



**IZABELA FERREIRA GIRÃO**

**CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA A  
CORROSÃO POR PITE DO AÇO UNS S31803 APÓS  
SOLDAGEM.**

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco**

**Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Centro Universitário da FEI  
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros**

**São Bernardo do Campo**

**2008**

## RESUMO

Os aços inoxidáveis dúplex são de extrema eficiência quando utilizados em segmentos industriais onde é necessária uma grande resistência mecânica combinada à resistência à corrosão. Porém, a existência de numerosos elementos de liga pode provocar a precipitação de fases indesejadas durante envelhecimento isotérmico ou determinadas seqüências de tratamento térmico, conformação a quente e soldagem. Tais processos podem levar ao comprometimento do material e conseqüente diminuição de sua confiabilidade. O presente trabalho teve a finalidade de avaliar os parâmetros de resistência à corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205), soldado com eletrodo revestido, em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl), comparando o comportamento do metal base com a junta soldada. Os resultados atestaram que não houve grandes alterações nos valores de potenciais de circuito aberto, proteção e pite ( $E^*$ ,  $E_{prot}$  e  $E_{pite}$ , respectivamente), porém a densidade de corrente no potencial de pite ( $i_p$ ) foi uma ordem de grandeza maior para as amostras soldadas, o que indica o fato de estarem sofrendo uma maior corrosão generalizada, mas não por pite.

**Palavras-chave:**

1. Aços inoxidáveis dúplex.
2. Corrosão por pite.
3. Soldagem.
4. Polarização cíclica.
5. Caracterização microestrutural.

## SUMÁRIO

1. OBJETIVO.....	05
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1. Aços Inoxidáveis.....	06
2.1.1. Aços Inoxidáveis austeníticos e ferríticos.....	06
2.1.2. Aços Inoxidáveis dúplex.....	08
2.1.3. Efeito do Cromo.....	11
2.1.4. Efeito do Molibdênio.....	12
2.1.5. Efeito do Níquel.....	12
2.1.6. Efeito do Nitrogênio.....	13
2.1.7. Efeito da solda na microestrutura.....	14
2.2. Soldagem: processo com eletrodo revestido ou arco elétrico (SMAW-Shielded Metal Arc Welding).....	15
2.3. Corrosão.....	16
2.3.1. Corrosão por pite.....	16
2.4. Técnicas eletroquímicas para caracterização da corrosão por pites.....	18
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1. Material em estudo.....	23
3.2. Métodos.....	23
3.2.1. Preparação dos corpos-de-prova.....	23
3.2.2. Soldagem da chapa.....	23
3.2.3. Ensaios de Polarização Cíclica.....	24
3.3. Caracterização Microestrutural.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27

4.1. Microscopia óptica.....	27
4.2. Ensaios de Polarização Cíclica.....	30
5. CONCLUSÃO.....	48
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

## **1. OBJETIVO**

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar a influência do processo de soldagem por eletrodo revestido nos parâmetros de corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS31803, ou SAF2205, comparando os valores obtidos para o metal base e para a junta soldada.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Aços inoxidáveis

Aços com teores de cromo livres na matriz superiores a 11% têm a capacidade de formar uma película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada película passiva<sup>[1]</sup>. Essa película protege o material contra a ação de agentes agressores, dando a esses aços sua característica resistência à corrosão. Deste modo, são denominados aços inoxidáveis, uma vez que sua degradação é mais difícil de ocorrer.

São basicamente ligas Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni, podendo conter, ainda, elementos como C, N, Mo, Mn, Nb, Ti, entre outros, seja como elementos de liga ou como residuais. A forma mais usual de classificar estes materiais baseia-se na sua microestrutura usual, resultante do balanço de elementos de liga e dos tratamentos térmicos e mecânicos aplicados<sup>[2]</sup>.

#### 2.1.1. Aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Aços inoxidáveis com elevados teores de cromo (chegando a passar os 25%) ou outro elemento estabilizador da ferrita (alfagênicos), por exemplo, o silício e o molibdênio, e um teor de carbono relativamente baixo, em geral inferior a 0,12%, são denominados **ferríticos**. Sua microestrutura típica é apresentada na figura 1. Esses aços não são temperáveis e sua granulação só pode ser refinada por uma combinação adequada de trabalho mecânico e recozimento.

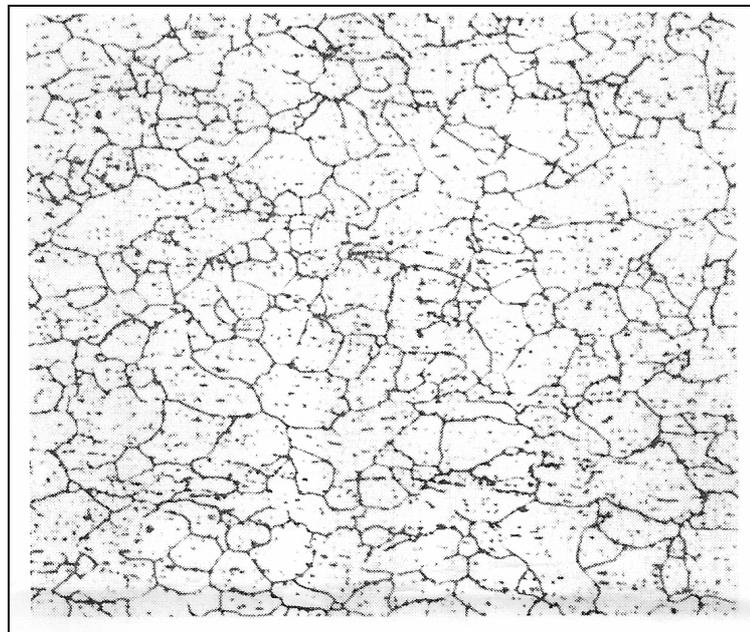
Têm menor ductilidade e tenacidade quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, além de apresentar transição de fratura dúctil-frágil. No entanto, apresentam boa resistência à corrosão e à oxidação, inclusive a alta temperatura.

Suas aplicações variam desde o envolvimento com ácido nítrico, até a fabricação de eletrodomésticos, cubas, utensílios para cozinha e laboratórios, e aplicações a alta temperatura<sup>[2]</sup>. Além disso, possuem normalmente baixo custo quando comparados aos austeníticos<sup>[3]</sup>.

Já quando os elementos predominantes são o cromo e o níquel (geralmente no mínimo 8%) ou outros elementos tais como nitrogênio, manganês, cobre e carbono (gamagêneos), tem-se o chamado aço inoxidável **austenítico**, cuja microestrutura pode

ser vista na figura 2. Tais aços contêm entre 16 e 30% de Cr, 6 e 26% de Ni e menos de 0,3% de carbono, sendo o tipo mais comum o aço AISI 304. Apresentam, à temperatura ambiente, um baixo limite de escoamento, um limite de resistência elevado e grande ductilidade. São, entre os aços inoxidáveis, os de melhor soldabilidade e resistência geral à corrosão<sup>[2]</sup>, porém é muito comum a ocorrência de corrosão intergranular devido à precipitação do carboneto de cromo nestas regiões. A presença do níquel também deixa seu custo mais elevado que o de aços ferríticos convencionais<sup>[3]</sup>.

Encontram aplicações na indústria química, alimentícia, de refino de petróleo e em muitas outras.



*Figura 1- Aço inoxidável ferrítico tipo 430 recozido a 788°C<sup>[4]</sup>.*

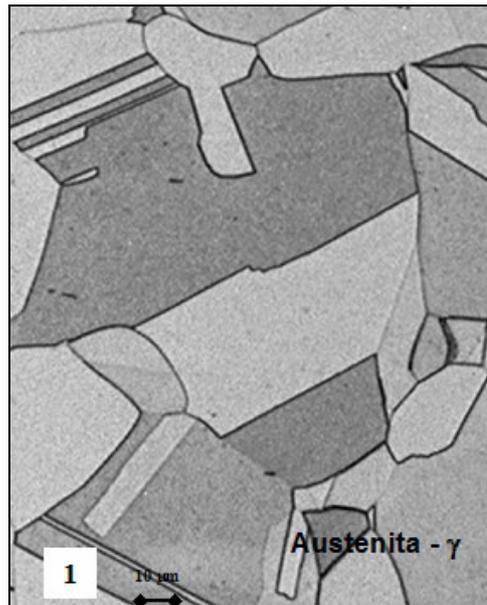


Figura 2- Microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico AISI 316L. Aumento de 400x.<sup>[5]</sup>

### 2.1.2. Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são ligas bifásicas compostas pela união das faixas austenítica e ferrítica. Possuem em média de 55 a 60% da primeira e de 40 a 45% da segunda. São caracterizados pelo baixo teor de carbono (<0,03%) e de elevado teor de nitrogênio e elementos substitucionais, como o cromo, níquel e molibidênio<sup>[6]</sup>. A figura 3 mostra uma microestrutura típica.

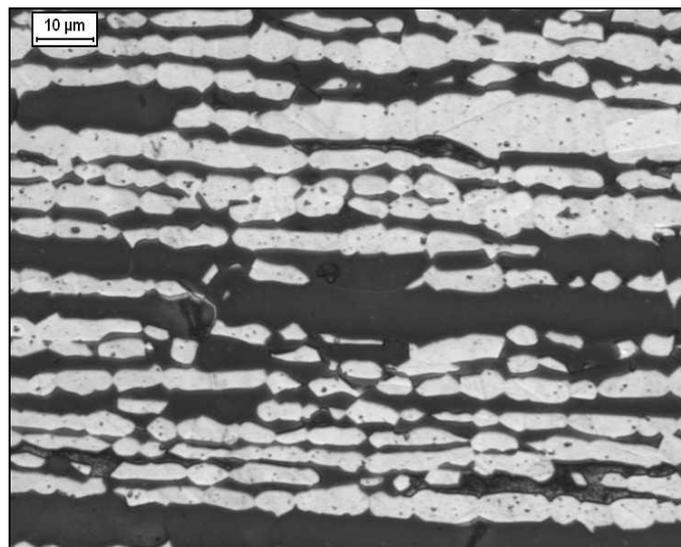


Figura 3- Microestrutura do aço inoxidável dúplex obtida no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI). É possível a observação das fases ferrita (mais escura) e austenita (mais clara).

Através de sua notável resistência à corrosão, boa resistência mecânica, alta tenacidade e ductilidade, combinando assim as qualidades dos aços austeníticos e ferríticos [3], o aço dúplex tornou-se essencial em aplicações no ramo industrial. Tais características mecânicas se dão por possuírem grãos mais finos quando comparados aos aços unifásicos.

As microestruturas básicas que dão origem aos vários grupos de aços inoxidáveis citados dependem diretamente dos teores de elementos presentes na liga. A partir da identificação dos grupos estabilizadores da ferrita e austenita, alfa-gênicos e gama-gênicos respectivamente, dos grupos de elementos de ligas e do grau de estabilização exercido por cada elemento, foi possível agrupá-los e dar origem a valores indicadores de cromo ou níquel equivalente (equações 1 e 2 respectivamente). Estes valores conduzem a uma previsão da microestrutura de solda, com o auxílio do diagrama de Schaeffler, mostrado na Figura 4. Este relaciona a microestrutura de um aço inoxidável soldado com sua composição química [7].

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5 (\%Mo) + 5 (\%V) + 5,5 (\%Al) + 1,75(\%Nb) + 1,5(\%Ti) + 0,75 (\%W) \quad (1)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25 (\%N) + 0,5 (\%Mn) + 0,3 (\%Cu) \quad (2)$$

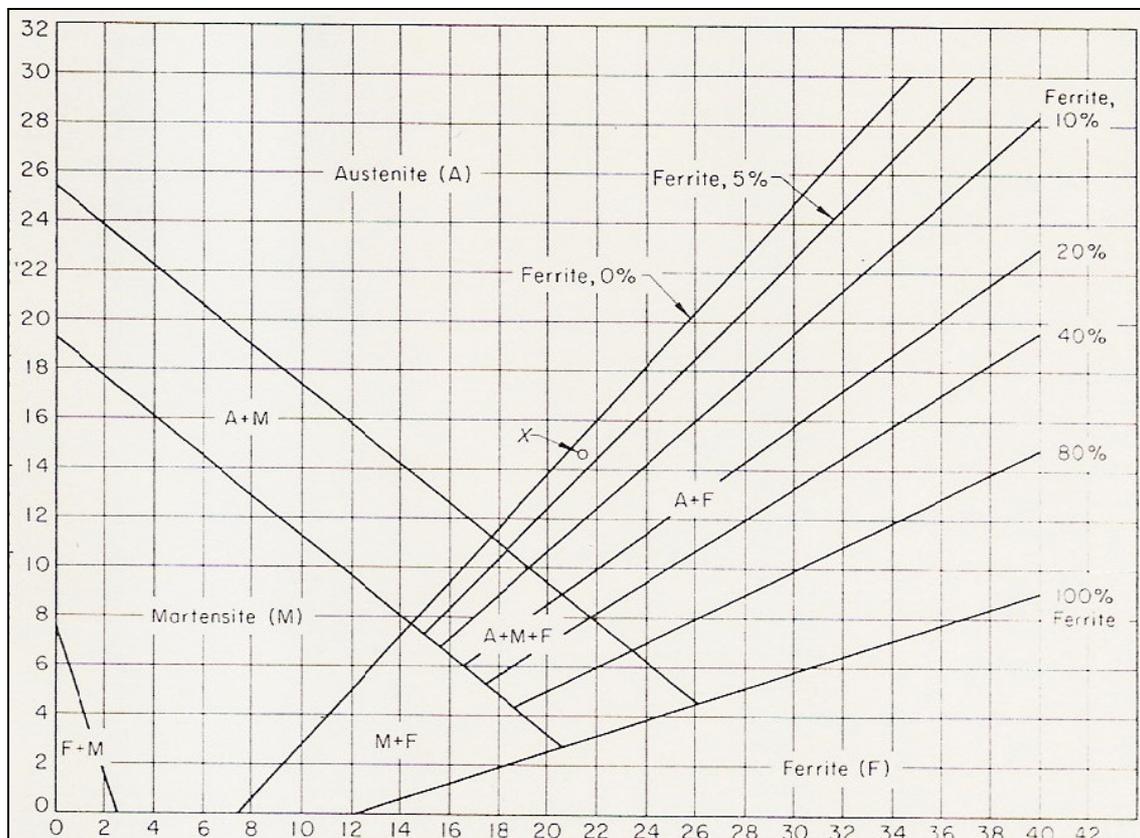


Figura 4 - Diagrama de Schaeffler.  $Cr_{eq} \times Ni_{eq}$  [8].

No entanto, apesar de a existência de numerosos elementos de liga favorecer o material em determinados casos, pode também o prejudicar. Se expostos por tempos prolongados a temperaturas entre 400 e 900°C, podem ser fragilizados pela precipitação de intermetálicos. Dentre estes, a mais estudada é a fase sigma, dura e frágil e rica em elementos estabilizadores de ferrita. Sua presença pode causar uma deterioração nas propriedades mecânicas do material, especialmente na tenacidade <sup>[9]</sup> e na resistência à corrosão.

Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes. Já a 475°C, a ferrita presente pode se decompor em fase  $\alpha$  rica em ferro e fase alfa linha ( $\alpha'$ ) enriquecida em cromo <sup>[10]</sup>.

A figura 5 mostra um diagrama tempo-temperatura-precipitação esquemático dos precipitados que podem ocorrer quando o material é submetido a determinadas condições de tempo e temperatura.

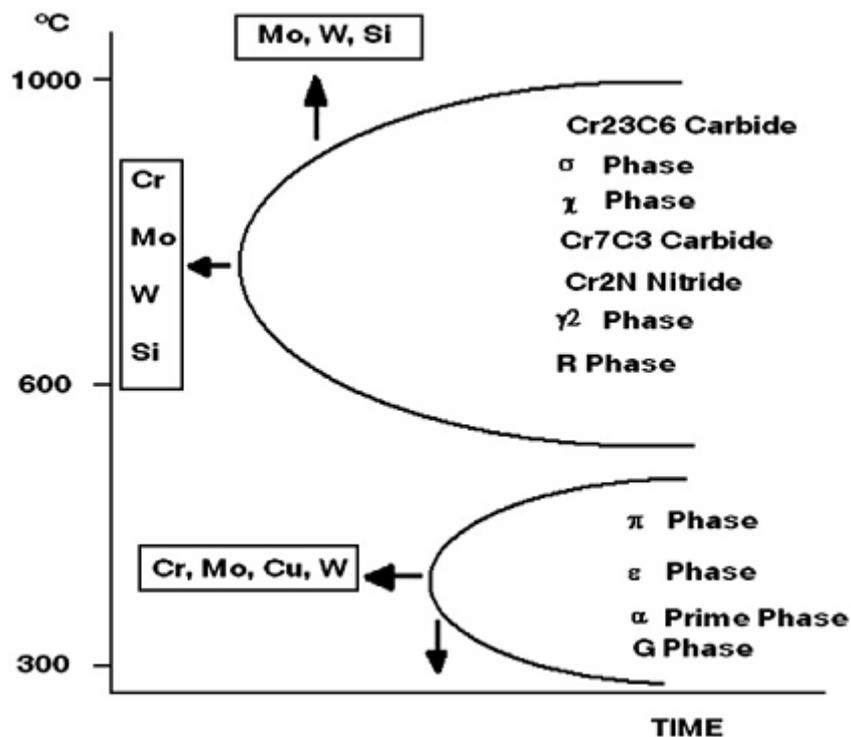


Figura 5- precipitados intermetálicos possíveis de surgir nos aços inoxidáveis duplex <sup>[11]</sup>.

### 2.1.3. Efeito do Cromo

O cromo é o elemento responsável pelo aparecimento da película passiva presente nos aços inoxidáveis, protegendo-os de agentes corrosivos. A figura 6 ilustra a influência do cromo na resistência à corrosão do material.

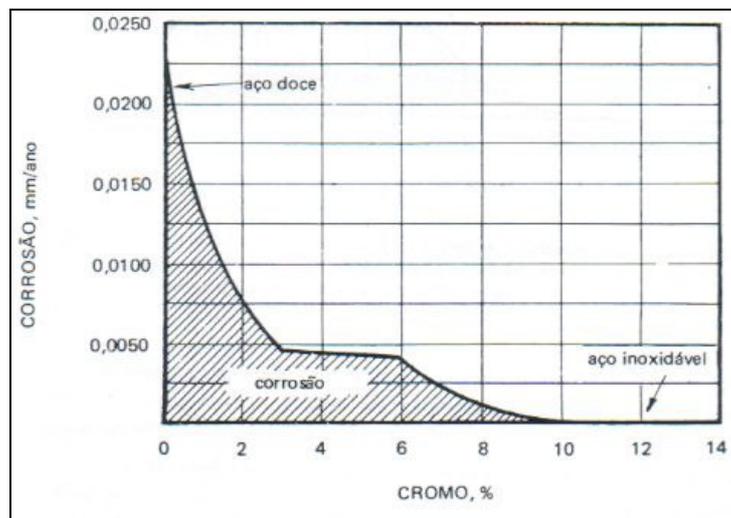


Figura 6 - efeito do teor crescente de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr<sup>[12]</sup>.

