DA CONDIÇÃO 1	88
4.2.3 AMOSTRAS SIMULADAS TERMICAMENTE DA CONDIÇÃO 2	90
4.2.4 AMOSTRAS SIMULADAS TERMICAMENTE DA CONDIÇÃO 3	91
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	94

4.3.1	MATERIAL COMO RECEBIDO	95
4.3.2	AMOSTRAS SIMULADAS TERMICAMENTE DA CONDIÇÃO 1	97
4.3.3	AMOSTRAS SIMULADAS TERMICAMENTE DA CONDIÇÃO 2	99
4.3.4	AMOSTRAS SIMULADAS TERMICAMENTE DA CONDIÇÃO 3	100
4.4	AVALIAÇÃO DOS PITES FORMADOS	102
4.5	CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS	103
5	Viabilidade Econômica	104
6	Conclusões	106
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
	Referências	109
	Anexo I	115
	Apêndice I	117
	Apêndice II	124
	Apêndice III	129
	Produção Técnica e Científica	130

## 1 Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são aços com altos teores de elementos de liga que resultam em uma proporção de fase 50% austenita e 50% ferrita, aproximadamente. E dependendo dos teores de elementos de liga existem diferentes classes de duplex. Esses aços são conhecidos desde 1930 e evoluíram rapidamente desde o início dos anos 1980 quando, então, foram introduzidos na indústria de óleo e gás por causa da sua alta resistência à corrosão por pite (C. LIPPOLD; J. KOTECKI, 2005; GIRALDO, 2001).

Existe uma tendência, nas últimas décadas, pela substituição de aços inoxidáveis austeníticos e ligas a base de níquel pelos Aços Inoxidáveis Super Duplex (AISD) (GIRONÈS *et al.*, 2004). Atualmente, esses aços são utilizados em uma ampla gama de aplicações devido a sua excelente resistência à corrosão combinada com alta resistência mecânica. Eles são frequentemente selecionados para aplicações em ambientes contendo cloretos, como a água marinha, onde a corrosão sob tensão e corrosão por pite podem ocorrer. Por isso são utilizados em equipamentos para exploração e produção de petróleo e gás, em oleodutos e gasodutos, tanto *on-shore* quanto *off-shore* e em trocadores de calor nos processamentos químicos e petroquímicos (GIRONÈS *et al.*, 2004; TAN *et al.*, 2012a).

No entanto, quanto maior a concentração de elementos de liga, maior será a susceptibilidade à formação de fases intermetálicas, e, portanto, maiores cuidados devem ser tomados no processamento desses aços. Durante a fabricação de equipamentos, o processo de soldagem a arco é bastante utilizado. Esse processo pode gerar quantidade de calor que pode causar um desbalanço da microestrutura ferrita/austenita e, conseqüentemente, a formação de fases não desejáveis (deletérias). Isso porque, na soldagem a arco, cada ponto da junta passará por ciclos térmicos diferentes e isso pode resultar em microestruturas não desejáveis, como por exemplo, a formação da fase Sigma ( $\sigma$ ), fase Chi ( $\chi$ ), nitretos de cromo, carbonetos e outros. De maneira geral, essas fases são ricas em cromo e molibdênio, o que conseqüentemente desbalanceia os teores desses elementos químicos ao seu redor, produzindo um ambiente favorável a formação de corrosão, assim, afetando a resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas (GIRALDO, 2001).

Os problemas mais comumente encontrados na soldagem dos AISD estão associados à corrosão por pite na zona termicamente afetada (ZTA) e não na zona de fusão (ZF), uma vez que as propriedades da ZF podem ser controladas e modificadas usando metais de adição de alta liga e gases de proteção durante o processo de soldagem (BRANDI; RAMIREZ, 2007; GARZÓN; RAMIREZ, 2006). Dependendo do perfil térmico e da temperatura de pico aplicada, a ZTA pode ser dividida em ZTA de Temperatura Elevada (ZTATE) e a ZTA de Temperatura Baixa (ZTATB) (RAMIREZ, A. J.; BRANDI, 2004).

Na ZTA, a microestrutura depende principalmente do ciclo térmico e da condição inicial do material. O aporte térmico, a espessura do material, a composição química e a sua microestrutura são os fatores que determinam a taxa de resfriamento aplicada no processo

de soldagem (JIANG *et al.*, 2013; YANG, Yuanyuan *et al.*, 2019a). Quanto menor o aporte térmico, maior será a taxa de resfriamento. Baixos aportes térmicos produzem microestruturas desequilibradas com excesso de ferrita e também podem resultar na precipitação de nitretos de cromo no interior dos grãos ferríticos ou na interface dos grãos austenita e ferrita (JIANG *et al.*, 2013; N-133- PETROBRAS, 2017). Um alto aporte térmico possui uma baixa taxa de resfriamento que também interfere no balanço microestrutural e proporciona maior tempo nas temperaturas de precipitação de fases deletérias, como a fase sigma que prejudica, principalmente, a resistência a corrosão (A HOSSEINI; KARLSSON, 2019; NILSSON, 1992; SADEGHIAN; SHAMANIAN; SHAFYEI, 2014; WESSMAN *et al.*, 2012).

Quando o resfriamento ocorre a partir de 1350°C (ZTATE), fases deletérias podem precipitar no interior dos grãos da ferrita, principalmente o nitreto de cromo ( $Cr_2N$ ), afetando principalmente a resistência à corrosão do material (GUO *et al.*, 2016). Por isso é de grande importância investigar a influência das taxas de resfriamento da ZTATE para determinar os valores mais adequados, obtendo assim teor de ferrita e austenita mais equilibrado e evitando a precipitação de  $Cr_2N$  ou outras fases indesejadas.

Muitas pesquisas foram realizadas a partir da simulação da microestrutura da ZTA por meio de simuladores térmicos, como o equipamento Gleeble® ou com um forno dilatômetro, onde é possível controlar e monitorar o ciclo térmico que é aplicado no material, dessa forma, sendo possível simular ciclos térmicos encontrados em processos de soldagem (JIANG *et al.*, 2013; TAN *et al.*, 2012a). Estudos recentes mostraram que a microestrutura, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas das amostras de AISD simuladas foram bastante similares quando comparado com as amostras de soldagens reais utilizando as mesmas condições de soldagem (OLIVEIRA, 2021).

Este trabalho visa contribuir para a literatura científica a respeito do comportamento da ZTATE do AISD UNS S32750, de 10 mm de espessura, simulado termicamente em um equipamento Gleeble® 540: Welding Simulator®, avaliando o efeito de diferentes aportes térmicos na microestrutura, quantificando a porcentagem de ferrita, e identificando quais fases precipitam e qual poderia ser seu efeito na resistência à corrosão desse material. Além disso, analisa-se a influência da composição química na precipitação da corrosão por pite e a metodologia de análises da resistência à corrosão de amostras simuladas termicamente.

## **1.1 Definição do problema**

Apesar das boas propriedades, os aços super duplex também possuem desvantagens, como formação de fases deletérias durante o processo de soldagem com a utilização de aportes térmicos que podem prejudicar a resistência à corrosão. O aporte térmico da soldagem está diretamente relacionado a taxa de resfriamento da junta soldada. Portanto, este estudo baseia-se na seguinte questão norteadora:

- Quais os efeitos de diferentes ciclos térmicos da soldagem na microestrutura e na suscetibilidade à corrosão de amostras simuladas termicamente de um AISD UNS S32750?

## 1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de diferentes ciclos térmicos na microestrutura e na suscetibilidade à corrosão em amostras simuladas termicamente de um AISD UNS S32750.

## 1.3 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo do trabalho, foram propostos os objetivos específicos:

- Caracterizar a microestrutura e a resistência à corrosão do material (AISD UNS S32750 de 10mm) como recebido;
- Simular termicamente diferentes ciclos térmicos da ZTATE no simulador termomecânico Gleeble® 540;
- Caracterizar e avaliar a microestrutura das amostras simuladas na Gleeble® 540;
- Avaliar a suscetibilidade à corrosão (taxas de corrosão e CPT) a partir da caracterização eletroquímica das amostras simuladas na Gleeble® 540 e,
- Realizar uma análise de viabilidade econômica da utilização de simulações térmicas e caracterizações eletroquímica.

## 1.4 Importância da Pesquisa

Os benefícios propostos com a avaliação da microestrutura e suscetibilidade à corrosão de amostras simuladas termicamente são:

- Contribuir para a literatura científica a respeito do comportamento da ZTATE de um AISD UNS S32750;
- Possibilidade de redução de custos para avaliar a resistência à corrosão por meio de amostras simuladas termicamente e ensaios eletroquímicos (energia, material, HH);

Para melhor compreensão do que tem sido estudado e pesquisado sobre a microestrutura e a resistência à corrosão dos AID e AISD foi realizada uma busca na base de dados da plataforma Sciencedirect ([www.sciencedirect.com.br](http://www.sciencedirect.com.br)) utilizando três conjuntos de palavras-chaves, apresentadas na Tabela 1. Essas pesquisas foram executadas no campo da busca avançada de título, resumo ou palavras-chave especificadas pelos autores, filtrando apenas artigos de revisão e artigos de pesquisa.

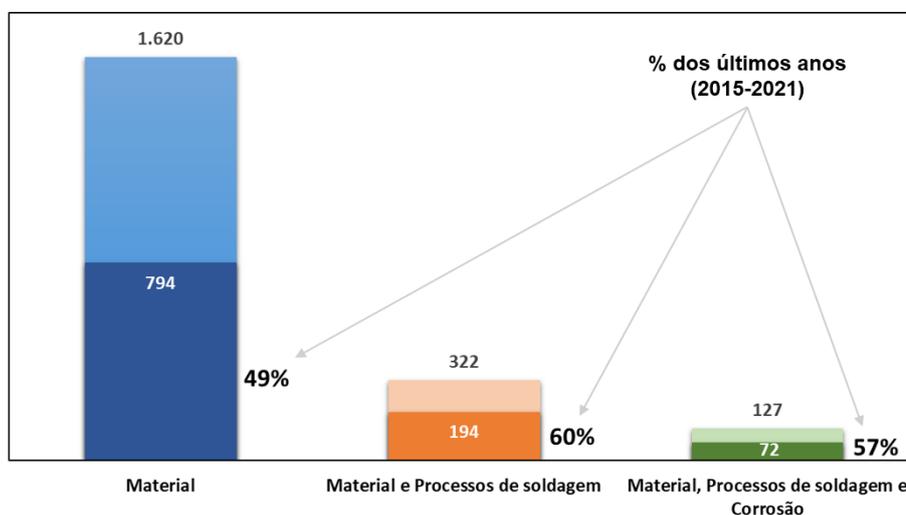
Tabela 1. Palavras-chaves utilizadas nas pesquisas no Sciencedirect no dia 30/09/2021.

Tema	Palavras-chaves
Material	((("duplex stainless steel" OR "DSS" OR "super duplex stainless steel" OR "super duplex stainless steel" OR "SDSS") AND steel)
Material e Processos de Soldagem	((("duplex stainless steel" OR "DSS" OR "super duplex stainless steel" OR "super duplex stainless steel" OR "SDSS") AND steel AND welding)
Material, Processos de soldagem e corrosão	((("duplex stainless steel" OR "DSS" OR "super duplex stainless steel" OR "super duplex stainless steel" OR "SDSS") AND steel AND welding AND corrosion)

Fonte: Autoria própria.

O resultado quantitativo destacando o percentual dos trabalhos publicados nos últimos anos (2015-2021) está apresentado na Figura 1, envolvendo os temas sobre o material, processos de soldagem e corrosão. A análise mostra que dentre as 1.620 publicações sobre o material, 49% deles foram publicados nos últimos anos (794). Quando restringimos a pesquisa utilizando palavras-chaves relacionadas ao material e processos de soldagem são encontrados 322 artigos, cerca de 20% do total da pesquisa anterior, sendo 60% publicados entre 2015 e 2021. Quando adicionado a palavra-chave para englobar o tema sobre corrosão foram encontrados 127 artigos científicos, destes 57% foram aceitos e publicados nos últimos seis anos (72).

Figura 1. Comparação entre o número de publicação utilizando três conjuntos de palavras-chaves pesquisadas no Sciencedirect no dia 30/09/2021.

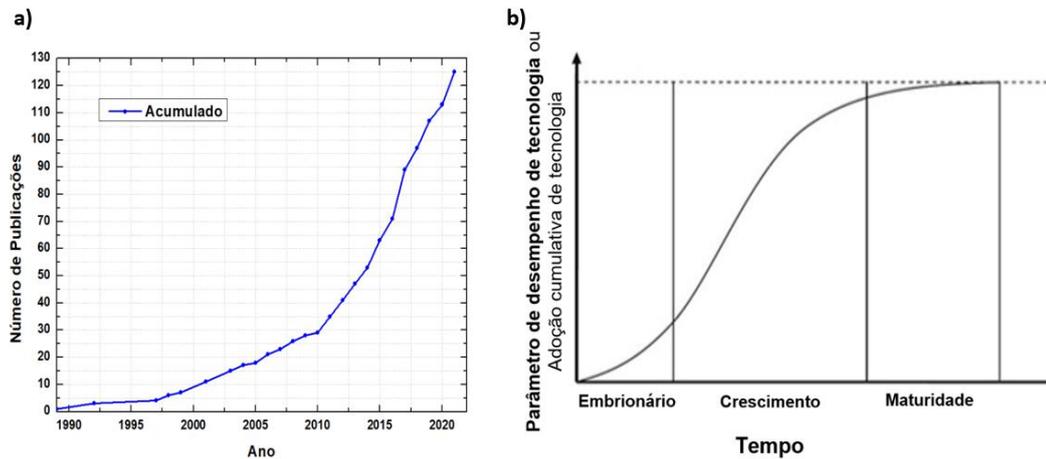


Fonte: Autoria própria.

As análises quantitativas das publicações científicas do banco de dados do Sciencedirect mostram que nos últimos anos o número de publicações envolvendo o processo de corrosão em amostras de AID e AISD soldadas está em crescimento. Isso fica mais evidenciado quando os resultados da busca do terceiro grupo de palavras-chaves (material, processos de soldagem e corrosão) são plotados em gráfico com o acumulado das publicações

em relação aos anos. A Figura 2 apresenta dois gráficos no formato “S”, um da quantidade acumulada de publicações por ano (a) e outro da curva de maturidade tecnológica (b). Nota-se uma tendência de crescimento das publicações e que a curva do acumulado está entrando no estágio de crescimento quando comparado com a curva “S” de maturidade, reforçando que existe um aumento do interesse nesse tema na literatura científica.

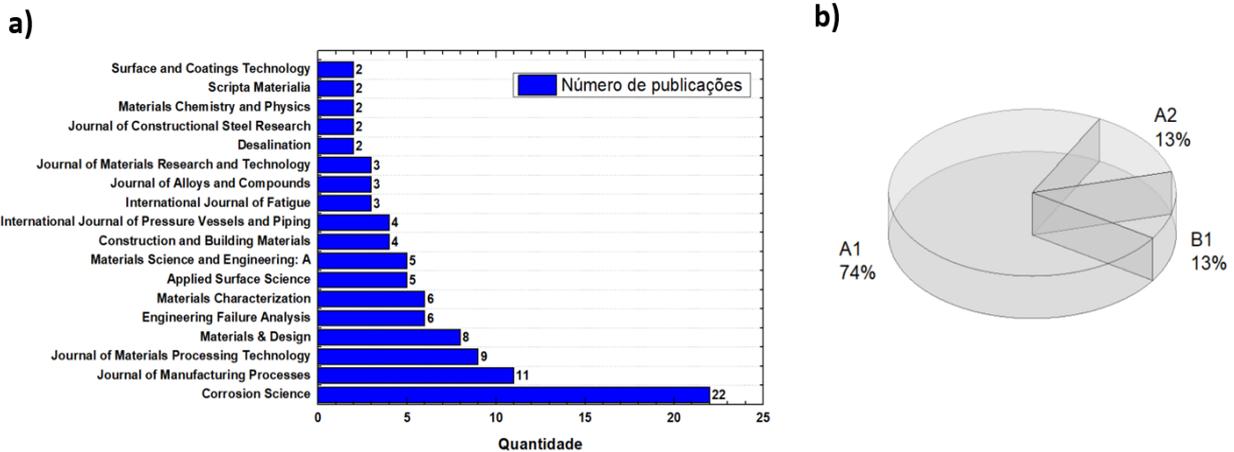
Figura 2. Gráfico do acumulado de publicações (a) e o gráfico da curva “S” de maturidade tecnológica (b).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 3 mostra que 13 revistas têm mais de dois estudos relevantes e a “Corrosion Science” contribuiu com o maior número de publicações (22) sobre o tema do grupo de palavras-chaves relacionados ao material, processos de soldagem e corrosão. Observa-se que a classificação Qualis de 74% das editoras que publicam sobre o tema são A1 que indica a alta qualidade internacional das publicações sobre o tema proposto e evidencia a relevância da pesquisa.

Figura 3. Principais revistas científicas que publicam trabalhos sobre o tema (a). Classificação Qualis das editoras (b).



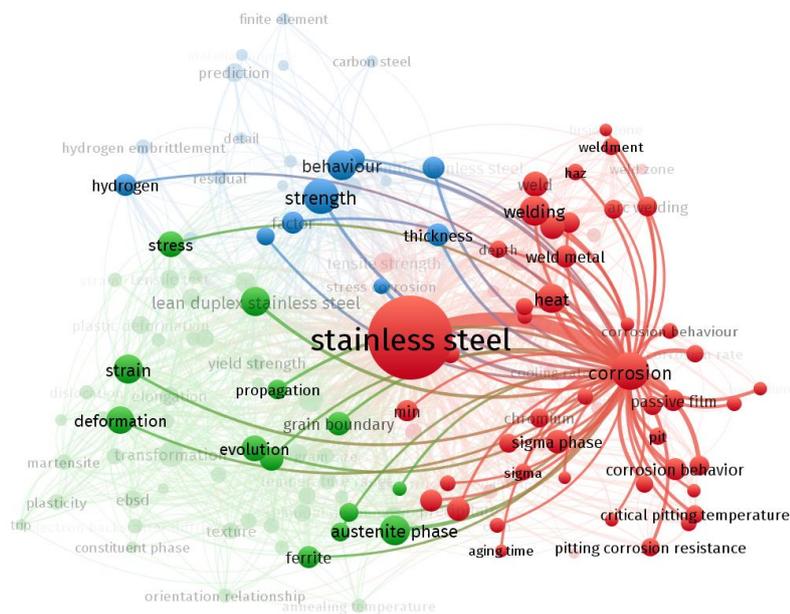
Fonte: A autoria própria.

Para análise qualitativa foi utilizado o *software* VOSviewer para criar uma rede semântica quanto a co-ocorrência de palavras utilizadas nos títulos, resumos e palavras-chaves de artigos do primeiro tema da Tabela 1, onde as cores indicam grupos formados (*clusters*), os arcos representam a relação entre as palavras interligadas e o tamanho do círculo (ou nó) de cada elemento indica a frequência de ocorrência que aquele termo foi utilizado (RAMOS *et al.*, 2021). Para isso, foram exportados os metadados de cada artigo no formato “.RIS” da plataforma do Scienedirect.

Na Figura 4 é possível observar a formação de três clusters: vermelho, azul e verde. Cada *cluster* ou agrupamento revela a conectividade das palavras entre si (RAMOS *et al.*, 2021). No maior *cluster*, de cor vermelha, nota-se que aqueles com maior frequência de ocorrência são “*stainless steel*”, “*corrosion*”, “*heat*” e “*welding*”. Este grupo de palavras sugere pesquisas que abordam ensaios de corrosão em amostras soldadas de aços inoxidáveis e destacam-se os termos “*corrosion behavior*”, “*critical pitting temperature*” e “*pitting corrosion resistance*” evidenciando que a corrosão por pite e a definição da temperatura crítica do pite são abordagens mencionadas na literatura científica. Ainda, nota-se a centralidade do círculo grande na imagem, o qual referência a principal palavra comumente mais utilizada, “*stainless steel*” com 852 ocorrências e 4580 links com outras palavras.



Figura 5. Rede de co-ocorrências a partir dos metadados das publicações no Scienedirect, com o auxílio do VosViewer apresentado as palavras ligadas ao termo “corrosion”.



Fonte: Autoria própria pelo software VOSviewer.

## 1.5 Organização do Documento

Este trabalho foi dividido da seguinte forma:

1. O capítulo 1 conteve a Introdução aos principais pontos relativos a este estudo, com a apresentação dos AID e AISD, suas principais aplicações, dificuldades encontradas na soldagem desses materiais e o objetivo geral e específicos;
2. Capítulo 2 contém a fundamentação teórica dividida em 6 partes, apresentação dos AID/AISD, aplicações dos AID/AISD, metalurgia, metalurgia física dos AISD, tipos de corrosão e metodologia de avaliar a resistência à corrosão.
3. No capítulo 3 é apresentado o material e métodos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho e explicação sobre os resultados alcançados embasados em estudos publicados e normas internacionais;
4. O capítulo 4 apresenta os resultados e as discussões em cada uma das análises e ensaios realizados, abordando as características microestruturais e a composição química de cada amostra ensaiada;
5. Por fim, o capítulo 5 fecha o estudo, resumindo e discutindo os principais resultados alcançados e, ainda, apresenta também uma proposta de trabalhos a serem realizados futuramente.

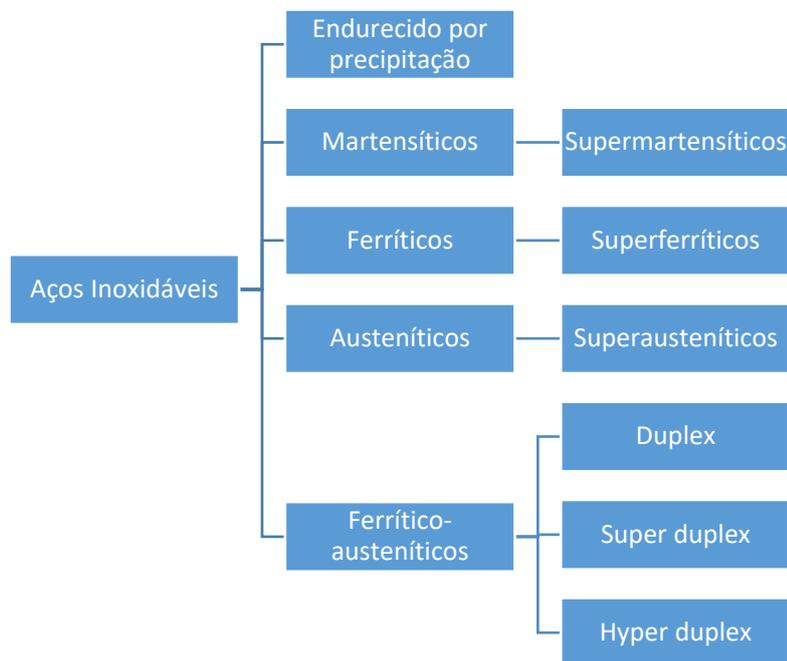
## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável é uma liga baseada em sistemas de ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, e sua composição contém pelo menos 10,5% de cromo (Cr) e outros elementos metálicos chamados de elementos de liga, como níquel (Ni), molibdênio (Mo), titânio (Ti), carbono (C), nitrogênio (N). O cromo é considerado o elemento mais importante porque torna o aço inoxidável altamente resistente à corrosão (SILVA; MEI, 2010). Com a elevação da %Cr e outros elementos de liga, os aços inoxidáveis podem oferecer diferentes faixas de resistência a corrosão.

De acordo com a estrutura cristalina, composição química e as fases microestruturais presentes, os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos (Figura 6): Endurecimento por precipitação, Martensíticos, Ferríticos, Austeníticos e Ferrítico-austeníticos (duplex) (SANTOS, R. O. Dos, 2016; SAWCZEN, 2014; SILVA; MEI, 2010).

Figura 6. Fluxograma da classificação dos aços inoxidáveis em relação a microestrutura.



Fonte: (SANTOS, R. O. Dos, 2016) Adaptado.

Aços endurecidos por precipitação, são ligas de cromo-níquel que podem ter estrutura cristalina austenítica, semiaustenítica ou martensítica. São aplicados principalmente na indústria aeronáutica, indústrias de extração de petróleo, petroquímica, química, papel e celulose e outros. Devido ao seu processo de fabricação, problemas como o de distorção e

trincas são praticamente eliminados. O endurecimento desses tipos de aços ocorre durante o tratamento de envelhecimento, quando acontece a precipitação da matriz martensítica (SAWCZEN, 2014).

Comparado com outros grupos de aço inoxidável, o martensítico tem a menor resistência a corrosão, mas pode fornecer alta resistência mecânica e alta resistência ao desgaste, bem como, relativamente, boa resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis martensíticos são vendidos pela indústria siderúrgica no estado recozido, com estrutura ferrítica, baixa dureza e boa ductilidade. Somente após o tratamento térmico, eles terão uma estrutura martensítica muito dura e pouco dúcteis (SMITH; HASHEMI, 2013). Eles são usados em várias aplicações, como instrumentos cirúrgicos, ferramentas de corte, armas, lâminas de turbinas à vapor e outros (GENTIL, 2007).

O aço inoxidável ferrítico é um aço com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ferrítica, possui como seu principal elemento de liga o cromo, entre 14% e 27 %, e baixo teor de carbono. Por não apresentar níquel torna-se o aço mais econômico. Possuem elevada resistência à corrosão sob tensão (SILVA; MEI, 2010). Podem ser empregados na fabricação de tubos para trocadores de calor, resistências elétricas, chapas de revestimentos, peças de fornos, queimadores e outros (SAWCZEN, 2014).

O aço inoxidável austenítico, em comparação com o aço ferrítico e o martensítico, é o mais caro devido ao teor de níquel. Possui uma estrutura austenítica cúbica de face centrada (CFC) cujos principais elementos de liga são o cromo e o níquel. A presença de níquel melhora efetivamente a resistência à corrosão (ANDRADE, 2015). Esses aços são provenientes de modificações na composição que melhoraram suas características, tais como (SAWCZEN, 2014):

- Adição de molibdênio para melhorar a resistência à corrosão por pite e por fresta;
- Redução no teor de carbono ou uso de estabilizantes para reduzir a corrosão intergranular em materiais soldados; e
- Adição de níquel e cromo para melhorar a resistência à oxidação em temperaturas elevadas e a resistência à corrosão sob tensão.

Entre os aços inoxidáveis, os austeníticos são os mais comuns, sendo utilizados em aplicações em altas e baixas temperaturas, na fabricação de peças de uso geral, conjuntos soldados, eixos, parafusos, eletrodos de solda e outros (SILVA; MEI, 2010).

Os aços inoxidáveis ferrítico-austeníticos duplex ou AID surgiram da necessidade de se obter aços que combinassem as qualidades dos austeníticos e ferríticos, ótima resistência a corrosão, alta resistência mecânica e elevada tenacidade. Na década de 30 foram fabricados os primeiros aços duplex de ligas a base de Cr-Ni-Mo. Eles foram desenvolvidos com objetivo de reduzir os problemas de corrosão intergranular que ocorriam nos aços inoxidáveis austeníticos (C. LIPPOLD; J. KOTECKI, 2005).

Durante a década de 80, foram desenvolvidos aços duplex com maior teor de ligas para resistir em ambientes mais agressivos, esses aços foram denominados de aços super duplex ou AISD (GUNN, 2002). Ao longo da sua evolução, esses aços foram citados comercialmente de três maneiras: duplex, super duplex e hiper duplex. Ambos possuem uma estrutura de austenita-ferrita. Basicamente, a diferença entre eles é o valor de PREN (pelas iniciais em inglês: *Pitting Resistance Equivalent Number*) que avalia a resistência à corrosão por pite ou alveolar segundo a Eq. 1 e Eq. 2 (GUNN, 2002; N-133- PETROBRAS, 2017). Porém, é comum utilizar o PRE como um parâmetro de resistência à corrosão em geral.

$$PRE_n = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N \quad Eq. 1$$

$$PRE_w = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad Eq. 2$$

As duas equações têm sido utilizadas e atendem respectivamente aos aços sem e com Tungstênio (W). É importante ressaltar que o número de PRE não fornece um valor absoluto de resistência à corrosão e não é aplicável a todos os meios, porém, é uma estimativa da resistência à corrosão por pite. Outros elementos, além daqueles presentes nas Eq. 1 e Eq. 2, atuam na corrosão localizada e na corrosão uniforme apresentando um mecanismo eletroquímico característico da liga. Atualmente tem se adotado a classificação dos diferentes graus baseado na composição química e no PREN conforme Tabela 2, (N-133- PETROBRAS, 2017):

Tabela 2. Composição Química (% em peso) dos principais AID.

Grade	UNS Nº	EN Nº	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%Mn	%Cu	%W	PREN
<b>Duplex - 22% Cr standard</b>											
LDX2101	S32101	1,4162	0,04	21,0 22,0	1,35 1,7	0,1 0,8	0,20 0,25	4,0 6,0	0,1 0,8	-	≥ 28,0
2205	S31803	1,4462	0,03	21,0 23,0	4,5 6,5	2,5 3,5	0,08 0,20	2,00	-	-	≥ 30,5
2205	S32205	1,4462	0,03	22,0 23,0	4,5 6,5	3,0 3,5	0,14 0,20	2,00	-	-	≥ 34,1
2304	S32204	-	0,03	21,5 24,5	3,0 5,5	0,05 0,60	0,05 0,20	2,50	0,05 0,60	-	≥ 23,0
<b>Super Duplex - 25% Cr</b>											
2520	S32520	1,4507	0,03	24,0 26,0	5,5 8,0	3,0 4,0	0,20 0,35	1,50	0,5 2,0	-	≥ 37,1
F255	S32550	1,4507	0,04	24,0 27,0	4,5 6,5	2,9 3,9	0,10 0,25	1,50	1,5 2,5	-	≥ 35,2
2507	S32750	1,4410	0,03	24,0 26,0	6,0 8,0	3,0 5,0	0,24 0,32	1,20	0,5	-	≥ 37,7
Zeron100	S32760	1,4501	0,03	24,0 26,0	6,0 8,0	3,0 4,0	0,20 0,30	1,00	0,5 1,0	0,50 1,00	≥ 40,0
DP3W	S39274	-	0,03	24,0 26,0	6,0 8,0	2,5 3,5	0,24 0,32	1,00	0,2 0,8	1,50 2,50	≥ 38,6
<b>Hiper Duplex</b>											
2707	S32707	-	0,03	26,0 29,0	5,50 9,50	4,0 5,0	0,30 0,50	1,50	1,00	-	≥ 48,0
3207	S33207	-	0,03	29,0 33,0	6,00 9,00	3,0 5,0	0,40 0,60	1,50	1,00	-	≥ 48,0

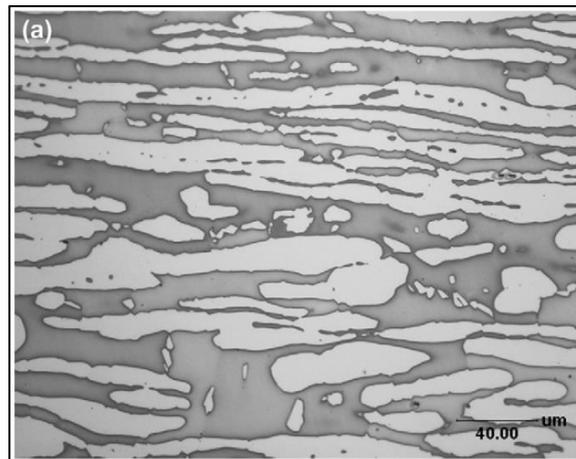
Nota 1 Valores de % únicos são máximos

Nota 2 (-) Não definidos nas especificações

Fonte: (N-133- PETROBRAS, 2017).

A Figura 7 mostra uma microestrutura típica dos AISD, onde é possível observar a matriz da ferrita e ilhas de austenita.

Figura 7. Microestrutura típica de um AISD apresentando as fases austenita (região clara) e ferrita (região escura).

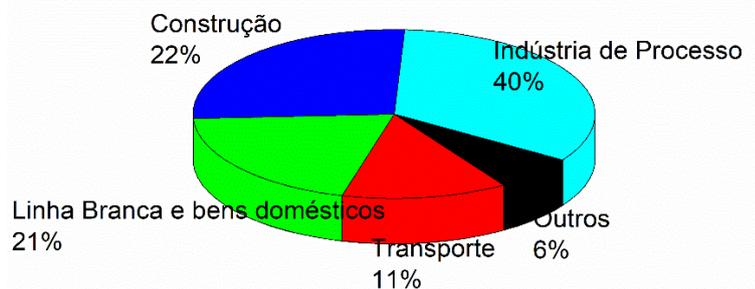


Fonte: (TAN et al., 2012a)

## 2.2 Aplicações dos AISD

A produção de aços inoxidáveis já foi de aproximadamente 31 milhões de toneladas em 2010 no mundo. Em 2020 a produção foi de 50,9 milhões, crescimento de 5,1% ao ano (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL, 2021). A Figura 8 mostra a distribuição do consumo do mercado de aço inoxidável. Observa-se que as indústrias de processos são responsáveis por cerca de 40% do consumo desses tipos de material. Embora o consumo de AID e AISD responda por apenas uma pequena parte do consumo mundial de aço inoxidável, cerca de 1%, seu uso está aumentando substancialmente, e são cada vez mais utilizados na indústria de processo, principalmente óleo e gás. Entre os anos de 2001 e 2011 o consumo dos AIDs teve um crescimento superior a 100% (GENET; ORBAN, 2010; MERLO, 2016).

Figura 8. Distribuição do consumo (%) de aços inoxidáveis por aplicação.



Fonte: (GENET; ORBAN, 2010)

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são materiais de grande interesse para a engenharia, principalmente em função da sua característica de resistência à propagação de trincas da corrosão sob tensão quando comparados aos austeníticos convencionais. Em relação às propriedades mecânicas, as propriedades dos aços duplex e super duplex também são melhores (PEREIRA, 2018). Isso lhes dá uma vantagem no desenvolvimento de equipamentos, pois podem reduzir significativamente o peso. Dentre as categorias de aço inoxidável, o AISD se destaca em função de sua combinação favorável das propriedades dos aços ferríticos e dos austeníticos (SILVA; MEI, 2010). Por essa combinação favorável de boas propriedades mecânicas e corrosivas, os AISD têm uma grande quantidade de aplicações. Como na indústria de óleo e gás, papel e celulose, transporte (tanques de armazenamento) e construção. Os AISD podem ser usados na maioria das condições típicas do aço inoxidável e geralmente podem substituir os aços austeníticos com maiores vantagens (GUNN, 2002).

Os AISDs foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar as propriedades dos duplex convencionais, o que resulta em uma redução significativa da espessura de equipamentos, como vasos de pressão e trocadores de calor, com conseqüente redução de peso, o que é benéfico em plataformas de exploração de petróleo e na indústria *offshore*, em que a redução de peso dos equipamentos gera economia na fabricação e construção de plataformas. Em particular, na indústria de óleo e gás, o AISD é uma alternativa viável para aplicações em ambientes aquosos e contendo íons cloreto  $\text{Cl}^-$  (SANTOS, R. O. Dos, 2016; SILVA, A. L. V. C.; MEI, 2006).