O diagrama de equilíbrio Fe-Cr apresentado na figura 6, mostra que o domínio de estabilidade da fase CFC ( $\gamma$ -austenita) do ferro é progressivamente diminuído pelo aumento de cromo, deixando de existir em teores superiores a aproximadamente 12%. Este resultado já era esperado uma vez que o cromo é um elemento alfa-gênico, estabilizador da fase ferrita.

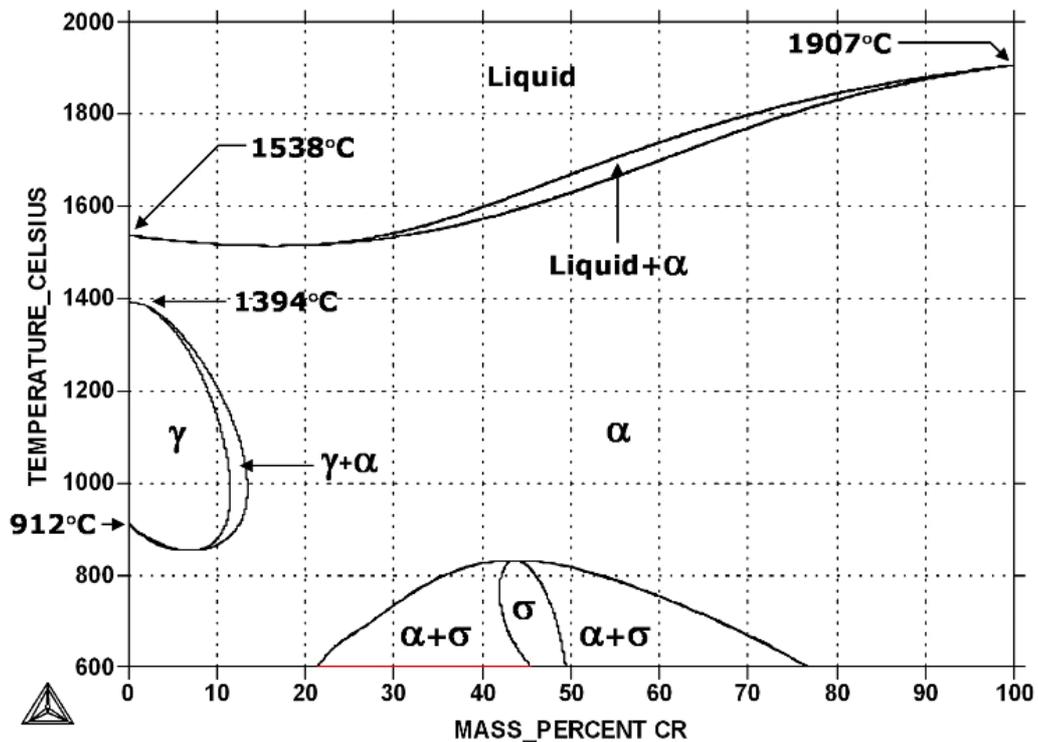


Figura 7- Diagrama de Equilíbrio Fe-Cr calculado pelo programa ThermoCalc, com a base de dados PBIN<sup>[3]</sup>.

#### 2.1.4. Efeito do Molibdênio

O molibdênio é um elemento que atua como estabilizador da fase ferrita e possui grande influência na passividade e na resistência química dos aços inoxidáveis, sobretudo na presença de cloretos, à qual a passividade do cromo é pouco estável. Sendo assim, o molibdênio, em associação ao cromo, executa uma grande ação na estabilidade do filme de passivação na presença de cloretos. Sua ação é especialmente importante no aumento da resistência à corrosão por pite e em frestas<sup>[3]</sup>.

#### 2.1.5. Efeito do Níquel

A adição de níquel provoca mudança na estrutura no material, aumentando a faixa de existência da fase austenita no diagrama de equilíbrio Fe-Ni, como mostra a figura 7<sup>[3]</sup>. Sua presença favorece a ductilidade, a resistência mecânica e a soldabilidade do aço, e em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão<sup>[3]</sup>. Além disso, o níquel exerce uma importante ação nas ligas com elevados teores de cromo sobre a zona de estabilidade da fase sigma.

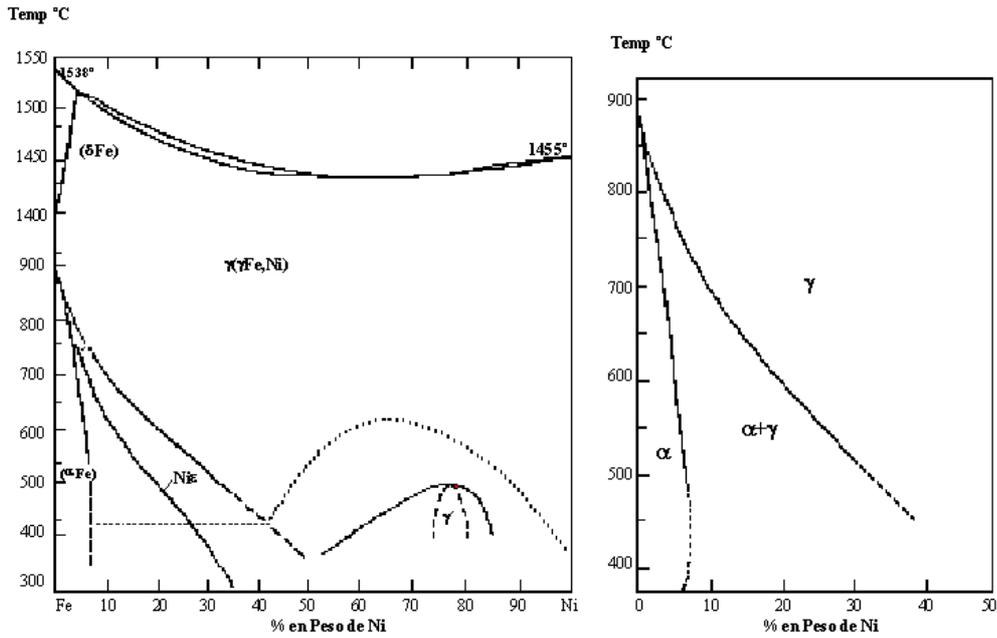


Figura 8- diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni<sup>[3]</sup>.

### 2.1.6. Efeito do Nitrogênio

A adição de nitrogênio na faixa de 0,1-0,3% aumenta a resistência à formação do pite. Em quantidades baixas, favorece a atuação do carbono na resistência à corrosão, como mostra a figura 9.

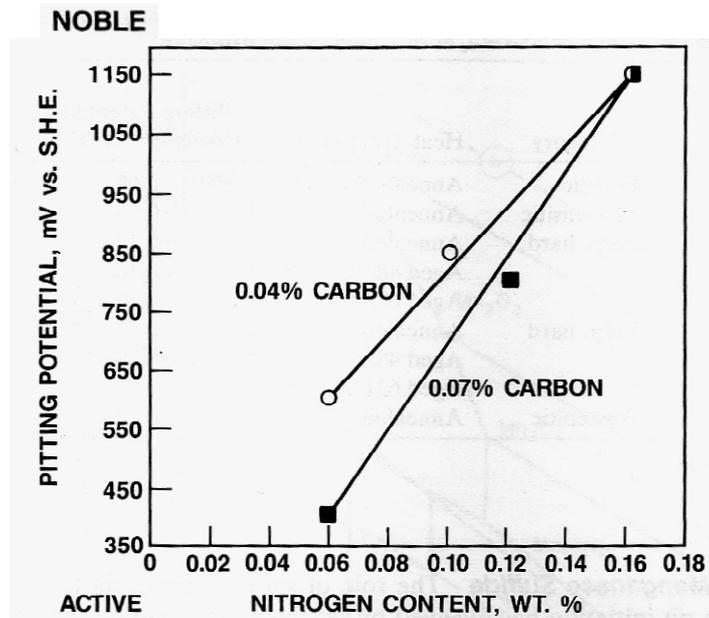


Figura 9- Efeito do nitrogênio nos potenciais de pite em uma solução contendo 3% NaCl a 30°C da liga de aço inoxidável dúplex Fe-25Cr-5Ni-2,4Mo-3Cu contendo 0,04% e 0,07% C<sup>[14]</sup>.

### 2.1.7. Efeito da solda na microestrutura

A região da solda é composta por basicamente três regiões distintas: a zona de fusão, a zona termicamente afetada (ZTA) e o metal de base.

A zona de fusão corresponde exatamente à região onde ocorreu a fusão e a subsequente solidificação do metal. A ZTA é a região do metal de base adjacente à zona de fusão. Apresenta um ciclo térmico de rápido aquecimento, seguido de rápido resfriamento, causado pela fonte de energia utilizada na soldagem <sup>[15]</sup>.

A extensão da zona termicamente afetada é função do gradiente térmico na região, que por sua vez depende da temperatura de pré-aquecimento, da espessura e geometria da peça, das características térmicas do metal de base e do processo de soldagem. Processos de alta energia, como o arco submerso - SAW conduzem a uma ZTA mais extensa do que os processos como o da soldagem a arco tungstênio com atmosfera gasosa – SATG (TIG), soldagem a arco com eletrodo revestido – SMAW e soldagem a arco metálico com proteção gasosa – SAMG (MIG/MAG).

De uma maneira geral, a região na ZTA onde as propriedades mecânicas podem ser mais prejudicadas é a de grãos grosseiros, uma vez que esta sofre uma fragilização mais intensa durante a soldagem <sup>[16]</sup>.

Na figura 10, é possível a observação da microestrutura da amostra soldada, com destaque para as diferenças de tamanho e forma dos grãos entre as regiões da chapa soldada, a ZTA (zona termicamente afetada) e o metal de base.

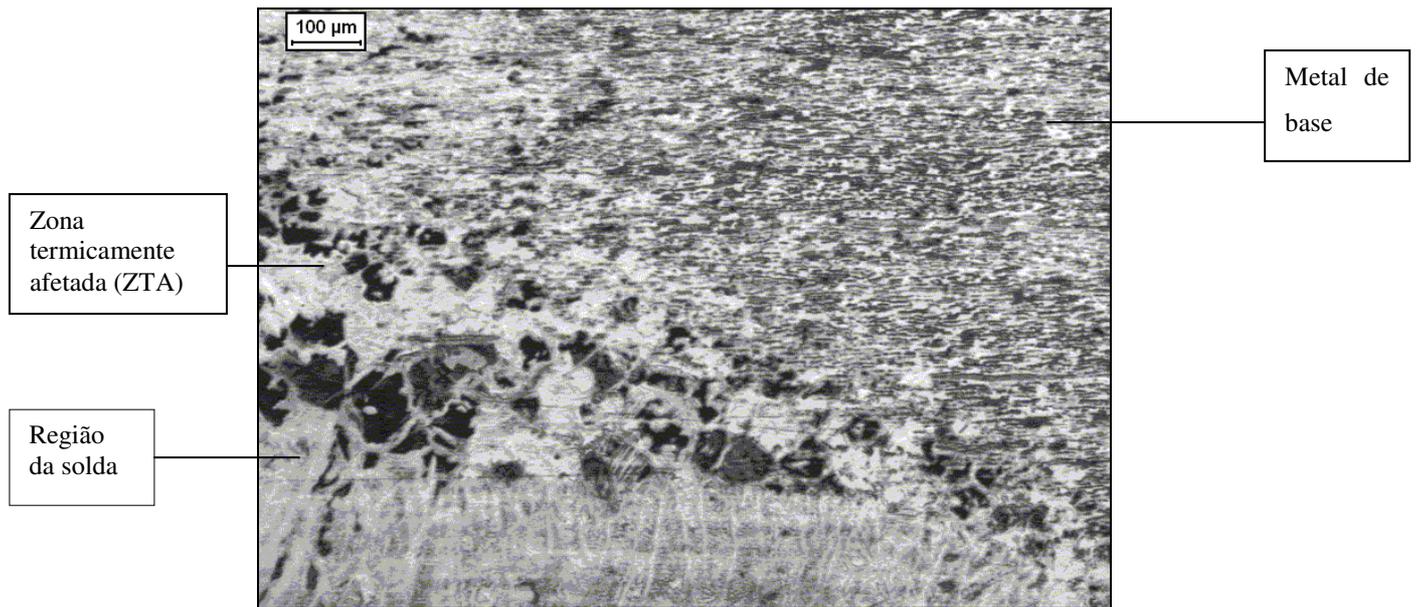


Figura 10- diferença entre os grãos em regiões soldada, termicamente afetada e do metal de base. Micrografia obtida no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI).

## 2.2. Soldagem: processo com eletrodo revestido ou arco elétrico (SMAW-Shielded Metal Arc Welding)

É um processo predominantemente manual que consiste em estabelecer um arco elétrico entre um eletrodo revestido e consumível com o material de base. A união se dá através do calor, de modo a fundir simultaneamente ambos os materiais (base e adição).

A proteção da solda é feita pelo revestimento do eletrodo, que ao se fundir gera uma camada de escória na superfície do cordão, isolando-o da atmosfera. A remoção desta acontece após o resfriamento da solda e é feita com a utilização de uma escova com fios de aço.

O processo possui a vantagem de ter baixo custo e de poder ser aplicado em todos os tipos de juntas e em todas as posições de soldagem, dependendo somente do revestimento. No entanto existem limitações como a baixa taxa de deposição (1 a 5kg/h) e a necessidade de remoção de escória.

Sua aplicação é típica em indústrias do petróleo e petroquímicas nos setores de calderarias, tubulações, estruturas e revetimentos, soldando a maioria dos metais e ligas [17].

## 2.3. Corrosão

As reações básicas da corrosão em meio aquoso são de natureza essencialmente eletroquímica, onde os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra. De uma maneira sucinta, este processo subdivide-se em três etapas: processo anódico (passagem dos íons para a solução), deslocamento de elétrons e íons (transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução), e *processo catódico* (recepção dos elétrons pelos íons ou moléculas da solução).<sup>[18]</sup>

Dentre os vários tipos de corrosão existentes, podem-se citar os mais importantes: *corrosão uniforme* (processo em que há perda uniforme ou regular da espessura do material); *corrosão alveolar e por pite* (ocorrem em pequenas áreas - os alvéolos são cavidades na superfície metálica, de fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro, enquanto os pites têm as mesmas características dos alvéolos, mas com profundidade maior que o diâmetro); *corrosão intergranular* (localizada entre os grãos da microestrutura); *corrosão transgranular*, (ocorre nos grãos da microestrutura); e *corrosão filiforme* (mais freqüente sob as películas de tintas ou outros revestimentos, em meios úmidos, e caracterizada pelo aspecto de filamentos que toma o produto da corrosão)<sup>[19]</sup>.

O presente trabalho apresenta um estudo mais aprofundado da corrosão por pite.

### 2.3.1. Corrosão por pite

A corrosão por pite é caracterizada por um ataque altamente localizado e se inicia em diferentes pontos da superfície de aços inoxidáveis passivos na presença de cloretos. Pode ser uma forma destrutiva de corrosão uma vez que causa perfuração do equipamento<sup>[14]</sup>.

O pite ocorre devido ao rompimento da película passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. O motivo deste tipo de corrosão ser de tamanha seriedade está no fato de que uma vez iniciado o pite, ele tem uma forte tendência a continuar seu crescimento uma vez que o pH no interior do pite se altera substancialmente no sentido ácido, dificultando a restituição da passivação inicial<sup>[19]</sup>.

A presença dos elementos de liga Cr, Mo e N favorecem a resistência a corrosão por pite dos aços inoxidáveis, de modo que quanto maior o teor dessas substâncias,

maior a resistência à corrosão do aço. O equivalente de resistência a pite ou PRE (*pitting resistance equivalent*) é a fórmula mais usada industrialmente. Trata-se de uma expressão simples que permite comparar, de maneira genérica, a resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis.

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (3)$$

Existem variações do PRE que utilizam fator 3 para o molibdênio e fatores entre 12,8 a 30 para o nitrogênio. Aços inoxidáveis que contêm tungstênio (W) devem adicionar à expressão um fator de 1,65 (%W).

Apesar da boa correlação entre as expressões do PRE e resultados de diversos ensaios de corrosão, tais expressões devem ser usadas qualitativamente, visando, somente, a estabelecer um ranking aproximado entre diferentes aços. No caso dos aços inoxidáveis dúplex, é necessário considerar a resistência à corrosão por pite das duas fases, já que há diferença dos teores de elementos de liga presentes na austenita e ferrita. Caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material <sup>[20]</sup>.

A tabela 1 compara valores do PRE de alguns tipos de aços inoxidáveis austeníticos e dúplex. Fazendo uma analogia à figura 14, pode-se dizer que os aços inoxidáveis dúplex, de um modo geral, são mais resistentes à corrosão, uma vez que o potencial necessário para que ocorra a quebra da película passiva tem valor maior.

AISI / UNS	%Cr	%Mo	%N	PRE	Microestrutura
304L	18	-	-	18	Austenita
316L	17	2,2	-	24	Austenita
S 32304	23	-	0,1	25	Dúplex
S 31803	22	3,1	0,2	35	Dúplex
S 32750	25	4	0,3	43	Dúplex

Tabela 1- Valores do PRE de alguns tipos de aços inoxidáveis <sup>[20]</sup>.

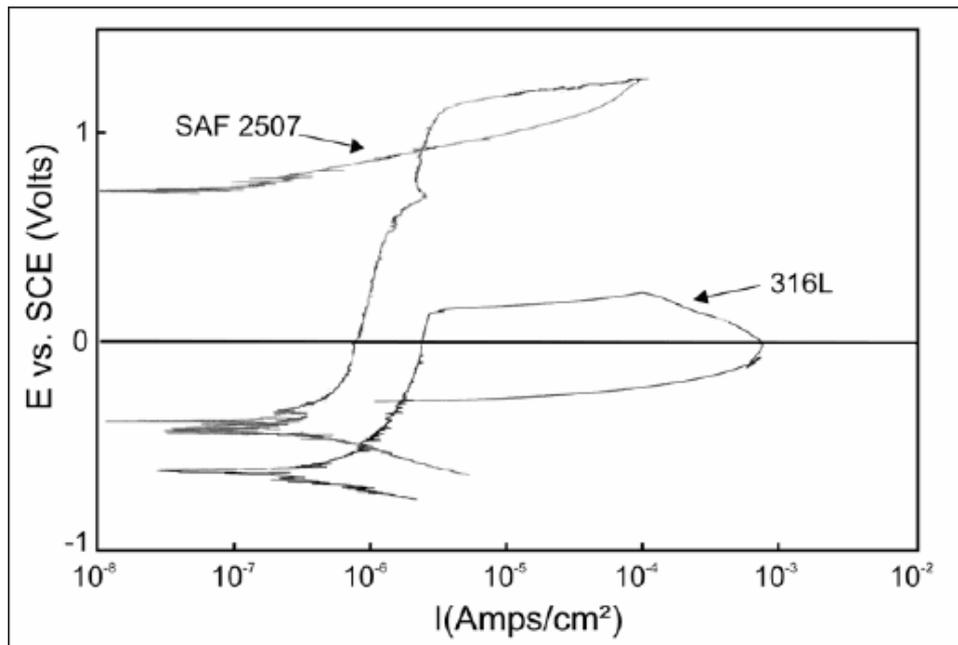


Figura 14 – Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF 2207) e 316L, obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min<sup>[20]</sup>.