As propriedades superiores dos AISDs em relação a outros grupos de aços permitem a utilização em aplicações de grande responsabilidade, como indicado na Tabela 3, que relaciona diversas aplicações para os AISDs por setor industrial.

Tabela 3. Diversas aplicações para os AISD.

<b>Indústria</b>	<b>Aplicações dos AISD</b>
<b>Química</b>	Tubulação de evaporação salina; Bombas; Equipamentos de amina; Sistemas de refrigeração de água do mar.
<b>Petroquímica</b>	Tubulações em meios contendo cloreto e ácido clorídrico.
<b>Papel e celulose</b>	Equipamentos de branqueamento.
<b>Geração de energia</b>	Trocadores de calor; Sistemas de poços geotérmicos e salmouras salinas.
<b>Óleo e gás</b>	Trocadores de calor; Sistemas de poços geotérmicos e salmouras salinas; Sistemas de refrigeração de água do mar; Tubulação de sistema hidráulico contra incêndio; Bombas; Vasos de pressão; Válvulas de bloqueio; Tubulação de poços profundos; Tubulações e vasos.

Fonte: (GUNN, 2002)

A seleção adequada do AISD deve levar em conta o campo de atuação em conjunto com a resistência desejada. Hoje em dia, os AISDs constituem uma categoria relativamente pequena, mas pela sua resistência à corrosão, boa relação entre preço e desempenho e alta resistência mecânica, estes aços tentem a crescer rapidamente em popularidade e seu uso e campo de aplicação vem aumentando continuamente (ESCRIBA *et al.*, 2010; GENET; ORBAN, 2010).

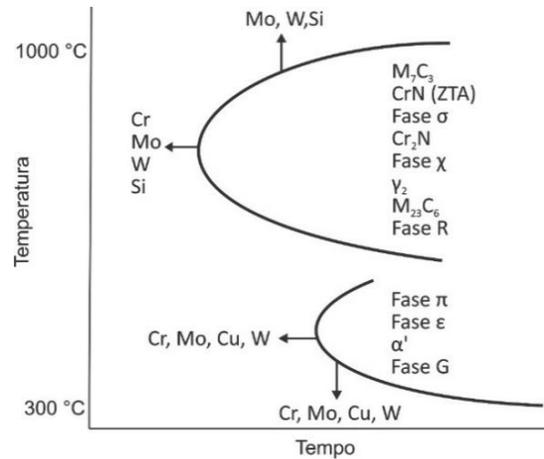
Os AISDs UNS S32750, em estudo neste trabalho, são mais utilizados em vasos de pressão fabricados com chapas soldadas e em flanges fundidas soldadas em tubulações, geralmente em ambientes ricos em cloreto, como a água do mar, com temperaturas de trabalho entre 40°C e 110°C. A principal falha que ocorre nessas aplicações é a corrosão por pite na ZTA causada pela formação da fase  $\sigma$  (DE FARIAS AZEVEDO *et al.*, 2019).

### 2.3 Metalurgia dos Aços Super Duplex

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex, compostos basicamente por ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ), podem apresentar também fases secundárias indesejáveis e que afetam a qualidade desses aços a depender do processo utilizado para confecção de produtos. O gráfico da Figura 9 mostra a influência da adição dos elementos de liga na precipitação de fases em aços duplex. Para a curva de precipitação das fases carbonetos ( $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ ), nitrato de cromo ( $CrN$  e  $Cr_2N$ ), sigma ( $\sigma$ ), nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ), chi ( $\chi$ ), austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e R,

a adição de Cr, Mo, W e Si diminui o tempo e a adição de Mo, W e Si aumenta a temperatura para formação dessas fases (GUNN, 2002).

Figura 9. Diagrama de transformações isotérmicas para a precipitação de intermetálicos com influência dos elementos de liga



Fonte: (GUNN, 2002)

Nesses materiais, pode-se formar uma grande quantidade de fases secundárias em uma faixa de temperatura de 300 a 1000 °C, essa precipitação pode ser intergranulares ou se localizar nos contornos de grão, tornando o material mais frágil. A Tabela 4 mostra um resumo das fases que podem ser formadas nesses aços com algumas de suas características e a faixa de temperatura aproximada em que elas se formam. Porém, existe uma discordância na literatura sobre algumas dessas faixas de temperatura. As fases secundárias mais comuns são: fase sigma, fase chi, e austenita secundária, nitretos e carbonetos (CANDEL, 2016).

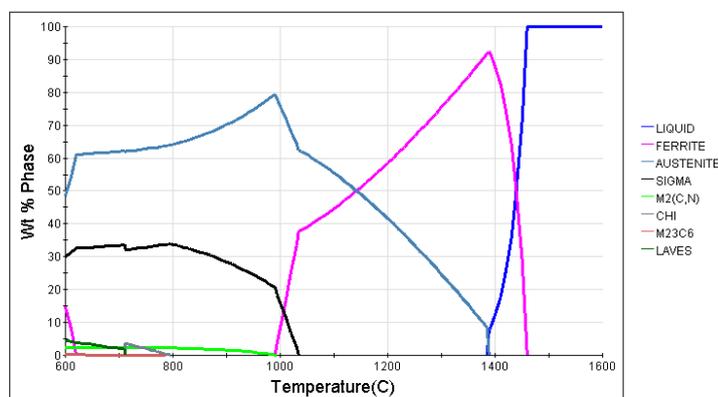
Tabela 4. Principais características cristalográficas de algumas das fases que podem surgir em AISD

Fase	Composição Química	Cr	Ni	Mo	Intervalo de Formação (°C)	Localização Preferencial	Estrutura Cristalina
$\alpha$	-	27	9	4	-	Matriz	CCC
$\gamma$	-	27	10	3	<1250	Intragranular na $\alpha$	CFC
$\sigma$	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	30	4	7	600-1000	Interface $\gamma/\alpha$	Tetragonal de Corpo Centrado
X	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	25	3	14	700-900	Interface $\gamma/\alpha$	CCC
$\alpha'$	-	65	2,5	13	300-525	Intergranular na $\alpha$	CCC
$\gamma_2$	Tipo I	27	9	4	650	Interface $\alpha$	CFC
	Tipo II	24	11	3	>650	Interface $\gamma/\alpha$ e $\alpha$	
	Tipo III	-	-	-	700-900	Com $\sigma$	
Carboneto	$M_7C_3$	-	-	-	950-1050	Interface $\gamma/\alpha$	-
	$M_{23}C_6$	58	2,5	12	600-950	Interface $\gamma/\alpha$	CFC
Nitreto	$Cr_2N$	72	6	15	700-950	Intergranular na $\alpha$	Hexagonal
	CrN	-	-	-	-	-	Cúbica

Fonte: (GUNN, 2002; NILSSON, 1992; RAMIREZ, A. J. L., 1997, 2001a)

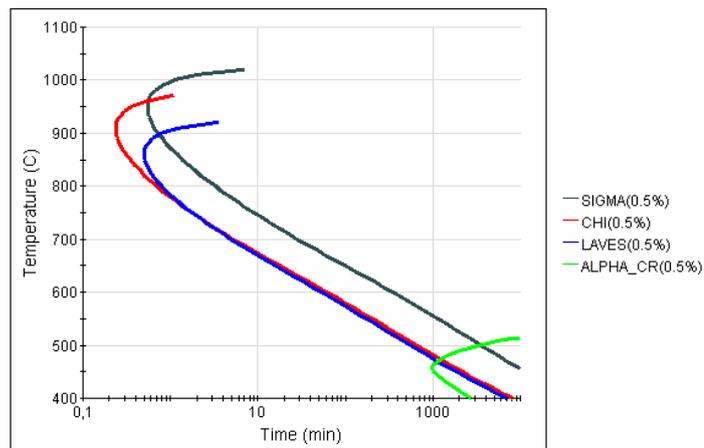
A Figura 10 mostra o diagrama de fases calculado para o AISD UNS S32750, disponível no banco de dados do *software* JMatPro®, nas condições de equilíbrio, ou seja, situação onde o material é resfriado lentamente e as fases formadas são estáveis e indicam que uma ampla gama de fases deve precipitar em diferentes temperaturas. Para avaliação das transformações de fases utiliza-se o diagrama de tempo, temperatura e transformação (TTT), apresentada na Figura 11 e a curva de transformação de resfriamento contínuo (CCT) exibido na Figura 12. Não é esperado que haja um grande conteúdo de fases secundárias em temperatura inferior a 750°C, com base no diagrama CCT (HOSSEINI *et al.*, 2017).

Figura 10. Diagrama de equilíbrio de fases do AISD UNS S32750 obtida pelo *software* JMatPro®.



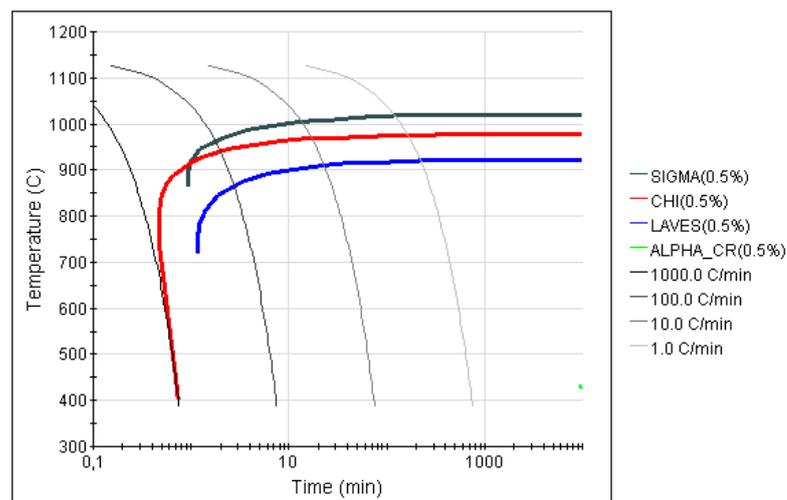
Fonte: JMatPro® V12 Materials Property Simulation Software.

Figura 11. Diagrama de tempo, temperatura e transformação (curva TTT) obtida pelo software JMatPro® para o aço AISD UNS S32750.



Fonte: JMatPro® V12 Materials Property Simulation Software.

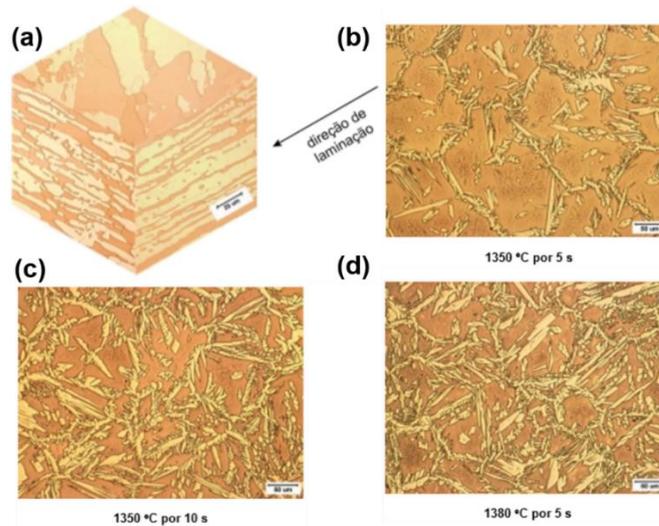
Figura 12. Curva de Transformação de Resfriamento Contínuo (CCT) obtida pelo software JMatPro® para o aço AISD UNS S32750.



Fonte: JmatPro® V12 Materials Property Simulation Software.

A Figura 13 evidencia a microestrutura em três dimensões do aço UNS S32750 laminado (como recebido) e após tratamentos térmicos de ferritização em diferentes temperaturas e tempos. Observa-se a alteração do tamanho de grão ferrítico com relação ao tempo de permanência na temperatura de pico (RAMIREZ, A. J. L., 2001).

Figura 13. Microestrutura do aço UNS S32750 (a) no estado como-recebido revelada com ataque eletrolítico com solução de 40%vol de HNO<sub>3</sub>, ferritizado (b) em 1350 °C por 5 s, (c) em 1350 °C por 10 s e (d) em 1380 °C por 5 s



Fonte: (RAMIREZ, A. J. L., 2001)

### 2.3.1 Fragilização a 475°C

O aparecimento de  $\alpha'$  ocorre em temperaturas na faixa de 300 a 525 °C, sendo mais grave na temperatura de 475°C. Rica em cromo e ferro, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC), esta fase ocorre principalmente nos aços inoxidáveis ferríticos, sendo também uma fase estável nos aços duplex. Sua ocorrência provoca mudança na temperatura da curva de transição dúctil-frágil com respectiva perda de tenacidade à temperatura ambiente, aumento da dureza e aumento do limite de escoamento. Este fenômeno é reversível aquecendo a uma temperatura de 600°C e resfriando rapidamente (SILVA, A. L. V. C.; MEI, 2006).

### 2.3.2 Fase Sigma ( $\sigma$ )

Esta fase é constituída principalmente de Cr e Mo com nucleação nas interfaces das fases  $\alpha/\gamma$  causando queda brusca na tenacidade, diminuição da resistência à corrosão e aumento disperso da dureza. Dessa forma, por ser rica em cromo e molibdênio, provoca o empobrecimento desses elementos nas regiões circunvizinhas, tornando essas regiões mais susceptíveis à formação de pites. Forma-se por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C, ou por exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1.000°C, sendo mais rápida na faixa de 700°C a 900°C, por meio da reação:

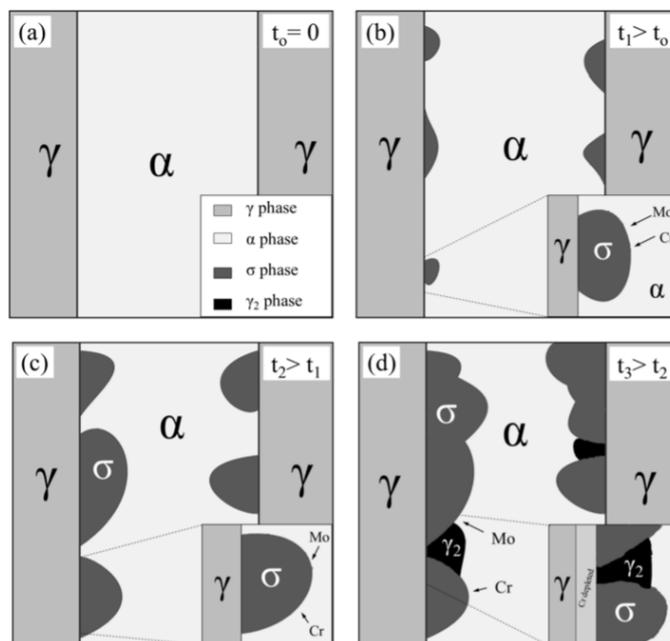


O mecanismo de formação da fase  $\sigma$  dá-se inicialmente ao longo das interfaces  $\delta/\gamma$  e/ou nos contornos de grãos  $\gamma/\gamma$  e cresce para o interior do grão da ferrita até praticamente

ocorrer o seu consumo total. A Figura 14 mostra o mecanismo de nucleação da fase  $\sigma$  em função do tempo na interface da austenita e ferrita, mostrando a difusão de Cr e Mo. A precipitação da fase sigma está intimamente ligada a:

- Temperatura de tratamento de solubilização: Quanto maior é essa temperatura, mais lenta é a cinética de precipitação e, conseqüentemente, menor é a fração volumétrica desta fase;
- Tamanho de grão: Quanto maior o tamanho de grão, e conseqüente menor área de contorno, mais lenta torna-se a precipitação de  $\sigma$ ;
- Deformação: Quanto maior a deformação, mais rápida é a precipitação da fase  $\sigma$ .

Figura 14. Desenho esquemático do mecanismo de nucleação e propagação da fase  $\sigma$  nos AISD/AID mostrando os caminhos de difusão do Cr e Mo. (a) Tempo inicial ( $t_0$ ) nenhuma nucleação da fase  $\sigma$ , (b) início da nucleação da fase  $\sigma$  ( $t_1$ ) na interface da fase  $\gamma$  e  $\alpha$  mostrando a migração de Mo e Cr da fase  $\alpha$  para  $\sigma$ , (c) propagação da fase  $\sigma$  ( $t_2$ ) e (d) propagação adicional da fase  $\sigma$ , juntando várias fases  $\sigma$ , promovendo a  $\gamma_2$  e criando uma região empobrecida de Cr.



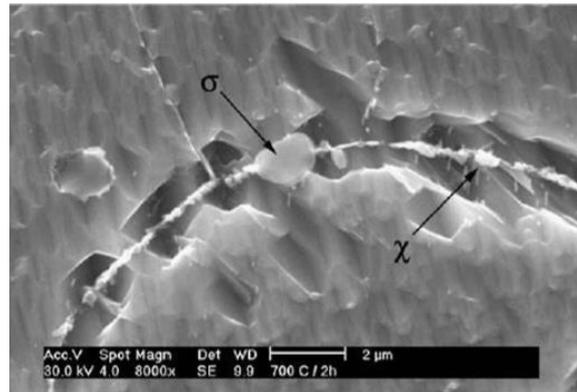
Fonte: (BIEZMA et al., 2021)

### 2.3.3 Fase Chi ( $\chi$ )

A formação desta fase é promovida por alta concentração dos elementos de liga Mo e Cr ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ), tendo efeito similar ao da fase  $\sigma$ , de difícil análise do efeito individual de cada uma dessas duas fases distintas, uma vez que quase sempre elas coexistem em um material fragilizado. A fase chi surge em temperaturas na faixa de 700 a 900°C a partir da transformação da ferrita, precipitando fases intermetálicas de carbonetos complexos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  nos contornos  $\alpha/\gamma$  e no interior do grão de ferrita. A Figura 15 apresenta imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da precipitação da fase chi na interface  $\gamma/\gamma$  após

um tratamento térmico na temperatura de 750°C por 1 hora e a formação de  $\sigma$  após tratamento a 700°C por 2 horas (ESCRIBA *et al.*, 2010).

Figura 15. Imagens de MEV das fases  $\sigma$  e  $\chi$



Fonte: (ESCRIBA *et al.*, 2010)

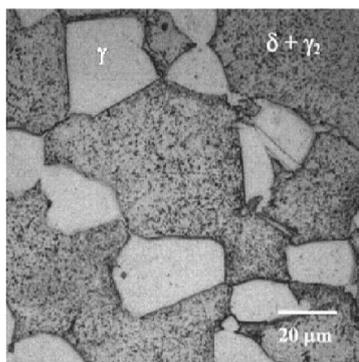
#### 2.3.4 Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )

Esta fase deletéria pode se formar por três diferentes mecanismos, dependendo da temperatura. Em temperaturas inferiores a 650°C esta fase possui a mesma composição da ferrita na qual foi gerada com características de uma transformação adifusional similar à transformação martensítica (SHEK; WONG; LAI, 1997).

No intervalo de temperaturas entre 650°C e 800°C esta fase pode ser encontrada na ZTA e na interface  $\delta/\gamma$  uma faixa formada durante a soldagem. Ela é um pouco mais enriquecida em níquel quando comparada à ferrita da qual foi originada. Pode apresentar também morfologia de Widmanstätten e alotriomorfa. A presença desta fase gera diminuição da resistência à corrosão, uma vez que os teores de cromo e nitrogênio contidos nesta fase são menores do que na austenita primária. Enquanto que a austenita secundária classificada como tipo III pode se formar também em conjunto com a fase  $\sigma$  nos contornos da ferrita  $\delta$  e da austenita (GHOSH; MONDAL, 2008).

Podem ser ressaltadas duas diferenças básicas com relação a austenita primária: composição química (contém baixo teor de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe) e morfologia (possui uma forma de hastes ou um formato mais ou menos cilíndrico). A Figura 16 mostra uma micrografia de um aço duplex contendo a fase  $\gamma_2$ . Esta fase nucleia e cresce na matriz ferrítica. Dessa forma, a imagem mostra a fase austenita em tamanho maior comparada com a austenita secundária, que está finamente dispersa nos grãos da fase ferrita. O tratamento térmico realizado para se obter tal microestrutura foi envelhecimento a 700°C por 30 minutos (GHOSH; MONDAL, 2008).

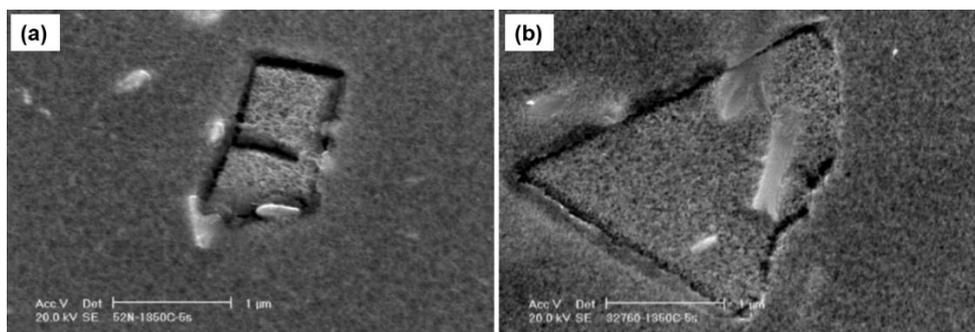
Figura 16. Microestrutura de um aço duplex contendo precipitação da fase intermetálica austenita secundária na matriz ferrítica e ilhas de austenita



Fonte: (GHOSH; MONDAL, 2008)

Em relação a outros aços super duplex (UNS S32034, UNS S32760, UNS S32205 e UNS S32550), a tendência a formação da fase  $\gamma$  intragranular no aço UNS S32750 é menor. O tratamento térmico a 1350°C por 10 s resultou na formação desta fase, e aumentando o tempo de permanência nesta temperatura ocorre um aumento do tamanho do grão, que facilita a formação da  $\gamma$  intragranular. A Figura 17 mostra que além da formação desta fase no interior da  $\delta$  pode-se coexistir precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  dentro ou na interface da  $\gamma$  intragranular (RAMIREZ, A. J. L., 2001a).

Figura 17. Imagens de MEV mostrando partículas de  $\gamma$  intragranular com precipitados de nitretos de cromo (a) na sua interface e (b) no seu interior.



Fonte: (RAMIREZ, A. J. L., 2001a)

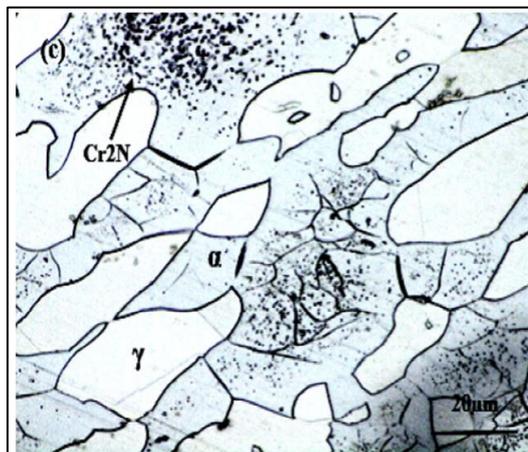
### 2.3.5 Carbonetos

A precipitação de carbonetos M7C3 (hexagonal compacta) em contornos de grão  $\gamma/\delta$  ocorre na faixa de temperatura entre 950°C a 1050°C. Esse fenômeno pode ser evitado quando o aço é submetido a um resfriamento rápido em menos de 10 minutos. Na faixa de 650°C a 950°C o precipitado que se forma é o M23C6. Esses carbonetos costumam precipitar em contornos de grão  $\gamma/\gamma$  e  $\delta/\delta$  e em menor escala na interface  $\delta/\gamma$ . Durante a precipitação, nas regiões próximas aos carbonetos, ocorre o empobrecimento de cromo prejudicando a sua resistência à corrosão, fenômeno conhecido como sensitização.

### 2.3.6 Nitretos

A precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ou  $\text{CrN}$  acontece na faixa de  $700^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ . O precipitado  $\text{Cr}_2\text{N}$  pode precipitar simultaneamente com a austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e ocorre devido ao resfriamento rápido a partir de uma alta temperatura de solubilização que gera supersaturação do nitrogênio na ferrita. Eles são acumulados somente nas regiões centrais dos grãos ferríticos e raramente são encontrados no contorno  $\delta/\gamma$ , como pode ser visto na Figura 18. Os nitretos de cromo precipitam no interior da ferrita, a partir de discordâncias, inclusões, e sub-contornos de grão (RAMIREZ, A. J. L., 2001a). Unida com a fase  $\alpha'$ , este composto pode comprometer as propriedades mecânicas do aço.

Figura 18. Micrografias ópticas de amostras após tratamento térmico de  $1250^\circ\text{C}$  com precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  dentro de grão ferríticos de um AID.



Fonte: (GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015)

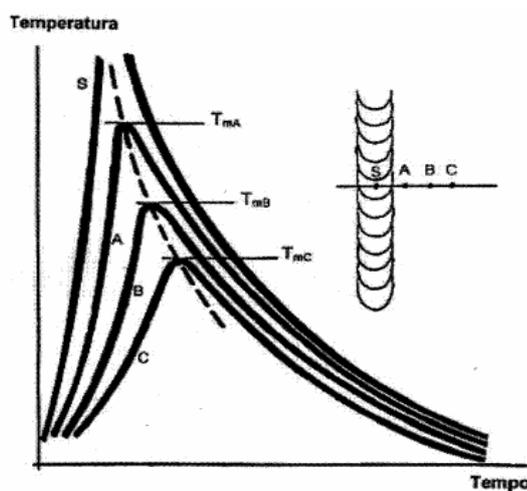
Nos aços inoxidáveis duplex, durante o resfriamento a partir do campo ferrítico, surge uma competição entre a precipitação do  $\text{Cr}_2\text{N}$  e da  $\gamma$ . Nesse processo, quase todo o nitrogênio será dissolvido na  $\gamma$  se a quantidade desta fase for próxima ao valor de equilíbrio. Por conseguinte, a quantidade de  $\text{Cr}_2\text{N}$  formada é praticamente nula. Por outro lado, quando a fase  $\gamma$  é retardada ou impedida, ocorre a supersaturação de nitrogênio na ferrita, resultando na precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . O software Thermo-Calc<sup>®</sup> foi utilizado para fazer cálculos termodinâmicos no aço UNS S31803 e foi verificado que ainda que as condições de resfriamento permitissem a formação da fase  $\gamma$ , os precipitados de nitreto de cromo são termodinamicamente estáveis a temperaturas abaixo de  $900^\circ\text{C}$  (NILSSON, 1992). Assim, pode-se formar precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  quando o material é submetido por longos períodos a temperaturas abaixo de  $900^\circ\text{C}$ .

## 2.4 Metalurgia de juntas soldadas dos aços AISD

A soldagem dos aços super duplex é uma operação que exige grandes cuidados, uma vez que esta família de aços inoxidáveis se solidifica com uma microestrutura 100% ferrita ( $\alpha$ ) e a austenita ( $\gamma$ ) somente surge por difusão no resfriamento abaixo da faixa de temperatura 1300-1250°C. Deste modo, uma velocidade de resfriamento muito rápida produz uma microestrutura com maior proporção de  $\alpha$  e em nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Por outro lado, um resfriamento muito lento pode provocar formação de fases deletérias, principalmente a formação da fase intermetálica sigma ( $\sigma$ ) a partir da fase  $\alpha$ , o que pode reduzir a resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade ou ambos os casos (GUNN, 2002).

O ciclo térmico representa a história térmica sofrida pela junta soldada e mostra a variação da temperatura pelo tempo, composta pela etapa de início de aquecimento, etapa de temperatura alcançada máxima e o resfriamento gradual. Durante a soldagem, cada ponto de material passa por um ciclo térmico que dependerá da localização em relação à fonte de calor. A Figura 19 retrata ciclos térmicos sofridos por uma junta soldada em pontos distintos (MESSLER, 2004).

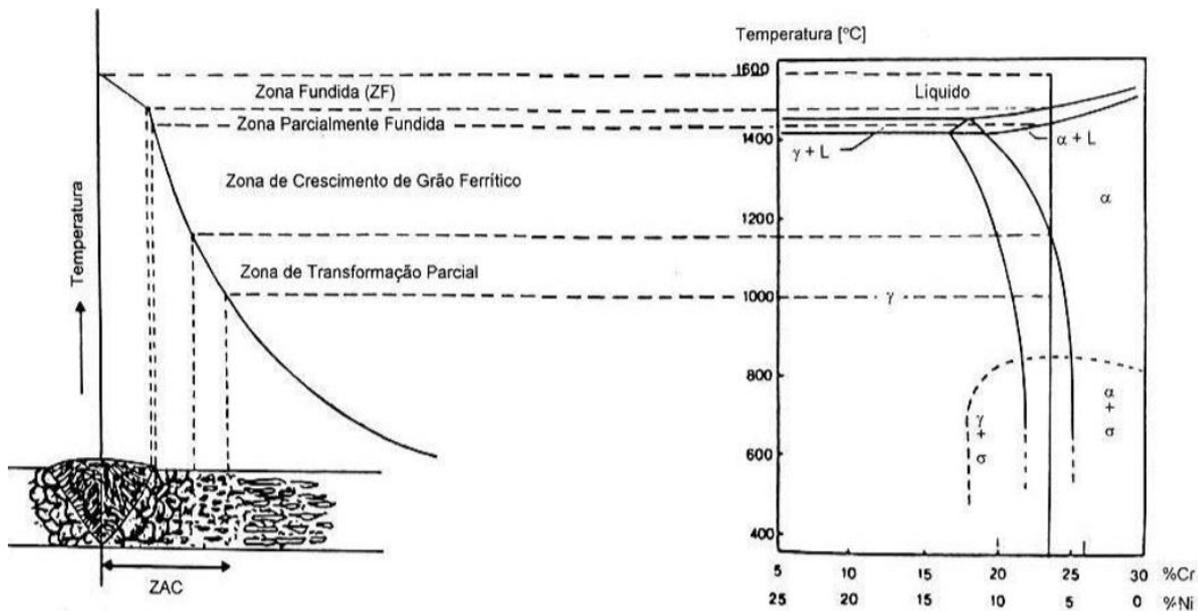
Figura 19. Ciclos térmicos de diferentes pontos de uma junta soldada.



Fonte: (MESSLER, 2004)

A Figura 20 aponta as diferentes zonas que podem se formar na soldagem de aços inoxidáveis duplex. Durante a solidificação da zona fundida, forma-se uma estrutura colunar grosseira devido ao crescimento dos grãos de ferrita de forma epitaxial influenciados pelo tamanho de grão da zona termicamente afetada. Na poça de fusão, o balanço microestrutural  $\alpha/\gamma$  pode ser ajustado pela composição química. A composição química da zona fundida pode ser controlada pela composição do consumível, pela composição da atmosfera de proteção e pelas condições térmicas durante o processo de soldagem (WEISS, 2009).

Figura 20. Diagrama de alterações microestruturais na soldagem de aços inoxidáveis duplex em relação ao diagrama de fase pseudo-binário de um aço inoxidável.

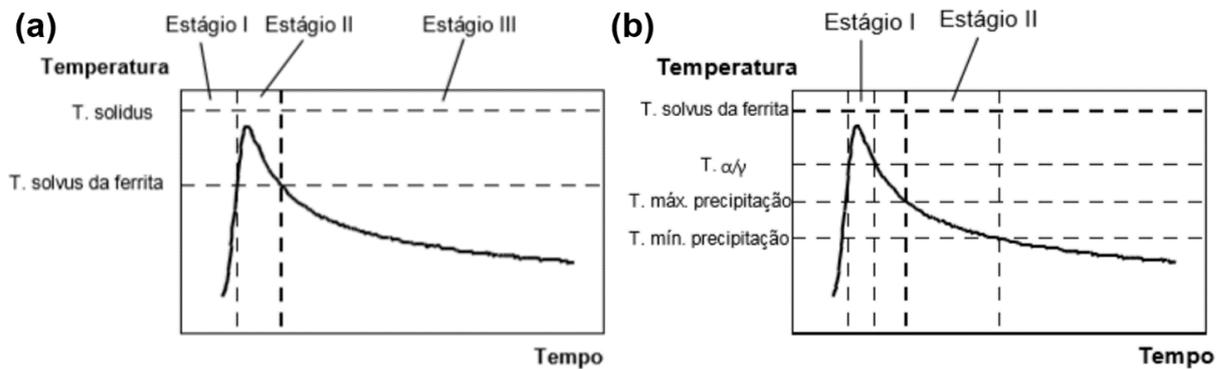


Fonte:(WEISS, 2009)

Na zona termicamente afetada (ZTA), o balanço microestrutural  $\alpha/\gamma$  é determinado somente pelo ciclo térmico, ou seja, pela temperatura máxima atingida, pelo tempo de permanência nessa temperatura e pelas condições de resfriamento. Isso é influenciado pelos seguintes fatores: espessura do material, energia de soldagem, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses.

Nesses materiais, a ZTA pode ser dividida em duas regiões: uma região submetida a temperaturas elevadas, sendo delimitada pelas temperaturas solvus da ferrita e a temperatura solidus da liga, onde o aço duplex está completamente ferritizado; e outra região a temperaturas baixas, na qual o limite superior é a temperatura solvus da ferrita. Nesta região, o campo continua bifásico, mas com diferentes frações volumétricas finais de austenita na Zona Termicamente Afetada de Temperatura Elevada e Temperatura Baixa (ZTATE e ZTATB, respectivamente na Figura 21 (a) e (b)). A largura dessas zonas é determinada pela composição química, a geometria da junta e os parâmetros de soldagem (GARCIA, E. R. V., 2011).

Figura 21. Estágios do ciclo térmico de soldagem da ZTATE (a) e ZTATB (b).



Fonte: (GARCIA, E. R. V., 2011)

Na soldagem multipasse a zona de fusão e zona termicamente afetada é reaquecida, o que gera mudanças microestruturais nessas zonas (por exemplo, precipitação ou dissolução de nitretos e fases intermetálicas e mudanças na quantidade de austenita). O reaquecimento da zona termicamente afetada em temperaturas elevadas pode levar ao crescimento da  $\gamma$  intergranular e à precipitação da  $\gamma$  intragranular. Assim, os nitretos são parcialmente ou inteiramente dissolvidos, resultando no aumento do teor de nitrogênio na matriz. Já o reaquecimento em menores temperaturas ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) pode gerar a precipitação de nitretos de cromo na ZTA. Dessa forma, recomenda-se o uso da técnica do passe frio no passe de raiz de uma solda multipasse. Nessa técnica, usa-se elevada energia de soldagem no passe de raiz e baixa energia no segundo passe. Assim é formada elevada fração volumétrica de austenita e baixa precipitação de nitretos, tanto na ZTA como na ZF do passe de raiz. No segundo passe, durante o reaquecimento do passe de raiz, ocorre a diminuição da precipitação de austenita intragranular ou de outras fases na ZTA e ZF (VAN NASSAU et al., 1991).

Uma redução na quantidade de precipitados de outras fases (carbonetos, nitretos e carbonitretos) pode ser experimentada quando maiores frações volumétricas de austenita são formadas, pois o nitrogênio e o carbono são mais estáveis na austenita do que na ferrita e, conseqüentemente, esta última se torna menos supersaturada nestes elementos. É importante salientar que o resfriamento desses aços deve ser rápido o suficiente para evitar a nucleação de fases deletérias como a sigma, chi, austenita secundária e precipitados de nitretos de cromo, mas que não seja em tal intensidade pois deverá possibilitar a proporção entre as fases ferrita e austenita. Devido a todos esses elementos já discutidos, a microestrutura final da região da zona termicamente afetada se difere da microestrutura do metal de base, mesmo possuindo composição similar, em virtude da ZTA ser uma consequência direta dos ciclos térmicos provocados pelo processo de soldagem.

Os aços duplex e super duplex requerem cuidado especial com a formação e precipitação de fases deletérias, já discutidas na seção 3.1.2, que podem fragilizar e reduzir a resistência à corrosão deste material. Evitar a precipitação dessas fases é um grande desafio, principalmente quando existe a necessidade de soldagem desses materiais.

As simulações térmicas da ZTATE estudadas por Ramírez (2001) apresentaram microestruturas muito semelhantes com as das regiões equivalentes da soldagem real. A região da ZTATE dos aços duplex é predisposta a ferritizar e susceptível de precipitações de nitretos de cromo e outras fases indesejadas. Com a adequada elaboração do procedimento de soldagem pode-se evitar a redução da resistência à corrosão por essas fases deletérias (RAMIREZ, A. J. L., 2001a).

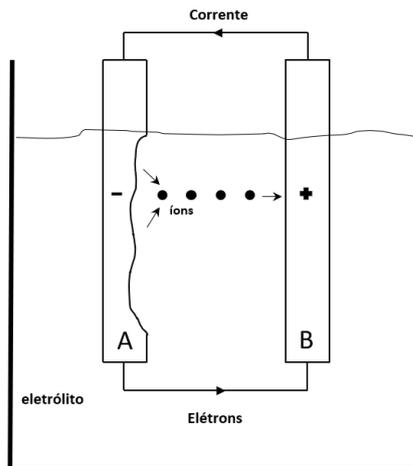
TAN *et al.* (2012) simulou diferentes ciclos térmicos da soldagem em dois tipos de aços inoxidáveis duplex por meio de um simulador termomecânico Gleeble® 3800. Após a simulação, a microestrutura foi caracterizada, enquanto a resistência à corrosão por pite foi investigada em cloreto de sódio (NaCl) e encontrada a temperatura crítica do pite (CPT pelas iniciais em inglês: *Critical Pitting Temperature*) por meio de um potenciostato. Todos os corpos de prova simulados termicamente apresentaram a microestrutura e a resistência a corrosão prejudicada, devido a presença de fases indesejadas como cloreto de cromo. O que era esperado, já que as amostras foram submetidas a ciclos térmico que modificaram sua microestrutura.

JIANG *et al.*, (2013) avaliou a influência da composição química com o foco nos elementos cromo e níquel ( $Cr_{Eq} / Ni_{Eq}$ ) de um AID na resistência à corrosão por pite. Foram realizadas soldagens reais e simulações térmicas da ZTATE com um aporte térmico de 1,5 kJ/mm. A queda da resistência à corrosão por pite após a simulação do ciclo térmico foi relacionada ao valor do  $Cr_{Eq} / Ni_{Eq}$ . Conforme o valor  $Cr_{Eq} / Ni_{Eq}$  aumentava, a resistência à corrosão diminuía. Todas as amostras simuladas termicamente mostraram resistência à corrosão prejudicada com uma queda nos valores da CPT. O mesmo comportamento foi encontrado nas amostras das soldagens reais.

## 2.5 Corrosão

A Figura 22 representa dois eletrodos metálicos genéricos A (ânodo) e B (cátodo) em uma solução eletrolítica. Na corrosão em meio aquoso, sucede a formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região do ânodo, região está onde acontece a corrosão do metal. No cátodo ocorre o consumo dos elétrons produzidos pela região anódica. O potencial de corrosão de um metal está associado com a energia liberada ou cedida quando o mesmo é corroído, também conhecida como potencial de corrosão (GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 1988).

Figura 22. Dois metais A e B imersos em solução.



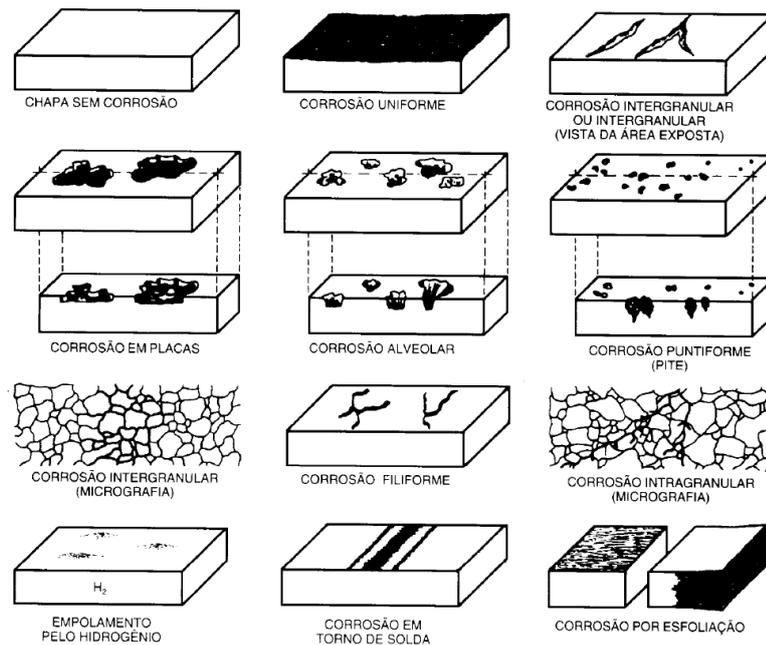
Fonte: (RAMANATHAN, 1988) Adaptada.

As reações da corrosão em meio aquoso são de natureza eletroquímica onde os elétrons são cedidos em uma região e recebidos em outra. Este processo subdivide-se em três etapas:

- i. Processo anódico, passagem dos íons para a solução;
- ii. Deslocamento de elétrons e íons, transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas;
- iii. Difusão de cátions e migração de ânions na solução, recepção dos elétrons pelos íons ou moléculas da solução.

Segundo GENTIL (2011), os tipos de corrosão podem ser apresentados de acordo com a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, podemos ter corrosão segundo morfologia, causas ou mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo ou localização do ataque. A Figura 23 mostra a classificação dos tipos de corrosão de acordo com a morfologia. Como a maioria dos metais, os aços inoxidáveis são susceptíveis a maioria das formas de corrosão. As mais frequentes são: corrosão uniforme, intergranular, corrosão por pite, em fretas e corrosão sob tensão.

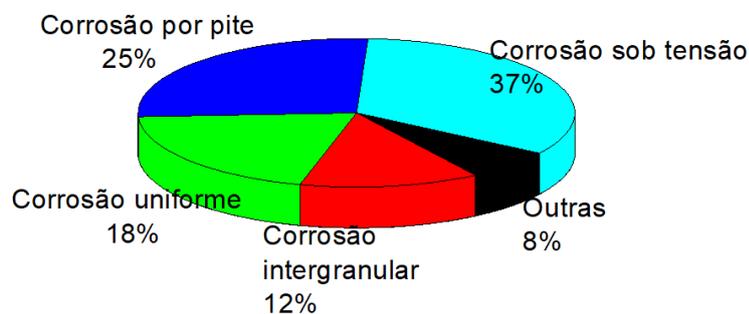
Figura 23. Classificação dos tipos de corrosão de acordo com a morfologia.



Fonte: (GENTIL, 2011)

Na Figura 24 são apresentados os tipos de falhas por corrosão em aços inoxidáveis em processos industrial e químicos. A corrosão intergranular localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material (contorno de grãos), o material perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o tolerável. A corrosão sob tensão é consequência de efeitos combinados de cargas aplicadas em serviço e certos ambientes corrosivos. A forma menos agressiva de corrosão é a corrosão uniforme que se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica (SAWCZEN, 2014).

Figura 24. Principais falhas por corrosão em aços inoxidáveis detectadas em processos industriais.



Fonte: (SCHÜTZE, 2002)

A corrosão por pite é um tipo de ataque muito localizado, onde o filme passivo é rompido em pequenas áreas, tornando o local suscetível ao processo de corrosão, resultando

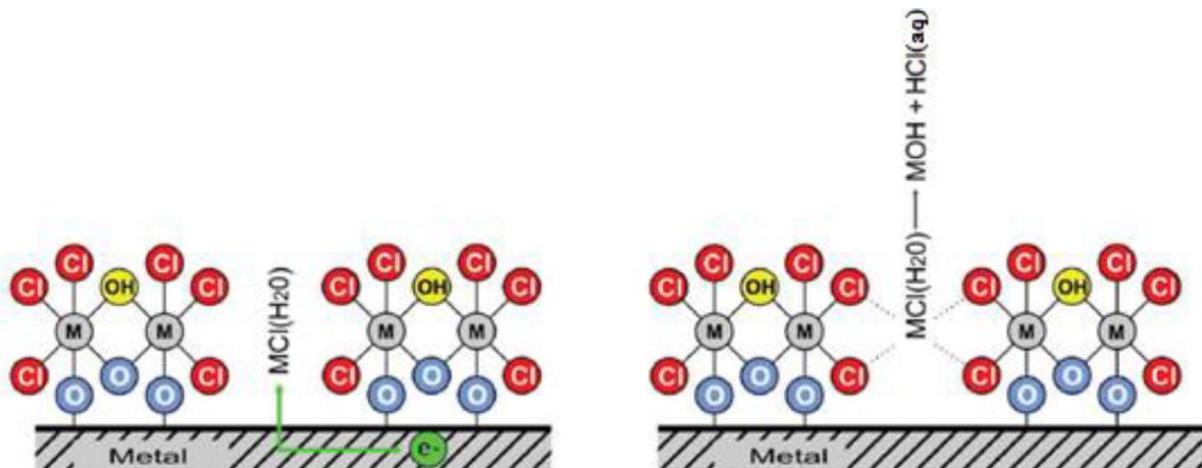
em pequenos furos que se propagam através da estrutura do material. (SAWCZEN, 2014). O pite é considerado uma das mais perigosas formas de corrosão devido a sua dificuldade de identificação no estágio inicial com cavidades de pequena área superficial com grandes profundidades com uma forte tendência a continuar seu crescimento até perfurar a superfície. (GARCIA, V. H. G., 2009; SAWCZEN, 2014).

Para os aços inoxidáveis, o Cromo é o elemento de maior relevância em termos de resistência à corrosão. Essa característica está associada ao fenômeno de passivação, que seria a interação entre o cromo e o oxigênio provendo a formação da película passiva. O comportamento da película depende de fatores elétricos, químicos e mecânicos e o aumento da temperatura associado aos demais fatores, acelera o processo de corrosão (ANDRADE, 2015; SAWCZEN, 2014).

Em ligas passiváveis o pite é nucleado e o potencial de oxidação do ambiente é que definirá se haverá o crescimento do pite ou a repassivação. O processo da corrosão por pite é dividido em três etapas: nucleação, propagação metaestável e propagação estável (crescimento). A nucleação é um local de quebra da camada passiva por íons agressivos no meio, esse processo pode continuar no metal desprotegido e a velocidade da corrosão é aumentada pelo fato de que um ambiente mais agressivo é produzido pela própria reação da corrosão. No entanto, quando os pites ainda são muito pequenos eles podem ser repassivados espontaneamente, isso é referido como o crescimento de pites metaestáveis. A fase de propagação estável é atingida quando a repassivação não é mais possível (GARCIA, V. H. G., 2009).

O mecanismo de nucleação dos pites pode ocorrer de diferentes formas dependendo do meio ao qual o material está exposto. Um exemplo de como a nucleação pode ocorrer é demonstrado na Figura 25, onde o cloreto presente no meio com íons metálicos da camada passiva formando um complexo solúvel causando assim defeitos na camada protetora (SAWCZEN, 2014). Um dos motivos do rompimento da película passiva é a presença de íons agressivos como o cloreto, que quando são introduzidos na solução substituem as moléculas de água em regiões onde a película passiva não está envolvida e através da introdução dos íons de cloreto resulta na formação de complexos cloreto/metálico. Esta reação constitui no rompimento da passividade e ocorre a iniciação do pite.

Figura 25. Possível reação de quebra do filme passivo e formação de óxidos.

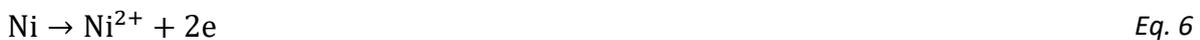


Fonte: (SAWCZEN, 2014)

Em aplicações marítimas, as altas concentrações de íons cloretos provenientes da dissociação do NaCl propicia a degradação do material através do processo de corrosão por pites. O cloreto de sódio se dissocia liberando íons  $Cl^-$  de acordo com a Eq. 4 (SANTOS, R. O. Dos, 2016). GENTIL (2011) descreve que estes íons de cloretos podem agir de duas formas para nuclear o pite:

- Os íons de cloreto penetram na película de passivação do aço e ocasionam ataque anódico localizado com formação de pite;
- O íon é absorvido na interface camada passivada-solução, o que faz com que a energia interfacial se reduza, quebrando a camada de passivação.

No caso das ligas AID e AISD é criada uma região anódica localizada liberando íons metálicos, conforme Eq. 5, Eq. 6 e Eq. 7.

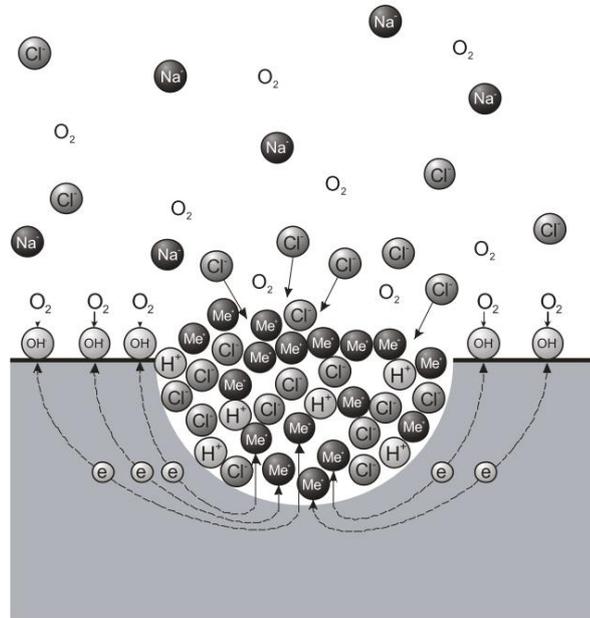


A fase de crescimento do pite é entendida como fruto do processo autocatalítico gerado pelo processo de solubilização do  $Fe^{2+}$  que faz com que o potencial eletroquímico no interior de um pite se torne mais baixo. Íons cloretos migram para a região interna do pite combinando-se com os íons metálicos, formando ácido clorídrico, o que acelera a cinética da corrosão, conforme a relação da Eq. 8 (GARCIA, V. H. G., 2009):



Onde Me é o metal de base, neste caso o Fe. Os íons de hidrogênio e cloreto têm sua concentração aumentada estimulando novamente o processo de dissolução dos íons metálicos (GARCIA, V. H. G., 2009). A Cinética do processo de nucleação e crescimento do Pite pode ser observado na Figura 26.

Figura 26. Reação durante o processo de nucleação do Pite.



Fonte: (GARCIA, V. H. G., 2009)

Existem técnicas para proteger um equipamento da corrosão generalizada. Para isso, um objeto feito de ferro ou aço é colocado em contato com um eletrodo de sacrifício ou metal de sacrifício. Este metal deve ter um potencial de oxidação maior que o ferro para se oxidar em seu lugar (daí o termo "eletrodo de sacrifício"), doando elétrons para quaisquer íons de  $Fe^{2+}$  que se formem de volta no ferro metálico (GENTIL, 2011). Esta tecnologia de proteção é amplamente utilizada em tanques de combustível, navios, oleodutos e oleodutos. Normalmente, no caso de navios, a chapa de zinco está em contato direto com o casco. No caso de tubulações, tanques e tubulações, os blocos de magnésio são conectados em vários pontos (GENTIL, 2011).

## 2.5.1 Metodologias de avaliação da resistência à corrosão

### 2.5.1.1 Ensaios de imersão em cloreto de ferro

A norma ASTM G48 método A trata de ensaio de imersão em cloreto de ferro para determinar a resistência dos aços inox à corrosão por pite e em frestas quando o material é exposto a ambientes contendo  $Cl^-$  e utiliza alguns aparatos experimentais mais simples e não envolvem sensores de controles (ASTM - G48, 2011). Para o procedimento de análise, a

amostra deve ser testada na condição de como soldado, sem remoção do reforço e da penetração das raízes. A temperatura de teste deve ser 40°C e o tempo de exposição de 24 horas (segundo a norma ASTM G 48, pode estender por até 72h). A amostra deve ter uma dimensão de espessura total da parede de 25 mm ao longo da solda e 50 mm através da solda. Toda amostra deve ser decapada antes de ser pesada e testada.

Os critérios de aceitação pela norma ASTM G48 é a não presença de pites, na ampliação 20x, após o período, entre 24 e 72 horas, de ensaio e a perda de massa deve ser inferior a 4,0 g/m<sup>2</sup> (ASTM - G48, 2011). Porém, após os ensaios, é importante que as análises não se limitam na ocorrência ou não dos pites. Taxa de perda de massa pode ser calculada pela Eq. 9 abaixo:

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{(m_i - m_f)}{A} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde  $\frac{\Delta M}{\Delta t}$  é a taxa de perda de massa,  $m_i$  é a massa inicial,  $m_f$  é a massa final e  $A$  é a área superficial em contato com a solução.

Além da perda de massa, é importante analisar a densidade de pites por área. Outro aspecto a ser analisado é a morfologia dos pites, bem como suas medidas de profundidade (SANTOS, R. O. Dos, 2016). A norma ASTM G46 (2018), propõe uma metodologia para avaliação da corrosão por pite, classificando os pites em termos de densidade, tamanho e profundidade, conforme apresentado na Figura 27.

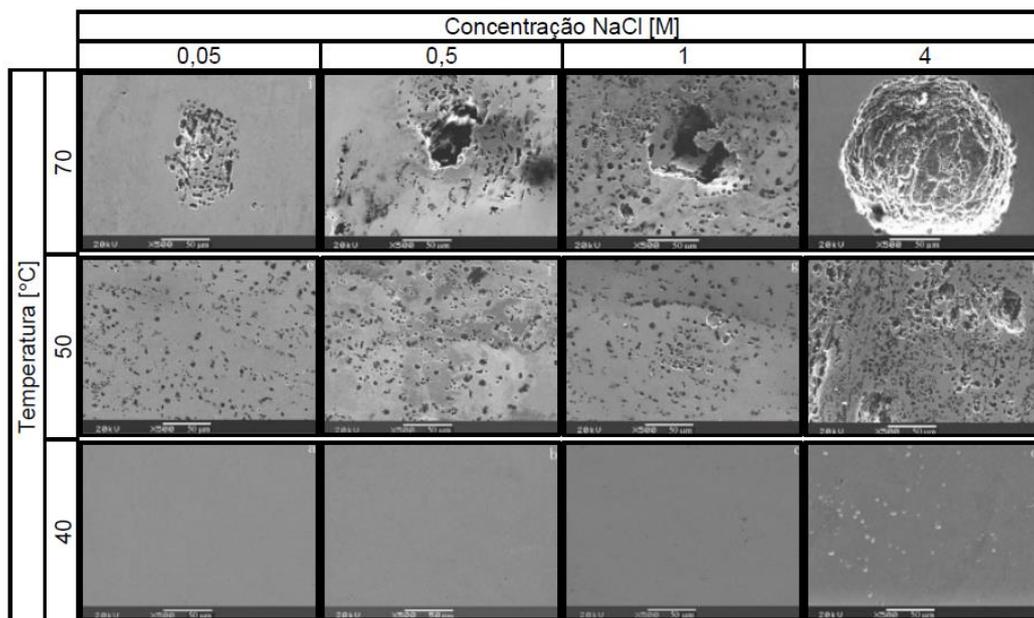
Figura 27. Classificação dos pites de acordo com a norma ASTM G 46.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Densidade	Tamanho	Profundidade
1	 $2.5 \times 10^3/m^2$	 $0.5 \text{ mm}^2$	 $0.4 \text{ mm}$
2	 $1 \times 10^4/m^2$	 $2.0 \text{ mm}^2$	 $0.8 \text{ mm}$
3	 $5 \times 10^4/m^2$	 $8.0 \text{ mm}^2$	 $1.6 \text{ mm}$
4	 $1 \times 10^5/m^2$	 $12.5 \text{ mm}^2$	 $3.2 \text{ mm}$
5	 $5 \times 10^5/m^2$	 $24.5 \text{ mm}^2$	 $6.4 \text{ mm}$

Fonte: (ASTM G46, 2018; BARBOSA, 2014)

A Figura 28 mostra exemplos de morfologia da corrosão por pite em função da concentração da solução NaCl e de diferentes temperaturas após ensaios de polarização potenciodinâmica. Fica claro que a forma e a densidade das corrosões encontradas por DONG *et al.* (2011) dependem não apenas da concentração de NaCl, mas também da temperatura que os ensaios foram realizados. A medida que a temperatura da solução sobe, o número de pites aumenta significativamente.

Figura 28. Morfologia dos pites formados em função da concentração da solução NaCl e da temperatura para um AID.



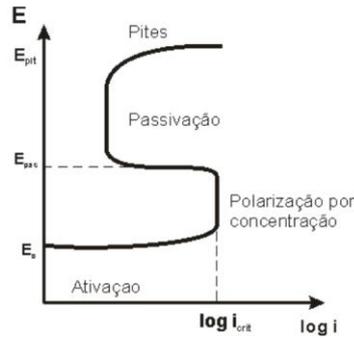
Fonte: (BARBOSA, 2014; DONG *et al.*, 2011)

### 2.5.1.2 Técnicas eletroquímicas em corrosão

A maior parte dos fenômenos de corrosão são de natureza eletroquímica que consistem em reações na superfície do metal em corrosão. Portanto métodos de testes eletroquímicos podem ser usados para caracterizar mecanismos de corrosão e prever a resistência à corrosão de amostras com diferentes microestruturas. A maneira mais simples de medir essa resistência à corrosão de um metal é expor a amostra ao meio de teste e medir a perda de peso do material em função do tempo. Porém alguns processos de corrosão ocorrem sem mudança significativa de massa, por exemplo a corrosão por pite, tornando-os de difíceis detecção (METROHM AUTOLAB B.V., 2011).

Uma importante questão a ser considerada em um estudo de corrosão por pites diz respeito as curvas de polarização anódica obtidas de ensaios em laboratório, que ajudam a identificar sistemas passiváveis. Ruptura do filme passivo ocorre a determinado valor de potencial conhecido por potencial de pite ( $E_p$  ou  $E_{\text{pite}}$ ). A Figura 29 apresenta uma curva de polarização típica. Para um estudo de corrosão por pite é interessante se avaliar a faixa de potencial para qual o metal esta passivo, ou seja, não ocorre corrosão localizada ou a probabilidade de ocorrência é muito pequena (GARCIA, V. H. G., 2009).

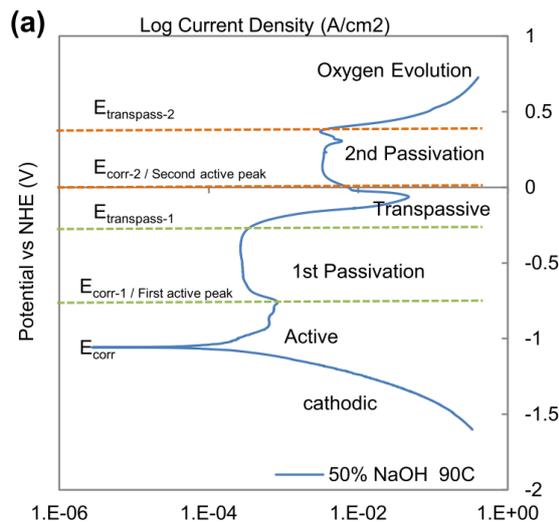
Figura 29. Curva de polarização anódica característica de metais passiváveis.



Fonte: (GENTIL, 2011)

Para melhor compreender o comportamento de passivação da microestrutura dos aços inoxidáveis, DAVALOS MONTEIRO *et al.* (2020) propôs uma avaliação através de ensaios eletroquímicos. A Figura 30 descreve a resposta eletroquímica encontrada do aço estudado em uma solução NaOH em 90° C. Essa exposição do aço ao NaOH mostra a ocorrência de várias transições ativas para passivas, associadas a diferentes potenciais eletroquímicos. Os diferentes potenciais são referidos a região catódica, potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), primeiro pico de transição ativa-passiva, região passiva ( $E_{pass-1}$ ), segundo pico de transição ativa para passiva, segunda região passiva ( $E_{pass-2}$ ), e o terceiro pico de transpassividade e a evolução do oxigênio (DAVALOS MONTEIRO *et al.*, 2020).

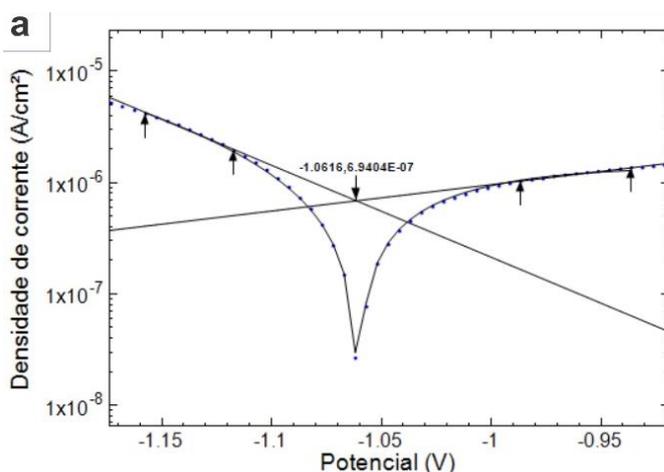
Figura 30. Curva de polarização de um aço inoxidável em NaOH em 90° C com regiões potenciais que descrevem o comportamento do material nesse ambiente.



Fonte: (DAVALOS MONTEIRO *et al.*, 2020)

A taxa de corrosão depende da cinética da oxidação e reações catódicas (redução). De acordo com a Lei de Faraday, existe uma relação linear entre a taxa de corrosão e a corrente de corrosão. As equações de Tafel utilizam-se relações matemáticas sobre o comportamento linear na base log na zona da curva de polarização mais próxima do potencial de corrosão de um determinado material (METROHM AUTOLAB B.V., 2011). As análises da resistência a corrosão são realizadas mediante as curvas de polarização utilizando o modelo das inclinações anódicas e catódicas de Tafel. A aparência típica da curva de Tafel é exibida na Figura 31.

Figura 31. Curva de polarização demonstrando a extrapolação de Tafel.



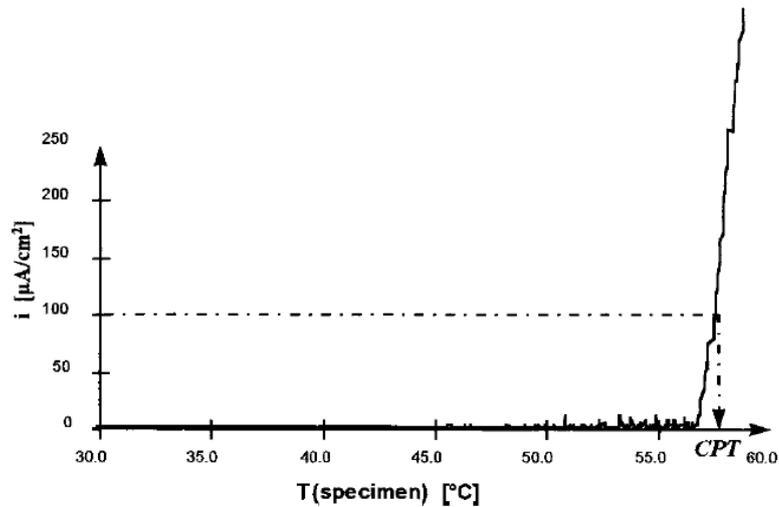
Fonte: (SOUZA, D. M. DE, 2016)

### 2.5.1.3 Temperatura crítica do Pite (CPT)

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) estipula a determinação da CPT e da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis comuns nas normas ASTM G-150 e ASTM G-48. A temperatura crítica de pite é entendida como a temperatura mais baixa necessária para a nucleação do pite (ASTM - G48, 2011). Pela normal G48, a CPT é determinada pela imersão do material em cloreto de ferro FeCl<sub>3</sub> por 72 horas a uma temperatura fixa. Se após o ensaio a formação de pites não for visualmente identificada, a temperatura deve ser aumentada gradualmente 5 °C de cada vez, até que seja observada a corrosão por pite.

A norma G-150 propõe técnica eletroquímica potenciostática para determinar a CPT aplicando um potencial fixo (0,7 V) ao eletrodo de trabalho em meio de cloreto de sódio (NaCl), controlando as mudanças de temperatura e monitorando a densidade da corrente (Figura 32). Após um período inicial de estabilização de temperatura, a solução é aquecida a uma taxa de 1°C/min. A temperatura na qual a densidade de corrente atinge 100 µAcm<sup>-2</sup> e é mantida acima desse valor por mais de 60 segundos é a temperatura crítica de pite. A confirmação da corrosão é feita visualmente após o ensaio. (ASTM G-150, 2013).

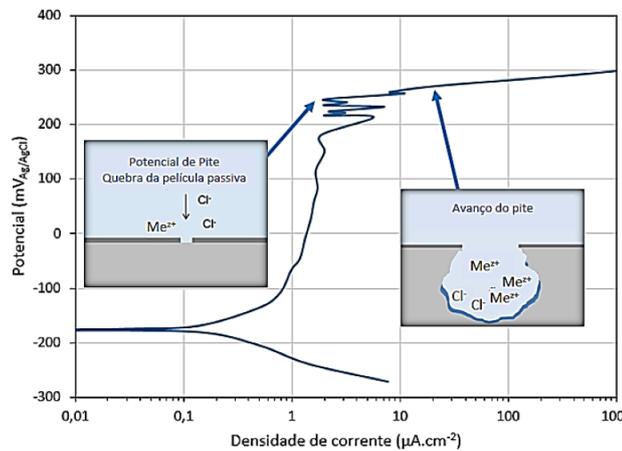
Figura 32. Corrente em relação a temperatura para determinação da CPT



Fonte: (ASTM G-150, 2013)

A CPT também pode ser determinada através de uma curva típica de polarização potenciodinâmica em diferentes temperaturas, quando ocorre o aumento da densidade de corrente, pode se supor que haverá a quebra da película passiva do metal em análise, e que os íons de metal são dissolvidos na solução na reação anódica, formando os pites (ANDRADE, 2015; CARRER, 2018; GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015; MORAIS; MAGNABOSCO, 2017). O potencial de pite pode ser utilizado para analisar diferentes materiais e suas microestruturas quanto a sua resistência à corrosão por pite. A Figura 33 mostra um esquemático, determinando o potencial de pite a partir de uma curva de polarização potenciodinâmica típica obtida à temperatura 65°C em um AID (GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015).

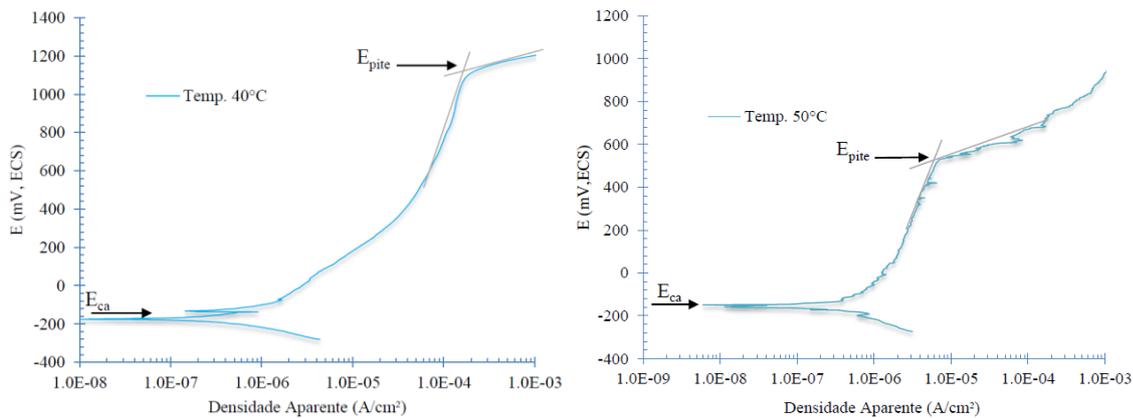
Figura 33. Curva de polarização potenciodinâmica para determinação do potencial de pite.



Fonte: (ANDRADE, 2015; CARRER, 2018)

As temperaturas dos ensaios influenciam na determinação do potencial de pite. A Figura 34 mostra duas curvas de polarização em 40°C e 50°C com diferentes potenciais de pite, aproximadamente 1150 e 500mV, respectivamente. Essa redução de quase metade do potencial de pite ocorre em detrimento do aumento da temperatura, como os defeitos da camada passiva aumentam com a evolução da temperatura, a camada passiva se torna menos estável em temperaturas mais elevadas, ocorrendo um aumento na densidade de corrente e sua passividade diminui. Pode-se concluir que a CPT para esse material analisada por ANDRADE (2015) está entre 40 e 50°C.

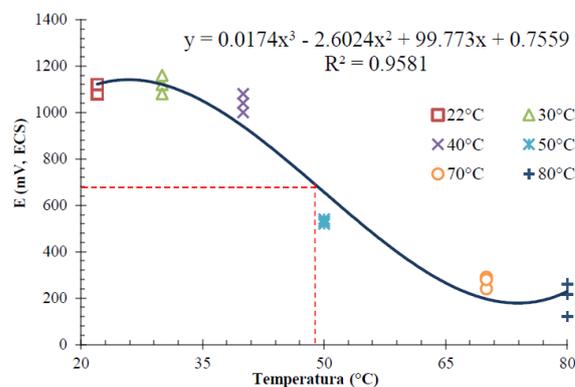
Figura 34. Curvas de polarização típicas em diferentes temperaturas.



Fonte:(ANDRADE, 2015)

Após realizar ensaios de polarização em 22, 30, 40, 50, 70 e 80°C, ANDRADE (2015) levantou um gráfico de potencial de pite em função da temperatura e a partir dele calculou a CPT, como sendo o ponto de inflexão da curva polinomial ajustada de acordo com valores encontrados. O valor da CPT para o AID em estudo foi de 49,85 °C, como mostrado na Figura 35.

Figura 35. Curva de potencial em função da temperatura para determinação da CPT de um AID.