#### 2.4. Técnicas eletroquímicas para caracterização da corrosão por pites

A polarização potenciodinâmica é a técnica usada para obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial. Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto), estabelecido ao imergir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão.

A figura 15 mostra o esquema de uma curva de polarização típica para o aço inoxidável, submetido a meio ácido. Na região catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão ( $E^*$ ), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ( $2H^+ + 2e = H_2$ ). Ao aumentar o potencial, ocorre a reversão de corrente, marcando o início do trecho anódico da curva. Este, subdividido em três partes - região ativa, passiva e transpassiva - representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada.

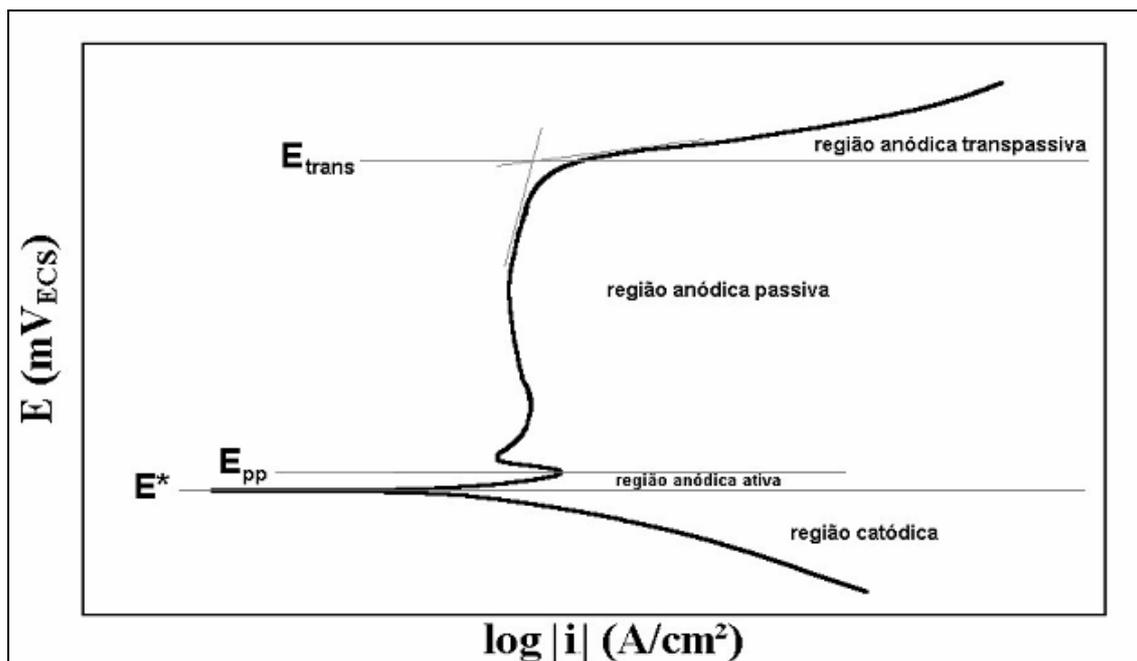
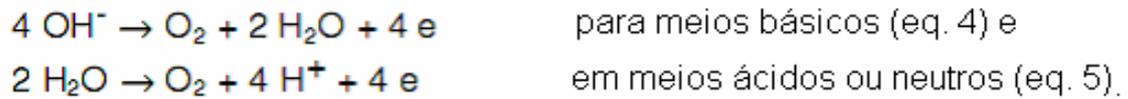


Figura 15- Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{pp}$ : potencial de início da passivação.  $E_{trans}$ : potencial de início da região anódica transpassiva<sup>[1]</sup>.

Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão. Em alguns metais, ao se atingir um máximo valor de corrente, devido à formação de películas aderentes ou estabilização de um equilíbrio, há uma redução da densidade de corrente. Este ponto marca o início da região anódica passiva, a qual, no caso dos aços inoxidáveis, ocorre a partir do potencial indicado por  $E_{pp}$ , e é caracterizado por baixa corrente e, portanto, baixa, ou praticamente nenhuma taxa de corrosão. Tal efeito só é possível pela formação da película passiva<sup>[1]</sup>. SEDRIKS<sup>[21]</sup> esquematiza um modelo de película passiva, mostrado na Figura 16: um filme de óxidos hidratados, de espessura próxima a de um gel, protege o metal do contato com a solução corrosiva. Quando ocorre a quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente a base de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo  $MOH^+$ ; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons  $H^+$ , e isto marca a regeneração da película passiva.

Quando ocorre a quebra da película passiva e a consequente passagem para a região anódica transpassiva ( $E_{trans}$ ), há um aumento na densidade de corrente causado pela desestabilização do equilíbrio ou da película passiva.

Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  podem se dissolver na forma de íons cromato  $\text{CrO}_4^{-2}$ . Pode ainda ocorrer a reação de evolução do oxigênio, de acordo com as reações <sup>[22]</sup>:



SEDRIKS <sup>[21]</sup> ainda afirma que uma das causas da quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, que podem substituir as moléculas da água nas regiões não recobertas (pontes  $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$ , mostradas na figura 16), criando complexos cloreto/metál, como segue na figura 17. Estes complexos são solúveis e facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando íons cloreto. É um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

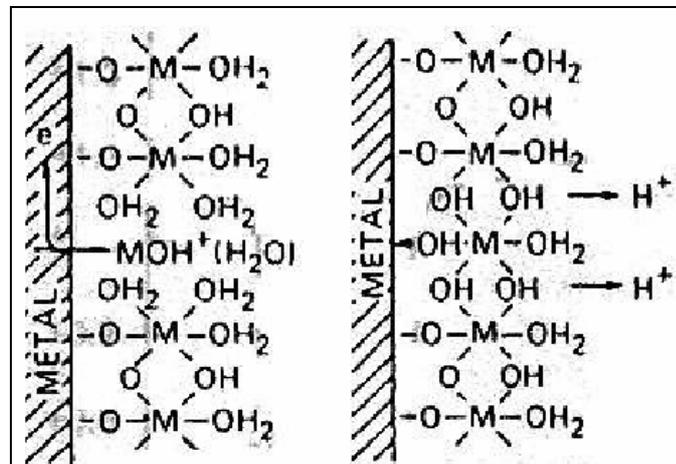


Figura 16- Modelo de película passiva e repassivação <sup>[21]</sup>.

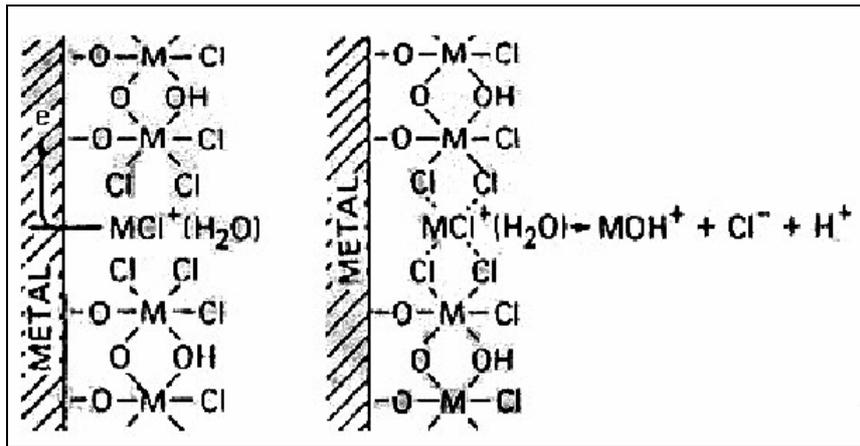


Figura 17- Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto<sup>[21]</sup>.

Na presença de íons agressivos e de baixa resistência do aço à corrosão, o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$  - potencial eletroquímico onde se inicia o aparecimento de pites) ocorre em valores inferiores ao potencial de início da região transpassiva. Assim, quanto mais elevado é o potencial de pite, maior é a resistência do material à formação de pites de corrosão.

O estudo mais aprofundado da corrosão localizada pode ser realizado através da análise de curvas de polarização cíclica do material, retratada na figura 18.

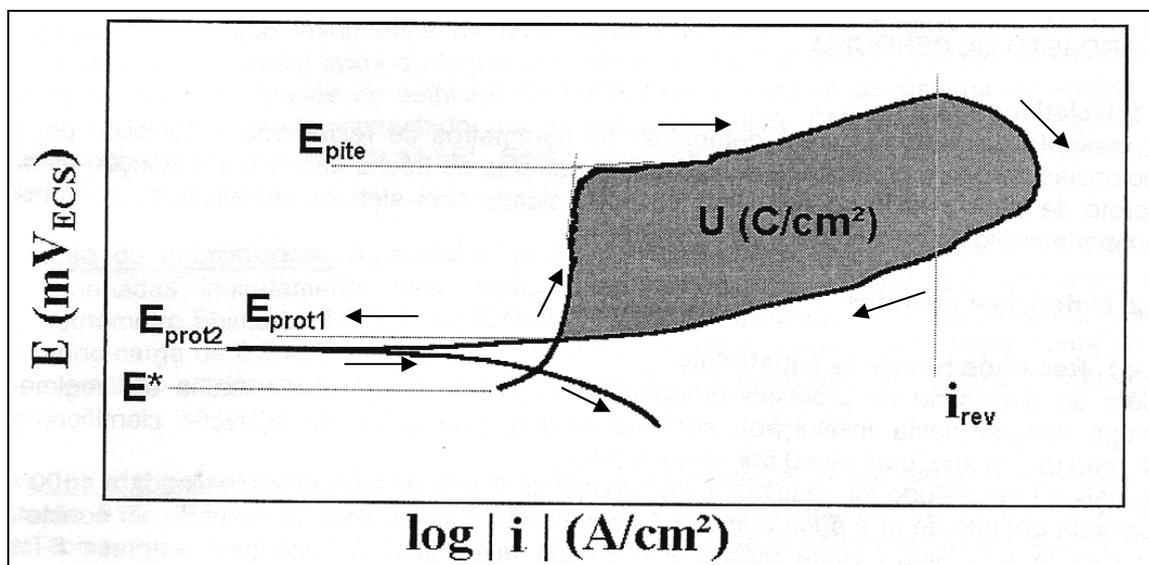


Figura 18- Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.  $E^*$ : potencial de corrosão.  $E_{\text{prot1}}$  e  $2$ : potencial de proteção.  $E_{\text{pite}}$ : potencial de pite.  $i_{\text{rev}}$ : densidade de corrente de reversão<sup>[1]</sup>.

O ensaio começa no potencia de corrosão ( $E^*$ ) e caminha no sentido das setas. O potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) representa a resistência do material ao início da corrosão.

Quando há formação de pites, a densidade de corrente sofre um brusco aumento causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva. A varredura de potencial é revertida no momento em que se atinge a densidade de corrente de reversão ( $i_p$ ) previamente determinada. No momento em que a curva descendente cruza com a curva original, tem-se o chamado potencial de proteção ( $E_{\text{prot1}}$ ), caracterizado por ser o patamar máximo de possibilidade de corrosão, ou seja, abaixo deste valor não existe quebra da película passiva ou sua não-regeneração. No entanto, alguns estudiosos consideram como o potencial de proteção o potencial de reversão de corrente para valores catódicos ( $E_{\text{prot2}}$ ) <sup>[1]</sup>. O presente trabalho utiliza como potencial de proteção o  $E_{\text{prot2}}$ , generalizando-o a  $E_{\text{prot}}$ .

Entre a reversão de varredura e o  $E_{\text{prot1}}$  ocorre a repassivação dos pites formados, logo, a área formada corresponde ao trabalho elétrico ( $U$ ) necessário à repassivação dos pites. Quanto maior esta área, menor será a resistência para a continuidade da corrosão por pite.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material em estudo

O material em estudo foi adquirido em forma de chapa de 3mm de espessura, laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçada. Sua composição química é mostrada na Tabela 2.

*Tabela 2. Composição química (% em massa) do material em estudo.*

ELEMENTO	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
% EM MASSA	22,48	5,74	3,2	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	Balanco

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Preparação dos corpos-de-prova

O material foi cortado em duas tiras de aproximadamente 40 mm de largura e 800 mm de comprimento, este paralelo ao sentido de laminação. Em seguida, essa chapa foi dividida em 4 pedaços de 200 mm cada uma, para que apenas um eletrodo pudesse unir as duas chapas, evitando assim vazios na junta soldada. O processo utilizado foi eletrodo revestido. Após a soldagem, o material foi novamente cortado em pequenos tamanhos, apropriados para serem embutidos.

As amostras da chapa solubilizada e do cordão de solda foram embutidas em baquelite, uma resina termofixa de cura a quente.

Os corpos-de-prova sofreram lixamento com granulometrias 200, 300 e 500 *mesh*, para depois serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6µm, 3µm e como etapa final suspensão de sílica.

##### 3.2.2. Soldagem da chapa

A chapa de aço inoxidável duplex foi soldada pelo processo de eletrodo revestido. Para tanto, foi utilizado o eletrodo *Bohler Fox CN 22/9 N* de 2,5mm de diâmetro, cedido pela empresa BTW – Böhler Thyssen Técnica de Soldagem Ltda. A

composição química do eletrodo é dada na tabela 3. Como indicado pelo fabricante, levou-se o eletrodo ao forno por um período de 2 horas a uma temperatura de 300°C, a fim de que fosse retirada toda a umidade do revestimento.

A soldagem aconteceu no laboratório de soldagem do Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM) do Centro Universitário da FEI – Fundação Educacional Inaciana, com a máquina Invertec V250-Se. Foi realizado pelo aluno de Engenharia Mecânica Paulo Melo Modenezi, que conduz trabalho de iniciação científica sobre tenacidade desta junta soldada. A máquina operou em corrente contínua e polaridade inversa, e com uma corrente de 70 A.

*Tabela 3- Composição química do eletrodo utilizado.*

ELEMENTO	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ni
% EM MASSA	0,03	0,8	0,9	22,6	9	3,1	0,17

### 3.2.3. Ensaio de Polarização Cíclica

Foram embutidas 24 amostras, das quais 12 pertenciam à parte solubilizada da chapa (ou metal base) e outras 12 continham o cordão de solda, a zona termicamente afetada (ZTA) e o metal base.

Após o lixamento e polimento, os corpos de prova receberam rosca M3 para se obter contato elétrico, através de uma haste de fixação, entre o metal na solução do ensaio de polarização cíclica e o circuito do potenciostato. Os ensaios foram realizados no Centro de Laboratórios Químicos da FEI, com o auxílio do potenciostato AUTOLAB20. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e como contra-eletrodo uma barra de platina com área exposta de pelo menos 3 vezes à do eletrodo de trabalho, constituído pelas amostras polidas.

Após isso, as amostras foram submetidas ao processo da polarização cíclica. Neste, inicialmente imergiu-se os corpos de prova em solução 0,6M de cloreto de sódio – NaCl (preparada com reagente padrão analítico e água destilada desionizada). Na figura 19 é possível a observação da amostra submetida ao processo de polarização. Iniciou-se o ensaio 5 minutos após a imersão, partindo-se do potencial de circuito aberto (adotado como potencial de corrosão,  $E^*$ ), com velocidade de varredura de 1mV/s, revertendo o sentido quando a densidade de corrente anódica atingisse  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

Após o término da polarização, a amostra foi lavada com água destilada e deionizada, sendo então seca com álcool etílico e jato de ar quente para posterior análise micrográfica.

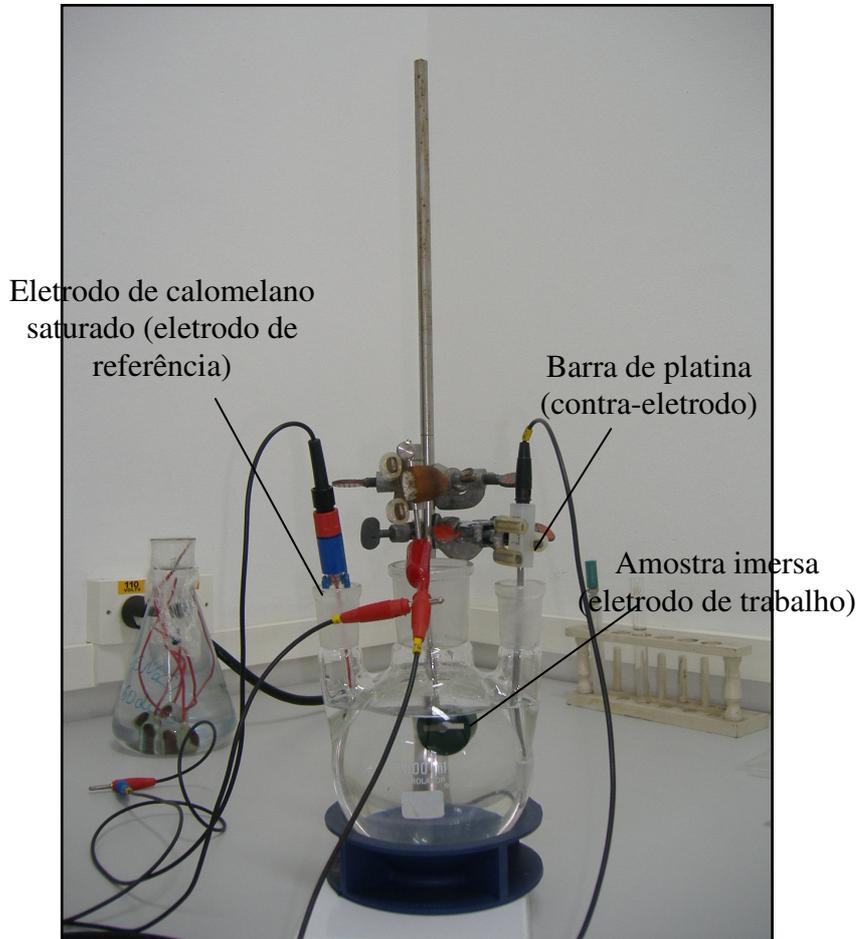


Figura 19- Esquema de montagem do aparato do potenciostato. É possível a observação da amostra submersa na solução de NaCl e dos eletrodos.