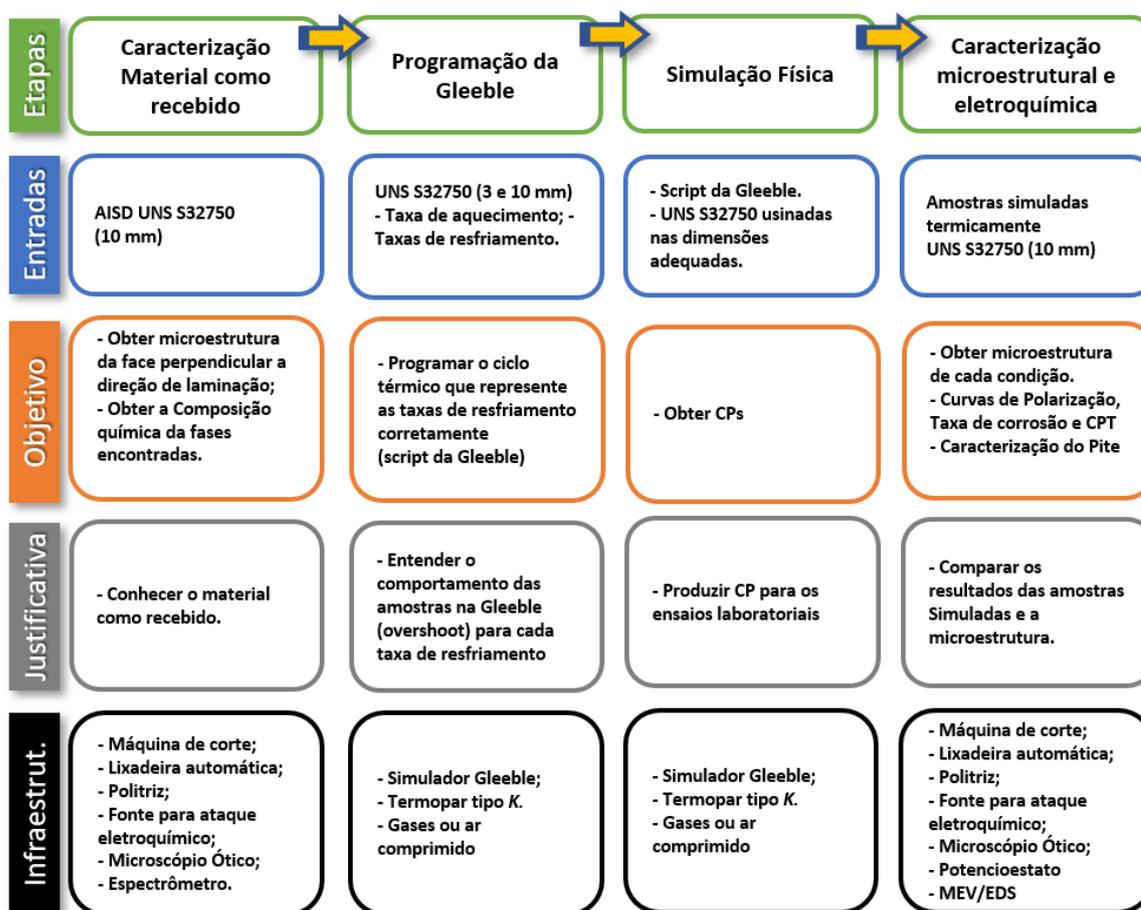


Fonte: (ANDRADE, 2015)

### 3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta o material e as metodologias de ensaios e caracterizações utilizadas para alcançar os objetivos propostos neste trabalho. O fluxograma apresentado na Figura 36 mostra as etapas desenvolvidas, indicando as entradas, objetivos, justificativas e infraestrutura necessários para execução da caracterização do material como recebido, da programação da Gleeble®, da simulação física e por fim, as caracterizações microestruturais e eletroquímica das amostras simuladas.

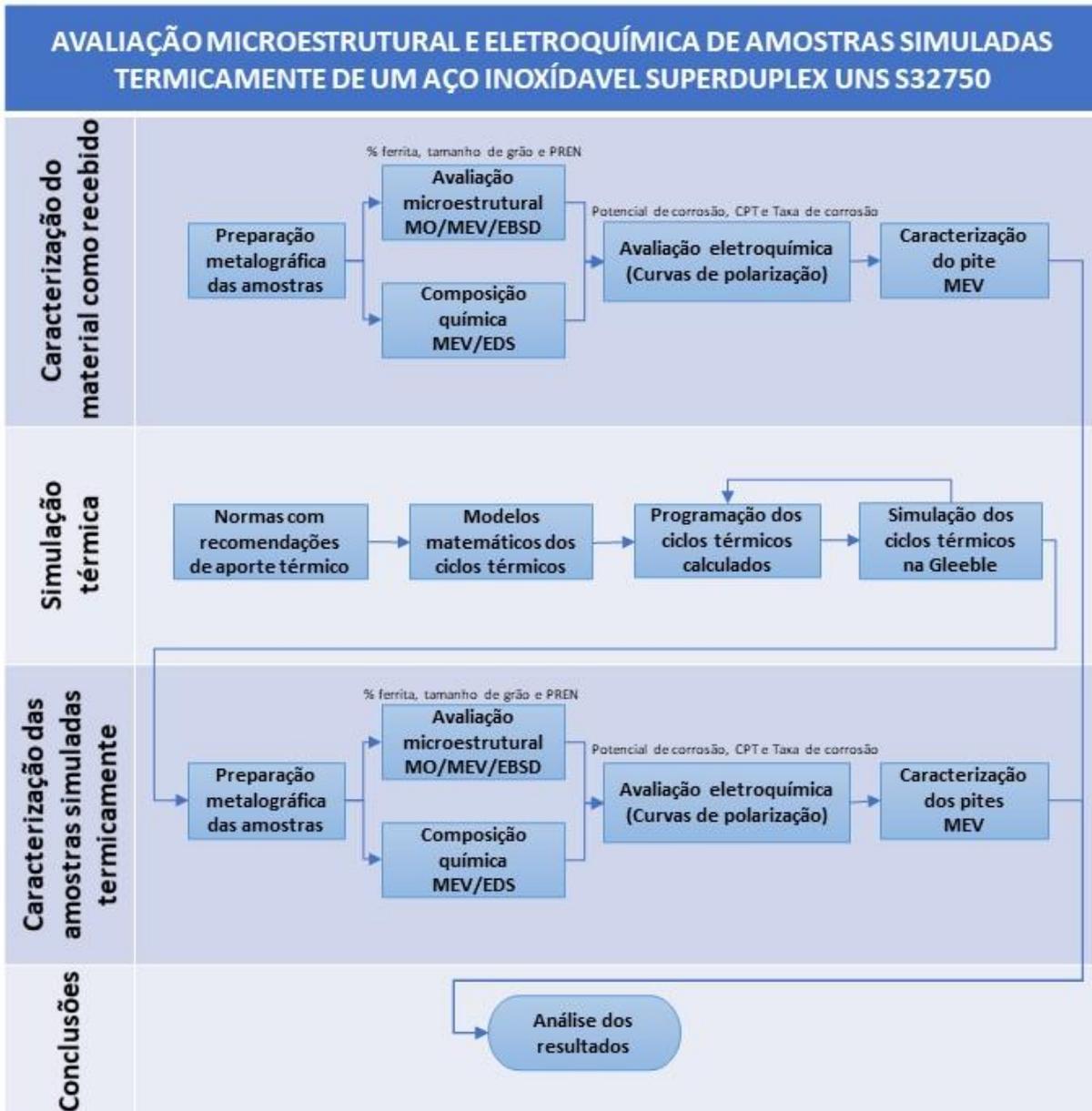
Figura 36. Fluxograma das etapas utilizadas para obtenção dos resultados, com destaque as entradas, objetivos, justificativas e a infraestrutura necessária para cada etapa desenvolvida.



Fonte: Autoria própria.

Um resumo do fluxo de atividades para desenvolvimento deste trabalho está apresentado na Figura 37.

Figura 37. Fluxograma de etapas da metodologia utilizada.



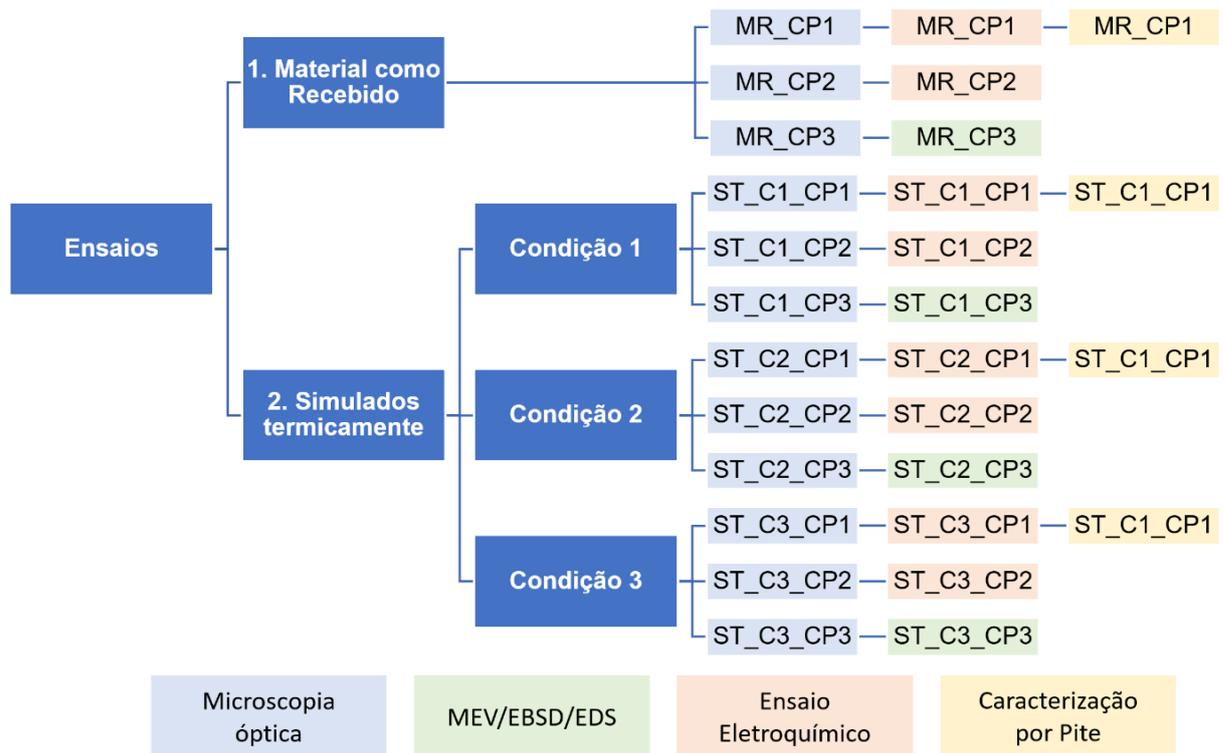
Fonte: Autoria própria.

A partir dos objetivos propostos neste trabalho, foi possível traçar um plano para obtenção dos resultados. Desta forma, foram selecionadas 3 condições a serem simuladas, termicamente, em triplicata, para posterior avaliação da sua microestrutura e ensaios eletroquímicos. Em seguida, esses resultados foram correlacionados com os mesmos ensaios realizados no material como recebido.

A Figura 38 mostra as etapas realizadas, as identificações e quantidade de corpos de prova (CP) utilizados nos ensaios. Foram propostas 3 condições de diferentes taxas de resfriamentos para simulação térmica, sendo que essas simulações geraram 3 CP para cada

condição. Em seguida, todos os CP foram caracterizados por meio de um microscópio óptico (MO) para definição do percentual de ferrita. Os ensaios eletroquímicos no potenciostato foram realizados em duplicada. Após realizar o ensaio eletroquímico, os pites foram caracterizados em um dos dois corpos de prova para cada condição simulada termicamente. A caracterização microestrutural e composição química por meio do MEV/EDS e EBSD foram realizadas em apenas uma amostra de cada um dos grupos, conforme pode ser observado na Figura 38.

Figura 38. Fluxograma dos ensaios e quantidade de corpos de provas (CPs) para cada etapa.



Fonte: Autoria própria.

### 3.1 Material

O material utilizado neste trabalho foi um aço AISD UNS S32750 de espessura 10 mm. O certificado da chapa (Anexo I) indica que esse material foi obtido de forma laminada a quente seguida de têmpera a partir de 1100°C com resfriamento em água. A face estudada nesse trabalho foi a perpendicular à direção de laminação. A composição química do material é apresentada na Tabela 5 com os valores fornecidos pelo fabricante obtido pelo certificado (Anexo I).

Tabela 5. Composição química (% massa) do AISD UNS S32750 de 10 mm de espessura.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	PREN
0,015	0,42	0,74	0,029	0,001	24,72	6,88	3,80	0,270	41,58

Fonte: Autoria própria

### 3.2 Simulação Térmica no Simulador Termomecânico Gleeble®

Para simulação dos ciclos térmicos da soldagem, foi utilizado o simulador termomecânico Gleeble® 540 *Welding simulator*, que pertence ao Instituto SENAI de Inovação (ISI) em União e Conformação de Materiais do Centro Universitário SENAI CIMATEC. Neste equipamento, utiliza-se do efeito joule no próprio corpo de prova como forma de aquecimento com taxas de até 10.000°C/segundo, sendo feito o controle térmico por meio do *software* do simulador com dados de retorno dos termopares soldados na região central da amostra. A principal forma de extração de calor é por condução térmica através das garras refrigeradas, portanto a região central é a que apresenta maior temperatura (DYNAMIC SYSTEMS INC., 2021; VIEIRA *et al.*, 2018).

Foram definidas três condições distintas com diferentes taxas de resfriamentos para simular um ponto de interesse da ZTATE que apresenta temperaturas máximas de pico próximas de 1350°C (LIOU; HSIEH; TSAI, 2002; OLIVEIRA, 2021). O tempo de resfriamento entre 1200°C e 800°C ( $\Delta t_{12/8}$ ) é a faixa de temperatura dentro da qual a austenitização e precipitação de fases deletérias ocorrem nos AISD/ AID. Existe uma relação entre as taxas de  $\Delta t_{12/8}$  e  $\Delta t_{8/5}$  (tempo de resfriamento entre 800°C e 500°C), pela expressão que foi utilizada para calcular as taxas de resfriamento para cada condição simulada neste trabalho (LIOU; HSIEH; TSAI, 2002; YANG, Yinhui *et al.*, 2011):

$$\frac{\Delta t_{8/5}}{\Delta t_{12/8}} = \frac{\frac{1}{(500-T_0)^2} - \frac{1}{(800-T_0)^2}}{\frac{1}{(800-T_0)^2} - \frac{1}{(1200-T_0)^2}} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde  $T_0$  é a temperatura inicial, considerada a temperatura ambiente do laboratório onde é localizada a Gleeble®, 25°C. A simulação térmica foi projetada para replicar a ZTA de uma solda de passe único, sendo que esse histórico térmico é descrito como uma sequência de intervalos de aquecimento e resfriamento. A relação do aporte térmico e a taxa de resfriamento  $\Delta t_{8/5}$  é dada pela seguinte expressão (LIOU; HSIEH; TSAI, 2002; RECCAGNI *et al.*, 2019; YANG, Yinhui *et al.*, 2011):

$$\frac{Q}{d} = k \times (\Delta t_{8/5})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde Q é o valor do aporte térmico (J/mm), d é a espessura do material (mm), k é o coeficiente térmico (kJ/mm<sup>2</sup>.s<sup>1/2</sup>)  $\cong 25,52$  para os AISD/AID e  $\Delta t_{8/5}$  é o resfriamento de 800

para 500°C. Na Tabela 6 é possível observar os valores de aporte térmico e suas respectivas taxas de resfriamento para cada condição simulada. Nota-se que os valores de taxas de resfriamento das condições 1 e 2 são associados com aportes térmicos recomendado por normas de soldagem para esse tipo de material. A norma IET da Petrobras, por exemplo, recomenda a utilização de aportes térmicos entre 0,5 e 1,5 kJ/mm (PETROBRAS, 2000).

Tabela 6. Taxas de resfriamento e aportes térmicos calculados para simulação térmica.

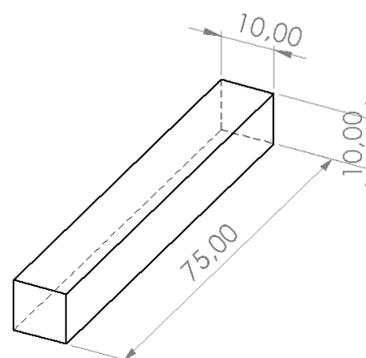
Condição	Taxa 12/8 [° C/s]	Taxa 8/5 [° C/s]	$\Delta t_{12/8}$ [s]	$\Delta t_{8/5}$ [s]	Temp. Máx. [°C]	Q [kJ/mm]
1	84	21	5	14		1,0
2	34	9	12	35	1350	1,5
3	8	2	48	140		3,0

Fonte: Autoria própria

Os corpos de provas (CP) foram cortados para as dimensões de 75 x 10 x 10 mm (Figura 39) em máquinas de corte com lubrificação recomendada para esse tipo de material. Apesar de combinar boas propriedades mecânicas e corrosivas, os aços inoxidáveis não possuem boa usinabilidade devido à baixa condutibilidade térmica, o que dificulta a extração do calor na região de corte. O uso de aditivos e refrigeração em processos de usinagem desses aços auxilia a transferência de calor nas superfícies de corte, proporcionando um resfriamento mais eficiente (SANTOS, F. M. Dos, 2019). Deve-se salientar que possíveis mudanças microestruturais, subsequentes ao processo de usinagem para se obter os CPs, não foram consideradas para este trabalho.

As garras utilizadas no equipamento de ensaio térmico foram fabricadas em cobre. Foi utilizado um espaço livre entre as garras (*free span*) de 25 mm para todos os ensaios de forma a obter uma máxima região submetida a temperaturas extremas para ensaios posteriores.

Figura 39. Dimensões do corpo de prova destinados as simulações térmicas.



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 40 é possível observar um corpo de prova sendo ensaiado, com o arranjo típico dos ensaios com a fixação central dos termopares de controle e a abertura entre as garras de 25 mm.

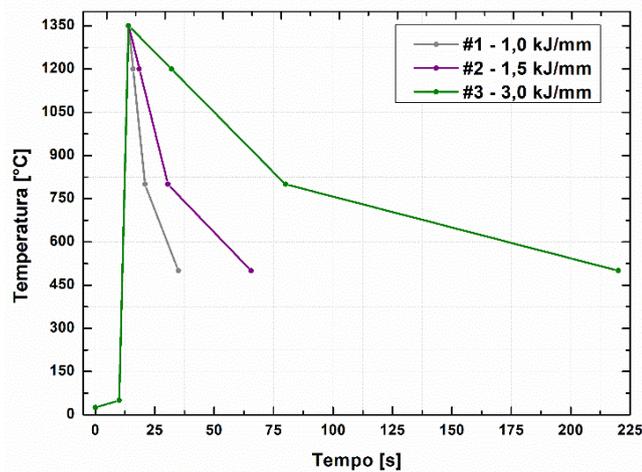
Figura 40. Representação do arranjo experimental dos ensaios térmicos executados no simulador termomecânico Gleeble®.



Fonte: Autoria Própria

Os ciclos calculados apresentados na Figura 41 foram tratados e formatados para leitura, como *script*, do programa *Quiksim* da Gleeble®. A taxa de aquecimento foi fixada para todas as condições em 350°C/s. Ensaios preliminares foram realizados para validar as taxas calculadas e a temperatura de pico. Nestas simulações iniciais, o valor da temperatura de pico foi programado com valores menores, devido ao efeito “*overshoot*” comum em trabalhos que utilizam esse tipo de simulação térmica. Assim, diminuindo o valor da temperatura alvo, o valor do incremento do “*overshoot*” pode ser estimado (OLIVEIRA, 2021; VIEIRA *et al.*, 2018). Após a validação da programação dos *scripts*, foram simulados três corpos de provas para cada condição, a fim de obter resultados estatísticos para caracterização microestrutural e eletroquímica.

Figura 41. Ciclos térmicos calculados para cada condição.

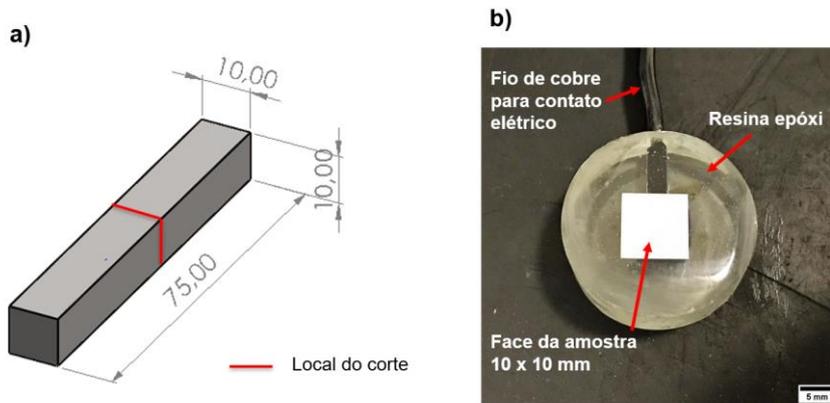


Fonte: Autoria própria

### 3.3 Caracterização Microestrutural

Inicialmente o material como recebido foi caracterizado seguindo as mesmas metodologias utilizadas nos CPs que foram submetidos a diferentes ciclos térmicos na Gleeble<sup>®</sup>. Após as simulações térmicas na Gleeble<sup>®</sup>, os mesmos foram cortados na linha perpendicular onde os termopares foram fixados, no centro da amostra, como ilustrado na Figura 42 (a). Os cortes foram feitos em máquina de corte com sistema de refrigeração. Na preparação superficial das amostras com dimensões 10 x 10 mm, Figura 42 (b), utilizou-se as lixas, seguindo as granulometrias de 180 a 2000 e respeitando a rotação de 90° a cada mudança de lixa e lubrificação em água abundante. Para o polimento, utilizou-se a politriz com alumina líquida em suspensão para polimento metalográfico de 1 µm e 0,3 µm, numa rotação de 150 rpm. Na sequência, foi realizado o embutimento a frio com resina epóxi de cura lenta e catalizador endurecedor para permitir o contato elétrico através de um fio de cobre.

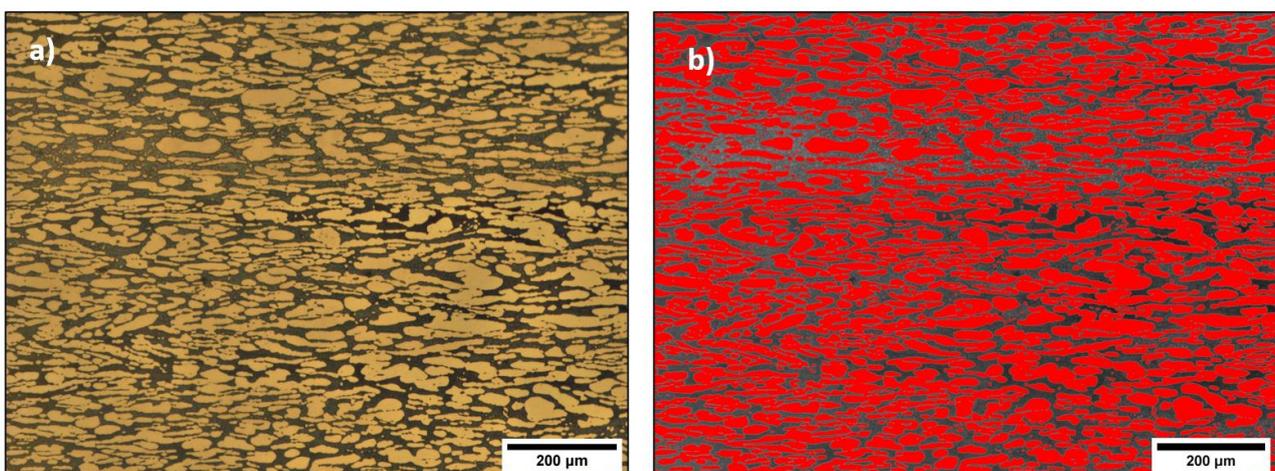
Figura 42. Corpo de prova ilustrando o local de corte (a) e amostra depois da preparação metalográfica para análises microestrutural e eletroquímico (b).



Fonte: Autoria própria.

Em seguida, para as análises de percentual de ferrita, as amostras foram atacadas por aproximadamente 5 segundos com solução Behara II, que segundo PUTZ, A. *et al.*, (2019) provou ser o método mais adequado para esse tipo de material para análises de imagens. Esse ácido foi produzido utilizando 20 ml de ácido clorídrico (HCl) em 100 ml de H<sub>2</sub>O destilada e adição de 0,6 g de metabissulfito de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (FURTADO, *et al.*, 2014). A quantificação da porcentagem de fases foi realizada por meio do método de contraste de cores utilizando o *software* de domínio público ImageJ. Optou-se por uma ampliação de 100x para melhor precisão dos resultados. A Figura 43 (a) mostra uma microestrutura do material como recebido obtida pelo microscópio tratada para ajustar contraste e balanço de cores. A contagem é realizada a partir do ajuste de limiar (converte imagens em tons de cinza ou coloridas) e então é feita a contagem do percentual das fases, pelo próprio *software* ImageJ.

Figura 43. Microscopias demonstrando as etapas para contagem de fases pelo *software* ImageJ. a) Microscopia ótica com apenas tratamento de contraste e balanço de cores, b) Microscopia ótica convertida em tons de cinza e vermelho para contagem das fases pelo *software* ImageJ.



Fonte: Autoria própria.

As amostras que foram submetidas a análise microestrutural e composição química no MEV/EDS, por imagens de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários, passaram pela mesma preparação metalográfica, lixamento e polimento. Já o ataque realizado a fim de revelar apenas os contornos de grãos para essa análise foi ataque eletrolítico, utilizando reagente conhecido como “Murakami adaptado”, composto por hidróxido de potássio e água (KOH), na proporção de 3:7, em uma fonte com tensão de 3V por aproximadamente 7 segundos (PUTZ *et al.*, 2019). Após o ataque, as amostras passaram por limpeza em álcool etílico e secagem com ar forçado.

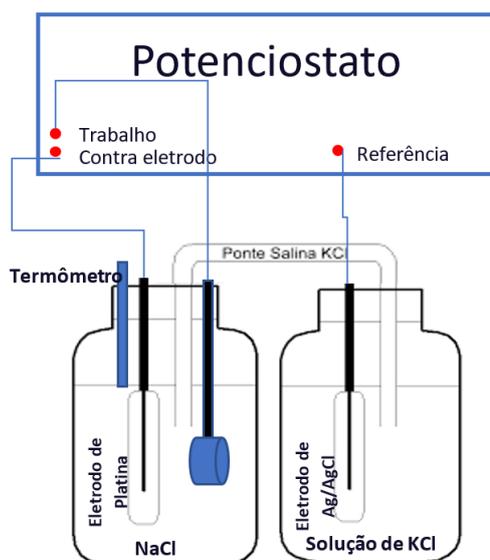
Para as análises no EBSD, após toda a preparação metalográfica, já descrita, as amostras foram submetidas a um processo de polimento eletrolítico em soluções de ácidos mistos, fosfórico-sulfúricos  $H_3PO_4-H_2SO_4$  com proporção de volume 3:1. O polimento eletroquímico foi realizado a 70 °C, controlada por uma plataforma aquecedora, utilizando um eletrodo de cobre com corrente de 5 A por um minuto (HUANG; HSU, 2007). Após as análises microestruturais e composição química por meio do MO e MEV/EDS, uma amostra do material como recebido e uma amostra da condição 3 foram preparadas para técnicas de EBSD. Os resultados obtidos pelo EBSD foram: textura superficial, tamanhos de grãos, estrutura de contornos de grãos, orientação cristalográfica, porcentagem das fases ferrita e austenita e a identificação de possíveis fases deletérias. Porém, neste trabalho, somente os resultados relacionados aos tamanhos de grãos e contagens de fases foram discutidos.

### 3.4 Caracterização Eletroquímica

Neste ensaio foi utilizado uma célula eletroquímica baseada na célula de Daniell, com intuito de preservar a integridade do eletrodo de referência no ensaio em alta temperatura (ASTM G5, 2004). A Figura 44, mostra o esquemático da célula de corrosão utilizada. Em uma das células, as amostras foram colocadas em uma solução eletrolítica (cloreto de sódio (NaCl 3,5%)) que simula o ambiente marítimo juntamente com o contra-eletrodo de platina, que deve ser inerte no meio e serve de contraponto para o fluxo da corrente e onde ocorre o aquecimento.

Em uma ponte de salina, constituída por agar-agar em solução (KCl 1M) com a outra célula contendo apenas o eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl), foi associado ao eletrodo de trabalho, em uma solução cloreto de potássio (KCl 3M) em temperatura ambiente. Todos os eletrodos foram conectados ao potenciostato PGTAT128N da Autolab Metrohm ligado a um computador utilizando o *software* NOVA versão 2.1. (ANDRADE, 2015; ASTM G5, 2004; DE SOUZA *et al.*, 2011; YANG, Yuanyuan *et al.*, 2019b).

Figura 44. Esquemático da célula de corrosão utilizada para os ensaios eletroquímicos.



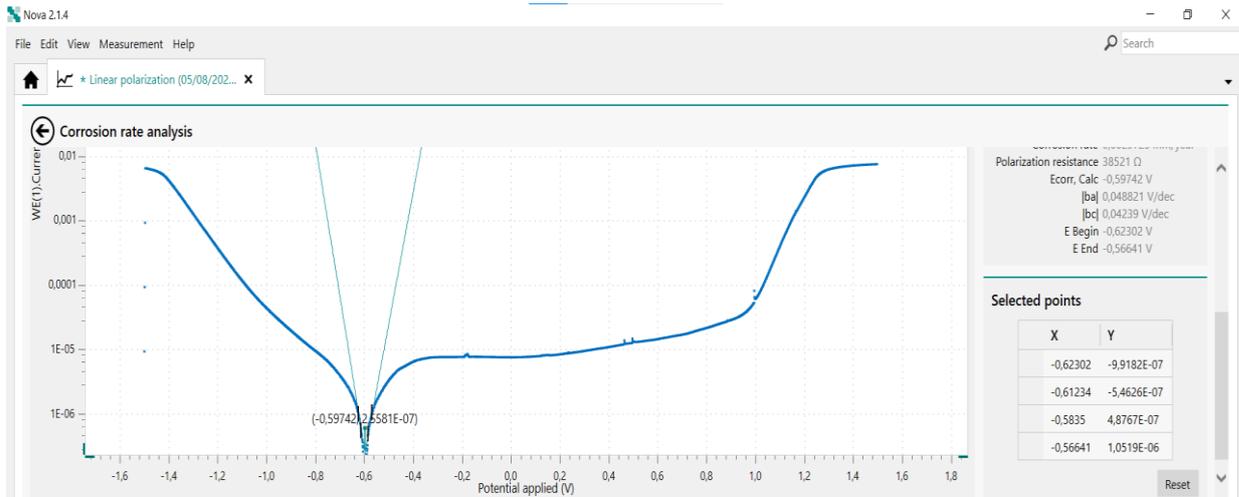
Fonte: Autoria própria.

Foi utilizado com uma varredura de 10 mV/s. A faixa de potencial varrida no ensaio foi de -1500 mV até +1500 mV. Cada ensaio foi iniciado com o processo de estabilização do potencial de equilíbrio da superfície na solução, durante o qual foi registrado o potencial de circuito aberto (OCP, pelas iniciais em inglês) por uma hora. Na sequência, foi iniciada a varredura de potenciais no sentido anódico e catódico.

Os ensaios foram conduzidos em diferentes temperaturas, o material como recebido foi ensaiado nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C, enquanto as condições 1, 2 e 3 foram testadas em 40, 50, 60 e 70°C. Para verificar a morfologia do pite após os ensaios de polarização, foram selecionadas as amostras cujo ensaio foi realizada na temperatura de 70°C, para o material como recebido, e para as amostras simuladas termicamente na temperatura de 50°C. As curvas de polarização foram obtidas através de duas amostras para cada condição para análises estatísticas dos resultados. Ao final de cada ensaio, a solução eletrolítica (cloreto de sódio (NaCl)), foi descartada e substituída por uma nova, a fim de não contaminar e prejudicar os resultados do ensaio posterior. Ao final da polarização, os corpos de prova foram lavados com água corrente, sendo então secos com álcool etílico e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica e/ou microscopia eletrônica de varredura.

Como resultado dos ensaios eletroquímicos foram obtidas as curvas de polarização e a partir da sua análise, foi possível registrar o potencial de corrosão e o potencial de pite. Por meio do método de extrapolação de Tafel foi possível obter também a taxa de corrosão em mm/ano. Na Figura 45 é possível observar a extrapolação de Tafel na região do potencial de corrosão calculado pelo próprio *software* ANOVA 2.1.4.

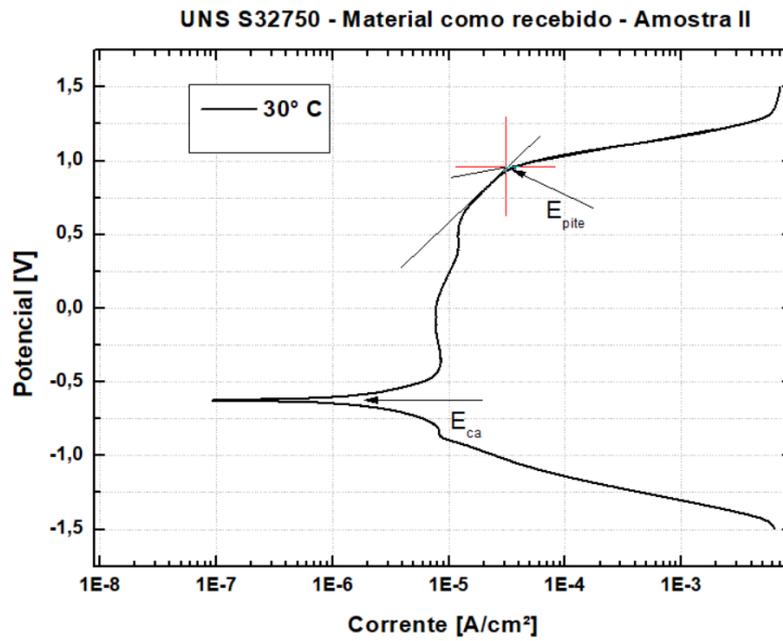
Figura 45. Curva de polarização ou curva de Tafel



Fonte: Autoria própria

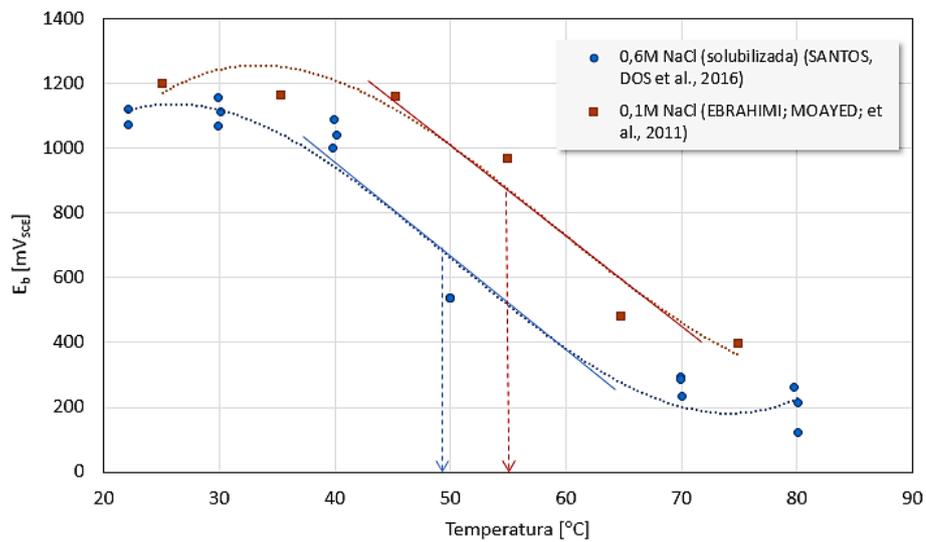
Os resultados do potencial de corrosão e do potencial de pite foram extraídos após o tratamento dos dados no *software* Origin®. A Figura 46 apresenta uma curva típica de potencial em função da densidade da corrente. Nesta é indicado com setas os locais no gráfico onde são registrados os valores dos potenciais de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) ou potencial de corrosão e potencial de pite ( $E_{pite}$ ). Na intersecção das tangentes traçadas no trecho passivo e onde tem o aumento da densidade da corrente é possível determinar o valor do  $E_{pite}$  (ANDRADE, 2015; FERREIRA *et al.*, 2018; SAWCZEN, 2014). Com os valores registrados foi possível levantar o gráfico com o potencial de corrosão por pite em função da temperatura e a partir dele determinar a CPT, como o ponto de inflexão da curva polinomial. O estudo realizado por CARRER, 2018, comparou a CPT determinada por meio da inflexão das curvas de ensaios realizados em diferentes concentrações de NaCl, essa comparação pode ser vista na Figura 47 (CARRER, 2018).