### 3.3. Caracterização Microestrutural

Em uma primeira análise, foi utilizado o ataque metalográfico *Behara Modificado* para a diferenciação das fases ferrita e austenita. Tal ataque trata da dissolução de 2g de bifluoreto de potássio e 1g de metabissulfito de amônio em solução composta por 20mL de ácido clorídrico e 80mL de água destilada e deionizada. As amostras foram mergulhadas no reativo por um período de aproximadamente 15 segundos, e em seguida foram submetidas à água corrente, para interrupção da ação do agressor. Com a superfície seca através da evaporação do álcool etílico, processo

agilizado com o auxílio de um jato de ar quente, foi possível a observação das fases presentes.

Utilizando o microscópio óptico *Leica DMLM* do Centro de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI), foram obtidas as imagens da superfície da chapa de aço.

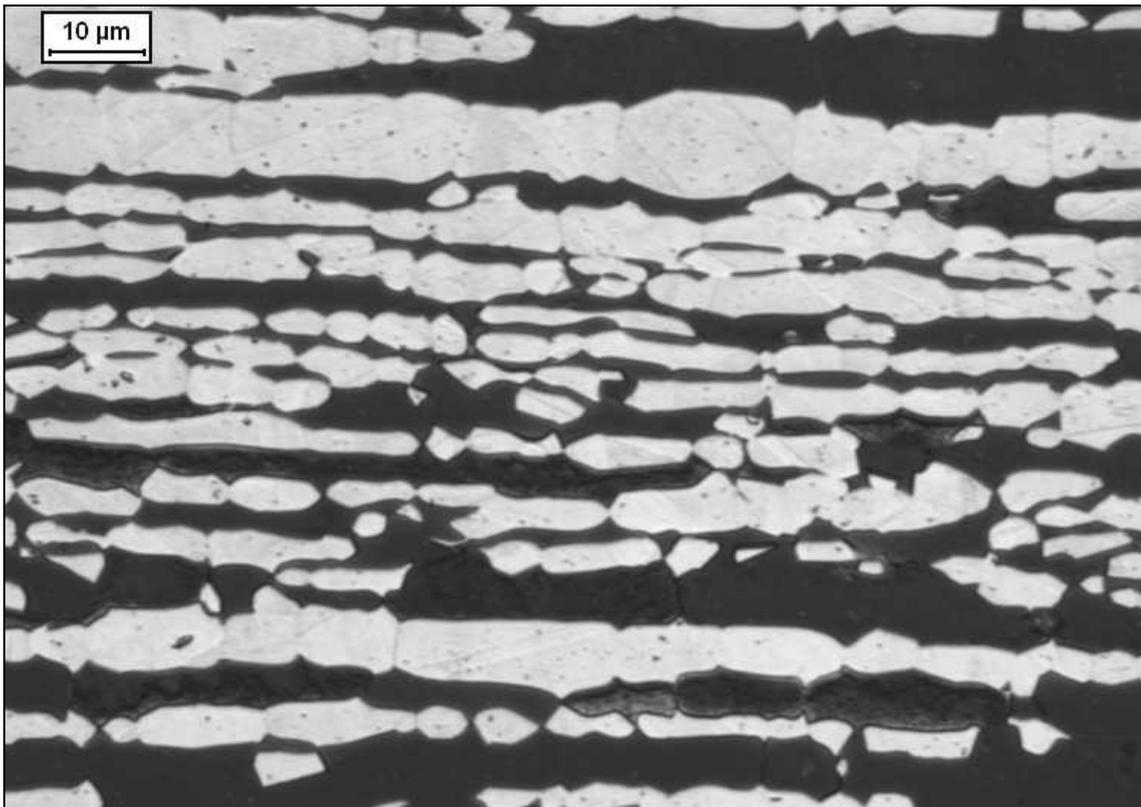
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Microscopia óptica

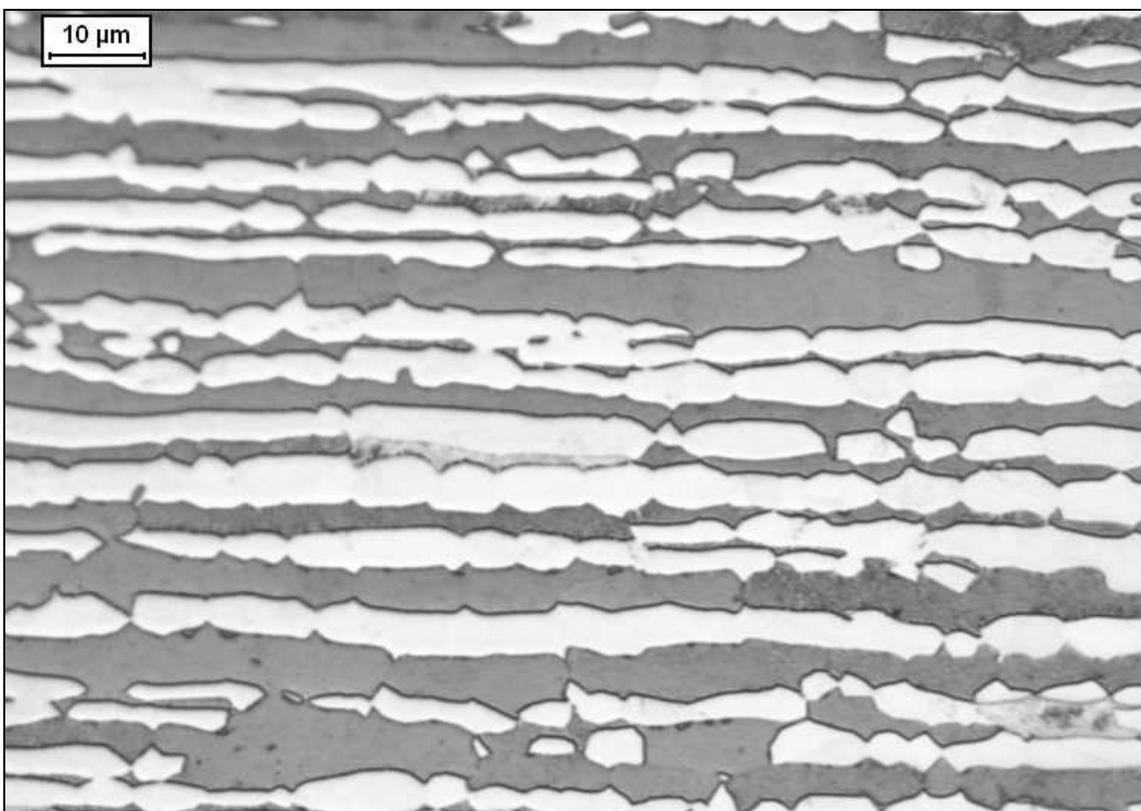
Com a utilização do microscópio Leica, e após a realização do ataque por *Behara* modificado, foi possível observar as microestruturas das seções da chapa de aço, apresentadas nas Micrografias 1 a 5. Em resumo, pode-se dizer que as micrografias 1 e 2 referem-se ao corte longitudinal da chapa, enquanto os cortes representados em 3 e 4 mostram a chapa em sua superfície transversal.

Na micrografia 1 é possível observar defeitos de macla presente na fase austenita (mais clara). Observa-se também que os grãos são alongados e possuem um alinhamento horizontal. Já nas micrografias 3 e 4, os grãos aparentam dispor-se mais aleatoriamente na superfície, seguindo uma linha horizontal, porém, um pouco mais dispersos. Também são menos alongados em comparação aos da micrografia 1 e 2.

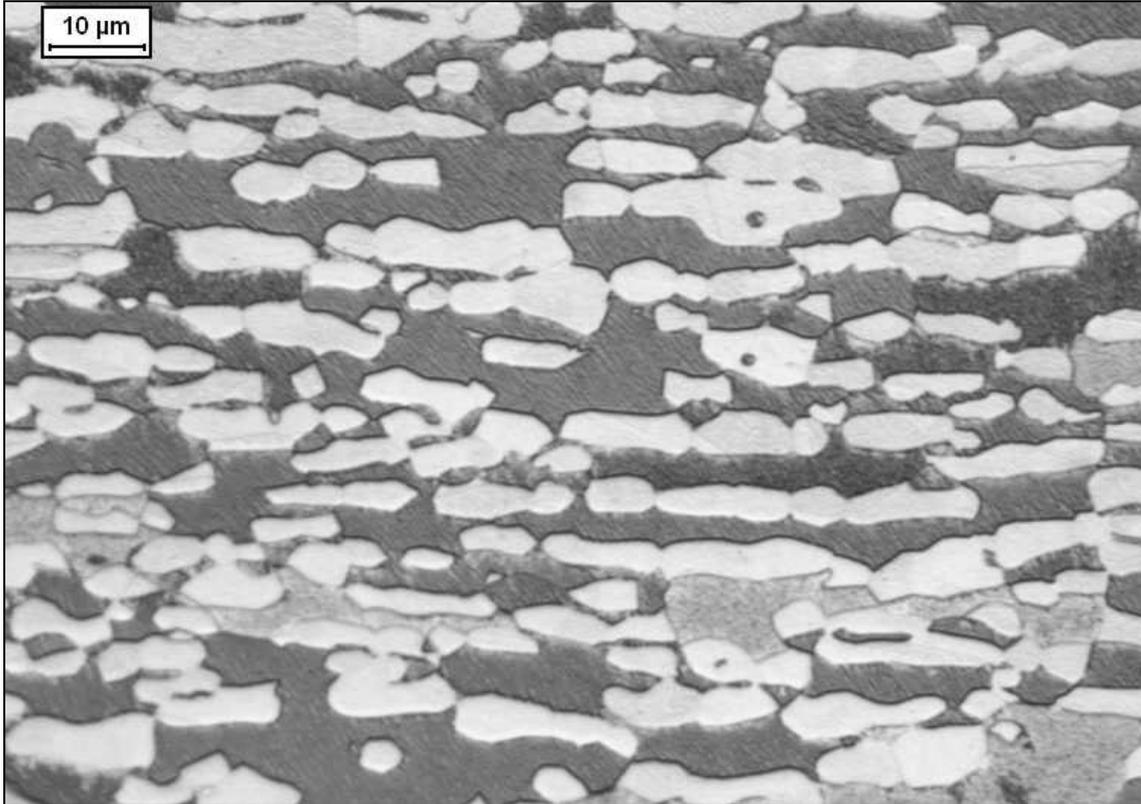
A micrografia 5 trata da vista do topo da chapa. Observa-se que os grãos possuem tamanhos grandes, e isso ocorre devido à chapa ter sido laminada, processo que comprime os grãos no sentido da espessura, mas acaba por alargá-los, nos sentidos longitudinais e transversais à direção de laminação, porém com maior alargamento na seção longitudinal.



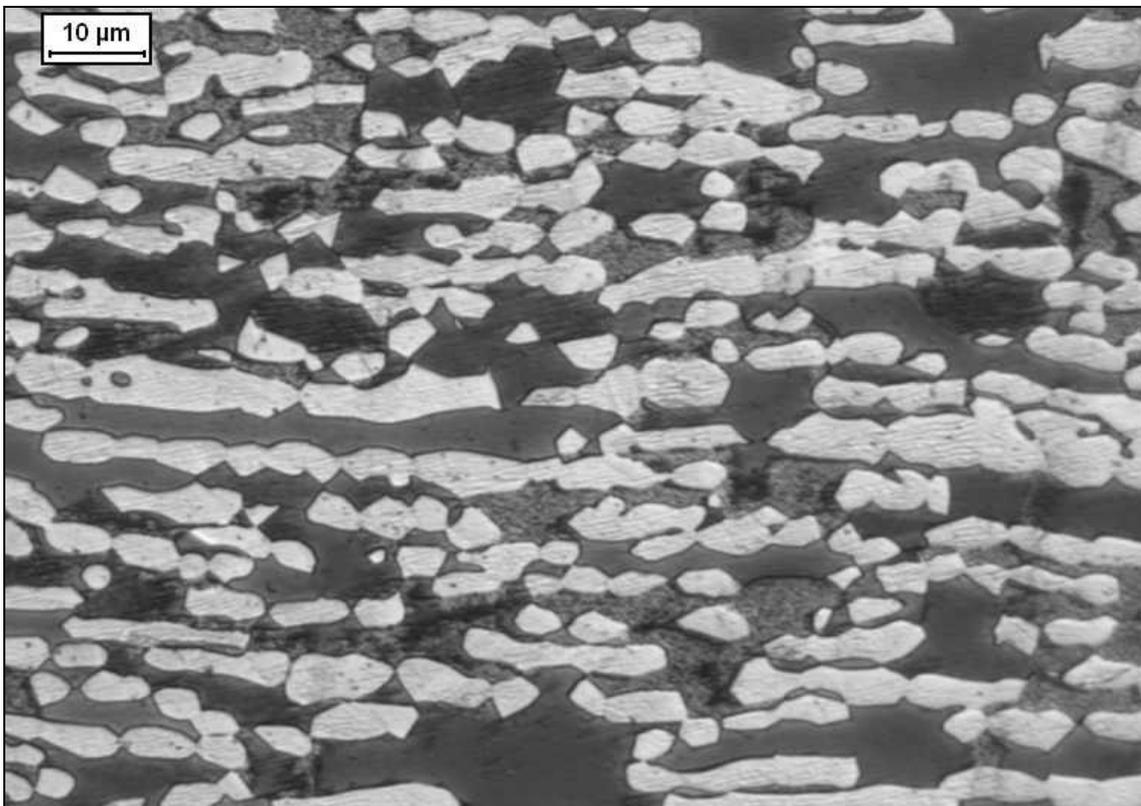
*Micrografia 1- Austenita (cinza) e ferrita (escura). Corte longitudinal da chapa.*



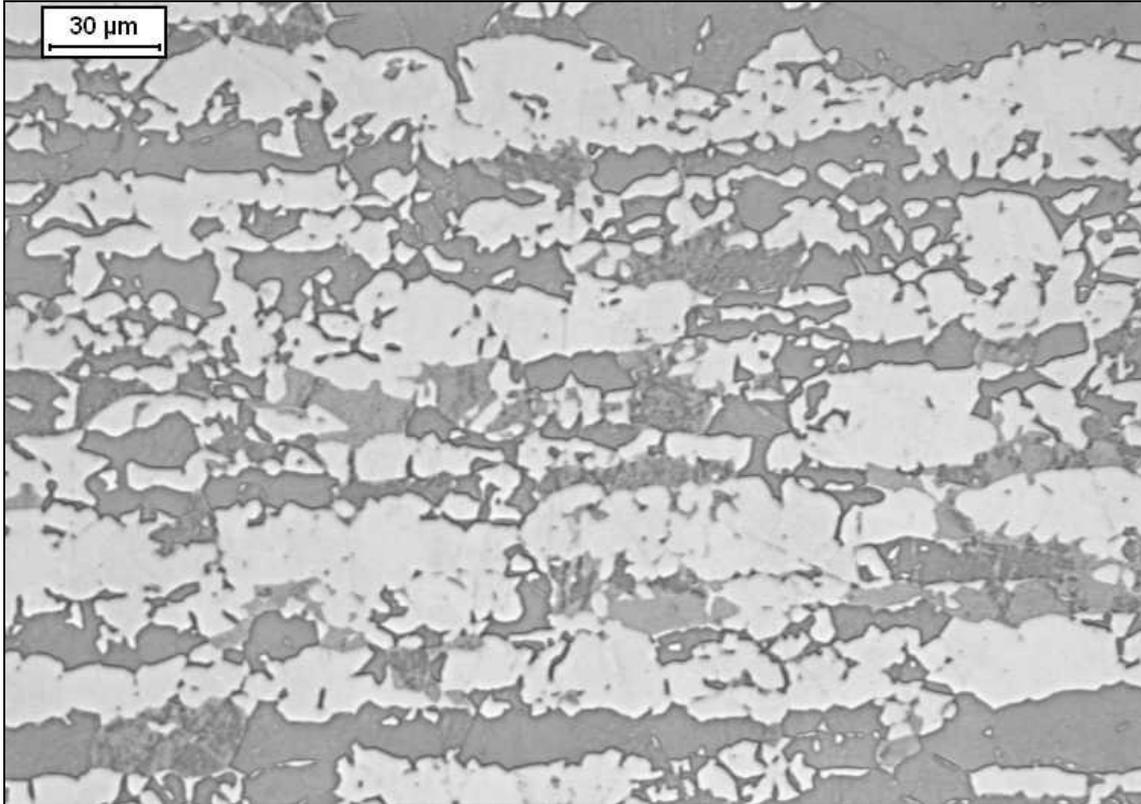
*Micrografia 2- Austenita (cinza) e ferrita (escura). Corte longitudinal da chapa.*



*Micrografia 3 Austenita (cinza) e ferrita (escura). Corte transversal da chapa.*



*Micrografia 4- Austenita (cinza) e ferrita (escura). Corte transversal da chapa.*



*Micrografia 5- Austenita (cinza) e ferrita (escura). Corte do topo da chapa.*

#### 4.2. Ensaios de Polarização Cíclica

Após a realização dos testes de polarização cíclica nas 24 amostras, foram obtidos os gráficos que seguem, sendo que os gráficos de 1 a 12 correspondem aos ensaios das amostras do metal de base, e os gráficos de 13 a 24 às amostras soldadas.

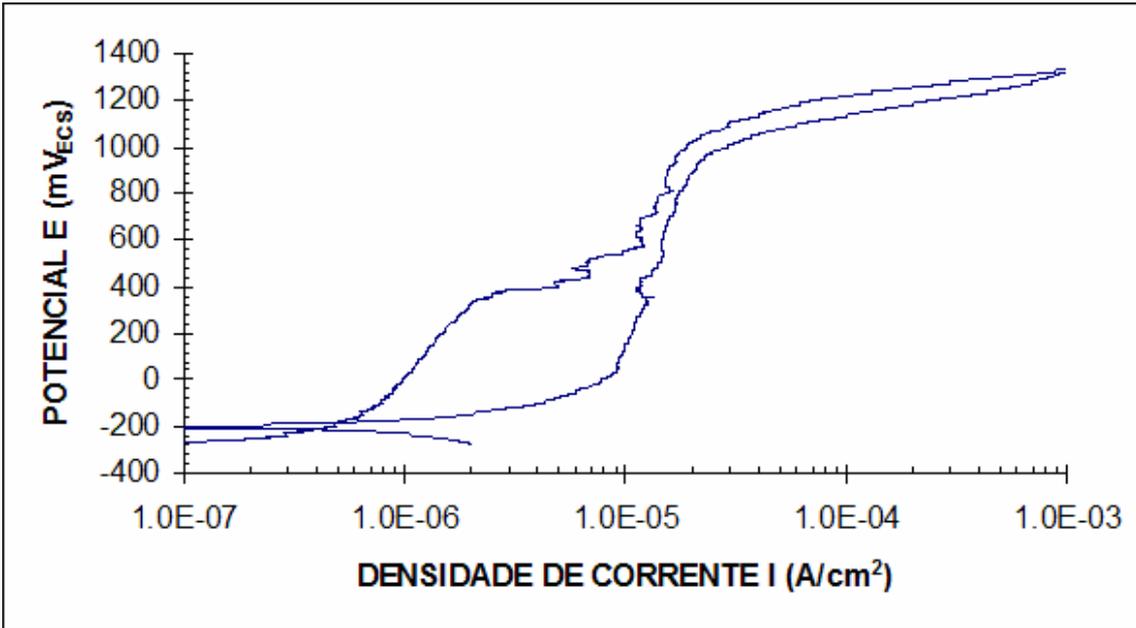


Gráfico 1-Curva de polarização da amostra do metal de base 1.

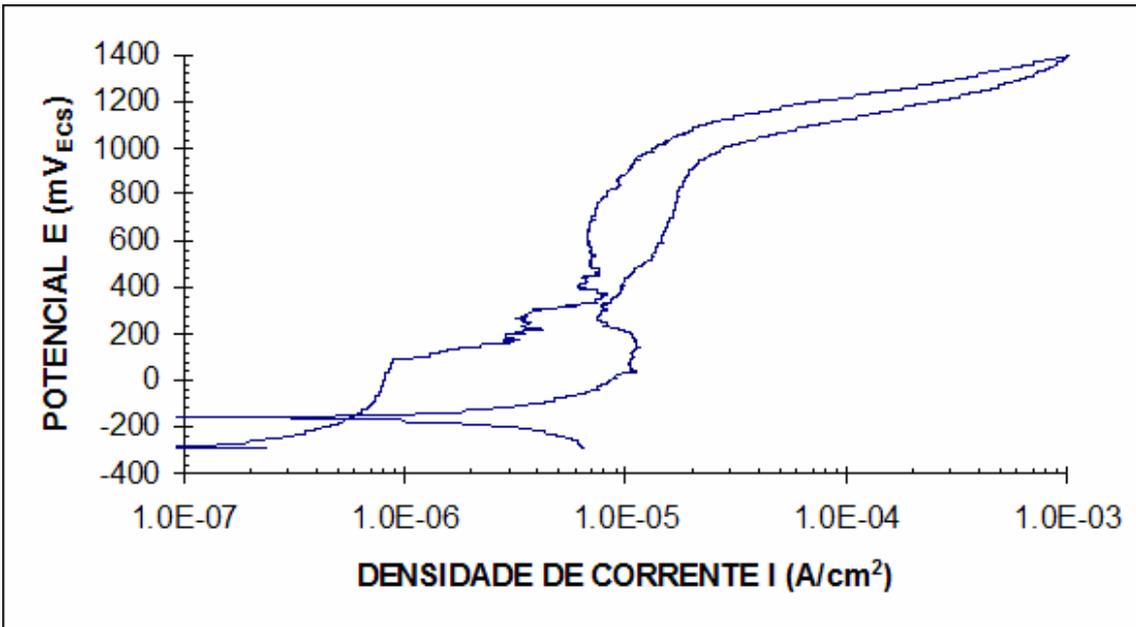


Gráfico 2- Curva de polarização da amostra do metal de base 2.

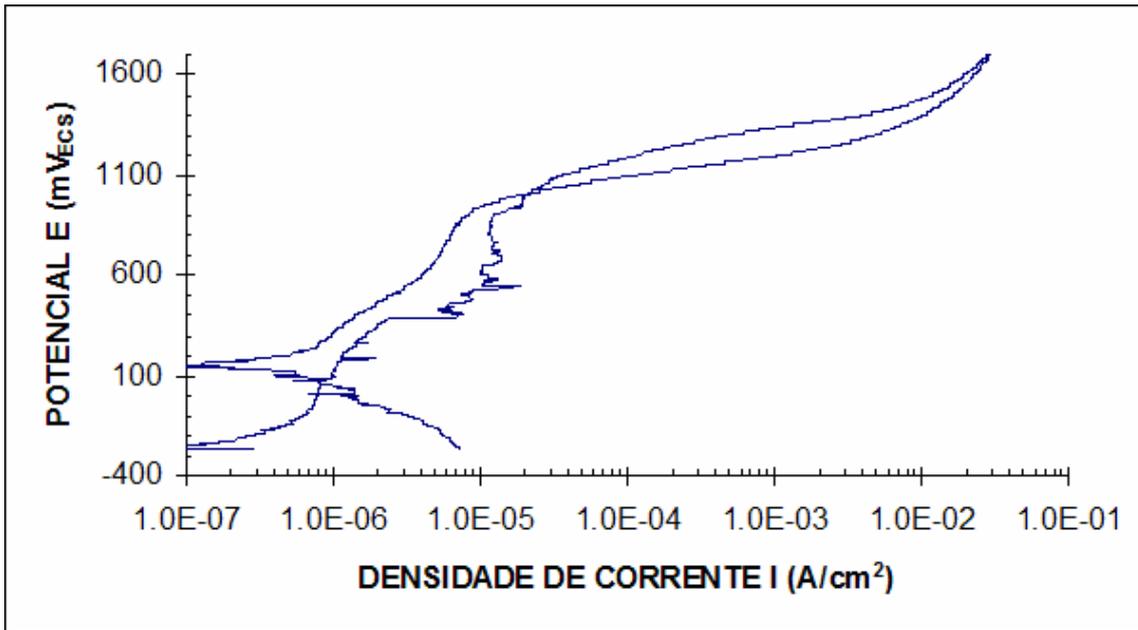


Gráfico 3- Curva de polarização da amostra do metal de base 3.

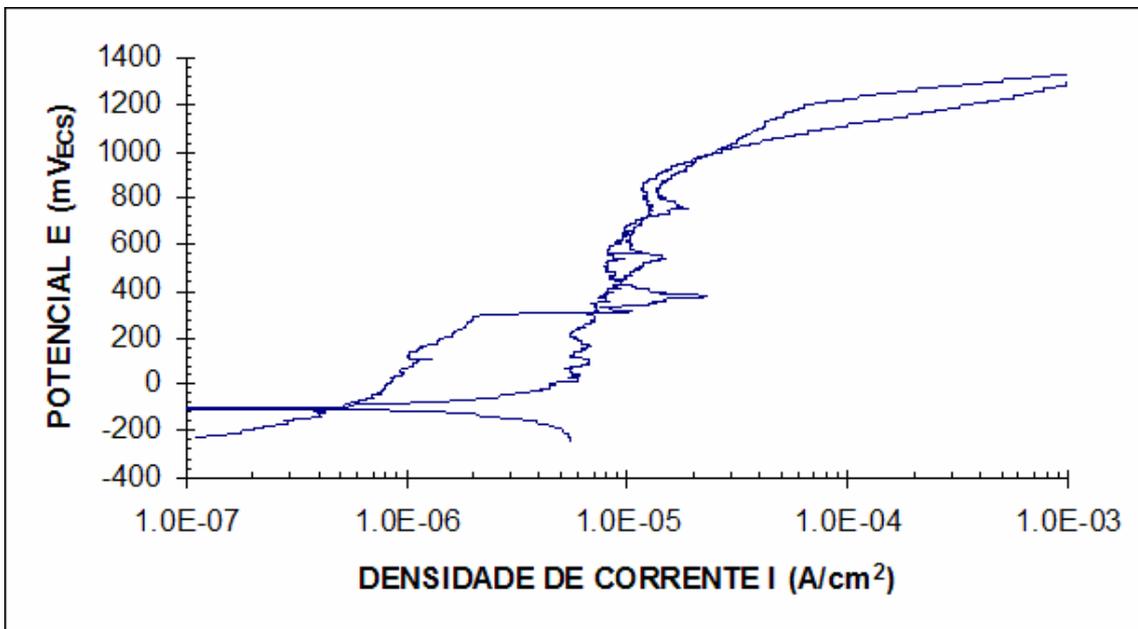


Gráfico 4- Curva de polarização da amostra do metal de base 4.

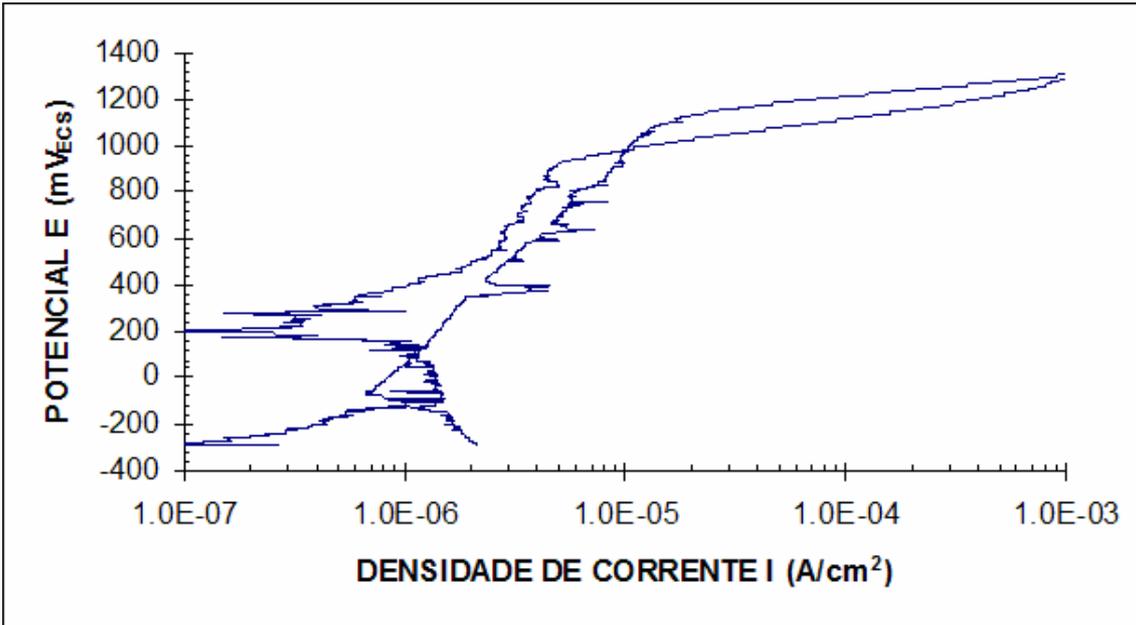


Gráfico 5- Curva de polarização da amostra do metal de base 5.

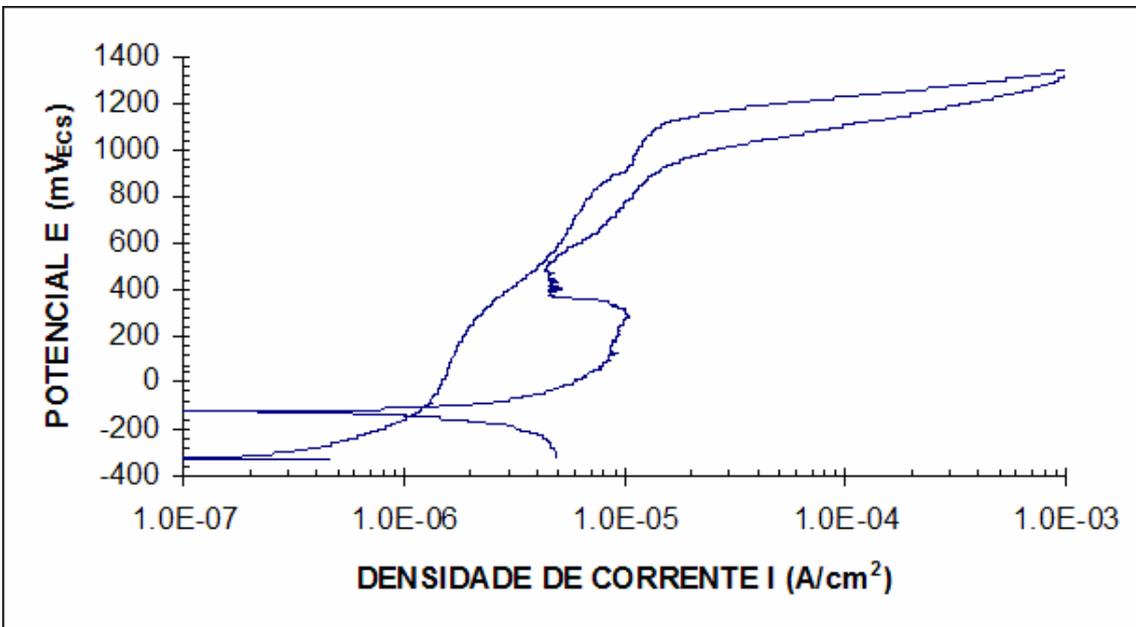


Gráfico 6- Curva de polarização da amostra do metal de base 6.

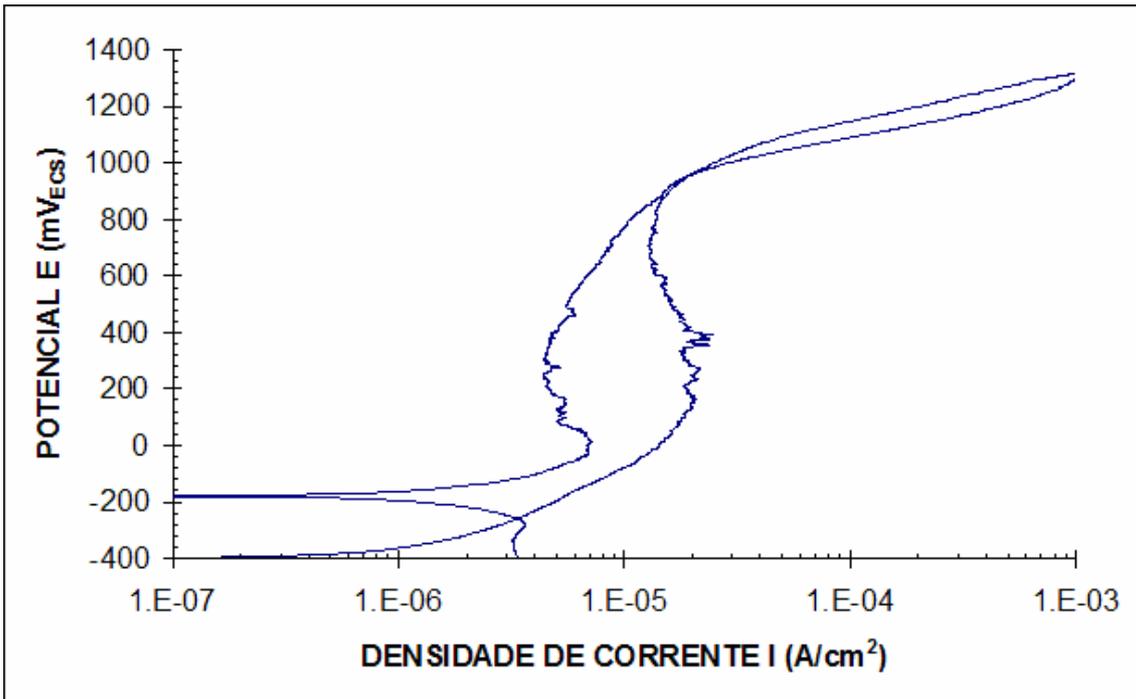


Gráfico 7- Curva de polarização da amostra do metal de base 7.

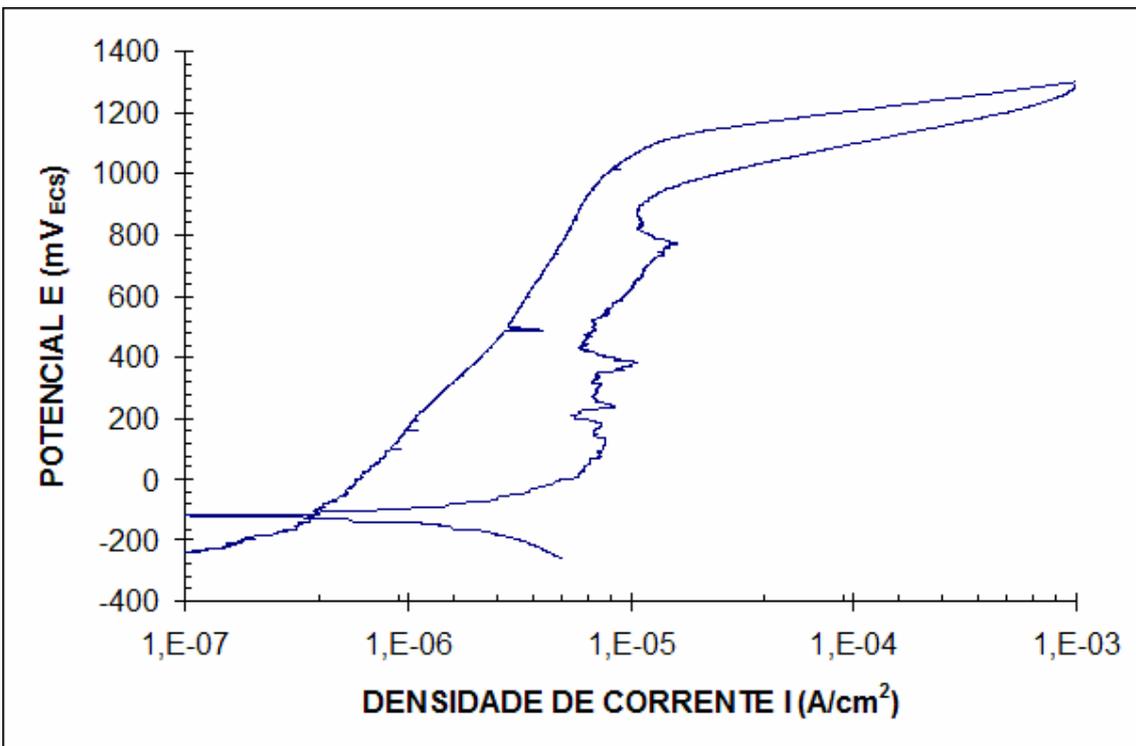


Gráfico 8- Curva de polarização da amostra do metal de base 8.