Figura 46. Curva de polarização típica com setas indicando os locais do potencial de pite e o potencial de corrosão



Fonte: Autoria própria.

Figura 47. Determinação da CPT de um AID por meio da inflexão da curva  $E_{p\text{ite}}$  em relação a temperatura em diferentes soluções.



Fonte: (CARRER, 2018)

## 4 Resultados

Os resultados dos ensaios realizados estão apresentados de forma sequencial cronológica, de forma a comparar os resultados do material como recebido com as condições simuladas termicamente, buscando demonstrar o impacto de diferentes taxas de resfriamento nas características microestruturais e no comportamento eletroquímico.

### 4.1 Simulação Térmica na Gleeble®

As curvas dos ciclos térmicos calculadas foram reproduzidas no simulador termomecânico Gleeble® para cada condição de aporte térmico estudada. Após a otimização dos parâmetros na Gleeble, gráficos de temperatura x tempo de cada condição ensaiada foram plotados para análises e comparação com as curvas dos ciclos calculados, a fim de avaliar a reprodutividade das taxas selecionadas. A partir dos resultados foi possível observar que a temperatura de pico alcançada na simulação térmica foi de aproximadamente 1340°C para todas as condições ensaiadas. Na condição 1, a Taxa<sub>12/8</sub> foi de 73°C/s e a Taxa<sub>8/5</sub> foi 22°C/s. Para a condição 2 e 3, apenas os valores relacionados a Taxa<sub>12/8</sub> se apresentaram acima do esperado em relação aos calculados, de 38°C/s e 9°C/s, respectivamente. Tais resultados podem ser vistos na Tabela 7 relativos às condições 1, 2 e 3.

Tabela 7. Taxas de resfriamento simulados termicamente na Gleeble®

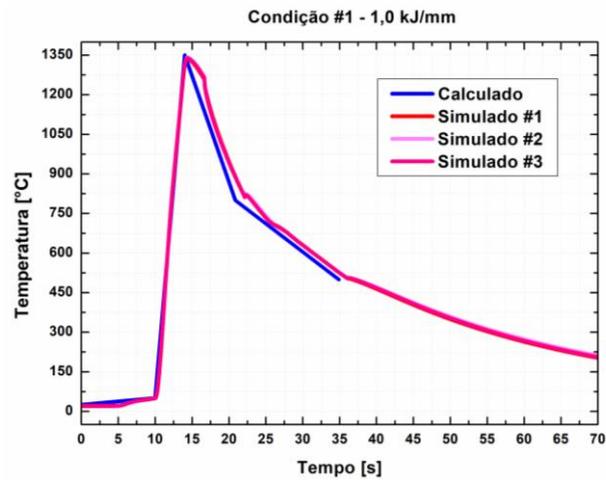
Condição	Taxa <sub>12/8</sub> [°C /s]	Taxa <sub>8/5</sub> [°C /s]	$\Delta t_{12/8}$ [s]	$\Delta t_{8/5}$ [s]	T <sub>max</sub> [°C]	Q [kJ/mm]
1	73	22	5	14		1,0
2	38	9	10	34	~1340	1,5
3	9	2	53	141		3,0

Fonte: Autoria própria

As Figura 48, Figura 49 e Figura 50 apresentam os ciclos térmicos simulados na Gleeble® de três amostras (linhas vermelha, rosa e lilás) e o ciclo térmico calculado (linha azul) para as condições 1, 2 e 3, respectivamente. Não se observa diferenças nos ciclos térmicos das amostras simuladas para cada condição (linhas vermelha, rosa e lilás), o que confirma a reprodutividade das três amostras simuladas fisicamente. Estima-se que cada amostra obteve o mesmo ciclo térmico e, conseqüentemente, terão microestruturas semelhantes. Observa-se também que a taxa de aquecimento de 350°C/s foi fielmente reproduzida pela Gleeble® em todas as simulações realizadas.

Na Figura 48, nota-se uma pequena diferença quando o equipamento inicia o resfriamento forçado com ar comprimido para a condição 1. O acionamento do dispositivo para auxiliar o resfriamento não foi suficiente para reproduzir as taxas fielmente, mas os valores encontrados são representativos quando comparado aos intervalos de tempos ( $\Delta t$ ) do simulado fisicamente com o ciclo térmico calculado.

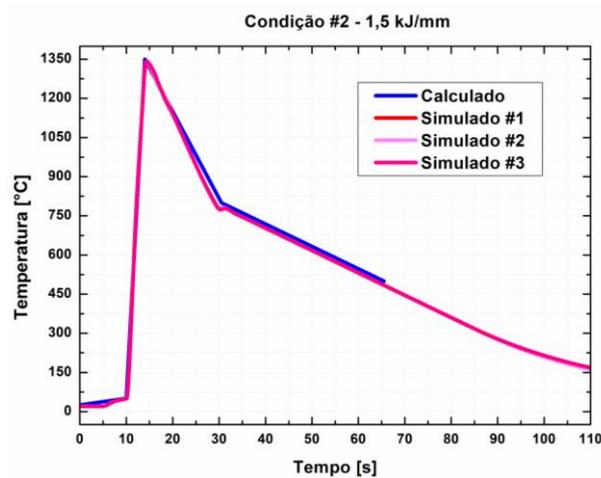
Figura 48. Ciclos térmicos da simulação física (linhas vermelha, rosa e lilás) e do ciclo calculado (linha azul) da condição 1.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 49, os ciclos térmicos da condição 2 apresentaram uma diferença muito menor nas taxas de resfriamentos quando comparado com o ciclo térmico calculado. Verifica-se que apenas a Taxa<sub>12/8</sub> obteve um resultado acima em relação ao calculado (apenas 4°C/s da taxa calculada). A Taxa<sub>8/5</sub> e a taxa de aquecimento foram reproduzidas perfeitamente pela Gleeble®.

Figura 49. Ciclos térmicos da simulação física (linhas vermelha, rosa e lilás) e do ciclo calculado (linha azul) da condição 2.

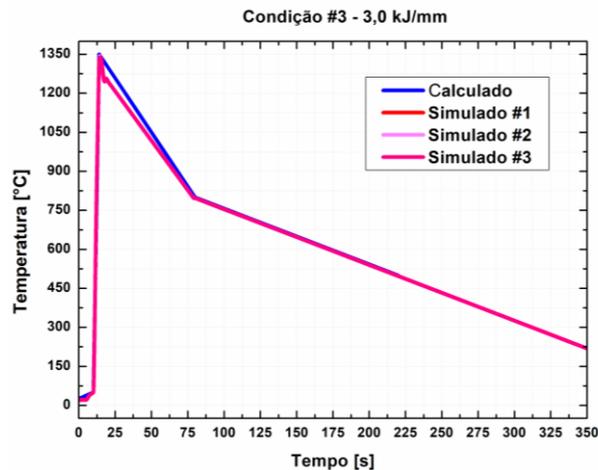


Fonte: Autoria própria.

Na condição 3, foram realizados alguns ajustes na programação da Gleeble® para obter ciclos térmicos semelhantes aos ciclos calculados, como pode-se observar na Figura 50 onde são apresentados os ciclos simulados e calculados desta condição. Observa-se que no

resfriamento abaixo de 800°C, as linhas se sobrepõem completamente. A Taxa<sub>12/8</sub> obteve uma diferença de apenas 1°C/s quando comparado com a taxa de resfriamento calculada.

Figura 50. Ciclos térmicos da simulação física (linhas vermelha, rosa e lilás) e do ciclo calculado (linha azul) da condição 3.

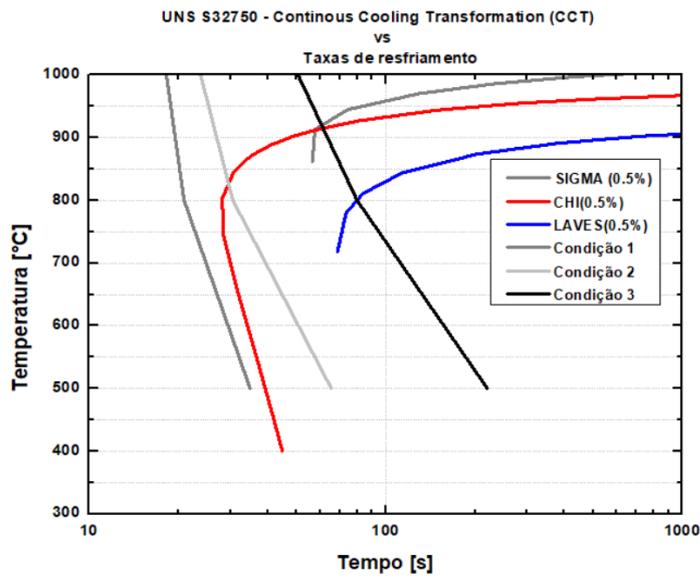


Fonte: Autoria própria.

No geral, as simulações térmicas foram representativas em relação as curvas calculadas. Pela análise dos gráficos, nota-se que a condição 1, com taxas de resfriamentos maiores e baixo aporte térmico, obteve uma pequena diferença entre o ciclo térmico imposto nas amostras e o ciclo térmico calculado anteriormente.

Na Figura 51 é apresentado o diagrama de transformação por resfriamento contínuo (CCT) do material, obtida pelo banco de dados do JMatPro®, com as curvas de precipitações das fases deletérias, Sigma, Chi e Laves e os resfriamentos dos ciclos térmicos impostos para cada condição simulada na Gleeble®. Percebe-se que a condição 1 não apresenta precipitação dessas fases deletérias. Na condição 2, esperava-se uma microestrutura com presença da fase Chi na sua composição e na condição 3 pressupõe que poderia ter ocorrido a precipitação das fases Chi e Sigma.

Figura 51. Gráfico com os resfriamentos dos ciclos térmicos vs CCT



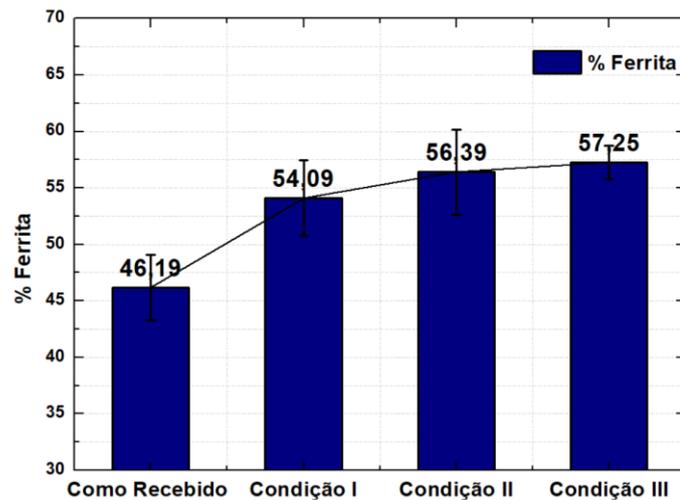
Fonte: Autoria própria

## 4.2 Caracterização Microestrutural

O material como recebido teve sua microestrutura caracterizada e, após as simulações térmicas, foi possível comparar os resultados obtidos de teor de ferrita por meio de análises de imagens, que é o método mais preciso para medir percentual de ferrita (PUTZ *et al.*, 2019). A composição química foi obtida pelas análises do MEV/EDS, e o tamanho de grão foi calculado, por intermédio de técnicas de EBSD.

A Figura 52 mostra a média dos resultados obtidos de teor ferrita em fração volumétrica, nota-se que o material como recebido, que não sofreu nenhum ciclo térmico, obteve  $46,19\% \pm 2,91\%$  de ferrita, apresentando uma microestrutura mais austenítica. Todas as amostras que passaram por um histórico térmico simulado na Gleeble® tiveram um aumento de percentual de ferrita, o que é uma consequência esperada do tratamento térmico (RECCAGNI *et al.*, 2019). Nota-se que as amostras simuladas tiveram uma leve tendência de aumento de percentual de ferrita quando comparadas com as taxas de resfriamentos simuladas.

Figura 52. Fração volumétrica de ferrita do material como recebido e das condições 1, 2 e 3.



Fonte: Autoria própria.

Apesar de o teor de ferrita não ter sido muito diferente, com valores variando entre 54,09 e 57,25%, é perceptível a diferença nas morfologias típicas de cada condição devido às diferentes taxas de resfriamentos submetidas nas amostras. A Figura 53 mostra as microestruturas típicas do material como recebido e das condições 1, 2 e 3. Dessa forma, foi possível identificar diferenças no tamanho da austenita de *Widmanstätten*, comum nas regiões da ZTATE dos AISD, pequenas porções de austenita secundária nas condições simuladas e a presença de nitretos de cromo na condição 3. Porém não foi possível observar, através do microscópio ótico, a presença de fases deletérias, tais como fase sigma ou chi (CANDEL, 2016; LONDOÑO, 1997; SOUZA, C. S., 2012). A análise detalhada de cada condição está mostrada nos próximos tópicos.

Figura 53. Microestruturas do material como recebido e das diferentes condições simuladas termicamente.



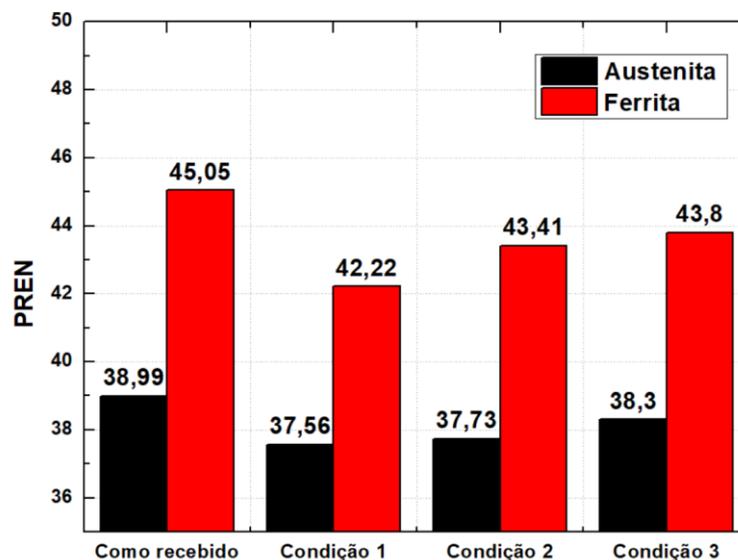
Fonte: Autoria própria.

A média da porcentagem de massa (% peso), após as análises do EDS, estão apresentados na Tabela 8, sendo realizada em diferentes pontos individualmente para a obtenção de sua composição química. Devido à falta de precisão das técnicas do EDS para

quantificar elementos químicos muito pequenos, abaixo da limitação da técnica do EDS, como o N e C, foram considerados os valores apresentados no certificado (SATHIRACHINDA *et al.*, 2011; ZHANG, X. *et al.*, 2019). O nível de N foi considerado 0,027% e o de C 0,015%. O PREN calculado utilizando a Eq. 1, considerando os valores médios sem o desvio padrão dos elementos químicos, apresentou um valor de 38,99 para a fase austenita e 45,05 para ferrita. As análises realizadas no MEV/EDS apresentaram diferenças de teores de elementos químicos resultando em diferentes PRENs para cada fase (Figura 54). As diferenças de teores de elementos de liga, entre a austenita e a ferrita, tornaram menores nas amostras simuladas na Gleeble® em comparação com o material como recebido. Observa-se uma diminuição na concentração de Mo na ferrita e na austenita em todas as condições simuladas. Na condição 2 e 3, nota-se um ligeiro aumento de %Cr nas regiões da ferrita. Esperava-se mudança nas concentrações de Cr e Mo após as simulações térmicas na Gleeble® (RECCAGNI *et al.*, 2019).

Essa diferença de composição química é decorrente ao ciclo térmico simulado nas amostras. Durante as temperaturas mais baixas, no resfriamento, a austenita consome a maioria dos elementos de liga para formação de fases como austenita secundária e austenita de *Widmanstätten* (ZHANG, Z. *et al.*, 2017). Essas diferenças poderiam ser notadas também nos contornos de grãos austeníticos como reportado por Zhang, 2017.

Figura 54. Resultado do PREN calculado nas regiões da austenita e ferrita do material como recebido e das condições 1, 2 e 3.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8. Pesos (% de massa) dos espectros realizados por EDS na ferrita e na austenita.

	Fase	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	PREN
<b>Material como recebido</b>	<b>Austenita</b>	0,015	0,422 ± 0,02	1,02 ± 0,14	24,338 ± 0,22	7,872 ± 0,16	3,13 ± ,10	0,270	<b>38,99</b>
	<b>Ferrita</b>	0,015	0,482 ± 0,05	0,996 ± 0,10	25,952 ± 1,29	5,924 ± 1,26	4,478 ± 0,81	0,270	<b>45,05</b>
<b>Condição 1</b>	<b>Austenita</b>	0,015	0,460 ± 0,031	1,028 ± 0,074	24,578 ± 0,161	8,064 ± 0,211	2,626 ± 0,036	0,270	<b>37,56</b>
	<b>Ferrita</b>	0,015	0,460 ± 0,038	1,038 ± 0,145	25,918 ± 0,221	6,508 ± 0,224	3,630 ± 0,035	0,270	<b>42,22</b>
<b>Condição 2</b>	<b>Austenita</b>	0,015	0,428 ± 0,038	1,118 ± 0,081	24,646 ± 0,114	7,832 ± 0,086	2,656 ± 0,062	0,270	<b>37,73</b>
	<b>Ferrita</b>	0,015	0,508 ± 0,024	1,136 ± 0,069	26,400 ± 0,304	5,922 ± 0,299	3,844 ± 0,105	0,270	<b>43,41</b>
<b>Condição 3</b>	<b>Austenita</b>	0,015	0,466 ± 0,056	1,128 ± 0,190	24,862 ± 0,421	7,774 ± 0,190	2,764 ± 0,084	0,270	<b>38,30</b>
	<b>Ferrita</b>	0,015	0,566 ± 0,032	1,028 ± 0,080	26,362 ± 0,225	5,788 ± 0,176	3,974 ± 0,188	0,270	<b>43,80</b>

Fonte: Autoria própria

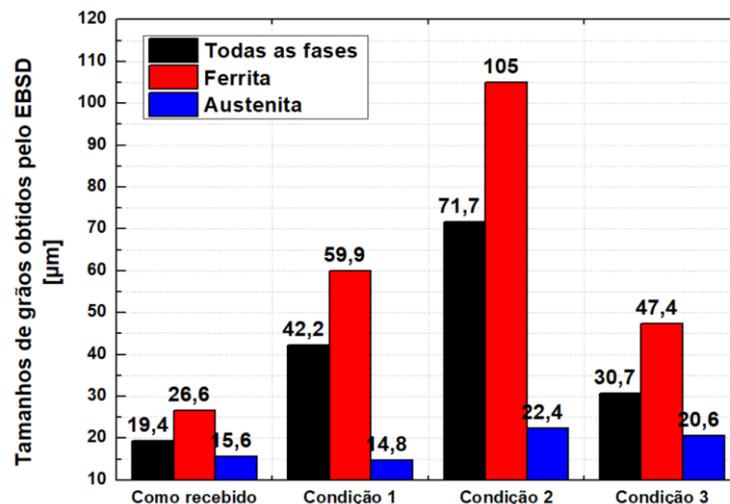


Em relação ao tamanho de grão, análise a ser concluída por meio de técnicas de EBSD, espera-se que a média dos resultados aumente as taxas de resfriamento. Quanto maior o aporte térmico, mais grossos se tornaram os grãos. O aumento do tempo de permanência na temperatura de pico contribui para o aumento do tamanho dos grãos, porém neste estudo, onde o tempo de permanência foi curto, a taxa de resfriamento tornou-se o fator dominante para o aumento do tamanho dos grãos (YANG, Yinhui *et al.*, 2011).

Através das técnicas de EBSD foi possível encontrar a média dos tamanhos de grãos e percentual de ferrita das diferentes microestruturas avaliadas do material como recebido e das condições 1, 2 e 3. A Figura 55 mostra um gráfico com os resultados de tamanhos de grãos calculadas para todas as fases, para ferrita e austenita. O material como recebido, com grãos mais refinados obteve uma média de 19,4  $\mu\text{m}$  considerando todas as fases. A ferrita e a austenita do material como recebido têm em média 26,6 e 15,6  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

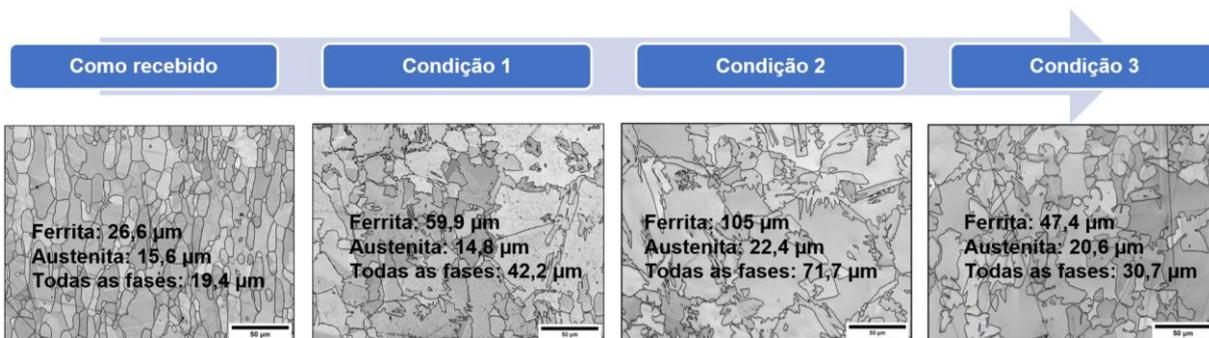
As amostras simuladas termicamente obtiveram grãos mais grosseiros devido as diferentes taxas de resfriamentos impostas na Gleeble®. Na condição 1, os valores encontrados foram de 42,2, 59,9 e 14,8  $\mu\text{m}$  para todas as fases, na ferrita e na austenita, nesta devida ordem. Na condição 2 foram encontrados os maiores tamanhos de grãos com 71,7  $\mu\text{m}$  para todas as fases, 105  $\mu\text{m}$  nos grãos ferríticos e 22,4  $\mu\text{m}$  na austenita. Na condição 3, nota-se que a ferrita, com 47,4  $\mu\text{m}$ , quase dobrou de tamanho quando comparado com o material como recebido. A média do tamanho de grão da austenita da condição 3 foi de 20,6  $\mu\text{m}$ . Essas diferenças de tamanhos de grãos podem ser vistas na Figura 55.

Figura 55. Média dos tamanhos de grãos de todas as fases, da ferrita e da austenita obtidos pelo EBSD em  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Autoria própria.

Figura 56. Microestrutura destacando os contornos e tamanhos de grãos da austenita e da ferrita para o material como recebido e para as condições 1, 2 e 3



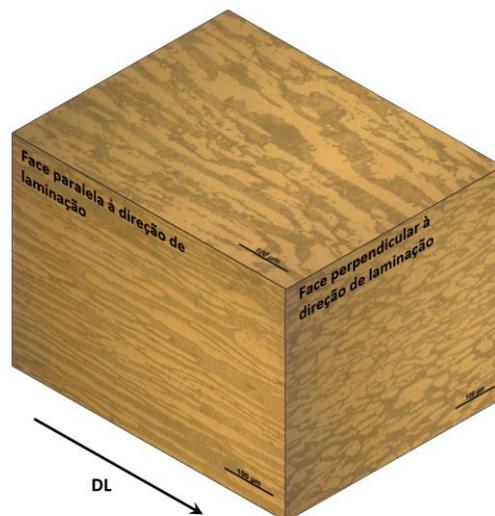
Fonte: Autoria própria

Nos próximos subitens deste capítulo estão apresentados os resultados microestruturais para o material como recebido e das condições 1, 2 e 3, respectivamente.

#### 4.2.1 Material como recebido

Após as análises dos resultados apresentados na Tabela 9 das três amostras do material como recebido, conclui-se que o material estudado possui  $46,19\% \pm 2,91\%$  de ferrita. Na Figura 57 apresentam-se as micrografias do material em estudo nas três direções de laminação da chapa. Dessa forma, observa-se na Figura 58 que o material possui uma microestrutura de grãos de austenita (fase clara) e ferrita (fase escura) mais achatados e orientados na direção de laminação.

Figura 57. Imagens metalográficas nas três faces da chapa do AISD UNS S32750 de 10 mm. Ampliação de 200x com ataque eletrolítico KOH 30%. DL – Direção de laminação.



Fonte: Autoria Própria

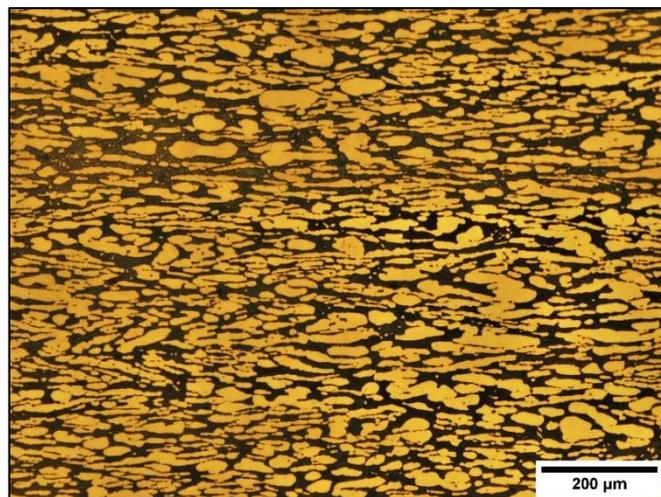
Tabela 9. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras do material como recebido.

<b>Material Como recebido</b>			
#	<b>MR_CP1</b> % Ferrita	<b>MR_CP2</b> % Ferrita	<b>MR_CP3</b> % Ferrita
1	48,51 %	43,66 %	49,74 %
2	48,97 %	41,36 %	46,62 %
3	47,17 %	43,26 %	49,42 %
4	43,75 %	43,53 %	48,23 %
<b>Média</b>	<b>47,10% ± 2,36%</b>	<b>42,95% ± 1,07%</b>	<b>48,50% ± 1,41%</b>

**46,19% ± 2,91% de ferrita**

Fonte: Autoria própria.

Figura 58. Microscopia mostrando a morfologia típica da Material como recebido (MR\_CP1) na face perpendicular à direção de laminação, com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara.



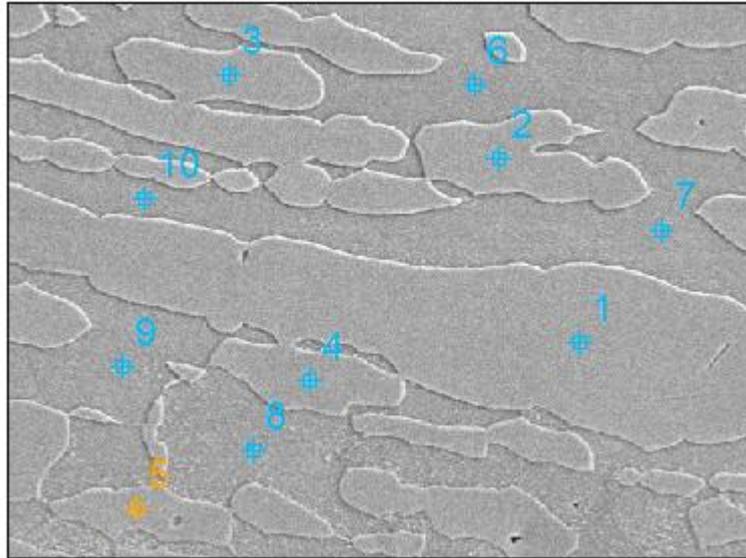
Fonte: Autoria própria.

No Apêndice I estão as microscopias, após o tratamento no *software* ImageJ, para contagem de % de ferrita das amostras MR\_CP1, MR\_CP2 e MR\_CP3 do material como recebido. Os corpos de prova do material como recebido apresentaram resultados esperados e com baixos desvios padrão. Não foram encontradas nenhuma fase deletéria nas microestruturas analisadas e todas as amostras apresentaram as mesmas morfologias típicas de um AISD.

Para análise de composição química e melhor visualização das fases existentes no material como recebido, utilizou-se o MEV, através das imagens obtidas pelos elétrons secundários. A Figura 59 mostra uma matriz de cor cinza escura que corresponde a fase ferrítica e as ilhas de cinza mais claro são os grãos austeníticos. Pela técnica elétrons secundários foi possível visualizar na imagem a topologia da região da amostra analisada, destacando a diferença de relevo devido ao ataque químico. Foram selecionados 10 pontos para análise de composição química através do EDS, os pontos de 1 ao 5 foram obtidos em

regiões correspondentes a fase austenita e os pontos 6 ao 10 foram selecionados na região ferrítica.

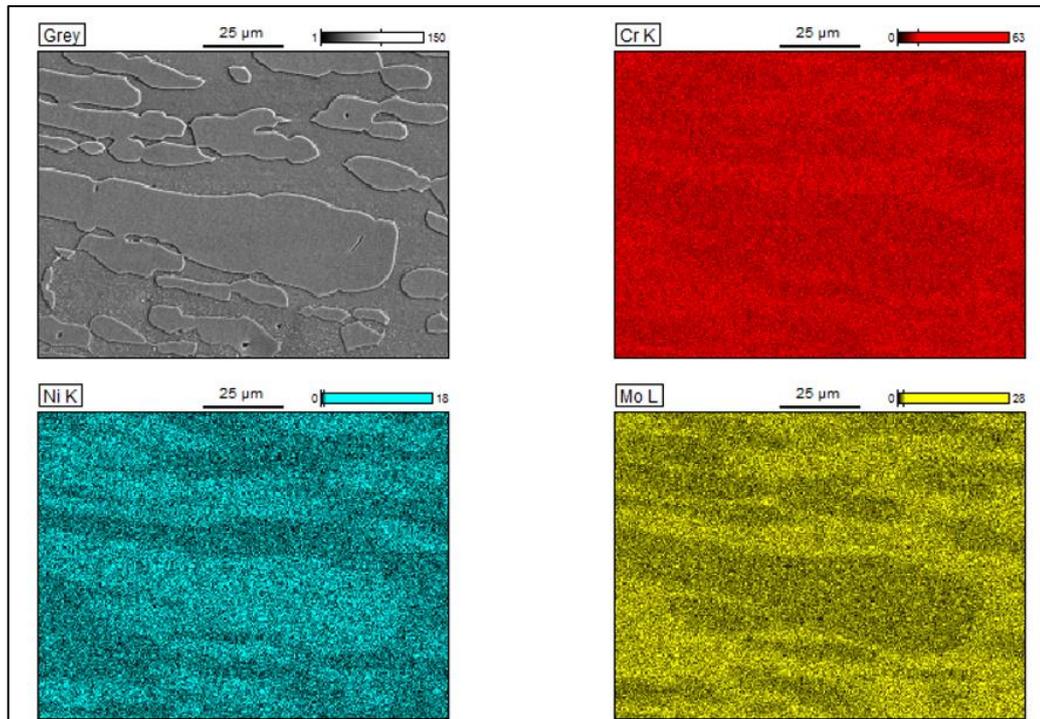
*Figura 59. Imagem com magnificação de 1000x do MEV por elétrons secundários indicando os dez pontos selecionados para análise de composição química por EDS. Amostra MR\_CP3.*



*Fonte: Autoria própria.*

A Figura 60 apresenta a análise de composição química, através de contraste de cores, utilizando a técnica de EDS. A presença mais elevada de elementos de liga, como o Cr e Mo foi detectada na região da ferrita e o elemento Ni obteve uma concentração maior na austenita.

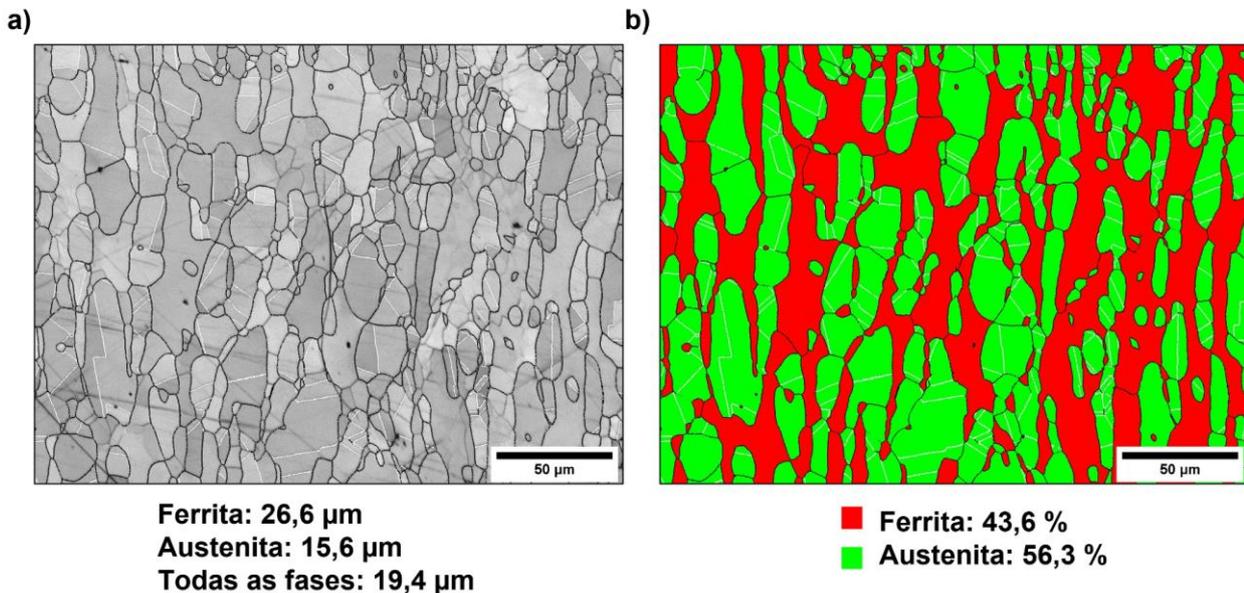
Figura 60. Mapa de composição química por contraste de cor dos elementos químicos Cr, Ni e Mo. Amostra MR\_CP3.



Fonte: Autoria própria.

Através da técnica de EBSD foi possível encontrar contorno de macla, tamanhos de grãos e percentual de ferrita apresentadas na Figura 61. As médias dos tamanhos de grãos da ferrita e da austenita encontrados foram de 26,6 μm e 15,6 μm (a), respectivamente, valores que eram esperados para uma amostra solubilizada sem ser submetida ao posterior tratamento térmico. A contagem de % de ferrita obtida pelo EBSD (b) foi de 43,6%, valor dentro da faixa encontrada pelo MO, considerando o desvio padrão. Verifica-se que a amostra do material como recebido possui uma microestrutura muito homogênea pois os valores de % de ferrita encontrados pelo MO e EBSD são muitos próximos, mesmo utilizando magnificações diferentes.

Figura 61. Resultados obtidos pelo EBSD para o material como recebido, amostra MR\_CP1. a) imagem mostrando os contornos e tamanhos de grãos da ferrita e austenita. B) Imagem utilizada para calcular o % de ferrita.

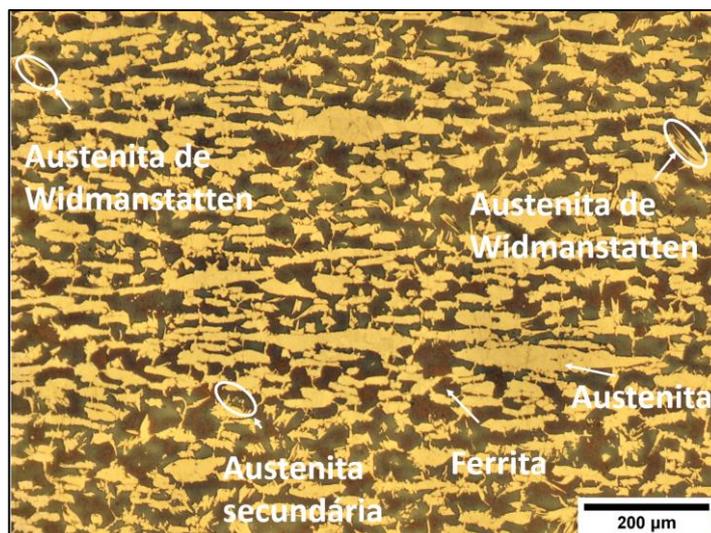


Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 Amostras simuladas termicamente da Condição 1

A Figura 62 apresenta a morfologia típica da microestrutura encontrada nas amostras da condição 1. Pela análise da morfologia, nota-se que o resfriamento com taxas maiores impostos na Gleeble® para esta condição obteve a formação de austenitas secundárias e de Widmanstätten. Essas morfologias da austenita, depende não só das taxas de resfriamentos, mas também da composição química do material e tamanho de grão ferrítico. A austenita de Widmanstätten tende a crescer em direção ao centro do grão da ferrita (RAMIREZ, A. J. L., 2001). As análises dos resultados apresentados na Tabela 10 das três amostras da condição 1 (ST\_C1\_CP1, ST\_C1\_CP2 e ST\_C1\_CP3) mostraram que esta condição obteve média de 54,09%  $\pm$  3,34% de ferrita.

Figura 62. Microscopia mostrando a morfologia típica da Condição 1 (ST\_C1\_CP1) com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras da Condição 1.

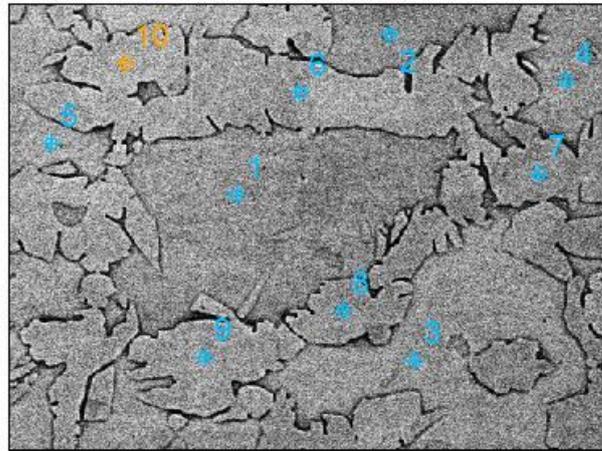
<b>Condição I</b>			
#	ST_C1_CP1 % Ferrita	ST_C1_CP2 % Ferrita	ST_C1_CP3 % Ferrita
1	51,25 %	53,54 %	54,29 %
2	61,22 %	50,33 %	50,97 %
3	56,07 %	58,17 %	51,26 %
4	55,83 %	54,78 %	51,32 %
<b>Média</b>	<b>56,09 % ± 4,08 %</b>	<b>54,21 % ± 3,24 %</b>	<b>51,96 % ± 1,56 %</b>

**54,09% ± 3,34% de ferrita**

Fonte: Autoria própria.

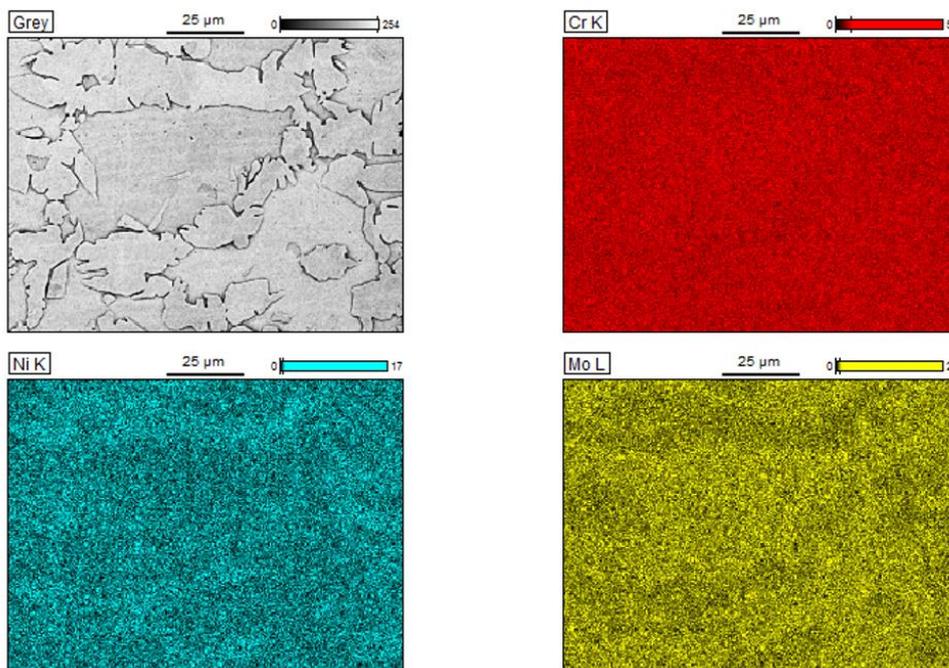
No Apêndice I estão as micrografias, após o tratamento do contraste e balanço de cores para contagem de % de ferrita das três amostras relacionadas a condição 1 (ST\_C1\_CP1, ST\_C1\_CP2 e ST\_C1\_CP3). A Figura 63 mostra os locais dos pontos selecionados para análise de composição química pela técnica de EDS. Os pontos de 1 ao 5 na ferrita e os pontos 6 ao 10 foram selecionados na região austenítica. A Tabela 8 apresenta a composição química presente na austenita e ferrita da amostra ST\_C1\_CP3. Os PRENs calculados para austenita e ferrita apresentaram valores de 37,56 e 42,22, respectivamente. O mapa realizado por técnicas de EDS demonstrando a concentração de elementos de liga, Cr, Mo e Ni está apresentado na Figura 64. Nota-se que os elementos Cr, Ni e Mo estão melhor distribuídos na ferrita e austenita, em comparação com a análise realizada no como recebida

Figura 63. Imagem com magnificação de 1000x do MEV por elétrons secundários indicando os dez pontos selecionados para análise de composição química por EDS. Amostra ST\_C1\_CP3.



Fonte: Autoria própria.

Figura 64 Mapa de composição química por contraste de cor dos elementos químicos Cr, Ni e Mo. Amostra ST\_C1\_CP3.



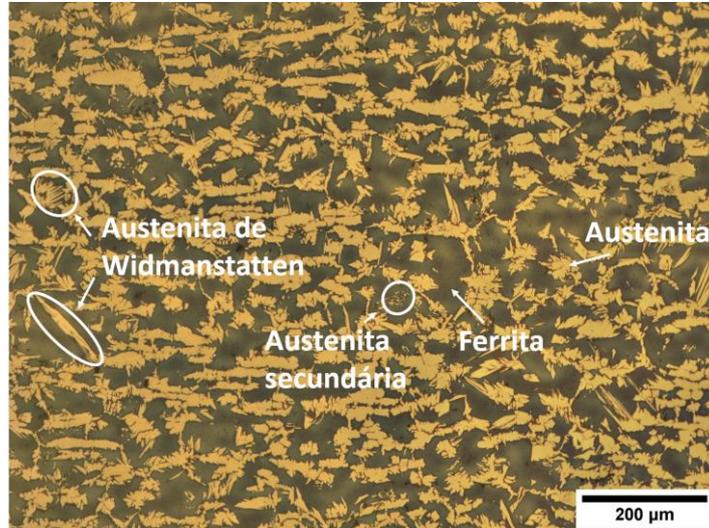
Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3 Amostras simuladas termicamente da Condição 2

A morfologia da microestrutura das amostras da condição 2 é apresentada na Figura 65. Nota-se a presença de austenita secundária e de Windmanstatten. Os resultados das três amostras da condição 2 são apresentados na Tabela 11, nota-se que esta condição possui  $56,39\% \pm 3,77\%$  de ferrita. No Apêndice I estão as micrografias utilizadas para contagem de

percentual de ferrita das três amostras, ST\_C2\_CP1, ST\_C2\_CP2 e ST\_C2\_CP3, após o tratamento do contraste e balanço de cores.

Figura 65. Microscopia mostrando a morfologia típica da condição 1, amostra ST\_C2\_CP1, com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras da Condição 2

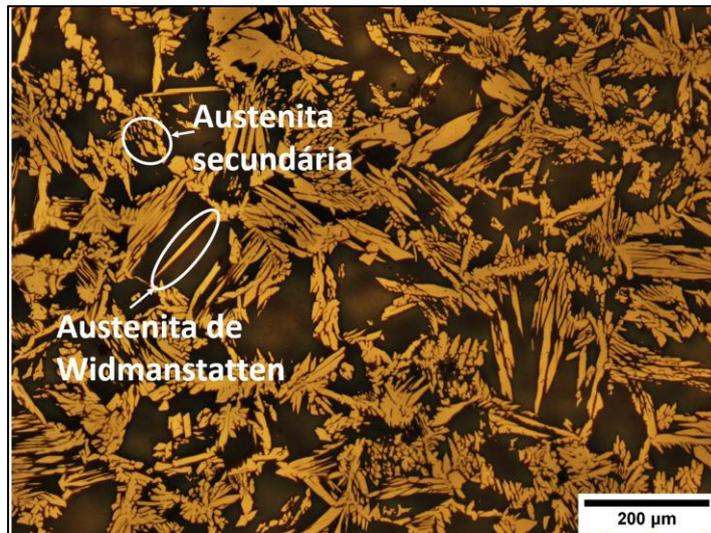
Condição II			
#	ST_C2_CP1 % Ferrita	ST_C2_CP2 % Ferrita	ST_C2_CP3 % Ferrita
1	57,653 %	60,232 %	52,946 %
2	56,343 %	59,745 %	53,569 %
3	56,713 %	59,291 %	52,491 %
4	59,092 %	60,163 %	48,398 %
<b>Média</b>	<b>57,45 % ± 1,23 %</b>	<b>59,86 % ± 0,43 %</b>	<b>51,85 % ± 2,34 %</b>
<b>56,39% ± 3,77% de ferrita</b>			

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.4 Amostras simuladas termicamente da Condição 3

A Figura 66 mostra a morfologia da microestrutura da condição 3. Nesta condição, também é perceptível pela morfologia a presença de colônias de austenitas secundária e de Windmanstatten. A média dos resultados das amostras, ST\_C3\_CP1, ST\_C3\_CP2 e ST\_C3\_CP1 são apresentados na Tabela 12, esta condição obteve 57,25% ± 1,46% de ferrita.

Figura 66. Microscopia mostrando a morfologia típica da Condição 3, amostra ST\_C3\_CP1 com ampliação de 100x. Ataque com solução Behara.



Fonte: Autoria própria.

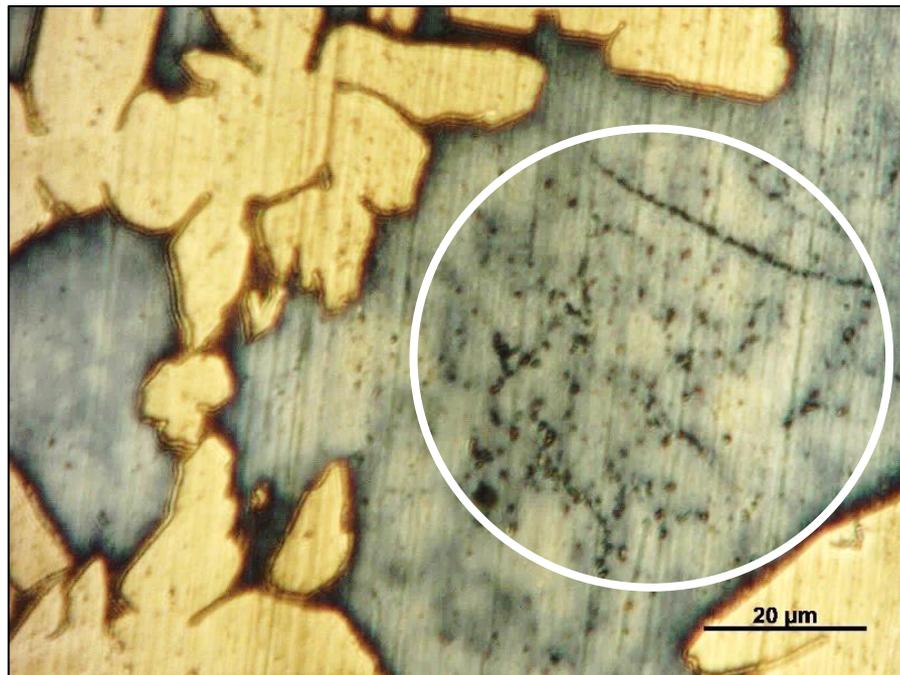
Tabela 12. Médias dos resultados das contagens de fases das amostras da Condição 3

<b>Condição III</b>			
	<b>ST_C3_CP1</b>	<b>ST_C3_CP2</b>	<b>ST_C3_CP3</b>
<b>#</b>	<b>% Ferrita</b>	<b>% Ferrita</b>	<b>% Ferrita</b>
1	56,393 %	57,314 %	60,882 %
2	56,920 %	57,746 %	56,178 %
2	57,143 %	58,219 %	56,840 %
4	54,620 %	57,586 %	57,174 %
<b>Média</b>	<b>56,27 % ± 1,14 %</b>	<b>57,72 % ± 0,38 %</b>	<b>57,77 % ± 2,12 %</b>
<b>57,25% ± 1,46% de ferrita</b>			

Fonte: Autoria própria.

A Figura 67 mostra uma microscopia na ampliação de 1000x de uma região com uma suposta colônia de Nitretos de cromo ou carbonetos localizados na ferrita (longe da interface ferrita/austenita) em uma amostra da condição 3. Para confirmar a identificação de nitretos faz-se necessário a análise da composição química no MEV/EDS para confirmar o volume (% massa) de elementos químicos como Cr, Ni e N. De acordo com as taxas de resfriamento e as curvas de precipitação de nitretos (CCT), a região em destaque poderia corresponder a nitretos de cromo precipitado. Microestruturas semelhantes também foram relatadas para outros AISD/AID com resfriamentos a partir de altas temperaturas (GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015).

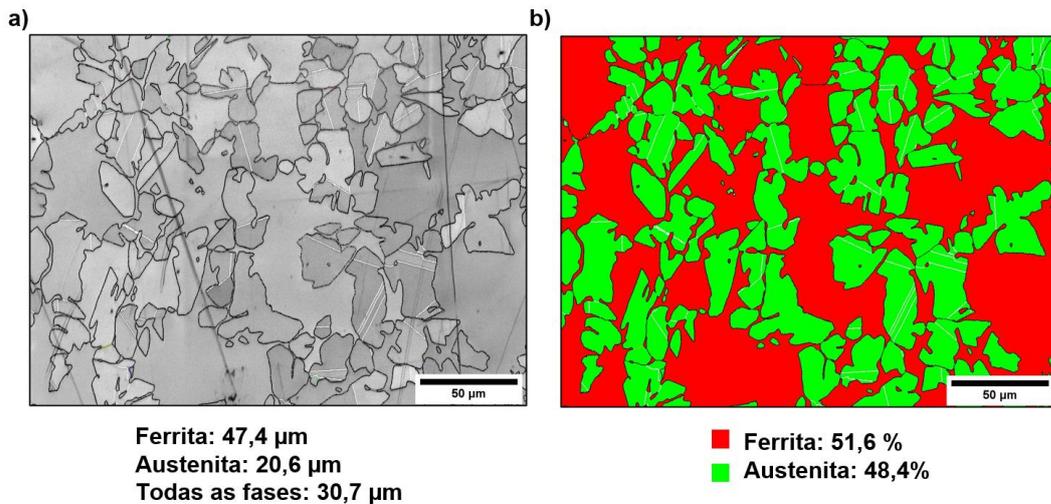
Figura 67. Microscopia da condição 3, amostra ST\_C3\_CP1 com ampliação de 1000x, ataque behara, destacando uma possível colônia de nitretos de cromo ou carbonetos.



Fonte: Autoria própria.

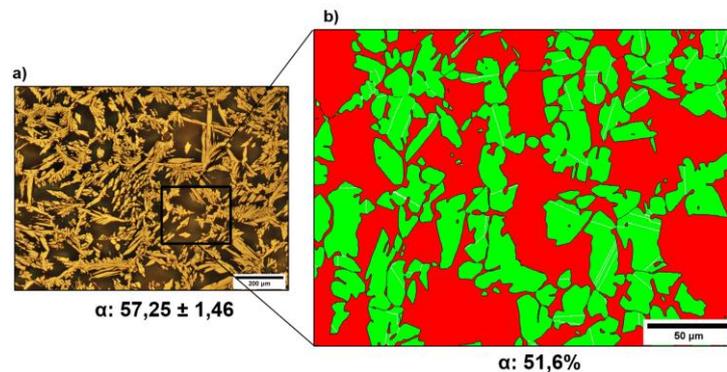
Através da técnica de EBSD foi possível identificar os valores dos tamanhos de grãos e o teor de ferrita (Figura 68). As médias dos tamanhos de grãos da ferrita e da austenita foram de 47,4  $\mu\text{m}$  e 20,6  $\mu\text{m}$  (Figura 68(a)), respectivamente. A contagem de teor de ferrita obtida pelo EBSD (Figura 68(b)) foi de 51,6 %. Observa-se que o resultado de percentual de ferrita obtido pelo EBSD foi diferente do teor de ferrita obtido por MO. Essa diferença, de aproximadamente 5%, pode ser relacionada as diferentes regiões e magnificações selecionadas nas análises realizadas, podendo ser observada no esquemático apresentado na Figura 69.

Figura 68. Resultados obtidos pelo EBSD da amostra ST\_C3\_CP3. A) imagens mostrando os contornos e tamanhos de grãos da ferrita e austenita. b) Imagem utilizada para definição do teor de ferrita.



Fonte: Autoria própria.

Figura 69. Esquemático mostrando regiões com diferentes magnificações.

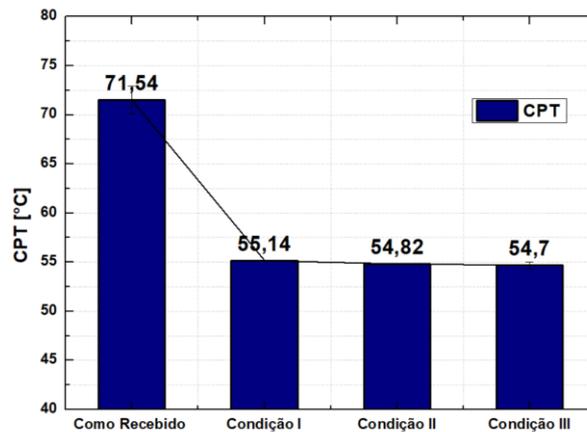


Fonte: Autoria própria.

### 4.3 Caracterização Eletroquímica

Inicialmente foram analisados o potencial de pite para determinar a CPT para o material como recebido e para as condições simuladas termicamente na Gleeble®. A Figura 70 mostra as CPTs calculadas após os ensaios eletroquímicos. Observa-se que os valores encontrados para as condições simuladas possuem CPTs muito próximas, entre 55,14°C e 54,7°C. Enquanto o material como recebido apresentou uma resistência maior a corrosão e uma CPT de 71,54°C. Portanto, tanto o potencial de pite quanto os valores de CPTs confirmam a redução da resistência a corrosão por pite do AISD após históricos térmicos com baixas taxas de resfriamento (GHOLAMI; HOSEINPOOR; MOAYED, 2015).

Figura 70. Gráfico com as temperaturas críticas de pite (CPT) para o material como recebido, condição 1, 2 e 3.



Fonte: Autoria própria.

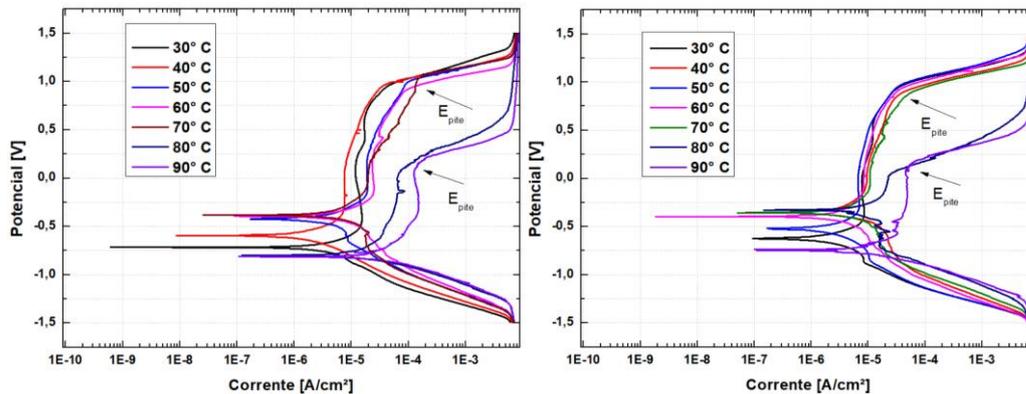
Todos os potenciais de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), obtidos em ensaios nas temperaturas 30°C a 70°C para o material como recebido e em 40°C e 50°C para as amostras simuladas termicamente, tiveram valores em torno de 1000mV devido a elevada resistência à corrosão por pite desses materiais nessas temperaturas. Com o aumento da temperatura do ensaio ficou muito claro a queda do  $E_{\text{pite}}$ , que é quando a densidade da corrente aumenta devido à formação e crescimento do pite na superfície avaliada no potencioestado. Nas condições simuladas termicamente foram observadas repassivações, na qual a camada passiva fragiliza em um determinado local quando inicia uma corrosão por pite metaestável.

Em relação as análises da morfologia dos pites em temperaturas de 70°C, para o material como recebido, e 50°C para as amostras simuladas termicamente, espera-se encontrar pites com diâmetros muito pequenos devido à rápida repassivação dos AISD (ANDRADE, 2015). As concentrações de elementos químicos ou de fases deletérias são fatores que também contribuem com o tamanho dos pites (CARRER, 2018). Nos próximos subitens deste capítulo estão apresentados os resultados eletroquímicos para o material como recebido e condição 1, 2 e 3, respectivamente.

#### 4.3.1 Material Como Recebido

Os ensaios de polarização potenciodinâmica realizadas nos corpos de provas do material como recebido e nos intervalos de temperatura de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90°C geraram curvas típicas de potencial em função da densidade da corrente, como apresentado na Figura 71 das amostras MR\_CP1 e MR\_CP2. Nas setas em destaque, são indicadas as regiões do potencial de pite. Determinado na interseção das tangentes traçadas no trecho passivo e onde se tem o aumento da densidade da corrente. Neste momento houve a quebra da película passiva do AISD, e os íons de metal são dissolvidos na solução devido a reação anódica, podendo formar um ou mais pites (ANDRADE, 2015; CARRER, 2018).

Figura 71. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT do material como recebido.



Fonte: Autoria própria.

Após os ensaios e os levantamentos dos valores do potencial de pite (Tabela 13) foi plotada a curva do potencial do pite em relação a temperatura. Desta forma foi possível determinar a CPT, como sendo o ponto de inflexão da curva polinomial apresentada na Figura 72. O memorial de cálculo do ponto de inflexão de todas as curvas apresentadas neste capítulo estão no

## Apêndice II.

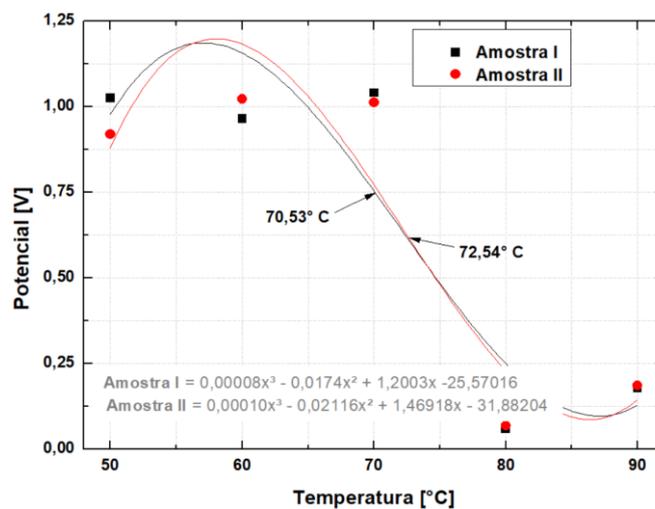
Tabela 13. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras do material como recebido.

Temperatura [° C]	MR_CP1 [V]	MR_CP2 [V]
50	1,02562	0,92046
60	0,96567	1,02268
70	1,04037	1,01186
80	0,05848	0,06929
90	0,17741	0,18625

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 13 que entre as temperaturas de 70 e 80°C existe uma queda nos valores de  $E_{\text{pite}}$ , de 1V para aproximadamente 0,05V, o que pode-se concluir que a CPT está entre estas temperaturas (ANDRADE, 2015). Após o cálculo do ponto de inflexão das curvas apresentadas na Figura 72, foi possível determinar a CPT para a primeira amostra (MR\_CP1) como 72,54°C, e para a segunda amostra (MR\_CP2) como 70,53°C. A média da CPT calculada do material como recebido foi de 71,54°C com dispersão de  $\pm 1,42^\circ\text{C}$ .

Figura 72. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT do material como recebido.



Fonte: Autoria própria.

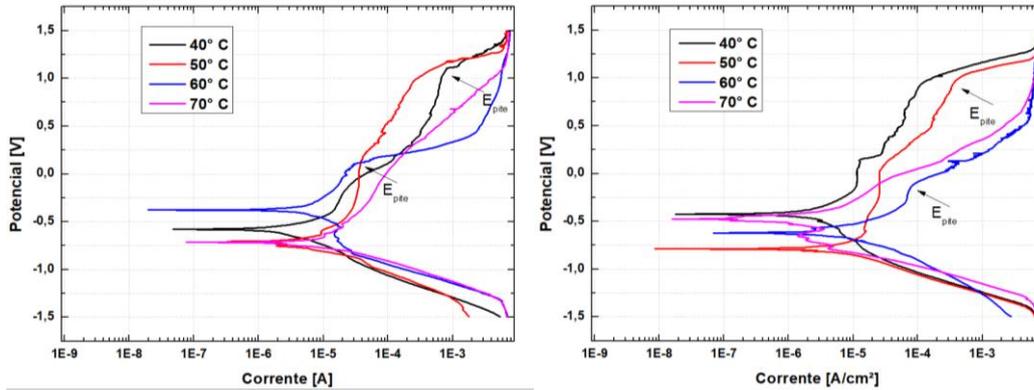
### 4.3.2 Amostras simuladas termicamente da Condição 1

As curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras da condição 1 foram determinadas em diferentes intervalos de temperatura: 40, 50, 60 e 70 °C. A Figura 73 mostra essas curvas para as amostras ST\_C1\_CP1 e ST\_C1\_CP2, com as setas indicando as regiões do potencial de pite onde foi definido como o potencial a partir do qual a corrente aumentou rapidamente (ANDRADE, 2015; CARRER, 2018). A partir dos gráficos obtidos, foi possível

registrar os valores do potencial de pite na Tabela 14. A curva do potencial do pite em relação a temperatura está apresentada na

Figura 74, onde CPT foi determinada, como sendo o ponto de inflexão da curva polinomial gerada a partir dos resultados encontrados.

Figura 73. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT da condição 1



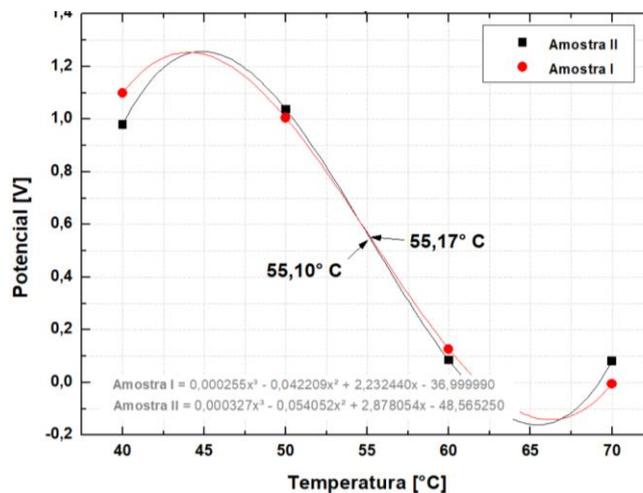
Fonte: Autorial própria.

Tabela 14. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras da condição 1.

Temperatura [°C]	ST_C1_CP1 [V]	ST_C1_CP2 [V]
40	0,97819	1,09869
50	1,0367	1,00461
60	0,08395	0,12587
70	0,07978	-0,00611

Fonte: Autorial própria.

Figura 74. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT da Condição 1.

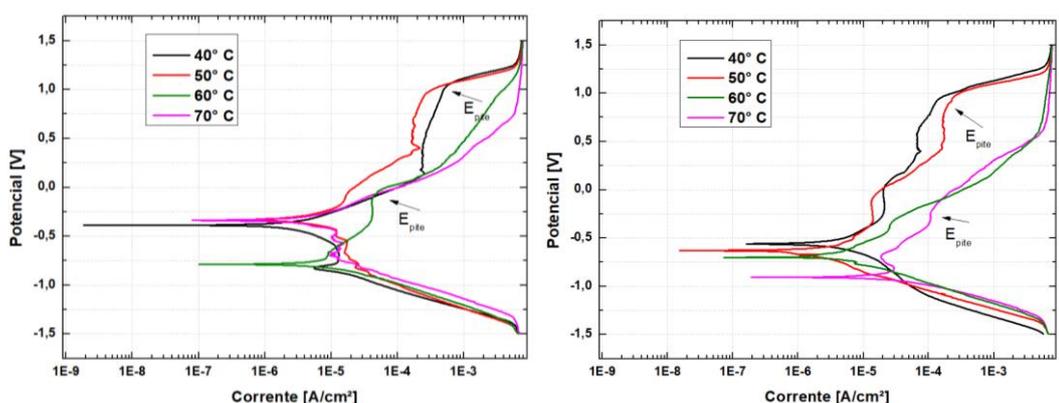


Fonte: Autorial própria.

### 4.3.3 Amostras simuladas termicamente da Condição 2

Os ensaios de polarização potenciodinâmica para as amostras da condição 2 (ST\_C2\_CP1 e ST\_C2\_CP2), em diferentes intervalos de temperatura de 40, 50, 60 e 70 °C estão mostradas na Figura 75, nestas são indicados com setas os locais do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ). Os valores do potencial de pite registrados através da interseção das tangentes traçadas no trecho passivo e no trecho onde se tem o aumento da corrente estão apresentados na Tabela 13. A Curva do potencial do pite em relação a temperatura está apresentada na Figura 76, onde a CPT foi determinada, como sendo o ponto de inflexão da curva polinomial gerada a partir dos resultados encontrados.

Figura 75. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT da condição 2



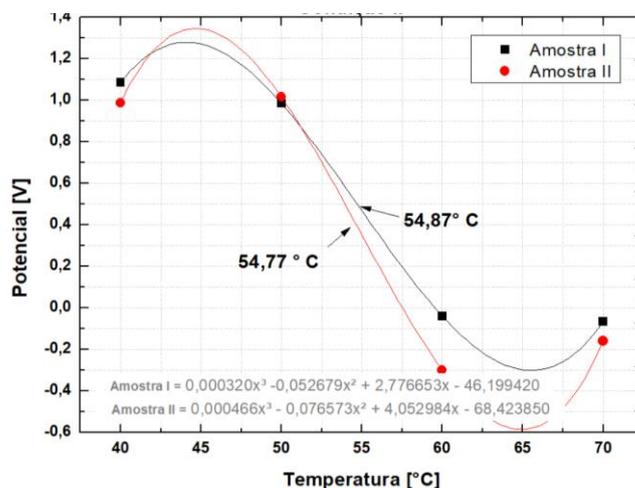
Fonte: Autoria própria.

Tabela 15. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras da condição 2.

Temperatura [°C]	ST_C2_CP1[V]	ST_C2_CP2[V]
40	1,08572	0,98901
50	0,98508	1,01595
60	-0,03971	-0,29826
70	-0,06634	-0,15894

Fonte: Autoria própria.

Figura 76. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT da Condição 2.