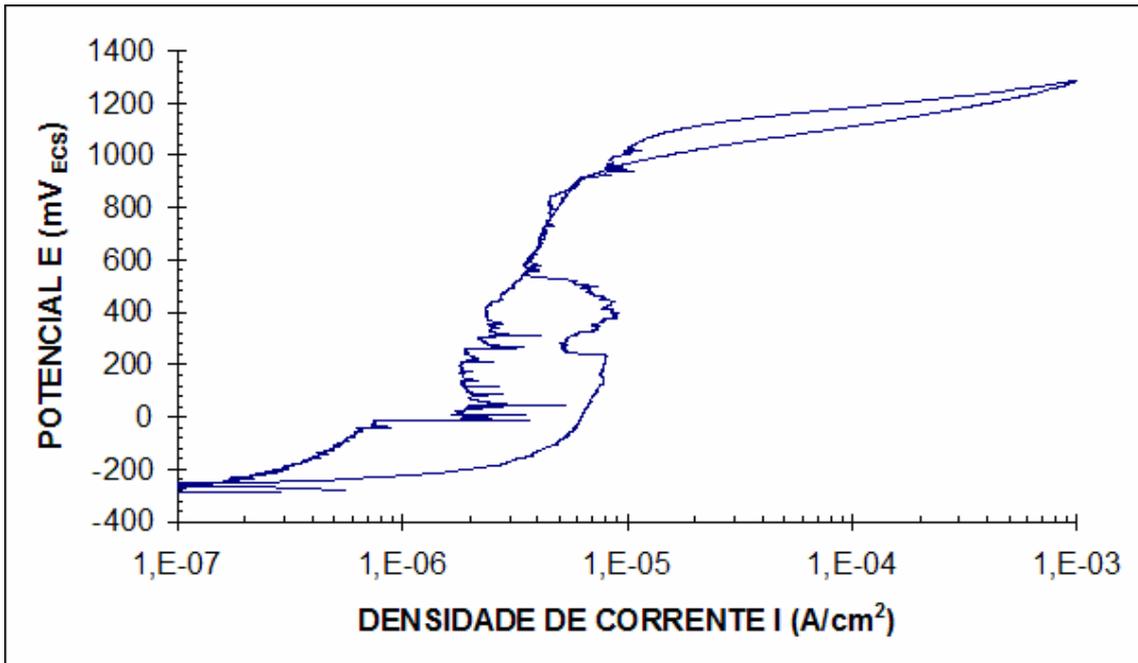


Gráfico 9- Curva de polarização da amostra do metal de base 9.

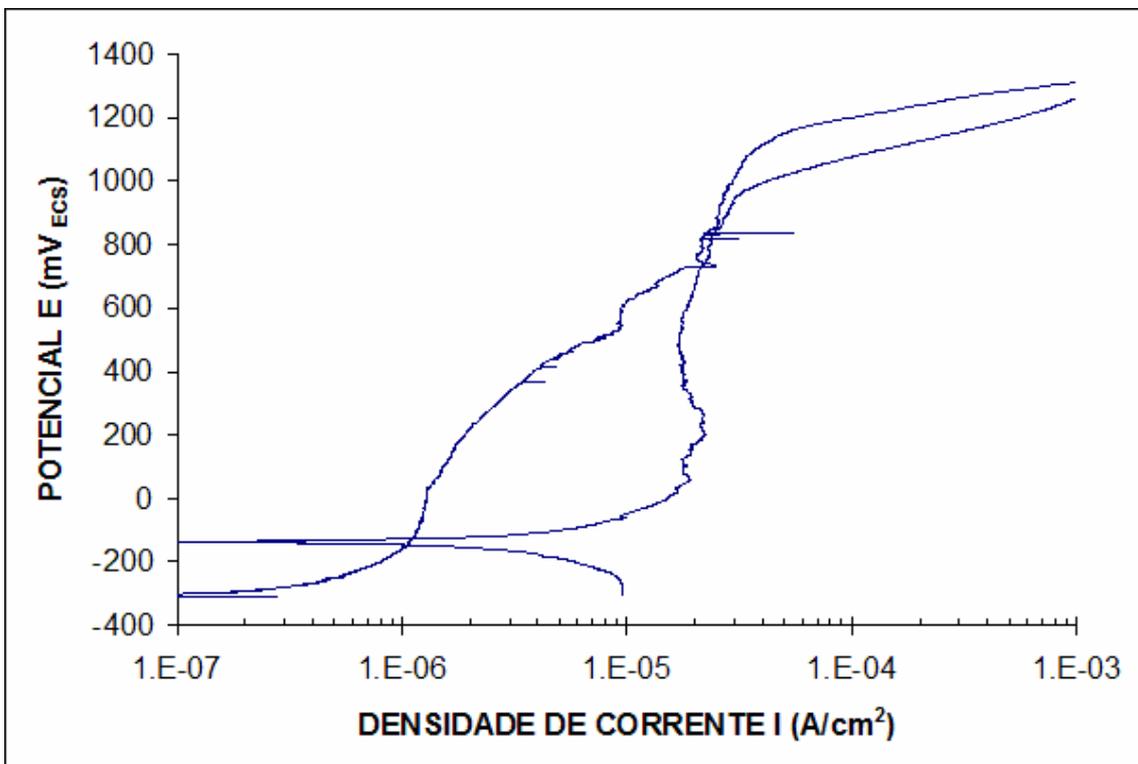


Gráfico 10- Curva de polarização da amostra do metal de base 10.

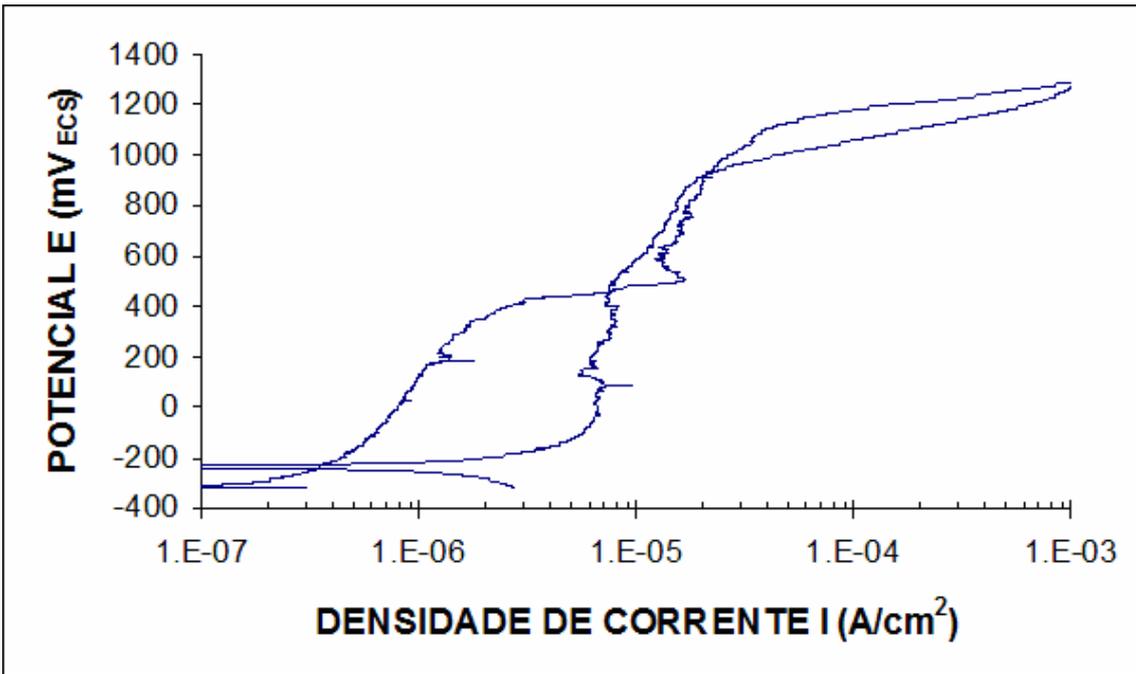


Gráfico 11- Curva de polarização da amostra do metal de base 11.

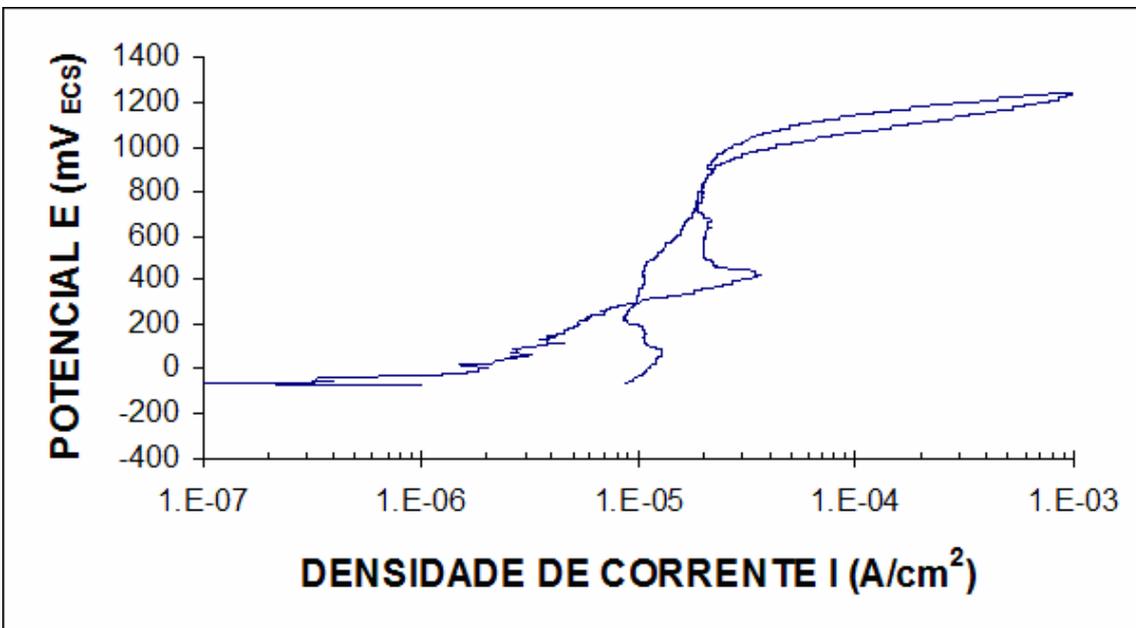


Gráfico 12- Curva de polarização da amostra do metal de base 12.

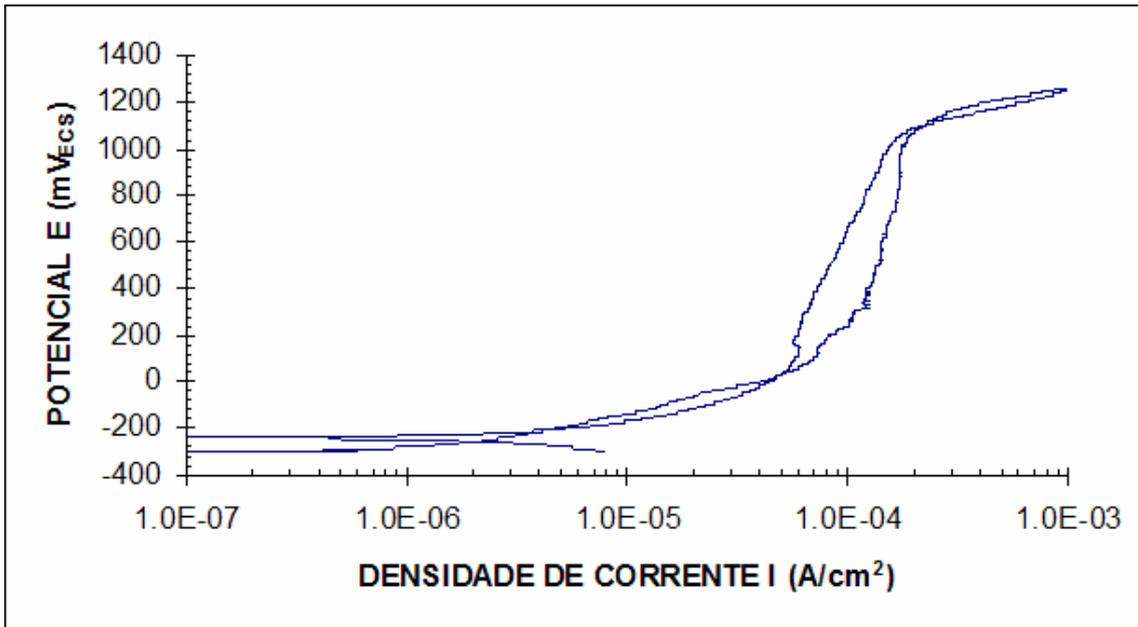


Gráfico 13-Curva de polarização da amostra soldada 1.

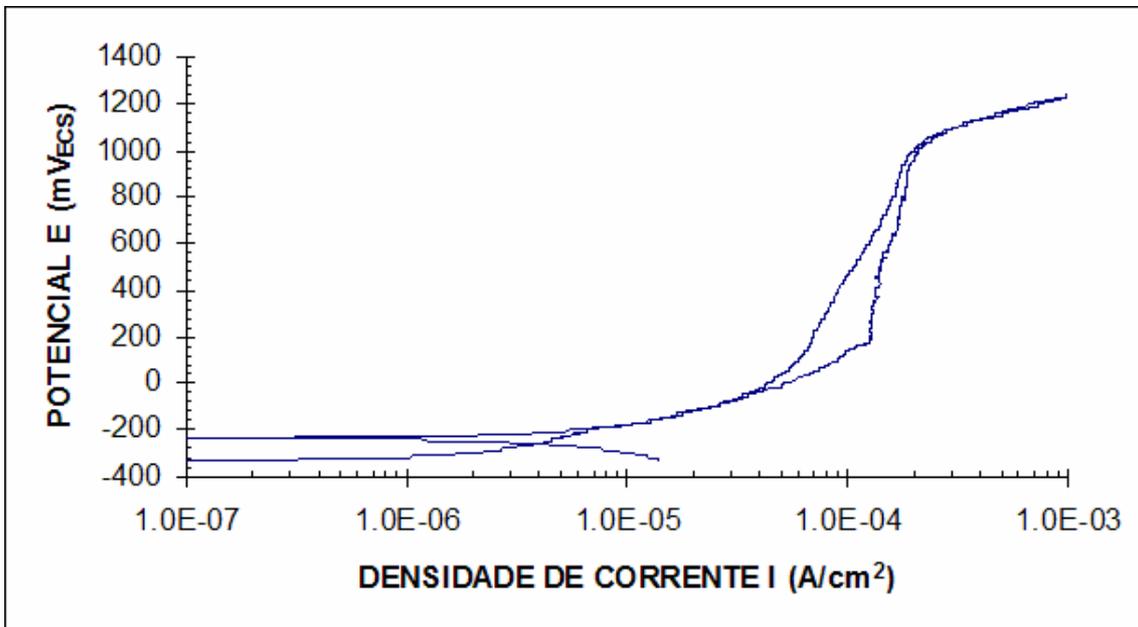


Gráfico 14- Curva de polarização da amostra soldada 2.

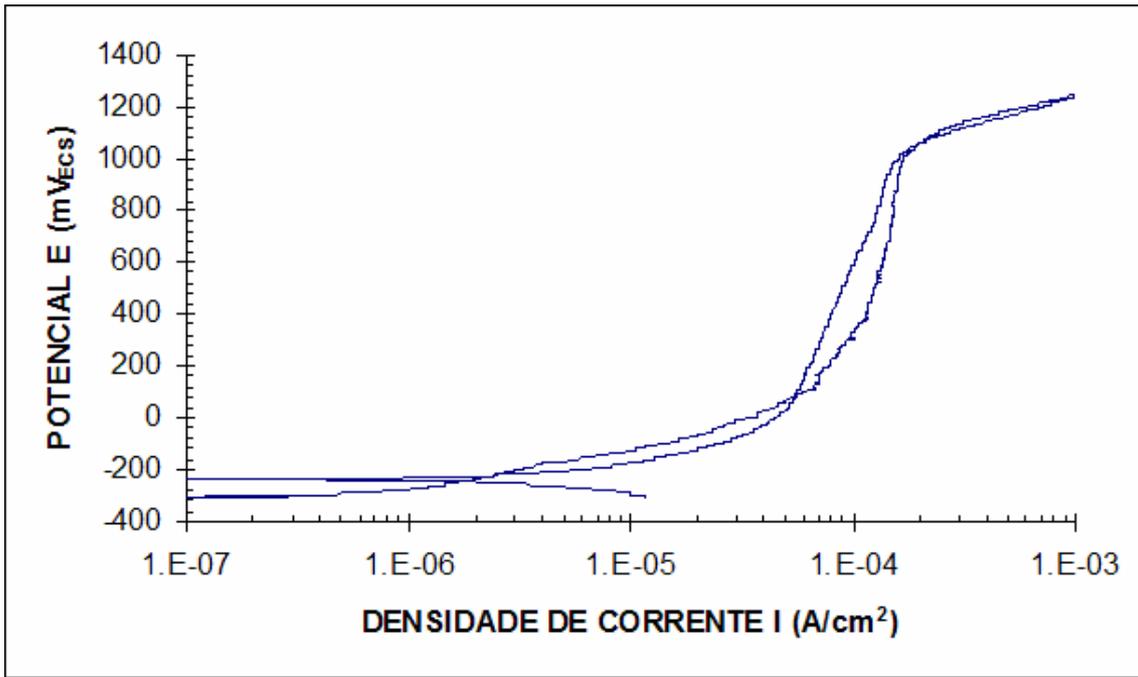


Gráfico 15- Curva de polarização da amostra soldada 3.

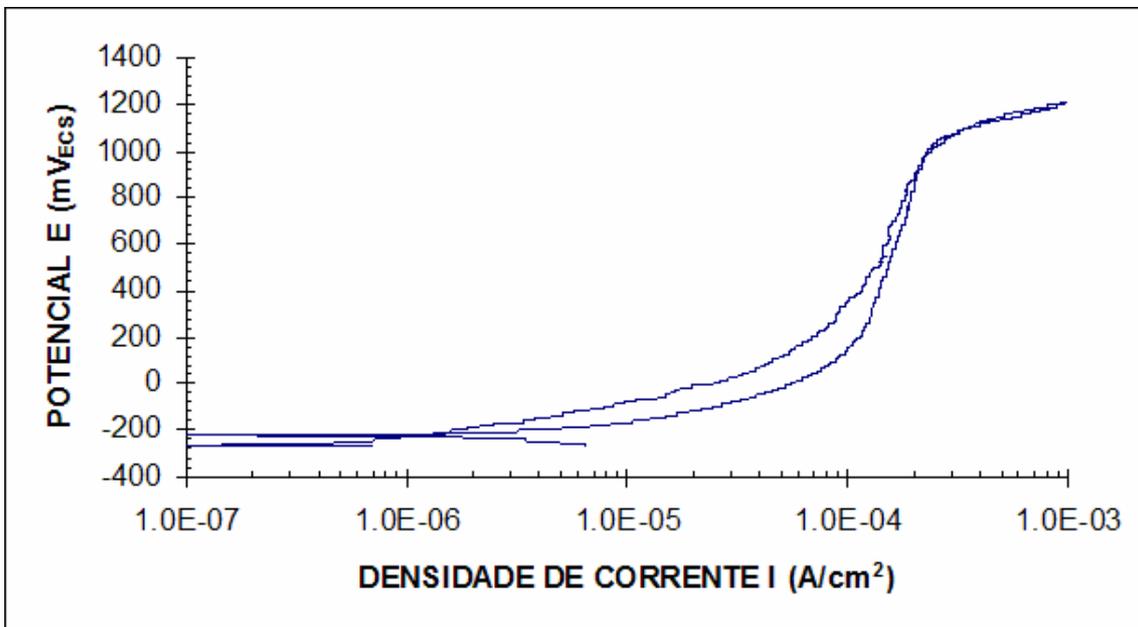


Gráfico 16- Curva de polarização da amostra soldada 4.