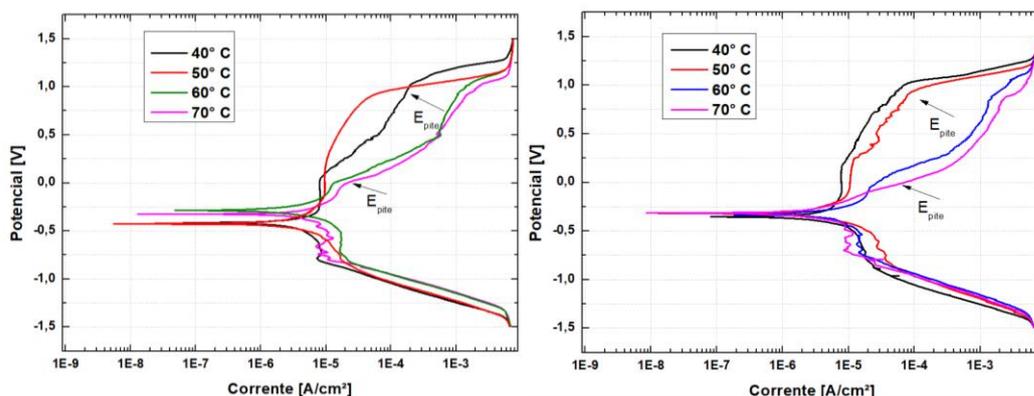


Fonte: Autoria própria

#### 4.3.4 Amostras simuladas termicamente da Condição 3

As curvas de polarização das amostras (ST\_C3\_CP1 e ST\_C3\_CP2) da condição 3 estão apresentados na Figura 77 em temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, as setas indicam os locais do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ). Os valores do potencial de pite estão registrados na Tabela 16. A curva do potencial do pite em relação a temperatura está apresentada na Figura 77, onde a CPT para cada amostra foi determinada.

Figura 77. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução 0,6M NaCl, para as temperaturas em estudo, método para determinar a CPT da condição 3



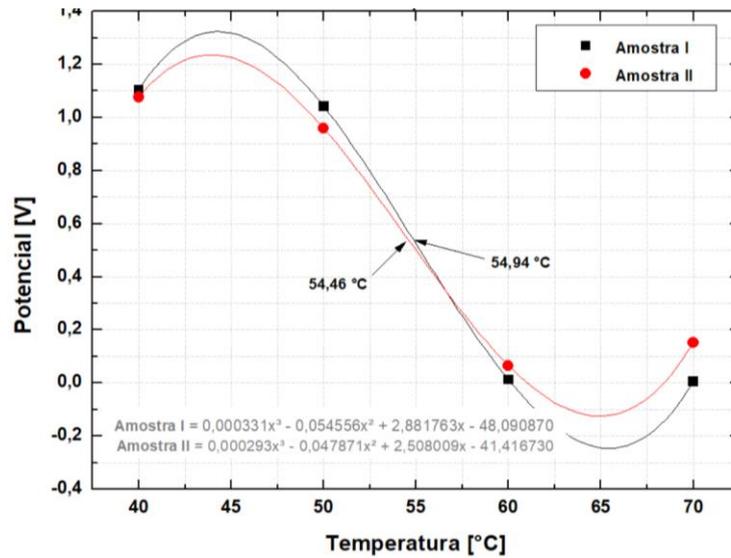
Fonte: Autoria própria.

Tabela 16. Potencial de pite encontrado para cada temperatura das amostras da condição 3.

Temperatura [°C]	ST_C3_CP1 [V]	ST_C3_CP1 [V]
40	1,10475	1,07673
50	1,04213	0,95977
60	0,0126	0,06536
70	0,00501	0,15284

Fonte: Autoria própria.

Figura 78. Curva de Potencial em função da temperatura para determinação da CPT da Condição 3.

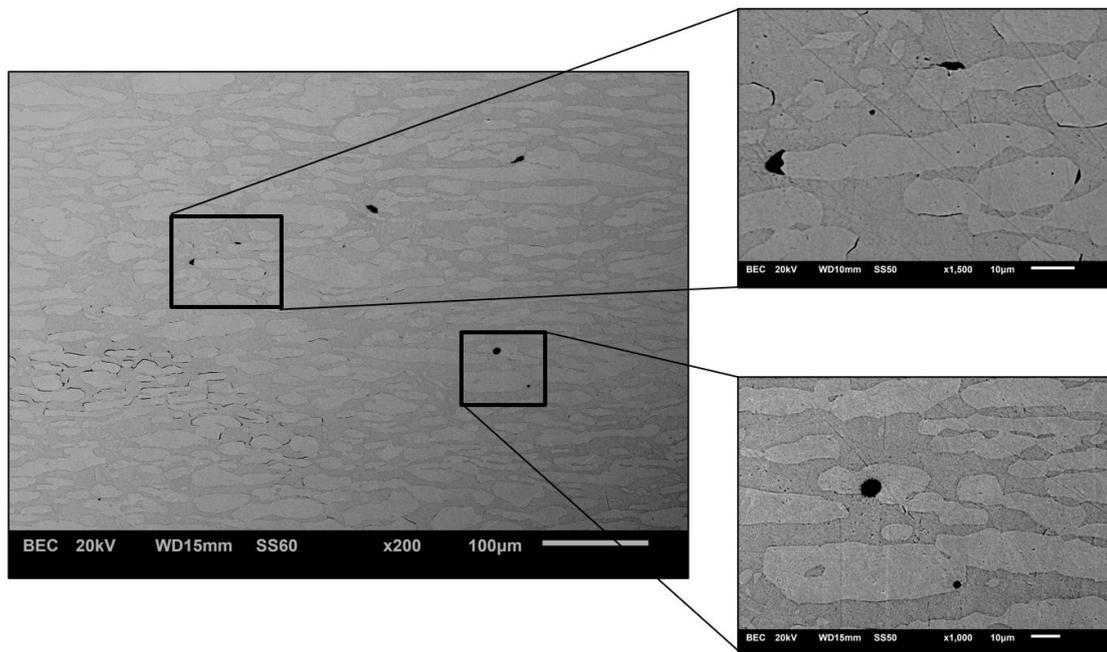


Fonte: Autoria própria

#### 4.4 Avaliação dos pites formados

Após os ensaios de polarização a 70°C no material como recebido e a 50°C nas amostras simuladas termicamente, os pites formados foram analisados através do MEV afim de entender o ponto inicial das corrosões nas temperaturas próximas a CPT definidas nos tópicos anteriores. A Figura 79 mostra a microestrutura do material como recebido após o ensaio de corrosão eletroquímica a 70°C. Percebe-se que as corrosões identificadas no MEV tiveram como local preferencial os grãos austeníticos e os contornos de grãos. Pites muito pequenos e dispersos foram identificados na região da ferrita, provavelmente pites metaestáveis que repassivaram durante o ensaio, que são formados abaixo da temperatura da CPT (ANDRADE, 2015; CARRER, 2018).

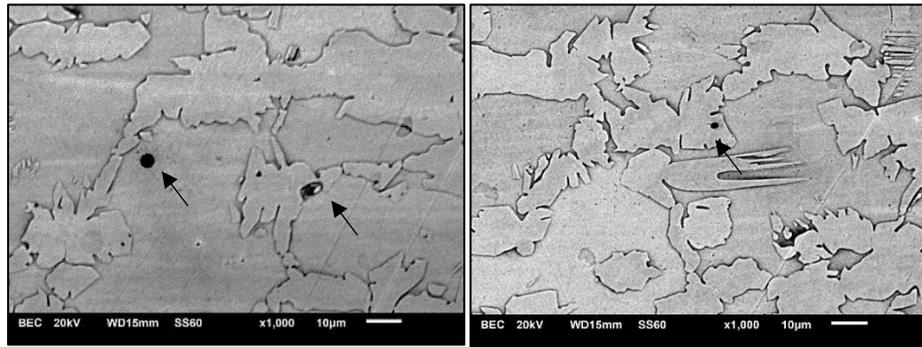
Figura 79. Morfologias das corrosões encontradas na amostra MR\_CP1 após ensaios de polarização a 70°C.



Fonte: Autoria própria.

A corrosão identificada na amostra ST\_C1\_CP3 da condição 1, após análises no MEV, apresentou pites com diâmetros menores localizadas na ferrita e na austenita. Também foram observados pites ainda menores, provavelmente pequenos pites metaestáveis localizados principalmente na ferrita. A Figura 80 apresenta duas imagens obtidas pelo MEV com setas indicando corrosão por pite em diferentes localizações.

Figura 80. Morfologias das corrosões encontradas na amostra ST\_C1\_CP3 após ensaios de polarização a 50° C.

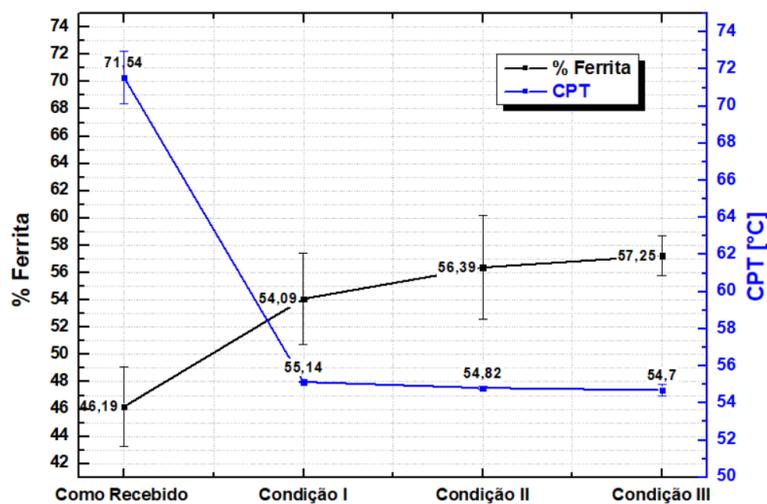


Fonte: Autoria própria.

#### 4.5 Correlação dos resultados

Os resultados do percentual de ferrita e os valores de CPT, para cada condição simulada termicamente e material como recebido, foram plotados em gráfico para melhor visualização dos resultados (Figura 81). Nota-se que o material como recebido apresenta 46,19% de ferrita e obteve a melhor resistência à corrosão, com uma CPT de 71,54°C. As amostras simuladas termicamente resultaram percentual de ferrita muito próximas, valores entre 54,09% e 57,25% de ferrita. É perceptível uma pequena tendência de crescimento na contagem de ferrita quando comparado com as taxas de resfriamentos mais lentas. Em relação a CPT, percebe-se uma baixa tendência de queda da temperatura para cada condição. Conclui-se que o teor de ferrita influencia diretamente na definição da CPT.

Figura 81. Gráfico relacionando % ferrita com a CPT do material como recebido e das condições simuladas termicamente.



Fonte: Autoria própria.

## 5 Viabilidade Econômica

Os serviços de soldagem de componentes com alta responsabilidade devem ser desenvolvidos por profissionais qualificados, com infraestrutura apropriada, com equipamentos caros e, para qualificação do procedimento de soldagem, devem ser realizados uma elevada quantidade de ensaios laboratoriais, incorrendo assim em altos custos na empresa (GIMENES; FERREIRA, 2013). Portanto, é muito importante encontrar métodos que sejam capazes de reduzir custos e melhorar a eficiência de processos de soldagem. Testes de qualificação são realizados por meio da soldagem de corpos de provas (utilizando os parâmetros que ocorrem durante a produção) onde, estes, são submetidos a ensaios como dobramento, tração, impacto e corrosão. Esses resultados são colocados no Registro de Qualificação de Procedimento de Soldagem (RQPS) para assim, serem aprovados. Buscando se aproximar ao máximo da avaliação técnica realizada, a análise de custos realizada nesse estudo considerou os recursos necessários para verificar a suscetibilidade à corrosão, avaliação no qual é fundamental para a qualificação de procedimento de soldagem.

Este processo de avaliação da viabilidade econômica ocorreu a partir da comparação entre duas metodologias. A metodologia já consolidada e utilizada atualmente pelas empresas, que consiste na avaliação convencional de corrosão através de amostras soldadas em imersão em solução de cloreto de ferro (ASTM G-48) e o ensaio eletroquímico utilizado nesse estudo, com amostras simuladas termicamente com ciclos térmicos da soldagem.

Os parâmetros de cada metodologia avaliados foram o tempo de trabalho na fabricação dos corpos de prova e na execução dos ensaios. Além disso, os insumos, tamanho do corpo de prova, necessidade de mão de obra qualificada e infraestrutura necessárias (investimento inicial) para realizar ensaios também foram levados em consideração na avaliação econômica. Na Tabela 17 estão apresentados os parâmetros analisados com o custo ou tempo envolvidos. O símbolo “+” indica se o respectivo item possui alto custo ou tempo de execução elevado. As etapas relacionadas à caracterização da amostra não foram consideradas por serem etapas semelhantes.

*Tabela 17. Comparativo de custos e tempo entre os ensaios de imersão de amostras soldadas e os ensaios eletroquímicos após simulação térmica. O símbolo “+” significa maiores custos ou tempo envolvidos.*

Item avaliado	Ensaio de imersão em amostras soldadas	Ensaio eletroquímico após simulação térmica	Comentários
Aquisição de equipamento (investimento Inicial)	++	++++	Necessidade de alto investimento na aquisição de simulador térmico como a Gleeble®

<b>Item avaliado</b>	<b>Ensaio de imersão em amostras soldadas</b>	<b>Ensaio eletroquímico após simulação térmica</b>	<b>Comentários</b>
Mão de obra qualificada	++	++	Para ambos os casos há necessidade de mão de obra qualificada e especializada
Dimensões do corpo de prova	+++	+	CP menores para simulação térmica e ensaios eletroquímicos
Insumos	++++	+	Elevada quantidade de insumos para fabricação de CP soldados devido ao processo de soldagem
Tempo de fabricação dos CP	++++	+	Amostras soldados fazem-se mais demorada devido a necessidade da preparação para o processo de soldagem
Tempo de ensaios	++++	+	Uma vez que o ciclo térmico é validado a simulação física é rapidamente executada e os ensaios eletroquímicos geram mais resultados em um tempo menor

Conclui-se que, na metodologia proposta para avaliação da resistência a corrosão, após uma simulação térmica, é necessário um elevado investimento para aquisição de equipamentos como um simulador térmico e um potenciostato. Para ambos os cenários avaliados há a necessidade de mão de obra qualificada e especializada. Em relação as dimensões do corpo de prova e insumos, entende-se que para a fabricação de um CP soldado utiliza-se mais materiais tanto relacionado aos insumos de soldagem como o metal base a ser avaliado. Quando observamos o tempo necessário para execução de ensaios e fabricação de CP é notável a vantagem da metodologia descrita neste trabalho, uma vez que as amostras para uma simulação térmica seguida por uma caracterização eletroquímica são menores

quando comparada com amostras soldadas e os ensaios por imersão demoram no mínimo 24 horas, além de não ser possível ter uma propriedade de resistência a corrosão por pite ou frestas. A partir dessas análises fica evidenciado o grande potencial da metodologia proposta.

Além disso, visto que a simulação física reproduz com sucesso diferentes ciclos térmicos de processos de conformação e união de materiais, principalmente oriundos da soldagem, e conseqüentemente otimiza os testes necessários para qualificar os procedimentos de soldagem. Essa abordagem, poderá baratear as metodologias utilizadas atualmente com corpo de provas soldadas evidenciado o grande potencial da metodologia proposta (OLIVEIRA, 2021).

## 6 Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões e contribuições dos estudos realizados (caracterização do material como recebido, simulações térmicas, caracterização microestrutural e eletroquímica):

- No geral, as simulações térmicas em laboratório representaram bem os dados obtidos através das curvas térmicas calculadas a partir de valores de aporte térmico. Na condição 1, com taxas de resfriamentos maiores e baixo aporte térmico, obteve-se uma pequena diferença entre o ciclo térmico simulados nas amostras e o ciclo térmico calculado anteriormente. Os ciclos térmicos simulados na Gleeble® para cada amostra obtiveram uma excelente reprodutividade das três amostras de cada condição, as linhas dos históricos térmicos se sobrepõem completamente.
- Todas as amostras simuladas termicamente na Gleeble® tiveram um aumento de % ferrita em relação ao material como recebido, o que é uma consequência esperada do aporte térmico. Nota-se que as amostras simuladas tiveram uma leve tendência de aumento de % ferrita quando comparadas com as taxas de resfriamentos simuladas. Foi perceptível a diferença nas morfologias típicas de cada condição, devido à presença de diferentes tamanhos da austenita de Widmanstätten, de pequenas porções de austenita secundária e nitretos de cromo. Não foi possível observar a presença de outras fases deletérias, tais como fase sigma ou chi.
- Após os ensaios eletroquímicos, ficou evidente que em temperaturas elevadas o trecho passivo é reduzido, o potencial necessário para o pite aparecer é menor e aumenta a agressividade da corrosão. Os potenciais de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), obtidos em ensaios nas temperaturas abaixo da CPT, tiveram valores encontrados em torno de 1000mV devido a elevada resistência à corrosão por pite do material em estudo. Nas condições simuladas termicamente foram observadas repassivações, devido as corrosões por pite metaestáveis.

- Após as avaliações das corrosões no MEV, foi possível relacionar a composição química com a localização preferencial dos pites em temperaturas próximas a CPT, definidas neste trabalho. No material como recebido a corrosão ocorreu preferencialmente nos grãos austeníticos e nos contornos de grãos devido a diferença da composição química das fases ferrita e austenita.
- Conclui-se que a metodologia proposta para avaliar a resistência a corrosão após uma simulação térmica, mesmo sendo necessário um elevado investimento para aquisição de equipamentos, possui um grande potencial quando comparado a metodologia convencional utilizada atualmente principalmente quando relacionado aos tempos necessários de fabricação de CP e execução de ensaios.

### **6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Neste tópico são apresentadas as perspectivas futuras do estudo, buscando uma investigação mais completa. Desse modo, sugere-se:

- Simular termicamente novas amostras com diferentes temperaturas de pico, sugere-se 1000°C como temperatura alvo, a fim de associar a microestrutura simulada com a ZTATB;
- Realizar soldagens reais para comparação de resultados das amostras simuladas termicamente da ZTATB e ZTATE;
- Avaliar a confiabilidade das curvas de CCT/TTT criadas por simulações numéricas pelo JMatPro®.
- Ampliar os estudos eletroquímicos com os levantamentos das curvas de impedância e polarização cíclica, avaliando as passivações presentes no material e avaliar a evolução do oxigênio na passivação através do potenciostato;
- Avaliar o comportamento das curvas de polarização em diferentes soluções, variando as concentrações de cloretos ou a composição das soluções;
- Realizar novos levantamentos da CPT por meio de ensaios potenciostáticos e comparar os resultados com ensaios em imersão em cloreto de ferro (ASMT G48 – método A);
- Ampliar as análises microestruturais com resultados de DRX;



## Referências

A HOSSEINI, Vahid; KARLSSON, Leif. Physical and kinetic simulation of nitrogen loss in high temperature heat affected zone of duplex stainless steels. **Materialia**, [s. l.], v. 6, p. 100325, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100325>

ANDRADE, DANIEL AUGUSTO ABED DE. **Determinação da Temperatura Crítica de Pite do Aço UNS S31803 em solução 0,6M NaCl**. 1–77 f. 2015. - Centro Universitário da FEI, [s. l.], 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL. **Associação Brasileira do Aço Inoxidável**. [s. l.], 2021.

ASTM - G48. American Society for testing and Materials G 48 - Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride. [s. l.], 2011.

ASTM G-150. ASTM G150-03 Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels. [s. l.], v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/G0150-13.2>

ASTM G46. Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. *In*: [S. l.: s. n.], 2018.

ASTM G5. G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Developed by Subcommittee. *In*: BOOK 03.02, STANDARDS VOLUME. [S. l.: s. n.], 2004.

BARBOSA, PATRÍCIA ALVES. **Estudo do comportamento mecânico na usinagem de aços inoxidáveis**. 2014. [s. l.], 2014.

BIEZMA, M V *et al.* Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 122, p. 105227, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105227>

BRANDI, D; RAMIREZ, Æ Antonio J. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. [s. l.], p. 9021–9029, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1881-6>

C. LIPPOLD, John.; J. KOTECKI, Damian. **Welding metallurgy and weldability of stainless**. Hoboken, New Jersey: John Willey & Sons, Inc. All rights reserved., 2005.

CANDEL, ESTEVAN HELIO PANISELLO. **Soldagem dos aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 e UNS S32760**. 137 f. 2016. - USP, [s. l.], 2016.

CARRER, Gabriella Reis. Avaliação de parâmetros de ensaio para determinação de temperatura crítica de pite em aço inoxidável dúplex por via potenciostática. [s. l.], 2018.

DAVALOS MONTEIRO, Raul *et al.* Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous EnviroCorrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments. **Metals and Materials International**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 630–640, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00403-2>

DE FARIAS AZEVEDO, Cesar Roberto *et al.* An overview of the recurrent failures of duplex stainless steels. **Engineering Failure Analysis**, [s. l.], v. 97, n. October 2018, p. 161–188, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.12.009>

DE SOUZA, Juliana Primo Basílio *et al.* Análise da Resistência à Corrosão por Pite em Soldas de Reparo pelo Processo TIG em Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750. **Soldagem e Inspecao**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 104–113, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0104-92242011000200003>

DONG, Chaofang *et al.* Effect of temperature and Cl- concentration on pitting of 2205 duplex stainless steel. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 641–647, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0283-4>

DYNAMIC SYSTEMS INC. **Gleeble® Thermal-Mechanical Simulators**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.leeble.com/>.

ESCRIBA, D. M. *et al.* Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels during high temperature exposition. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 636–637, n. August, p. 478–484, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.478>

FERREIRA, Miguel Luiz Ribeiro *et al.* Influência dos Gases de Proteção na Soldagem do Aço UNS S31803 com Arame E2209-T1/4 pelo Processo FCAW. **Soldagem & Inspeção**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 309–325, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-9224/si2303.02>

FURTADO, Eduardo; FILHO, De Simas; SILVA, Ivan. Influence of Deleterious Phases in Super-Duplex Steel SAF 2507 in the Ultrasonic Lamb Waves Propagation Influence of Deleterious Phases in Super-Duplex Steel SAF 2507 in the Ultrasonic Lamb Waves Propagation. [s. l.], n. October, 2014.

GARCIA, Erick Renato Vargas. **Efeito da Corrente de Soldagem do Processo TIG Pulsado Autógeno na Microestrutura da Zona Fundida dos Aços Inoxidáveis Duplex UNS S32304 e UNS S32101**. 180 f. 2011. - USP, [s. l.], 2011.

GARCIA, Victor Hugo Guzzo. **Modelagem computacional da corrosão por pites em aço inoxidável: efeito do potencial e inclusões de MnS**. 2009. - Universidade do estado do Rio de Janeiro, [s. l.], 2009.

GARZÓN, C M; RAMIREZ, A J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 54, n. 12, p. 3321–3331, 2006. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.018>

GENET, M.; ORBAN, C. **Alloys and Stainless Steel**. [s. l.], 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. [S. l.]: Grupo Gen - LTC, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão (6a. Ed.)**. [S. l.]: Grupo Gen - LTC, 2011.

GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 94, p. 156–164, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.054>

GHOSH, S K; MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 59, n. 12, p. 1776–1783, 2008. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.04.008>

GIMENES, Luiz; FERREIRA, Leoandra. ESTIMATIVA DE CUSTO DE UMA EQUIPE DE ENGENHARIA SOLDAGEM MAIS INSTALAÇÕES DE SOLDAGEM, PARA EMPRESAS DE PEQUENO, MÉDIO E GRANDE PORTE. [s. l.], 2013.

GIRALDO, CLAUDIA PATRICIA SERNA. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** 2001. - UPS, [s. l.], 2001.

GIRONÈS, A. *et al.* Dynamic strain ageing effects on superduplex stainless steels at intermediate temperatures. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 367, n. 1–2, p. 322–328, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.293>

GUNN, Robert N. Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications. **Abington Publishing**, [s. l.], 2002.

GUO, Yanjun *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**, [s. l.], v. 658, p. 1031–1040, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.218>

HOSSEINI, Vahid A. *et al.* A novel arc heat treatment technique for producing graded microstructures through controlled temperature gradients. **Materials and Design**, [s. l.], v. 121, p. 11–23, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.042>

HUANG, C A; HSU, C C. The electrochemical polishing behavior of duplex stainless steel ( SAF 2205 ) in phosphoric-sulfuric mixed acids. [s. l.], p. 904–910, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00170-006-0654-8>

JIANG, Yiming *et al.* Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 70, p. 252–259, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.037>

LIU, Horng-Yih; HSIEH, Rong-luan; TSAI, Wen-Ta. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 2841–2856, 2002. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00068-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00068-9)

LONDOÑO, ANTONIO JOSÉ RAMÍREZ. **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. [s. l.], 1997.

MERLO, PANMELA PEREIRA. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO TECNOLÓGICO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA. [s. l.], v. III, n. 2, p. 2016, 2016.

MESSLER, Robert W. **Principles of Welding.** [S. l.: s. n.], 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527617487>

METROHM AUTOLAB B.V. Autolab Application Note COR02 Corrosion Part 2 – Measurement of Corrosion Rates. [s. l.], p. 2–4, 2011.

MORAIS, Costa; MAGNABOSCO, Rodrigo. CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Experimental investigations and DICTRA<sup>®</sup> simulation of sigma phase formation

in a duplex stainless steel. **Calphad**, [s. l.], v. 58, n. July, p. 214–218, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.006>

N-133- PETROBRAS, S.A. **Petrobras Norma N-133**. Comissão de Normalização Técnica de Soldagem do Petróleo Brasileiro S. A. - PETROBRAS. [S. l.: s. n.], 2017.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>

OLIVEIRA, Leonardo. **Metodologia via simulação numérica e física para caracterização da zona termicamente afetada de juntas soldadas de um aço inoxidável superduplex**. 165 f. 2021. - SENAI CIMATEC, [s. l.], 2021.

PEREIRA, Henrique Boschetti. **Corrosão sob tensão de junta soldada de aço inoxidável duplex: Ensaio de flexão em quatro pontos sob gotejamento de solução de água do mar sintética**. 2018. [s. l.], 2018.

PETROBRAS. TECHNICAL SPECIFICATION I-ET-3010.90-1200-955-PPC-002. [s. l.], 2000.

PUTZ, A. *et al.* Methods for the measurement of ferrite content in multipass duplex stainless steel welds. **Welding in the World**, [s. l.], v. 63, n. 4, p. 1075–1086, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40194-019-00721-4>

RAMANATHAN, L V. **Corrosão e seu controle**. [S. l.]: Hemus, 1988.

RAMIREZ, A J; BRANDI, S D. Application of discrete distribution point heat source model to simulate multipass weld thermal cycles in medium thick plates. [s. l.], v. 9, n. 1, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/136217104225017189>

RAMIREZ, Antônio José Londoño. **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. - USP, [s. l.], 1997.

RAMIREZ, Antônio José Londoño. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 265 f. 2001a. [s. l.], 2001.

RAMIREZ, Antônio José Londoño. Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex. [s. l.], p. 265, 2001b.

RAMOS, Wilson *et al.* Internet of things in solid waste management: systematic review with bibliometric analysis of the literature. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, [s. l.], v. 03, p. 194–209, 2021.

RECCAGNI, P *et al.* Reduction of austenite-ferrite galvanic activity in the heat-affected zone of a Gleeble-simulated grade 2205 duplex stainless steel weld. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 161, p. 108198, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108198>

SADEGHIAN, M; SHAMANIAN, M; SHAFYEI, A. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of dissimilar joints between super duplex stainless steel and high strength low alloy steel. **Materials & Design**, [s. l.], v. 60, p. 678–684, 2014. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.03.057>

SANTOS, Francisco Magalhães dos. OS DESAFIOS DA USINAGEM DE AÇOS INOXIDÁVEIS

AUSTENÍTICOS: UMA BREVE INTRODUÇÃO. [s. l.], 2019.

SANTOS, Raphael Oliveira dos. **AVALIAÇÃO DO IMPACTO DOS PROCESSOS DE SOLDAGEM CMTO DO IMPACTO DOS PROCESSOS DE SOLDAGEM CMT® E FORCEARC® NA MICROESTRUTURA, RESISTÊNCIA MECÂNICA E À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32760 AVALIAÇÃO DO IMPACTO DOS PROCESSOS DE SOLDAGEM**. 2016. - Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, [s. l.], 2016.

SATHIRACHINDA, Namurata *et al.* Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 4, p. 1792–1798, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.038>

SAWCZEN, TIAGO. **CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX UNS S32760**. 2014. - USP, [s. l.], 2014.

SCHÜTZE, M. **Corrosion Books: Handbook of Corrosion Engineering**. By Pierre R. Roberge - **Materials and Corrosion 4/2002**. [S. l.: s. n.], 2002. ISSN 0947-5117.v. 53 Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200204\)53:4<284::aid-maco1111284>3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200204)53:4<284::aid-maco1111284>3.0.co;2-8)

SHEK, C H; WONG, K W; LAI, J K L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 153–200, 1997. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)00001-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-796X(97)00001-6)

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais. 2ª edição**. 2ª Ediçãoed. São Paulo: [s. n.], 2006.

SILVA, André Luiz da Costa; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 3ªed. [S. l.]: Editora Blucher, 2010, 2010.

SMITH, W F; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. [S. l.]: McGraw Hill Brasil, 2013.

SOUZA, CARLA SOARES. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX UNS S32304 SOLDADO PELOS PROCESSOS SMAW, GMAW E FCAW. [s. l.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

SOUZA, DANIEL MARQUES DE. **AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL, DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UMA JUNTA DE ALUMÍNIO AA 5083-H111 SOLDADA POR FRICTION STIR WELDING (FSW)**. 2016. - FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC, [s. l.], 2016.

TAN, Hua *et al.* Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 55, p. 368–377, 2012a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.039>

TAN, Hua *et al.* Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 55, p. 368–377, 2012b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.039>

VIEIRA, D. *et al.* Determinação de “overshoot” em simulação física de ZAC de soldagem. **XLIV CONSOLDA - Congresso Nacional de Soldagem**, [s. l.], n. December, p. 12, 2018.

WEISS, N. R. **Soldagem de aços inoxidáveis duplex**. [S. l.]: Universidade Petrobras,

2009.

WESSMAN, Sten *et al.* Computational thermodynamics study of the influence of tungsten in superduplex stainless weld metal. **Welding in the World**, [s. l.], v. 56, n. 11–12, p. 79–87, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF03321398>

YANG, Yinhui *et al.* The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 11, p. 3756–3763, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.022>

YANG, Yuanyuan *et al.* The Microstructure and Pitting Resistance of 2002 Lean Duplex Stainless Steel after the Simulated. **Materials**, [s. l.], v. 12,70, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12010070>

YANG, Yuanyuan *et al.* The Microstructure and Pitting Resistance of 2002 Lean Duplex Stainless Steel after the Simulated Welding Thermal Cycle Process. **MATERIALS**, [s. l.], v. 12, n. 1, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12010070>

ZHANG, Xiaoyong *et al.* Microstructure and mechanical properties of TOP-TIG-wire and arc additive manufactured super duplex stainless steel (ER2594). **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 762, p. 138097, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138097>

ZHANG, Zhiqiang *et al.* Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 394, p. 297–314, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.047>

Anexo I



**CERTIFICATE - ZEUGNIS - CERTIFICAT**  
**EN 10204 - 3.2, TÜV**  
**18112368-EN-0**

Invoice No. / Rechnung Nr. / Page  
 N° de facture / Page  
 1/2

Business Unit / QCM BA Quarto Plate, Quarto Plate Europe Date / Datum / Date 30-Nov-2018 Load, Lading, Charge No Acknowledged ID, Bestätigung, Commande ID 300493295

Your ref., Ihre Ref., Votre ref. <b>832194</b>		Requirements, Anforderungen, Exigences AD2000 Mbl.WQ/AD 2000-Mbl.W2/W10 EN 10028-7, PED 2014/ 68/EU Pre approval for PMA 1326WL068950-4:2017-10-23	
Buyer, Besteller, Acheteur			
Consignee, Empfänger, Lieu de livraison Sverdrup Steel AS			
Mark of Manufacturer Zeichen des Lieferanten Signe de producteur 	Process Schmelzungsart Mode de fusion E+AOD	Inspector's stamp Zeichen des Sachverständigen Poignon de l'expert 	Grade, Werkstoff, Numéro Outokumpu 2507 1.4410

Product, Beschreibung, Produit  
 Stainless steel hot rolled, Plate, 1D/No.1, Cut edge

Line Reihe Ligne	Item Position Poste	Heat/Lot No Schmelz-/Lot Nr Coulée n° - Lot No	Size Abmessungen Dimensions	Pieces Stückzahl Nombre	Quantity/L Menge/Enthal, Quantité/Unité
1	2	583814-359380-0	10,0 X 1500,0 X 3000,0 mm	2	

Plate No, Blech Nr, Tôle No  
 1 7346 1207-1,-2

Chemical composition - Chemische Zusammensetzung - Composition chimique %  
 Heat - Schmelze - coulée No

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
Min						24.00	6.00	3.00	0.24
Max	0.030	1.00	2.00	0.035	0.015	26.00	8.00	4.50	0.35
583814	0.015	0.42	0.74	0.029	0.001	24.72	6.88	3.80	0.27

Distribution Certificate via e-Services		Direct T = Transverse L = Longitudinal	Top/Bot P = Front B = Back	Form P = Flat C = Round	Location 1 = Center 2 = Close to Surface 3 = Standard 4 = At % of thickness
--	--	--	----------------------------------	-------------------------------	---

Test results - Prüfergebnisse - Résultats des essais (T/N/mm² = 1MPa)

Mechanical properties  
 Tensile testing EN ISO 6892-1

Plate-no	Direct	Top/Bot	Location	Form	Temp. °C	Rp 0,2 MPa	Rm MPa	A5 %
Min						530	730	20
Max						930	930	
1207	T	F	2	P	20,0	663	853	33



The results comply with the Requirements of the order - Die gestellten Anforderungen sind erfüllt - Les résultats sont conformes aux exigences de la commande

Outokumpu Stainless AB  
 BA Quarto Plate, Quarto Plate Europe  
 SE - 653 81 DEGERFORS  
 SWEDEN  
 Regoffice: SWEDEN

V.A.T no: SE556601674801  
 , Regno: 556001-8748

Computer generated original  
 Quality Inspector

Karl Heilmann  
 Karl-Heilmann



Business Unit / OCM

BA Quarto Plate, Quarto Plate Europe

Date Datum Date  
30-Nov-2018

Lot/Ladung, Charge No

Acknowledged ID, Bestätigung, Commande ID  
300493295

**Elevated temperature tensile test EN ISO 6892-2 (250 °C)**

Plate-no	Direct.	Top/Bot	Location	Form	Temp. °C	Rp 0,2 MPa
Min 1207	T	F	2	P	250,0	380 457

**Charpy impact test (V-notch) EN ISO 148-1 10x7.5 (-40 °C)**

Plate-no	Direct.	Top/Bot	Location	Form	Temp. °C	Value1 J	Value2 J	Value3 J	Average J
Min 1207	T	F	2	P	-40,0	151	129	141	33 140

**Charpy impact test (V-notch) EN ISO 148-1 10x7.5**

Plate-no	Direct.	Top/Bot	Location	Form	Temp. °C	Value1 J	Value2 J	Value3 J	Average J
Min 1207	T	F	2	P	20,0	175	183	178	83 179

**Corrosion**

EN ISO 3651-2 Method C

Plate-no	Result
1207F	OK

**Metallographic testing**

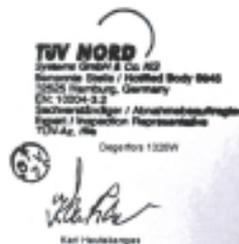
Microstructure examination :

Plate-no	Result
1207F	OK

**Other Information**

Country of origin (heat) :Sweden  
Heat treated at 1100°C and Quenched in water.  
Dimensional control, visual inspection and grade check (PMI): Approved  
Approved acc. to AD2000-Merkblatt W0 and certified acc. to Pressure Equipment Directive (2014/68/EU) by TUEV NORD, notified body, reg.no. 0045

Tolerance	Standard	Class
Flatness tolerance	EN 18286/A480/M/EN 10029	ISO 18286 N/A480/M/EN 10029 N
Length	EN 18286/A480/M/EN 10029	ISO 18286 A/A480/M/EN 10029
Thickness	EN 18286/A480/M/EN 10029	ISO 18286/A480/M/EN 10029 B
Width	EN 18286/A480/M/EN 10029	ISO 18286 A/A480/M/EN 10029



The results comply with the requirements of the order - Die gestellten Anforderungen sind erfüllt - Les résultats sont conformes aux exigences de la commande

Outokumpu Stainless AB  
BA Quarto Plate, Quarto Plate Europe  
SE - 693 81 DÖGERFORS  
SWEDEN  
RegnOff: SWEDEN

V.A.T no: SE599001874801  
Regno: 556001-8748

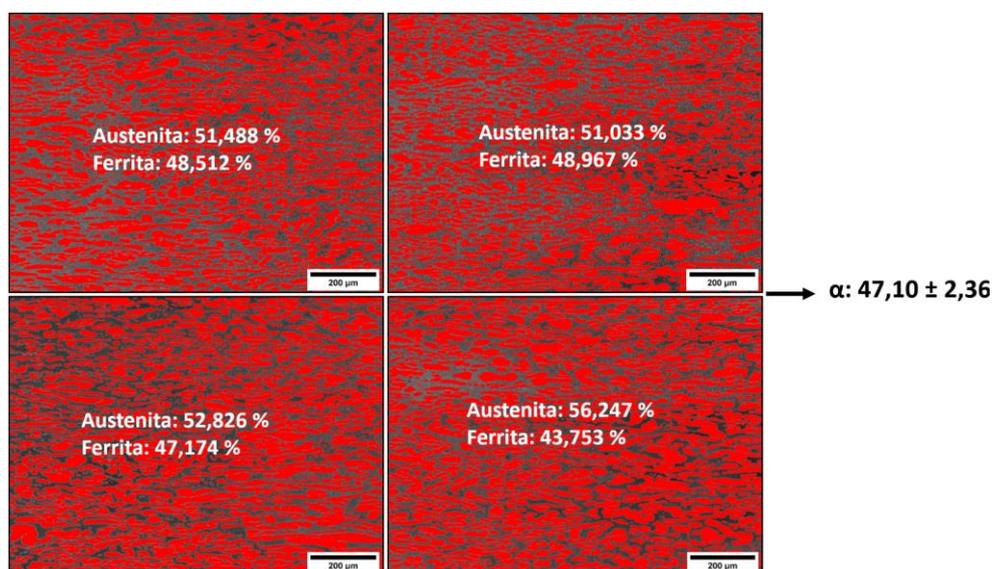
Computer generated original  
Quality Inspector

*Per-Ove Enderdal*

Per-Ove Enderdal

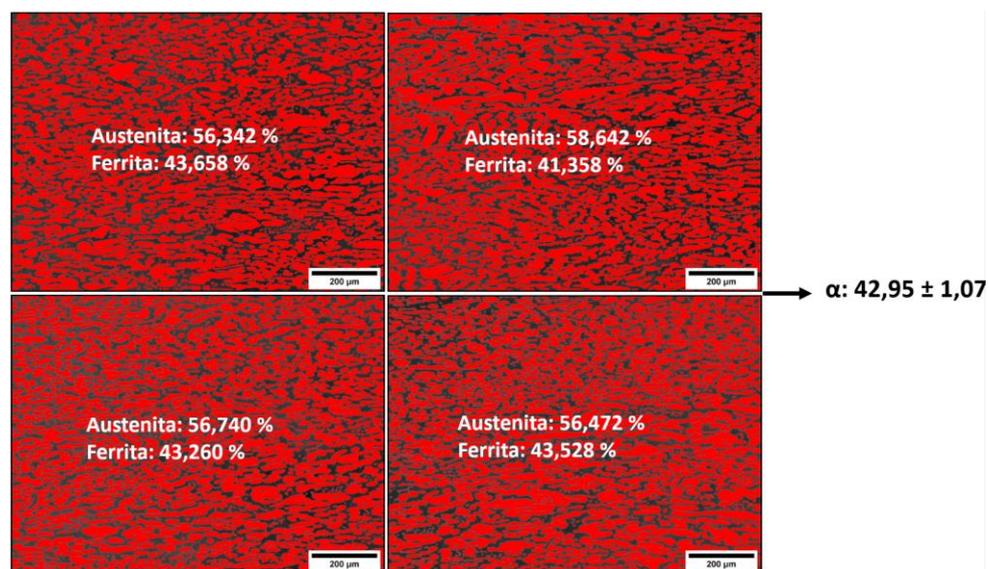
## Apêndice I

Figura 82. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra MR\_CP1 do material como recebido.



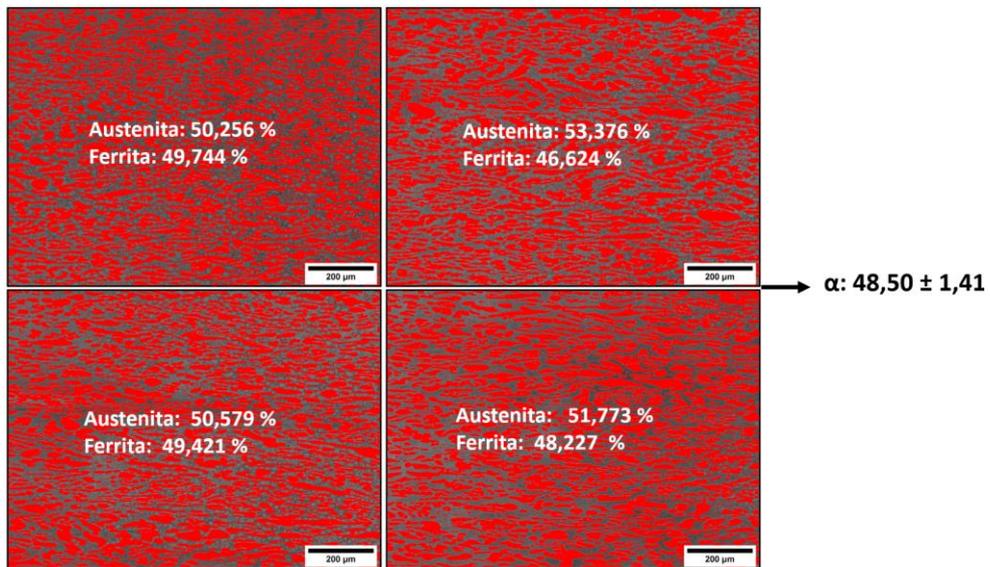
Fonte: Autoria própria.

Figura 83. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra MR\_CP2 do material como recebido.



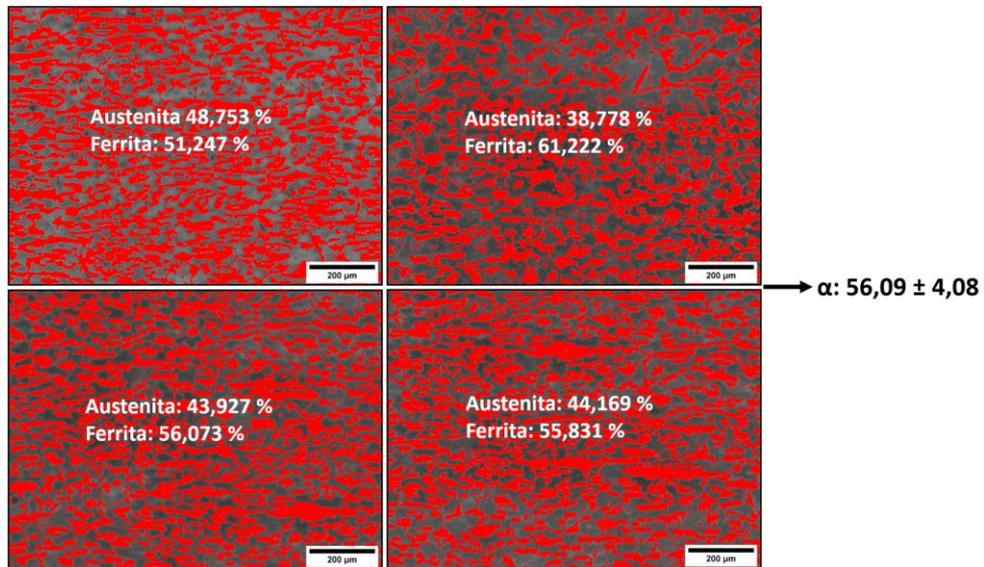
Fonte: Autoria própria.

Figura 84. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra MR\_CP3 do material como recebido.



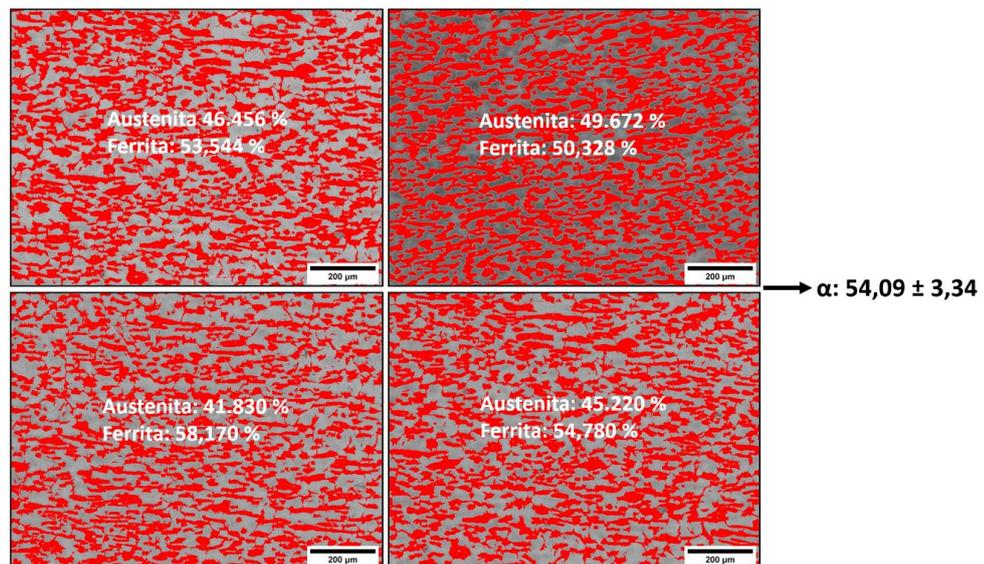
Fonte: Aatoria própria.

Figura 85. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C1\_CP1.



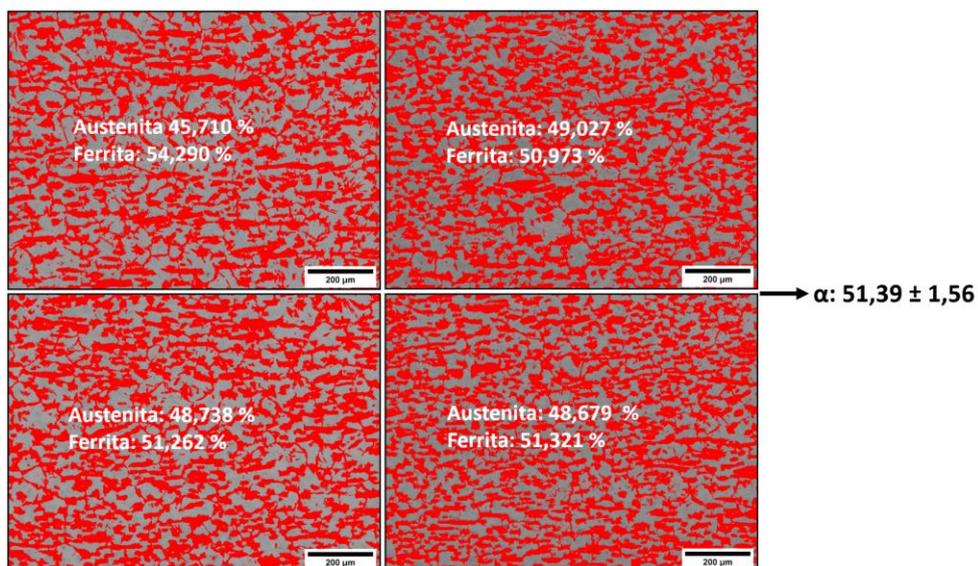
Fonte: Autoria própria

Figura 86. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C1\_CP2.



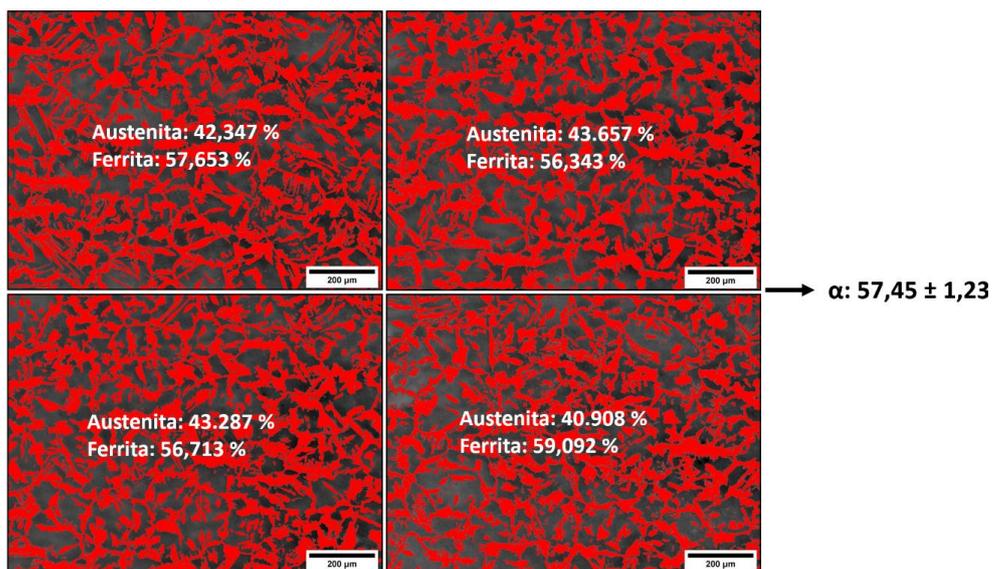
Fonte: Autoria própria

Figura 87. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C1\_CP3.



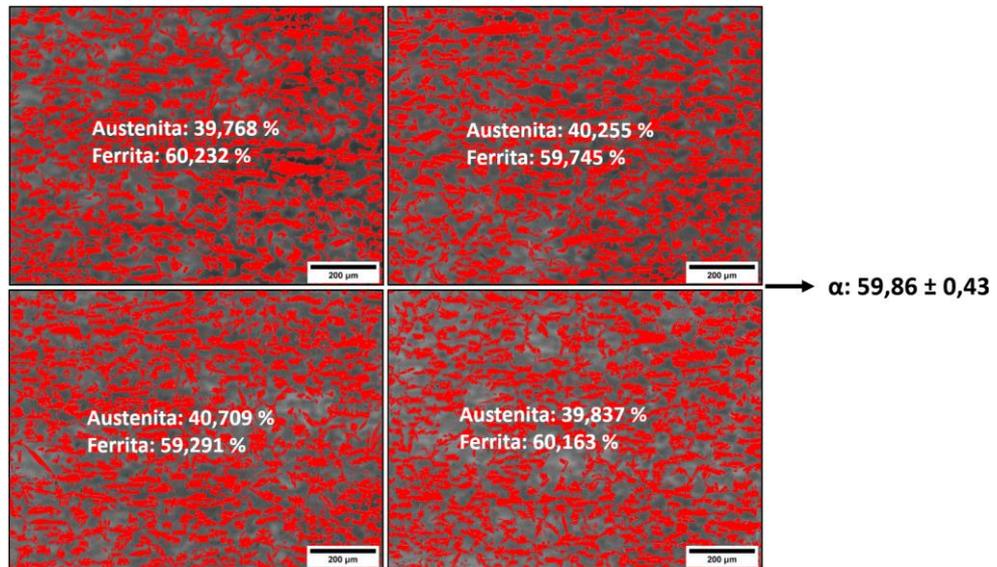
Fonte: Autoria própria

Figura 88. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C2\_CP1.



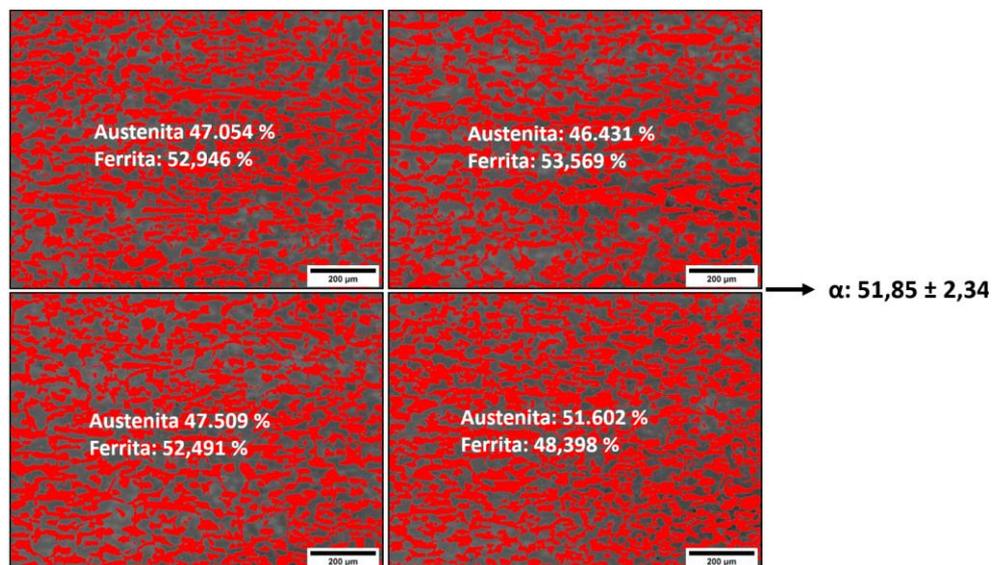
Fonte: Autoria própria.

Figura 89. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C2\_CP2.



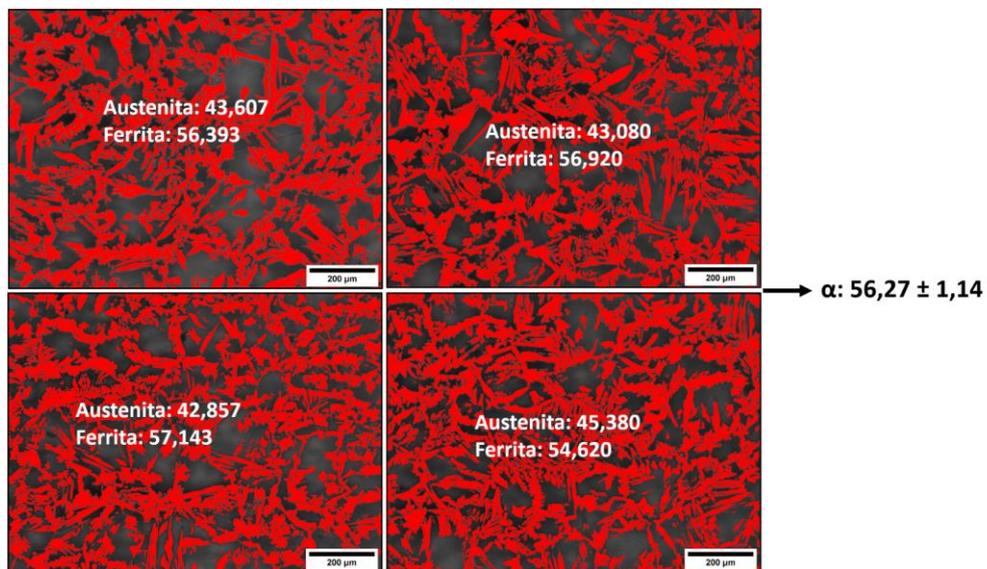
Fonte: Autoria própria

Figura 90 Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C2\_CP3.



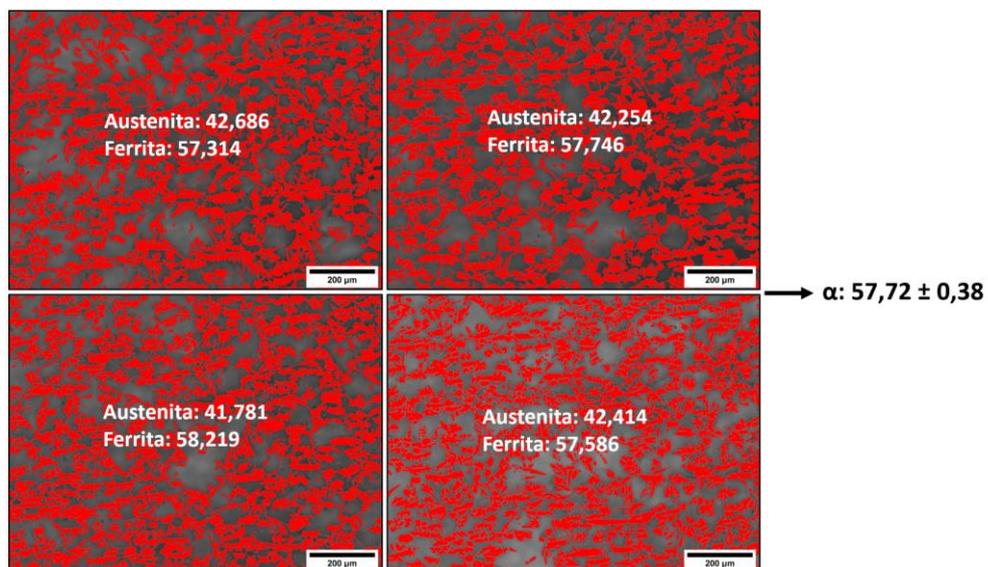
Fonte: Autoria própria

Figura 91. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C3\_CP1.



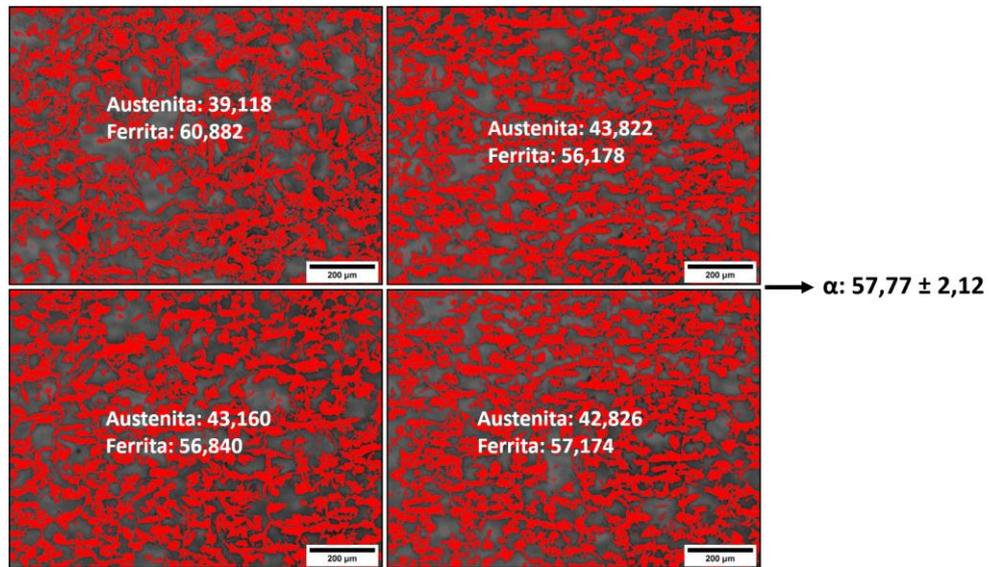
Fonte: Autoria própria.

Figura 92. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C3\_CP2.



Fonte: Autoria própria.

Figura 93. Microscopias com ampliação de 100x, após o tratamento de contraste e balanço de cores, amostra ST\_C3\_CP3.



Fonte: Autoria própria.

## Apêndice II

Memorial de cálculo para determinar as CPT como sendo o ponto de inflexão das curvas obtidas do potencial de pite em função da temperatura.

Material como recebido, Amostra MR\_CP1 é descrito abaixo:

$$f(x) = 0,00008x^3 - 0,01741x^2 + 1,20003x - 25,57016$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,00008x^2 - 2 \times 0,01741x + 1,20003$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,00008x - 2 \times 0,01741$$

$$f(x)'' = 0,00048x - 0,03482$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,00048x - 0,03482 = 0$$

$$x = 72,54$$

Material como recebido, amostra MR\_CP2 é descrito abaixo:

Equação Polinomial de ordem 3:

$$f(x) = 0,00010x^3 - 0,02116x^2 + 1,46918x - 31,88204$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,00010x^2 - 2 \times 0,02116x + 1,46918$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,00010x - 2 \times 0,02116$$

$$f(x)'' = 0,006x - 0,04232$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,006x - 0,04232 = 0$$

$$x = 70,53$$

Condição 1, primeira amostra:

Equação Polinomial de ordem 3:

$$f(x) = 0,000255x^3 - 0,042209x^2 + 2,232440x - 36,999990$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,000255x^2 - 2 \times 0,042209x + 2,232440$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,000255x - 2 \times 0,042209$$

$$f(x)'' = 0,00153x - 0,084418$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,00153x - 0,084418 = 0$$

$$x = 55,17$$

Condição 1, segunda amostra:

Equação Polinomial de ordem 3:

$$f(x) = 0,000327x^3 - 0,054052x^2 + 2,878054x - 48,565250$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,000327x^2 - 2 \times 0,054052x + 2,878054$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,000327x - 2 \times 0,054052$$

$$f(x)'' = 0,001962x - 0,108104$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,001962x - 0,108104 = 0$$

$$x = 54,10$$

Condição 2, primeira amostra:

$$f(x) = 0,000320x^3 - 0,052679x^2 + 2,776653x - 46,199420$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,000320x^2 - 2 \times 0,052679x + 2,776653$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,000320x - 2 \times 0,052679$$

$$f(x)'' = 0,00192x - 0,105358$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,00192x - 0,105358 = 0$$

$$x = 54,87$$

Condição 2, segunda amostra:

Equação Polinomial de ordem 3:

$$f(x) = 0,000466x^3 - 0,076573x^2 + 4,052984x - 68,423850$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,000466x^2 - 2 \times 0,076573x + 4,052984$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,000466x - 2 \times 0,0765773$$

$$f(x)'' = 0,002796x - 0,153146$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,002796x - 0,153146 = 0$$

$$x = 54,77$$

Condição 3, primeira amostra:

Equação Polinomial de ordem 3:

$$f(x) = 0,000331x^3 - 0,054556x^2 + 2,881763x - 48,090870$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,000331x^2 - 2 \times 0,054556x + 2,881763$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,000331x - 2 \times 0,054556$$

$$f(x)'' = 0,001986x - 0,109112$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,001986x - 0,109112 = 0$$

$$x = 54,94$$

Condição 3, segunda amostra:

Equação Polinomial de ordem 3:

$$f(x) = 0,000293x^3 - 0,047871x^2 + 2,508009x - 41,416730$$

Primeira derivada  $f'(x) = \frac{dy}{dx}$ :

$$f'(x) = 3 \times 0,000293x^2 - 2 \times 0,047871x + 2,508009$$

Segunda derivada  $f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2}$ :

$$f''(x) = 2 \times 3 \times 0,000293x - 2 \times 0,047871$$

$$f(x)'' = 0,001758x - 0,095742$$

Ponto de Inflexão  $\rightarrow f''(x) = 0$

$$0,001758x - 0,095742 = 0$$

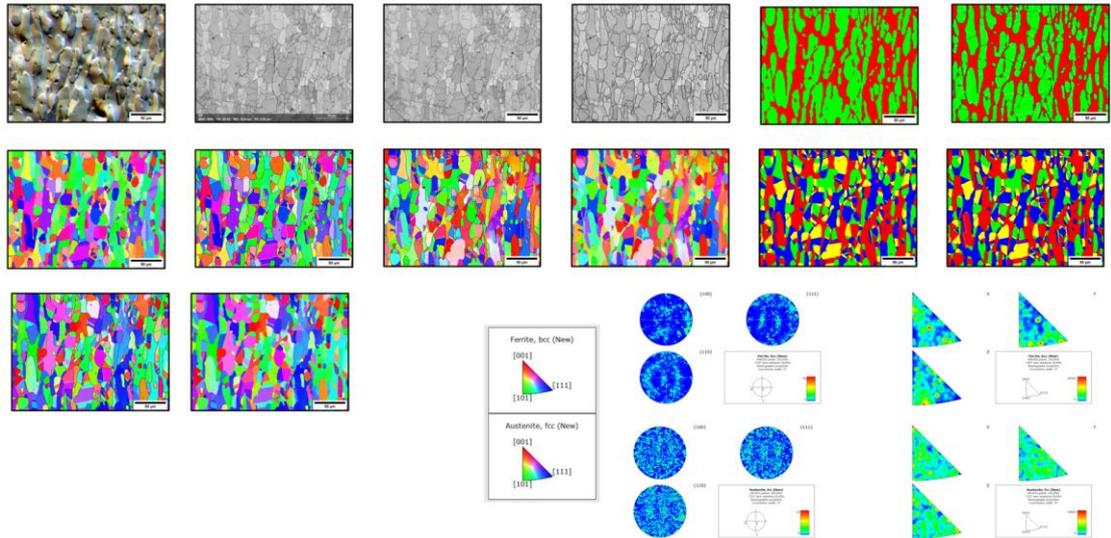
$$x = 54,46$$



### Apêndice III

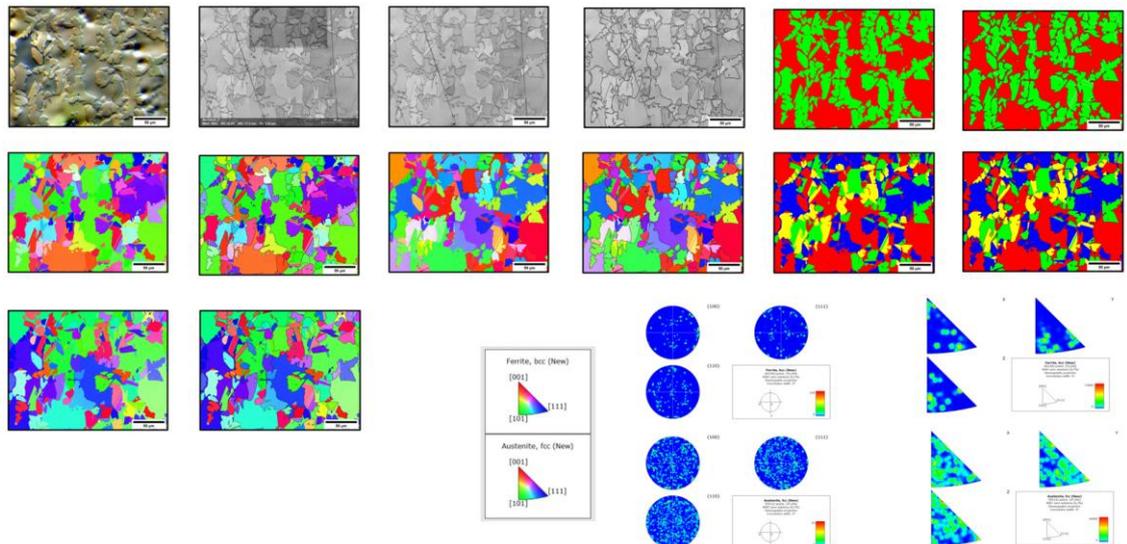
Nas figuras são mostrados resultados obtidos pelas técnicas de EBSD, como textura superficial da amostra, tamanho de grãos, estrutura de contornos de grãos, orientação cristalográfica, porcentagem das fases ferrita e austenita e a identificação de possíveis fases deletérias.

Figura 94. Resultados obtidos pela técnica de EBSD para o material como recebido.



Fonte: Autoria própria.

Figura 95. Resultados obtidos pela técnica de EBSD para condição 3.



Fonte: Autoria própria.

## Produção Técnica e Científica

dos Santos Júnior<sup>1</sup>, F. M., da Silva<sup>1</sup>, L. O. P., Nascimento<sup>1</sup>, A. C., de Souza<sup>1</sup>, G. O., & Coelho<sup>1</sup>, R. S. **OS DESAFIOS DA USINAGEM DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS: UMA BREVE INTRODUÇÃO**. V Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia, 2019, Salvador. Blucher Engineering Proceedings. São Paulo: Editora Blucher, 2019. p. 291.

da Silva, L. O. P., Nascimento<sup>1</sup>, A. C., dos Santos Júnior, F. M., Lima<sup>1</sup>, T. N., dos Santos Silva<sup>1</sup>, B. C., & Coelho<sup>1</sup>, R. S. (2019). **SIMULAÇÃO NUMÉRICA E FÍSICA NA SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA**. V Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia, 2019, Salvador. Blucher Engineering Proceedings. São Paulo: Editora Blucher, 2019. p. 373.

Nascimento, A. C., dos Santos Junior, F. M., da Silva, L. O. P., & Coelho, R. S. **ESTUDO INTRODUTÓRIO DA SOLDABILIDADE DO AÇO 22MnB5 PELO PROCESSO DE SOLDAGEM A PONTO POR RESISTÊNCIA**. V Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia, 2019, Salvador. Blucher Engineering Proceedings. São Paulo: Editora Blucher, 2019. p. 210.

dos Santos Júnior, F. M., da Silva, L. O. P., Seixasa, L. F., Lima, T. N., & Dourado, A. F. **METHODS ANALYSIS FOR PHASE MEASUREMENT IN WELDED SAMPLE OF SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32750**. VI Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia, 2020, Salvador. Blucher Engineering Proceedings. São Paulo: Editora Blucher, 2020. v. 7. p. 163-171.

dos Santos Júnior, F. M. **INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750**. VI Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e V Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD) 2021.

Cezar, A. C. **ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DE APORTE TÉRMICO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE CHAPAS SOLDADAS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750**. VI Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e V Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD) 2021.

JÚNIOR, Francisco Magalhães dos Santos et al. **SOLDAGEM DE CALIBRAÇÃO PARA SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 NA ESPESSURA DE 3 MM**. V Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e IV Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD) 2020.