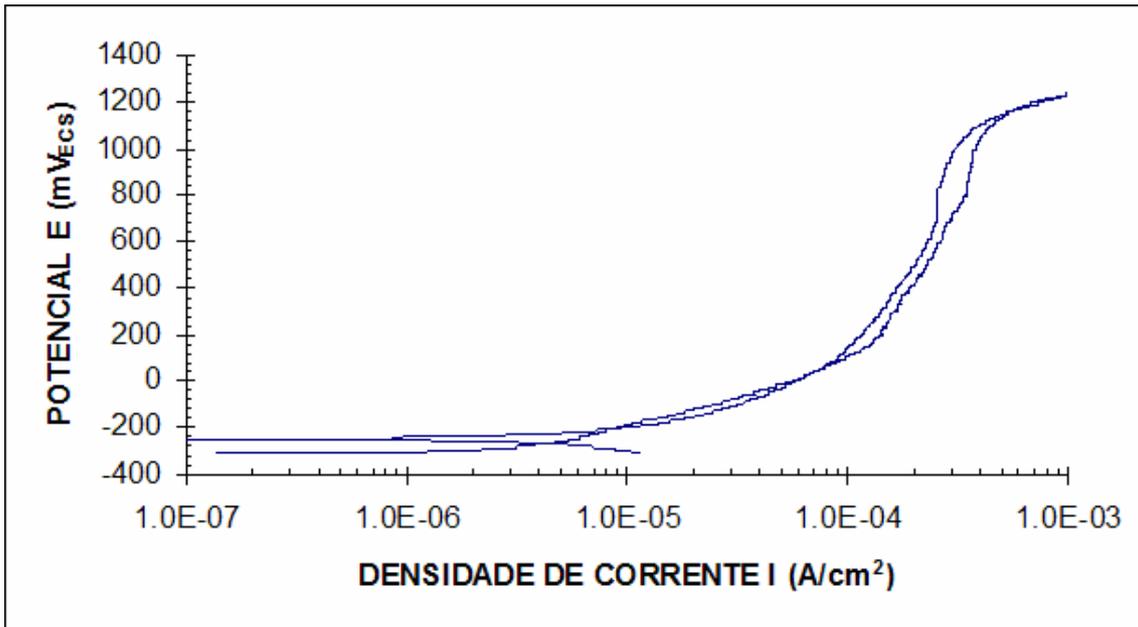


Gráfico 17- Curva de polarização da amostra soldada 5.

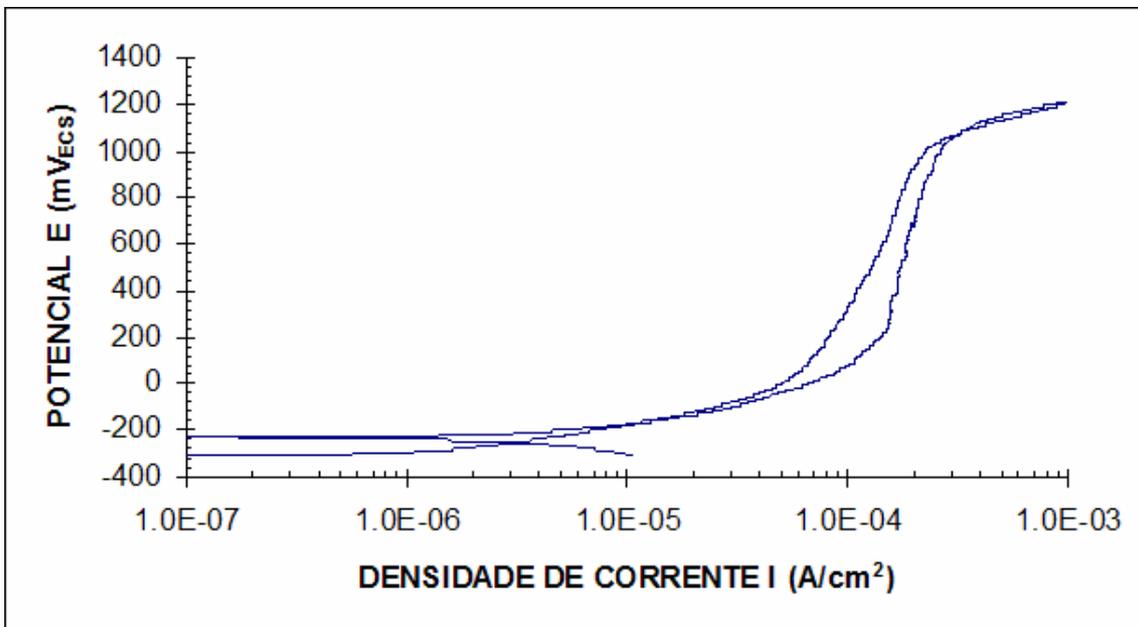


Gráfico 18- Curva de polarização da amostra soldada 6.

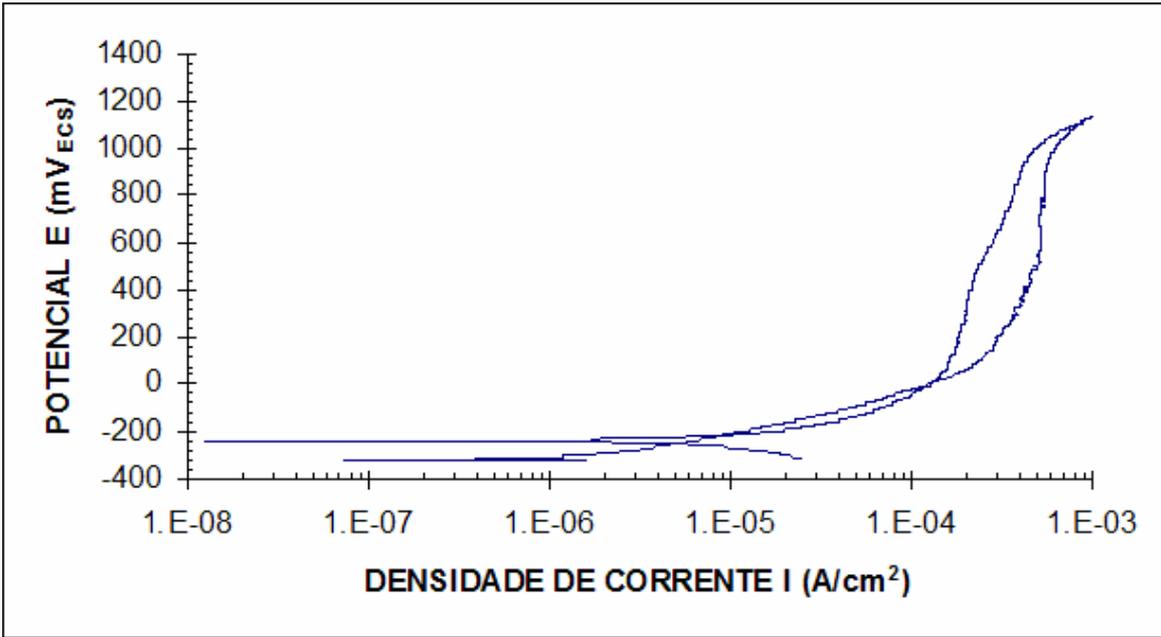


Gráfico 19- Curva de polarização da amostra soldada 7.

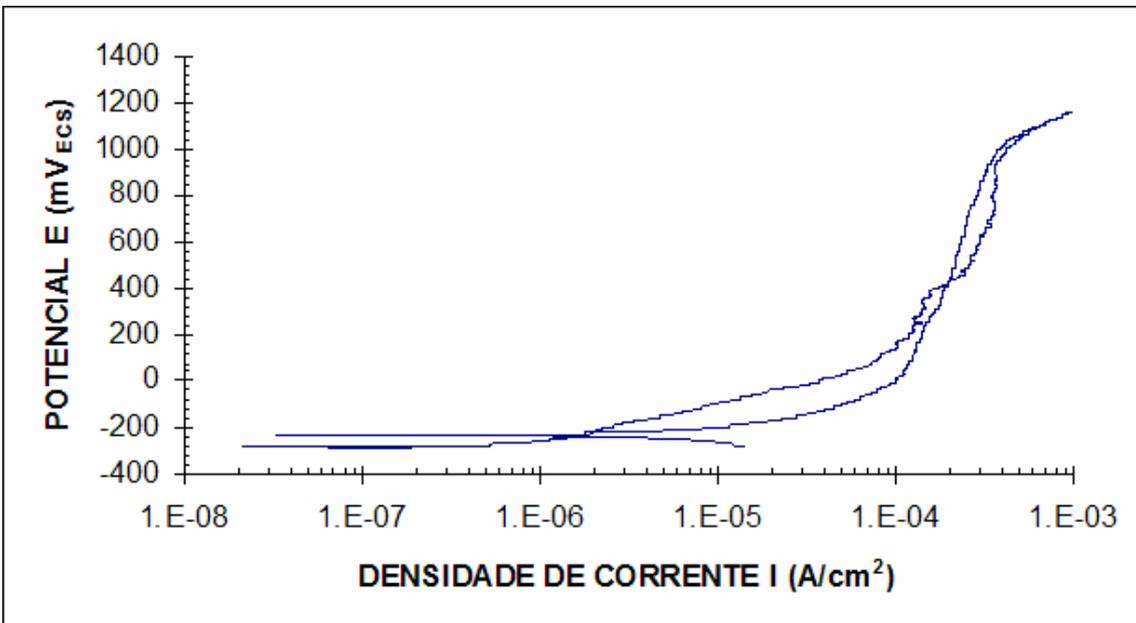


Gráfico 20- Curva de polarização da amostra soldada 8.

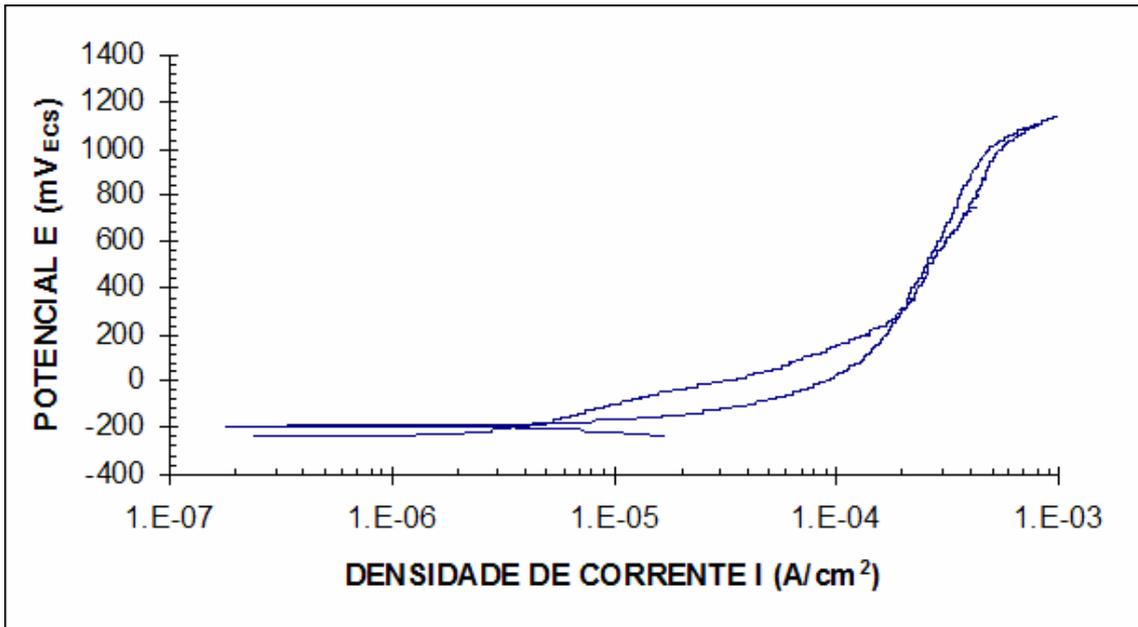


Gráfico 21- Curva de polarização da amostra soldada 9.

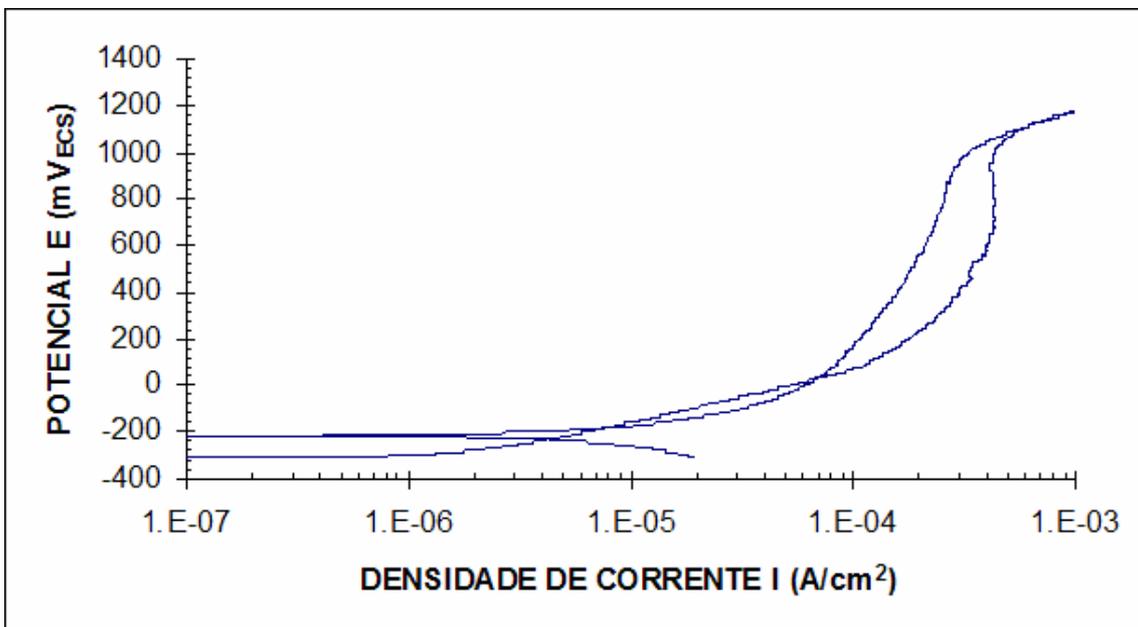


Gráfico 22- Curva de polarização da amostra soldada 10.

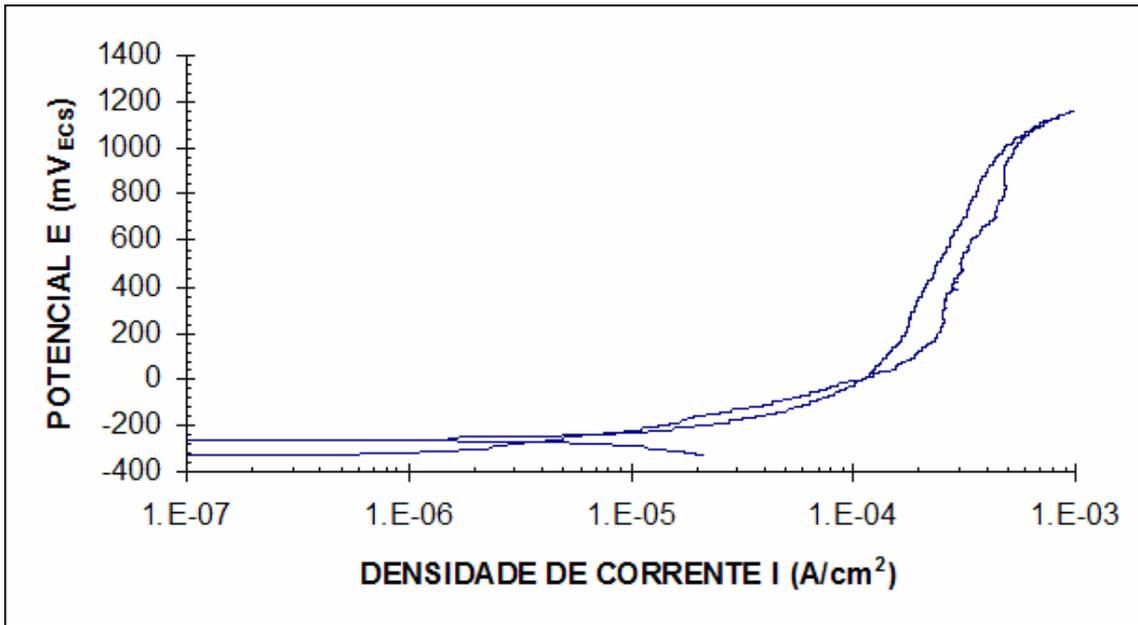


Gráfico 23- Curva de polarização da amostra soldada 11.

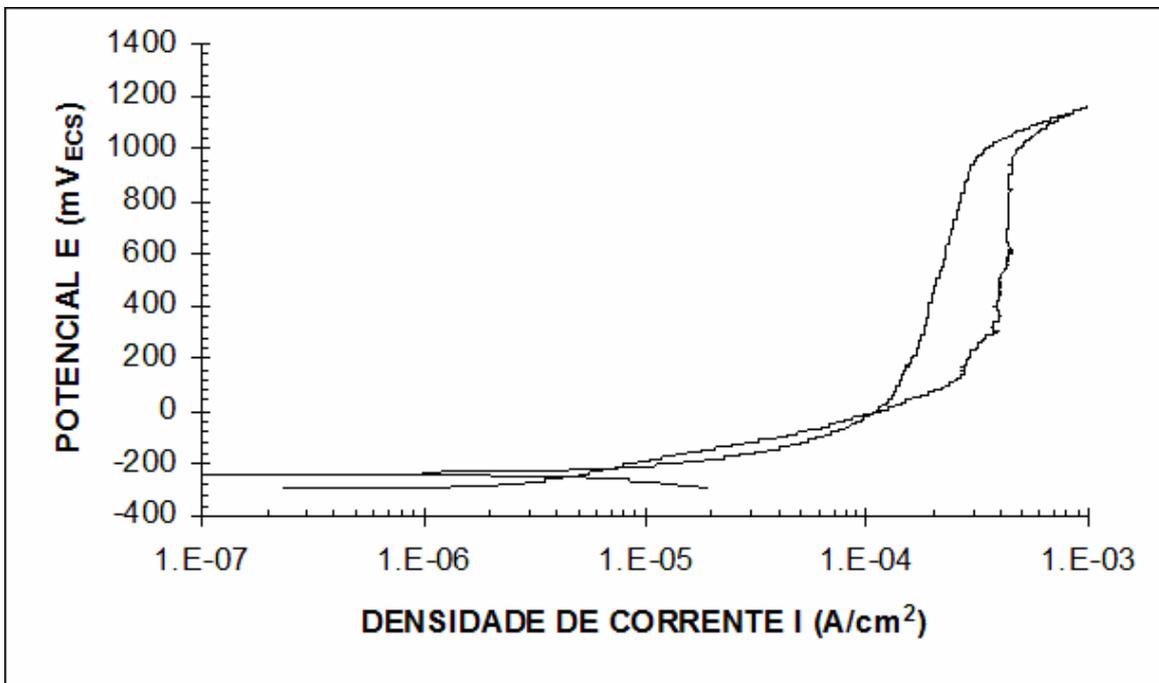


Gráfico 24- Curva de polarização da amostra soldada 12.

Foi possível a observação de algumas instabilidades antes da quebra da película passiva. Tais ocorrências podem ser relacionadas à formação de pites nas bordas da amostra, como se pode ver na micrografia 6, ou mesmo às tentativas de quebra dessa película, que geraram pites instáveis. A formação de pites nas bordas, contudo, ocorreu em apenas 5 amostras. Nas micrografias de 6 a 10 apresentam-se as morfologias típicas dos pites formados após a polarização cíclica.

A tabela 4 resume as médias e os erros-padrão obtidos dos potenciais  $E^*$ ,  $E_{\text{prot}}$  e  $E_{\text{pite}}$  retirados dos gráficos 1 a 24. Os gráficos 25 e 26 fazem uma comparação direta entre esses valores.

Tabela 4. Potenciais de corrosão ( $E^*$ ), proteção ( $E_{\text{prot1}}$  e  $E_{\text{prot2}}$ ) e de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), e densidade de corrente anódica no potencial de pite ( $i_p$ ).

	$E^*$ (mV <sub>ECS</sub> )	$E_{\text{pite}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$E_{\text{prot}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$i_p$ (A/cm <sup>2</sup> )
<b>METAL BASE</b>	$-277,48 \pm 74,15$	$1112,5 \pm 48,65$	$-115,5 \pm 112,76$	$1,81 \times 10^{-5} \pm 7,71 \times 10^{-6}$
<b>SOLDADA</b>	$-299 \pm 28,09$	$1090,15 \pm 34,88$	$-231,66 \pm 18,91$	$3,31 \times 10^{-4} \pm 6,8 \times 10^{-5}$

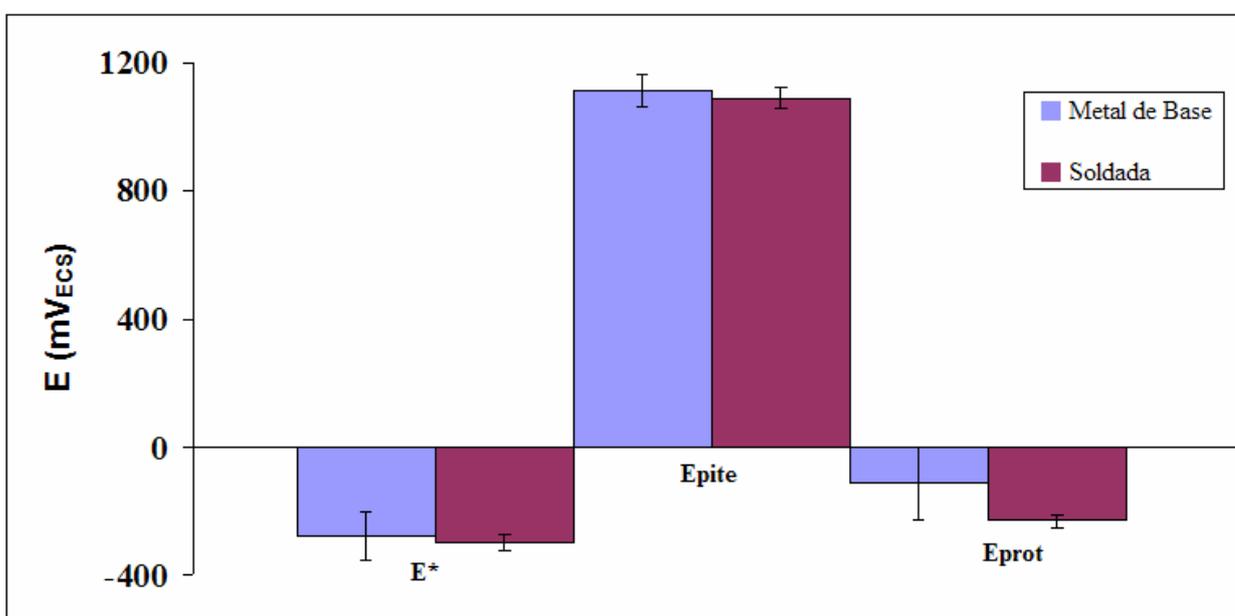


Gráfico 25- comparação direta entre os potenciais de corrosão, proteção e de pite entre as amostras do metal de base e as soldadas.

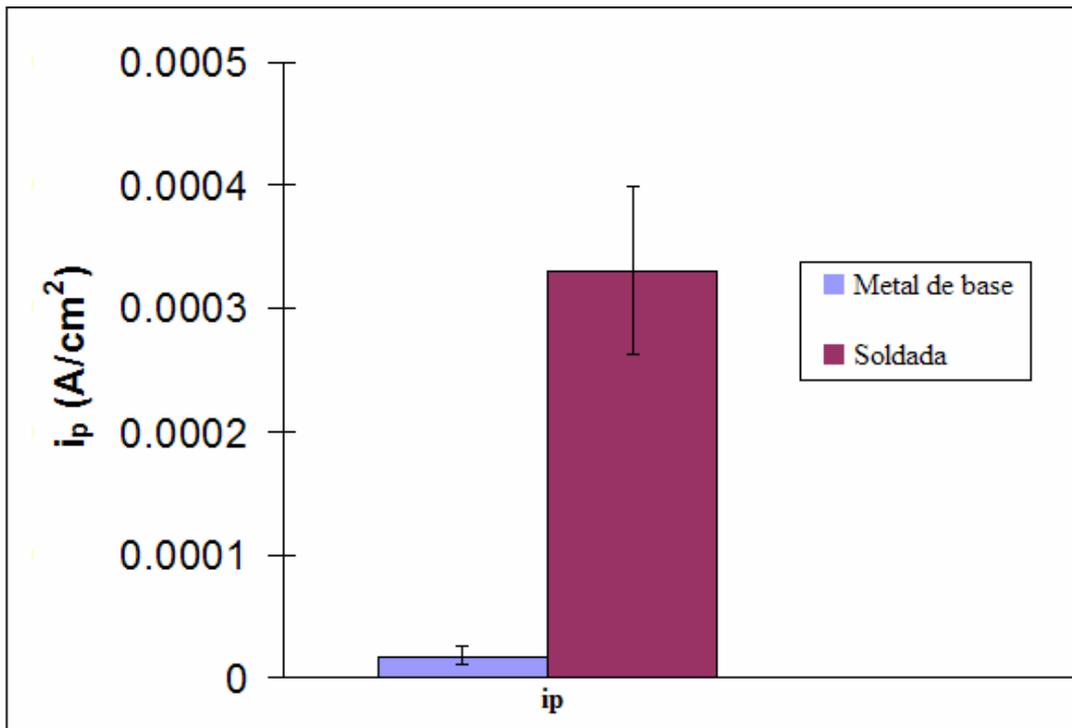
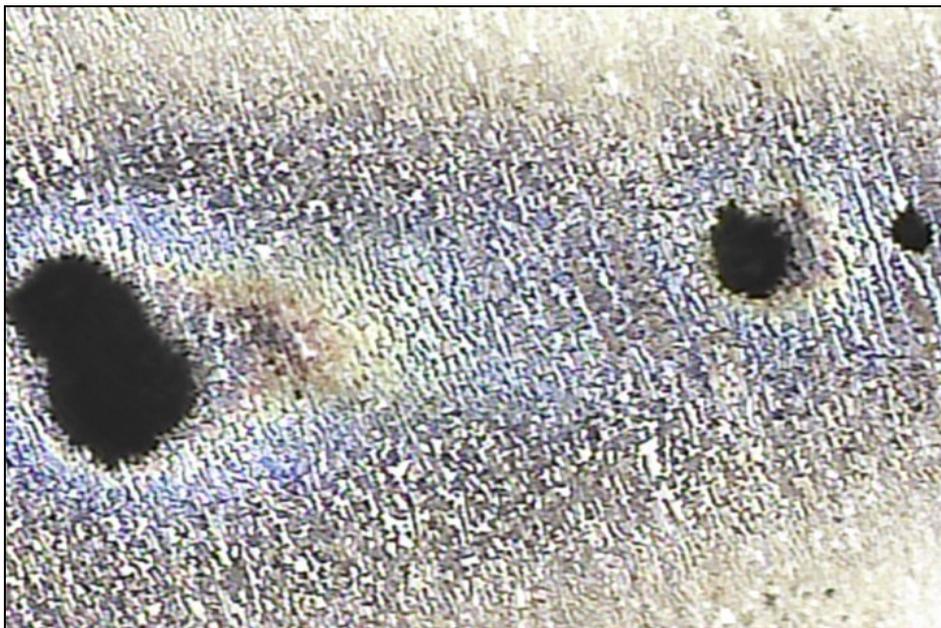


Gráfico 26- comparação direta entre os valores de densidade de corrente das amostras do metal de base (azul) e da amostra soldada (rosa).

Com base nos resultados apresentados nos gráficos 25 e 26 e analisando os desvios-padrão obtidos, é possível afirmar que os potenciais  $E^*$ ,  $E_{prot}$  e  $E_{pite}$  dos dois tipos de amostras não sofreram grandes alterações. Em contrapartida, a densidade de corrente na formação dos pites ( $i_p$ ) foi de aproximadamente 1 ordem de grandeza maior para amostras soldadas.



*Micrografia 6- pites na amostra 6 do metal base. Aumento de 50x.*



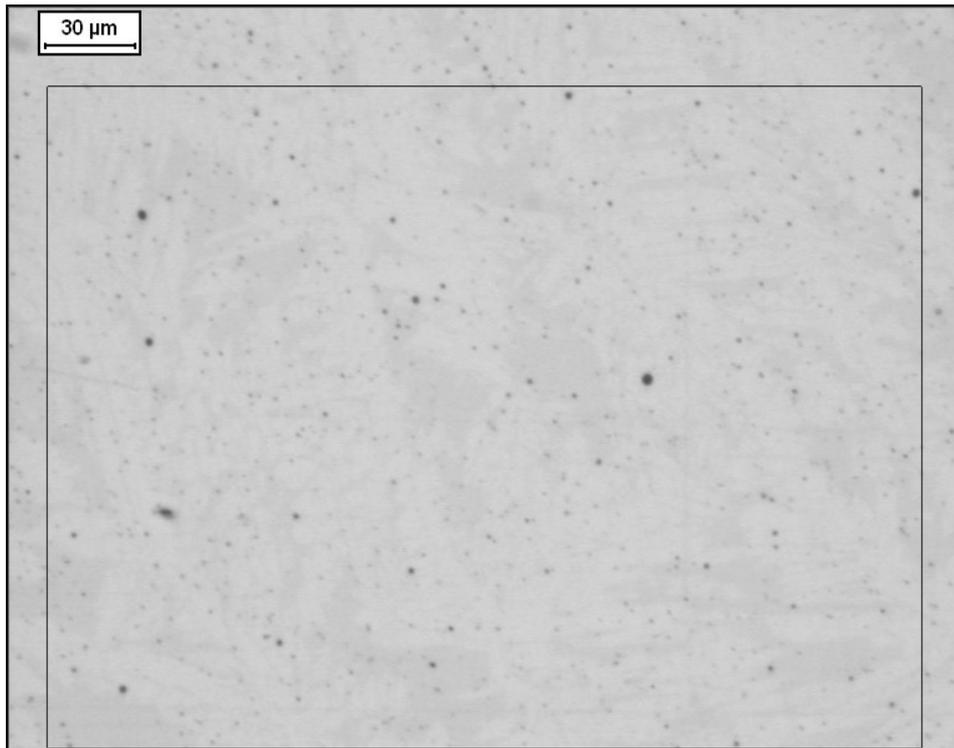
*Micrografia 7- pites na amostra de metal base nº3. Aumento de 50x.*



*Micrografia 8- aumento de 20x no pite na amostra de metal de base nº 3.*



*Micrografia 9- pite na amostra soldada nº 4. Aumento de 20x.*



*Micrografia 10- corrosão na região da solda da amostra n°8.*

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados, constatou-se que a corrosão por pite em aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 não é afetada, pois não houve grandes variações nos potenciais de circuito aberto, de proteção e de pite comparando o metal de base com amostras da junta soldada.

No entanto, o valor do potencial de corrente para amostras do metal de base foi da ordem de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, valor típico para materiais com passividade, enquanto que as amostras da junta soldada sofreram o início de pites em densidades de aproximadamente  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Tal variação dos valores de densidade de corrente, de 1 ordem de grandeza a mais, combinado com as irrelevantes alterações dos potenciais  $E^*$ ,  $E_{\text{prot}}$  e  $E_{\text{pite}}$ , levam à conclusão de que há ocorrência de uma corrosão generalizada maior nas amostras soldadas, mas não por pite.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- MAGNABOSCO, Rodrigo. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS 31803 (SAF 2205)**. São Paulo, 2001. 181 p. Tese de doutorado em engenharia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, na especialidade Materiais, em 11 jun. 2001.
- 2- Disponível em: <[www.demet.ufmg.br/grad/disciplinas/emt019/metais\\_soldab.pdf](http://www.demet.ufmg.br/grad/disciplinas/emt019/metais_soldab.pdf)>. Acesso em 04 ago. 2008.
- 3- OIYE, Luciane Emi. **Microdureza de fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205**. 2003. Projeto de Iniciação Científica – Fundação Educacional Inaciana (FEI), São Bernardo do Campo, 2003. Disponível em:<[http://www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/PROJETOS\\_IC/relat2002/LEO1.pdf](http://www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/PROJETOS_IC/relat2002/LEO1.pdf)>. Acesso em 07 fev. 2008.
- 4- SMITH, William F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3ª ed. McGraw-Hill Interame.1998.
- 5- Disponível em: < [www.rem.com.br/ojs/files/files/journals/1/articles/271/submission/editor/271-942-1-ED.doc](http://www.rem.com.br/ojs/files/files/journals/1/articles/271/submission/editor/271-942-1-ED.doc)>. Acesso em 11 ago. 2008.
- 6- INFOMET. **Aços Inoxidáveis**. Disponível em: <[http://www.infomet.com.br/h\\_acos\\_inoxidaveis.php](http://www.infomet.com.br/h_acos_inoxidaveis.php)>. Acesso em 7 fev. 2008.
- 7- LACERDA, Jose Carlos de. **Efeito do aporte termico e adição de nitrogenio no gas de protecao na transicao ductil-fragil de um aço inoxidável AISI 409 soldado pelo processo GMAW**. 2007. 86 p. Dissertação de mestrado apresentada à Un, Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Tematica em eng de materiais. Disponível em <[http://www.tede.ufop.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=184](http://www.tede.ufop.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=184)> Acesso em 03 ago. 2008.
- 8- **Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys**. IN: ASM METALS HANDBOOK v. 1: Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys.
- 9- BADJI, Riad; BOUABDALLAH, Mabrouk; BACROIX, Brigitte; KAHLOUN, Charlie; BELKESSA, Brahim ; MAZA, Halim. **Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds**. Materials Characterization 59. 2008, p. 447 – 453.
- 10- MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Pit morphology and its relation to microstructure of 850° C aged UNS S31803 duplex stainless steel**. CORROSION, V. 61, N. 2, fev. 2005, p. 130-6
- 11- CHARLES J. **Super duplex stainless steels: structure and properties**. In: Charles J, Bernhardsson S, editors. Duplex stainless steels'91, Beaune, Bourgogne, France, October 28th–30th of 1991;1991a.

- 12- CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE PELOTAS. **Ciência dos Materiais**. Disponível em: <<http://labinfo.cefetrs.edu.br/professores/gilberto/ciencia%20dos%20materiais%20I/materiais%20-%20i%20-%20corrosao%20metalica.doc>>. Acesso em: 10 fev. 2008.
- 13- **Computational Thermodynamics**. Iron-Chromium (Fe-Cr) Phase Diagram. Disponível em: <[www.calphad.com/iron-chromium.html](http://www.calphad.com/iron-chromium.html)>. Acesso em 11 ago. 2008.
- 14- SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2ª edição. Canadá. John Wiley and Sons. 1996.
- 15- Okomura T, Taniguchi C. **Engenharia de soldagem e aplicações**. Rio de Janeiro: LTC. 1982.
- 16- REIS SOBRINHO J. F. dos, ALCÂNTARA N. G. De. **Influência dos parâmetros de soldagem na microestrutura da zona afetada termicamente - ZAT da junta soldada de um aço de alta resistência**. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA , 2. 2007, João Pessoa. Disponível em: <[www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080107\\_102013\\_INDU-057.pdf](http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080107_102013_INDU-057.pdf)>. Acesso em 11 ago. 2008.
- 17- SENAI-SP. **Soldagem Elétrica, Oxiacetilênica, TIG e MAG**. São Paulo. 67p.
- 18- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 4ª edição, Rio de Janeiro, 2005.
- 19- CIENTÍFICO. Corrosão: o micro universo de destruição. Disponível em: <<http://moreedu.vilabol.uol.com.br/cientifico.htm>>. Acesso em 09 fev. 2008.
- 20- SENATORE, M et al.. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Rev. Esc. Minas v.60 n.1 Ouro Preto jan./mar. 2007, Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0370-44672007000100027&lng=&nrm=iso&tlng=>](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672007000100027&lng=&nrm=iso&tlng=>)> Acesso em: 12 fev. 2008.)
- 21- SEDRIKS, A.J. **Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels**. Corrosion n.7 v.42 jul. 1986 p.376-89.
- 22- WEST. J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. London: VRN 2. ed. 1970 p. 86-105.